



T.C.

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ÇELTİK KABUĞUNUN PİROLİZİ İLE ELDE EDİLEN
BİYOKÖMÜRÜN KARAKTERİZASYONU VE ÇEVRESEL
KİRLETİCİLERİN GİDERİMİNDE ETKİNLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Esmâ CARUS ÖZKESER

Çorum-2022

**ÇELTİK KABUĞUNUN PİROLİZİ İLE ELDE EDİLEN BİYOKÖMÜRÜN
KARAKTERİZASYONU VE ÇEVRESEL KİRLETİCİLERİN GİDERİMİNDE
ETKİNLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Esmâ CARUS ÖZKESER

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Yüksek Lisans Tezi

TEZ DANIŞMANI

Doç. Dr. Nihan KAYA

Çorum 2022

Esma CARUS ÖZKESER tarafından hazırlanan “Çeltik Kabuğunun Pirolyzi İle Elde Edilen Biyokömürün Karakterizasyonu ve Çevresel Kirlenmelerin Gideriminde Etkinliğinin Araştırılması” adlı tez çalışması 26/01/2022 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Feza GEYİKÇİ

.....

Doç. Dr. Nihan KAYA

.....

Prof. Dr. Abdurrahman ASAN

.....

Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun tarihli ve sayılı kararı ile Esma CARUS ÖZKESER' in Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Prof. Dr. Muhammed Asif YOLDAŞ

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Esmâ CARUS ÖZKESER

ÇELTİK KABUĞUNUN PİROLİZİ İLE ELDE EDİLEN BİYOKÖMÜRÜN KARAKTERİZASYONU VE ÇEVRESEL KİRLETİCİLERİN GİDERİMİNDE ETKİNLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Esmâ CARUS ÖZKESER

ORCID: 0000-0001-9081-6668

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Yüksek Lisans Tezi

Ocak 2022

ÖZET

Bu çalışmada, çeltik kabuğunun pirolizi sonucu elde edilen biyokömür (ÇKB) ürünü, bazik aktivasyon ajanı (KOH) kullanılarak, kimyasal olarak aktive edilmiştir. Aktivasyon işlemi ÇKB ürününün yüzey alanını arttırmak ve daha gözenekli bir adsorban (ÇKB-KOH) elde etmek için yapılmıştır. Ham çeltik kabuğunun karakterizasyonu TGA ve elementel analiz ile yapılırken, hazırlanan ÇKB-KOH ürünü SEM, BET ve FT-IR analizleri ile karakterize edilmiştir. ÇKB-KOH ürününün BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri sırasıyla 2.298 m²/g ve 0,812 cm³/g olarak ölçülmüştür. CO₂ adsorpsiyon kapasitesi 25 °C sıcaklıkta termogravimetrik analiz yöntemi kullanılarak belirlenmiş olup, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 152 mg/g olarak hesaplanmıştır. Elde edilen yüksek CO₂ tutma kapasitesi, hazırlanan gözenekli karbon iskelet yapısına sahip aktif biyokömür ürününün küresel iklim değişikliğine sebep olan bu gazın giderimi için kullanılabilir düşük maliyetli ve etkin bir adsorban olduğunu göstermiştir. Hazırlanan aktifleştirilmiş biyokömür ayrıca sulu çözeltiden metil kırmızısı (MK) boyarmaddesinin giderimi için kullanılmış ve pH, temas süresi, sıcaklık, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve adsorban dozu gibi çeşitli çalışma parametreleri kesikli adsorpsiyon sisteminde optimize edilmiştir. Sulu çözeltilerden MK giderimi için optimum adsorpsiyon koşulları; pH = 6,0, T=25 °C, C₀=50 mg/L ve adsorban dozajı 0,1 g/250 mL çözelti olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda 140 dakikada ulaşılan maksimum denge adsorpsiyon kapasitesi değeri 62,06 mg/g olup, ulaşılan maksimum MK giderim verimi ise %99,31 olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımı için Freundlich, Langmuir ve Temkin adsorpsiyon modelleri kullanılmıştır. Deneysel veriler Temkin izotermi ile en iyi uyumluluğu göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiğini incelemek için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerine ait mekanizmaların varsayımına

dayanan adsorpsiyon modelleri deneysel verilere uygulanmıştır. Kinetik veriler, yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha iyi uyum göstermiştir. Hesaplanan termodinamik parametreler, metil kırmızıyı adsorpsiyonunun kendiliğinden, ekzotermik ve artan rastgelelik doğasını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, metil kırmızıyı, eltik kabuğu, KOH ile aktive edilmiş biyokömür, CO₂ depolama.

Bilim Kodu: 91204



THE CHARACTERIZATION OF BIOCHAR OBTAINED BY PYROLYSIS OF RICE HUSK AND INVESTIGATION OF ITS EFFECTIVENESS IN REMOVAL OF ENVIRONMENTAL CONTAMINANTS

Esma CARUS ÖZKESER

ORCID: 0000-0001-9081-6668

HİTİT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL

Master of Science Thesis

January 2022

ABSTRACT

In this study, the biochar product obtained as a result of the pyrolysis of rice husk (RHB) was chemically activated by using a basic activating agent (KOH). The activation process was carried out to increase the surface area of the RHB product and to obtain a more porous adsorbent (RHB-KOH). While the characterization of the raw rice husk was done by TGA and elemental analysis, the prepared RHB-KOH product was characterized by SEM, BET and FT-IR analyses. The BET surface area and pore volume of the RHB-KOH product were measured as 2,298 m²/g and 0.812 cm³/g, respectively. The CO₂ adsorption capacity was determined using the thermogravimetric analysis method at 25 °C, and the maximum adsorption capacity was calculated as 152 mg/g. The high CO₂ holding capacity obtained has shown that the prepared activated biochar product with a porous carbon skeleton structure is a low-cost and effective adsorbent that can be used for the removal of this gas that causes global climate change. The prepared activated biochar was also used for the removal of methyl red (MR) dyestuff from the aqueous solution and various working parameters such as pH, contact time, temperature, initial dyestuff concentration and adsorbent dose were optimized in the batch adsorption system. Optimum adsorption conditions for MR removal from aqueous solutions; pH = 6.0, T=25 °C, C₀=50 mg/L and adsorbent dosage was determined as 0.1 g/250 mL solution. Under these conditions, the maximum equilibrium adsorption capacity value reached in 140 minutes was 62.06 mg/g, and the maximum MR removal efficiency was calculated as 99.31%. Freundlich, Langmuir and Temkin adsorption models were used for the mathematical description of the adsorption equilibrium. Experimental data showed the best compatibility with the Temkin isotherm model. In order to examine the adsorption kinetics, adsorption

models based on the assumption of the mechanisms of pseudo-first-order, pseudo-second-order and intraparticle diffusion kinetic models were applied to the experimental data. The kinetic data fit better with the pseudo-second-order kinetic model. The calculated thermodynamic parameters showed the spontaneous, exothermic and incremental random nature of the methyl red adsorption.

Keywords: Adsorption, methyl red, rice husk, KOH activated biochar, CO₂ capture.

Science Code: 91204



TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince danışmanlığımı üstlenerek, bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren kıymetli hocam Doç. Dr. Nihan KAYA' ya teşekkür ederim.

Aktifleştirilmiş biyokömür ürününün hazırlanmasında vermiş olduğu değerli katkılardan dolayı Doç. Dr. Yunus ÖNAL' a teşekkür ederim.

Aktifleştirilmiş biyokömür ürününün CO₂ tutma kapasitesinin belirlenmesinde vermiş olduğu değerli katkılardan dolayı Prof. Dr. Yıldırım TOPCU' ya teşekkür ederim.

Hayat tecrübeleri, sonsuz sabır ve ilgileriyle, hayatım boyunca maddi manevi beni destekleyen sevgili annem Meral CARUS'a ve sevgili babam İhsan CARUS'a sonsuz teşekkür ederim.

Son olarak yüksek lisansım boyunca her zaman yanımda olan ve kendi mühendislik tecrübeleriyle bana destek olan sevgili yol arkadaşım, Ali ÖZKESER'e teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
TABLolar DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
RESİMLER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
GİRİŞ	1

1.BÖLÜM

KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

1.1. Su Kirliliği ve Suyun Kalitesi	4
1.2. Atık Suyun Özellikleri	5
1.3. Tekstil Endüstrisi Atık Suları	6
1.4. Boyarmaddeler	6
1.4.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması	7
1.5. Atık Su Arıtma Teknolojisi	10
1.5.1. Fiziksel arıtma yöntemi	12
1.5.2. Kimyasal arıtma yöntemi	12
1.5.3. Biyolojik arıtma yöntemi	13
1.5.4. İleri arıtma yöntemi	14
1.6. Adsorpsiyon	14
1.6.1. Adsorpsiyon çeşitleri	15
1.6.2. Adsorpsiyon izotermi	17
1.6.3. Adsorpsiyon denklemleri	19

1.6.4. Adsorpsiyona etki eden faktörler	25
1.6.5. Adsorpsiyonun termodinamiği	26
1.6.6. Adsorpsiyon kinetiği	27
1.7. Atık Su Arıtımında Biyokömür ile Adsorpsiyon	29
1.7.1. Biyokütle ve ana bileşenleri.....	29
1.7.2. Biyokütle olarak kullanılan atıklar	31
1.7.3. Biyokütle dönüşüm süreçleri	34
1.7.4. Piroliz.....	37
1.7.5. Piroliz işlemini etkileyen parametreler	40
1.7.6. Biyokömür	41
1.7.7. Biyokömürün kullanım alanları.....	43
1.7.8. Biyokömürün aktivasyonu.....	45
1.8. Karbondioksit Gideriminde Biyokömür ile Adsorpsiyon	48
1.8.1. Karbondioksitin yapısı ve çevresel sorunlara etkisi	48
1.8.2. Karbondioksit tutma ve depolama işlemleri (CCS)	49
1.8.3. Biyokömür ile karbondioksit depolama	50
1.9. Literatür Araştırması.....	51
1.9.1. Çeşitli tarımsal atıklardan elde edilen biyokömürün metil kırmızısı adsorpsiyonunda kullanılması.....	51
1.9.2. Çeltik kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak atık suların arıtımında kullanılması.....	54
1.9.3. Biyokütlenin pirolizi yoluyla elde edilen biyokömürün karbondioksit yakalama uygulamalarında adsorban olarak kullanılması.....	55

2.BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Çeltik Kabuğunun Hazırlanması.....	58
2.2. Çeltik Kabuğunun Karakterizasyonu	58

2.2.1. Kısmi ve elementel analiz.....	58
2.2.2. Termogravimetrik analiz.....	58
2.3. Biyokömürün Hazırlanması.....	58
2.4. Aktifleştirilmiş Biyokömürün Karakterizasyonu.....	59
2.4.1. FT-IR analizi	59
2.4.2. SEM ve BET analizi.....	59
2.5. Aktif Biyokömür İle Sulu Çözeltiden Metil Kırmızısı (MK) Giderimi	59
2.6. Adsorpsiyon Deneyleri.....	60
2.7. Biyokömürün CO ₂ Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi.....	61

3.BÖLÜM

ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1. Ham Çeltik Kabuğunun Karakterizasyonu.....	62
3.1.1. Kısmi ve elementel analiz.....	62
3.1.2. Termogravimetrik analiz.....	63
3.2. Aktifleştirilmiş Biyokömürün Karakterizasyonu.....	64
3.2.1. FT-IR analizi	64
3.2.2. BET analizi	66
3.2.3. SEM analizi.....	67
3.3. CO ₂ Adsorpsiyonu	68
3.4. Sulu Çözeltiden Metil Kırmızısı (MK) Giderimi İçin Adsorpsiyon Koşullarının Optimize Edilmesi Çalışmaları	70
3.4.1. pH etkisinin belirlenmesi	70
3.4.2. Sıcaklık etkisi.....	72
3.4.3. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi	73
3.4.4. Adsorban miktarının etkisi	75
3.4.5. Adsorpsiyon denge süresi belirleme çalışması	76
3.5. İzoterm Modelleri.....	78

3.5.1. Langmuir izotermi	78
3.5.2. Freundlich izotermi	80
3.5.3. Temkin izotermi	82
3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	84
3.7. Kinetik Modelleme.....	86
3.7.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model	86
3.7.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model	87
3.7.3. Partikül içi difüzyon kinetik modeli.....	88
SONUÇ VE ÖNERİLER	91
KAYNAKLAR	96

TABLULAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
Tablo 1.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine, kullanım yerlerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması (Kaya, 2010).....	7
Tablo 1.2. Tekstil endüstrisinde uygulama sahasına göre boyarmaddelerin sınıflandırılması (Kaya, 2010)	8
Tablo 1.3. Yeniden kullanım amacına göre arıtma yöntemleri	11
Tablo 1.4. Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	16
Tablo 1.5. Adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılması (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020)	17
Tablo 1.6. Bazı tarımsal ve endüstriyel atıkların kimyasal bileşimi (Meneses ve ark., 2020)	32
Tablo 1.7. Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasallar (Alikol, 2005).....	47
Tablo 2.1. Kullanılan boyarmaddenin detayları.....	60
Tablo 3.1. Çeltik kabuğunun yaklaşık ve elementel analizi	63
Tablo 3.2. Aktifleştirilmiş biyokömürün FT-IR analiz sonucu.....	66
Tablo 3.3. Çeltik kabuğundan elde edilen biyokömürlerin yüzey özelliklerinin karşılaştırılması.....	67
Tablo 3.4. Farklı biyokütlelerden üretilen biyokömürlerin CO ₂ adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması.....	69
Tablo 3.5. Çeltik kabuğundan elde edilen aktif biyokömür üzerine MK adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri	84
Tablo 3.6. MK adsorpsiyonu için farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen termodinamik parametreler	86
Tablo 3.7. MK adsorpsiyonu için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerine ait hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	90

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Azo boyarmaddesinin en basit gösterimi	9
Şekil 1.2. Metil kırmızısının moleküler yapısı	10
Şekil 1.3. Langmuir denkleminin doğrusal grafiği.....	21
Şekil 1.4. Freundlich denkleminin doğrusal grafiği	22
Şekil 1.5. BET denkleminin doğrusal grafiği	23
Şekil 1.6. Selülozun kimyasal yapısı	29
Şekil 1.7. Ligninin kimyasal yapısı	30
Şekil 1.8. Hemiselülozun kimyasal yapısı.....	31
Şekil 1.9. Çeltiğin endüstriyel olarak işlenmesi sırasında oluşan ana ürün ve yan ürün	33
Şekil 1.10. Termokimyasal proseslerin şematik gösterimi (Ayan, 2011).....	37
Şekil 1.11. Piroliz sonucu elde edilen birincil ve ikincil ürünler (Ayan, 2011)	38
Şekil 1.12. Biyokömürün yapısının sıcaklıkla değişimi (Lehmann ve Joseph, 2009)	42
Şekil 1.13. Fiziksel aktivasyon akış şeması (Alikol, 2005)	46
Şekil 1.14. Kimyasal aktivasyon akım şeması (Alikol, 2005).....	48
Şekil 3.1. Ham çeltik kabuğuna ait termal eğriler	64
Şekil 3.2. Aktifleştirilmiş biyokömürün FT-IR spektrumu	65
Şekil 3.3. SEM görüntüleri a) Ham çeltik kabuğu, b) Aktifleştirilmiş biyokömür.....	68
Şekil 3.4. Aktifleştirilmiş biyokömür için CO ₂ adsorpsiyon eğrisi	69
Şekil 3.5. Farklı pH değerlerinde sulu çözeltilerden MK gideriminde ulaşılan % verim değerleri.....	70
Şekil 3.6. Farklı sıcaklık değerlerinde sulu çözeltilerden MK gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri (C ₀ = 50 mg/L; Adsorban miktarı= 0,4 g/L; pH=6; Karıştırma hızı = 150 rpm)	73
Şekil 3.7. Farklı başlangıç MK konsantrasyonu değerlerinde ulaşılan % verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri (pH=6, Adsorban miktarı= 0,4 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 150 rpm)	74

Şekil	Sayfa
Şekil 3.8. Farklı adsorban miktarı değerlerinde sulu çözeltilerden MK gideriminde ulaşılan % verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri ($C_0= 50$ mg/L; $T=25$ °C; $pH=6$; Karıştırma hızı = 150 rpm).....	75
Şekil 3.9. Farklı adsorban miktarı değerlerinde adsorpsiyon kapasitesi ve temas süresindeki değişim ($pH=6$, $C_0=50$ mg/L; $T=25$ °C; Karıştırma hızı=150 rpm).....	76
Şekil 3.10. Farklı başlangıç MK konsantrasyonu değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi ($pH=6$, Adsorban miktarı=0,4 g/L; $T=25$ °C; Karıştırma hızı=150 rpm)	77
Şekil 3.11. Farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm eğrileri	80
Şekil 3.12. Farklı sıcaklıklarda Freundlich izoterm eğrileri	81
Şekil 3.13. Farklı sıcaklıklarda Temkin izoterm eğrileri.....	83
Şekil 3.14. MK adsorpsiyonunda denge sabitleri kullanılarak çizilen adsorpsiyon ısı grafiği	85
Şekil 3.15. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen yalancı birinci derece kinetik model eğrileri.....	87
Şekil 3.16. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri.....	88
Şekil 3.17. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen parçacık içi difüzyon kinetik modeline ait eğriler	89

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 1.1. Metil kırmızısının toz hali.....	9
Resim 1.2. Adsorpsiyon süreci (Rathi ve Kumar, 2021)	15



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A_T	Temkin denge bağlanma sabiti
B_{DR}	Dubinin- Radushkevich izoterm sabiti
b_T	Adsorpsiyon sabitinin Temkin ısısı
C	Denge konsantrasyonu
C_0	Adsorbatın başlangıç derişimi
C_e	Adsorbatın denge anındaki derişimi
$^{\circ}C$	Santigrat derece
E	Enerji
F	t zamanında çözünen adsorbe fraksiyonu
k_{ads}	Yalancı birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti
k_{AV}	Avrami modelinin kinetik hız sabiti
K_c	Denge sabiti
K_F	Freundlich sabiti
K_L	Langmuir sabiti
K_p	Parçacık içi difüzyon modelinin hız sabiti
K_R, A_R	Redlich-Peterson izoterm sabitleri
m	Adsorbanın ağırlığı
n	Adsorpsiyon şiddetini gösteren bir sabit
P	Denge basıncı
P^o	Gazın denge buhar basıncı
pK_a	Ayrışma sabiti
pH_{pzc}	Sıfır yük noktası (izoelektrik nokta)
R	Gaz sabiti
R_L	Ayırma faktörü

T	Sistem sıcaklığı
V	Adsorbe edilmiş gazın hacmi
V_m hacmi	Adsorban yüzeyini tek tabaka örtmeye yetecek miktarda gazın hacmi
ε	Maksimum iş
q_m	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
q_e	Denge anında adsorpsiyon kapasitesi
q_t	t anında adsorpsiyon kapasitesi
ΔG^0	Gibbs serbest enerjisi
ΔH^0	Entalpi
ΔS^0	Entropi
ρ	Çözelti yoğunluğu

Kısaltmalar

BET	Brunauer-Emmett-Teller
CCS	Karbondioksiti tutma ve depolama işlemleri
ÇKB	Çeltik kabuğundan hazırlanan biyokömür
ÇKB-KOH	KOH ile aktive edilmiş çeltik kabuğu biyokömürü
DTG	Diferansiyel Termal Analiz
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
LBP	Keçiboynuzu ağacı kabuğu tozu
LGLAC	Limonotu yaprağı bazlı aktif kömür
MB	Methylene Blue
MBP	Mango ağacı kabuğu tozu
MK	Metil Kırmızı
MR	Methyl Red
NBP	Neem ağacı kabuğu tozu

RHB	Rice husk biochar
RHB-KOH	KOH activated rice husk biochar
RSM	Yanıt Yüzey Yöntemi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRF	X-Işını Floresans
XRD	X-Işınları Difraktometresi



GİRİŞ

Hızla artan dünya nüfusu, düzensiz kentleşme, gelişen sanayi, bölgesel savaşlar, enerji gereksiniminin hızla artması, tarım ilaçları, yapay gübreler ve kimyasal maddelerin kullanımı çevre kirliliğine neden olan temel unsurlar olup, önemli çevre sorunlarının ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Her geçen yıl daha da kirlenen hava, su ve toprak, canlıların yaşamını olumsuz yönde etkilemekte ve doğanın ekolojik dengesinde önemli değişimlere neden olmaktadır. Bu kirlilik türlerinden biri olan su kirliliği, etkileri ve kimyasal yapıları yönünden oldukça değişken pek çok farklı kirlenici unsur tarafından meydana gelmektedir. Başta organik ve inorganik maddeler olmak üzere, ağır metaller, radyoaktif maddeler, yağlar ve petrol türevleri, boyarmaddeler, deterjanlar ve pestisitler su kaynaklarında görülen başlıca kirlenicilerdir. Bu kirleniciler evsel ve endüstriyel atık sular ile tarımsal faaliyetler sonucu su kaynaklarına karışmaktadır. Endüstriyel kaynaklı atık sular başta kimya ve metal endüstrisi olmak üzere, tekstil, kağıt, boya, ilaç, plastik ve gıda endüstrileri tarafından su kaynaklarına karışmakta olup, endüstrinin türüne ve üretilen ürün ile işlenen hammaddeye bağlı olarak birbirinden karakteristik farklılıklar göstermektedir. Örneğin, bazı endüstriyel atık sular kolayca biyolojik olarak ayrışabilen, zehirleyici özellikte aşırı organik ve inorganik içerikli kirleniciler içerebilmektedir. Alıcı su kaynaklarına verilen boyarmaddeler organik yük olarak bu kirliliğin küçük bir kısmını oluşturmaktadır; ancak alıcı ortamda çok düşük konsantrasyonlarda boyarmadde bulunması bile estetik açıdan istenmeyen bir durumdur. Özellikle alıcı ortama verilen renkli atık sular, su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Bununla birlikte, boyarmaddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle boyarmadde içeren endüstri atık sularından renk giderim prosesleri ekolojik açıdan oldukça önemlidir.

İnsan sağlığına, canlı hayatına ve ekolojik dengeye zarar veren bir diğer kirlilik türü ise hava kirliliğidir. İnsan faaliyetleri sonucu meydana gelen üretim ve tüketim aktiviteleri sırasında ortaya çıkan atıklarla hava tabakasının kirlenmesi ve katı, sıvı ve gaz şeklinde bulunabilen çeşitli kirlenici unsurların miktarına ve yoğunluğuna bağlı olarak uzun süre atmosferde bulunması, yeryüzündeki canlı hayatını olumsuz yönde etkilemektedir. Özellikle her geçen yıl gerek gündelik yaşam gerekse endüstriyel hayatta fosil yakıt tüketiminin artması, küresel ısınmaya sebep olan sera gazlarının çevreye salınmasına sebep olmaktadır. Bu emisyonlar arasında CO₂ önemli bir etkiye ve paya sahiptir. Hükümetler Arası İklim Değişikliği Paneli (IPCC) Özel Raporu'na göre, küresel ısınmayı 2°C' nin hemen altına sınırlamak için CO₂ emisyonunun 2030 yılına kadar %25, 2070 yılına kadar ise %100 azaltılması gerektiği belirtilmiştir. Dolayısıyla CO₂' nin hem noktasal kaynaklardan hem de atmosferden uzaklaştırılması büyük önem arz etmektedir.

Gerek küresel iklim değişikliğine sebep olması sebebiyle CO₂ gazının atmosfere salınımını sınırlandırmak, gerekse boyarmaddeler gibi toksik karakterli çevresel kirlenicinin sucul

ortamdan giderimini sağlamak amacıyla kullanılabilir ümit vaat eden tek yöntem adsorpsiyondur. Günümüzde atık sulardan boyarmaddelerin giderimi büyük oranda kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Ancak bu yöntemlerin pek çoğunun maliyeti oldukça yüksektir ve ortaya çıkan büyük miktardaki konsantre çamurun bertarafı problemlere neden olmaktadır. Dolayısıyla bu yöntemler arasında gerek ekonomik açıdan gerekse uygulanabilirlik açısından en makul yöntem adsorpsiyondur. Özellikle sularda bulunan oldukça kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimliliğinden dolayı son yıllarda bu yöntem büyük ilgi görmektedir. Bununla birlikte adsorpsiyon, CO₂ depolama/yakalama için de kullanılabilir en elverişli ve etkin yöntemlerden biridir.

Adsorpsiyon işleminde granül ya da toz halinde bulunan ve ticari olarak temin edilen aktif karbon yaygın olarak kullanılan bir adsorbandır ve özellikle organik moleküllerin adsorpsiyonu için yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ancak ticari aktif karbon oldukça pahalı bir malzeme olup, yenilenmesi ayrıca maliyet gerektirmektedir. Bu nedenle aktif karbona alternatif olabilecek daha ucuz adsorbanlar üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Aktif karbon dışında alumina, magnetit, silika, amorf demir oksit, bentonit, kırmızı çamur, kaolinit, zeolit, kil, uçucu kül, çeşitli polimerler, reçineler ve jeller adsorpsiyon işleminde kullanılabilen diğer alternatif adsorbanlardır. Ancak son yıllarda daha ucuz ve bol bulunan biyolojik kökene ve karakteristiğe sahip bitkisel kaynaklı selülozik hammaddelerden (biyokütle) yola çıkılarak üretilen karbon esaslı adsorbanlar büyük rağbet görmeye başlamıştır. Literatürde fındık kabuğu, ceviz kabuğu, mısır koçanı, çeltik kabuğu, şeker kamışı, fıstık kabuğu, badem kabuğu, buğday sapı, talaş, pamuk sapı ve hindistan cevizi kabuğu gibi farklı tarımsal biyokütlelerin termokimyasal ayrışmasından (piroliz) elde edilen karbon esaslı malzemelerin başta çevresel kirleticilerin uzaklaştırılması olmak üzere farklı uygulamalarda kullanılabilir adsorban ihtiyacını karşıladığı görülmektedir.

Biyokütlenin termokimyasal ayrışmasından elde edilen heterojen karbonlu bir malzeme olan biyokömürler, sahip oldukları geniş yüzey alanı, yüksek gözeneklilik, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve iyon değişim kapasitesi gibi özellikleri nedeniyle gerek su kaynaklarından gerek atmosferden çeşitli kirleticilerin ıslahı için kullanılabilen, etkin, düşük maliyetli, çevre dostu bir adsorban olarak dünya çapında dikkat çekmektedir. Piroliz yoluyla üretilen ve ticari aktif karbona benzeyen bu malzemenin uygun bir alkali ile modifikasyonu gerek yüzey alanını gerekse gözenekliliği daha da arttırmaktadır. Alkali modifikasyonu, NaOH, KOH ve NH₄OH gibi indirgeyici ajanlarla kimyasal bir indirgeme işlemini içermektedir. Bu işlem ile karbon esaslı malzemenin yapısındaki pirolize edilmemiş organik madde ve kül içeriğinin gözeneklerden uzaklaştırılmasıyla gözeneklilik ve spesifik yüzey alanı iyileştirilebilmektedir.

Bu tez çalışmasında, ülkemizde bol miktarda bulunan tarımsal atıklarından biri olan çeltik (pirinç) kabuğunun biyokütle kaynağı olarak kullanılması hedeflenmiştir. Çeltik kabuğunun pirolizi ile üretilen ve KOH ile yüzey aktivasyonu gerçekleştirilen biyokömürün, sulu çözeltilerden metil kırmızısı boyarmaddesinin gideriminde adsorpsiyon özelliklerinin

belirlenmesi amaçlanmıştır. Bununla birlikte hazırlanan aktif biyokömürün CO₂ depolama/yakalama kapasitesi de belirlenmiştir. Bu amaçla öncelikle gerek hammaddenin gerekse üretilen biyokömürün kimyasal, termal ve yüzey özellikleri belirlenerek karakterizasyon çalışmaları tamamlanmış, sonrasında ise farklı koşullarda gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneyleri ile belirtilen boyarmaddenin sulu çözeltilerden etkin bir şekilde giderimi için adsorpsiyon parametrelerinin (başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, sıcaklık, adsorban miktarı, pH ve temas süresi) etkisi incelenerek, optimum şartlar belirlenmiştir. Bununla birlikte boyarmadde adsorpsiyon işlemine ait kinetik ve termodinamik çalışmalar da yapılmıştır. Son olarak hazırlanan aktif biyokömür ürününün CO₂ depolama kapasitesi termogravimetrik analiz yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.



1. BÖLÜM

KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMA

1.1. Su Kirliliği ve Suyun Kalitesi

Su, doğal kaynaklar arasında en değerli unsur olmasıyla birlikte tüm canlı ve organizmaların hayatta kalması için kritik öneme sahiptir. Ancak doğal hali korunamamıştır. Ekonomik gelişmeler, nüfus artışı, kentleşme ve sanayileşme beraberinde suyun kullanımını arttırmış ve her alanda açığa çıkan atıklar suyun kalitesinde bozulmalara sebep olmuştur. Ortaya çıkan su kirliliği, günümüzde büyük bir sorun haline gelmiştir (Halder ve Islam, 2015). Dolayısıyla her geçen yıl tüketilen su miktarının giderek artması ve bununla birlikte sınırlı olan su kaynaklarında kirliliğin de önemli oranda artması konunun daha ciddi ele alınmasını zorunlu kılmıştır. Su kaynaklarındaki en büyük kirlilik yükü endüstriyel tesislerden deşarj edilen atık sular ile gelmekte ve bu atık sular genellikle çevre standartlarını karşılamamaktadır. Ortaya çıkan kirlilik insanlar ve diğer birçok canlı organizma için tehlike oluşturmakta ve bu durum endüstriyel atık suların arıtılmasının önemini bir kez daha ortaya koymaktadır (Li ve ark., 2021).

Su, iyi bir çözücü olduğundan birçok maddeyi çözerek bileşimine alır. Çözemediği maddeleri de süspansiyon ve emülsiyon halinde taşır. Suyu kimya laboratuvarları haricinde saf halde bulmak neredeyse imkansızdır. Doğadaki sulara; çözünmüş tuzlar, yabancı maddeler, kimyasal bileşikler, çözünmüş gazlar, hastalık yapan veya yapmayan organizmalar vb. pek çok bileşen vardır. Bununla birlikte suyun sahip olacağı kalite; atmosferde buhar halinden yağmur damlası, kar veya dolu olarak yeryüzüne düşerken de oluşur. Örneğin, hidrolojik çevrimde yağışla beraber gelen birçok bakteri ve çevredeki (atmosferdeki) kirlilikler de suyu kirleten etkenlerdir. Bununla beraber suyu kirleten başka etkenler de vardır ve yeryüzündeki suların birbiriyle bağlantılı olduğu düşünüldüğünde, herhangi bir bölgedeki kirlilik, ekosistemdeki etkileşimle bir yerden başka bir yere rahatlıkla taşınabilir. Bu bağlamda içme, kullanma, endüstri ve tarımsal sulama gibi ihtiyaçlarımızı karşıladığımız suyun çeşitli nitelik değişimlerine uğramasıyla, kullanım amacını kaybetmesi "su kirliliği" olarak tanımlanır. Su kirliliği, su ekosistemini; canlı organizma, oksijen içeriği, toksinlerin varlığı gibi nedenler açısından olumsuz yönde etkileyen bir değişiktir (Pathak, 2013).

Su kirliliğine ve dolayısıyla çevre kirliliğine neden olan bazı kirletici türleri aşağıda verilmiştir (Priya ve ark., 2022).

- Endüstriyel kirleticiler; yüksek kirlilik derecesine sahip endüstriyel atık sular,
- Tarımsal kirleticiler; gübre, pestisit, herbisit, insektisit, fungusit vb. zirai kimyasallar,
- Evsel kirleticiler; sabun, deterjan vb. içeren evsel atık sular,
- Termal ve radyoaktif kirleticiler; nükleer ve termik santrallerden gelen atıklar.

Ülkemiz üç tarafı denizlerle çevrili olmasına rağmen, su sıkıntısı çeken ülkeler arasında yer almaktadır. Devlet Su İşleri' nin su potansiyeli hesaplarına göre şu an kişi başına düşen yıllık su miktarı 1.652 m³' dür. Ancak hızlı nüfus artışıyla birlikte tahminlere göre 2050 yılında ülke nüfusu 100 milyona ulaşacak ve kişi başına düşen yıllık su potansiyeli 1.120 m³ olacaktır. Bu nedenle Türkiye'nin su kaynakları yaygın kanaatin aksine bol değildir. Bununla birlikte Dünyadaki su rezervlerinin yalnızca %2,5 oranındaki bir kısmının tatlı su kaynağı olduğu ve 25 yıl içerisinde dünya nüfusunun üçte ikilik kısmının kuraklık çeken bölgelerde yaşamak zorunda kalacağı gerçeği, atık suların arıtılıp geri kullanılmasının en az yeni su kaynaklarının bulunması kadar önemli ve acil olduğunun bir göstergesidir (Anonim, 2016). Ayrıca gelecekte suyun miktarı kadar kalitesi de önemli olacaktır. Bu nedenle su kaynaklarının etkin ve sürdürülebilir korunması ve kullanılmasının yanı sıra atık suların geri kazanımı ve tekrar kullanımı potansiyeli öncelikli olarak ele alınmalıdır.

1.2. Atık Suyun Özellikleri

Atık su; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen ya da tamamen değişmiş sulardır. Atık suyun kirlilik derecesi genel olarak; toplam azot, toplam fosfor, askıda katı madde, biyokimyasal oksijen ihtiyacı, kimyasal oksijen ihtiyacı gibi parametrelerin değerlerine bağlı olarak belirlenir. Aynı zamanda koliform bakteri sayısı da önemli bir kirlilik ölçüğü olarak kullanılır. Atık su arıtılmadan önce suyun kirlilik derecesi tespit edilmeli ve en uygun arıtma yöntemi seçilmelidir. Çünkü seçilen arıtma yöntemi, suyun yeniden kullanım amacına bağlı olarak değişiklik gösterebilecektir. Arıtma yöntemi belirlenirken atık suyun miktarına bakıldığı gibi, atık suyun özelliklerine de bakılması gerekmektedir (Samsunlu, 2006).

Atık suyun özelliklerini belirleyen parametreler şunlardır;

1. Atık su içindeki kirletici madde miktarı,
2. Atık suyun debisi,
3. Atık suyun kaynağı,
4. Atık suyun karakteristiğidir.

Atık suda bulunan kirleticilerin niteliği ve miktarı tarımsal, endüstriyel ve belediye deşarjı gibi kaynaklara göre değişiklik göstermektedir. Bu kirleticilerin toksisitesi, yalnızca izin verilen sınırı aştıklarında gözlemlenir. Genel olarak atık su kirleticileri; organik, inorganik ve biyolojik kirleticiler olmak üzere üç kategoriye ayrılır. İnorganik kirleticiler arasında; başta ağır metal içeren endüstriyel atık sular olmak üzere nehir tortuları, maden drenajı, küller gelmektedir. Ağır metal; kurşun, çinko, krom, kadmiyum, demir, bakır, arsenik ve cıva katyonlarından oluşur. Nitrat, sülfat, fosfat, florür, klorür ve oksalat anyonları da yaygın olarak bilinen inorganik su kirleticileridir. Organik kirleticiler ise kimyasal yapılarında bir veya daha fazla döngüsel halka, polar fonksiyonel grup bulunduran oldukça kararlı kirletici gruptur. Toksik

organik kirleticiler; pestisitler, herbisitler, fenoller, gübreler, plastikleştiriciler, bifeniller, polibromlu bifeniller, formaldehit, gresler, deterjanlar, hidrokarbonlar, yağlar, farmasötikler, boyarmaddeler vb. kirleticilerdir. Organik kirleticilerin en önemli kaynağı kimya endüstrisi ve tarımsal alanlardır. Bununla birlikte virüsler, bakteriler, algler, mantarlar, amipler ve diğer solucanlar gibi çeşitli biyolojik ajanlar da suyu kirletmekte ve farklı hastalık türlerine neden olmaktadır (Öztürk ve ark., 2017).

1.3. Tekstil Endüstrisi Atık Suları

Dünyadaki su kaynakları birçok nedenden ötürü kirlilik tehdidi altındadır. Bunlardan belki de en yaygın olanı endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan su kirliliğidir. Sanayileşmenin insan yaşamına getirdiği rahatlıklarla beraber gerekli önlemler alınmadığında çevreye bıraktığı zarar da büyük boyutta olabilmektedir (Amanze ve ark., 2022). Endüstriyel su kirliliğinin %17-20'sinin tekstil endüstrisinden kaynaklanan su kirliliği olduğu düşünülmektedir (Arıkan ve ark., 2019). Bu endüstri kolunda üretim aşamasında yüksek miktarda su kullanılması ve kullanılmış olan bu suların içerisinde de boyarmaddeler başta olmak üzere pek çok farklı kirletici unsurun (stabilize edici maddeler, bozunabilir organikler, inorganik tuzlar vb.) bulunması, tekstil endüstrisinden çıkan atık suların çevre açısından yarattığı riski açıkça ortaya koymaktadır (Bakar ve ark., 2021).

Tekstil endüstrisi; jüt, pamuk, ipek, yün gibi doğal lifler kullanmakla beraber poliamid, polyester, viskon, naylon ve akrilik gibi sentetik lifleri de kullanmaktadır. Bu lifler tekstil endüstrisinde üretim aşamasında belirli işlemlerden geçerek yüksek derecede toksik kimyasallarla işlem görmektedir. Azo boyarmaddeler, direkt boyarmaddeler, reaktif boyarmaddeler, asidik ve bazik boyarmaddeler bu işlemlere ek olarak boyama işlemi sırasında kullanılmaktadır. Boyarmaddeler liflere tamamen tutunmadığından büyük bir kısmı üretim aşamasında kullanılan suya karışmaktadır. Açığa çıkan atık su ise arıtım yapılmadan nehir, göl, akarsu gibi su yataklarına deşarj edildiğinde, toksik karakterli bu boyarmaddelerin çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri hemen ortaya çıkmaktadır (Kishor ve ark., 2021; Bakar ve ark., 2021).

1.4. Boyarmaddeler

Boyarmaddeler; rengi değiştirilmek istenilen maddenin yüzeyine tutunarak veya rengi değiştirilmek istenilen kumaşa kimyasal bağlarla bağlanarak, renklendirme işlemi yapan bileşiklerdir. Başta tekstil endüstrisi olmak üzere kağıt, deri, gıda, plastik, kozmetik, kauçuk, baskı ve boya endüstrileri ile ileri teknolojinin birçok alanında yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Abdi ve ark., 2017). Boyarmaddeler, doğal maddelerden elde edilebileceği gibi sentetik olarak da hazırlanabilirler. Boyarmaddeler renklendireceği maddenin yapısına fiziksel veya kimyasal bağlarla bağlanmaktadır. Fiziksel bağlar; Van der Waals bağları, elektrostatik etkileşim veya koordinatif bağlar; kimyasal bağlar ise hidrojen bağları ve kovalent bağlardır (Aydın, 2009).

1.4.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması

Boyarmaddeleri çözünürlüklerine, kimyasal yapılarına, kullanım yerlerine ve uygulama sahasına göre sınıflandırmak mümkündür. Bu sınıflandırma Tablo 1.1 ve Tablo 1.2' de verilmektedir. Tekstil endüstrisinde sentetik esaslı elyaf, protein esaslı elyaf ve selüloz esaslı elyaf olmak üzere 3 farklı elyaf tipine göre de kullanılan boyarmaddeleri sınıflandırmak mümkündür.

Tablo 1.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine, kullanım yerlerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması (Kaya, 2010)

Sınıflandırma		Boyarmadde türü
Çözünürlüklerine göre	Suda çözünen boyarmaddeler	Anyonik Katyonik Zwitter iyon karakterli
	Suda çözünmeyen boyarmaddeler	Pigmentler Elyaf içinde oluşturulan Polikondensasyon Substratta çözünen Organik çözücülerde çözünen Geçici çözünürlüğe sahip olanlar
Kullanım yerine göre	Tekstil endüstrisinde kullanılanlar	Kükürt Reaktif Asit (anyonik) Krom Metal-kompleks Pigment Dispers Direkt Küp Bazik (katyonik) Mordan Azoik
	Tekstil endüstrisi dışında kullanılanlar	Fonksiyonel boyalar Optik parlaticılar

Kimyasal yapılarına göre	Azo Nitro ve nitrozo Polimetin Aril karbonyum Metal kompleks Ftalosiyanın Kinolin İndigoid Aminoketon ve hidroksiketon Antrakininon
--------------------------	--

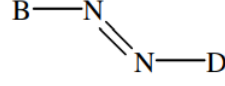
Tablo 1.2. Tekstil endüstrisinde uygulama sahasına göre boyarmaddelerin sınıflandırılması (Kaya, 2010)

Sınıflandırma		Boyarmadde türü		
Uygulama sahasına göre	Selüloz esaslı elyafta kullanılan boyarmaddeler	Direkt (substantif) Azoik (naftol) Küp Reaktif Kükürt		
	Protein esaslı elyafta kullanılan boyarmaddeler	Asit Metal-kompleks Krom Reaktif		
	Sentetik esaslı elyafta kullanılan boyarmaddeler	Poliamid Elyaf	Poliakrilonitril Elyaf	Poliester Elyaf
		Dispers Asit Metal-kompleks	Katyonik	Dispers

1.4.1.1. Azo boyarmaddeler

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluştururlar. Endüstriyel olarak da en çok kullanılan boyarmadde grubu olup, büyük bir bölümü suda çözünür. Yapılarında (-N=N-) fonksiyonel grubunu (kromofor grup) taşıyan organik bileşiklerdir. Moleküldeki azo grubunun sayısına göre mono-, bis-, tris-, tetrakis-..... azo boyarmaddeleri olarak tanımlanırlar. Azo grubunu üç veya daha fazla sayıda içerenlere poliazo boyarmadde de denilir. Şekil 1.1' de azo

boyarmaddesinin en basit gösterimi verilmektedir. Burada B ve D aromatik halkaları temsil etmekte olup, B grubu elektron kabul eden, D grubu ise elektron veren tarafı göstermektedir.



Şekil 1.1. Azo boyarmaddesinin en basit gösterimi

Azo boyarmaddeleri, birçok boyarmaddenin temelini teşkil etmektedir ve bu oran mevcut boyarmaddelerin %70-80' ini kapsayacak kadar büyüktür. Bu nedenle Dünya piyasasında %60-70' lik bir pazar payına sahiptir. Azo boyarmaddeler sınıfına bütün renkli boyarmaddeler (sarı, kırmızı, turuncu, mor, mavi, yeşil, kahverengi, siyah) dahildir. Yapılarındaki azo grubu sayısı arttıkça renk koyulaşır.

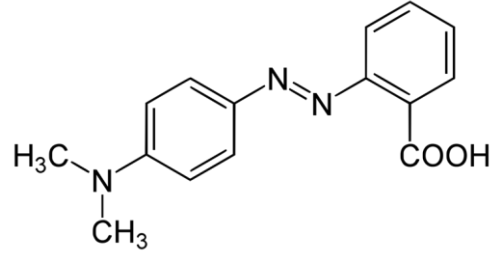
Azo boyarmaddeler konjuge çift bağlı aromatik halkalı bileşiklere sahip olduklarından, kimyasal yapıları oldukça kararlıdır. Bu kararlılıkları özellikle tekstil endüstrisinde kumaşlarda renk stabilitesinin sağlanmasına vesile olmaktadır (Li ve ark., 2021). Ticari olarak özellikle tekstil ve deri endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu nedenle tekstil endüstrisi atık sularındaki organik kirlilik yükünün %20'sinden fazlasını oluşturmaktadırlar (Zeng ve ark., 2021). Su kirleticileri arasında en tehlikeli grubu oluşturan azo boyarmaddeler, sucul ortamda bozunarak su içerisinde toksisite seviyesini ve kontaminasyon seviyesini arttırmaktadır. Bu nedenle su arıtımı üzerine yapılan araştırmalarda önemli bir yere sahiptir (Zaheer ve ark., 2019). Azo boyarmaddeleri ihtiva eden atık suların arıtılmadan ekosisteme bırakılması sadece çevrenin estetik görüntüsünü bozmayıp, canlı yaşamı tehdit ettiğinden bu boyarmaddelerin ileri arıtma yöntemleri ile etkin bir şekilde sulardan giderimi büyük önem arz etmektedir (Lachheb ve ark., 2002; Zeng ve ark., 2021). Aksi takdirde sularda hem oksijen seviyesinin azalmasına hem de fotosentetik aktivitenin azalmasına neden olurlar.

