



**T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME TEKNOLOJİLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

HAYVANSAL ATIKLARDAN ÜRETİLEN BİYOÇAR VE MANYETİK BİYOÇARLARIN ATIK SULARDAN ARSENİK TEMİZLİĞİNDE BİYOSORBENT OLARAK PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ

Sevnur TURGUT

BURDUR, 2020

**T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME TEKNOLOJİLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HAYVANSAL ATIKLARDAN ÜRETİLEN BİYOÇAR
VE MANYETİK BİYOÇARLARIN ATIK SULARDAN
ARSENİK TEMİZLİĞİNDE BİYOSORBENT
OLARAK PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ**

Sevnur TURGUT

Danışman: Doç. Dr. Zuhale AKYÜREK

BURDUR, 2020

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum **“Hayvansal Atıklardan Üretilen Biyoçar ve Manyetik Biyoçarların Atık Sulardan Arsenik Temizliğinde Biyosorbent Olarak Performanslarının Belirlenmesi”** başlıklı bu tezin;

- Kendi çalışmam olduğunu,
- Sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi,
- Bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi,
- Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
- Tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı,
- Bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı,

bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

12.06.2020



Sevnur TURGUT

ÖNSÖZ

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli Danışmanım Doç. Dr. Zuhâl Akyürek'e teşekkürlerimi sunarım. Deneylerimi yapmam için laboratuvarlarını bana açan Doç. Dr. Hande Çelebi'ye, Doç. Dr. Gaye Ö. Çakal'a ve Doç. Dr. Hale Seçilmiş Canbay'a teşekkür ederim.

Yapılan deneysel çalışmalar sırasındaki desteği ve spektroskopik analizler için Özge Kurt'a teşekkür ederim.

BAP-0579-YL-19 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Eğitim hayatımın her aşamasında beni her anlamda destekleyen aileme ve eşim Ali Osman Turgut'a sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Haziran, 2020

Sevnur Turgut

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL DİZİNİ	iv
ÇİZELGE DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ÖZET	xii
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Enerji.....	3
2.1.1. Dünya’da enerji.....	4
2.1.2. Türkiye’de enerji.....	9
2.2. Enerji Kaynağı Olarak Biyokütle	11
2.2.1. Biyokütlenin kaynakları	12
2.2.2. Biyokütlenin özellikleri	13
2.2.3. Biyokütlenin avantaj ve dezavantajları	17
2.3. Biyokütle Enerjisi	17
2.4. Biyokütleden Enerji Üretim Teknolojileri	18
2.4.1. Fiziksel süreçler.....	19
2.4.1.1. Kurutma	19
2.4.1.2. Öğütme.....	19
2.4.1.3. Pelletleme ve birikitleme	20
2.4.2. Biyokimyasal süreçler	20
2.4.2.1. Anaerobik sindirim	20
2.4.2.2. Fermantasyon	20
2.4.3. Termokimyasal prosesler.....	20
2.4.3.1. Yakma	21
2.4.3.2. Gazlaştırma.....	21
2.4.3.3. Sıvılaştırma.....	22
2.4.3.4. Piroлиз	22
2.5. Biyoçarın Sulardan Arsenik Gideriminde Kullanımı	30
2.6. Literatür Taraması	35
2.7. Çalışmanın Amacı ve Önemi	40
3. MATERİYAL VE METOT.....	42
3.1. Kimyasal Maddeler.....	42
3.2. Hammaddeler	42
3.3. Biyokütle Karakterizasyonu.....	43
3.4. Piroлиз Yöntemi İle Biyoçar/Manyetik Biyoçar Üretimi	44
3.5. Biyoçar/Manyetik Biyoçar Karakterizasyonu	45
3.5.1. Elementel analiz	45
3.5.2. X-Işını difrasyon (XRD) analizi.....	45
3.5.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi	46
3.5.4. Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımı spektrometresi (SEM-EDX/EDS analizi	46
3.5.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi	46
3.6. Adsorption Deneyleri.....	46
3.6.1. ASTM D4646-03.....	47
3.6.2. Sulu çözeltiden Arsenik(V) adsorpsiyonunu etkileyen faktörler	49