1.4.1.1.1. Metil kırmızısı

Azo boyarmaddelerden biri olan metil kırmızısı; asidik çözeltilerde kırmızı renk alan bir asit-baz indikatörüdür. Metil kırmızı, koyu kırmızı kristal toz şeklindedir (Resim 1.1). Metil kırmızısı pH 4,4' ün altında kırmızı, 6,2'nin üstünde ise sarı rengi almaktadır. Kimyasal formülü $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ olan metil kırmızısının açık moleküler yapısı Şekil 1.2' de verilmektedir.



Resim 1.1. Metil kırmızısının toz hali



Şekil 1.2. Metil kırmızısının moleküler yapısı

Metil kırmızısı, katyonik boyarmadde grubunda yer almaktadır. Monoazo yapıda olan metil kırmızısı, yapısındaki -COOH grubunun pozisyonuna göre üç farklı izomeriye (orto-MK, meta-MK ve para-MK) sahiptir (İleri, 2019). Metil kırmızısı genellikle tekstil endüstrisinde ve mürekkep püskürtmeli baskılarda kullanılmaktadır. Diğer ticari ürünlerde ise asit-baz indikatörü olması sebebiyle pH göstergesi olarak kullanılmaktadır. Metil kırmızısının solunması veya yutulması, göz, cilt ve sindirim sistemi rahatsızlıklarına neden olmaktadır (Zaheer ve ark., 2019).

1.5. Atık Su Arıtma Teknolojisi

Atık su arıtımı, çeşitli kullanımlar sonucu oluşan atık suların deşarj edildikleri alıcı ortamın fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik proseslerin birini ya da birkaçını kapsamaktadır. Atık su içindeki kirleticilerin uzaklaştırılması amacı ile atık su karakterine göre birincil, ikincil ve üçüncül (ileri) arıtma yöntemleri kullanılır. Birincil arıtma, atık sudaki yüzen ve çökebilir katı maddelerin uzaklaştırılması işlemlerini kapsayan fiziksel arıtma ünitelerini içerir. İkincil arıtma organik maddelerin gideriminde kullanılan biyolojik ve/veya kimyasal arıtma ünitelerini içerir. İleri arıtma ise bu işlemlere ilaveten ikincil arıtmada giderilmeyen kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan prosesleri kapsar (Ullah ve ark., 2020). Atık su arıtma yöntemleri birbirinden bağımsız olarak görülmemeli, bir bütünü birbirini tamamlayan parçaları olarak düşünülmelidir. Atık suyun özelliklerine ve alıcı ortam deşarj standartlarına bağlı olarak arıtma yöntemlerinden hangilerinin uygulanacağına ve arıtmanın hangi kademedede sonlandırılacağına karar verilir. Kirliliğin giderilme seviyesini belirleyebilmek için atık suyun kaynağı, türü, akışı, özellikleri ve kullanım amacı göz önünde bulundurulmalıdır (Von Sperling, 2007). Tablo 1.3' de arıtma yöntemleri, atık suyun yeniden kullanım amacına göre sınıflandırılmıştır.

Tablo 1.3. Yeniden kullanım amacına göre arıtma yöntemleri

	Arıtma seviyesi →			
	Birincil arıtma	İkincil arıtma	Filtrasyon ve dezenfeksiyon	Üçüncül (ileri) arıtma
Proses	Çöktürme	Biyolojik arıtma ve dezenfeksiyon	Kimyasal koagülasyon, kimyasal besin maddesi giderimi, filtrasyon ve dezenfeksiyon	Adsorpsiyon, ters osmoz, iyon değişimi, membran, ileri oksidasyon prosesleri vb.
Yeniden kullanım amacı	Kullanılamaz	Tarımsal sulama	Peyzaj uygulaması için sulama	Doğrudan ya da dolaylı insani amaçlı tüketim (yeraltı suyu besleme, içme suyu kaynağının beslenmesi ve yüzeysel su kaynağı beslemesi)
		Yeşil alan, park, bahçe ve kentsel alanların sulanması	Tarımsal sulama	
		Sulak alan, habitat geliştirme (rekreasyonel amaçlı kullanım)	Çevresel uygulamalar (göl, gölet oluşturma, akarsu canlandırma)	
		İçme amaçlı kullanılmayan su kaynağının beslemesi	Endüstriyel kullanım (proses suları, kazan besleme vb.)	
		Endüstriyel soğutma suyu	Kentsel kullanım	
İnsan teması	İnsan teması seviyesinde artış →			
Maliyet	Maliyet artışı →			

Su arıtma teknolojileri; yeraltı suyu, yüzey suyu ve atık suların arıtılması amacıyla uygulanmaktadır. Kontrolsüz endüstriyel deşarj nedeniyle, yeraltı suları sürekli olarak özellikle toksik karakterde metal katyonlar ve anyonlarla kirlenmektedir. Bu kirleticileri ortadan kaldırmak için üçüncül (ileri) arıtma mutlaka gereklidir. Öte yandan, biyolojik, organik ve inorganik kirleticiler tarafından kirlenmenin başlatıldığı yüzey suları için hem ikincil hem

de üçüncül arıtma yöntemleri gereklidir. Genel olarak, üçüncül su arıtma yöntemlerinin kullanımı, atık su doğasına, ekonomik fizibiliteye ve kirletici uzaklaştırma verimliliğine bağlı olarak değişir. Daha iyi su arıtma için bu üç arıtma teknolojisinin iyi bir hibridasyonu her zaman gereklidir.

Her bir arıtma seviyesi için farklı temel işlemler ve temel süreçler uygulanmaktadır. Atık su arıtımında kullanılan farklı arıtma yöntemlerini 3 ana başlık altında toplamak mümkündür. Bunlar (Samsunlu, 2006);

- Fiziksel arıtma yöntemi
- Kimyasal arıtma yöntemi
- Biyolojik arıtma yöntemi

Bu arıtma yöntemleri de kendilerine göre farklı arıtma kademeleri içermektedir. Ön arıtma seviyesinde sadece fiziksel arıtma yöntemi kullanılırken, birincil arıtımda fiziksel ve kimyasal arıtma yöntemleri bir arada kullanılabilir. İkincil arıtımda kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleri kullanılırken, üçüncül arıtımda ise fiziksel ve kimyasal arıtım yöntemleri bir arada kullanılmaktadır (Ullah ve ark., 2020).

1.5.1. Fiziksel arıtma yöntemi

Atık suyu kirleten askıda katı maddeler ve çözünmeyen maddeleri gidermek için kullanılan yöntemdir. Ayrıca fiziksel yöntem, atık suyu iyileştirmek veya arıtmak için kimyasal veya biyolojik değişiklikler yapılmadan suyun sadece fiziksel kirliliğinin giderilmesinde kullanılmaktadır (Hanafi ve Sapawe, 2020).

Endüstriyel atık suyun arıtımında kullanılan fiziksel işlemlerde; ızgara ve elekler, kum tutucular, yağ tutucular, yüzdürme havuzları, çökeltme havuzları ve filtreler gibi mekanik arıtma birimleri kullanılır. Kirlilik unsurunun fiziksel özelliklerine (maddenin boyutları, viskozitesi ve özgül ağırlığı gibi) bağlı olarak uygulanan arıtma yöntemleridir. Mekanik arıtmada, atıksu içerisinde bulunan ve daha sonraki arıtma kademelerindeki işlemleri yavaşlatacak, engelleyecek ve ekipmanları bozacak özellikte, gözle görülür nitelikte kirleticiler giderilir.

1.5.2. Kimyasal arıtma yöntemi

Atık suda çözünmüş halde bulunan kirleticileri gidermek için suyun içerisine katılan kimyasallar ile yapılan arıtım yöntemidir. Kimyasal arıtma yöntemi; fiziksel yöntemle arıtılmayan kirleticilerin giderilmesini sağlar. Endüstriyel atık sularda mikro organizmalar tarafından verimli bir şekilde giderilemeyen kirleticiler sıklıkla kimyasal arıtma yöntemi kullanılarak giderilir. Bu nedenle endüstriyel atık sularda kimyasal arıtma yöntemi doğrudan kullanılır (Hanafi ve Sapawe, 2020). Kimyasal arıtmanın amacı, suda çözünmüş halde bulunan kirleticilerin kimyasal reaksiyonlarla çözünürlüğü düşük bileşiklere dönüştürülmesi ya da

kolloidal ve askıdaki maddelerin yumaklar (floklar) oluşturarak çökeltilmesi suretiyle giderilmesidir.

Kimyasal arıtma yöntemleri;

- Nötralizasyon,
- Koagülasyon,
- Flokülasyon,
- Elektro-koagülasyon,
- Dezenfeksiyon-ozanlama,
- Kimyasal oksidasyondur.

Kimyasal arıtma yöntemi sonucunda; askıda katı maddeler belirli oranda çökeltilir, pH dengelenir, biyokimyasal oksijen ihtiyacında azalma gözlemlenmektedir (Samsunlu, 2006).

1.5.3. Biyolojik arıtma yöntemi

Biyolojik arıtma işlemi esas olarak, atık sular içinde çözünmüş olarak bulunan organik bileşiklerin ve askıdaki katı maddelerin bakteriler tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılmak suretiyle parçalanarak çökebilir maddelere dönüştürülmesi olayıdır. Bu arada amonyum azotu nitrat azotuna yükseltgenir. Bu arıtma yöntemi aslında organik kirleticilerin doğada yok ediliş olayının hızlandırılmış şeklidir, havalandırma tankları içinde mikrobiyolojik reaksiyonlar ile gerçekleşir. Bu amaçla kirleticilerin uzaklaştırılması için farklı mikroorganizmalar (aerobik, anaerobik ve fakültatif) kullanılmaktadır. Bu mikroorganizmalar, organik kirleticilerle reaksiyona girerek, karbondioksit, su ve amonyak gazı gibi farklı yan ürünler açığa çıkarırlar. Sonuç olarak, biyolojik arıtma ile suda bulunan organik kirletici bileşikler biyokimyasal reaksiyonlar ile stabil bileşikler haline dönüştürülmüş olur. Atıksular biyolojik arıtmaya tabi tutulduktan sonra arıtma fonksiyonunu gerçekleştiren mikroorganizmaların artırılmış sudan çeşitli yöntemlerle giderilmesi gerekir (Koyuncu ve ark., 2013).

Atık sular arıtılmadan alıcı ortama verildiğinde bir çok soruna yol açmaktadır. Bu sorunlardan en önemlisi ötrifikasyon olayı olup, sucul ortamda oksijenin tükenmesi yani ortamın anaerobik koşullara dönmesi nedeniyle canlı yaşamın sona ermesidir. Göl veya nehirlerdeki oksijen miktarı sınırlı olduğundan, içerisinde organik madde bulunan atık suların mutlaka biyolojik arıtımla giderilmesi gerekmektedir. Bu yöntem sayesinde doğada oluşacak reaksiyonlar kontrollü ve hızlı bir şekilde arıtım tesislerinde gerçekleştirilmekte; alıcı ortamdaki çözünmüş oksijen konsantrasyonları arzu edilebilir seviyelerde tutulabilmektedir (Soyupak, 1997).

1.5.4. İleri arıtma yöntemi

İleri arıtma yöntemi, üçüncül seviyedeki atık suyu arıtmak için kullanılan yöntemdir. İkincil kademedeki arıtmadan sonra kalan askıda ve çözünmüş maddelerin giderilmesi için gereken ilave arıtma işlemleri olarak tanımlanır. Üçüncül seviyede giderilen maddeler; organik maddeler, askıda katı veya çözünmüş maddeler, sülfat, nitrat, fosfat gibi basit inorganik iyonların yanı sıra oldukça kompleks yapılı sentetik organik maddelerdir (Samsunlu, 2006).

Özetleyecek olursak;

- Deşarj kriterlerinin sıkı olduğu,
- Konvansiyonel arıtma metotları ile istenen standardın sağlanamadığı,
- Atık suyun yeniden kullanımının amaçlandığı durumlarda

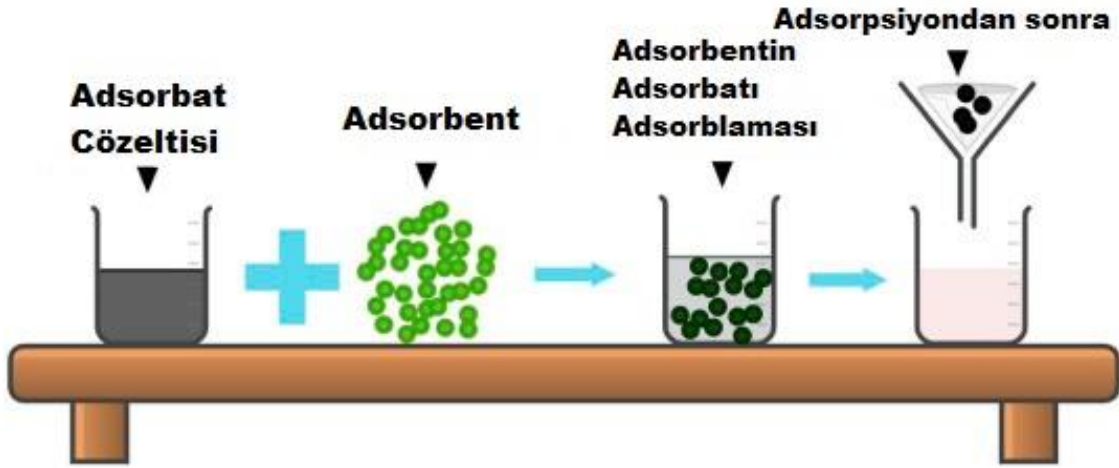
ileri arıtma teknikleri kullanılmaktadır.

İleri arıtma yöntemlerinin uygulamaları;

- Adsorpsiyon,
- İyon değiştirme,
- İleri oksidasyon prosesleri,
- Ultraviyole ışını ile dezenfeksiyon,
- Ters osmoz,
- Ultra filtrasyon,
- Membran prosesleridir.

1.6. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; çeşitli organik veya inorganik kirleticileri atık sudan uzaklaştırmak için kullanılan en yaygın arıtma yöntemlerinden biridir. Kirleticilerin iyon veya atomlarınının katı yüzeyinde tutunarak yani adsorbe edilerek giderilmesini sağlamaktadır. Genel olarak; adsorban, adsorbe edici ortam olarak bilinirken; adsorbat, yüzeyde adsorbe edilen malzeme olarak tanımlanmaktadır (Kamarudin ve ark., 2021). Resim 1.2' de adsorpsiyon süreci şematik olarak gösterilmektedir.



Resim 1.2. Adsorpsiyon süreci (Rathi ve Kumar, 2021)

Adsorpsiyon; çözünebilir çözünemeyen bütün organik kirleticileri gidermesiyle, ucuzluğu ve kullanım kolaylığıyla, evrensel olarak en iyi atık su arıtımı olarak kabul edilmektedir. Adsorpsiyonun atık sulardan kirletici giderme kapasitesi %99,9'a kadar çıkabilmektedir. Bu nedenle çeşitli kirli su kaynaklarından çeşitli organik kirleticilerin uzaklaştırılması için adsorpsiyon yaygın olarak kullanılmaktadır. Temel olarak adsorpsiyon, atık suyun içerisindeki kirleticilerin bir yüzeyde veya arayüzde birikmesidir (Ali ve ark., 2012).

Adsorpsiyon çeşitleri, adsorbatın adsorbent yüzeyine nasıl adsorbe olduğuna bağlı olarak 3 tipte sınıflandırılabilir; bunlar fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyondur.

1.6.1. Adsorpsiyon çeşitleri

1.6.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorbe edilen kirletici madde zayıf Van der Waals kuvvetleri yardımı ile yüzeyde tutulmaktadır. Bununla birlikte bağlanma kuvvetleri zayıf H-bağları, hidrofobiklik, dipol-dipol etkileşimi, π - π etkileşimi, polarite ve sterik etkiye bağlı etkileşimler de olabilir. İşlem şartlarının değiştirilmesi ile adsorbe edilen madde kolaylıkla yüzeyden uzaklaştırılabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir ve ekzotermik bir olaydır (Taşdelen, 2006). Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda basıncın azalmasıyla desorpsiyon meydana gelmektedir. Desorpsiyon olayının gerçekleşmesiyle tutulan madde, katı yüzeyinden ayrılıp tekrar sıvı/gaz fazına geçmektedir. Bu durum adsorpsiyon işleminin tersi yönde gerçekleşmektedir (Orbak, 2009).

1.6.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorbatın, adsorbent yüzeyindeki atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması ile oluşan adsorpsiyon çeşidine kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyona göre oluşan bağlar daha kuvvetlidir. Bağların dayanıklılığı ise kullanılan adsorbent veya adsorbata göre

farklılıklar göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon tersinmez bir olaydır ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bunun nedeni kuvvetli kimyasal bağlarla (kovalent bağ, hidrojen bağı vb.) gerçekleşen bir adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyon, aktif adsorpsiyon olarak da bilinmektedir (Kaymak, 2009). Tablo 1.4' de fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması verilmektedir.

Tablo 1.4. Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir. Derişim, sıcaklık ve basınç gibi parametrelere bağılı olarak değişim gösterir.	Kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir.
Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir, ekzotermiktir.	Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir, ekzotermik veya endotermik olabilir.
Fiziksel adsorpsiyon hem tek tabakalı hem de çok tabakalı olarak gerçekleşmektedir.	Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olarak gerçekleşmektedir.
Sıcaklık yükselirse fiziksel adsorpsiyon azalır.	Sıcaklık yükseldiğinde aktivasyon enerjisine, prosesin ekzotermik veya endotermik olmasına bağılı olarak adsorpsiyon azalır veya artar.
Fiziksel adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi olmaz.	Kimyasal aktivasyonda bazı olaylar aktivasyon enerjisiyle gerçekleşmektedir.
Basınç arttıkça fiziksel adsorpsiyon artar.	Basınç arttıkça kimyasal adsorpsiyon azalır.

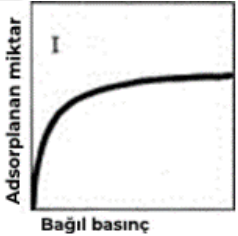
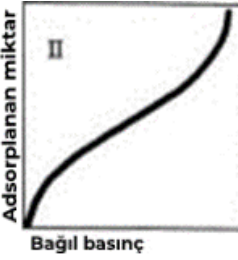
1.6.1.3. İyonik adsorpsiyon

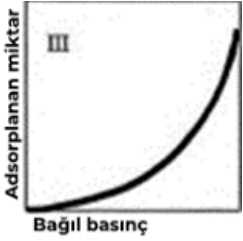
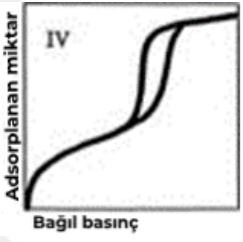

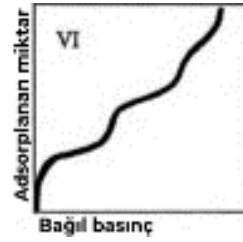
İyonik adsorpsiyon, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorplanabilen maddelerin tutunması olarak tanımlanmaktadır. Bu olay elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle oluşmaktadır (Kıvanç, 2011). Adsorpsiyon, adsorbat ve adsorbanın iyonik güçleri ve moleküler büyüklüklerine göre seçimli olarak oluşmaktadır. Eğer eş yüklü iyon durumu gözlenirse, küçük iyon tercih edilmektedir. Yüzeye tutunan iyonlarla eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi halinde ise, sürece iyon değişimi adı verilir (Taşdelen, 2006).

1.6.2. Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta birim adsorban miktarı tarafından adsorplanan madde miktarının, denge çözelti derişimi (ya da basıncı) ile ilişkisi “adsorpsiyon izotermi” olarak adlandırılır (Yıldız, 2020). Sabit bir sıcaklık ve pH'ta adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için, bir maddenin sulu ortamdan katı faza tutulmasını (veya salınmasını) veya hareketliliğini kontrol eden olguyu açıklamak için izotermi kullanılmaktadır. Bu izotermi adsorbanın adsorbat ile nasıl etkileşime gireceğini açıklayabilmekte ve adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi hakkında bir fikir verebilmektedir (Titchou ve ark., 2021). Ayrıca adsorpsiyon izotermi modelleri hem denge verilerini hem de adsorpsiyon özelliklerini dikkate alarak kirleticiler ve adsorban malzemelerin etkileşim mekanizmalarını tanımlamaktadır. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) sınıflandırmasına göre, adsorpsiyon izotermi, Tablo 1.5' te gösterildiği gibi altı kategoriye ayrılabilir (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020).

Tablo 1.5. Adsorpsiyon izotermi sınıflandırılması (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020)

İzoterm türü	Açıklama	Örneklendirme	Örnek grafik
Tip I izotermi (yukarı doğru dışbükey)	Çok yüksek gaz basınçlarını koruduğu yatay bir plato ile karakterize edilir ve Langmuir denklemi ile tanımlanabilir.	Su buharının zeolit üzerine adsorpsiyonu, hidrojenin odun kömürü üzerine adsorpsiyonu, çinko klorür ile modifiye edilmiş aktif karbon üzerinde potasyum iyodür çözeltisinden iyot adsorpsiyonu	
Tip II izotermi	Düşük basınçta mezogözenekli tek tabakalı malzemeler üzerinde adsorpsiyonu ve yüksek basınçta doygunluğa yakın histerezis olmadan mezogözenekli çok tabakalı malzemeler üzerinde adsorpsiyonu açıklar. Bir bükülme noktasına sahiptir. Ayrıca yalnızca mikro gözenekli,	Silika jel veya demir katalizör üzerine azotun adsorpsiyonu, su buharının polimer bazlı adsorban üzerine adsorpsiyonu	

	gözeneksiz veya >50 nm gözenek çapına sahip katılarda gözlenir.		
Tip III izotermi (yukarı doğru içbükey)	Bu tür, adsorbat-adsorbat etkileşiminin adsorbat-sorbent etkileşimine kıyasla büyük olduğu durumlarda oluşur.	Suyun hidrofobik zeolitler ve aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, silika jel üzerinde brom ve iyot adsorpsiyonu, mezogözenekli jelde karbon tetraklorür adsorpsiyonu	
Tip IV izotermi	Bu tip, desorpsiyon ve adsorpsiyon arasında gözenek yoğunlaşması histerezisi gösteren spesifik mezogözenekli maddelerde adsorpsiyon davranışını açıklar. 2 bükülme noktasına sahiptir.	Nemli havanın ve su buharının belirli aktif karbon türleri üzerindeki adsorpsiyonu, benzenin demir oksit ve silika jel üzerine adsorpsiyonu	
Tip V izotermi	Bu tip izotermi, gözenek yoğunlaşması olabileceği gibi faz değişiminde mezogözeneklerin varlığını gösterir. Bir bükülme noktasına sahiptir.	Suyun karbon moleküler elekler ve aktif karbon fiber üzerinde adsorpsiyonu	
Tip VI izotermi	Düşük sıcaklıklarda katmanlar daha belirgin hale gelir, izotermi aşamalı ve çok katmanlı adsorbatlar sunar. Birkaç bükülme noktasına sahiptir.	Düzlemsel grafit yüzeyinde asal gazların adsorpsiyonu, alüminyum silikat üzerinde bütanol adsorpsiyonu, MgO üzerinde CH ₄ adsorpsiyonu	

1.6.3. Adsorpsiyon denklemleri

Adsorplanacak herhangi bir maddenin bir adsorbanla birleşme eğiliminin kantitatif olarak edilebilmesi için yani sabit sıcaklık ve dengede adsorban üzerine adsorplanmış madde miktarını tanımlayabilmek için adsorpsiyon denklemleri kullanılır. Su arıtımındaki birçok uygulamada adsorplanan madde miktarı sıvı fazdaki konsantrasyonun bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon denklemleri, sabit hacimde maddenin belli bir miktarını farklı adsorban miktarlarıyla adsorpsiyona tabi tutarak elde edilen verilerden çıkarılır. Adsorpsiyon denklemleri her yeni madde için deneysel verilerden belirlenmelidir. Kesikli bir uygulama için sabit sıcaklıkta adsorpsiyon kütle dengesi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1.1)$$

Burada,

q_e : Adsorbanın dengede adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g)

C_0 : Adsorbatın (adsorplanan maddenin) başlangıç derişimi (mg/L, mol/L)

C_e : Adsorbatın denge anındaki (adsorplanmadan kalan) derişimi (mg/L, mol/L)

V : Çözelti hacmi (L)

m : adsorbanın ağırlığı (g)

Özetle, adsorpsiyon işlemi dengeye ulaştığında adsorbanın birim kütlesinin adsorpladığı madde miktarı, sıcaklık, derişim, basınç veya denge basıncının bir fonksiyonudur.

Adsorpsiyon denge denklemleri adsorban ile adsorplanacak madde arasındaki etkileşimlerin anlaşılması için kritik öneme sahiptir. Kesikli adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler yaygın olarak Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin–Radushkevich, Redlich–Peterson, Koble–Corrigan ve Fritz–Schlünder gibi izoterm modellerine uygulanır. Bu adsorpsiyon denklemleri parametre sayısına bağlı olarak iki ve üç parametrelilikten oluşan denklemler olarak sınıflandırılabilir. Adsorpsiyon verilerini en iyi şekilde kullanabilmek için bu denklemlerden herhangi biri seçilmektedir (Titchou ve ark., 2021). Adsorpsiyon işleminden sonra elde edilen deneysel verilerin hangi adsorpsiyon denklemi ile daha iyi açıklanabileceğine karar vermek için çizilen izoterm eğrilerinde R^2 değerine bakılır. Bu değer 1'e yakın olması sürecin, izoterm ile uyumunun daha iyi olduğunu göstermektedir (Orbak, 2009).

1.6.3.1. Langmuir adsorpsiyon denklemi

Öncelikle gaz-katı faz adsorpsiyonunu tanımlamak için tasarlanan Langmuir denklemi, çeşitli adsorbanların adsorptif kapasitesini ölçmek ve karşılaştırmak için de kullanılmaktadır. Langmuir izotermi, bağıl adsorpsiyon ve desorpsiyon oranlarını (dinamik denge) dengeleyerek, yüzey kapsamını açıklamaktadır. Adsorpsiyon açık olan adsorban yüzey

fraksiyonu ile orantılı iken desorpsiyon kaplanan adsorban yüzeyin fraksiyonu ile orantılıdır (Ayawei ve ark., 2017). Amerikalı bir bilim adamı tarafından geliştirilen Langmuir denklemi, 1916 yılında Irving Langmuir tarafından bulunmuştur (Sarıkaya, 2005).

Langmuir izotermi;

- Adsorbanın adsorplama bölgelerinin eşdeğer olduğu,
- Her bölgenin maksimum durumda sadece bir adsorbat molekülünü tuttuğu,
- Komşu bölgelerin entegrasyonu olmadığı, her bölgenin bağımsız olduğu,
- Enerjik homojen tek tabaka yüzey oluşturduğu varsayımına dayanmaktadır (Khan ve ark., 2018; Kyzas ve ark.,2012; Zheng ve ark., 2009).

Langmuir denklemi aşağıdaki doğrusal biçimde yazılabilir (Dabrowski, 2001);

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.2)$$

Buradaki C_e (mg/g) denge adsorpsiyon konsantrasyonudur. Langmuir sabiti (K_L); adsorpsiyon kapasitesi, adsorbanın uygun yüzey alanı ve gözenekliliğinin değişimi ile değişkenlik göstermektedir. Bu durum geniş yüzey alanı ve gözenek hacminin, daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerine vesile olması ile sonuçlanmaktadır.

Eşitlik 1.2 düzenlenirse;

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.3)$$

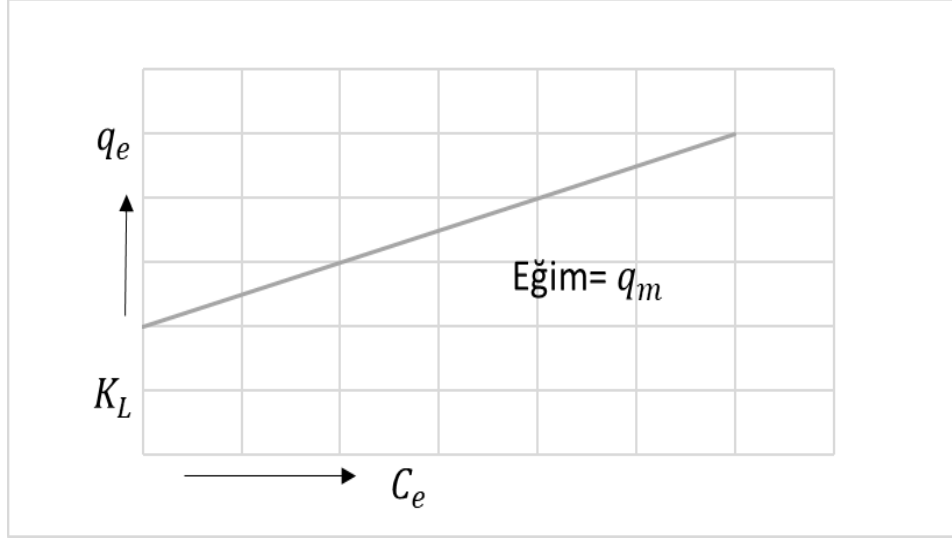
Langmuir izoterminin temel özellikleri, ayırma faktörü adı verilen boyutsuz bir sabit ile ifade edilebilmektedir (Ayawei ve ark., 2015).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (1.4)$$

K_L : Langmuir sabiti (mg/g)

R_L : Ayırma faktörü

$R_L > 1$ olursa sonuç doğrusaldır. Grafiğe aktarıldığı zaman (Şekil 1.3) doğrunun eğimi q_m değerini verirken, kayma değerinden ise K_L değeri hesaplanabilir.



Şekil 1.3. Langmuir denkleminin doğrusal grafiği

1.6.3.2. Freundlich adsorpsiyon denklemini

Yüzeyde meydana gelen heterojen adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılan denklemdir. Freundlich izotermi, yüzey heterojenliğini, aktif bölgelerin üstel dağılımını ve bunların enerjilerini doğru ifade etmek için kullanılmaktadır (Ayawei ve ark., 2017).

Freundlich denkleminin doğrusal formu;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.5)$$

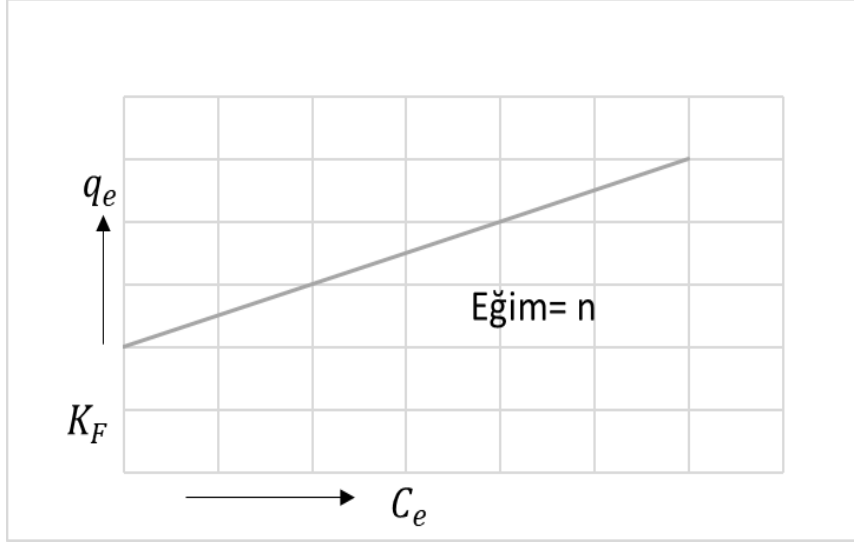
Eşitlik 1.5 düzenlenirse;

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.6)$$

K_F : Freundlich sabiti

n : Freundlich sabiti gibi bir sabittir ($n > 1$ olmalıdır).

Bu denklem doğrusal olduğunda, q_e 'ye karşı C_e değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.4), eğimden n sabiti, kayma değerinden ise Freundlich sabiti hesaplanabilmektedir.



Şekil 1.4. Freundlich denkleminin doğrusal grafiği

1.6.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon denklemi

Brunauer-Emmett-Teller, en çok gaz-katı sistemlerin dengesinde uygulanabilen BET izoterminin denklemdir (Al-Ghouti ve ark., 2020). Doğrusal BET denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$V = V_m \frac{c \times P}{(P_0 - P) \times \left[1 + \frac{(c-1) \times P}{P_0} \right]} \quad (1.7)$$

Denklem doğrusallaştırılırsa;

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{V_m C P_0} \quad (1.8)$$

elde edilir. P basıncında, T sıcaklığında deney şartlarında;

P_0 : gazın denge buhar basıncı (atm)

V: 0°C 'de 1 atm basınçta adsorbe edilmiş gazın hacmi

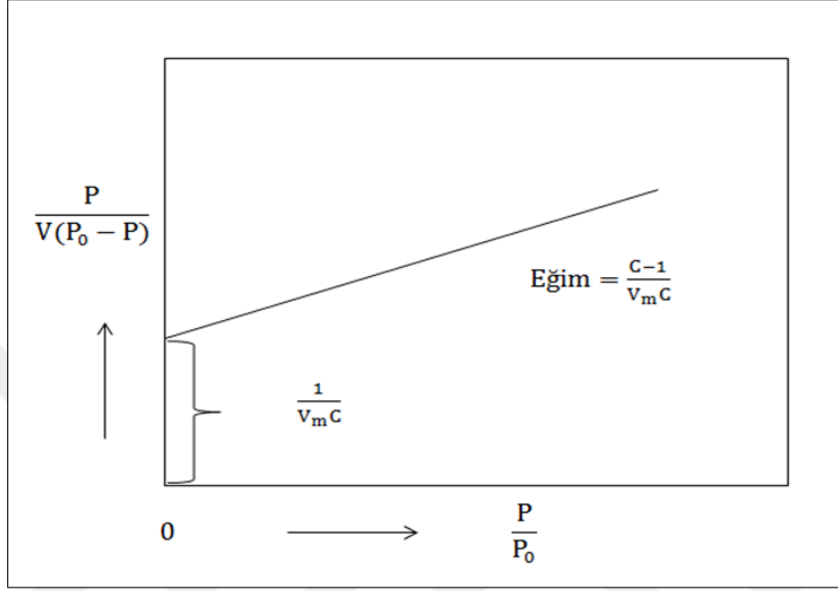
V_m : 1 gram adsorbanın 0°C ve 1 atm basınçta yüzeyini tek tabaka halinde örtmeye yetecek miktarda gazın hacmi olacaktır. Bu denklem $\frac{P}{P_0}$ 'a karşılık $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ 'e değerleri grafiğe

geçirildiğinde (Şekil 1.5), eğimden $\frac{(C-1)}{V_m C}$ 'e değerini, kayma değerinden ise $\frac{1}{V_m C}$ değeri

bulunmaktadır. BET modeli, Langmuir modelinin özel bir formu olarak kabul edilir. Langmuir modeline benzer varsayımlar BET modelinde de görülmektedir. Örneğin,

- Aynı adsorpsiyon enerjisi ikinci, üçüncü ve daha yüksek katmanlarda bulunur.

- Bu enerji, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimlerden doğrudan etkilenmeyen füzyon ısısına eşittir.
- İlk katman diğer katmanlardan farklı bir enerjiye sahiptir.
- Konsantrasyon doygunluk konsantrasyonuna ulaştığında, katman sayısı sonsuz olma eğilimindedir (Saadi ve ark., 2015).



Şekil 1.5. BET denkleminin doğrusal grafiği

1.6.3.4. Polonyi adsorpsiyon denklemi

Polonyi'ye göre; adsorpsiyonun gerçekleştiği bir ortamda adsorplanan fazın sıvı özelliğinde olduğu ileri sürülmüştür. Bu sıvının buhar basıncı ile aynı sıcaklıktaki yığın sıvının buhar basıncının birbirine eşit olduğu kabul edilmiştir. Polonyi adsorpsiyon denklemi,

$$\varepsilon = w^{\text{tr}} = \Delta G = RT \ln \left(\frac{p^0}{p} \right) \quad (1.9)$$

şeklinde ifade edilir. Burada; P basıncına sahip maddenin basıncı denge basıncına eşit olduğu zaman buhar fazından, basıncı P⁰ olan adsorplanmış faza bir mol aktarımı gerçekleşmektedir. Bu mol aktarımı sırasında serbest entalpi değişimine eşit olan maksimum işi anlatmak için polonyi adsorpsiyon denklemi kullanılmaktadır (Arslan, 2018).

1.6.3.5. Kiselev adsorpsiyon denklemi

Monomoleküler katman modeli olarak da bilinen Kiselev adsorpsiyon izoterminin denklemidir. Genellikle yüzey kaplaması işlemlerinde bu denklem kullanılmaktadır. Doğrusal şekli aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$\frac{1}{C_e(1-\theta)} = \frac{K_1}{\theta} + K_i K_n \quad (1.10)$$

$K_i K_n$ Kiselev denge sabiti olup, adsorbe edilen moleküller arasında kompleks oluşumuna ait bir denge sabitidir (Lmg^{-1}).

1.6.3.6. Temkin adsorpsiyon denklemi

Temkin ve Pyzhev tarafından 1940 yılında bulunan bu izoterm modelinde, adsorpsiyonun çok katmanlı olduğu varsayılmaktadır. Adsorban-adsorbat etkileşimlerinin adsorpsiyon işlemi üzerinde etkili olduğu kabul edilmektedir. Bu etkileşimler nedeniyle Temkin adsorpsiyon denkleminde göre, adsorpsiyon ısısı kaplama alanı ile doğru orantılı olarak azalmaktadır. Adsorpsiyon ısısı Freundlich denkleminde logaritmik olarak değişirken, Temkin izoterminde ise doğrusal olarak azalmaktadır. Temkin adsorpsiyon denklemi şu şekilde ifade edilmektedir (Rajahmundry ve ark., 2021);

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (1.11)$$

C_e ; dengedeki konsantrasyon (mg/L)

A_T ; denge bağlanma sabiti (Lmg^{-1})

b_T ; adsorpsiyon sabitinin Temkin ısısı

R; ideal gaz sabiti

T; sistemin sıcaklığıdır.

1.6.3.7. Redlich-Peterson adsorpsiyon denklemi

Redlich-Peterson izotermi üç parametrelili Langmuir ve Freundlich izotermelerini içeren hibrit bir izotermidir. Homojen ve heterojen adsorpsiyon sistemlerinde uygulanabilen geniş bir konsantrasyon aralığına sahiptir. Böylelikle Redlich-Peterson adsorpsiyon denkleminin paydası doğrusal olmakla birlikte üstel bir işleve de sahiptir (Foo ve Hameed, 2010). Redlich-Peterson matematiksel denklemi (Rajahmundry ve ark., 2021) şu şekilde ifade edilmektedir;

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + A_R C_e^g} \quad (1.12)$$

C_e ; adsorplanan maddenin denge sıvı faz konsantrasyonu (mg/L)

q_e ; dengede birim adsorban tarafından tutulan adsorbat miktarı (mg/g)

K_R, A_R ; Redlich-Peterson izoterm sabitleridir (L/g).

1.6.3.8. Dubinin- Radushkevich adsorpsiyon denklemi

Dubinin-Radushkevich izotermi başlangıçta subkritik buharların gözeneklere dolun mekanizmasını takiben mikrogözenekli katılara adsorpsiyonu tarif etmek için tasarlanmış ampirik bir modeldir. Heterojen bir yüzeyde Gauss enerji dağılımıyla adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için kullanılmaktadır. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli genellikle yüksek çözünür aktiviteleri ve ara konsantrasyon verilerini düzgün bir şekilde açıklamaktadır, ancak Henry yasasını kullanarak düşük basınçta tahmin yapamamaktadır. Genellikle metal iyonlarının fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu için uygulanmış olup, ortalama serbest enerji ile adsorbat molekülü başına enerjiyi (bir molekülü sorpsiyon konumundan sonsuzluğa çıkarmak için) hesaplamak için kullanılmaktadır. Adsorpsiyon denklemi şu şekilde ifade edilmektedir (Foo ve Hameed, 2010);

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \right] \quad (1.13)$$

B_{DR} ; izoterm sabiti olarak bilinmektedir. ε parametresi ile ilişkilendirilirse;

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (1.14)$$

1.6.4. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyon işlemine etki eden faktörler şunlardır (Rathi ve Kumar, 2021):

- Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Eğer adsorban ince ve daha gözenekli bir yapıda olursa birim kütle başına daha fazla adsorpsiyon miktarı vermektedir. Yani adsorban yüzeyi ne kadar gözenekli olursa, adsorpsiyon derecesi de o oranda artmaktadır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.
- Adsorbat çözünürlüğü; adsorpsiyon hızında ve adsorpsiyonun boyutunda önemli bir rol oynamaktadır. Adsorbat çözücü içinde tamamen çözünürse; çözücü ile yakınlığı daha yüksek olacaktır. Bu nedenle adsorpsiyon derecesi ile adsorbat çözünürlüğü ters orantılıdır. Yani çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak çözünen maddenin sıvı fazdaki çözünürlüğü ile çözünen maddenin adsorpsiyon hızı arasında ters bir ilişki vardır. Bu "Lendelius" kuralıdır. Çözünürlük arttıkça, çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir ve adsorpsiyon derecesi azalır. Bu nedenle hidrofob maddeler tercihli olarak adsorplanır.
- Kesikli adsorpsiyon işlemlerinde adsorbatın başlangıç konsantrasyonu düşük derişimlerde seçilmelidir. Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu yüksek olduğunda adsorpsiyon işleminin süresi gittikçe artacaktır. Bununla birlikte başlangıç adsorbat konsantrasyonu, adsorpsiyon hızı ve adsorplama kapasitesini de etkileyen bir parametredir.

Adsorpsiyon işlemi ilerledikçe adsorban yüzeyine tutunan madde miktarının artmasıyla birlikte çözücü ortamındaki molekül sayısı giderek azalmaktadır. Bu yüzden adsorpsiyon hızına ve adsorplama kapasitesine bağlı olarak adsorpsiyon işlemi kontrol edilebilmektedir.

- Bir çözeltinin pH'ı adsorpsiyon derecesini önemli ölçüde etkilemektedir. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Çözeltide H⁺ ve OH⁻ iyonları çok kolay adsorplanır. Bundan dolayı adsorbanın adsorplama kapasitesi azalır ve adsorpsiyonun süresi uzar. Adsorpsiyon süresinin uzaması, adsorpsiyon dengesinde ve reaksiyon kinetiğinde de kaymaya neden olmaktadır. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.
- Sıcaklık adsorpsiyon işlemini etkileyen bir başka önemli parametredir, çünkü genellikle adsorpsiyon ekzotermik bir süreçtir, bu nedenle sıcaklığın arttırılması adsorpsiyon derecesini azaltmaktadır. Ya da başka bir ifadeyle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla genel olarak, sıcaklık, adsorpsiyonun boyutu ile ters orantılıdır. Sıcaklık yükseldikçe, çözünen maddenin çözünürlüğü orantılı olarak artar, bu nedenle adsorbatın yüksek çözünürlüğü adsorpsiyon işlemini engeller. Bununla birlikte sıcaklık sadece adsorpsiyonu değil, desorpsiyon adımını ve dolayısıyla adsorpsiyon denge tersinirliğini de etkilemektedir.
- Adsorbatın basıncı artarsa adsorpsiyon değişmektedir. Düşük basınçlarda adsorpsiyon artarken, yüksek basınçta adsorpsiyon sınırlayıcı bir değere ulaşmaktadır.
- İyonlaşma arttıkça adsorpsiyon azalır. Yüklü türler için adsorpsiyon minimum, nötral olanlar için maksimumdur.

1.6.5. Adsorpsiyonun termodinamiği

Gibbs serbest enerji ile entalpi ve entropideki değişiklikler adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için kullanılmaktadır. Bu termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler (Eşitlik 1.15-1.16) yardımıyla hesaplanır (Titchou ve ark., 2021).

$$\ln(\rho K_c) = \frac{\Delta S^0}{R} + \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (1.15)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(\rho K_c) \quad (1.16)$$

ΔG^0 : Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi (J/mol ×K)

T: K cinsinden sıcaklık

R: Gaz sabiti (8,314 J /mol K)

K_c : Denge sabiti (L/g)

ρ : Çözelti yoğunluğu (g/L)

ΔH° ve ΔS° değerleri, doğrusal regresyon analizi kullanılarak, $\ln K_c$ değerlerinin $1/T$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun (Van't Hoff grafiği) eğimi ve kesişim noktasından hesaplanır.

- $\Delta H^\circ < 0$ ise adsorpsiyon işlemi ekzotermik bir olaydır.
- $\Delta H^\circ > 0$ ise adsorpsiyon işlemi endotermik bir olaydır.
- $\Delta G^\circ < 0$ ise adsorpsiyon işlemi kendiliğinden gerçekleşmektedir.
- $\Delta S^\circ > 0$ ise adsorban ile çözelti ara yüzeyinde etkileşimin fazla olduğunu göstermektedir (Yıldız, 2020). Ayrıca adsorbat ve adsorbanda bazı yapısal değişikliklerle birlikte, katı/çözelti ara yüzeyinde artan rastgelelik olduğunu ifade etmektedir.

1.6.6. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon işleminde kullanılacak adsorbanın, hızlı adsorplayan bir maddeden seçilmesi oldukça önemlidir. Kinetik çalışma, adsorpsiyon hız sabitini belirleyen adsorpsiyon dinamiklerini incelemektedir (Titchou ve ark., 2021). Kinetik çalışmalar, belirli bir adsorban dozajında, sıcaklıkta, adsorbat konsantrasyonunda ve pH'ta adsorpsiyon hızını etkileyen ve dolayısıyla makul bir süre içinde dengeye ulaşmaya yardımcı olan deneysel koşulların dikkatli bir şekilde izlenmesi ile gerçekleştirilir (Rathi ve Kumar, 2021).

Literatürde sıvı fazdan adsorpsiyon işlemini tanımlamak için yaygın olarak kullanılan 2 tane kinetik model vardır. Bunlar yalancı birinci derece kinetik modeli ve yalancı ikinci derece kinetik modelidir. Bu modellerin dışında Boyd, Avrami, Elovich, Weber-Morris ve parçacık içi difüzyon modelleri de vardır.

1.6.6.1. Yalancı birinci derece kinetik modeli

Lagergren tarafından önerilen bu modele göre katı-sıvı sistemlerde adsorpsiyon mekanizmasını birinci dereceden ölçeğe göre tanımlamak için Eşitlik 1.17' de verilen yalancı birinci derece kinetik model denklemini kullanılmaktadır (Rathi ve Kumar, 2021).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{ads}}{2,303} t \quad (1.17)$$

q_e ; dengede birim adsorban kütlesi başına adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t ; herhangi bir zamanda birim adsorban kütlesi başına adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

k_{ads} ise yalancı birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1}) dir.

$\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından k_{ads} ve q_e değerleri hesaplanabilmektedir.

1.6.6.2. Yalancı ikinci derece kinetik modeli

Ho ve McKay tarafından önerilen yalancı ikinci derece kinetik modeli, genellikle kimyasal adsorpsiyonun tanımlanmasında kullanılmakta olup, bu koşulda adsorpsiyon mekanizması için en iyi korelasyonu sağlamaktadır (Agbovi ve Wilson, 2021). Yalancı ikinci derece kinetik modelinde denge adsorpsiyon kapasitesinin model denkleminde hesaplanabilmesi bu modeli yalancı birinci derece kinetik modelden ayırmaktadır (Sahoo ve Prelot, 2020). Yalancı ikinci dereceden model şu şekilde ifade edilebilir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.18)$$

Burada, k_2 ikinci derece sorpsiyon hızı sabitidir.

1.6.6.3. Boyd modeli

Boyd; film difüzyonun adsorpsiyon hızını kontrol eden basamak olup olmadığını anlamak için tek dirençli bir model geliştirmiştir. Bu model adsorbanı çevreleyen sınır tabakasının difüzyon üzerinde daha büyük bir etkisi olduğunu varsaymaktadır. Hızı kontrol eden basamağın tespit edilmesi için Eşitlik 1.19 uygulanmaktadır (Kajjumba ve ark., 2018).

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2} \right) \exp(-n^2 B_t) \quad (1.19)$$

1.6.6.4. Avrami modeli

Avrami modeli, adsorpsiyon işleminde sıcaklık ve temas süresinin değişmesiyle adsorpsiyon oranında meydana gelen değişimi tanımlamak için kullanılmaktadır. Adsorpsiyon hızı çok yavaş olduğunda ve birden fazla adsorpsiyon mekanizması söz konusu olduğunda prosesi tanımlamak oldukça zor olmaktadır. Bu durumda avrami modeli kullanılmaktadır. Avrami modeli şu şekilde ifade edilmektedir (Ahmad ve ark., 2020);

$$q_t = q_e \{1 - \exp[-(k_{AV} t)^{n_{AV}}]\} \quad (1.20)$$

k_{AV} ; modele ait kinetik hız sabiti olup, n ; adsorpsiyon mekanizmasının değişimi ile ilgili sabittir.

1.6.6.5. Partikül içi difüzyon modeli

Adsorpsiyon işlemi sırasında hızı belirleyen adımı incelemek için parçacık içi difüzyon modeli kullanılmaktadır. Parçacık içi difüzyon modeli şu şekilde ifade edilmektedir (Kajjumba ve ark., 2018);

$$q_t = K_p \sqrt{t} + C \quad (1.21)$$

q_t ; t zamanında birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_p ; parçacık içi difüzyon hız sabiti

C; sınır katman kalınlığıdır.

C değerinin sıfır kabul edildiği durumlarda q_t değerinin zamanın kareköküne karşı grafiğe geçirilmesiyle, adsorpsiyon işleminde parçacık içi difüzyon olup olmadığı belirlenebilmektedir (Erkurt ve Balcı, 2015).

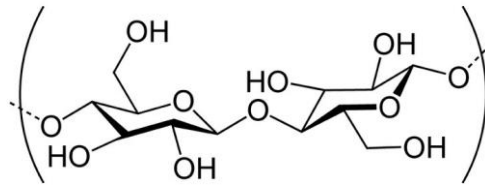
1.7. Atık Su Arıtımında Biyokömür ile Adsorpsiyon

ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) su arıtımında aktif karbon başta olmak üzere karbon esaslı malzemeler kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine, teknolojik olarak uygulanabilir en iyi yöntemlerden biri olarak atıfta bulunmuştur. Karbon esaslı malzemelerden biri olan biyokömür, biyokütle olarak adlandırılan çeşitli organik kökenli öncüllerin kontrollü pirolitik ayrışması ile hazırlanmaktadır. Karbon açısından zengin pek çok malzeme öncül olarak kullanılabilen olup, özellikle tarımsal atıklar ve organik atıklar (evsel atıklar, ormansal atıklar, tarımsal atıklar ve hayvansal atıklar) gibi maddeler biyokömür üretiminde daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Waqas ve ark., 2020).

1.7.1. Biyokütle ve ana bileşenleri

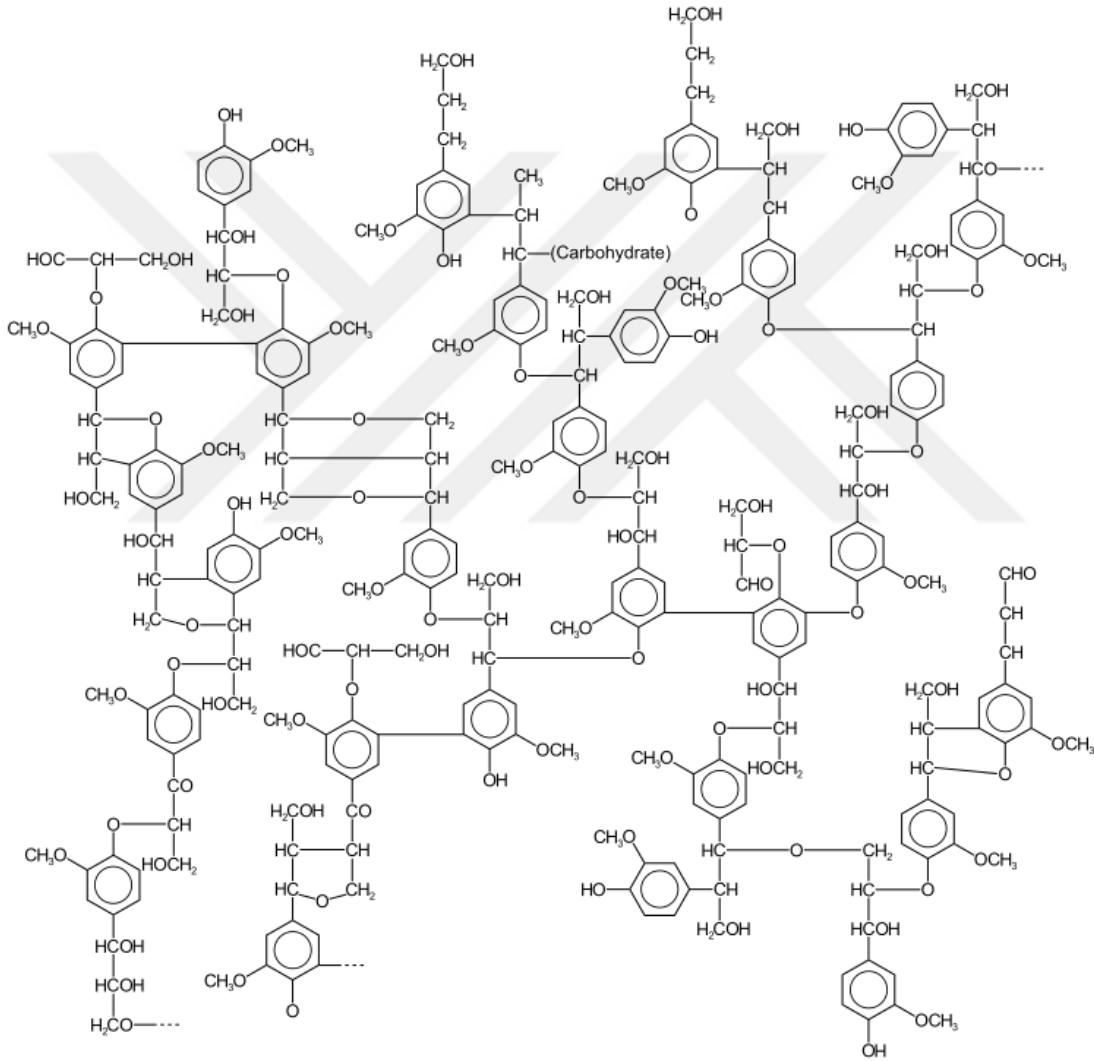
Biyokütle, ekolojik sistemde bulunan bitki ve hayvan organizmalarının toplam kütlesidir. Karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeren tüm bitkisel veya hayvansal doğal maddelerin ortak adıdır. Biyokütle, jeolojik oluşumları oluşturan maddeler (gaz, petrol ve kömür gibi) haricinde biyolojik kaynaklı tüm malzemeler olarak da tanımlanabilir. Yenilenebilir bir kaynak olan bitkisel biyokütlenin ana bileşenleri; selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif maddelerdir (Bushra ve Remya, 2020).

Selüloz; yapısında karbon, hidrojen ve oksijen atomları bulunan, suda çözünmeyen ve nispeten enzimatik bozunmaya karşı dirençli bir bileşiktir. Biyokütlenin lifli yapısından sorumlu olan bu bileşik, bitkilerin hücre duvarlarında bulunur. Genel formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan bir polisakkarittir (Meneses ve ark., 2020). Lignoselülozik materyalin ana bileşeni olan ve kağıt endüstrisi başta olmak üzere pek çok farklı alanda kullanılan selülozun kimyasal yapısı Şekil 1.6' da verilmektedir.



Şekil 1.6. Selülozun kimyasal yapısı

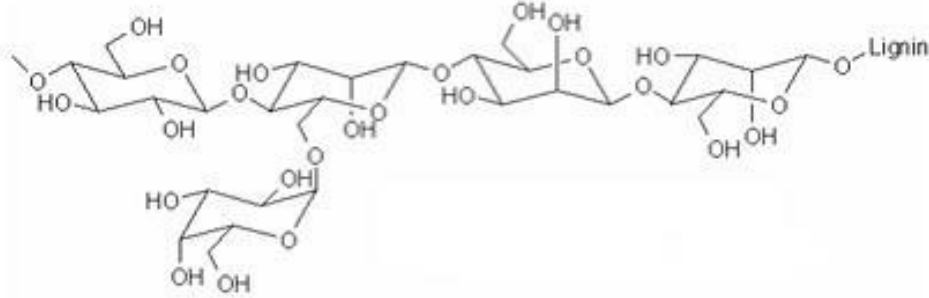
Lignin; bitki organiklerinin üç ana bileşeninden biridir. Bitki hücre duvarının sabit iskeletini oluşturan amorf yapıda bir heteropolimerdir. Uzun karbon zincirleri yerine aromatik birimlere sahiptir. Lignin, farklı türlere sahip bir bileşik olduğu için kimyasal yapısı bitki türüne ve ekstraksiyon yöntemine göre değişmektedir. Kimyasal yapısının karmaşıklığından dolayı, moleküler ağırlık önemli bir parametredir. Moleküler ağırlığının 1000 ile 20.000 g/mol arasında değiştiği düşünülmektedir. Farklı türlere sahip olmasından kaynaklı moleküler ağırlığı da değişkenlik göstermektedir. Bu durum ligninin ekstraksiyon sürecini uzatmaktadır. Gıda ve yapıştırıcı endüstrisi başta olmak üzere pek çok farklı alanda kullanılan ligninin kimyasal yapısı Şekil 1.7' de verilmektedir.



Şekil 1.7. Ligninin kimyasal yapısı

Hemiselüloz; bitki hücrelerinin çeperlerinde bulunan heterojen polimerdir. Yapısında ksiloz, arabinoz, mannoz, glikoz ve galaktoz şeker molekülleri bulunmaktadır. Bu moleküllerin yapısında bulunma oranları farklı bitki türlerinde farklılık göstermektedir. Dolayısıyla hemiselüloz, selüloza kıyasla daha düşük bir polimerizasyon derecesine sahip olan ksiloz ve

glukoz dışındaki heksoz şekerler gibi karmaşık bir pentoz polimeridir. Lignoselülozik materyallerde bulunur, selülozu hidrojen bağları ile birleştirir ve lignin ile kovalent bağlar oluşturarak bitki hücre duvarlarının sertliğini artırır. Şekil 1.8' de hemiselülozun kimyasal yapısı verilmektedir.



Şekil 1.8. Hemiselülozun kimyasal yapısı

Biyokütlerdeki selüloz ve lignin içeriği, gerek biyokömürün gerekse piroliz yan ürünlerinin doğasını etkileyen ve bu ürünlerin özelliklerini değerlendirmek için kullanılabilen temel faktörlerden biridir. Yapılan çalışmalar, hem lignin hem de selülozun piroliz sırasında biyokömür verimini artırdığını ortaya koymuştur. Özellikle yüksek lignin içeriğine sahip biyokütlenin pirolizi, nispeten zayıf bağların parçalanması ve bunun sonucunda katı yapının oluşması nedeniyle daha düşük lignin içeriğine sahip olana kıyasla daha yüksek biyokömür verimi ile sonuçlanmıştır (Bushra ve Remya, 2020).

1.7.2. Biyokütle olarak kullanılan atıklar

Biyokütlenin doğal kaynakları arasında tarımsal atıklar, ormansal atıklar, kanalizasyon atıkları, evsel atıklar, endüstriyel atıklar, hayvansal atıklar olmak üzere farklı kaynaklar bulunmaktadır. Ancak genel itibarıyla biyokütle kaynaklarını dört başlık altında incelemek mümkündür. Bunlar;

- Odunsu ve otsu bitkilerden oluşan odun endüstrisi artıkları ile ormansal artıklar,
- Tarım alanlarında üretilen yağlı tohum bitkileri, şekerli bitkiler ve nişastalı bitkilerin artıkları ile hayvansal atıklar,
- Deniz ve göllerde bulunan ve yüksek nem içeriğine ve büyüme hızına sahip olan deniz otları, yosunlar, saz bitkileri ve bazı mikroorganizmalar,
- Gıda ve endüstriyel amaçlar için kullanılan endüstriyel kaynaklı hammadde atıkları ve kentsel atıklardır.

Biyokütle kaynakları klasik ve modern olarak da sınıflandırılabilir. Klasik biyokütle kaynakları, ormanlardan elde edilen odun, yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan artıklarından (sap, saman, tezek vb.) oluşmaktadır. Modern biyokütle kaynakları ise enerji

ormancılığı, ağaç ve orman endüstrisi atıkları, hayvansal atıklar ve kentsel atıklardan oluşmaktadır. Modern biyokütle kaynakları, bitkisel, hayvansal ve şehir ve endüstri kaynaklı biyokütle olarak ele alınabilmektedir.

Bu kaynaklar arasında önemli bir paya sahip olan tarımsal atıklar, ülkemizde bol miktarda açığa çıkan biyokütle türünün başında gelmektedir. Bitkisel kökenli bu tarımsal atıklar fındık, ceviz, ayçiçeği, arpa, buğday, yulaf, çavdar, mısır, çeltik, soya, patates gibi bitkilerin kök, sap, kabuk, yaprak veya çekirdek gibi kısımlarından oluşmaktadır (Ayan, 2011). Tablo 1.6'da bazı bitkisel kökenli tarımsal ve endüstriyel atıkların kimyasal bileşimleri gösterilmektedir.

Tablo 1.6. Bazı tarımsal ve endüstriyel atıkların kimyasal bileşimi (Meneses ve ark., 2020)

Atıklar	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Çeltik samanı	41,0-57,0	8,0-19,0	33
Çeltik kabuğu	25-35	18-21	26-31
Buğday sapı	34	27,6	18
Mısır koçanı	42,4	29,6	21,7
Şekerpancarı küspesi	26	28	4,5
Şekerkamışı küspesi	33,6	29	18,5
Soya sapı	38	16	16
Talaş	47,5	22,5	30
Pamuk sapı	42	12	15
Portakal kabuğu	9,20	10,5	-
Arpa samanı	32,5	25,7	23

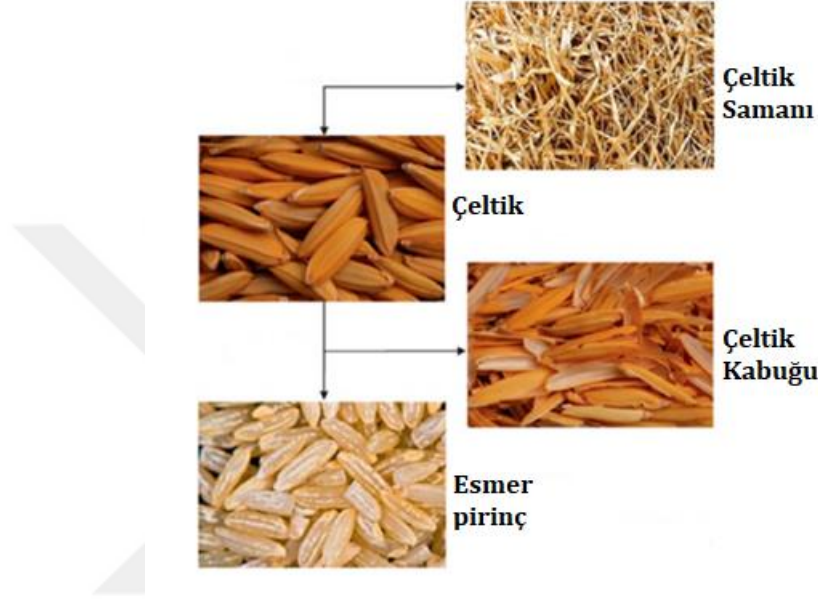
Karbon esaslı adsorbanların üretiminde hammadde olarak biyokütlenin tercih edilmesinin nedenleri şunlardır (Meneses ve ark., 2020):

- Ucuz ve yenilenebilir olması,
- Bol miktarda ve yaygın olarak temin edilebilmesi,
- Kolaylıkla depolanması,
- Düşük kül ve kükürt içeriğine sahip olması,
- Karbon bakımından zengin olması,
- Termal bozunma ürünlerinin yüksek kalitede olması ve çevresel problemlerin giderilmesinde değerlendirilebilmesidir.

1.7.2.1. Biyokütle olarak çeltik (pirinç) kabuğu

Çeltik kabuğu, pirincin endüstriyel üretiminde açığa çıkan yan (atık) üründür. Çeltik, tarladan toplandıktan sonra belirli işlemlerden geçmektedir. İlk olarak çeltik, kabuğundan ayrılmakta

ve esmer çeltik halini almaktadır (Şekil 1.9). Daha sonra diğer çeltik çeşitlerini elde edebilmek için esmer çeltik ilave işlemlerden geçirilmektedir (Moraes ve ark., 2014). Çeltik tanesinin 2 tane kabuğu bulunmaktadır. İlk kabuk çeltik tanesinin etrafını saran ince zar şeklinde olup, bu kabuğa kepek denilmektedir. İkinci kabuk ise en dıştaki kabuktur. Çeltik tarladan alındıktan sonra fabrikaya getirildiğinde ilk olarak bu kabuk işlem yaparak çeltikten ayrılmaya çalışılmaktadır. Bu kabuğa kavuz veya kapçık da denilmektedir. İçteki kabuğa göre daha sert bir yapısı olmasıyla beraber bileşiminde silis ve karbon içermektedir (Yıldız ve ark., 2007).



Şekil 1.9. Çeltiğin endüstriyel olarak işlenmesi sırasında oluşan ana ürün ve yan ürün

Çeltik kabuğu biyokütlesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri coğrafi konuma, yetiştirildiği bölgenin iklimine ve toprak yapısına bağlı olarak değişmektedir. Özellikle yetiştirilme koşulları ve coğrafi konuma bağlı olarak yapısında farklı oranlarda, nem (%4,5-10,8), uçucu madde (%70,2-78,5), kül (%3,4-17) ve sabit karbon (%3,4-19,8) bulunmaktadır. Özellikle yüksek uçucu madde ve düşük kül içeriği çeltik kabuğunun termal olarak ayrışmasını desteklemektedir. Bununla birlikte yapıda az miktarda azot, kükürt ve klorür içeriği de bulunmaktadır. Kül içeriğinin çoğu silikadan oluşmaktadır. Silikanın dışında, potasyum oksit, magnezyum oksit, kireç, alüminyum oksit, mangan oksit ve demir oksit gibi alkali ve alkali toprak oksitlerden oluşan çeşitli bileşenler de bulunmaktadır (Steven ve ark., 2021). Çeltik kabuğunun organik kısmının %56-75'i selüloz ve hemiselülozdan oluşmaktadır. Dolayısıyla yüksek karbon içeriği (%35,2-44,7) yüksek verimle biyokömür üretimini de desteklemektedir.

Çeltik (pirinç) dünyada en çok tüketilen gıda maddelerinden biri olduğu için en çok üretilen gıda maddesi olarak da bilinmektedir. Dünyada 160,5 milyon hektar alanda çeltik tarımının yapıldığı ve 495,9 milyon ton çeltik üretildiği tahmin edilmektedir. En çok asya ülkelerinde üretilen çeltiğin, 2019 yılının sonlarında COVID-19 salgınının başlaması ile birlikte küresel

ölçekte ticaret hacminde azalmalar yaşanmıştır. Türkiyede ise yıllık ortalama 564 bin ton çeltik üretilmektedir. 2019 ve 2020 yılları arasında yapılan araştırmalarda yıllık kişi başına 9,4 kg çeltik tüketimi ile toplam tüketim 774 bin tonu aşmaktadır. 2021 yılında Türkiye çeltik ithalatı yaklaşık 387 bin ton olarak gerçekleşmiş; ihracat miktarı ise 203 bin tona yaklaşmıştır. Ülke içerisinde üretim ve tüketim rakamları her geçen yıl önceki yıllara göre artış göstermektedir (Yazıcı, 2020).

Çeltik kabuğu olarak bilinen kavuzun özellikle tavuk veya hayvan çiftlikleri gibi alanlarda kullanıldığı bilinmektedir. Ancak bu tarımsal atığın katma değeri yüksek bir ürüne dönüştürülmesi ekonomik açıdan büyük önem arz etmektedir. Bu kapsamda çeltik kabuğunun karbonizasyonu ile biyokömür üretimi oldukça değerlidir.

Ülkemizde kolaylıkla temin edilebilen çeltik kabuğu veya çeltik samanının hammadde olarak kullanılarak, termokimyasal veya biyokimyasal yöntemlerden biriyle değerli ürünlere dönüştürülmesi mümkün olabilmektedir.

- Temokimyasal yöntem, biyokütlenin karbonizasyon, piroliz veya gazlaştırma gibi süreçlerden geçirilerek biyokömür elde edilen yöntemdir.
- Biyokimyasal yöntem ise, biyokütlenin mikrobiyal veya enzimatik reaksiyonlardan geçerek gaz veya sıvı yakıtlara dönüştürülmesidir (Chieng ve ark., 2020).

1.7.3. Biyokütle dönüşüm süreçleri

1.7.3.1. Fiziksel prosesler

Fiziksel prosesler; kurutma, öğütme, pelletleme-biriktirme işlemlerinden oluşmaktadır (Akgül, 2017).

- Kurutma işlemi; en basit tanımıyla biyokütlenin yapısından suyun uzaklaştırılması işlemidir. En ucuz ve geleneksel kurutma yöntemi, açık havada (güneşte) kurutmadır. Sıcak hava ile kurutma ve vakumla kurutma gibi kurutma işlemleri de uygulanabilir. Mikrodalga, rotari kurutma gibi gelişmiş teknolojileri kullanarak yapılan kurutma işlemleri de vardır. Kurutmanın en önemli amacı, biyokütlenin bozulmadan uzun süre depolanabilmesidir.
- Öğütme işlemi; biyokütlenin parçacık boyutunu küçültme işlemidir. Kuru biyokütlenin parçacık büyüklüğü, kullanıldığı proses öncesi miller, bıçaklar, bilyeler gibi çeşitli öğütme teknikleri kullanılarak istenilen büyüklüğe ayarlanır.
- Pelletleme-biriktirme işlemi; en basit tanımıyla küçük tanecikler haline getirilmiş biyokütlenin basınç altında biçimlendirilmesi işlemidir. Pellet, atıkların kurutulup, öğütülerek talaş haline getirildikten sonra yüksek basınçla sıkıştırılmasıyla çapı 6-10 mm boyutlarında oluşturulan maddedir. Briket ise 5-20 cm arasında değişen boyutlarda üretilir. Özellikle tarım ve orman artıklarının homojen olmamaları ve çok fazla hacim kaplamaları nedeniyle direkt yakıt olarak kullanılmaları oldukça zordur. Bu problem, bu tür biyokütlenin kompakt ve

düzenli bir şekilde yoğunluğunun arttırılmasıyla yani pellet veya biriket haline getirilmesiyle çözülebilir. Bunun için kullanılan teknolojiler, bir piston veya vida yardımıyla basınç uygulanarak biyokütlenin istenilen şekil ve büyüklüklerde kesilmesine dayanır. Pelletler genellikle kimyasal bağlayıcı maddeler eklenmeden yüksek basınçla oluşturulurlar. Biyokütlenin içerisindeki doğal moleküller bağlayıcı görevi de görmektedir. Pellet veya biriket haline getirilmiş biyokütlenin yakılarak enerjisinden faydalanılabilir. Örneğin, odun briketi aynı ağırlıktaki yakacak oduna göre daha fazla ısı verir, daha temizdir ve daha uzun süre yanar. Bu nedenle biriketleme yoluyla elde edilen biyobriketler depolamada ve taşımada büyük kolaylık sağlar ve yakıt olarak da kullanılabilir (Ayan, 2011).

Biyokütlenin pellet veya biriket haline getirilmesinin yararları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Odunsu ya da tarımsal artıkların ileri termokimyasal dönüşümler için kullanımının sağlanması,
- Depolama alanının azaltılması,
- İşleme biçiminin ve taşımının kolaylaştırılması ve masrafların azaltılması,
- Enerji yoğunluğu / hacim oranının artırılması,
- Fermantasyon nedeniyle oluşan madde kaybının ortadan kaldırılması.

1.7.3.2. Biyolojik ve kimyasal prosesler

Biyolojik ve kimyasal prosesler, biyokütlenin yapısındaki lignin ve hemiselülozun dönüşümü ile biyogaz, bioetanol ve biyodizel üretiminde kullanılan, düşük maliyetli yöntemlerdir. Biyokütlenin türüne göre çeşitli bakteriler ya da mineral asit, sülfürik asit ve hidroklorik asit gibi çeşitli kimyasallar kullanılarak, lignoselülozik bileşenlerin parçalanması gerçekleşir. Farklı kimyasal reaktif konsantrasyonunda, farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleşen dönüşüm reaksiyonları ile değerli ürünler açığa çıkar (Meneses ve ark., 2020; Akgül, 2017).

1.7.3.2.1. Biyogaz

Doğal olarak oluşmuş bataklıklarda milyonlarca yıldır mikroorganizmalar, oksijensiz veya sınırlı oksijenli ortamda kendi metabolik faaliyetleri için organik ve inorganik maddeler kullanarak metan, karbondioksit ve eser miktarda hidrojen, azot ve hidrojen sülfür içeren bir gaz karışımı oluştururlar. Bu gaz, bataklık gazı, gübre gazı veya biyogaz gibi isimlerle anılmaktadır. Bu proses, insanoğlunun çok sonra dikkatini çekmiş ve bunun üzerine biyogaz üretim teknolojileri gelişmiştir. Biyogaz oluşumunda yaş biyokütle, mikrobiyolojik bakteri faaliyetleri ile parçalanır, oksijensiz ortamda biyokimyasal fermantasyon gerçekleşir.

Biyogaz üretimi sırasında gerçekleşen aşamalar aşağıda sıralanmıştır:

1. Sıvılaştırma aşaması (asitogen veya hidroliz): Yaş biyokütlede bulunan lipitler, proteinler, karbonhidratlar; suda çözünen şeker, yağ asidi, amino asit, gliserin, alkol, karbonhidrat monomerleri gibi moleküllere parçalanır.
2. Asetojen aşaması: İkinci aşamada; alkoller, uzun yağ asitleri ve asetatlar gibi bileşiklerin oluştuğu fermantasyon başlar. Bakteriler, sıvılaştırma aşamasının ürünleriyle beslenerek uçucu yağ asitleri, sirke asidi, hidrojen ve karbondioksit oluştururlar.
3. Üçüncü ve son aşama, metanojenesis aşamasıdır ve çoğunluğu metan ve karbondioksitten oluşan gaz ürünler oluşur.

1 m³ lük biyogazın ortalama hacimsel bileşimi, %54-80 CH₄, %20-45 CO₂, %0-1 N₂, %1-10 H₂, %0,1 CO, %0,1 O₂ ve eser miktar H₂S şeklindedir. Elde edilen biyogaz; gaz motoru ve jeneratör yardımıyla ısı ve elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Ancak, kullanıma sunulmadan önce korozif etkisi olan ve motor için uygun olmayan H₂S, CO, CO₂ gibi gazlardan arındırılmalıdır. Biyogaz teknolojisi ile üretilen metan gazı yandığı zaman geleneksel fuel yakıtlara göre çok daha az miktarda CO₂ emisyonu yapar, dolayısıyla çevreye dost bir yakıttır. Ayrıca, biyokütlenin çürümeye terk edilmesi sırasında oluşacak metan gazının, CO₂' ye göre kat kat fazla olan sera gazı etkisi de ortadan kaldırılmış olur. Biyogaz teknolojisi; tarım atıkları, kanalizasyon atıkları, hayvan gübreleri, evsel biyolojik atıklar ve küspe gibi nem içeriği yüksek atıklar için daha uygundur. Hidrojen üreten bakteriler kullanılarak, biyogaz üretim yöntemleri ile çok önemli bir enerji kaynağı olan hidrojen de üretilebilir.

1.7.3.2.2. Biyoetanol

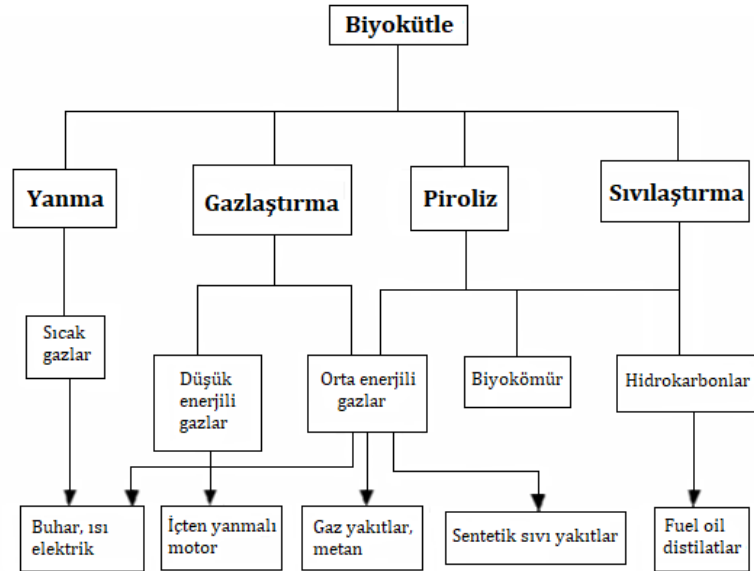
Biyokütle içerisinde yüksek oranda şeker bulunuyorsa bu çeşit biyokütle, enerji kaynağı olan alkol üretimi için kullanılabilir. Oksijensiz ortamda fermantasyon yoluyla alkol üretimi yapılır. Biyoetanol üretimi için yapısında karmaşık karbonhidrat polimerleri içeren biyokütle de kullanılabilir. Lignoselülozik veya odunsu biyokütle; selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi polimer karbonhidratlarınca zengindir. Selüloz, glikoz birimlerinden oluşan bir polimerdir. Bu maddeler hidrolize olduklarında basit şekerleri oluştururlar ve daha sonra fermente olduklarında etanol üretirler. Selülozik maddelerin yapılarında içerdikleri hidrojen bağları nedeniyle basit şekerlere dönüşümleri biraz zordur. Ancak, sakkarifikasyon denilen işlem uygulanarak su ve asit varlığında hidroliz gerçekleştirilir. Hemiselüloz; farklı şeker birimlerinden oluşmuş dallanmış bir yapıya sahiptir ve hidrolizi selüloza göre daha kolaydır. Lignin ise alkol gruplarını da içeren çok daha karmaşık bir yapıya sahip olduğundan fermantasyonu oldukça zordur. Biyokütlenin çeşidine göre içerdiği selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarları da çeşitlilik gösterir. Sonuç olarak hemiselüloz ve basit şeker içeriği yüksek olan biyokütleden etanol üretim verimi yüksektir. Biyokütle içerisinde basit şeker oranı ne kadar yüksek ise etanol üretimi için gereken teknoloji de o kadar basittir. Fermantasyon sırasında "Clostridium beijerinckii" gibi bakteriler kullanılarak farklı alkoller de üretilmiştir.

1.7.3.2.3. Biyodizel

Bitkisel ve hatta hayvansal yağlar biyodizel olarak kullanılmaktadır. Yağlar, yağ asitlerinin gliserin ile oluşturduğu esterlerdir, trigliseritlerdir. Trigliseritlerin hidrolizinden elde edilen doymuş ya da doymamış yağ asitleri, metanol veya etanol ile transesterifikasyon işlemine tabi tutulur. Oluşturulan yağ asidi metil-etil esterleri doymuş ya da doymamış hidrokarbon zinciri içerir. İşte bu hidrokarbon zinciri, kimyasal enerjinin çoğunu depolar. Bu amaçla kullanılan yağlar; ayçiçeği yağı, soya yağı, hurma yağı, fındık yağı, kanola yağı, hayvansal yağlar gibi yağlardır. Atık mutfak yağlarının biyodizel olarak değerlendirilmesi mümkündür. Hatta yosunlar dahi biyodizel için kullanılmaktadır. Transesterifikasyon ile yağlar, mevcut araç motorları ve yakıt sistemleri için uygun yakıt durumuna getirilir. Biyodizel, kendi başına yakıt olarak kullanılabilir gibi geleneksel olarak kullanılan dizel yakıtlarla beraber de kullanılarak enerji üretilebilir.

1.7.3.3. Termokimyasal prosesler

Termokimyasal dönüşüm süreçleri biyokütlenin katı, sıvı ve gaz halindeki ürünlere dönüşmesini sağlamaktadır. Aynı zamanda depolaması ve taşınması kolay yakıtlar elde edilmektedir. Dönüşüm sürecinde elde edilen maddeler ısı değeri yüksek maddelere dönüşmektedir. Elde edilen maddeler biyokömür, biyogaz veya sentez gazlarıdır (Sri Shalini ve ark., 2020). Termokimyasal yöntemler; yakma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma olmak üzere dört ana işlemde oluşmaktadır (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. Termokimyasal proseslerin şematik gösterimi (Ayan, 2011)

1.7.4. Piroliz

Piroliz, biyokütlenin termal bozunması işlemidir. Bu işlem 350-550 °C'de başlar, 700-800 °C'ye kadar devam eder (Bushra ve Remya, 2020). 700 °C'nin altında nem, sabit karbon ve uçucu

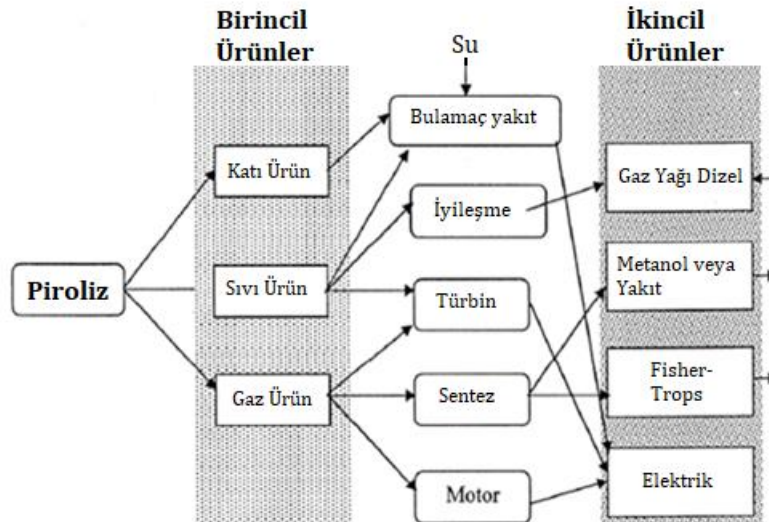
maddeler ayrılmaktadır. Piroliz işlemi sırasında biyoyağ (biyokütle piroliz sıvısı) ve gaz ürün açığa çıkmaktadır. İşlem sonunda ayrıca katı karbonlu kömür (biyokömür) oluşmaktadır. Oluşan biyokömür yakıt olarak kullanılabilirdiği gibi, adsorpsiyon işleminde adsorban olarak da kullanılabilir. Bunların dışında başka alanlarda da kullanımı söz konusudur (Meneses ve ark., 2020). Pirolizde elde edilen katı, sıvı ya da gaz ürünlerden hangisinin veriminin en fazla olacağı, biyokütlenin çeşidine, süreç parametrelerine ve reaktör tipine bağlıdır. Yakma proseslerinden farklı olarak pirolizde gereken enerji dışarıdan karşılanır.

Biyokütlenin nem içeriğini azaltmak için hammadde piroliz işleminden önce ön işleme tabi tutulmaktadır. Ancak çeltik kabuğunun düşük nem oranı olduğu için ön işleme tabi tutulmadan da direk piroliz işlemine alınabilmektedir (Bushra ve Remya; 2020). İşlem sırasında, biyokütlenin inert bir atmosferde ısı kararlılık sınırının üzerinde ısıtılması sayesinde daha kararlı yan ürünler elde edilir. Ayrıca, işlemde üretilen uçucular, biyoyağı elde etmek için yoğunlaştırılabilir.

Piroliz iki aşamada gerçekleşir;

- Birinci aşamada biyokütle gazdan arındırılır ve yapısındaki lignoselülozik bileşenler ayrışır. Lignin, selüloz ve hemiselüloz gibi bileşenlerin bozunması ile karbonil, karboksil ve hidroksil grupları açığa çıkar.
- İkinci aşamada ise daha büyük moleküllerin (ağır bileşenin) ayrışması sağlanmaktadır. Bu noktada yoğunlaşmayan gazlar, biyoyağ ve biyokömür oluşmaktadır. İşlemin ikinci aşaması, bir katalizör kullanılarak ısıtma oranının iyileştirilmesi ile hızlandırılabilir.

Piroliz sonucu oluşan ürünler şekil 1.11’de gösterilmektedir.



Şekil 1.11. Piroliz sonucu elde edilen birincil ve ikincil ürünler (Ayan, 2011)

Isıtma hızına ve ısıtma moduna dayalı olarak çeşitli piroliz yöntemleri mevcuttur. Bunlar arasında ıslak piroliz, yavaş piroliz, hızlı piroliz, ılımlı piroliz (torrefaksiyon), flaş piroliz ve mikrodalga destekli piroliz yer almaktadır.

1.7.4.1. Islak piroliz

Islak piroliz veya hidrotermal karbonizasyon, biyokütlenin kömüre benzer bir ürün olan hidrokömür veya hidrotermal biyokömüre dönüştürülmesi için uygulanan bir tür termokimyasal dönüşüm işlemidir. Islak pirolizde, %75-90'a kadar yüksek nem içeriğine sahip hammadde, herhangi bir ön kurutma aşaması olmaksızın basınçlı bir kaptaki pirolize tabi tutulur. Yüksek nem içeriğiyle birlikte ~180-250°C'lik düşük sıcaklık, biyokütle bileşenlerinin dehidrasyonuna ve dekarboksilasyonuna ve bunun karbonla yoğunlaştırılmış ürüne dönüşmesine neden olur. İşlem, yüksek konsantrasyonda oksijen içeren fonksiyonel gruplar ve nispeten düşük H/C ve O/C oranına sahip biyokömür ürünü elde etmek için biyokütlenin kısmi karbonlaşmasıyla sonuçlanır.

1.7.4.2. İlimli piroliz (torrefaksiyon)

Torrefaksiyon işlemi ~200-300 °C'lik düşük piroliz sıcaklığında gerçekleştirilir. Bu yöntemde, besleme malzemeleri ≥ 60 °C/dk'luk bir ısıtma hızında oldukça uzun süre (saat ya da gün) yavaşça ısıtılır. Biyokütleden gelen nem içeriği ve uçucu maddeler yavaş bir hızla salınır, böylece katı yapı karbonlu biyokütleyi korur. Bu işlem selüloz, hemiselüloz ve ligninin kısmi ayrışmasına yol açar. Yöntem, sıvı ve yoğunlaşmayan gazlara kıyasla daha yüksek bir katı oranı verme eğilimindedir. Elde edilen katı ürün yüksek O/C oranına sahiptir ve bu nedenle biyokömür olarak adlandırılmaz. Bu nedenle torrefaksiyon genellikle ısı değerini arttırmak için biyokütlenin nem giderimi ve yoğunlaşması için bir ön işlem olarak kabul edilir.

1.7.4.3. Yavaş ve hızlı piroliz

Yavaş piroliz genellikle ~400-500°C'lik bir sıcaklıkta ve 0,1-1°C/s'lik bir ısıtma hızında gerçekleştirilir, bu da katran gibi kalın biyoyağ üretimi ile birlikte kömür verimini artırma eğilimindedir. Yavaş ısıtma hızı, işlemi tamamlamak için 5 ila 30 dakika arasında uzun bir işlem süresi gerektirir. Öte yandan, hızlı piroliz, biyokütlenin ~10-200°C/s'lik yüksek bir ısıtma hızında ve 1-10 s'lik bir süre boyunca 400-650°C'ye ısıtılmasını temel alır.