3.6.2.1. Başlangıç As(V) konsantrasyonu	49
3.6.2.2. pH	49
3.6.2.3. Sıcaklığın etkisi	49
3.6.2.4. Karıştırma hızının etkisi.....	50
3.6.2.5. Adsorban dozunun etkisi.....	50
3.6.3. Adsorpsiyon kinetiği	50
3.6.3.1. Sözde-birinci derece model.....	50
3.6.3.2. Sözde-ikinci derece model	51
3.6.4. Adsorpsiyon izotermi	51
3.6.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	52
3.6.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi	52
3.6.5. Desorpsiyon ve yeniden kullanılabilirlik.....	52
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	54
4.1. Biyokütle Karakterizasyonu.....	54
4.1.1. Biyokütlelerin kimyasal analizi.....	54
4.1.2. Biyokütlelerin termogravimetrik analizi.....	55
4.2. Biyoçar/Manyetik Biyoçar Karakterizasyonu	58
4.2.1. X-Işını difrasyon (XRD) analizi.....	59
4.2.2. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı analizi	60
4.2.3. Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımı spektrometresi (SEM EDX/EDS analizi	61
4.2.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi	69
4.3. Kesikli Adsorpsiyonun Deneyleri	76
4.3.1. Sulu çözeltiden Arsenik(V) in adsorpsiyonunu etkileyen faktörler	76
4.3.1.1. Başlangıç Arsenik(V) konsantrasyonu etkisi	77
4.3.1.2. Arsenik(V) sorpsiyon kapasitesi üzerinde pH etkisi	78
4.3.1.3. As(V) sorpsiyon kapasitesi üzerinde sıcaklık etkisi	80
4.3.1.4. Karıştırma hızı etkisi.....	82
4.3.1.5. Adsorbent dozunun etkisi.....	83
4.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....	84
4.5. Adsorpsiyon İzotermi	89
4.6. Desorpsiyon ve Yeniden Kullanım	90
5. SONUÇ.....	92
KAYNAKLAR.....	94
ÖZGEÇMİŞ.....	121

ŞEKİL DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Sektör talebinde (elektrik, ısıtma ve ulaşım) küresel çapta yenilenebilirlerin payı 2017-2023.....	4
Şekil 2.2. Dünya’da yakıttan sağlanan toplam birincil enerji	6
Şekil 2.3. Küresel olarak sektörlerle göre toplam enerji tüketimi	7
Şekil 2.4. Dünya’da net elektrik üretim payı, yüzde	8
Şekil 2.5. 2018-2018 yılları arası Dünya’da enerji kaynaklı toplam CO ₂ emisyonu değişimi	8
Şekil 2.6. Türkiye kurulu gücünün yıllar itibariyle değişimi	11
Şekil 2.7. Biyokütlenin temel bileşenleri	14
Şekil 2.8. Biyokütle dönüşüm süreçleri	19
Şekil 2.9. Piroliz ürünleri	22
Şekil 2.10. Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak As(III) ve As(V) türlerinin dağılımı ..	31
Şekil 3.1. Hammaddeler; (a) M1, (b) M2, (c) M3.....	43
Şekil 3.2. Tüp Fırın	44
Şekil 3.3. Sığır gübresinden üretilen manyetik biyoçar	45
Şekil 3.4. Stok As(V) çözelti örnekleri	47
Şekil 3.5. İnkübatör	48
Şekil 3.6. Süzme işlemi sonrası sıvı ve katı numune örnekleri	48
Şekil 3.7. Numunelerin pH tayini ve ayarlaması	49
Şekil 3.8. Biyoçar desorpsiyonu şematik diyagramı	53
Şekil 4.1. Sığır gübresi (M1) ve manyetik sığır gübresinin (MM1) 10 °C/dk ısıtma hızlarında TG/DTG eğrileri	56
Şekil 4.2. Tavuk gübresi (M2) ve manyetik tavuk gübresinin (MM2) 10°C/dk ısıtma hızlarında TG/DTG eğrileri	56
Şekil 4.3. Koyun gübresi (M3) ve manyetik koyun gübresinin (MM3) 10 °C/dk ısıtma hızlarında TG/DTG eğrileri	57
Şekil 4.4. MMB1, MMB2, MMB3 numunelerinin XRD analizi	60
Şekil 4.5. MB1 numunesinin SEM görüntüsü	62
Şekil 4.6. MB2 numunesinin SEM görüntüsü	62
Şekil 4.7. MB3 numunesinin SEM görüntüsü	63
Şekil 4.8. MMB1 numunesinin SEM görüntüsü	63
Şekil 4.9. MMB2 numunesinin SEM görüntüsü	64