Biyokömür üretimini destekleyen yöntem yavaş piroliz işlemi olup, biyokütleden en fazla sıvı ürün elde etmek hızlı pirolizin temel amacıdır. Yüksek sıvı verimi elde etmek için hızlı ısıtma, reaktörde oluşan gazın kısa alıkonma zamanı ve yoğunlaşabilen gazın hızlıca soğutulması esastır. Hızlı ısıtma ile kömürleşme önlenir. Bunun için de biyokütlenin tanecik boyutunun olabildiğince küçük olması gerekir. Gaz oluşumundan sonra soğutmaya kadar geçen zaman, daha başka yan reaksiyonları önlemek için oldukça az olmalıdır. Hızlı soğutma ile de kondenzasyon reaksiyonlarının önüne geçilir. Proses sonrası biyoyağın işlenmeden bekletilmesi, içerisinde bulunabilecek kül ve kok gibi maddelerin katalitik etkisiyle başka

kimyasal reaksiyonların oluşmasına neden olabilir. Bu nedenle bekletilmeden en son ürüne işlenmesi uygundur.

1.7.4.4. Flaş piroliz

Flaş piroliz veya yüksek hızlı piroliz, ısıtma hızı ≥ 1000 °C/s ile elde edilen 800-1000°C'lik bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Biyokütle beslemesi, piroliz işleminden önce <0,2 mm'lik ince parçacıklara dönüştürülür. Flaş işlemi, diğer yan ürünlere kıyasla daha az miktarda biyokömür verir. Bu yöntemin en büyük zorluğu, giriş biyokütlesinin son derece yüksek sıcaklık ve ısıtma hızı altında kısa bir süre için bulunabileceği reaktörü yapılandırmaktır, bu da endüstriyel uygulamasını sınırlar. Ayrıca, işlemin ana yan ürünü olan biyoyağın stabilitesi ve kalitesi, kömür içeriğinden güçlü bir şekilde etkilenir. Biyoyağda bulunan bileşenler, sıvı ürün içindeki polimerizasyon reaksiyonunu katalize edebilir ve bu da yağın viskozitesinde bir artışa neden olur.

1.7.4.5. Mikrodalga destekli piroliz

Geleneksel ısıtma işleminde, malzemeye ısı transferi, sıcaklık kontrolünü sürdürmedeki esnekliğini sınırlayan iletim, konveksiyon ve radyasyon yoluyla gerçekleşirken, mikrodalga destekli piroliz, biyokütlenin seçici ve hacimsel ısıtmasını içeren ısıtma için mikrodalga radyasyonu kullanır. Mikrodalga ısıtma sırasında, elektromanyetik alan malzemeye girer ve malzemede bulunan dipollerle etkileşime bağlı olarak dielektrik ısıtma ile penetrasyon derinliği boyunca termal enerji üretir ve bu da içeriden hacimsel ısıtmaya neden olur. Mikrodalga ısıtma genellikle yüksek dielektrik sabiti olan bir malzeme gerektirir. Mikrodalga emiciler, işlem sırasında dielektrik ısıtmayı kolaylaştırmak için biyokütle ile birlikte kullanılır. Mikrodalga destekli piroliz 400-800°C'lik bir sıcaklıkta gerçekleştirilir ve geleneksel piroliz işlemi üzerinde bir ilerleme olarak kabul edilir (Bushra ve Remya, 2020).

1.7.5. Piroliz işlemi etkileyen parametreler

Pirolizi etkileyen faktörler şunlardır (Ayan, 2011);

- Piroliz sıcaklığı; katı, sıvı ve gaz oluşumu piroliz sıcaklığıyla değişmektedir. Sıcaklığın artmasıyla, sıvı ve katı ürünün H/C ve O/C oranları artmaktadır. Böylelikle uçucu madde miktarında da değişme gözlenmektedir.
- Isıtma hızı; düşük ısıtma hızlarında ve uzun alıkonma sürelerinde; düşük sıcaklıklarda sıvı ve katı ürün verimleri birbirine yakın, gaz ürün verimi ise düşüktür; yüksek sıcaklıklarda ise gaz ürün verimi, katı ve sıvı ürüne göre biraz daha fazladır.
- Partikül boyutu; uçucuların gaz olarak açığa çıkmalarını kolaylaştırır. Parçacık boyutunun artması uçucuların yüzeyle daha uzun süre temas etmelerini sağlamaktadır.

- Piroliz atmosferi; biyokütlenin pirolizi sürükleyici gaz (N_2 , He, Ar gibi), hidrojen (hidropiroliz) ve su buharı ortamlarında gerçekleşebilir. Kullanılan ürünlerin farklılığı ve ortamların pirolize elverişli olması biyokömürün miktarını ve kalitesini etkilemektedir.
- Basınç; uçucu madde verimini etkilemekte olup, yüksek basınç ile tepkimede kalma süresi azalmaktadır. Yüksek basınçta gerçekleşen piroliz işlemlerinde katı ürün verimi, düşük basınçlarda ise sıvı ürün verimi artmaktadır.
- Reaktör tipi; piroliz işleminin hızını ve oluşacak biyokömürün kalitesini etkilemektedir.
- Katalizör; piroliz işleminin hızlı gerçekleşmesi için kullanılmaktadır.

Reaktörde kalma süresi ve sıcaklık, proses parametreleri arasında ürün verimini ve dağılımını en çok etkileyen parametrelerdir. Reaktörde kalma süresinin kısa olması sıvı ürün veriminin artmasına neden olmaktadır. Reaktörde kalma süresinin uzun, sıcaklığın ise düşük olması ise katı ürün veriminin maksimum olmasını sağlar.

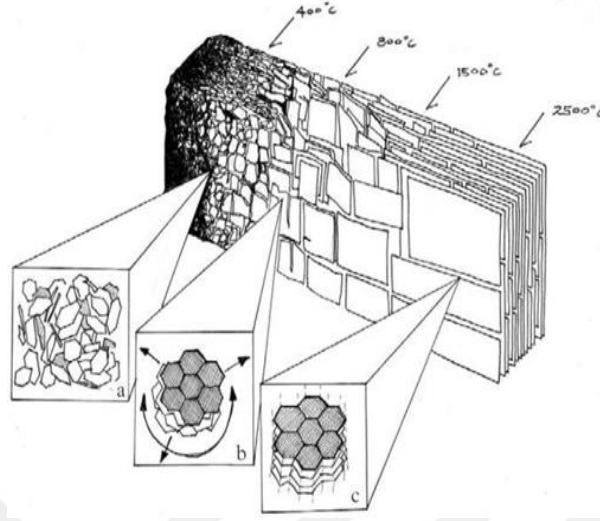
1.7.6. Biyokömür

Modern biyokömür endüstrisi kısmen yeni olsa da biyokömürün doğada oluşumu yüzyıllar boyunca kendiliğinden devam etmektedir. Bitkisel atıklar toprak altında kaldığında kendiliğinden oluşan ot yangınları ile çok uzun sürelerde karbonize olur ve biyokömür oluşur. Biyokömür saf karbon değildir, hidrojen ve oksijen gibi yan fonksiyonel grupları içeren organik kaynaşmış moleküllerin karışımıdır (Akgül, 2017). Lehmann ve Joseph biyokömürü; "biyokütlenin hiç hava almayan kapalı bir kaptaki ısıtılması sonucunda oluşan karbon ürünü" olarak tanımlamışlardır (Zhang ve ark., 2019).

Sentetik olarak biyokömür, biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemi ile (piroliz) organik yapısının karbonlaştırılmasıyla üretilir. Bunun için biyokütle oksijensiz veya çok az oksijen içeren ortamda yavaş veya orta pirolize tabi tutulur. $200^{\circ}C$ ' den yüksek sıcaklıklarda ($<700^{\circ}C$) kimyasal bağlar bozunur, büyük hidrokarbon molekülleri daha basit moleküllere parçalanır veya düzenlenir.

Şekil 1.12'de biyokömürün yapısının sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Yapısı genelde bal peteği gibidir. Yüzey kimyası türüne bağlı olarak karmaşık bir yapıdadır. Yapısında hidrojen, oksijen ve karbon atomu bulunmaktadır. Biyokömürün yüzeyi hem asidik hem de bazik özellik göstermektedir. Asitlik özelliği -OH ve -COOH gruplarının yapısında bulunması sonucunda oluşmaktadır. Baziklik özelliği ise azot ve oksijenin işlevselliğinden kaynaklanmaktadır. Biyokömürün yüzey alanı hammaddeden ve piroliz koşullarından büyük ölçüde etkilenmektedir. Biyokütlenin pirolizi sonucu elde edilen biyokömür, alıkonma süresi, ısıtma hızı, sıcaklık, hammaddenin boyutu gibi etkenlerden etkilenmekte ve bu da biyokömürün kalitesini etkilemektedir. Özetle, biyokütle $200^{\circ}C$ 'den yüksek $700^{\circ}C$ 'den düşük sıcaklıklarda

piroliz edilerek, büyük moleküller daha küçük moleküllere parçalanır ve böylece gözeneklilik yapısı arttırılmış olur.



Şekil 1.12. Biyokömürün yapısının sıcaklıkla değişimi (Lehmann ve Joseph, 2009)

Biyokömür, gözenekli yapıdadır, yüzey alanı büyüktür ($\sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$), su tutma ve katyon değişim kapasiteleri yüksektir. Bu tür özellikleri nedeni ile topraktaki katyonik faaliyetleri artırır ve böylece toprak; kalsiyum, magnezyum ve potasyum gibi besinleri tutar. Ayrıca topraktan fosfor ve azot gibi elementlerin bitkiler tarafından daha kolay alınabilmesini sağlayarak, toprak için iyi birer besin maddesi olur. Aromatik ve humik maddelerce zengindirler. Enerji yoğunlukları aynı miktardaki biyokütleyle göre daha yüksektir. Genel olarak biyokömür, toprak iyileştirilmesi, bitki gübresi olarak, toprakta karbon depolanması, agrokimyasalların bağlanarak toprak veriminin artırılması, iklim değişikliğinin azaltılması (CO_2 ve CH_4 salınımlarının azaltılması), atık yönetimde çevre kirliliğine neden olan atıkların bertarafı ve enerji üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer yandan biyokömürlerin topraktan ve atık sulardan organik ve inorganik kirlilikleri uzaklaştırma amacı ile kullanılması yönünde son yıllarda araştırmalar da önem kazanmıştır. Tüm bu faktörler son yıllarda modern biyokömür endüstrisinin gelişiminde etkili olmuştur.

Biyokömür aktif karbondan farklı bir materyaldir. Aktif karbon üretiminde uygulanan sıcaklıklar, biyokömür üretiminde uygulanan sıcaklıklara göre daha yüksektir. Dolayısıyla aktif karbon üretiminde biyokütle, barındırdığı fonksiyonel grupları çoğunlukla kaybeder ve yüksek oranda karbonlaşır. Karbonlaşan yüzeyin aktivasyonunu sağlamak ve gözenekliliğini artırmak için ise ayrıca buhar veya kimyasallarla işleme tabi tutulur. Biyokömür üretiminde ise, tüm bunlara gerek kalmadan biyokütle daha düşük sıcaklıklarda karbonlaştırılarak, yüzey fonksiyonel grupları yok edilmeden ve hatta etkinleştirilerek farklı uygulamalar için uygun bir madde haline dönüştürülür. Biyokömür yüksek oksijen içeriğine sahiptir.

Biyokömür jenerik bir terimdir ve karakteristikleri üretildikleri biyokütlenin cinsine ve piroliz koşullarına göre çok değişmektedir. Biyokütle genel olarak selüloz, hemiselüloz, lignin ve az

miktarda uçuculardan oluşur ve bunların oranları biyokütleden biyokütleyle değişim gösterdiği için çeşitli biyokütleden üretilen biyokömürler aynı karbon oranına sahip olsalar bile yüzey özellikleri, yüzey alanları veya gözeneklilik gibi önemli fizikokimyasal özellikleri de farklılık gösterir. Örneğin, lignin miktarı yüksek olan ağacimsi biyokütlenin biyokömüre dönüşme reaktivitesinin, selüloz miktarı fazla olan otsul biyokütleyle göre daha az olduğu tespit edilmiştir.

Biyokütleden üretilen kömürün yapısı henüz tam olarak aydınlığa kavuşturulamamış olmasına rağmen, normal kömür gibi tek düzeyde uzun grafit yapısından ziyade daha çok fulleren tipi konsantre halkalar, kısa grafit yapılar veya yarı küresel yapıları içerdiği düşünülmektedir. Biyokütleyle uygulanan sıcaklık değeri arttıkça, moleküllerin parçalanması artar, daha küçük ve aromatik formlara dönüşürler. Çok daha yüksek sıcaklıklarda biyoküttele gazlaşma meydana gelir.

1.7.7. Biyokömürün kullanım alanları

Biyokömürün bilinen yaygın kullanım alanları şunlardır (Akgül, 2017);

- Toprak iyileştirici olarak kullanılması; bitkilerin topraktan fosfor ve azot gibi elementlerin daha kolay alınmasını sağlamaktadır. Toprak için iyi bir besin kaynağıdır. Toprakta kendi ağırlığının 6 katı kadar su tutar. Bu yetenekleri özellikle çöl topraklarında tarım konusunda bir avantaj sağlamaktadır. Ayrıca biyokömürler genel olarak bazik karakter gösterdikleri için toprağa eklendiğinde özellikle asitli toprakların pH değerlerini artırarak, toprak pH'ını düzenlerler.
- Hayvan çiftliklerinde kullanımı; ineklerde süt verimini arttırdığı için yem ajanı olarak kullanılmaktadır.
- Adsorban olarak kullanılması; biyokömürün gözenekliliği ve yüzey fonksiyonel grupları, topraktaki ve sudaki ağır metallerin, organik kirleticilerin ve fenolik bileşiklerin uzaklaştırılmasında uygun bir adsorban olacağını göstermiştir. Bir aktif karbon öncü maddesi olarak biyokömür, aktif karbonun kullanıldığı alanlarda kullanılarak hem yerel kaynakların değerlendirilmesi hem de aktif karbona nazaran daha düşük maliyetlerde üretilmesi bakımından avantajlar sunmaktadır.
- Katalizör olarak kullanımı; biyokömür, çok çeşitli reaksiyonlar için katalizör olarak kullanılabilir. Örneğin, fenton reaksiyonu olarak bilinen zehirli ve istenmeyen poliaromatik hidrokarbon olan fenantren bileşiğinin bozunmasında biyokömür katalizör olarak kullanılabilir. Biyokömürün katalizör olarak kullanıldığı bir diğer uygulama biyodizel üretimidir. Yağ asitlerinin esterifikasyonunda ve bitkisel yağların transesterifikasyonunda karbon bazlı katı-heterojen katalizörlerin kullanımı dikkate değer ölçüde araştırılmıştır. Karbon esaslı katalizörlerin reaksiyon sonunda bozunmadan kalması, yeniden

kullanılabilmesi, katalizör destek malzemesi olması, yenilenebilir ve ucuz olması gibi özellikleri vardır. En güncel karbon esaslı katalizör, biyokömürdür.

- Yapılarda kullanımı; biyokömür, binalarda elektromanyetik radyasyonun emilimi veya yalıtım amaçlı yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Düşük ısı iletkenliği olduğu için binalarda yalıtımı sağlayabilir. Yüksek pH değeri ve yüksek su tutma özelliği ile çimento harcında kireç yerine kullanılabilir, hem yalıtım sağlar hem de yapı içerisinde nem sürdürülebilir. Gaz tutulumu iyi olduğu için kötü koku ve duman olabilecek yerlerde kullanımı avantajlıdır. Elektronik cihazlardan yayılan elektromanyetik ışınımın zararları da biyokömürün yapı malzemesinde kullanımı ile azaltılabilir.

- Gazların tutulumu; biyokömürün özellikle hidrojen sülfür (H_2S) gibi gazları tutma yeteneğinin olduğu araştırmalarda gösterilmiştir. H_2S , anaerobik faaliyetler sonucunda atık sularda, çöp toplama alanlarında, biyogaz oluşumu sırasında ortaya çıkan bir gazdır. Volkanik-jeolojik kaynaklardan ortaya çıkan H_2S 'e daha az rastlanmaktadır. Bunun dışında petrol arıtım tesislerinde doğal gaz ve kömür gazlaştırma proseslerinde yan ürün olarak açığa çıkmaktadır. Hidrojen sülfür gazı çok zehirli, uçucu, renksiz ve yanıcı bir maddedir. Proses ekipmanları için korozif ve insan sağlığı için tehlikelidir. Ayrıca asit yağmurlarına neden olabilen bu gazın çevreye vereceği zararları önlemek için bulunduğu prosesden güvenilir bir şekilde uzaklaştırılması gerekmektedir. H_2S gazını uzaklaştırmada oksitlemenin yanı sıra aktif karbon ya da biyokömür kullanılmaktadır. Biyokömür H_2S dışında zehirli Hg, NH_3 ve CO_2 gibi sera gazlarının uzaklaştırılmasında da kullanılabilir etkili ve yeni bir gaz uzaklaştırıcı materyaldir.

- Enerji depolamada kullanımı; enerji depolamada genellikle kimyasal piller ve özellikle de ağır metalleri içeren kuru piller kullanılmaktadır. Biyokömür karbonu elektrokimyasal enerji depolama araçlarında da kullanılmaktadır. Süperkapasitörler, bu teknolojiler arasında en fazla gelecek vaat eden elektrokimyasal enerji depolama teknolojisidir. Bununla birlikte biyokömürün sahip olduğu amorf yapıdaki karbon materyali son zamanlarda lityum-iyon pili uygulamalarında da dikkat çekmeye başlamıştır, çünkü bu materyal yüksek lityum emilimi yapabilir, geri dönüştürülebilir ve yapıları; organik biyokütlenin çeşidi, uygulanan piroliz sıcaklığı ve piroliz süresi gibi parametrelerle çeşitlendirilebilir. Biyokömür karbonu düzenli kristal yapısı olmayan, çoğunlukla planar hegzagonal yapılar içeren bir karbondur ve hala yapıda hidrojen içerir. Bu hidrojen içeriği lityum-iyon pillerinde yüksek lityum kapasitesi oluşturulmasında etkilidir. Diğer yandan biyokömürün yüzey fonksiyonel grupları özellikle oksijen içeren asidik karboksil ve fenol grupları, tersinir redoks reaksiyonlarının oluşumu ile spesifik kapasitansı artırır. Karbon materyali yüksek iyon kapasitesi de sağlamaktadır. Ayrıca H_3PO_4 , $ZnCl_2$ ve KOH gibi kimyasallarla aktivasyon, karbon materyalinin kapasite performansını artırmaktadır.

Biyokömürün yukarıda bahsedilen özelliklerine dayanarak çok daha fazla ve farklı kullanım alanları mevcuttur. Örneğin, tekstil sanayiinde fonksiyonel giysilerin üretiminde, karbonize

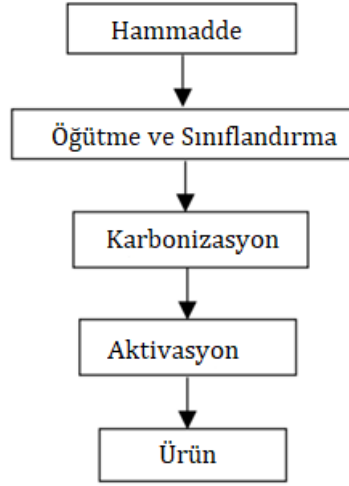
materyalden grafen oksit üretiminde, ilaç endüstrisinde, çelik endüstrisinde yüksek kalite kömür yerine, aktif karbon üretiminde kullanımı gibi daha farklı uygulama alanları ile ilgili çalışmalara literatürde rastlanmaktadır (Das ve ark., 2020).

1.7.8. Biyokömürün aktivasyonu

Aktivasyon işleminin amacı, biyokömürde gözenekli yapıyı arttırmak yani yüzey alanını genişletmektir. Ancak bu işlem biyokömürün yüzey kimyasını da değiştirebilir. Aktivasyon işlemi, genellikle biyokömür üretiminden sonra yapılır (piroliz gibi). Biyokömürü başarılı bir şekilde aktive etmek için birçok farklı aktivasyon ajanı kullanılmaktadır. İşlem sonunda da düzgün yapıdaki karbon tabakalar farklı boyutlarda, farklı gözenek yapılarında ince bir toz haline gelmektedir. Aktivasyon işlemi, fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır (Çetinkaya ve ark., 2014). Her iki durumda da, malzeme bir aktifleştirici madde ortamında termal olarak muamele edilmektedir. Aktifleştirici maddenin tipi, işlemin fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğunu belirlememize yardımcı olur.

1.7.8.1. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon; genellikle su buharı veya karbondioksit kullanılarak gerçekleştirilen bir aktivasyon işlemi olup, aktivasyonun amacı gözenek yapısını geliştirmektir. İşlemin sıcaklık değeri, reaksiyonu ve ürünün yapısını etkilemektedir. Biyokömürün fiziksel aktivasyonu, kimyasal yöntemlere kıyasla daha az maliyetli ve daha çevre dostu olma eğilimindedir. Bu yöntemde, biyokömür, aktive edici maddeler olarak genellikle buhar ve karbondioksit kullanılarak kısmi gazlaştırmaya tabi tutulur. Örneğin, buhar aktivasyonunda, biyokömür buhara maruz kalır ve bu da yüzeyde sıkışan uçucu maddelerin kısmi gazlaşmasına neden olur. Kısmi gazlaştırmanın bu aşaması kristalin C oluşumunu uyarır ve biyokömürün kısmi devolatilizasyonuna neden olur. Bu nedenle, buhar aktivasyonu ile, biyokömür gözenekleri, piroliz sırasında oluşan pirolize edilmemiş biyokütlenin ve sıkışan ürünlerin çıkarılmasıyla arttırılabilir. Buna ek olarak, bu işlem yüzeyde daha fazla aromatik ve az oksijenli fonksiyonel grupların gelişmesine de katkıda bulunur. Fiziksel aktivasyon karbonun iç yüzeyinde gerçekleşmektedir. Hava ve oksijen aktive edici olarak pek kullanılmamaktadır. Eğer kullanılırsa reaksiyon hızlı gerçekleşmekte ve kullanılan madde çok hızlı bir şekilde yanmaktadır (Kwiatkowski ve Broniek, 2017). Şekil 1.13'de fiziksel aktivasyon işleminin akım şeması görülmektedir.



Şekil 1.13. Fiziksel aktivasyon akış şeması (Akikol, 2005)

1.7.8.2. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon da aynı fiziksel aktivasyon gibi gözenekli yapının oluşmasını sağlamaktadır. Hammaddenin türü, proses sıcaklığı, aktivasyon prosesinin atmosferi, aktifleştirici türü ve aktifleştirici maddenin hammaddeye oranı (emprenye oranı) gözenek kalitesini ve gözenek boyutu dağılımını etkilemektedir. Kimyasal aktivasyonda, biyokömürü dehidrasyon ve oksidasyon reaksiyonları yoluyla aktive etmek için genellikle katı veya sıvı formda farklı kimyasal ajanlar kullanılır. Kimyasal aktivasyon, aktive edilmiş biyokömürü üretmek için doğrudan biyokütleyle veya pirolizden sonra biyokömüre uygulanabilir. Şekil 1.14'de doğrudan biyokütleyle uygulanan kimyasal aktivasyon işlemine ait akım şeması görülmektedir. Kimyasal aktivasyon, fiziksel aktivasyondan daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir ve daha pahalıdır, ancak daha yüksek spesifikasyon alanı değerlerine sahip biyokömür ürünleri verir ve daha yüksek aktivasyon verimliliğine sahiptir. Aktivasyon için kullanılan birçok kimyasal aktive edici ajan (Tablo 1.7) vardır. Bunlar arasında alkali özellikte olan KOH, NaOH, NH₃, K₂CO₃ ve ZnCl₂ ve asidik özellikte yer alan HNO₃, H₃PO₄ ve H₂SO₄ öne çıkmaktadır. Bunlar arasında KOH özellikle mikro gözenekler oluşturmada ve spesifik yüzey alanını artırmada oldukça etkilidir.

Kimyasan aktivasyonun fiziksel aktivasyona göre avantajları;

- Piroliz sırasında daha az katran açığa çıkmaktadır,
- Daha kısa sürede aktivasyon işlemi gerçekleşmektedir,
- Daha büyük gözenekli yapılar elde edilmektedir,
- Daha az enerji tüketmektedir. Buna bağlı olarak düşük üretim maliyeti oluşmaktadır,

Kimyasal aktivasyonun fiziksel aktivasyona göre dezavantajları;

- İşlem sonunda aktive edici maddeyi biyokömürden uzaklaştırmak için ek durulama (yıkama) aşamasına gerek duyulmaktadır,
- Aktive edici maddenin üretilen materyalde kalma olasılığı bulunmaktadır. Bu durum elde dilecek ürünün saflığını azaltmaktadır (Kwiatkowski ve Broniek, 2017).

1.7.8.2.1. Alkali modifikasyon

Biyokömürün alkali modifikasyonu, NaOH, KOH ve NH₄OH gibi indirgeyici ajanlarla kimyasal bir indirgeme işlemini içerir. Alkali modifikasyonu, pirolize edilmemiş organik madde ve kül içeriğinin gözeneklerden uzaklaştırılmasıyla gözenekliliği ve biyokömürün spesifik yüzey alanını iyileştirmektedir. Ayrıca, uçucu karbonun gözeneklerden uzaklaştırılması, biyokömürdeki sabit karbon içeriğini yükseltmektedir. Ayrıca, süreç oksijen içeren fonksiyonel grupta bir azalmaya ve hidroksil fonksiyonel grubunda (OH⁻) bir artışa neden olmakta böylece, kirleticilerin, özellikle de polar olmayan kirleticilerin adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır.

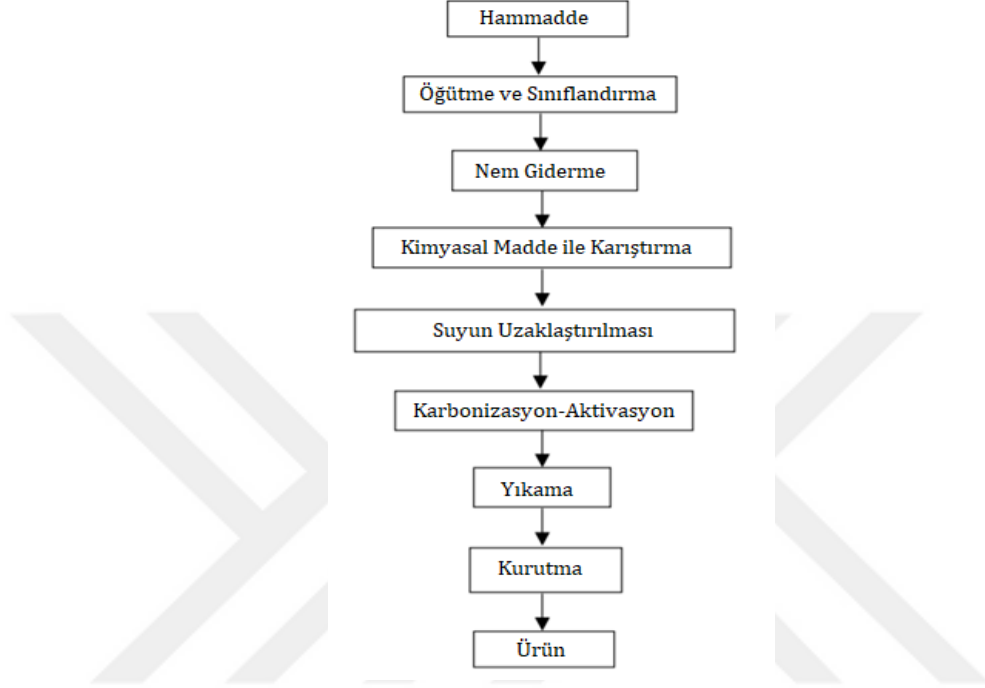
1.7.8.2.2. Asit modifikasyon

Asit modifikasyonu veya kimyasal oksidasyon işleminde, biyokömür yüzeyi HCl, HNO₃, H₂O₂ ve H₃PO₄ kullanılarak oksitlenir. Asit modifikasyonu, yüzeydeki karboksil grubu (-COOH) gibi oksijen içeren fonksiyonel grubu artırarak biyokömürün hidrofilikliğini geliştirmektedir. HNO₃ ile modifiye edilen biyokömür, diğer oksidanlara kıyasla daha yüksek oksijen içeren fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır. Bu işlem aynı zamanda pirolize edilmemiş organik madde ve mineral külü de ortadan kaldırır, böylece fiziksel modifikasyonda olduğu gibi gözeneklerin hacmini artırır. Tersine, oksijen içeren fonksiyonel gruplar hidrasyona ve daha sonra gözeneklerin tıkanmasına neden olmaktadır. Asit modifikasyonu, biyokömürün yapısını iyileştirmekte ve hidrofilikliğin bir sonucu olarak yüksek elektronegatif yüzey oksijeni ile hidrojen bağı oluşturarak polar bileşiklerin adsorbe edilmesine karşı daha fazla afinite sağlamaktadır (Meneses ve ark., 2020).

Tablo 1.7. Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasallar (Akikol, 2005)

Kullanılan Kimyasallar	
Borik asit	Demir klorür
Kalsiyum hidroksit	Potasyum permanganat
Kalsiyum klorür	Potasyum karbonat
Kalsiyum fosfat	Potasyum hidroksit
Dolomit	Potasyum tiyosiyanür
Kükürt	Klor
Siyanitler	Mangan klorür
Fosforik asit	Mangan dioksit

Kükürt dioksit	Nitrik asit
Sülfürik asit	Sodyum klorür
Çinko klorür	Sodyum fosfat
Mangan sülfat	Sodyum sülfat



Şekil 1.14. Kimyasal aktivasyon akım şeması (Akikol, 2005)

1.8. Karbondioksit Gideriminde Biyokömür ile Adsorpsiyon

1.8.1. Karbondioksitin yapısı ve çevresel sorunlara etkisi

Karbondioksit, kovalent bağlı bir karbon atomu ile iki tane oksijen atomundan oluşan, normal koşullarda gaz halinde bulunan, renksiz ve kokusuz bir bileşik olup, küresel ısınmanın %72'sine katkıda bulunan önemli bir bileşendir. Atmosferde havada asılı kalarak kızıl ötesi ışınları tutan ve bu yüzden atmosferin ısınmasına sebep olan gazlardan biri olan karbondioksit, sera gazı grubundadır (Das ve ark., 2020). Karbondioksit dışında metan (%18), azot oksitler (%9) ve atmosferdeki diğer gaz emisyonlarının da (%1) küresel ısınmaya neden olduğu bilinmektedir. Günümüzde endişe verici boyutlara ulaşması sebebiyle dünyayı etkileyen en önemli çevresel sorunların başında küresel ısınma gelmektedir. Hükümetlerarası İklim Değişikliği Panelinde, küresel ısınmanın özellikle son otuz yıl içinde önemli ölçüde arttığı ve sıcaklığın yaklaşık 0,78 °C yükseldiği ifade edilmiştir. Bununla birlikte küresel ısınmanın olumsuz etkilerini önlemek için alınacak tedbirler ile 2100 yılına kadar ortalama sıcaklık artışının 1,5 °C ile sınırlandırılması gerektiği de bildirilmiştir.

Atmosferik karbondioksit seviyesi sanayi devriminin başlangıcından bu yana sürekli artmaktadır ve küresel ekonomi büyüdükçe bu düzeyin daha da hızlı artacağı tahmin edilmektedir. Ortalama küresel atmosferik CO₂ konsantrasyonu 2005 yılında 380 ppm iken bu değer 2017 yılında 405 ppm'e yükselmiştir. Dolayısıyla atmosfere salınan ve her geçen yıl miktarı giderek artan karbondioksit gazı dünya üzerinde yıl boyunca kara, deniz ve havada ölçülen ortalama sıcaklıkların artmasına dolayısıyla iklim değişikliğine neden olmaktadır (Sarwar ve ark., 2021). CO₂ emisyonundaki artıştan kaynaklanan küresel ısınma; kıyı erozyonu, buzulların erimesi, deniz seviyesinin yükselmesi gibi birçok doğa olaylarına da yol açmaktadır. Küresel ölçekte çevreye verdiği zararlardan dolayı karbondioksit gibi sera etkisi gösteren bu gazların atmosferden uzaklaştırılması gerekmektedir. Atmosferden uzaklaştırılmak istenen bu sera gazları aynı zamanda iyi bir enerji kaynağıdır (Hussin ve Aroua, 2020). Bu nedenle hem enerji elde etmek hem de atmosferdeki sera gazı emisyonlarını azaltmak için çeşitli yakalama ve depolama işlemleri uygulanmaktadır.

1.8.2. Karbondioksit tutma ve depolama işlemleri (CCS)

Karbondioksit tutma ve depolama işlemleri, sera gazı emisyonlarını yönetmek ve küresel ısınmayla mücadele etmek için hayati önem taşıyan bir teknolojidir. Ancak bir CCS sisteminin toplam işletim maliyeti çok yüksek olduğu için günümüzde bu alanda çok fazla araştırma yapılmaktadır (Sarwar ve ark., 2021). Özellikle artan enerji ihtiyacı talebini karşılamak; bunu yaparken de fosil yakıtların kullanılması sonucu oluşan sera gazı salınımı ile mücadeleyi de kapsayan ekonomik, çevresel ve sosyal yönden duyarlı yöntemler kullanmak büyük önem arz etmektedir. Örneğin, fosil yakıt kullanan enerji santrallerinde karbondioksit tutma iki aşamada gerçekleşmektedir. Birincisi yakıtın hava veya oksijen ile yanması sonucunda oluşan baca gazlarından CO₂'nin tutulması, ikincisi ise yakıt yanmadan önce bir sentez gazından CO₂'nin tutulması (Spigarelli ve Kawatra, 2013).

CO₂'i yakalama işlemlerinde en yaygın kullanılan yöntem adsorpsiyondur (Hussin ve Aroua, 2020). Bu işlemde kullanılacak katı adsorbanın belirli özelliklere sahip olması gerekmektedir. Örneğin,

- İyi bir adsorban 0,088–0,176 g CO₂/g adsorban aralığında yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olmalıdır.
- Adsorbanın yüzey alanı geniş olmalı ve yüzey kimyası CO₂'i kolaylıkla adsorbe etmeye uygun olmalıdır.
- Kinetik hızı yüksek olmalıdır. Kinetik hızı ne kadar yüksek olursa CO₂'nin adsorbe olması o kadar hızlı gerçekleşmektedir.
- Adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü sırasındaki stabilite oldukça önemlidir. Çünkü adsorbanın kullanım ömrü, sistemin işletim maliyeti üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

- Baca gazındaki diğer gazları tolere eden bir adsorban seçilmelidir. Böylelikle daha fazla CO₂ adsorbe edilebilecektir.
- Düşük maliyetli bir adsorban seçimi de oldukça önemlidir (Spigarelli ve Kawatra, 2013).

Adsorpsiyon dışında membranlarla ayırma ve kriyojenik damıtma gibi CO₂ yakalama teknolojileri de bulunmaktadır. Bu teknolojiler yüksek enerji yoğunluğu gerektirdiğinden, pahalıdır. Ayrıca başka çevresel sorunlara yol açmaları gibi dezavantajları da vardır. Bu teknolojilerin dışında CO₂ yakalama için enerji santralleri gibi endüstrilerde yaygın olarak kullanılan bir diğer yöntem ise absorpsiyondur. Bu yöntem uygulanabilir, elverişli yöntemlerden biri gibi gözükse de bu işlemde kullanılan amin bazlı çözücülerin maliyeti ve yıkama işleminin büyük bir enerji gerektirmesi dikkate alındığında çokta avantajlı olmadığı görülmektedir. Bununla beraber ekipmanların hemen korozyona uğraması da insanları bu teknolojiye giderek uzaklaştırmaktadır. Dolayısıyla adsorpsiyon ile CO₂ yakalama gerek daha az enerji gerektirmesi, gerek yüksek yakalama kapasitesi sağlanması, gerekse ekipmanlarının ucuz olması gibi avantajlarından dolayı daha çok tercih edilmektedir (Sarwar ve ark., 2021).

1.8.3. Biyokömür ile karbondioksit depolama

CO₂ gazının atmosfere salınması, küresel iklim değişikliğine sebep olması nedeniyle önemli bir konu olarak kabul edilmektedir. Adsorpsiyon, CO₂ depolama için ümit vaat eden bir yöntemdir. Özellikle büyük ölçekli uygulamalar için kullanılan adsorbanların çoğu çok pahalıdır. Bu nedenle yüksek maliyetli ve etkisi düşük adsorbanların yenilenmesi gerekmektedir. Biyokömür ürünleri gözenekli karbon iskelet yapısından oluşması sebebiyle kirletici maddeleri gidermek için önemli bir malzeme olarak dikkati çekmektedir. Biyokömür, aktif karbon ve diğer yaygın adsorban materyallerine kıyasla ekonomik ve çevre dostu bir malzemedir. Piroliz yoluyla atık biyokütle ürünlerinden üretilen biyokömürler, sofistike ekipman gerektirmezler. Biyokömür eşsiz yüzey özelliği, geniş gözenekli yapıları, yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları nedeniyle CO₂ yakalama için kullanılan mükemmel bir adaydır (Waqas ve ark., 2018).

Son yıllarda, birçok araştırmacı biyokömürün yüzey özelliklerini geliştirebilmek için kimyasal yöntemler kullanmaktadır. Biyokömür uygulamaları için önemli parametreler olan yüzey alanı ve gözenek hacminde kimyasal aktivasyonlar sayesinde önemli oranda iyileştirmeler sağlanabilmektedir. Kimyasal aktivasyon sadece biyokömürün gözenekliliğini arttırmakla kalmaz, aynı zamanda yüzeyin kimyasal özelliklerini de (yüzey fonksiyonel grupları, hidrofobiklik ve kutupluluk) etkileyebilir (Tan ve ark., 2017). Literatürde genel olarak, biyokömürü aktive etmek için kullanılan ve biyokömürün fizikokimyasal özelliklerinin iyileşmesinde tercih edilen bazı asit ve bazlar vardır. Bunlar; HCl, HNO₃, H₂SO₄ ve H₃PO₄ gibi asitler ya da KOH, NaOH ve K₂CO₃ gibi bazlar olabilmektedir. Belirtilen bu asit ve bazlar, biyokömürü aktive etme sürecinde yaygın olarak kullanılır. Asit ile aktivasyon işleminin iki

olumlu etkisi vardır. Birincisi, asit aktivasyonu, biyokömürün gözenek özelliklerini iyileştirir, biyokömürün yüzey alanı ve gözeneklilik miktarını artırır. Örneğin H_3PO_4 ile kimyasal olarak aktifleştirilmiş mısır sapları biyokömürü, $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 'lık spesifik yüzey alanına sahiptir ve mezo-gözenekli bir yapı sergilemektedir (Wang ve ark., 2014). İkincisi, asit muamelesi aynı zamanda birçok fonksiyonel grubu (karboksilik fonksiyonel gruplar ve diğer oksijen içeren fonksiyonel gruplar gibi) biyokömürün yüzeyine bağlayabilir ve yüzey alanını arttırabilir. Örneğin, $Cu(II)$ iyonları için HNO_3 ile aktive edilen kaktüs liflerinin $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki piroliziyle oluşturulan biyokömürün olağanüstü adsorpsiyon kapasitesi, yüzeyinde bulunan karboksilik kısımlara atfedilmiştir (Hadjittofi ve ark., 2014). Biyokömürün alkali modifikasyonu ise $NaOH$, KOH ve NH_4OH gibi indirgeyici ajanlarla kimyasal bir indirgeme işlemi içerir. Alkali modifikasyonu, pirolize edilmemiş organik madde ve kül içeriğinin gözeneklerden uzaklaştırılmasıyla gözenekliliği ve biyokömürün spesifik yüzey alanını iyileştirmektedir. Ayrıca, uçucu karbonun gözeneklerden uzaklaştırılması, biyokömürdeki sabit karbon içeriğini arttırmaktadır. Bununla birlikte süreç, oksijen içeren fonksiyonel gruplarda azalmaya ve hidroksil fonksiyonel grubunda (OH^-) ise artışa neden olmaktadır (Sizmur ve ark., 2017). Böylece, kirleticilerin, özellikle de polar olmayan kirleticilerin adsorpsiyon kapasitesinde artış sağlanabilmektedir (Yang ve ark., 2019).

Literatürde aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin CO_2 adsorpsiyonu üzerine çalışmalar da mevcuttur. Nguyen ve Lee (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, tavuk çiftliği atıklarının $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki piroliziyle oluşturulan biyokömür, HNO_3 ile aktive edildikten sonra $328,6 \text{ m}^2/\text{g}$ 'lık yüzey alanı elde edilmiştir. CO_2 adsorpsiyon kapasitesinin ise $20 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığında $10,15 \text{ mmol g}^{-1}$ olduğu bildirilmiştir. Bir diğer çalışmada, pirinç kabuğunun $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de pirolizi sonucu elde edilen ve hidroflorik asit ile aktifleştirilmiş biyokömürün, CO_2 adsorpsiyon kapasitesinin $30 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığında $77,9 \text{ mg/g}$ olduğu bildirilmiştir (Zhang ve ark., 2015). Dolayısıyla yüksek CO_2 adsorpsiyon kapasitesi olan adsorbanlar arasında biyokömürler de yer almaktadır. Biyokömürle adsorpsiyon işleminde adsorbanın gözenek boyut dağılımı ve gözenek hacmi oldukça önemlidir. Özellikle yanma işleminden sonra açığa çıkan gazların kinetik çapları biraz değiştiğinden, gözenek boyutu büyük olan adsorbanlarla daha kolay adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilebilmektedir (Jung ve ark., 2019).

1.9. Literatür Araştırması

1.9.1. Çeşitli tarımsal atıklardan elde edilen biyokömürün metil kırmızısı adsorpsiyonunda kullanılması

Ioannou ve ark. (2013), metilen mavisi ve metilen kırmızısını sulu çözeltilerden gidermek için zeolit, hematit, modifiye edilmiş zeolit ve ticari aktif kömür kullanarak, adsorpsiyon tekniği ile bu adsorbanların arıtma yeteneklerini incelemişlerdir. Kullanılan adsorbanlardan modifiye edilmiş zeolit ve hematit, Schwertmann ve Cornell yöntemlerine göre üretilirken; zeolit ve aktif kömür ticari olarak satın alınmıştır. Oda koşullarında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyinde sürekli karıştırma sağlanarak, 8, 16 ve 24 g/L olmak üzere üç farklı adsorban-çözelti oranında

çalışmışlardır. Metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonu 5×10^{-4} mg/L iken metil kırmızısının başlangıç konsantrasyonu 5×10^{-3} mg/L olarak alınmış ve denge izotermi ile her iki boyarmaddenin adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. 1 saat sonunda sulu çözeltilerden metilen mavisi ve metilen kırmızısının maksimum adsorpsiyonu gerçekleşmiş ve bunun için optimum adsorban miktarı 24 g/L (adsorban-çözelti oranı) olarak tespit edilmiştir. Metilen mavisi gideriminde adsorban olarak zeolit kullanıldığında %100 giderim verimi elde edilirken, ticari aktif kömür adsorban olarak kullanıldığında ise metilen kırmızısında %99'a varan giderim verimliliği gözlenmiştir. Diğer malzemelerde ise arıtım seviyesi orta derece olmuştur. Kinetik modelleme çalışmalarında ise yalancı ikinci derece denklemin, metilen mavisinin ve metilen kırmızısının adsorpsiyonunu en iyi şekilde tanımladığı tespit edilmiştir. Deneyin sonucunda metilen kırmızısı arıtımında ticari aktif kömür, metilen mavisinde ise zeolit en uygun adsorban olarak bulunmuştur. Çalışılan adsorbanların boyarmaddelerin atık sudan arıtılabilmesi için filtre malzemesi olarak kullanılabilceği sonucuna ulaşılmıştır.