Şekil 4.10. MMB3 numunesinin SEM görüntüsü	64
Şekil 4.11. MB1 numunesinin adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü	65
Şekil 4.12. MB2 numunesinin adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü	65
Şekil 4.13. MB3 numunesinin adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü	66
Şekil 4.14. MMB1 numunesinin adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü	66
Şekil 4.15. MMB2 numunesinin adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü	67
Şekil 4.16. MMB3 numunesinin adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü	67
Şekil 4.17. MB1 FTIR analizi	70
Şekil 4.18. MB2 FTIR analizi	70
Şekil 4.19. MB3 FTIR analizi	71
Şekil 4.20. MMB1 FTIR analizi	71
Şekil 4.21. MMB2 FTIR analizi	72
Şekil 4.22. MMB3 FTIR analizi	72
Şekil 4.23. Adsorpsiyon sonrası MB1 FTIR Analizi	73
Şekil 4.24. Adsorpsiyon sonrası MB2 FTIR Analizi	73
Şekil 4.25. Adsorpsiyon sonrası MB3 FTIR Analizi	74
Şekil 4.26. Adsorpsiyon sonrası MMB1 FTIR Analizi	74
Şekil 4.27. Adsorpsiyon sonrası MMB2 FTIR Analizi	75
Şekil 4.28. Adsorpsiyon sonrası MMB3 FTIR Analizi	75
Şekil 4.29. MB1 ve MMB1'in konsantrasyon değişimine karşı As(V) giderimi (pH: 7; Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 24 saat, Sıcaklık: 22 °C)	77
Şekil 4.30. MB2 ve MMB2'nin konsantrasyon değişimine karşı As(V) giderimi (pH: 7; Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 24 saat, Sıcaklık: 22°C)	78
Şekil 4.31. MB3 ve MMB3'ün konsantrasyon değişimine karşı As(V) giderimi (pH: 7; Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 24 saat, Sıcaklık: 22°C)	78
Şekil 4.32. MB1 ve MMB1'in pH değişimine karşı As(V) giderimi (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 24 saat, Sıcaklık: 22°C)	79
Şekil 4.33. MB2 ve MMB2'in pH değişimine karşı As(V) giderimi (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 24 saat, Sıcaklık: 22°C)	80
Şekil 4.34. MB3 ve MMB3'in pH değişimine karşı As(V) giderimi (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 24 saat, Sıcaklık: 22°C)	80

Şekil 4.35. MB1 ve MMB1'in sıcaklık değişimine karşı As(V) giderimi (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 24 saat)	81
Şekil 4.36. MB2 ve MMB2'nin sıcaklık değişimine karşı As(V) giderimi (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 24 saat)	81
Şekil 4.37. MB3 ve MMB3'nin sıcaklık değişimine karşı As(V) giderimi (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 24 saat)	82
Şekil 4.38. Karıştırma hızının As(V) giderimine etkisi (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Sıcaklık: 22 °C, Çalkalama süresi: 24 saat)	83
Şekil 4.39. Adsorban dozunun As(V) giderimine etkisi (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Sıcaklık: 22 °C, Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 24 saat)	84
Şekil 4.40. Biyoçar ve manyetik biyoçarların 5-120 dk sürelerde As(V) sorpsiyonundaki değişim (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Sıcaklık: 22 °C, Çalkalama hızı: 150 rpm).....	85
Şekil 4.41. MB1'in sözde ikinci derece kinetik model ile As(V) sorpsiyon kinetiği (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 5-120 dk).....	86
Şekil 4.42. MB2'nin sözde ikinci derece kinetik model ile As(V) sorpsiyon kinetiği (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 5-120 dk).....	86
Şekil 4.43. MB3'ün sözde ikinci derece kinetik model ile As(V) sorpsiyon kinetiği (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 5-120 dk).....	87
Şekil 4.44. MMB1'in sözde ikinci derece kinetik model ile As(V) sorpsiyon kinetiği (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 5-120 dk).....	87
Şekil 4.45. MMB2'nin sözde ikinci derece kinetik model ile As(V) sorpsiyon kinetiği (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 5-120 dk).....	88
Şekil 4.46. MMB3'ün sözde ikinci derece kinetik model ile As(V) sorpsiyon kinetiği (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 5-120 dk).....	88

ÇİZELGE DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması	3
Çizelge 2.2. Dünya’da yakıttan elektrik üretimi	5
Çizelge 2.3. Yenilenebilir kaynaklı elektrik enerjisi üretiminin Türkiye toplam üretimi içindeki payının yıllar itibariyle gelişimi	9
Çizelge 2.4. 2018 yılı kaynaklara göre Türkiye’de elektrik enerjisi üretimi ve üretime katkısı	10
Çizelge 2.5. Türkiye elektrik üretimi ve kurulu güç kapasitesi 2023 tahminleri	11
Çizelge 2.6. Bazı biyokütlelerin lignin, selüloz ve hemiselüloz yüzde oranları	15
Çizelge 2.7. Bazı biyokütle maddelerin ve kömürün kısmi analizleri (kuru temelde, ağırlıkça %).....	16
Çizelge 2.8. Bazı biyokütle maddelerin ve kömürün elementel analizleri (ağırlıkça %)	16
Çizelge 2.9. Piroliz çeşitleri	24
Çizelge 2.10. Pirolitik sıvı genel özellikleri ve bazı fosil yakıtlarla mukayese	28
Çizelge 2.11. Bazı gazların üst ısı değeri	28
Çizelge 2.12. Arsenik için çeşitli kuruluşlar tarafından belirlenen standartlar	32
Çizelge 4.1. Hayvansal atıkların kısmi ve elementel analizleri	54
Çizelge 4.2. Hayvansal atıkların biyoçar dönüşüm oranı verimi	58
Çizelge 4.3. Biyoçarların elementel analizleri (kuru bazda, ağırlıkça %)	59
Çizelge 4.4. Biyoçar ve manyetik biyoçarların yüzey alanı	61
Çizelge 4.5. MB1 ve MMB1 için adsorpsiyon öncesi ve sonrası EDX analizi	67
Çizelge 4.6. MB2 ve MMB2 için adsorpsiyon öncesi ve sonrası EDX analizi	68-69
Çizelge 4.7. MB3 ve MMB3 için adsorpsiyon öncesi ve sonrası EDX analizi	69
Çizelge 4.8. Kinetik model parametre değerleri	89
Çizelge 4.9. As(V)’in biyoçar ve manyetik biyoçar üzerine adsorpsiyonunda Langmuir, ve Freundlich izotermine ait sabitlerin değerleri	90

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AF	: Alfalfa biyokütlesi
AKÜ-TUAM	: Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
ASTM	: Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
AÜBİBAM	: Eskişehir Teknik Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi
BET	: Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
BPB	: Birnessite ile modifiye edilmiş çam biyoçarı
cal	: Kalori
C_e	: Dengede çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu
C₀	: Çözeltideki ilk adsorbat konsantrasyonu
cm	: Santimetre
cSt	: Santi stokes (viskozite birimi)
CT	: Hamlin citrus odunu biyokütlesi
dk	: Dakika
DTG	: Diferansiyel (türev) Termogravimetrik Analiz
EC	: Avrupa Konseyi Direktifleri
EFBB	: Meyve atığı biyoçarı
emu	: Manyetik moment
EPA	: Birleşik Devletler Çevre Koruma Kurumu
FBC	: Demir emdirilmiş biyoçar
FC	: Demir ile kaplı
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
g	: Gram
GWh	: Gigawatt saat
h	: Saat
HHV	: Üst Isıl Değer (Higher Heating Value)
HPB_a	: Modifiye edilmiş çam ağacı biyoçarı
ILB	: Demir yüklü ceviz kabuğu biyoçarı
k₁	: Birinci derece adsorpsiyon hız sabiti
k₂	: İkinci derece adsorpsiyon hız sabiti
kcal	: Kilo kalori
k_f	: Adsorpsiyon yoğunluğu (kapasitesi)