Dim (2013), metilen kırmızısı ve metilen turuncusunu sulu çözeltilerden gidermek için farklı biyokütlerden elde edilen farklı adsorbanlar kullanmıştır. Biyokütle olarak neem ağacı kabuğu tozu (NBP), mango ağacı kabuğu tozu (MBP) ve keçiboynuzu ağacı kabuğu tozu (LBP) kullanılarak, biyokömür elde edilmiş ve boyarmaddelerin adsorpsiyonu üzerine deneysel çalışmalar yapılmıştır. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonları 1×10^{-3} ve 5×10^{-3} mg/L olarak belirlenmiş ve farklı adsorban miktarlarında, farklı sıcaklıklarda ve farklı pH değerlerinde NBP, MBP ve LBP den elde edilen biyokömürlerin boyarmadde arıtma kapasitesi incelenmiştir. Adsorbanların nem içeriği, yığın yoğunluğu ve kül içeriği yapılan analizler ile belirlenmiştir. Deney sonucunda adsorban dozajı arttıkça boyarmaddelerin adsorpsiyonu artmış, ancak adsorbatın (boyarmaddelerin) başlangıç konsantrasyonları arttıkça giderim verimliliğinin azaldığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak da adsorbanın sınırlı aktif bölgelerinin, adsorbatın belirli bir konsantrasyonunu adsorbe edebildiği ile açıklanmıştır. Çözelti pH'ının adsorbe edilebilecek maksimum adsorbat konsantrasyonunu etkilediği tespit edilmiştir. Neem ağacı kabuğu, mango ağacı kabuğu ve keçiboynuzu ağacı kabuğu biyokömürünün metilen kırmızısı ve metilen turuncusu arıtımında başarılı olduğu deneyler sonucunda görülmüştür. Adsorpsiyon işlemi Langmuir izoterm modeliyle açıklanmıştır.

Ahmad ve ark. (2019), limon otu yaprağını biyokütle kaynağı olarak kullanarak, fizikokimyasal yöntemler ile aktif karbon hazırlamış ve metil kırmızısının sulu çözeltilerden gideriminde adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. Üretilen biyokömür üzerine metil kırmızısının adsorpsiyon işlemi sırasında farklı fonksiyonel grupların (O-H, C-H, C=C, N=O, C-O ve C-N) ortaya çıktığını belirlemişlerdir. Limon otu yaprağı bazlı aktif kömürün (LGLAC) mezogözenekli yapıya sahip olduğu ve yüzey alanının ise $836,04 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu tespit edilmiştir. Ortalama gözenek çapının $3,62 \text{ nm}$ ve toplam gözenek hacminin ise $0,472 \text{ cm}^3/\text{g}$ olduğu belirlenmiştir. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 25-500 mg/L, temas süresi 0-24 saat, çözelti sıcaklığı $30-60 \text{ }^\circ\text{C}$, çözelti pH'ı 2-12 çalışma parametreleri olarak belirlenmiş ve adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneyin sonucunda metil kırmızısının % giderim

verimliliği, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, temas süresi ve çözelti sıcaklığı ile artış göstermiştir. pH'ın 2 olduğu durumda metil kırmızısının arıtımı için en uygun şartların sağlandığı gözlenmiştir. LGLAC üzerine kırmızı boyarmaddenin adsorpsiyonu sürecinin endotermik olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada ayrıca prosese ait termodinamik parametreler; entropi değişimi (ΔS), entalpi değişimi (ΔH) ve Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) de hesaplanmıştır.

İleri (2019), modifiye edilmiş uçucu kül ile yaygın olarak tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerden biri olan metil kırmızısının adsorpsiyon işlemi ile arıtılmasını incelemiştir. Deneysel parametreler; modifiye edilmiş uçucu külün (adsorban) dozu (1-12 g), çözeltinin pH değeri (2-10), sıcaklık (10-50 °C), adsorpsiyon süresi (10-240 dk) ve metil kırmızısının (adsorbat) başlangıç konsantrasyonu (25-125 mg/L) olarak belirlenmiştir. Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi 14,52 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu değer optimum şartlar altında asidik pH değerlerinde bulunmuştur. Adsorpsiyon sonrasında meydana gelen değişimler BET, SEM-EDS, XRF, XRD ve partikül boyut dağılımı analizleri ile değerlendirilmiştir. Adsorban olarak kullanılan ve modifiye edilen uçucu külün modifikasyonla yüzey alanının arttığı ve gözenek çapının azaldığı tespit edilmiştir. Çok az miktarda modifiye edilmiş uçucu külün kullanılması durumunda bile yüksek oranda metil kırmızısı giderimi sağlanmıştır. Kısacası modifiye edilmiş uçucu kül ile metil kırmızısı giderimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Metil kırmızısının adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline uyduğu ve ayrıca adsorpsiyon hızının ikinci dereceden hız ifadesine uyduğu tespit edilmiştir. 10-50 °C sıcaklık aralığında metil kırmızısı adsorpsiyonunun termodinamik verileri (ΔG° , ΔH° ve ΔS°) hesaplanmış ve prosesin ekzotermik bir işlem olduğu sonucuna varılmıştır.

Yet ve Rahim (2014), tarımsal atıklardan biri olan muz kabuğu liflerini NaOH ile muamele ederek hazırladıkları biyokömürü, sulu çözülden metil kırmızısı gideriminde kullanmışlardır. Arıtma işlemi adsorpsiyonla yapılmış olup, adsorbat derişimi, pH ve temas süresi gibi parametrelerin metil kırmızısı arıtımında etkisi incelenmiştir. Bu inceleme yanıt yüzey yöntemi kullanılarak (RSM) gerçekleştirilmiştir. Adsorbat konsantrasyonu 500-1500 mg/L, pH değeri 2-8 ve temas süresi ise 5-75 dk aralığında seçilmiştir. Box-Behnken tasarım yöntemiyle yanıt yüzeyi hesaplanmıştır. Deneyin sonucunda metil kırmızısının giderimi için optimum şartlar; başlangıç adsorbat derişimi 1.417,70 mg/L, pH değeri 2,08 ve temas süresi ise 42,94 dk olarak belirlenmiştir. pH ve temas süresinin metil kırmızısının giderimi üzerinde oldukça fazla etkisi olduğu bulunmuştur. Bu şartlarda metil kırmızısının giderimi %98,98 olarak tespit edilmiştir.

Santhi ve ark. (2010), Annona squamosa tohumundan hazırladıkları aktif karbon ile sulu çözülden metil kırmızısının giderimini incelemişlerdir. Adsorpsiyon işleminde kullanılacak olan adsorbanın hazırlanması için düşük maliyetli, yüksek verimliliğe sahip ve kolay temin edilebilen bir biyokütle olan Annona squamosa tohumunu kullanmışlardır. Gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde pH, temas süresi, sıcaklık, adsorban miktarı, başlangıç boyarmadde

konsantrasyonu gibi değişken parametlerin süreç üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Yapılan deneylerde adsorban miktarı arttıkça boyarmadde uzaklaştırma yüzdesinin de arttığını gözlemlemişlerdir. Optimum pH değerini 7,0 olarak bulmuşlardır. Deneylerin başlangıcından itibaren ilk 50 dakika içerisinde boyarmaddenin büyük oranda giderildiğini tespit etmişlerdir. Metilen kırmızısının (MR) adsorpsiyon işleminin Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushekevich (D-R) ve Tempkin denklemlerine uyumluluğu araştırılmıştır. Oda koşullarında 0,2 g adsorban/50 mL çözelti ve 25 mg/L başlangıç konsantrasyonu için maksimum MR giderimi pH 7'de %82,81 olarak elde edilmiştir. Ayrıca MR'nin adsorpsiyon kinetiğinin, parçacık içi difüzyon modeli, yalancı birinci derece kinetik modeli ve yalancı ikinci derece kinetik modeline uyumluluğu araştırılmış ve iyi bir korelasyonla ($R^2 > 0,99$) parçacık içi difüzyon modeline uyduğu tespit edilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar, Annona squamosa tohumundan geliştirilen aktif karbonun, seyreltilmiş endüstriyel atık sulardan boyarmadde giderimi için ilgi çekici bir seçenek olabileceğini göstermiştir. Ayrıca simüle edilmiş boyama endüstrisi atık suyu üzerinde yapılan test çalışmaları, MR giderimi için daha yüksek giderim yüzdesi değerleri elde edilebileceğini göstermiştir.

1.9.2. Çeltik kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak atık suların arıtımında kullanılması

Rehman ve ark. (2012), metilen mavisi (MB) boyarmaddesinin sulu çözülden çeltik kabuğu biyokömürü ile giderimi konusunda çalışmışlardır. Adsorban dozu, boyarmadde konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin adsorpsiyon kapasitesi ve renk giderimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Bunun için, adsorbat derişimi 25-50 mg/L ve sıcaklık 25-45 °C aralığında çalışmışlardır. Metilen mavisinin giderimi için özellikle başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve adsorban dozajının önemli olduğunu tespit etmişlerdir. Deneysel çalışmaların sonucunda, Langmuir izoterm modeline göre ($R_2 > 0,998$), tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini 8,13 mg/g olarak bulmuşlardır. Sözde ikinci derece kinetik modeli, adsorpsiyon kinetiğini ($R_2 > 0,999$) açıklamak için kullanılmışlardır. Metilen mavisi arıtımında adsorpsiyon işleminin doğasını endotermik olarak tespit etmiş olup, çeltik kabuğu gibi bir tarımsal atığın, atık su arıtımında kullanılabileceğini gözlemlemişlerdir.

Rachna ve ark. (2019), reaktif sarı boyarmaddenin sulu çözülden giderilmesi için çeltik kabuğundan ve NaOH ile işlenmiş çeltik kabuğundan elde edilen biyokömürü adsorban olarak kullanmışlardır. Adsorbanlar, XRD ve SEM analizi ile karakterize edilmiştir. Deneysel çalışmaların sonucunda, reaktif sarı boyarmaddesinin başlangıç konsantrasyonu, adsorban dozu, temas süresi, çözelti pH'ı ve sıcaklık gibi parametrelerin bu boyarmaddenin uzaklaştırılması üzerindeki etkileri tespit edilmiştir. Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermelerini denge izotermi için kullanmışlardır. Langmuir modeli ve yalancı ikinci derece kinetik modeli deneysel sonuçlarla en iyi uyumluluğu göstermiştir. Bu çalışma ile NaOH ile işlenmiş çeltik kabuğunun biyokütle olarak, sulu çözülden reaktif sarı boyarmaddenin giderimi için kullanılabilecek en etkili adsorban olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Hassan ve Abdulhussein (2015), bu çalışmada tarımsal atık olan öğütülmüş çeltik kabuğunu sulu çözeltiden metil kırmızısı gideriminde sorbent malzeme olarak kullanmışlardır. Adsorpsiyon parametreleri; adsorban dozu (5-15 mg), temas süresi (20-180 dakika), çözelti pH'ı (3-9), başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (100-500 mg/L) ve adsorban partikül boyutu (0,4-2,38 mm) olarak belirlenmiş ve kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Çeltik kabuğunun metil kırmızısı boyarmaddenin gideriminde etkili olduğu tespit edilmiş ve 100 dk temas süresi sonunda dengeye ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon işlemi sırasında başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, adsorban dozu ve pH'ın etkili olduğu tespit edilmiştir. Çeltik kabuğunun partikül boyutunun artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinde azalma gözlemlenmiştir. Denge çalışmalarına göre adsorpsiyon işlemi Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Sonuç olarak, çeltik kabuğunun metil kırmızısı boyarmaddenin gideriminde etkili olduğu ve bu ham biyokütlenin ucuz adsorban olarak kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır.

Maghraby ve ark. (2011), atık suların arıtımı için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri olan adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbanların maliyetleri çok yüksek olduğu için pahalı olan bu malzemelere alternatif olabilecek daha ucuz adsorban sentezi konusunda çalışmışlar ve çeltik kabuğunun pirolizi yöntemiyle biyokömür üretmişlerdir. Sudan boyarmadde giderimi yapabilmek için bu malzemeyi metilen mavisi gideriminde kullanmışlar ve adsorpsiyon yöntemi ile bu boyarmaddenin arıtılması konusunu incelemişlerdir. Metilen mavisi için farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarında (5-25 mg/L) sulu çözeltilerde çalışarak, adsorpsiyon kapasitesi değerlerini hesaplamışlardır. Adsorban dozunun, pH'ın, başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun ve temas süresinin boyarmadde gideriminde etkisini incelemişlerdir. Çalışılan tüm deneysel koşullarda deney başladıktan ortalama 60-90 dakika sonra arıtma işleminin tamamlandığını gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon verimliliği, pH'ın 3-10 olduğu aralıkta artan çözelti pH'ı ile birlikte %72'den %94'e yükselmiştir. Çeltik kabuğunun sitrik asit ile ön işlemden geçirilmesinin herhangi bir yararının olmadığı tespit edilmiş ve hazırlanan malzemenin ticari adsorbanlardan daha etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Deneysel çalışmaların sonucunda boyarmadde gideriminde (metilen mavisi) potansiyel bir adsorban olarak çeltik kabuğu biyokömürünün kullanılabilmesi sonucuna ulaşılmıştır.

1.9.3. Biyokütlenin pirolizi yoluyla elde edilen biyokömürün karbondioksit yakalama uygulamalarında adsorban olarak kullanılması

Yue ve ark. (2018), bu çalışmada hindistan cevizi kabuğunu üre ile modifiye ederek, karbonize etmişlerdir. Ardından K_2CO_3 aktivasyonu ile sentezledikleri karbonların farklı tekniklerle karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen malzeme 1 bar basınçta yüksek CO_2 tutma kapasitesine sahip olup, 0 °C' de bu değer 5,12 mmol/g ve 25 °C' de ise 3,17 mmol/g olarak tespit edilmiştir. Deneysel sonuçlar hazırlanan sorbent malzemenin yüksek düzeyde CO_2 giderimine, en uygun CO_2/N_2 seçiciliğine, simüle edilmiş baca gazı koşullarında yüksek dinamik CO_2 tutma kapasitesine ve CO_2 adsorpsiyon kinetiğine sahip olduğunu göstermiştir.

Sonuç olarak, ortam koşullarının CO₂ tutma kapasitesinin belirlenmesinde önemli rol oynadığı tespit edilmiş, çalışmanın amacı olan CO₂'yi baca gazından uzaklaştırmak için karbonlu sorbentlerin yüksek performansla kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Huang ve ark. (2020), bu çalışmada sarımsak kabuğunu piroliz ettikten sonra KOH ile aktive edip, CO₂ yakalamada adsorban olarak kullanmışlardır. Biyokütlenin pirolizi yoluyla elde edilen biyokömürün aktive edilmeden direk olarak CO₂ yakalamak için kullanılmasının, biyokömürün düşük yüzey alanına sahip olması ve gözeneksiz yapısından dolayı mümkün olmayacağını bu nedenle KOH ile kimyasal aktive edilmesi gerektiğini bildirmişlerdir. Sarımsak kabuğunun farklı sıcaklık ve emdirme oranları kullanılarak, karbonize edilmesiyle elde edilen biyokömürün yüzey alanı ve gözenek yapısı N₂ adsorpsiyonu ile değerlendirilmiştir. ¼ emdirme oranında ve 700 °C' de aktive edilen biyokömürün yüzey alanı 1.638 m²/g ve gözenek hacmi ise 0,88 cm³/g olarak ölçülmüş olup, hazırlanan malzemenin gözeneklilik değerlerinin iyi olduğu sonucuna ulaşılmıştır. ½ emdirme oranı ile hazırlanan biyokömürün, ¼ emdirme oranına göre hazırlanandan daha düşük yüzey alanına ve daha küçük gözenek hacmine sahip olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek CO₂ tutma kapasitesi, 25 °C sıcaklık ve 1 bar basınçta 4,1 mmol/g olarak hesaplanmıştır. Genel olarak CO₂ yakalamada yüzey alanının veya gözenek hacminin etkili olduğu düşünülürken, mikro gözenekliliğin etkisinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışma, CO₂ yakalamak için kullanılabilecek adsorbanların tasarlanmasında rehber niteliğindedir ve sarımsak kabuğundan elde edilen karbonların CO₂ yakalamak için uygun bir seçenek olduğunu göstermektedir. Sarımsak kabuğunun düşük maliyetli olması, çevre dostu ve yüksek CO₂ tutma kapasitesine sahip adsorbanların sentezinde kullanılabilirliğini arttırmaktadır.

Li ve ark. (2015), düşük basınçlarda CO₂'nin tutulması için çeltik kabuğu biyokömürünün KOH aktivasyonu ile gözenekli karbon yapılar hazırlamışlardır. Düşük aktivasyon sıcaklığı (640-710 °C) ve düşük KOH/biyokömür oranı (1:1), düşük basınçlarda CO₂ yakalamadaki artışı en yüksek seviyeye getirmiştir. 0,1 bar basınçta (0°C' de) CO₂ tutma kapasitesinin 2,11 mmol/g'a ulaştığını tespit etmişlerdir. Odunsu selülozik biyokütleden elde edilen biyokömürün gözenekliliğinin yüksek olması CO₂ yakalamada yüksek verim elde edilmesinde etkili olmuştur. Düşük basınçlarda yüksek CO₂ yakalamasının nedeni; gözeneklerin çapına (<0,7 nm veya <1 nm), dar mikro gözenek boyutu dağılımına veya ortamdaki azot varlığına bağlı olduğunu düşündürmüştür. Elde edilen gözenekli karbon yapının 1 bar basınçta 0°C' de 6,24 mmol/g gibi yüksek değerlerde CO₂ yakalaması, ortamdaki CO₂ seçiciliğini göstermiştir. Yapılan adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları beş döngüden sonra bile hazırlanan karbon yapının CO₂ yakalama kapasitesinde belirgin bir düşüş olmadığını göstermiştir. Deneysel çalışmaların sonucunda, düşük basınçlarda CO₂'yi yakalamak için yüksek performanslı gözenekli karbonların çeltik kabuğu biyokömürünün KOH aktivasyonu ile hazırlanabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Wu ve ark. (2018), bu çalışmada lotus saplarının hidrotermal karbonizasyonu ve ardından KOH aktivasyonu ile mikro gözenekli karbon yapı elde etmiş ve bu malzemenin CO₂ tutma performansını incelemişlerdir. KOH/ kömür oranının karbonların gözenek dokusu ve yüzey kimyası üzerindeki etkisi, N₂ adsorpsiyonu, SEM, TEM ve elementel analiz ile araştırılmıştır. BET analiz sonucu hazırlanan biyokömürün 2.893 m²/g yüzey alanına ve 1,59 cm³/g gözenek hacmine sahip olduğu tespit edilmiştir. Yüzey alanındaki artış, KOH aktivasyonu ile gözenekliliğin gelişmesi ile yani yüksek oranda mikro gözeneklerin ve az da olsa mezo gözeneklerin oluşumuyla sağlanmıştır. Ortam basıncında biyokömürün 25 °C' de CO₂ yakalama kapasitesi 3,85 mmol/g iken 0 °C' de bu değerin 6,17 mmol/g'a kadar çıktığı gözlemlenmiştir. Bu değerler diğer biyokömürlerin karbon tutma değerlerine göre oldukça yüksektir. En yüksek yüzey alanına sahip gözenekli karbon, en yüksek CO₂ yakalama performansı göstermiştir. Ancak ortam basıncında yüzey alanı belirleyici faktör değildir. Önemli olan mikro gözeneklilik ve mikro gözenek boyutu dağılımıdır. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, CO₂ yakalama için daha çok gözenekli yapılar gereklidir ve lotus sapı atıklarından elde edilen gözenekli karbonlar da CO₂ tutma kabiliyeti yüksek olan malzemelerdir.

Rashidi ve Yusup (2017), çalışmalarında atmosferdeki karbondioksit oranının günümüzde büyük bir endişe oluşturduğunu belirtmişlerdir. Bu kapsamda 850 °C' de 1 saat aktive edilerek sentezlenen hurma çekirdeği kabuğu bazlı aktif karbon kullanarak, bu malzemenin CO₂ adsorpsiyonunda karbon tutma kapasitesini araştırmışlardır. Malzemenin yüzeyini ve dokusal özelliklerini analiz etmek için çeşitli analitik teknikler kullanarak, adsorban karakterize edilmiştir. Hurma çekirdeğinin etkin bir şekilde aktif karbona dönüşmesi yapılan fizikokimyasal analizlerle açıklanmıştır. Ticari olarak temin edilen aktif karbon ile sentezlenen hurma çekirdeği kabuğunun aktif karbonunun CO₂ adsorpsiyon kapasitesi ve CO₂/N₂ seçiciliğini karşılaştırmışlardır. Basınç salınımı yoluyla gerçekleştirilen rejenerasyon çalışması, çoklu adsorpsiyon-desorpsiyon döngülerinden sonra adsorbanın kolay yenilenebilirliğini ve yüksek stabilitesini göstermiştir. Deneysel elde edilen CO₂ adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Sips gibi farklı izoterm denklemleri kullanılarak incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, Sips izoterm denklemi ile uyumlu çıkmış olup, CO₂ adsorpsiyonunun mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır. Buna göre artan yüzey yükü ile azalan izosterik adsorpsiyon ısısı değeri, gaz-katı adsorpsiyonunun heterojenlik özelliği ile açıklanmıştır.

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Çeltik Kabuğunun Hazırlanması

Başlangıç maddesi olarak kullanılan çeltik kabuğu Türkiye'nin Çorum ilinden temin edilmiştir. Ham biyokütle, bir fırında (Unitherm, MST-55) 100 °C' de 12 saat kurutulmuştur. Kurutulan numuneler öğütme işlemi yapılmadan doğrudan piroliz edilmiştir.

2.2. Çeltik Kabuğunun Karakterizasyonu

Ham çeltik kabuğunun karakterizasyon işlemleri kısmi ve elementel analiz ile termogravimetrik analiz teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

2.2.1. Kısmi ve elementel analiz

Ham çeltik kabuğunun kısmi analizi (nem, uçucu madde ve kül miktarı) bir kül fırını (Protherm, PLF120/5) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nem tayini için numune 24 saat boyunca 70°C' de bekletilmiş ve soğutulduktan sonra tartılmıştır. Uçucu madde tayini için 1,0 g numune 950 °C' de kapaklı bir kroze içerisinde kül fırınında 8 dakika süreyle bekletilmiş ve soğutulduktan sonra tartılmıştır. Kül analizi için 800 °C sıcaklığına ayarlanan kül fırınına kapaksız kroze içinde 1,0 g numune yerleştirilmiş ve 1 saat süre boyunca bekletilmiştir ve soğutulduktan sonra tartılmıştır.

Ham numunenin element analizi ise Leco marka CHNS-932 model analizörde gerçekleştirilmiş olup, %C, N, H ve S miktarları simultane olarak ölçülmüştür.

2.2.2. Termogravimetrik analiz

Çeltik kabuğunun termal davranışı (TG/DSC analizi) termogravimetrik analiz (TA, DMAQ800) cihazında belirlenmiştir. Yaklaşık 10 mg numune alümina pan içerisinde cihaza konulmuştur. Analiz 100 ml/dk azot gazı akış hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, 1200 °C'ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızında yükseltilmiş ve kütle kaybı hızı sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu olarak kaydedilmiştir.

2.3. Biyokömürün Hazırlanması

Aktifleştirilmiş çeltik kabuğu biyokömürünün üretilmesi için gerekli olan piroliz ve aktivasyon işlemleri, iki aşamada gerçekleştirilmiştir (Kaya ve Yıldız Uzun, 2021). Bu amaçla elektrikle ısıtılan silindirik bir fırın (Protherm PZF 12/50/700) kullanılmıştır. İlk olarak, 500 g ham çeltik kabuğu inert azot atmosferi altında (100 ml/dk) 500 °C' de 10 °C/dk ısıtma hızında 1 saat boyunca pirolizlenmiştir (Tsai ve ark., 2021). Daha sonra piroliz işlemi sonunda elde edilen çeltik kabuğu biyokömür ürünü (ÇKB) konsantre KOH çözeltisi ile emprenye edilmiştir. Emprenye (emdirme) oranı, karbonize numunenin ağırlığı/emprenye reaktifinin ağırlığı için ¼ olarak alınmıştır. Aktivasyon, emprenye edilmiş ÇKB kullanılarak 10 °C/dk ısıtma hızında,

100 mL/dk azot akış hızında ve maksimum 800 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon işleminin sonunda elde edilen aktive ÇKB, seyreltik HCl çözeltisi kullanılarak nötrale edilmiştir. Asit ile yıkama işlemi sonucu süzülerek ayrılan aktifleştirilmiş ÇKB, damıtılmış su ile yıkanmıştır. Son olarak 105 °C'de 24 saat kurutularak, adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. KOH ile aktive edilen çeltik kabuğu biyokömürü, ÇKB-KOH olarak sembolize edilmiştir.

2.4. Aktifleştirilmiş Biyokömürün Karakterizasyonu

Sentezlenen ÇKB-KOH ürünü Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometre (FT-IR), Brunauer, Emmett ve Teller (BET) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) gibi farklı analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

2.4.1. FT-IR analizi

ÇKB-KOH ürününün yapısındaki fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla Perkin Elmer (USA) marka Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. FT-IR spektrumları 650 cm⁻¹ ile 4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir.

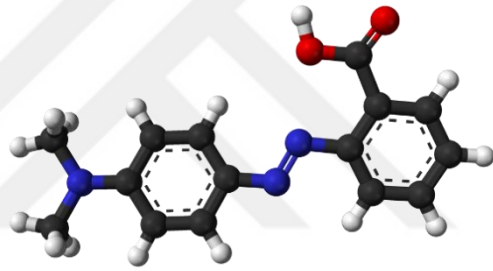
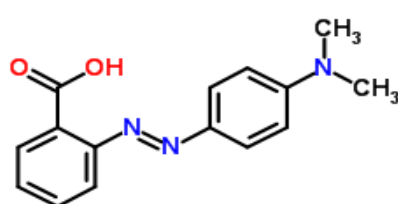
2.4.2. SEM ve BET analizi

Ürünün yüzey özellikleri ve morfolojisi SEM analiz cihazı (Leo EV040) kullanılarak görüntülenmiştir. Yüzey alanı ve gözenek hacmini ölçmek amacıyla BET analiz cihazı (Micromeritics, Tristar 3000) kullanılmıştır. BET yüzey alanı, 77 K' de azot adsorpsiyon izotermi kullanılarak elde edilmiştir. Gaz adsorpsiyon ölçümünden önce, numunenin vakum altında 300 °C'de 6 saat boyunca gazı giderilmiştir. Adsorpsiyon verileri göreceli bir basınçta elde edilmiştir. BET yüzey alanı BET denklemi kullanılarak, N₂ adsorpsiyon izoterminden hesaplanmıştır.

2.5. Aktif Biyokömür İle Sulu Çözeltiden Metil Kırmızısı (MK) Giderimi

Metil kırmızısı (MK) boyarmaddesi, potansiyel çevre riski oluşturması nedeniyle tipik bir model kirletici olarak seçilmiştir. Analitik kalitede olan ve daha fazla saflaştırılmadan kullanılan bu azo boyarmadde Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. Boyarmaddenin detaylı bilgileri Tablo 2.1'de verilmektedir.

Tablo 2.1. Kullanılan boyarmaddenin detayları

Boyarmadde	Asit Kırmızısı 2
IUPAC İsmi	2-(4-Dimethylaminophenylazo)benzoic acid, 4-Dimethylaminoazobenzene-2'-carboxylic acid
Ticari İsmi	Metil Kırmızısı
C.I. No	13020
CAS No	493-52-7
Görünüm	Koyu kırmızı kristal toz
Molekül Formülü	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂
Moleküler Ağırlık	269,30 g/mol
3D Moleküler Yapı	
Kimyasal Yapı	
λ_{max}	425 nm (pH>6,2) 525 (pH<4,4)

2.6. Adsorpsiyon Deneyleri

Bu çalışmada sulu çözeltilerden metil kırmızısı (MK) boyarmaddesinin uzaklaştırılmasında, çeltik kabuğunun pirolizi ile üretilen ve KOH ile kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilen biyokömürün adsorban olarak etkinliğini belirlemek için kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

MK için hazırlanan 1000 mg/L derişime sahip stok çözelti saf su ile istenilen derişime seyreltilerek, adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak deney çözeltileri ile kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Kesikli denge adsorpsiyon çalışmaları, 250 mL boyarmadde çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, sulu çözeltilerden MK giderimi üzerine pH (2-10), başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (50-500 mg/L), temas süresi, (400 dakikaya kadar), adsorban miktarı (0,1-0,8 g/L) ve sıcaklık (25-45 °C) gibi farklı adsorpsiyon parametrelerinin etkisi 150 rpm sabit karıştırma hızında araştırılmıştır. Çözeltilerin pH' ı, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. Belirli zaman aralıklarında alınan numuneler süzgeç kağıdından süzülerek, MK konsantrasyonu Hach marka DR2400 Model UV-Visible Spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür. Elde edilen deneysel veriler yardımıyla, dengede adsorbanın birim kütlesi için adsorbe edilen boyarmadde miktarı (q_e) Eşitlik 2.1' e göre, adsorpsiyon verimi (% uzaklaştırılan boyarmadde) ise Eşitlik 2.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak MK için optimum giderim koşulları belirlenmiştir.

$$q_e = (C_o - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (2.1)$$

$$\% \text{ Uzaklaştırılan boyarmadde} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (2.2)$$

Burada,

q_e : Dengede birim adsorban başına adsorplanan boyarmadde miktarını (mg/g),

C_o : Başlangıç MK konsantrasyonunu (mg/L),

C_e : Denge anında çözeltideki MK konsantrasyonunu (mg/L),

m : Deneylerde kullanılan adsorban miktarını (g),

V : Deneylerde kullanılan MK çözeltisinin hacmini (L)

Göstermektedir.

2.7. Biyokömürün CO₂ Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi

ÇKB-KOH ürününün CO₂ adsorpsiyon kapasitesi, termogravimetrik analiz yöntemi kullanılarak ölçülmüştür (Creamer ve ark., 2016). Bu amaçla Shimadzu marka DTG-60 model eş zamanlı TG/DTA analiz cihazı kullanılmıştır. Yaklaşık 5 mg numune cihazın numune tutucusuna yerleştirilmiştir. Numune 80 mL/dk akış hızında azot gazı atmosferinde 120 °C' de 1 saat ısıtılarak, yapısındaki uçucu bileşenler uzaklaştırılmıştır. Ardından atmosfer aynı akış hızında CO₂'ye çevrilmiş ve sıcaklık 25 °C'ye düşürülerek bu sıcaklıkta 3 saat boyunca bekletilmiştir. CO₂ adsorpsiyon miktarı ağırlık değişiminden yüzde olarak hesaplanmıştır. Yüzme etkisini (buoyancy effect) önlemek için cihaz aynı test koşullarında boş olarak çalıştırılmıştır.

3. BÖLÜM

ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1. Ham Çeltik Kabuğunun Karakterizasyonu

3.1.1. Kısmi ve elementel analiz

Piroliz işleminde kullanılacak olan çeltik kabuğu için ilk olarak kısmi analiz (kül, uçucu madde ve nem tayini) daha sonrasında ise elementel analiz (% C, H, N ve S) yapılmıştır. Çeltik kabuğunun kısmi ve elementel analizine ait sonuçlar Tablo 3.1'de sunulmuştur. Ham biyokütlenin uçucu madde içeriği %65,55 olarak tespit edilmiştir. Biyokütlerdeki yüksek uçucu madde içeriği yanma işlemi sırasında tutuşmayı ve yanmamış karbon oluşumunu etkilemektedir (Vulli ve ark., 2021). Piroliz işleminde ise biyokütlenin yapısındaki yüksek miktardaki uçucu madde sıcaklığın etkisiyle ortamdan uzaklaştırılır ve böylece geriye biyokömürün ana bileşeni olan sabit karbon kalır. Bu nedenle yüksek uçucu madde içeriği biyokömür oluşumunu destekler.

Kül, çeşitli proseslerde ısı ve kütle transferini sınırladığından dolayı, termokimyasal dönüşüm süreçlerinden biri olan piroliz işleminde de hammadde içerisindeki miktarı oldukça önemlidir. Dolayısıyla yüksek kül içeriği pirolize edilecek biyokütle türlerinde genellikle istenmez. Kül miktarının yüksek olması biyokütlerde yanma verimini azaltan yanıcı olmayan minerallerin (SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , CaO ve MgO) miktarının fazla olduğunun bir göstergesidir (Vulli ve ark., 2021). Bu çalışmada kullanılan çeltik kabuğunun kül içeriği %17,77'dir. Pek çok biyokütle türüne göre oldukça yüksek olan bu değer çeltik kabuğunun yapısında bulunan yüksek oranda SiO_2 'den kaynaklanmaktadır. Bu sonuç, literatürde bildirilen diğer çeltik kabuğu örneklerinin kül içeriği ile benzerdir. Örneğin Tian ve ark. (2021) piroliz çalışmalarında kullandıkları çeltik kabuğu atıklarının kül miktarını %16,32 olarak bildirmişlerdir. Bir diğer çalışmada Das ve Goud (2021) hammadde olarak kullandıkları çeltik kabuğunun kül miktarını %18±2 olarak bildirmişlerdir. Tablo 3.1'den görüleceği üzere, bu çalışmada kullanılan çeltik kabuğunun kül içeriği literatürde bildirilen örneklerin kül içeriği ile uyumludur.

Biyokütlerin elementel analizi, yapıdaki ana element olan karbon (C) miktarının yanı sıra, hidrojen (H), oksijen (O) ve az miktarda da olsa yapıdaki azot (N) ve kükürt (S) miktarını da vermektedir. Biyokütlerde yüksek azot ve kükürt içeriği istenmeyen bir durumdur. Yüksek S ve N içeriği, SO_2 ve NO_x gazı emisyonlarının artmasına ve asit yağmurları gibi çevresel sorunlara neden olması dolayısıyla oldukça kritik öneme sahiptir. Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen elementel analiz sonuçlarına göre, çalışmada kullanılan çeltik kabuğu literatürde bildirilen diğer biyokütle türlerine göre oldukça düşük kükürt (%0,01) ve azot (%0,07) içeriğine sahiptir (Martín-Lara ve ark., 2016; Vulli ve ark., 2021; Zhang ve ark., 2021). Ayrıca literatürde biyokütlenin yüksek karbon içeriğinin (%35,2–44,7) yüksek verimle biyokömür üretimini desteklediği bildirilmiştir (Bushra ve Remya, 2020). Dolayısıyla yaklaşık ve elementel analiz sonuçları literatürdeki veriler ile birlikte değerlendirildiğinde, çeltik

kabuğu biyokütlesinin biyokömür üretimi için iyi bir başlangıç materyali olabileceği kanaatine varılmıştır.

Tablo 3.1. Çeltik kabuğunun yaklaşık ve elementel analizi

Yaklaşık Analiz (% ağı.)	
Nem	5,13
Uçucu madde	65,55
Kül	17,77
Sabit karbon ^a	11,55
Elementel Analiz (% ağı.)	
C	35,44
H	4,66
N	0,07
S	0,01
O ^a	59,82

^a Fark alınarak hesaplanmıştır.

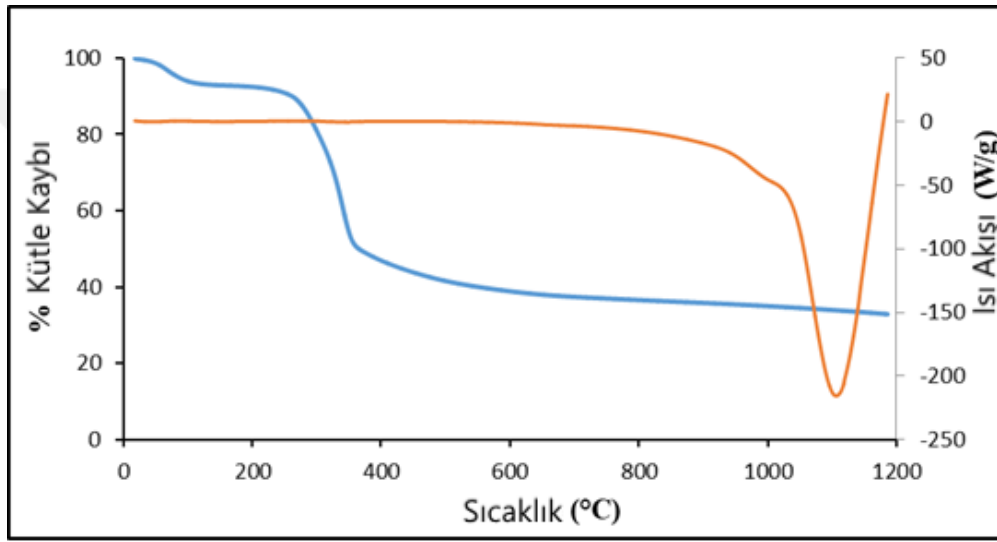
3.1.2. Termogravimetrik analiz

Biyokütle olarak kullanılan ham çeltik kabuğunun termal gravimetrik analizleri (TGA) sabit ısıtma hızında (10 °C/dk) inert azot atmosferinde yapılmıştır. Numune ilk aşamada 100 °C' de bekletilip, içerdiği nem yapıdan uzaklaştırılmıştır. Son sıcaklıkta 20 dk bekletilen çeltik kabuğunun tamamen ayrışması sağlanmıştır. Çeltik kabuğunun termal bozunmasına ait termogravimetrik eğrileri (TG/DSC) Şekil 3.1'de sunulmuştur.

Termogravimetrik analiz sonuçlarına göre çeltik kabuğunun ayrışması iki basamakta gerçekleşmektedir. İlk ağırlık kaybı 39 °C' de başlamakta 141 °C' de sonlanmaktadır. Bu aşamada çeltik kabuğunun yüzeyinde fiziksel olarak adsorbe edilen su ve düşük moleküler ağırlıklı maddeler uzaklaştırılmıştır. Ana bozunma ise 240 °C' de başlamakta olup, 674 °C' de sonlanmaktadır. Bu adımda kütle kaybı fazla olup, bu sonuç yapıdan hemiselüloz, selüloz ve ligninin tamamen ayrıştığını göstermektedir. Çünkü lignoselülozik yapıda tarımsal bir atık olan çeltik kabukları esas olarak hemiselüloz, selüloz ve ligninden oluşmakta ve bileşenlerin her biri toplam kütle kaybına katkıda bulunmaktadır. Hemiselülozun esas olarak 220 ile 320 °C arasında bozunduğu, selülozun 250 ile 360 °C arasında bozunduğu ve ligninin ise 180 ile 600 °C arasında tüm piroliz süreci boyunca kademeli olarak bozunduğu yaygın olarak kabul edilmektedir (Tian ve ark., 2021). Bu çalışmada kullanılan çeltik kabuğunun termogravimetrik analiz eğrisi bu sonucu desteklemekte olup, elde edilen termogramın diğer lignoselülozik biyokütle türleri ile kıyaslandığında literatürle uyumlu olduğu görülmüştür (Das ve Goud, 2021). TG eğrisine dayanarak, piroliz sıcaklığı 400 °C' nin üzerinde olacak şekilde seçilmiştir çünkü bu sıcaklıkta hemiselüloz ve selülozun buharlaşma reaksiyonu tamamlanmaktadır. Ayrıca yapıdaki ligninin de 500 °C civarında yüksek oranda bozunduğu göz önüne alındığında,

piroliz işlemi için seçilen 500 °C sıcaklığın anlamlı olduğu ve bu sonucun Tsai ve ark. (2021) tarafından bildirilen sonuçla tutarlı olduğu görülmektedir.

Literatüre göre, hemiselülozun ve ligninin termal bozunması oldukça ekzotermiktir ve daha yüksek miktarda katı kalıntı üretilmesine neden olur (kömürleşme süreci). Ancak selülozun ayrışması ise (buharlaştırma reaksiyonu) endotermiktir (Valli ve ark., 2021). Dolayısıyla lignoselülozik bir biyoküttelede toplam bozunma reaksiyonu ekzotermik olup, çeltik kabuğu biyokütlesinin DSC analizi bu sonucu desteklemektedir. Çeltik kabuğunun DSC termogramında 873-1100 °C' de gözlenen tek, keskin ana ekzotermik pik, lignoselülozik yapıya ait bozunma reaksiyonunun tamamına atfedilmiş olup, toplam bozunma reaksiyonunun ekzotermik doğasını doğrulamıştır.



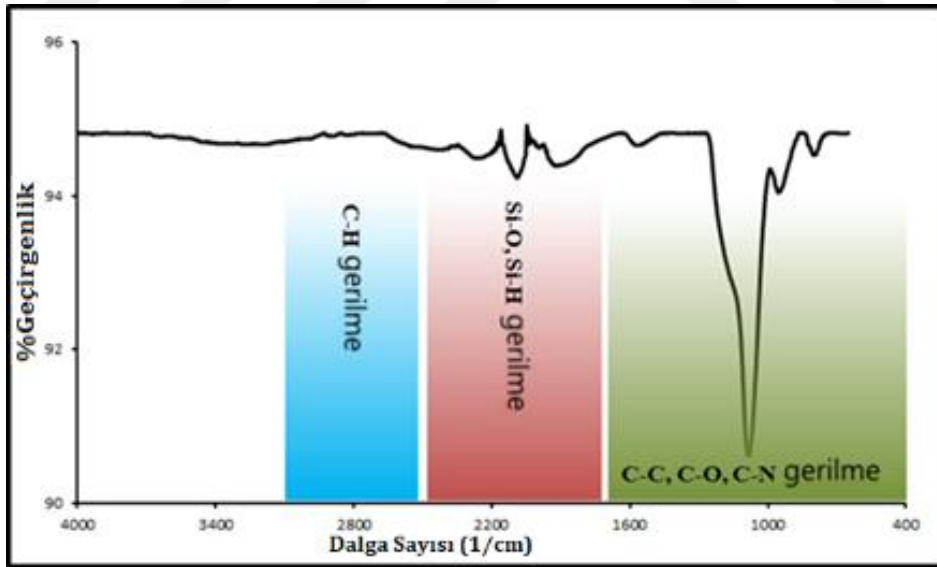
Şekil 3.1. Ham çeltik kabuğuna ait termal eğriler

3.2. Aktifleştirilmiş Biyokömürün Karakterizasyonu

3.2.1. FT-IR analizi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), özellikle organik bileşiklerin moleküler yapısı ve içerdiği fonksiyonel gruplar hakkında önemli derecede bilgiler sağlar. Bu nedenle FT-IR teknolojisi literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır (Odeh, 2015). IR spektrumu, maddeyi oluşturan atomlar arasındaki bağların titreşimiyle oluşan frekanslarına karşılık gelen absorpsiyon pikleri yardımıyla numunenin yapısının aydınlatılmasına olanak sağlamaktadır. Her maddenin kendine özgü bir spektrumu vardır. Organik madde spektrumlarının özellikle de 2000 cm^{-1} ' den sonra gelen kısmı daha ayrıntılıdır. Böylece maddenin yapısı hakkında daha ayrıntılı bilgi elde edilebilmektedir. Elde edilen spektrum verileri, farklı moleküler bağlardan kaynaklanan farklı titreşim frekanslarını temsil etmektedir (Büyüksırt ve Kuleaşan, 2014). Moleküllerin infrared absorpsiyon bantlarında başlıca iki bölge tanımlanır. Infrared bölgesinin 4000-1000 cm^{-1} arasında kalan kısmı fonksiyonel grup bölgesidir; <1000 cm^{-1} bölgesi ise parmak izi bölgesidir.

Bu çalışmada elde edilen biyokömür ürününün (ÇKB-KOH) FT-IR spektrumu alınmış ve içerdiği fonksiyonel gruplar literatürdeki bilgiler ışığında belirlenmiştir. Ürünün FT-IR spektrumu Şekil 3.2’de verilirken, FT-IR analiz sonuçları ise Tablo 3.2’de sunulmaktadır. Ürünün FT-IR spektrumu incelendiğinde, 2923 cm^{-1} civarında gözlenen pikler alifatik hidrokarbonlara ait C-H gerilme titreşimleridir. 2200 cm^{-1} civarında gözlenen bantlar Si-O, Si-H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Özellikle 2200-2300 cm^{-1} arasındaki keskin pikler, çeltik kabuğunun yapısından gelebilecek oksijen/silika içeren fonksiyonel grupların zenginliğinden ve katı üründeki kül içeriğinden kaynaklanmaktadır (Tsai ve ark., 2021). Elde edilen bu sonuç ham biyokütlenin kısmi analiz sonucunu desteklemektedir. Spektrumda C=O asimetrik gerilme titreşimine ait şiddetli bant 1604 cm^{-1} ’de görülmektedir. Bu pik yapıda asit, aldehit ve keton gibi bileşiklerin bulunduğunu göstermektedir. Yaklaşık 1100-1550 cm^{-1} ’de görülen bantlar ise C-O, C-N ve C-C gerilme titreşimlerine ait olup, bu piklerin yapıdaki eter, alkol ve fenol gibi bileşiklerden kaynaklandığı söylenebilir (Ceylan ve Goldfarb, 2015; Liu ve ark, 2015; Niu ve ark., 2016; Odeh, 2015; Plis ve ark., 2015). Spektrumda 1000 cm^{-1} ’den daha düşük dalga sayısında elde edilen bantlar ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesine aittir. Bir molekülün yapısında meydana gelebilecek küçük farklılıklar spektrumun parmak izi bölgesindeki absorpsiyon piklerinin dağılımında önemli değişikliklere neden olabilmektedir. Çünkü pek çok tek bağ bu bölgede absorpsiyon bandı verir ve bunların enerjileri birbirlerine yakın olduğundan bu bölgede komşu bağlar arasında kuvvetli etkileşimler vardır.



Şekil 3.2. Aktifleştirilmiş biyokömürün FT-IR spektrumu

Tablo 3.2. Aktifleştirilmiş biyokömürün FT-IR analiz sonucu

Fonksiyonel grup	Titreşim modu	Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Türler
C-H	Gerilme	2923	Alifatik hidrokarbonlar
C=O	Gerilme	1604	Aldehit, keton, asit
Si-O, Si-H	Gerilme	2200-2300	-
C-O, C-C, C-N	Gerilme	1500-1000	Eter, alkol, fenol

3.2.2. BET analizi

Çeltik kabuğundan hazırlanan biyokömürün (ÇKB-KOH) yüzey özellikleri hakkında bilgi edinebilmek amacıyla BET yüzey alanı ve gözenek hacim değerleri belirlenmiş ve Tablo 3.3’de sunulmuştur. Sonuçlara göre, BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri sırasıyla 2.298 m²/g ve 0,812 cm³/g olarak ölçülmüştür. Bu değerler, literatürde bildirilen çeltik kabuğu kullanılarak, farklı aktivasyon koşullarında hazırlanmış diğer biyokömürlerin yüzey özellikleri sonuçları ile kıyaslanmıştır (Tablo 3.3). Yapılan çalışmalar, çeltik kabuğu atıklarından elde edilen biyokömürlerin yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerinin özellikle kullanılan aktivasyon ajanının türüne ve aktivasyon sıcaklığına bağlı olarak farklı değerler aldığını göstermiştir. Bu tablodan da görüldüğü gibi literatürde yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen alkali aktivasyonu önemli bir yer tutmaktadır ve yaygın olarak KOH tercih edilmektedir. Genellikle gerek piroliz sıcaklığı gerekse aktivasyon sıcaklığı arttıkça elde edilen katı ürünün yüzey alanı da artmaktadır (Liu ve ark., 2018). Bu biyokömürlerin çevresel kirleticilerin adsorpsiyon yöntemiyle giderimi konusunda adsorban olarak kullanılabilmesi için de yüksek yüzey alanına sahip olması beklenmektedir. Bu nedenle yüzey alanı, adsorpsiyon çalışmalarında tek başına etkili bir parametre olmasa da oldukça önemlidir. Tablo 3.3’e göre, bu çalışmada hazırlanan ve MK ve CO₂ adsorpsiyonu için kullanılması düşünülen biyokömür, yüzey alanı ve gözeneklilik açısından son yıllarda literatürde aynı biyokütleden hazırlanmış diğer biyokömür örneklerine göre çok daha iyidir. Bu sonuçlar ÇKB-KOH ürününün sulu çözeltilerden MK giderimi ve CO₂ adsorpsiyon çalışmalarında kullanılabilirliğini arttırmıştır.

Tablo 3.3. Çeltik kabuğundan elde edilen biyokömürlerin yüzey özelliklerinin karşılaştırılması

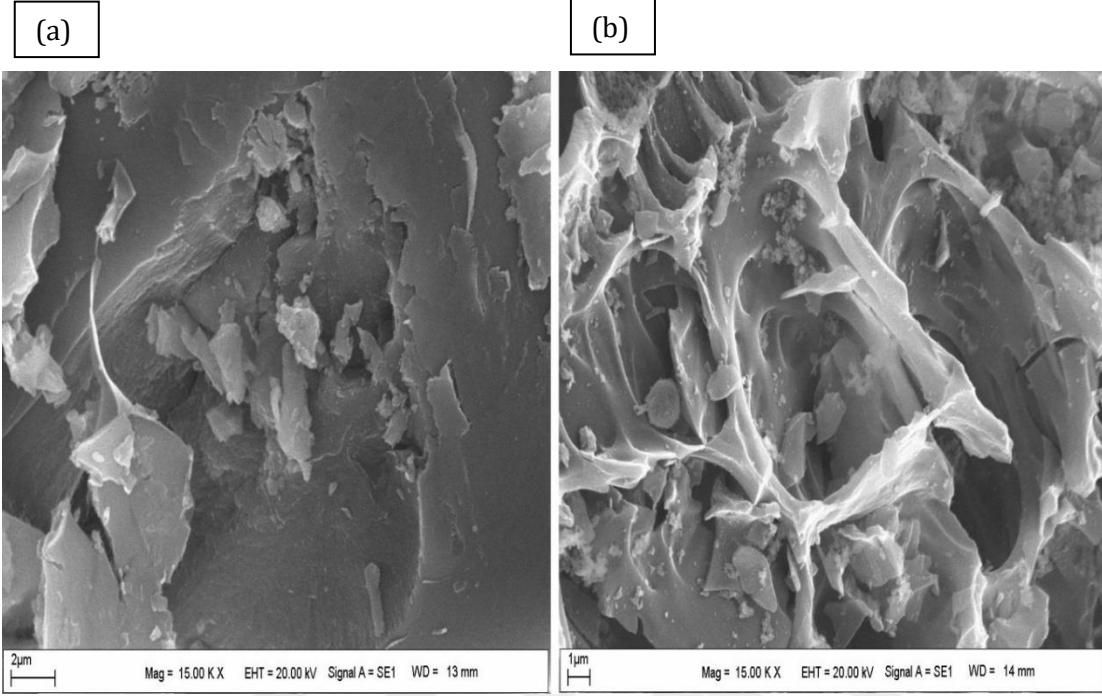
Biyokütle	Aktivasyon sıcaklığı (°C)	Aktivasyon ajanı	Isıtma hızı (°C/dk)	BET Yüzey alanı (m ² /g)	V _{gözenek} (cm ³ /g)	Kaynak
Çeltik kabuğu	800	KOH	10	2.298	0,812	Bu çalışma
	450-750	KOH	20	265-2.138	0,15-1,17	Fu ve ark., 2019
	800-900	K ₂ CO ₃	25	500-1.850	0,27-0,79	Scapin ve ark., 2021
	800	KOH	10	322,8	0,1734	Zhang ve ark., 2021
	800	H ₃ PO ₄	10	161,3	0,1697	Zhang ve ark., 2021

Brunauer-Emmett-Teller (BET)

3.2.3. SEM analizi

Bu çalışmada çeltik kabuğu biyokütlesinden elde edilen biyokömür (ÇKB), bir alkali (KOH) ile aktive edilerek biyokömür (ÇKB-KOH) hazırlanmıştır. Baz ile aktivasyon işlemi piroliz sonucu elde edilen katı ürünün yüzey alanını arttırmak ve daha gözenekli bir malzeme elde edebilmek amacıyla yapılmıştır. Gerek ham biyokütlenin gerekse işlem sonunda elde edilen biyokömürün yüzey morfolojisini belirlemek ve kıyaslamak amacıyla SEM analizi yapılmıştır. Çeltik kabuğuna ve biyokömüre ait SEM görüntüleri Şekil 3.3'de sunulmuş olup, görüntüler her iki numunenin gözenek yapısı ve yüzey özellikleri hakkında bilgi vermiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, oldukça homojen bir yapıya sahip olan çeltik kabuğunun gözenek içermediği görülmektedir. Ancak bunun aksine biyokömür oldukça gözenekli bir yapıya sahiptir. Piroliz ve aktivasyon işlemi sonucu gözenekliliğin artması bu süreçte çeltik kabuğunun yapısından fonksiyonel grupların ayrıldığı ve ısıl bozunma işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Meydana gelen bu yeni yapısal düzenleme, biyokömürde yüzey alanını arttıran özellikle mezo gözeneklerin oluşmasına işaret etmektedir. Bu görüntüler hem yüzey alanı hem de gözenek hacmi açısından değerlendirildiğinde, BET analizi sonucunu desteklemektedir. Biyokömüre ait SEM görüntüsünde görülen oldukça fazla ve oval yapıda bu gözenekler, ÇKB-KOH ürününün elverişli gözenek yapısına sahip olması nedeniyle adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak etkili bir adsorban olabileceğine işaret etmektedir. Ham biyokütle ile kıyaslandığında, yüzey alanı ve gözeneklilikteki bu artışın, hazırlanan biyokömürün gerek MK gideriminde gerekse CO₂ tutma konusunda adsorpsiyon performansını arttıracakını düşündürmektedir. Özellikle son yıllarda literatürde, aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin oldukça gözenekli yapıya sahip olması nedeniyle CO₂

adsorpsiyon uygulamalarında kullanılabileceği bildirilmiştir (Liu ve ark., 2018; Thang ve ark., 2019, Sarwar ve ark., 2021).



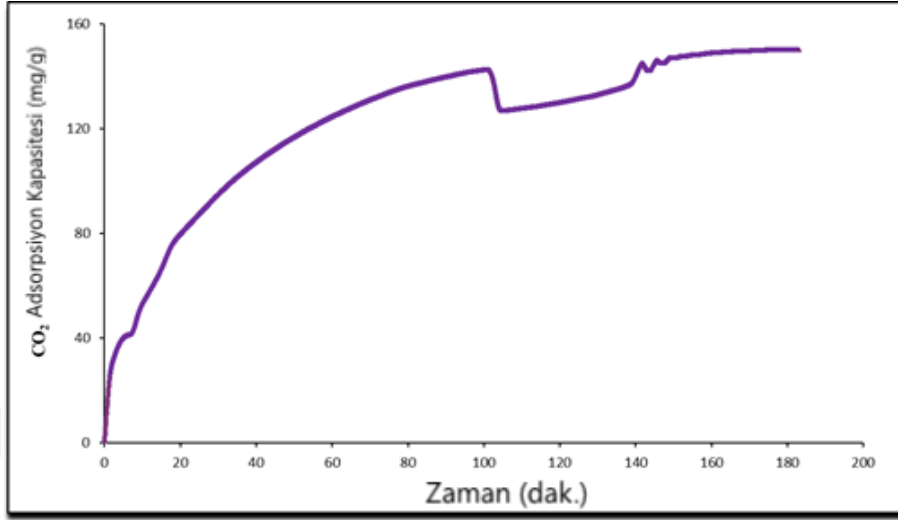
Şekil 3.3. SEM görüntüleri a) Ham çeltik kabuğu, b) Aktifleştirilmiş biyokömür

3.3. CO₂ Adsorpsiyonu

Son yıllarda sera gazı emisyonları, fosil yakıtların aşırı tüketilmesinden dolayı dünya çapında önemli bir sorun haline gelmiştir. Sera gazları arasında yer alan CO₂, toplam sera gazlarının %72' sini oluşturarak, küresel ısınmada önemli bir rol oynamaktadır. Adsorpsiyon, CO₂ depolama için ümit vaat eden bir yöntemdir. Biyokömür, diğer yaygın kullanılan adsorban malzemelere kıyasla oldukça ekonomik ve çevre dostu bir malzemedir. Özellikle CO₂ adsorpsiyonu ve depolanması için aktifleştirilmiş biyokömür gibi karbonlu malzemeler, son yıllarda oldukça tercih edilmektedir (Singh ve ark., 2020; Sharma ve ark., 2021; Sarwar ve ark., 2021).

Bu çalışmada hazırlanan ÇKB-KOH ürününün CO₂ tutma kapasitesi termogravimetrik yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Bu kapsamda elde edilen ve biyokömürün CO₂ tutma performans testine ait adsorpsiyon eğrisi Şekil 3.4'te sunulmuştur. Numunenin CO₂ tutma kapasitesi, 3 saat boyunca gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen adsorpsiyon verilerinden hesaplanmıştır. Şekil 3.4'ten görülebileceği gibi, ürünün maksimum CO₂ tutma kapasitesi 25 °C' de 152 mg/g (3,45 mmol/g) olarak ölçülmüştür. Literatürde farklı biyokütlelerden hazırlanmış aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin CO₂ tutma kapasiteleri üzerine çalışmalar da mevcuttur. Tablo 3.4'den görüleceği üzere literatürde yer alan diğer çalışmalarda, baz aktivasyonu için genellikle KOH tercih edilmiş olup, üretilen aktif biyokömür ürünlerinin CO₂ adsorpsiyon

kapasiteleri oldukça yüksek çıkmıştır. Tüm bu sonuçlardan yola çıkılarak, elde edilen ÇKB-KOH ürününün CO₂ adsorpsiyon uygulamalarında kullanılabileceği söylenebilir. Çünkü bu çalışmada, hazırlanan ÇKB-KOH ürününün CO₂ depolama kapasitesi literatürde bildirilen diğer birçok biyokömüre göre daha yüksektir.



Şekil 3.4. Aktifleştirilmiş biyokömür için CO₂ adsorpsiyon eğrisi

Tablo 3.4. Farklı biyokütlerden üretilen biyokömürlerin CO₂ adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması

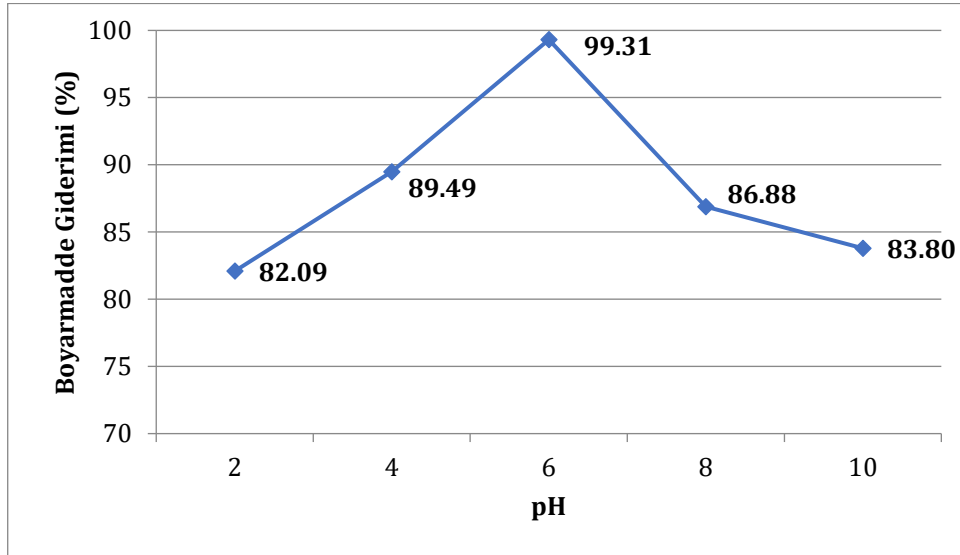
Biyokütle türü	Aktivasyon ajanı	Max. S _{BET} (m ² /g)	CO ₂ adsorplama kapasitesi (mmol/g)	Kaynak
Date tohumu	H ₃ PO ₄	979	5,80	Mumtaz ve ark., 2021
Entada Rheedii kabuğu	NaOH	488	4,40	Mallesh ve ark., 2020
Şeker kamışı	KOH	1.113	4,80	Han ve ark., 2019
Çeltik kabuğu	KOH	2.298	3,45	Bu çalışma
Çeltik kabuğu	HF	303,1	1,768	Zhang ve ark., 2015
Mısır koçanı	H ₃ PO ₄	1.038,2	2,95	Sarwar ve ark., 2021
Kamelya çiçeği	KOH	3.537	2,80	Coromina ve ark., 2016
Asma yaprağı	KOH	1.439	1,98	Manya ve ark., 2018

3.4. Sulu Çözeltiden Metil Kırmızısı (MK) Giderimi İçin Adsorpsiyon Koşullarının Optimize Edilmesi Çalışmaları

3.4.1. pH etkisinin belirlenmesi

Çözeltinin pH değeri, kirleticilerin sulu sistemden uzaklaştırılması için adsorban verimliliğini etkileyen önemli bir parametredir ve bununla birlikte adsorbanın etkinliğine karar vermede çok önemli bir rol oynamaktadır. Çünkü pH değeri metallerin iyonlaşma/ayırışma derecesini, organik boyarmaddelerin kimyasal özelliklerini ve adsorbanın yüzey özelliklerini etkileyebilir (Kim ve ark., 2020). Özellikle ortamın pH değeri değiştiğinde, indikatör olarak da kullanılabilen MK gibi bazı boyarmaddelerin rengi de değişmektedir. Dolayısıyla bu boyarmaddeler özellikle tekstil endüstrisinde istenilen rengi vermek üzere ortamı asidik veya bazik hale getirilerek kullanılmaktadır. Atık su arıtımında ise pH değeri adsorpsiyon işlemi sırasında boyarmaddenin sulu çözeltiden giderilme verimliliğine etki etmektedir (Rajoriya ve ark., 2021). Örneğin, düşük pH değerlerinde adsorban yüzeyindeki bağlama bölgeleri ve fonksiyonel gruplar protonlanmaktadır. Bu nedenle, adsorban yüzeyi pozitif olarak şarj edilmektedir ve elektrostatik itme etkisi altında adsorbanın, pozitif yüklü katyonik boyarmaddeleri tutma kapasitesi azalmaktadır (You ve ark., 2021).

Adsorban olarak çeltik kabuğundan elde edilen ve KOH ile aktifleştirilen biyokömürün kullanılması ile sulu çözeltiden MK boyarmaddenin giderildiği bu çalışmada, $C_0 = 50$ mg/L, Adsorban miktarı = 0,4 g/L, $T = 25$ °C ve Karıştırma hızı = 150 rpm sabit tutularak, 2-10 aralığında farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon işlemi sonucu ulaşılan % verim değerleri Şekil 3.5' de verilmektedir.



Şekil 3.5. Farklı pH değerlerinde sulu çözeltiden MK gideriminde ulaşılan % verim değerleri

Bu çalışmada, başlangıç çözelti pH'ının MK giderimi üzerine etkisini belirleyebilmek için 50 mg/L başlangıç MK konsantrasyonuna sahip çözeltilerde sabit sıcaklık (25 °C) ve sabit

adsorban miktarı (0,4 g/L) değerlerinde çalışılmış ve pH=2-10 aralığında en yüksek giderim verimliliği (%99,31) pH=6' da elde edilmiştir. Şekil 3.5'te görüldüğü gibi çözelti pH' ı 2' den 6' ya yükselirken, MK giderim verimi de %82,09' dan %99,31' e yükselmiştir. Bu noktadan sonra artan çözelti pH' ı ile birlikte bazik ortamda sulu çözülden giderilen MK miktarı azalmaya başlamıştır. Çözelti pH' ına bağlı olarak uzaklaştırılan boyarmadde miktarındaki değişim, gerek MK boyarmaddesi için literatürde bildirilen ayrışma sabiti (pK_a) değeri gerekse adsorban olarak kullanılan aktif biyokömür için belirlenmesi gereken sıfır yük noktası pH_{pzc} (izoelektrik nokta) değeri birlikte göz önüne alınarak daha doğru açıklanabilmektedir. Çünkü sadece pH_{pzc} değeri göz önüne alınırsa MK gibi boyarmaddeye rengini veren kromofor grubun pozitif yüklü olması sebebiyle katyonik boyarmadde olarak adlandırılan boyarmaddelerin yüksek pH değerlerinde giderim verimlerinin daha yüksek olabileceği düşünülebilir. Ancak sulu ortamdaki bu kirleticinin pK_a değeri de giderim verimliliğini etkilediği için dikkate alınması gereken bir diğer önemli parametre olmaktadır.

Sıfır yük noktası (pH_{pzc}) adsorbanın net yüzey yükünün sıfıra eşit olduğu pH' dır. Adsorban malzemenin özelliklerine bağlı olan bu noktada adsorban yüzeyi nötrdür. Ancak $pH < pH_{pzc}$ ' de adsorbanın yüzeyi pozitif yüklüken, $pH > pH_{pzc}$ ' de yüzey net negatif yüke sahiptir (Jain ve ark., 2018). Dolayısıyla negatif yüklü bir yüzeyde MK gibi katyonik bir boyarmaddeyi, pozitif yüklü bir yüzeyde ise anyonik boyarmaddeyi adsorbe etmek her zaman daha kolaydır. Bu kapsamda tez çalışmasında kullanılan aktif biyokömürün pH_{pzc} değeri, literatürde Rivera-Utrilla ve ark. (2001) tarafından önerilen standart yöntem kullanılarak belirlenmiştir. 0,01 M konsantrasyonda hazırlanan NaCl çözeltisi 50 ml' lik hacimde farklı erlenlere konulmuş ve pH değerleri 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak 2 ile 12 arasında değişen değerlere ayarlanmıştır. pH değeri birbirinden farklı ve sabit olan her bir erlene 0,15 g adsorban ilave edilmiş ve 3 saat sonra son pH değerleri ölçülerek, başlangıç pH değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Grafikte $pH_{başlangıç} = pH_{son}$ olan nokta, pH_{pzc} değeri olarak tespit edilmiştir (Rivera-Utrilla ve ark., 2001). Çeltik kabuğundan hazırlanan ve KOH ile aktivasyonu yapılan biyokömürün pH_{pzc} değeri bu yöntemle 6,4 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç adsorban yüzeyinin pH değerinin 6,4' ün üstünde negatif yüklü olduğunu göstermiş ve özellikle MK gibi katyonik bir boyarmaddenin gideriminin yüksek pH' larda daha etkin bir şekilde olabileceğini düşündürmüştür. Ancak tek başına bu sonuç adsorpsiyon işlemi üzerine pH etkisini açıklamak için yeterli olmadığından MK boyarmaddenin pK_a değeri literatürden bulunarak, her iki sonuç bir arada değerlendirilmiş ve sulu çözülden MK giderimi üzerine pH etkisi daha doğru açıklanabilmektedir. Literatürde MK için pK_a değeri 5,1 olarak verilmiş olup, $pH > pK_a$ koşullarında MK moleküllerinin negatif yükleneceği ya da tam tersi durumda $pH < pK_a$ durumunda ise boyarmadde moleküllerinin pozitif yükleneceği bilinen bir gerçektir (Azami ve ark., 2013). Dolayısıyla pH 5,1' in altında MK moleküllerinin yüksek pozitif yük yoğunluğuna sahip olması, bununla birlikte $pH < pH_{pzc}$ durumunda protonlanmaya bağlı olarak adsorban yüzeyinde de pozitif yüklü bağlanma bölgelerinin sayısının fazla oluşu, ortamdaki kirletici boyarmadde molekülleri ile adsorban yüzey arasında elektrostatik etkileşimi azaltmış ve giderim

verimliliğinde düşüşe sebep olmuştur. Bu nedenle MK giderimi için en uygun pH' nın, MK moleküllerinin negatif yüklü olduğu 5,1 değerinden büyük bununla birlikte adsorban yüzeyinin pozitif yüklü olduğu 6,4 değerinden düşük olan bir aralıkta olması gerekmektedir. Bu kapsamda değerlendirildiğinde optimum pH' nın belirlendiği çalışmalarda en yüksek giderim verimliliğinin elde edildiği pH 6' da MK molekülleri ile adsorban yüzey arasındaki elektrostatik etkileşimin bu sebeple en üst seviyede olduğu söylenebilmektedir. Dolayısıyla düşük pH' larda elde edilen düşük giderim yüzdesi, adsorban yüzeyinde artan pozitif yüklü bağlanma bölgelerinin sayısına ve MK boyarmaddenin yüksek pozitif yük yoğunluğuna atfedilebilir. Sonuç olarak azalan çözelti pH' ı ile birlikte pozitif yüklü yüzey ile pozitif yüklü boyarmadde molekülü arasındaki elektrostatik itme artmış ve bu olay sadece uzaklaştırılan boyarmadde miktarının değil adsorpsiyon kapasitesi değerinin de azalmasına neden olmuştur. Bununla birlikte asidik ortamlarda H⁺ iyonunun katyonik boyarmadde molekülleri ile rekabeti de adsorpsiyon verimini azaltıcı bir diğer etkidir. Sonuç olarak pozitif yüklü MK moleküllerinin elektrostatik çekim kuvvetiyle adsorpsiyonunu destekleyen ortam adsorban yüzeyinin negatif yüklendiği daha yüksek pH' lar gibi düşünülse de bu ortamda MK moleküllerinin de pozitif yüklü değil negatif yüklü olduğu unutulmamalıdır. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda pH 6 değeri korunmuş ve optimum değer olarak kaydedilmiştir.

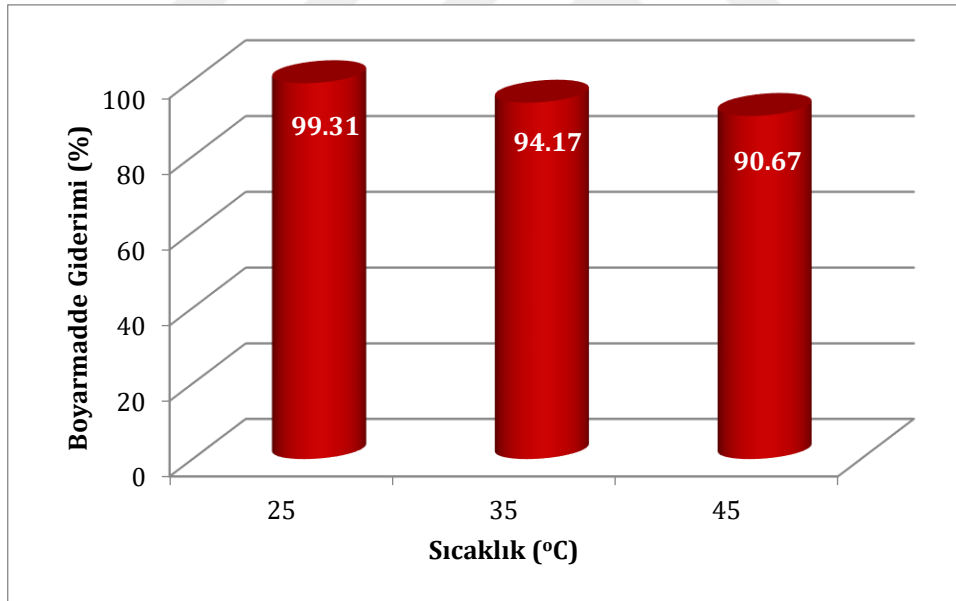
3.4.2. Sıcaklık etkisi

Sıcaklık, adsorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerden biridir. Adsorpsiyon işleminin endotermik veya ekzotermik olması ya da bir başka ifadeyle adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olması adsorplanan madde miktarının ortam sıcaklığı ile değişmesi anlamına gelmektedir. Adsorpsiyon işlemi endotermik olarak gerçekleşirse sıcaklığın artmasıyla beraber adsorplanan madde miktarı da artış gösterecektir (Rajoriya ve ark., 2021). Diğer bir değişle sıcaklığın artması ile adsorplanan maddenin hareketliliği ve özellikle adsorbanın iç gözeneklerindeki difüzyon oranı artacaktır (Ahmad ve ark., 2019). Eğer adsorpsiyon işlemi ekzotermik ise sıcaklığın artması ile adsorplanan miktar azalacaktır ve düşük sıcaklıklarda maksimum giderim verimliliği elde edilecektir.

Bu çalışmada çeltik kabuğundan elde edilen aktif biyokömür kullanılarak, çalışılan üç farklı sıcaklık değerinde sulu çözeltilerden MK boyarmaddesinin gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri Şekil 3.6' da verilmektedir. Ortam sıcaklığının MK boyarmaddesinin adsorpsiyonu üzerine etkisini belirleyebilmek için gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneylerinde çalışma koşulları her bir sıcaklık için aynı olup, başlangıç MK konsantrasyonu 50 mg/L, adsorban miktarı 0,4 g/L, pH 6,0 ve karıştırma hızı 150 rpm olarak ayarlanmıştır. Sıcaklık değişkeni için değerler ise 25 °C, 35 °C ve 45 °C olarak alınmış ve gerçekleştirilen deneylerde ÇKB-KOH ürününün sulu çözeltiden MK giderim verimliliği farklı sıcaklıklar için araştırılmıştır.

Şekil 3.6'dan görüldüğü gibi, sıcaklığın 25 °C' den 45 °C' ye yükselişi MK giderim veriminin %99,31' den %90,67' ye düşmesine sebep olmuştur. Bu durum artan sıcaklıkla birlikte sulu

çözeltide MK boyarmaddenin çözünürlüğünün artması ile ilişkilendirilebilir (Dim, 2013). Çünkü çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak çözünen maddenin sıvı fazdaki çözünürlüğü ile çözünen maddenin adsorpsiyon hızı arasında ters bir ilişki vardır. Bu "Lendelius" kuralı olarak bilinmekte olup, çözünürlük arttıkça, çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir ve adsorpsiyon derecesi azalır. Bununla birlikte sıcaklığın artmasıyla birlikte % giderim verimindeki azalma, MK boyarmaddesinin aktif biyokömürün yüzeyindeki işlevsel gruplarla arasındaki kimyasal bağların artan sıcaklıkla azaldığına işaret etmektedir (Ahmad ve ark., 2019). Genellikle sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin ya da giderim verimliliğinin artması prosesin kimyasal olduğunu, tersi durumda da adsorpsiyon işleminin fiziksel olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon veriminin azalması hem olayın ekzotermik olduğunu hem de moleküller arasında meydana gelen zayıf bağlar sonucu oluşan tersinir fiziksel adsorpsiyon işleminin gerçekleştiğini göstermektedir (Rajoriya ve ark., 2021). Ayrıca deneysel veriler, sıcaklığın artmasıyla birlikte aktif biyokömür ürününün adsorpsiyon kapasitesinin de 62,06 mg/g' dan 56,67 mg/g' a azaldığını göstermiştir. Diğer bir ifadeyle MK adsorpsiyonunda sıcaklık artışı adsorbanın aktifliğini de azaltmıştır.



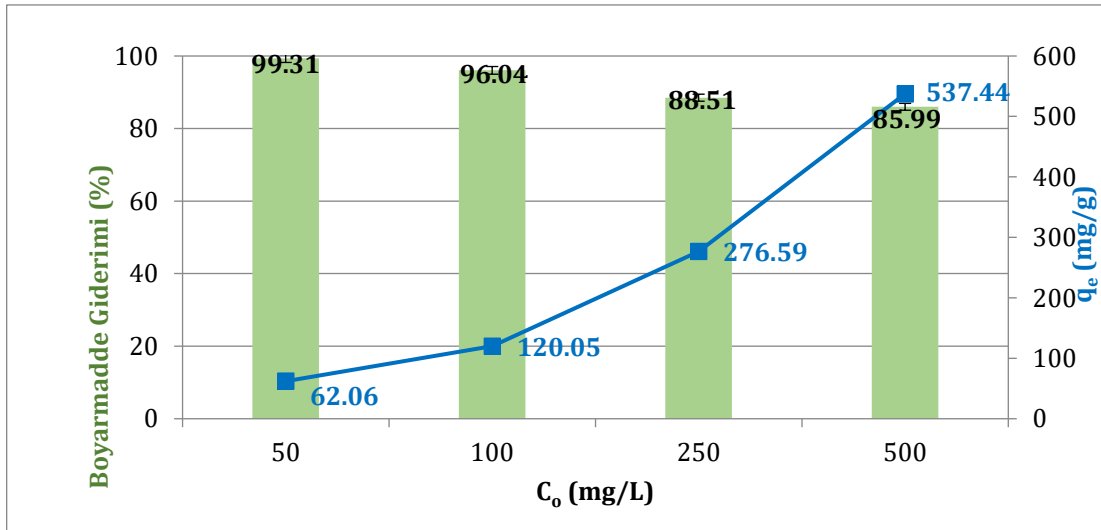
Şekil 3.6. Farklı sıcaklık değerlerinde sulu çözeltiden MK gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri ($C_0= 50$ mg/L; Adsorban miktarı= 0,4 g/L; pH=6; Karıştırma hızı = 150 rpm)

3.4.3. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi

Adsorpsiyon işleminde katı ve sıvı faz arasında en önemli itici güç başlangıç konsantrasyonudur. Dolayısıyla çalışmanın bu kısmında pH, sıcaklık, karıştırma hızı ve adsorban miktarı sabit tutularak, sadece MK çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları değiştirilerek kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada çeltik kabuğundan

elde edilen aktifleştirilmiş biyokömürün adsorban olarak kullanılmasıyla, farklı başlangıç MK konsantrasyonu değerlerinde ulaşılan % adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri Şekil 3.7' de verilmektedir.

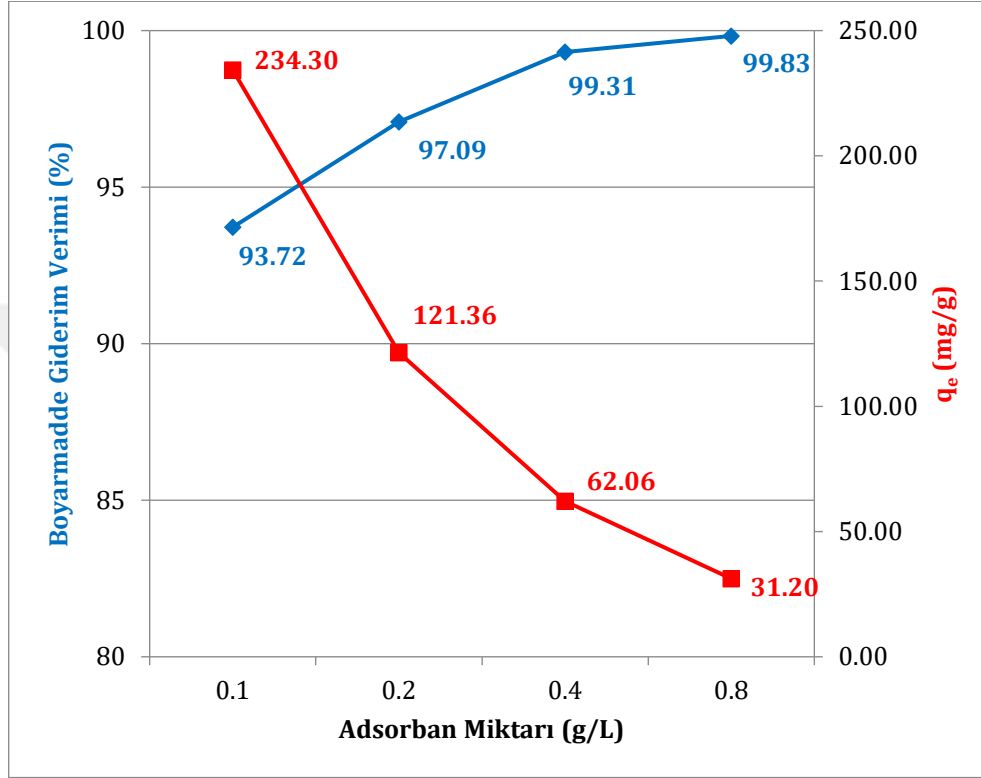
Şekil 3.7' den, başlangıç MK konsantrasyonunun 50-500 mg/L aralığında değiştirilmesiyle, % adsorpsiyon veriminin azaldığı buna karşılık adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin arttığı açıkça görülmektedir. Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L iken ÇKB-KOH ürününün denge anındaki adsorplama kapasitesi (q_e) 62,06 mg/g olarak belirlenmiş ve %99,31 giderim verimliliği ile arıtma işlemi gerçekleşmiştir. Başlangıç konsantrasyonunun 500 mg/L' ye yükselmesi ile dengedeki adsorpsiyon kapasitesi değeri de artmış ve ÇKB-KOH ürününün adsorplama kapasitesi 537,44 mg/g' a yükselmiştir. Bu sonuç adsorbatın başlangıç konsantrasyonunun artırılmasıyla, kütle aktarımı için gerekli olan itici gücün dolayısıyla da emilim (adsorpsiyon) kapasitesinin artmasıyla açıklanabilmektedir. Ancak MK konsantrasyonundaki artış sulu çözeltilerden boyarmadde uzaklaştırma işleminin daha düşük verimle (%85,99) gerçekleşmesine neden olmuştur. Bu sonuç da ortamdaki sabit adsorban miktarında adsorban yüzeyindeki mevcut aktif bağlanma alanlarının dolması ile açıklanabilmektedir. Çünkü tüm adsorbanların belirli bir konsantrasyonda doymuş hale gelen sınırlı sayıda bağlanma bölgeleri vardır (Polat ve Orhan, 2019). Özellikle düşük konsantrasyonlarda çözültide bulunan bütün MK moleküllerin, adsorbanın bağlanma yerleri ile etkileşime girebilmesi, sonuç olarak düşük konsantrasyonlarda yüksek giderim verimliliği elde edilmesine vesile olmuştur. Dolayısıyla artan MK konsantrasyonu ile adsorpsiyon verimindeki azalma adsorban yüzeyindeki bölgelerin zamanla doygunluğa ulaşmış olduğunu göstermiştir (Rajoriya ve ark., 2021). Elde edilen bu deneysel sonuçlar literatürdeki benzer çalışmalarla uyumluluk göstermektedir. Ayrıca artan MK konsantrasyonu, adsorpsiyon işleminin tamamlanabilmesi ve dengeye ulaşılabilmesi için daha uzun temas süresine ihtiyaç duyulduğunu da göstermiştir.



Şekil 3.7. Farklı başlangıç MK konsantrasyonu değerlerinde ulaşılan % verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri (pH=6, Adsorban miktarı= 0,4 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 150 rpm)

3.4.4. Adsorban miktarının etkisi

Çeltik kabuğundan elde edilen ve KOH ile aktifleştirilen biyokömürün adsorban olarak kullanılmasıyla, farklı adsorban miktarı değerlerinde sulu çözeltilerden MK boyarmaddesinin gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri Şekil 3.8' de verilmektedir.



Şekil 3.8. Farklı adsorban miktarı değerlerinde sulu çözeltilerden MK gideriminde ulaşılan % verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri ($C_0= 50$ mg/L; $T=25$ °C; $pH=6$; Karıştırma hızı = 150 rpm)

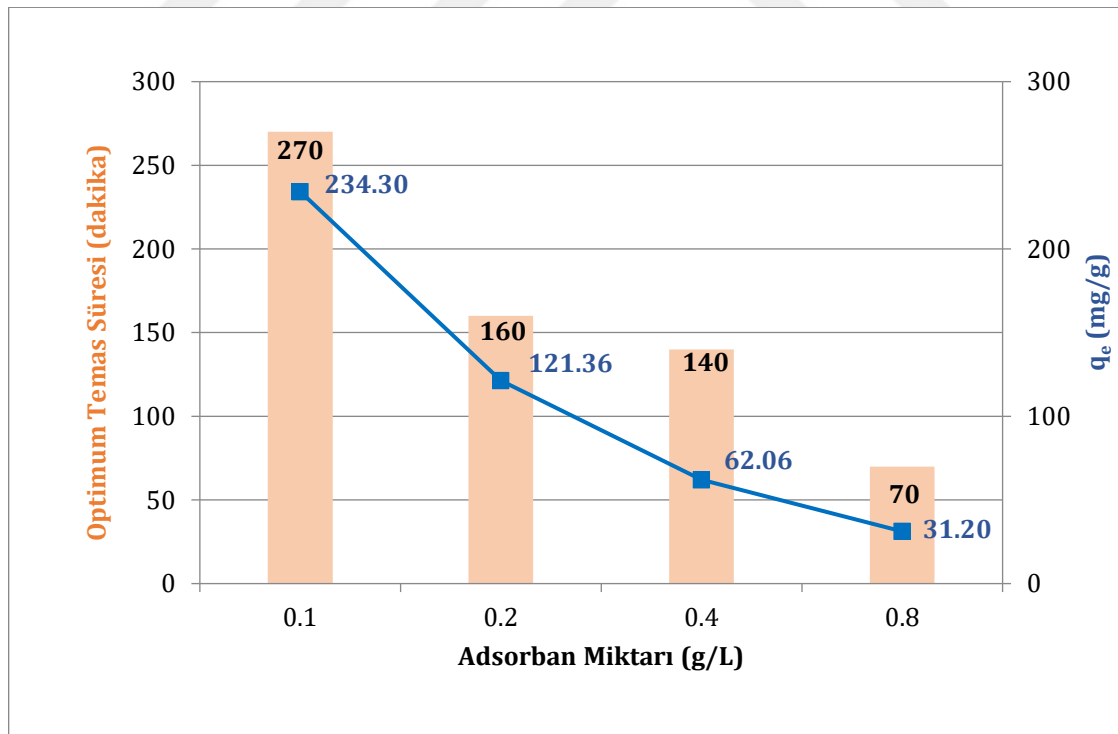
Şekil 3.8' den görüldüğü üzere, adsorban miktarının artmasıyla denge anında adsorpsiyon kapasitesi azalırken, sulu çözeltilerden MK uzaklaştırma verimliliği artmıştır. En yüksek adsorpsiyon verimi, adsorban miktarının 0,8 g/L olduğu çalışma koşulunda elde edilmiş olup, bu değer %99,83 olarak hesaplanmıştır. Boyarmadde uzaklaştırma verimliliğindeki bu artış başlangıç adsorban miktarının artması ile birlikte ortamda MK moleküllerinin bağlanabileceği aktif merkezlerin sayısının artması ile açıklanabilir. Ancak belli bir değerden sonra adsorban miktarının artması adsorpsiyon işlemi etkilemeyeceğinden ya da uzaklaştırma verimliliği üzerinde kayda değer bir artış sağlamayacağından bu çalışmada 0,8 g/L' den daha fazla adsorban değeri ile çalışılmamıştır. Çünkü bu koşulda MK boyarmaddesinin tamamına yakını ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Ancak adsorban miktarının artmasıyla, çözelti içindeki boyarmadde moleküllerinin temas edebileceği yüzey alanının artacağı dolayısıyla MK

moleküllerinin adsorban yüzeyine tutunma olasılığının daha fazla olacağı ve adsorpsiyon veriminin de artacağı yadsınamaz bir gerçektir (Okeola ve ark., 2012).

3.4.5. Adsorpsiyon denge süresi belirleme çalışması

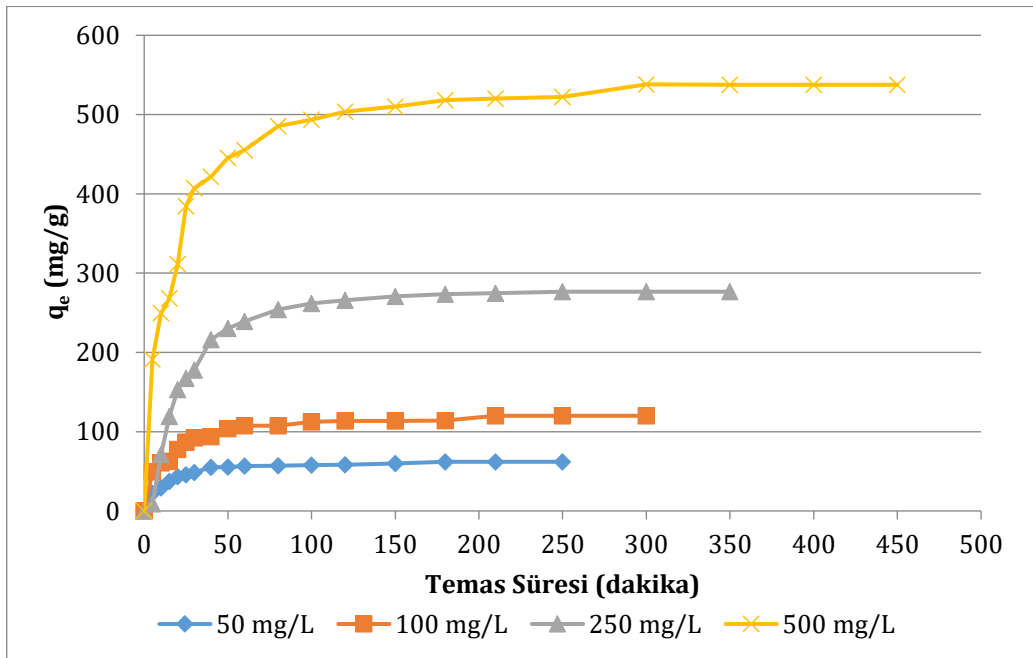
Adsorpsiyon dengesi, adsorbanın adsorplama kapasitesinin tamamını kullanarak yeterli süre adsorbat ile temas etmesi sonucunda oluşmaktadır (Hu ve ark., 2021). Adsorpsiyon işleminde dengeye gelme süresini bulabilmek için belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde, çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonu tespit edilerek, adsorpsiyon işlemi için optimum temas süresi belirlenebilmektedir. Çünkü dengeye yaklaştıkça adsorbat ile adsorban arasındaki etkileşim azalacak ve dengede bu etkileşim sona erecektir. Dolayısıyla dengeye gelmiş bir sistemde zamana karşı alınan numunelerde çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonu sabit kalacaktır.