kg	: Kilogram
kJ	: Kilo joule
k_L	: Adsorpsiyon enerjisi (Langmuir)
L	: Litre
LB	: Lagerstroemia biyoçarı
LHV	: Alt Isıl Değer (Lower Heating Value)
m	: Metre
M	: Molar
m_{biyoçar}	: Biyoçar miktarı (g)
m_{biyokütle}	: Biyokütle miktarı (g)
mg	: Miligram
min	: Minute (dakika)
MJ	: Mega joule
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
ms	: Milisaniye
M1	: Sığır Gübresi
M2	: Tavuk Gübresi
M3	: Koyun Gübresi
MB1	: Sığır Gübresi Biyoçarı
MB2	: Tavuk Gübresi Biyoçarı
MB3	: Koyun Gübresi Biyoçarı
MM1	: Manyetik Sığır Gübresi
MM2	: Manyetik Tavuk Gübresi
MM3	: Manyetik Koyun Gübresi
MMB1	: Manyetik Sığır Gübresi Biyoçarı
MMB2	: Manyetik Tavuk Gübresi Biyoçarı
MMB3	: Manyetik Koyun Gübresi Biyoçarı
MPB	: Mn oksit ile modifiye edilmiş çam biyoçarı
MTE	: Milyon ton eşdeğer
MTEP	: Milyon ton eşdeğer petrol
MW	: Megawatt
MΩ	: Megaohm
n	: Adsorpsiyon sabiti
NMMB	: Ni/Mn-LDH modifiyeli biyoçar

NMMF	: MnO/NiO-biyoçar kompoziti
ODTÜ	: Orta Doğu Teknik Üniversitesi
pH	: Hidrojenin gücü (asitlik bazlık derecesi ölçümü)
ppm	: Milyonda bir birim (mg çözünen/kg veya litre çözelti)
PB_a	: Çam ağacı biyoçarı
PB_b	: Loblolly çam ağacı biyokütlesi
PC	: Çam kozalağı biyokütlesi
q_e	: Dengede adsorbe edilen adsorbat konsantrasyonu
q_m	: Adsorpsiyon kapasitesi (Langmuir)
q_t	: t sürede adsorbe edilen adsorbat konsantrasyonu
R	: Korelasyon katsayısı
RH	: Pirinç kabuğu biyokütlesi
RHB	: Pirinç kabuğu biyoçarı
RO	: Kırmızı meşe biyokütlesi
rpm	: Dakikadaki devir/dönüş sayısı (dönme hızı)
s	: Saniye
SCG	: Kullanılmış kahve tortusu biyokütlesi
SDBC	: Kanalizasyon türevi biyoçar
SG	: Darı biyokütlesi
SW_a	: Evsel atık biyokütlesi
SW_b	: Dallı darı biyokütlesi
SEM-EDX/EDS	: Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımı spektrometresi
t	: Süre
TB	: Tectona biyoçarı
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
TWh	: Terawatt saat
V	: Çözelti hacmi
W	: Adsorban miktarı
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
XPS	: X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işın Difrasyonu
ZVI	: Sıfır değerlikli demir
µg	: Mikrogram
°C	: Santigrat derece

(C₆H₁₀O₅)_n : Selüloz
2θ : XRD Tarama Yöntemi



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Hayvansal Atıklardan Üretilen Biyoçar Ve Manyetik Biyoçarların Atık Sulardan Arsenik Temizliğinde Biyosorbent Olarak Performanslarının Belirlenmesi

Sevnur Turgut

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Malzeme Teknolojileri Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Zuhale Akyürek