Sulu çözeltilerden MK giderimi için gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde optimum temas süresinin belirlenebilmesi için çalışılan tüm adsorpsiyon parametrelerinde toplam deney süresi 400 dakika tutularak, her bir koşulda dengeye gelme süresi belirlenmiştir. Şekil 3.9 ve 3.10' da farklı adsorban miktarı ve farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarında adsorpsiyon sisteminin dengeye gelme süreleri görülmektedir. Bununla birlikte Şekil 3.9' da denge anında ulaşılan adsorpsiyon kapasitesi değerleri, Şekil 3.10' da ise adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi verilmektedir.



Şekil 3.9. Farklı adsorban miktarı değerlerinde adsorpsiyon kapasitesi ve temas süresindeki değişim (pH=6, $C_0=50$ mg/L; T=25 °C; Karıştırma hızı=150 rpm)

Şekil 3.9' dan görüldüğü üzere optimum koşullarda, adsorban miktarı azaldıkça adsorpsiyonun dengeye ulaşabilmesi için gerekli temas süresi artmaktadır. 0,8 g/L adsorban dozajında %99,83 verimle sulu çözeltilerden MK uzaklaştırılabilmesi için gerekli temas süresi 70 dakika iken, adsorban miktarının 0,1 g/L' ye düşmesiyle birlikte dengeye ulaşma süresi 270 dakikaya çıkmıştır. Diğer taraftan sadece adsorban miktarı değil başlangıç MK konsantrasyonu da dengeye ulaşma süresini etkilemektedir (Şekil 3.10). Başlangıçta adsorban yüzeyinde adsorpsiyon için gerekli aktif boş alanların fazla oluşu adsorpsiyonun daha hızlı gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Özellikle Şekil 3.10' dan adsorpsiyon işlemi başladıktan sonraki ilk 50 dakika adsorpsiyon hızının oldukça yüksek olduğu ve adsorpsiyon kapasitesindeki değişimin de fazla olduğu görülmektedir. 50 dakikadan sonra gerek adsorban yüzeyindeki aktif bağlanma merkezlerinin doygunluğa ulaşması gerekse adsorbatın adsorbanın gözeneklerine yavaş ilerleyen parçacık içi difüzyonla tutunması adsorpsiyon kapasitesindeki değişimi giderek azaltmakta ve temas süresi de giderek artmaktadır. Dengeye ulaşıldığında ise adsorpsiyon kapasitesi değeri sabit kalmaktadır (Santhi ve ark., 2010). Dolayısıyla Şekil 3.10, artan MK konsantrasyonu ile dengeye ulaşma zamanında da önemli oranda artış olduğunu göstermektedir. 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda optimum temas süresi 140 dakika iken, 500 mg/L başlangıç konsantrasyonunda bu süre 240 dakikaya uzamaktadır. Diğer bir deyişle, azalan başlangıç boyarmadde konsantrasyonu adsorpsiyon kapasitesini azaltsa da dengeye ulaşmak için optimum temas süresini kısaltmaktadır (Hu ve ark., 2021). Sonuç olarak, hızlı adsorpsiyon ve temas süresinin kısa oluşu, su arıtımında kullanılan adsorbanların etkinliğini gösteren önemli bir parametredir.



Şekil 3.10. Farklı başlangıç MK konsantrasyonu değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (pH=6, Adsorban miktarı=0,4 g/L; T=25 °C; Karıştırma hızı=150 rpm)

3.5. İzoterm Modelleri

Adsorpsiyon denge izotermi, adsorban ile adsorplanacak madde arasındaki etkileşimlerin anlaşılabilmesi için kritik öneme sahiptir. Yani adsorpsiyonun denge durumunu açıklamada izoterm modelleri önemli bir yer tutar (Dim, 2013). Adsorplanacak herhangi bir maddenin bir adsorbanla birleşme eğiliminin kantitatif olarak edilmesi için, sabit sıcaklık ve dengede adsorban üzerine adsorplanmış miktarı tanımlayabilmek için adsorpsiyon izotermi kullanılır.

Bu çalışmada tarımsal atıklardan biri olan çeltik kabuğundan elde edilen karbon esaslı aktifleştirilmiş biyokömür adsorban olarak kullanılarak, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi sonucunda, MK için elde edilen denge derişimi C_e (mg/L) ve dengedeki adsorpsiyon kapasitesi q_e (mg/g) değerleri yardımıyla izoterm eğrileri çizilmiştir. Bu eğriler (Şekil 3.11-3.13) yardımıyla, çalışma kapsamında elde edilen deneysel verilerin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uyumluluğu araştırılmıştır.

3.5.1. Langmuir izotermi

Langmuir modeli, aynı adsorpsiyon enerjilerine sahip ve adsorbe moleküller arasında etkileşim bulunmayan, iyi tanımlanmış lokalize adsorpsiyon bölgeleri kümesindeki sorpsiyonu temsil eder (Kyzas ve ark., 2012). Diğer bir ifadeyle Langmuir izotermi, adsorban yüzeyindeki adsorplama bölgelerinin eşdeğer olduğu, her bölgenin maksimum durumda sadece bir adsorbat molekülünü tuttuğu, komşu bölgelerin entegrasyonunun olmadığı, her bölgenin bağımsız olduğu ve homojen tek tabaka yüzey oluşturduğu varsayımına dayanmaktadır (Khan ve ark., 2018; Kyzas ve ark., 2012; Zheng ve ark., 2009). Langmuir denge izotermi lineer ifadesi Eşitlik 3.1' de verilmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.1)$$

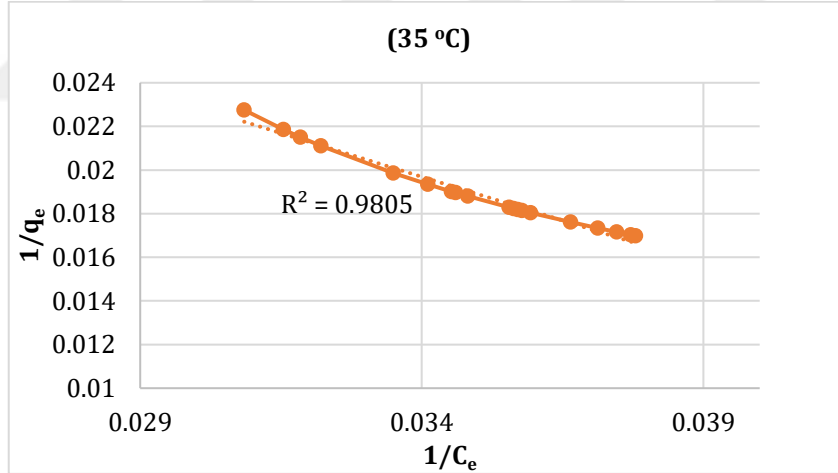
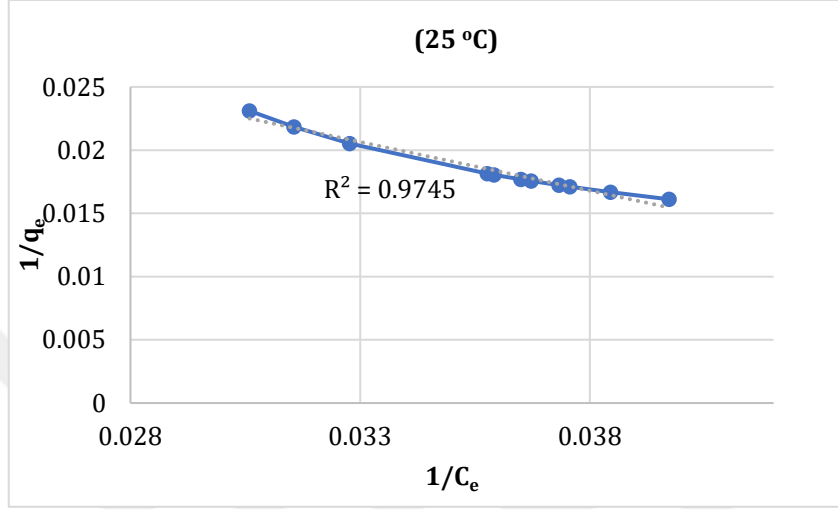
Bu denklem düzenlenirse;

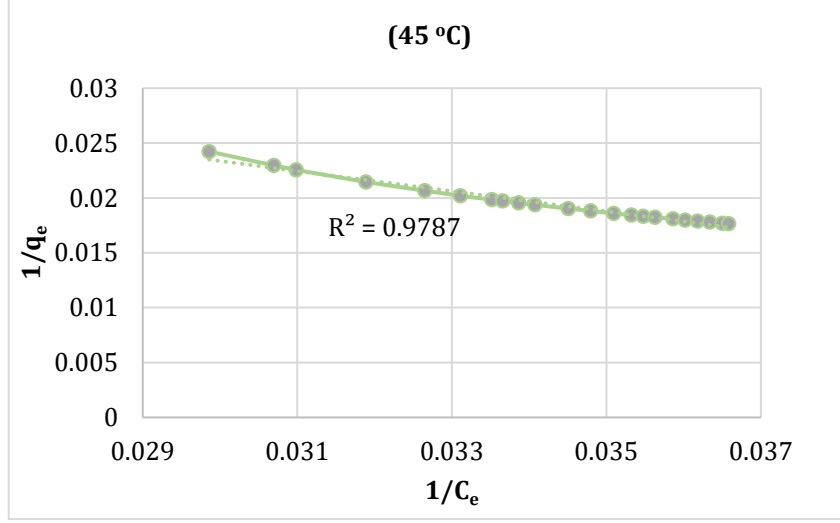
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3.2)$$

elde edilir. Bu denklemde C_e (mg/L) denge konsantrasyonudur, q_e (mg/g) dengede birim adsorban kütlesi başına tutulan adsorbat miktarıdır, q_m (mg/g) maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesidir, K_L (L/mg) ise adsorpsiyonun serbest enerjisi ile ilgili Langmuir sabitidir. Farklı sıcaklıklarda $1/q_e$ ye karşılık $1/C_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 3.11), elde edilen eğrinin eğimi $1/q_m K_L$ değerini vermektedir. Kesim noktası ise $1/q_m$ değerini vermektedir (Enenebaku ve ark., 2017; Santhi ve ark., 2010). Ayrıca adsorpsiyon sürecinin fizibilitesini (uygunluğunu, elverişliliğini) belirlemek için Langmuir izotermi'nin önemli bir özelliği olan boyutsuz ayırma faktörü (R_L) değeri de Eşitlik 3.3 yardımıyla hesaplanabilmektedir (Zheng ve ark., 2009).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (3.3)$$

burada C_o ve K_L sırasıyla başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (mg/L) ve Langmuir sabitini (L/mg) göstermektedir. Eğer $R_L = 0$ olursa adsorpsiyon işlemi tersinmezdir; $0 < R_L < 1$ olursa adsorpsiyon işlemi olumlu ve $R_L > 1$ ise adsorpsiyon olumsuzdur yani adsorpsiyon işlemi için kullanılan adsorban madde uygun değildir (Zheng ve ark., 2009; Santhi ve ark., 2010).





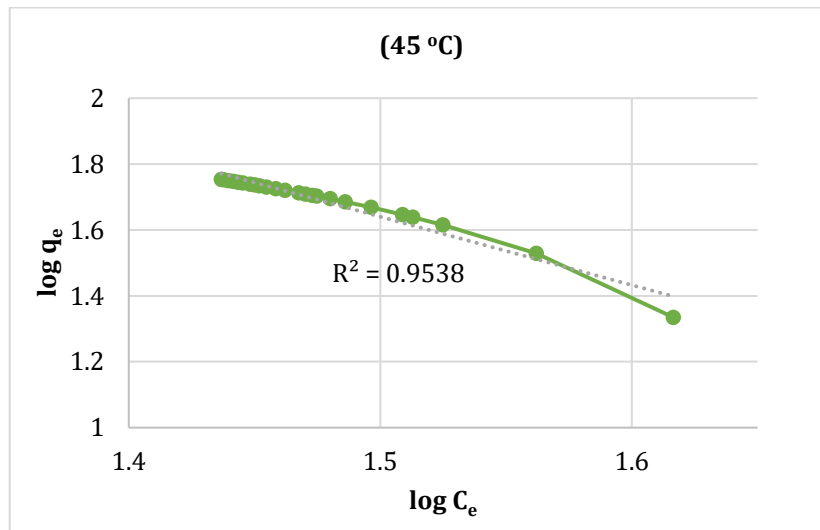
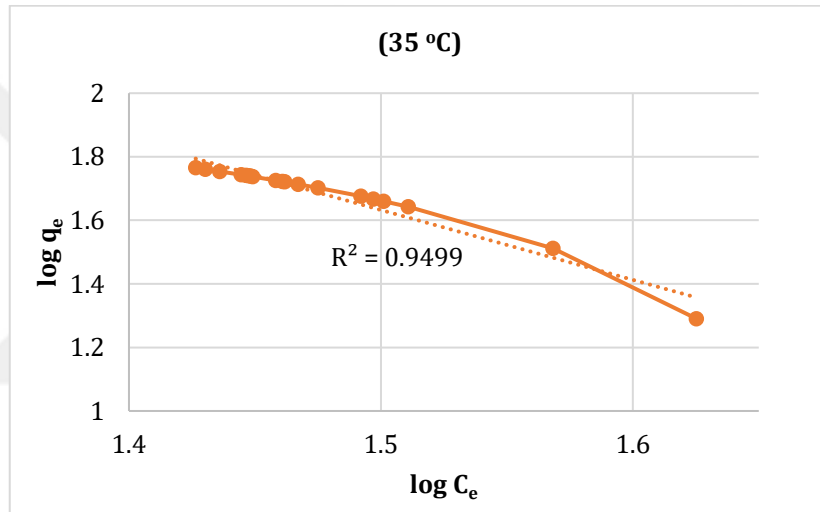
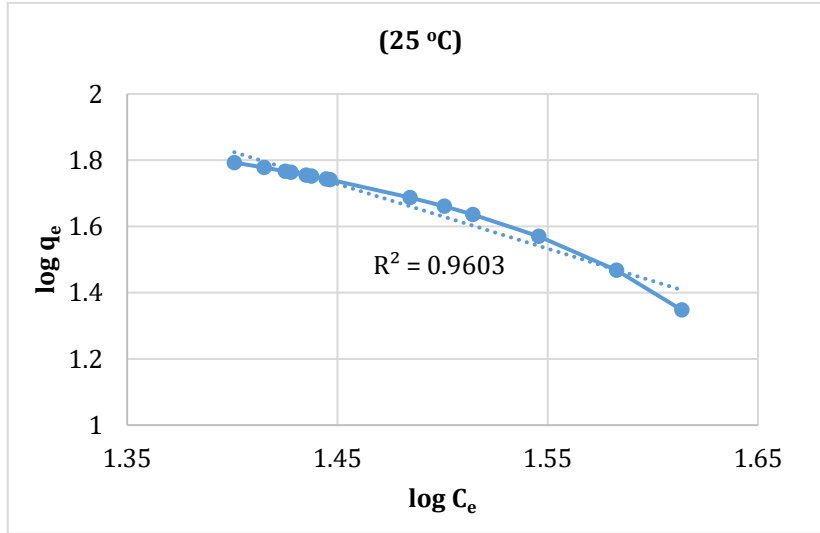
Şekil 3.11. Farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm eğrileri

3.5.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, adsorban yüzeyinde çok katmanlı heterojen adsorpsiyon olduğunu, adsorpsiyon kapasitesinin dengedeki adsorbat konsantrasyonu ile ilişkili olduğunu, adsorban yüzeyinde aktif bölgelerin doğrusal olmayan, geri dönüşümlü ve üstel dağılımlı olduğunu varsaymaktadır (Khan ve ark., 2018, Singh ve ark., 2017). Freundlich izoterm denkleminin lineer ifadesi Eşitlik 3.4' de verilmektedir (Namasivayam ve ark., 1996).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.4)$$

Burada K_F Freundlich sabiti ve n adsorpsiyon yoğunluğunu gösteren yüzey heterojenlik faktörünün sayısal değeridir. Eşitlik 3.4'e göre adsorpsiyon kapasitesine ($\log q_e$) karşı adsorpsiyon denge konsantrasyonu ($\log C_e$) değerleri grafiğe geçirildiğinde, grafiğin eğimi $1/n$ değerini verirken, kesim noktası ise $\log K_F$ değerini vermektedir (Ayawei ve ark., 2017; Singh ve ark., 2017). Elde edilen deneysel veriler yardımıyla farklı sıcaklıklarda çizilen $\log q_e$ - $\log C_e$ grafikleri Şekil 3.12'de verilmektedir.



Şekil 3.12. Farklı sıcaklıklarda Freundlich izoterm eğrileri

3.5.3. Temkin izotermi

Temkin izoterm modeline göre, adsorpsiyon işleminde adsorbat ve adsorban arasındaki ilişki çok katmanlı bir süreç olarak kabul edilmektedir. Bu etkileşimin adsorplanan madde ve adsorplayan madde arasında önemli olduğu düşünülmektedir. Temkin izoterm modelinde konsantrasyon değerleri çok yüksek veya çok düşük olduğu durumlarda ihmal edilmekte ve tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının logaritmik olarak değil doğrusal olarak azalabileceği varsayılmaktadır (Al-Trawneh ve ark., 2021; Majd ve ark., 2021). Temkin adsorpsiyon izoterm denkleminin doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 3.5'te verilmektedir.

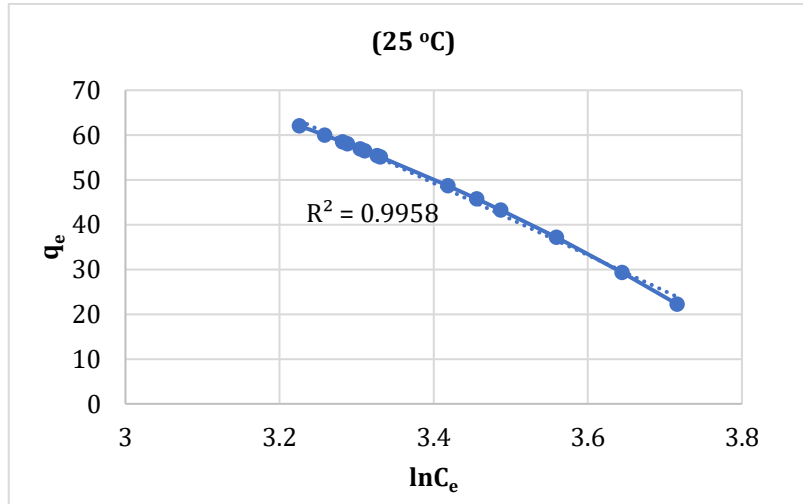
$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (3.5)$$

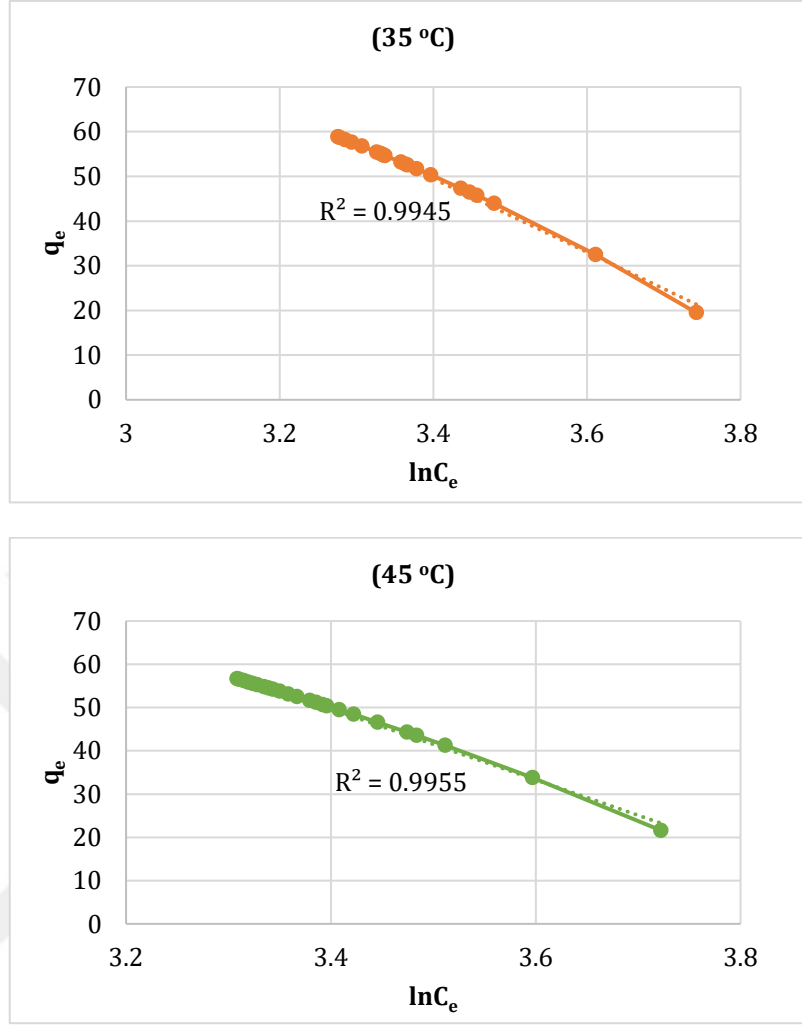
Eşitliği sadeleştirmek için Eşitlik 3.6' da verilen B_T ifadesi, Eşitlik 3.5'te yerine konulursa, Eşitlik 3.7 elde edilir.

$$B_T = \frac{RT}{b_T} \quad (3.6)$$

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (3.7)$$

B_T ve b_T değerleri Temkin izoterm sabitleridir. B_T değeri adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit olup, T mutlak sıcaklıktır (K). A_T Temkin adsorpsiyon potansiyeli (L/g) olup, R ise evrensel gaz sabitidir (Baptiste ve ark., 2020). Buna göre farklı sıcaklıklarda çizilen q_e 'ye karşı $\ln C_e$ grafiklerinin (Şekil 3.13) eğim ve kayma değerlerinden Temkin izoterm modeline ait sabitler bulunabilmektedir.





Şekil 3.13. Farklı sıcaklıklarda Temkin izoterm eğrileri

Bu çalışmada, incelenen 3 farklı izoterm modeline (Langmuir, Freundlich ve Temkin) ait grafikler yardımıyla hesaplanan izoterm sabitleri Tablo 3.5' de verilmektedir. Çalışılan üç farklı sıcaklıkta Langmuir izoterm modelinden hesaplanan ve Tablo 3.5' de verilen boyutsuz ayırma faktörü (R_L) değerlerinin 0 ile 1 arasında olması sulu çözeltilerden MK boyarmaddesinin gideriminde adsorpsiyon işleminin uygun olduğunu yani kullanılan adsorban maddenin uygunluğunu göstermektedir (Singh ve ark., 2017). Adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon alanlarının heterojen yapıda olduğu varsayımına dayanan Freundlich izoterm denkleminde hesaplanan $1/n$ değerinin ise çalışılan üç farklı sıcaklıkta 1' den büyük olması adsorpsiyon işleminin fiziksel olduğunu göstermektedir (Erdoğan, 2017). Bu sonuç, adsorpsiyon türünü karakterize etmek amacıyla adsorpsiyon işlemi üzerine sıcaklık etkisinin araştırıldığı çalışmada elde edilen sonuç ile benzerlik göstermektedir. $1/n$ değeri adsorpsiyon kuvvetinin bir fonksiyonu olmakla beraber adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimi de göstermektedir. Tablo 3.5'de verilen üç farklı izoterm modeline ait korelasyon katsayıları (R^2) bir arada değerlendirildiğinde, korelasyon katsayısının çalışılan tüm sıcaklıklarda $>0,99$ olduğu Temkin izoterm modelinin, ÇKB-KOH ürünü üzerine MK adsorpsiyonunu açıklayan en iyi izoterm

modeli olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Her ne kadar Langmuir izoterm modelinde de yüksek korelasyon katsayıları elde edilse de, bu model yardımıyla hesaplanan q_{\max} (mg/g) değerlerinin farklı sıcaklıklarda deneysel olarak belirlenen q_{deneysel} (mg/g) değerlerinden oldukça düşük çıkması, karbon esaslı adsorban madde yüzeyinin MK molekülleri tarafından tek tabaka homojen kaplanmadığını göstermektedir. Çünkü adsorban yüzeyinin adsorbat molekülleri ile homojen kaplandığı durumda, izoterm denkleminde hesaplanan q_{\max} değeri ile deneysel belirlenen q_{deneysel} değerlerinin birbirine yakın çıkması gerekmektedir.

Tablo 3.5. Çeltik kabuğundan elde edilen aktif biyokömür üzerine MK adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri

İzoterm modeli	Parametreler	Sıcaklık (°C)		
		25	35	45
	q_{deneysel} (mg/g)	62,06	58,86	56,67
Langmuir	q_{\max} (mg/g)	21,69	21,32	19,65
	K_L (L/mg)	0,060	0,059	0,055
	R_L	0,250	0,253	0,267
	R^2	0,975	0,981	0,979
Freundlich	K_f [mg/g (L/mg) ^{1/n}]	36,53	85,21	56,62
	1/n	1,955	2,199	2,075
	R^2	0,960	0,950	0,954
Temkin	A	55,34	54,73	54,92
	B	80,28	82,16	82,06
	R^2	0,996	0,995	0,996

3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliğinin belirlenmesi, prosese ait entalpi, entropi ve serbest enerji değişimlerinin hesaplanması ile mümkün olabilmektedir. Örneğin, prosesin kendiliğinden olup olmadığını yani reaksiyonun denge durumunu değerlendirmek için adsorpsiyon termodinamiğinden yararlanılarak, termodinamik parametrelerden biri olan Gibbs serbest enerji değişiminin belirlenmesi gerekmektedir. Gibbs serbest enerji değişimi Eşitlik 3.8' de verilmektedir (Razmi ve ark., 2019; Fu ve ark., 2015).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a \quad (3.8)$$

Gibbs serbest enerjisinin (ΔG^0) değeri, gerçekleşen bu adsorpsiyon işleminin doğada kendiliğinden olup olmadığını açıklamak için kullanılmaktadır. $\Delta G^0 < 0$ olduğunda yani negatif bir değer aldığıda prosesin belirli sıcaklıklarda doğada kendiliğinden gerçekleşen bir işlem olduğunu göstermektedir. Eşitlik 3.8' de, R evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol.K), T mutlak

sıcaklık (K), K_a denge sabiti ve ΔG° ise standart serbest enerji (J/mol) değişimidir. Bu eşitlikte yer alan sıcaklık ile denge sabiti arasındaki ilişki, Eşitlik 3.9' da gösterildiği şekilde diferansiyel formda ifade edilebilmektedir (Chauhan ve Srivastava, 2022; Hong ve ark., 2009).

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (3.9)$$

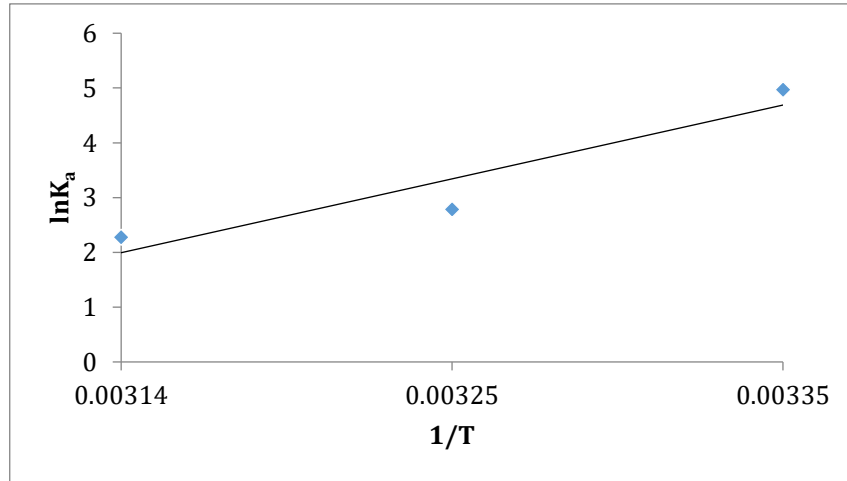
Bu eşitlik integre edilip, yeniden düzenlenecek olursa Eşitlik 3.10 halini almaktadır.

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + Y \quad (3.10)$$

Bu doğrusal denkleme göre, $\ln K_a$ değerlerine karşılık $1/T$ grafiği çizilerek, Gibbs serbest enerjisi hesaplanmaya çalışılmaktadır. Doğrunun eğimi $\Delta H^\circ/R$ değerini vermekte olup, kayma ise Y değerine yani $\Delta S^\circ/R$ değerine eşit olacaktır. ΔH° değeri entalpi değişimidir ve Gibbs serbest enerji ile ilişkisi Eşitlik 3.11' de gösterilmektedir (Hong ve ark., 2009).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.11)$$

Bu tez çalışmasında, sulu çözeltilerden MK giderimi için çeltik kabuğundan elde edilen karbon esaslı aktif biyokömür kullanılarak, 3 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar yardımıyla termodinamik denge sabiti (K_a) değerleri hesaplanmıştır. $1/T$ ' ye karşı $\ln K_a$ değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen adsorpsiyon ısı grafiğinin (Şekil 3.14), eğim ($-\Delta H/R$) ve kayma ($\Delta S/R$) değerleri yardımıyla sürece ait termodinamik parametreler hesaplanmış ve Tablo 3.6' da verilmiştir.



Şekil 3.14. MK adsorpsiyonunda denge sabitleri kullanılarak çizilen adsorpsiyon ısı grafiği

Tablo 3.6. MK adsorpsiyonu için farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen termodinamik parametreler

T (°C)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔG° (kJ/mol)
25			-12,31
35	-11,2	5,38	-7,12
45			-6,01

ΔH° 'ın negatif değeri adsorpsiyon işleminin ekzotermik, ΔG° 'nin negatif değerleri ise adsorpsiyonun spontane (kendiliğinden) olduğunu göstermektedir. ΔS° 'nin pozitif değeri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın yani gelişi güzel tutunmanın artışı bir diğer ifadeyle MK moleküllerin adsorban olarak kullanılan ÇKB-KOH ürününe olan ilgisinin fazla olduğunu göstermektedir (Ahmad ve ark., 2019; Ioannou ve ark.; 2013). Tablo 3.6' da, artan sıcaklık ile ΔG° 'nin daha küçük negatif değerlere sahip olduğu yani negatiflik değerlerinde düşme meydana geldiği açıkça görülmektedir. Bu sonuçlar çalışılan tüm sıcaklıklarda adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiğini göstermekle birlikte, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşmesinin düşük sıcaklıklara göre biraz daha zor olabileceğini ifade etmektedir. Yani MK adsorpsiyonu düşük sıcaklıklarda daha kolay kendiliğinden gerçekleşmektedir. Bu sonuç, adsorpsiyon işlemi üzerine sıcaklık etkisinin araştırıldığı çalışmada elde edilen sonuç ile benzerlik göstermektedir. Dolayısıyla düşük sıcaklıklarda daha yüksek MK giderim verimliliğinin elde edilmesi, yüksek sıcaklıklara göre adsorpsiyon işleminin daha kolay gerçekleşmesi ile de açıklanabilmektedir.

3.7. Kinetik Modelleme

Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili yapılan çalışmalar, adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi sağladığı için oldukça önemlidir. Bu çalışmada adsorpsiyon işlemine ait kinetik modelin belirlenebilmesi için farklı başlangıç MK konsantrasyonlarında gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneylerinde zamana karşı elde edilen adsorpsiyon kapasitesi (q_t) değerleri kullanılmıştır. Deneysel veriler yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model ve partikül içi difüzyon kinetik modeline uygulanarak, model sabitleri ve korelasyon katsayıları elde edilmiştir.

3.7.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model

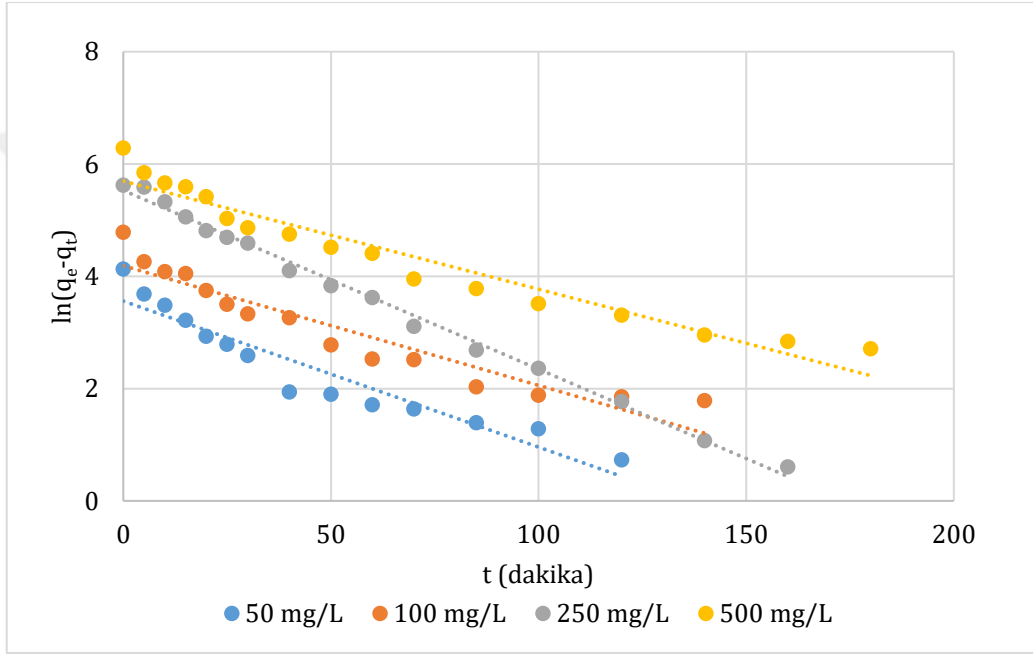
Yalancı birinci derece kinetik modelinde; adsorbanın adsorbat moleküllerini tutma kapasitesindeki değişimin, genellikle adsorpsiyon işleminin ilk aşamasında tutulan adsorbat miktarı ile doygunluk konsantrasyonunda tutulan adsorbat miktarı arasındaki farkla doğru orantılı olduğu varsayılmaktadır (Sahoo ve Prelot, 2020). Bu modele ait diferansiyel ifade Eşitlik 3.12'de gösterilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.12)$$

Burada q_e ve q_t (mg/g) sırasıyla dengede ve t zamanında birim adsorban tarafından tutulan adsorbat miktarını göstermektedir. k_1 (1/dk) yalancı birinci dereceden kinetik denge sabitidir. Sınır koşulları dikkate alınarak integre edilen bu ifade, Eşitlik 3.13' deki lineer forma dönüştürülebilmektedir (Sahoo ve Prelot, 2020).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.13)$$

Bu doğrusal denklem yardımıyla ve elde edilen deneysel veriler kullanılarak çizilen $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiği Şekil 3.15'de verilmektedir.



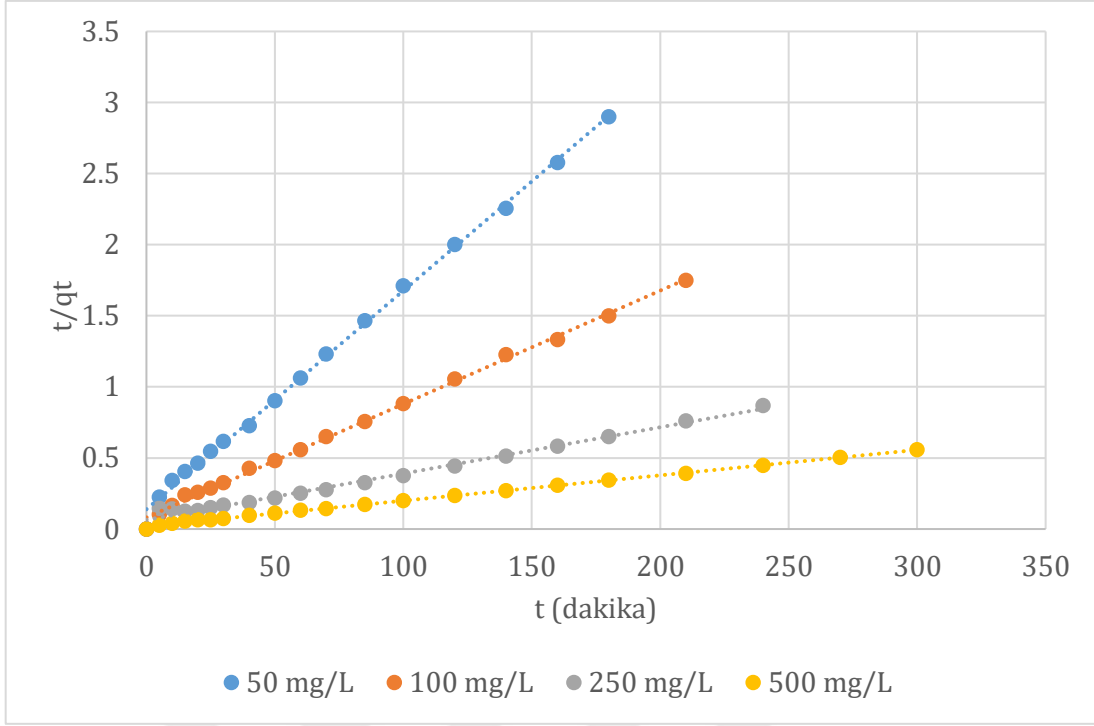
Şekil 3.15. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen yalancı birinci derece kinetik model eğrileri

3.7.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model, hız sınırlayıcı adımın kimyasal sorpsiyon veya kemisorpsiyon olduğu varsayımına dayanır ve tüm adsorpsiyon aralığında davranışı tahmin etmede kullanılır. Bu durumda, adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonuna değil adsorpsiyon kapasitesine bağlı olmaktadır. Bu durumu açıklayan denklem Eşitlik 3.14' de gösterilmektedir (Sahoo ve Prelot, 2020).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.14)$$

Bu doğrusal denklemde yalancı ikinci derece kinetik sabiti k_2 (g/mg.dk) olup, t/q_t 'ye karşı t değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen yalancı ikinci dereceden kinetik model eğrileri Şekil 3.16' da gösterilmektedir.



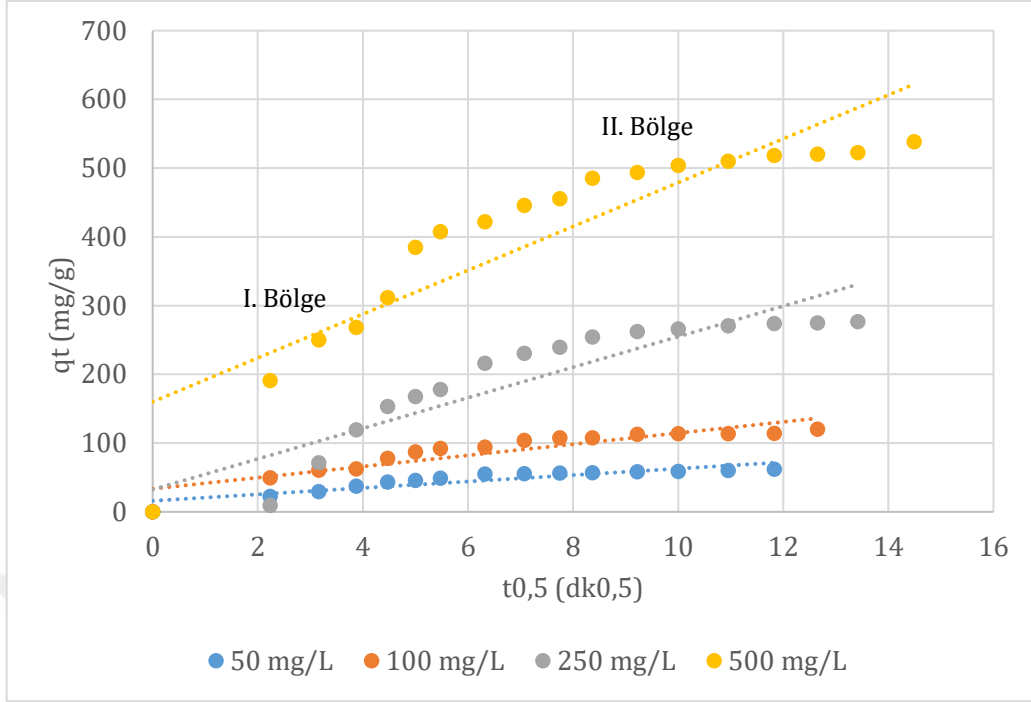
Şekil 3.16. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri

3.7.3. Partikül içi difüzyon kinetik modeli

Adsorpsiyon işlemi sırasında hızı belirleyen adımı incelemek için parçacık içi difüzyon modeli kullanılmaktadır. Parçacık içi difüzyon modeli, Eşitlik 3.15 ile ifade edilmektedir (Kajjumba ve ark., 2018).

$$q_t = k_p \sqrt{t} + C \quad (3.15)$$

Bu eşitlikteki k_p , partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g.dk}^{0.5}$) olup, bu doğrusal denkleme göre, q_t 'nin $t^{0.5}$ 'e karşı çizilen grafiği, Şekil 3.17' de verilmektedir.



Şekil 3.17. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen parçacık içi difüzyon kinetik modeline ait eğriler

Farklı başlangıç MK konsantrasyonlarında çizilen 3 farklı kinetik modele ait grafiklerin eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 3.7' de verilmektedir. MK adsorpsiyonu için en uygun kinetik model, doğrusal korelasyon katsayısı (R^2) değerleri dikkate alınarak seçilmektedir. Gerek deneysel olarak elde edilen q_e değerleri gerekse model denkliklerinden elde edilen q_e değerlerinin birbirine oldukça yakın olması ve korelasyon katsayısı değerlerinin de 1' e yakın olması yalancı ikinci dereceden kinetik modelin bu sistem için daha uygun olduğunu göstermektedir (Santhi ve ark., 2010). Tablo 3.7 incelendiğinde, model denkliklerinden elde edilen q_e değerleri ile deneysel veriler yardımıyla hesaplanan q_e değerlerinin konsantrasyon arttıkça arttığı, ancak yalancı birinci ve ikinci derece kinetik model hız sabitleri değerlerinin de (k_1 ve k_2) konsantrasyon arttıkça azaldığı görülmektedir. Bu sonuç, konsantrasyon arttıkça adsorplanmanın daha fazla olduğunu ancak düşük konsantrasyonlara göre daha yavaş gerçekleştiğini göstermektedir. Özellikle deneysel verilerin partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen korelasyon katsayılarının diğer iki kinetik modelle kıyaslandığında daha düşük olması bu modelin sistem için uygun olmadığını gösterse de, artan konsantrasyon ile birlikte hız sabitinin (k_p) artması yüksek konsantrasyonlarda partikül içi difüzyon işleminin daha hızlı gerçekleştiğini ispat etmiştir. Çünkü sıvı fazda bulunan MK molekülleri öncelikle adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak adsorpsiyon sisteminde belirli bir karıştırma hızı (hareketlilik) olduğu için genellikle ihmal edilir. Daha sonrasında film tabakasına gelen MK molekülleri buradaki durgun film tabakadan geçerek, adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler. Bu şekilde ilerleyen sınır tabaka difüzyonundan sonra MK molekülleri adsorbanın gözenek

boşluklarında hareket ederek, adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler ve tutunur. Bu son adım parçacık içi difüzyonu temsil etmekte olup, tüm adsorpsiyon işlemlerinde meydana gelmektedir. Dolayısıyla Tablo 3.7 incelendiğinde MK adsorpsiyonunda parçacık içi difüzyon hızı yüksek konsantrasyonlarda daha fazla olmaktadır. Ayrıca Şekil 3.17' den adsorpsiyon işleminin sınır tabakası difüzyonu ve parçacık içi difüzyon olmak üzere iki bölge oluşturarak gerçekleştiği açıkça görülmektedir. Bu grafikte I. bölge yüzey adsorpsiyonunu, II. bölge ise partikül içi difüzyonu temsil etmektedir.

Tablo 3.7. MK adsorpsiyonu için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerine ait hız sabitleri ve korelasyon katsayıları

		C₀ (mg/L)			
		50	100	250	500
Kinetik model	q _e (deneysel) (mg/g)	62,06	120,05	276,59	537,44
Yalancı birinci derece	q _e (hesap.) (mg/g)	35,08	65,84	251,77	297,17
	k ₁ (dk ⁻¹)	0,0260	0,0218	0,0213	0,0192
	R ²	0,908	0,900	0,995	0,938
Yalancı ikinci derece	q _e (hesap.) (mg/g)	64,94	125,0	303,03	555,55
	k ₂ (g/mg.dk)	0,0017	0,00079	0,00017	0,00016
	R ²	0,998	0,997	0,988	0,999
Partikül içi difüzyon	k _p (mg/g.dk ^{0.5})	4,676	8,107	22,234	31,879
	C	16,09	32,56	33,53	160,12
	R ²	0,827	0,834	0,851	0,816

SONUÇ VE ÖNERİLER

Hızlı nüfus artışı, gelişen sanayi, artan kuraklık ve aşırı tüketim ile tatlı su kaynakları global ölçekte hızla tükenmektedir. Artan talebe karşılık tatlı su kaynaklarını yenileyip miktarını artırmak teknik ve ekonomik açıdan sınırlayıcı olduğu için sürdürülebilir kalkınmayı sağlayabilecek, değişik pratik çözümlere ihtiyaç vardır. Bu bağlamda arıtılmış atık suların geri kazanımı ve birçok değişik amaç için geri kullanımı üzerine son yıllarda yapılan çalışmaların ve uygulamaların sayısı giderek artmaktadır. Atık suların geri kullanımı ile hem tatlı su kaynaklarının tüketimi azaltılmakta hem de deşarj edilen arıtılmış atık suların çevresel etkileri en aza indirilmektedir.

Atık sular içerisinde organik ve inorganik kökenli pek çok kirletici unsur bulunmakla birlikte, en büyük kirlilik yükünü boyarmaddeler oluşturmaktadır. Boyarmaddeler başta tekstil olmak üzere baskı, boyama, gıda ve kağıt endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan organik bileşiklerdir; sucul yaşam için toksik ve bozunmaya karşı oldukça dirençli olan bu bileşiklerin, insan sağlığı üzerinde de olumsuz etkileri vardır. Adsorpsiyon yöntemi boyarmaddeler gibi kararlı organik kirleticilerin atık sulardan gideriminde kullanılabilir bilinen en etkin ve çevre dostu bir yöntemdir. Bu ayırma işleminde adsorban olarak kullanılacak maddenin gelişmiş gözenek yapısına, yüksek yüzey alanına, uygun yüzey kimyasına ve düşük maliyete sahip olması prosesin verimliliği ve uygulanabilirliği açısından oldukça önemlidir. Bu kapsamda son yıllarda çeşitli tarımsal veya endüstriyel atıklar kullanılarak, karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri ile iki aşamada hazırlanan aktif biyokömürler dikkat çekmektedir. Karbonizasyon aşamasında karbon ihtiva eden hammadde oksijensiz ortamda ısıtılarak, termal olarak ayrıştırılır. Böylece yapısındaki uçucular uzaklaştırılarak, karbon içeriği arttırılır. İkinci aşamada ise kömürleşmiş malzemenin gözeneklerini tıkayan karbon olmayan safsızlıklar çeşitli fiziksel ya da kimyasal yöntemlerle giderilerek, yüksek yüzey alanına sahip, oldukça gözenekli bir malzeme elde edilir.

Biyokömür, yüksek gözenekli ve karbon bakımından zengin bir yapıya, genellikle negatif yüklü yüzey fonksiyonel gruplara, aromatik halkalara, yüksek adsorpsiyon kabiliyetine, geniş spesifik yüzey alanına, mikro ölçekli kristal makro ölçekli amorf yapıya sahip biyolojik ayrışmaya karşı oldukça dirençli bir malzemedir. Biyokömür, kimyasal bileşimi büyük ölçüde hammadde kaynağı olarak kullanılan biyokütlenin özelliklerine ve piroliz/aktivasyon koşullarına bağlı olan oldukça heterojen bir maddedir.

Bu tez çalışmasında, tarımsal atıklardan biri olan lignoselülozik yapıda çeltik kabuğu biyokütlesi hammadde olarak kullanılarak, piroliz ve aktivasyon işlemlerinin bir arada gerçekleştirilmesiyle aktif çeltik kabuğu biyokömürü elde edilmiştir. Elde edilen ürün karakterize edilerek, çevresel kirleticilerin gideriminde adsorban olarak kullanılmış ve adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Sulu ortamdaki metil kırmızısı boyarmaddesi ve atmosferde sera etkisine sebep olan karbondioksit model kirletici olarak seçilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında biyokütle kaynağı olarak kullanılan çeltik kabuğu elementel ve termogravimetrik analizlerle karakterize edilmiştir. Buna göre,

➤ Çeltik kabuklarının yaklaşık ve elementel analiz sonuçları incelendiğinde, ham biyokütlenin sahip olduğu düşük rutubet, azot ve kükürt miktarı ve yüksek uçucu madde içeriği sebebiyle piroliz işlemi için iyi bir hammadde ve karbon esaslı biyokömürlerin hazırlanmasında ise iyi bir başlangıç malzemesi olduğu tespit edilmiştir.

➤ Çeltik kabuğunun pirolizi sırasında gerçekleşecek kütle kaybı basamaklarını belirlemek için ham biyokütleyle ait termogravimetrik analiz eğrileri kullanılmıştır. Lignoselülozik yapıdaki hammaddenin yapısında bulunan nem ve uçucu bileşenler başta olmak üzere selüloz, hemiselüloz ve lignin için bozunma/ayırışma sıcaklık aralıkları tespit edilmiş ve biyokömür üretiminde kullanılacak piroliz sıcaklığına (500 °C) karar verilmiştir.

Ham çeltik kabuğu karakterize edildikten sonra termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biri olan piroliz yöntemi ile biyokömüre dönüştürülmüştür. Piroliz işleminin ardından, yüzey alanını ve gözenekliliği artırmak için katı ürün alkali ajan (KOH) kullanılarak aktive edilmiştir. Aktifleştirilmiş biyokömürün (ÇKB-KOH) karakterizasyonu, SEM, FT-IR ve BET gibi analiz teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Buna göre,

➤ Piroliz ve aktivasyon işlemlerinin yüzey alanını ve gözenek gelişimini arttırdığı BET analizi ile tespit edilmiştir. KOH ile aktive edilen numune, 2.298 m²/g yüzey alanı ve 0,812 cm³/g toplam gözenek hacmi ile yüksek bir gözeneklilik göstermiştir.

➤ Elde edilen aktif biyokömürün FT-IR spektrumu alınarak, yapısındaki fonksiyonel grupların verdiği pikler yardımıyla kimyasal yapısı aydınlatılmıştır.

➤ Hazırlanan aktifleştirilmiş biyokömür ürününün gözenekli yüzey morfolojisi ise SEM analizi ile görüntülenmiştir.

Çalışmanın devamında adsorban olarak kullanılacak ÇKB-KOH ürününün CO₂ tutma kapasitesi termogravimetrik analiz yöntemi ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre aktif biyokömürün maksimum CO₂ adsorplama kapasitesi 25 °C' de 152 mg/g olarak hesaplanmıştır. Literatürdeki bazı biyokütle kaynaklı karbonlarla karşılaştırıldığında bu değer oldukça yüksek olduğu söylenebilir. Sonuç olarak, bol ve yenilenebilir bir tarımsal kaynak olan çeltik kabuğu, CO₂ yakalamada etkili adsorban geliştirmek için bir öncü malzeme olarak kullanılabilir. Dolayısıyla çalışmadan elde edilen sonuçlar, CO₂ yakalama ve depolama sürecinde çeltik kabuğundan üretilen biyokömür için potansiyel bir uygulama alanı oluşturmaktadır.

Adsorpsiyon çalışmalarının devamında sulu ortamdan MK boyarmaddenin giderimi için hazırlanan ÇKB-KOH ürünü adsorban olarak kullanılmıştır. KOH ile aktive edilmiş bu biyokömür ürününün adsorpsiyon kapasitesi üzerine sıcaklık, pH, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, temas süresi ve adsorban dozajı gibi çeşitli adsorpsiyon parametrelerinin

etkisi araştırılmış ve optimum adsorpsiyon koşulları tespit edilmiştir. Bu çalışmalar neticesinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- pH 2,0'de MK giderme verimi %82,09 iken, çözelti pH'ının 6,0'ya yükselmesi sırasında bu değer hızla artmış ve maksimum değerine (%99,31) ulaşmıştır. Bununla birlikte, elde edilen deneysel sonuçlar, çözeltinin başlangıç pH'ının daha da artmasıyla, adsorpsiyon işleminde uzaklaştırma verimliliğinin giderek azaldığını ve pH 10'da yaklaşık %83,8'e düştüğünü göstermiştir.
- MK giderme verimliliği azalan adsorpsiyon sıcaklığıyla artmış ve adsorpsiyon işleminin fiziksel olduğunu göstermiştir.
- Adsorban miktarındaki artış adsorpsiyon sürecini olumlu yönde etkilemiş, 0,8 g/L adsorban miktarında en yüksek uzaklaştırma yüzdesi (%99,83) 70 dakikalık temas süresinde elde edilmiştir.
- Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun 50 mg/L' den 500 mg/L' ye artması uzaklaştırma verimliliğini azaltırken, aktif çeltik kabuğu biyokömürünün adsorpsiyon kapasitesini artırmıştır.
- Temas süresi arttırılarak adsorbe edilen MK boya moleküllerinin miktarında artış gözlenmiştir. Dengeye ulaşma süresi çalışılan 50, 100, 250 ve 500 mg/L farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltilerde sırasıyla 140, 160, 180 ve 240 dk olarak belirlenmiştir.
- Sulu çözeltilerden MK giderimi için optimum adsorpsiyon koşulları pH = 6,0, T=25 °C, C₀=50 mg/L ve adsorban dozajı 0,1 g/250 mL çözelti olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda 140 dakikada ulaşılan maksimum denge adsorpsiyon kapasitesi değeri 62,06 mg/g olup, ulaşılan maksimum MK giderim verimi ise %99,31 olarak hesaplanmıştır. Ancak optimum koşullarda adsorban dozajı 0,2 g/250 mL çözelti olduğunda her ne kadar uzaklaştırılan MK verimi çok değişmese de (%99,83) temas süresi yani adsorpsiyon işleminin dengeye gelme süresi yarı yarıya azalmış ve 70 dakikaya düşmüştür.

Deneysel sonuçlar, aktifleştirilmiş çeltik kabuğu biyokömürünün, literatürde bildirilen diğer bazı adsorbanlara kıyasla, sulu çözeltilerden MK giderme verimliliği değerinin oldukça yüksek olduğunu göstermiştir. Literatürde sulu çözeltilerden MK boyarmaddesinin uzaklaştırılması için kullanılan farklı biyokömlere ait % adsorpsiyon verimliliği değerleri ile bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar kıyaslanarak aşağıdaki tablo oluşturulmuş ve çeltik kabuğundan hazırlanan aktifleştirilmiş biyokömür ürününün MK giderimi için kullanılabilecek üstün bir adsorban olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Biyokömür türü	Aktivasyon ajanı	Başlangıç MK konsantrasyonu (mg/L)	Ortam koşulları	Adsorban miktarı (g/L)	Temas süresi (dakika)	MK giderim verimi (%)	Kaynak
Ticari temin edilen aktif odunkömürü	-	5	pH=4,4 T=25 °C	24	60	99	Ioannou ve ark., 2013
Limonotu yaprağı bazlı biyokömür	NaOH	50	pH=2 T=30 °C	1	1440	41,38	Ahmad ve ark., 2019
Hint ayvası kabuğu biyokömürü	K ₂ CO ₃ H ₃ PO ₄	80	pH=5 T= 30 °C	0,6 0,5	80 50	96 95	Ahmad Khan ve ark., 2018
Çeltik kabuğu biyokömürü	KOH	50	pH=6 T=25 °C	0,8	70	99,83	Bu çalışma

Çalışmanın son aşamasında ise, adsorpsiyon işleminin kinetik ve termodinamik parametreleri belirlenmiş olup, aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

➤ Deneysel verilerin izoterm modeline uygunluğunun tespitinde en önemli parametre olan R² değeri incelendiğinde; elde edilen deneysel sonuçların, korelasyon katsayılarının (R²≥0,99) 1'e çok yakın olması nedeni ile Temkin izoterm modeli ile daha uyumlu olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bununla birlikte yapılan kinetik çalışmalar MK boyarmaddesinin adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci derece kinetik model ile daha uyumlu olduğunu göstermiştir.

➤ ÇKB-KOH üzerine MK adsorpsiyonunda, Gibbs serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değişimi sırasıyla -12,31 kJ/mol (25 °C' de), -11,2 kJ/mol ve 5,38 J/molK olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, MK adsorpsiyonunun spontan (kendiliğinden), ekzotermik ve artan rastgelelik doğasını göstermiştir.

Tez çalışması kapsamında elde edilen tüm sonuçlar bir arada değerlendirildiğinde, metil kırmızısı boyarmaddesinin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için ve atmosferdeki karbondioksit emisyonunun azaltılması için çevre dostu, ucuz ve etkin bir adsorbanın, çeltik kabuğu biyokütlesinin pirolizi ve kimyasal aktivasyonu ile hazırlanabileceği sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmanın aşağıda belirtilen öneriler kapsamında geliştirilmesi ile uygulanabilirlik açısından daha ileri seviyelere ulaştırılabileceği düşünülmektedir:

- ✓ Çeltik kabuğu biyokömürünün aktivasyonunda farklı bazik ya da asidik karakterde aktivasyon ajanları kullanılabilir. Bu vesileyle çeltik kabuğu biyokütlesi için en uygun aktivasyon ajanı, üretilen biyokömürlerin adsorpsiyon kapasitesi değerleri kıyaslanarak, belirlenebilir.
- ✓ Elde edilen biyokömürün fiziksel aktivasyon yöntemi ile de yüzey alanı ve gözeneklilik gibi önemli fizikokimyasal özellikleri iyileştirilerek, kimyasal ve fiziksel aktivasyonun bir birine göre avantajları ve dezavantajları belirlenebilir.
- ✓ Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan KOH ile aktive edilmiş biyokömür farklı yapıda örneğin, anyonik bir boyarmaddenin sulu çözeltiden uzaklaştırılması amacıyla kullanılabilir.
- ✓ Çeltik kabuğu biyokömürü son yıllarda popülaritesi artan bir diğer termokimyasal dönüşüm süreci olan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile de hazırlanabilir ve üretim yöntemine bağlı olarak hazırlanan adsorbanın fizikokimyasal özelliklerindeki değişim belirlenebilir.
- ✓ Gerçek atık su örneği kullanılarak yapılacak adsorpsiyon çalışmaları ile hazırlanan aktif biyokömürün adsorpsiyon kapasitesi tespit edilebilir.
- ✓ Kullanılan adsorban desorpsiyon işlemine tabi tutularak, rejenere edilebilirliği ve tekrar kullanılabilirliği incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Abdi, J., Vossoughi, M., Mahmoodi, N. M., Alemzadeh, I. (2017). Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal. *Chemical engineering journal*, 326, 1145-1158.
- Agbovi, H. K. ve Wilson, L. D. (2021). Adsorption processes in biopolymer systems: fundamentals to practical applications. S. Kalia içinde, *Natural Polymers-Based Green Adsorbents for Water Treatment* (s. 1-51). Indian Military Academy.
- Ahmad, A. A., Din, A. T., Yahaya, N. K., Khasri, A., Ahmad, M. A. (2020). Adsorption of basic green 4 onto gasified *Glyricidia sepium* woodchip based activated carbon: optimization, characterization, batch and column study. *Arabian Journal Chemistry*, 13, 6887-6903.
- Ahmad, M. A., Ahmed, N. B., Adegoke, K. A., Bello, O. S. (2019). Sorption studies of methyl red dye removal using lemon grass. *Chemical Data Collections*, 22.
- Akgül, G. (2017). Biyokömür Üretimi ve Kullanım Alanları. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bilim Teknik Dergisi*, 5(4), 485-499.
- Akikol, İ. (2005). *Farklı aktivasyon yöntemleriyle geliştirilen aktif karbonlar ile sudan ağır metal giderimi*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Al-Ghouti, M. A ve Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393.
- Ali, I., Asim, M., Khan, T. A. (2012). Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*, 113, 170-183.
- Al-Trawneh, S. A., Jiries, A. G., Alshahateet, S. F., Sagadevan, S. (2021). Phenol removal from aqueous solution using synthetic V-shaped organic adsorbent: Kinetics, isotherm, and thermodynamics studies. *Chemical Physics Letters*, 781. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138959> adresinden alındı.
- Amanze, C., Zheng, X., Man, M., Yu, Z., Ai, C., Wu, X., Xiao, S., Xia, M., Yu, R., Wu, X., Shen, L., Liu, Y., Li, J., Dolgor, E., Zeng, W. (2022). Recovery of heavy metals from industrial wastewater using bioelectrochemical system inoculated with novel *Castellaniella* species. *Environmental Research*, 205. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112467> adresinden alındı.
- Anonim. (2016). *Ankara İli Çevre Durum Raporu*. Ankara: T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı.
- Arıkan, E. B., Isik, Z., Bouras, H. D., Dizge, N. (2019). Investigation of immobilized filamentous fungi for treatment of real textile industry wastewater using up flow packed bed bioreactor. *Bioresource Technology Reports*, 7.
- Arslan F. (2018). *Fındık kabuğu ve ceviz kabuğunun pirolizi ile biyokömür üretimi ve sulu çözeltilerden ağır metal gideriminde adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Çorum: Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Ayan, E. (2011). *Üzüm küspesinin pirolizi ve elde edilen ürünlerin analizi*. (Yüksek Lisans Tezi). Eskişehir: Eskişehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Ayawei N., Angaye, S., Wankasi, D., Dikio, D. (2015). Synthesis, characterization and application of Mg/Al layered double hydroxide for the degradation of congo red in aqueous solution. *Open Journal of Physical Chemistry*, 5(3), 56-70.

Ayawei, N., Ebelegi, A. N., Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Hindawi Journal of Chemistry*, 11. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817> adresinden alınmıştır.

Aydın, A. (2009). *Granül aktif karbon ile çözeltilerden boyar madde adsorpsiyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Eskişehir : Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Azami, M., Bahram, M., Nouri, S. (2013). Central composite design for the optimization of removal of the azo dye, methyl red, from waste water using Fenton reaction. *Current Chemistry Letters*, 2(2), 57-68.

Bakar, N. A., Othman, N., Yunus, Z. M., Altowayti, W. A. H., Tahir, M., Fitriani, N., Mohd-Salleh, S. N. A. (2021). An insight review of lignocellulosic materials as activated carbon precursor for textile wastewater treatment. *Environmental Technology & Innovation*, 22. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101445> adresinden alınmıştır.

Baptiste, B. M., Daniele, B. K., Charlene, E. M., Tedontsa, T., Canuala, L., Antoine, E., Richard, K. (2020). Adsorption mechanisms of pigments and free fatty acids in the discoloration of shea butter and palm oil by an acid-activated cameroonian smectite. *Scientific African*, 9.

Bushra, B. ve Remya, N. (2020). Biochar from pyrolysis of rice husk biomass-characteristics modification and environmental application. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-020-01092-3> adresinden alınmıştır.

Büyüksırt, T. ve Kuleaşan, H. (2014). Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve gıda analizlerinde kullanımı. *Gıda*, 39(4), 235-241.

Ceylan, S. ve Goldfarb, J. L. (2015). Green tide to green fuels: TG-FTIR analysis and kinetic study of Ulva prolifera pyrolysis. *Energy Conversion and Management*, 101, 263-270.

Chauhan, R. ve Srivastava, V. C. (2022). Activity coefficient of multi-ions and Gibbs free energy calculation during electrochemical nitrate reduction in synthetic and actual wastewater. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 164. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106621> adresinden alınmıştır.

Chieng, S. ve Kuan, S. H. (2020). Harnessing bioenergy and high value-added products from rice residues: a review. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-020-00891-y> adresinden alınmıştır.

Coromina, H., Walsh, D., Mokaya, R. (2016). Biomass-derived activated carbon with simultaneously enhanced CO₂ uptake for both pre and post combustion capture application. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(1), 280-289.

Creamer, A. E., Gao, B., Wang, S. (2016). Carbon dioxide capture using various metal oxyhydroxide-biochar composites. *Chemical Engineering Journal*, 283, 826-832.

Çetinkaya, M. Ş., Alma, M. H., Salan, T., Ulgur, F. (2014). Atık çam fıstığı kabuğunun fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemi aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi, III. *Uluslararası Odun Dışı Orman*

Ürünleri Sempozyumu, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği, Biomühendislik ve Bilim Anabilim Dalı. Kahramanmaraş.

Dabrowski, A. (2001). Adsorption from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(3), 135-224.

Das, K. S., Ghosh, G. K., Avasthe, R. (2020). Biochar application for environmental management and toxic pollutant remediation. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-020-01078-1> adresinden alınmıştır.

Das, S. ve Goud, V. V. (2021). RSM-optimised slow pyrolysis of rice husk for bio-oil production and its upgradation. *Energy*, 225, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120161> adresinden alınmıştır.

Dim, P. E. (2013). Adsorption of methyl red and methyl orange using different tree bark powder. *Academic Research International*, 4(1).

El-Maghraby, A. ve El Deeb, H. A. (2011). Removal of a basic dye from aqueous solution by adsorption using rice hulls. *Global Nest*, 13(1), 90-98.

Enenebaku, C. K., Okorochoa, N. J., Uchechi, E. E., Ukaga, I. C. (2017). Adsorption and equilibrium studies on the removal of methyl red from aqueous solution using white potato peel powder. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 72, 52-64.

Erdoğan, F. (2017). Düşük Maliyetli Adsorbentler Üzerine Dispers Sarı 211 Tekstil Boyasının Adsorpsiyonu. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17, 889-898.

Erkurt, F. E. ve Balcı, B. (2015). Aktif black 5 boyar maddesinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun kinetik ve adsorpsiyon modelleri kullanılarak incelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 30(1), 257-269.

Foo, K. Y. ve Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, 2-10.

Fu, J., Chen, Z., Wang, M., Liu, S., Zhang, J., Zhang, J., Han, R., Xu, Q. (2015). Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal*, 259, 53-61.

Fu, Y., Shen, Y., Zhang, Z., Ge, X., Chen, M. (2019). Activated bio-chars derived from rice husk via one- and two-step KOH-catalyzed pyrolysis for phenol adsorption. *Science of the Total Environment*, 646, 1567-1577.

Hadjittofi, L., Prodromou, M., Pashalidis, I. (2014). Activated biochar derived from cactus fibres preparation, characterization and application on Cu (II) removal from aqueous solutions. *Bioresour. Technol.*, 159, 460-464.

Halder, J. N. ve Islam, M. N. (2015). Water pollution and its impact on the human health. *Journal of Environment and Human*, 2(1), 2373-8332.

Han, J., Zhang, L., Zhao, B., Qin, L., Wang, Y., Xing, F. (2019). The N-doped activated carbon derived from sugarcane bagasse for CO₂ adsorption. *Industrial Crops & Products*, 128, 290-297.

- Hanafi, M. F. ve Sapawe, N. (2020). A review on the current techniques and technologies of organic pollutants removal from water/wastewater. *Materialstoday: Proceedings*, 31(1). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.265> adresinden alınmıştır.
- Hassan, A. A. ve Abdulhussein, H. A. (2015). Methyl red dye removal from aqueous solution by adsorption on rice hulls. *Engineering Sciences*, 23(3).
- Hong, S., Wen, C., He, J., Gan, F., Ho, Y.S. (2009). Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 630-633.
- Hu, Y., Zheng, X., Liu, S., Peng, X., Dai, Hu, F., Xu, L., Xu, G. (2021). Prediction and optimization of adsorption performance of MC@MgAl-LDH for the removal of humic acid from aqueous solution: BBD model and mechanism. *Solid State Chemistry*, 302.
- Huang, G., Wu, X., Hou, Y., Cai, J. (2020). Sustainable porous carbons from garlic peel biowaste and KOH activation with an excellent CO₂ adsorption performance. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 10, 267-276.
- Hussin, F. ve Aroua, M. K. (2020). Recent trends in the development of adsorption technologies for carbon dioxide capture: A brief literature and patent reviews (2014-2018). *Journal of Cleaner Production*, 253.
- İleri, B. (2019). Ultrases prosesi ile modifiye edilen uçucu kül kullanılarak metil kırmızısı boyasının adsorpsiyon prosesi ile giderimi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi ve Mühendislik Dergisi*, 21(61), 25-40.
- Ioannou, Z., Karasavvidis, C., Dimirkou, A., Antoniadis, V. (2013). Adsorption of methylene blue and methyl red dyes from aqueous solutions onto modified zeolites. *Water Science & Technology*, 1129-1136. <https://iwaponline.com/wst/article-abstract/67/5/1129/14375/Adsorption-of-methylene-blue-and-methyl-red-dyes> adresinden alınmıştır.
- Jain, M., Yadav, M., Kohout, T., Lahtinen, M., Garg, V. K., Sillanpaa, M. (2018). Development of iron oxide/activated carbon nanoparticle composite for the removal of Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) ions from aqueous solution. *Water Resources and Industry*, 20, 54-74.
- Jung, S., Park, Y. K., Kwon, E. E. (2019). Strategic use of biochar for CO₂ capture and sequestration. *Journal of CO₂ Utilization*, 32, 128-139.
- Kajjumba, G. E. (2018, Kasım 5). *Modelling of adsorption kinetic processes—errors, theory and application*. <https://www.intechopen.com/chapters/63161> adresinden alındı
- Kamarudin, N. S., Jusoh, R., Setiabudi, H. D., Sukor, N. F., Shariffuddin, J. H. (2021). Potential nanomaterials application in wastewater treatment: physical, chemical and biological approaches. *Materials Today: Proceedings*, 44(2), 107-114.
- Kaya, N. (2010). *Mavi-Kırmızı boya ve karbon nanotüp katkıli nematik sıvı kristallerin karakterizasyonu ve uygulanabilirliğinin araştırılması*. (Doktora Tezi). Ankara: Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Kaya, N. ve Uzun, Z. Y. (2021). Investigation of effectiveness of pine cone biochar activated with KOH for methyl orange adsorption and CO₂ capture. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11, 1067-1083.

- Kaymak, E. (2009). *Sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarının kestane kabuğu ve kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile adsorpsiyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Khan, E. A., Shahjahan, Khan, T. A. (2018). Adsorption of methyl red on activated carbon derived from custard apple (*Annona squamosa*) fruit shell: Equilibrium isotherm and kinetic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 249, 1195-1211.
- Kim, M., Choong, C. E., Hyun, S., Park, C. M., Lee, G. (2020). Mechanism of simultaneous removal of aluminum and fluoride from aqueous solution by La/Mg/Si-activated carbon. *Chemosphere*, 253.
- Kishor, R., Purchase, D., Saratale, G. D., Saratale, R. G., Ferreira, L. F. R., Bilal, M., Chandra, R., Bharagava, R. N (2021). Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2).
- Kıvanç, B. (2011). *Adsorpsiyon ve iyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltilerden fosfat gideriminin incelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Koyuncu, i., Öztürk, İ., Aydın, A. F., Alp, K., Arıkan, O. A., İnsel, G. H., Altınbaş, M., Özüdoğru, A. (2013). Atıksu Arıtma Tasarım Rehberi. *Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü*.
- Kwiatkowski, M. ve Broniek, E. (2017). An analysis of the porous structure of activated carbons obtained from hazelnut shells by various physical and chemical methods of activation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 529, 443-453.
- Kyzas, G. Z., Lazaridis, N. K., Mitropoulos, A. C. (2012). Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chemical Engineering Journal*, 189 (190), 148-159.
- Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J. M. (2002). Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(1), 75-90.
- Lehmann, J. ve Joseph, S. (2009). *Biochar Environmental Management*. Routledge: Earthscan Yayıncılık.
- Li, D., Ma, T., Zhang, R., Tian, Y., Qiao, Y. (2015). Preparation of porous carbons with high low-pressure CO₂ uptake by KOH activation of rice husk char. *Fuel*, 139, 68-70.
- Li, X., Yu, P., Feng, Y., Yang, Q., Li, Y., Ye, B. C. (2021). Specific adsorption and highly sensitive detection of methyl red in wastewater using an iron paste electrode modified with a molecularly imprinted polymer. *Electrochemistry Communications*, 132.
- Liu, S., Chen, X., Liu, A., Wang, L., Yu, G. (2015). Co-pyrolysis characteristic of biomass and bituminous coal. *Bioresource Technology*, 179, 414-420.
- Liu, Z., Singer, S., Tong, Y., Kimbell, L., Anderson, E., Hughes, M., Zitomer, D., McNamara, P. (2018). Characteristics and applications of biochars derived from wastewater solids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 650-664.

- Majd, M. M., Kordzahed-Kermani, V., Glahandari, V., Askari, A., Sillanpaa, M. (2021). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). *Science of The Total Environment*.
- Malles, D., Anbarasan, J., Kumara, P. M., Upendar, K., Chandrashekar, P., Rao, B. V., Lingaiah, N. (2020). Synthesis, characterization of carbon adsorbents derived from waste biomass and its application to CO₂ capture. *Applied Surface Science*, 530, 14722.
- Manya, J., Gonzalez, B., Azuara, M., Arner, G. (2018). Ultra-microporous adsorbents prepared from vine shoots-derived biochar with high CO₂ uptake and CO₂/N₂ selectivity. *Chemical Engineering Journal*, 345, 631–639.
- Martín-Lara, M. A., Blázquez, G., Ronda, A., Calero, M. (2016). Kinetic study of the pyrolysis of pine cone shell through non-isothermal thermogravimetry: effect of heavy metals incorporated by biosorption. *Renewable Energy*, 96, 613–624.
- Meneses, D. B., de Oca-Vásquez, G. M., Vega-Baudrit, J. R., Rojas-Álvarez, M., Corrales-Castillo, J., Murillo-Araya, L. C. (2020). Pretreatment methods of lignocellulosic wastes into value-added products: recent advances and possibilities. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11.
- Moraes, C. AM., Fernandes, I. J., Calheiro, D., Kieling, A. G., Brehm, F. A., Rigon, M. R., Filho, J. A. B., Schneider, Ivo AH; Osorio, E. (2014). *Waste Management & Research*, 32(11), 1034-1048.
- Mumtaz, H., Farhan, M., Amjad, M., Riaz, F., Kazim, A.H., Sultan, M., Farooq, M., Mujtaba, M.A., Hussain, I., Imran, M., Anwar, S., El-Sherbeeney, A. M., Siddique, F.A., Armakovic, S., Ali, Q., Chaudhry, I. A., Pettinau, A. (2021). Biomass waste utilization for adsorbent preparation in CO₂ capture and sustainable environment applications. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 46, 101288.
- Namasivayam, C., Muniasaym, M., Gayatri, K., Rani, M., Ranganathan, K. (1996). Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Bioresource Technology*, 57(1), 37-43.
- Nguyen, M. V. ve Lee, B. K. (2016). A novel removal of CO₂ using nitrogen doped biochar beads as a green adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection*, 104, 490-498.
- Niu, Z., Liu, G., Yin, H., Wu, D., Zhou, C. (2016). Investigation of mechanism and kinetics of non-isothermal low temperature pyrolysis of perhydrous bituminous coal by in-situ FTIR. *Fuel*, 172, 1–10.
- Odeh, A. O. (2015). Qualitative and quantitative ATR-FTIR analysis and its application to coal char of different rank. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 43, 129-137.
- Okeola, F. O., Odebunmi, E. O., Adebayo, G. B., Ameen, O. M. (2012). Adsorbents from jatropha curcas shells production, utilisation equilibrium, kinetics and thermodynamic studies of their adsorption: A Review. *International Journal Of Phytofuels And Other Allied Sciences*, 1(1), 142-150.
- Orbak, İ. (2009). *Aktif karbon ile çevre kirleticisi bazı unsurların giderilmesi*. (Doktora Tezi) İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Öztürk, İ., Koyuncu, İ., Gömeç, Ç. Y., Karpuzcu, M. E., Erşahin, M. E., Timur, H., Özgün, H., Dereli, R. K., Koşkan, U., Gülhan, H., Fakıoğlu, M., Öztürk, M. (2017). *Atıksu Mühendisliği*. İstanbul: İSKİ Genel Müdürlüğü.

- Pathak, A. K. (2013). Water pollution and treatment. *International Journal of Environmental Engineering and Management*, 4(3), 191-198.
- Plis, A., Lasek, J., Skawinska, A., Zuwała, J. (2015). Thermochemical and kinetic analysis of the pyrolysis process in *Cladophora glomerata* algae. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 115, 166–174.
- Polat, İ. ve Orhan, R. (2019). Şeftali çekirdeği kabuğu kullanarak metilen mavisi boyasının giderilmesi için sabit yataklı kolonun adsorpsiyon performansı. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 19, 861-870.
- Priya, A. K., Yogeswaran, V., Rajerndran, S., Hoang, T. K. A., Soto-Moscoso, M., Ghfar, A. A., Bathula, C. (2022). Investigation of mechanism of heavy metals (Cr, Pb& Zn) adsorption from aqueous medium using rice husk ash: Kinetic and thermodynamic approach. *Chemosphere*, 286(3).
- Rachnaa, K., Agarwalb, A., Singh, N. B., (2019). Rice husk and sodium hydroxide activated rice husk for removal of reactive yellow dye from water. *Materials Today: Proceeding*, 12, 573–580.
- Rajahmundry, G. K., Garlapati, C., Senthil, P., Kumar, Alwi, R. S., Vo, D. V. N. (2021). Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate. *Chemosphere*, 276.
- Rajoriya, S., Saharan, V. K., Pundir, A. S., Nigam, M., Roy, K. (2021). Adsorption of methyl red dye from aqueous solution onto eggshell waste material: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4.
- Rashidi, N. A. ve Yusup, S. (2017). Potential of palm kernel shell as activated carbon precursors through single stage activation technique for carbon dioxide adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 168, 474-486.
- Rathi, B. S. ve Kumar, P. S. (2021). Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. *Environmental Pollution*, 280-290.
- Razmi, F. A., Ngadi, N., Wong, S., Inuwa, I. M., Opotu, L. A. (2019). Kinetics, thermodynamics, isotherm and regeneration analysis of chitosan modified pandan adsorbent. *Cleaner Production*, 231, 98-109.
- Rehman, M. S., Kim, I., Han, J.-I. (2012). Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass. *Carbohydrate Polymers*, 90, 1314–1322.
- Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M. A., Moreno-Castilla, C. (2001). Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76, 1209-1215.
- Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R., Fard, N. E. (2015). Monolayer and multiplayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32, 787-799.
- Sahoo, T. R. ve Prelot, B. (2020). Chapter 7 - Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology. B. Bonelli, F. S. Freyria, I. Rossetti, R. Sethi içinde, *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants* (s. 161-222). Science Direct.
- Samsunlu, A. (2006). *Atık Suların Arıtılması*. İstanbul: Birsen Yayınevi.

- Santhi, T., Manonmani, S., Smitha, T. (2010). Removal of methyl red from aqueous solution by activated carbon prepared from the "Annona squamosa" seed by adsorption. *Chemical Engineering Research Bulletin*, 14, 11-18.
- Sarıkaya, Y. (2005). *Fizikokimya* (Cilt 6). Ankara: Gazi Kitapevi.
- Sarwar, A., Ali, M., Khoja, A. H., Nawar, A., Waqas, A., Liaquat, R., Naqvi, S. R., Asjid, M. (2021). Synthesis and characterization of biomass-derived surface-modified activated carbon for enhanced CO₂ adsorption. *Journal of CO₂ Utilization*, 46, 101476.
- Sharma, A., Jindal, J., Mittal, A., Kumari, K., Maken, S., Kumar, N. (2021). Carbon materials as CO₂ adsorbents: a review., *Environmental Chemistry Letters*, 19, 875–910.
- Scapin, E., Maciel, G.P.S., Polidoro, A. S., Lazzari, E., Benvenuti, E.V., Falcade, T., Jacques, R.A. (2021). Activated carbon from rice husk biochar with high surface area. *Biointerface Research in Applied Chemistry Platinum Open Access Journal*, 11(3), 10265-10277.
- Singh, H., Chauhan, G., Jain, A. K., Sharma, S. (2017). Adsorptive potential of agricultural wastes for removal of dyes from aqueous solutions. *Environmental Chemical Engineering Journal*, 5(1), 122-135.
- Singh, J., Bhunia, H., Basu, S. (2020). Development of sulphur-doped carbon monolith derived from phenol-formaldehyde resin for fixed bed CO₂ adsorption. *Environmental Technology & Innovation*, 101104.
- Sizmur, T., Fresno, T., Akgül, G., Frost, H., Moreno-Jiménez, E. (2017). Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. *Bioresour Technol*, 246, 34–47. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.082> adresinden alındı
- Soyupak, S. (1997). *Atık su Arıtma Tesislerinin Planlanması* (Cilt 1). Ankara: Seçkin Yayınevi.
- Spigarelli, B. ve Kawatra, S. K. (2013). Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. *Journal of CO₂ Utilization*, 1, 69-87.
- Sri Shalini, S., Palanivelu, K., Ramachandran, A., Vijaya, R. (2021). Biochar from biomass waste as a renewable carbon material for climate change mitigation in reducing greenhouse gas emissions—a review. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11, 2247-2267.
- Steven, S., Restiawaty, E., Bindar, Y. (2021). Routes for energy and bio-silica production from rice husk: A comprehensive review and emerging prospect. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149.
- Tan, X., Liu, S., Liu, Y., Gu, Y., Zeng, G., Hu, X., Wang, X., Liu, S., Jiang, L. (2017). Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage. *Bioresour Technol*, 227, 359-372.
- Taşdelen, Ç. (2006). *Proteaz enziminin fiziksel adsorpsiyon, kovalent ve iyonik bağlanma metotları ile immobilizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Thang, P., Jitae, K., Giang, B., Viet, N., THuong, P. (2019). Potential application of chicken manure biochar towards toxic phenol and 2,4-dinitrophenol in waste waters. *Journal of Environmental Management*, 251, 109556.

- Tian, B., Xu, L., Jing, M., Liu, N., Tian, Y. (2021). A comprehensive evaluation on pyrolysis behavior, kinetics, and primary volatile formation pathways of rice husk for application to catalytic valorization, *Fuel Processing Technology*, 214, 106715.
- Titchou, F. E., Zazou, H., Afanga, H., Gaayda, J. E., Akbour, R. A., Hamdani, M. (2021). Removal of persistent organic pollutants (POPs) from water and wastewater by adsorption and electrocoagulation process. *Groundwater for Sustainable Development*, 13.
- Tsai, W. T., Lin, Y. Q., Huang, H. J. (2021). Valorization of Rice Husk for the Production of Porous Biochar Materials. *Fermentation*, 7(2), 70. <https://doi.org/10.3390/fermentation7020070> adresinden alındı
- Ullah, A., Hussain, S., Wasim, A., Jahanzaib, M. (2020). Development of a decision support system for the selection of wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment*, 731.
- Volli, V., Gollakota, A. R., Shu, C. (2021). Comparative studies on thermochemical behavior and kinetics of lignocellulosic biomass residues using TG-FTIR and Py-GC/MS,. *Science of the Total Environment*, 792.
- Von Sperling, M. (2007). *Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal* (Cilt 1). London: IWA Publishing.
- Wang, Z. Q., Wu, J. L., He, T., Wu, J. (2014). Corn stalks char from fast pyrolysis as precursor material for preparation of activated carbon in fluidized bed reactor. *Bioresour. Technol.*, 167, 551-554.
- Waqas, M., Aburizaiza, A. S., Miandad, R., Rehan, M., Barakat, M. A., Nizami, A. S. (2018). Development of biochar as fuel and catalyst in energy recovery Technologies. *Journal of Cleaner Production*, 188, 477-488.
- Waqas, M., Asam, Z., Rehan, M., Anwar, M. N., Khattak, Riaz A., Ismail, I. M. I., Tabatabaei, M., Nizami, A. S.. (2020). Development of biomass-derived biochar for agronomic and environmental remediation applications. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11, 339-361.
- Wu, X. X., Zhang, C. Y., Tian, Z. W., Cai, J. J. (2018). Large-surface-area carbons derived from lotus stem waste for efficient CO₂ capture. *Online English Edition of the Chinese Language Journal*, 33(3), 252-261.
- Yang, X., Zhang, S., Ju, M., Liu, L. (2019). Preparation and modification of biochar materials and their application in soil remediation. 9(7), 1365. <https://doi.org/10.3390/app9071365> adresinden alındı
- Yazıcı, E. (2020). *Pirinç durum ve tahmin*. Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü TEPGE.
- Yet, Z. ve Rahim, M. Z. (2014). Removal of methyl red from aqueous solution by adsorption on treated banana pseudostem fibers using response surface method (RSM). *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 18(3), 592-603.
- Yıldız, M. (2020). *Tekstil endüstrisinde kullanılan malahit yeşili boyar maddesinin illit minerali ile giderimi*. (Yüksek Lisans Tezi). Balıkesir: Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Yıldız, S., Balaydın, İ., Ulucan, Z. Ç. (2007). Pirinç Kabuğu Külünün Beton Dayanımına Etkisi. *Science and Eng. J of Fırat Univ*, 19(1), 85-91.

- You, X., Wang, R., Zhu, Y., Sui, W., Cheng, D. (2021). Comparison of adsorption properties of a cellulose-rich modified rice husk for the removal of methylene blue and aluminum (III) from their aqueous solution. *Industrial Crops & Products*, 170.
- Yue, L., Xia, Q., Wang, L., Wang, L., DaCosta, H., Yang, J., Hu, X. (2018). CO₂ adsorption at nitrogen-doped carbons prepared by K₂CO₃ activation of urea-modified coconut shell. *Journal of Colloid and Interface Science*, 511, 259-267.
- Zaheer, Z., AL-Asfar, A., Aazam, E. S. (2019). Adsorption of methyl red on biogenic Ag@Fe nanocomposite adsorbent: Isotherms, kinetics and mechanisms. *Journal of Molecular Liquids*, 283, 287-298.
- Zeng, Q., Wang, Y., Zan, F., Khanal, S. K., Hao, T. (2021). Biogenic sulfide for azo dye decolorization from textile dyeing wastewater. *Chemosphere*, 283.
- Zhang, C., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Chen, M., Cheng, M., Tang, W., Tang, L., Dong, H., Huang, B., Tan, X., Wang, R. (2019). Biochar for environmental management: mitigating greenhouse gas emissions, contaminant treatment, and potential negative impact. *Chemical Engineering Journal*, 373, 902-922.
- Zhang, L., Yao, Z., Zhao, L., Li, Z., Yi, W., Kang, K., Jia, J. (2021). Synthesis and characterization of different activated biochar catalysts for removal of biomass pyrolysis tar. *Energy*, 232, 120927.
- Zhang, X., Zhang, S. H., Yang, H. P., Shao, J., Chen, Y. Q., Feng, Y., Wang, X. H., Chen, H. P. (2015). Effects of hydrofluoric acid pre-deashing of rice husk on physicochemical properties and CO₂ adsorption performance of nitrogen-enriched biochar. *Energy*, 91, 903-910.
- Zheng, H., Liu, D., Zheng, Y., Liang, S., Liu, Z. (2009). Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 141-147.