Haziran, 2020

Hayvansal atıkların yenilenebilir enerjiye ve katma değeri yüksek yeşil kimyasallara dönüştürülmesi, toplum ve çevre sağlığının korunması ve atık yönetimi açısından önem taşımaktadır. Ağır metaller arasında arsenik (As), içme suyunda oluşturduğu kirlilik yoluyla insan sağlığı üzerinde kanserojen etkiye sahiptir. Sulardaki arsenik kirliliğinin giderilmesi için yüksek performanslı ve çevredostu adsorbanlara ihtiyaç duyulmaktadır. Yapılan bu çalışmada; hayvansal atıklardan; sığır gübresi (M1), tavuk gübresi (M2) ve koyun gübresinden (M3), yavaş piroliz yöntemi ile üretilen biyoçar (MB1, MB2, MB3) ve manyetik biyoçarların (MMB1, MMB2, MMB3) sulardan arsenik gideriminde biyosorbent olarak performanslarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Atıklar, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ile muamele edilerek manyetik biyokütleler elde edilmiş; biyokütle ve manyetik biyokütlelerin, TGA analizi ile termal bozunumları araştırılmıştır. Atıklar $450\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızında, 100 mL/dk azot gazı akışı altında 2 saat süresince piroliz edilerek biyoçar ve manyetik biyoçarlar üretilmiştir. Biyoçarlar kısmi analiz, elementel analiz, BET yüzey alanı analizi, XRD, FTIR, SEM/EDX analizleri ile karakterize edilmiştir. Sorpsiyon kapasitesi üzerinde; başlangıçtaki As(V) konsantrasyonu (50, 100, 500, 1000, 2000 ppm), pH (5, 7, 9, 11), sıcaklık (22, 40, 60, $80\text{ }^\circ\text{C}$), karıştırma hızı (0, 150, 300 rpm), adsorban dozu (1:20, 1:40, 1:60) gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Biyoçarlar için adsorpsiyon veriminin başlangıç arsenat konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı ve adsorban dozundaki artış ile arttığı, pH artışı ile azaldığı bulunmuştur. Manyetik biyoçarlar için ise parametrelere bağlı olmaksızın yaklaşık % 100 arsenat adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich modelleri ile incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi için sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik modelleri adsorpsiyon denge verilerine uygulanmıştır. Biyoçar ve manyetik biyoçarlar ile As(V) adsorpsiyonunun ikinci dereceden bir adsorpsiyon süreci olduğu saptanmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, MMB1, $5,30\text{ mg/g}$; MMB2, $6,00\text{ mg/g}$; MMB3, $7,14\text{ mg/g}$ olarak hesaplanmıştır. Desorpsiyon ve yeniden kullanım deneyleri üç döngü halinde, manyetik biyoçarlar için yürütülmüş ve son adsorpsiyon verimleri MMB1, MMB2 ve MMB için sırasıyla % 44,40, % 49,86 ve % 46,00 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Hayvansal atık, biyosorbent, manyetik biyoçar, arsenat, adsorpsiyon.

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından BAP-0579-YL-19 proje numarası ile desteklenmiştir.

SUMMARY

M. Sc. Thesis

Determination of Biosorbent Performance of Biochar and Magnetic Biochar Derived from Animal Manure in Arsenic Remediation from Wastewater

Sevnur Turgut

**Burdur Mehmet Akif Ersoy University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Material Technologies Engineering Department**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Zuhall Akyürek

June, 2020

Conversion of animal waste into renewable energy and high value added green chemicals are important for protecting human and environmental health and waste management. Among heavy metals, arsenic (As) has a carcinogenic effect on human health through pollution in drinking water. High-performance and environmentally friendly adsorbents are required to remediate arsenic pollution in water. In this study; it is aimed to determine the biosorbent performance of animal waste; cattle manure (M1), chicken manure (M2) and sheep manure (M3) biochars (MB1, MB2, MB3) and magnetic biochars (MMB1, MMB2, MMB3) produced by slow pyrolysis method in the removal of arsenic from wastewater. Magnetic biomass were produced by treating the wastes with $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution, and biomass and magnetic biomass were subjected to TGA analysis and their thermal degradation were investigated. Wastes were pyrolyzed at a temperature of 450 °C, 10°C/min heating rate, under 100 mL/min nitrogen gas flow for 2 hours, to produce biochars and magnetic biochars. The biochars were characterized by proximate analysis, elemental analysis, BET surface area, XRD, FTIR, SEM/EDX analyses. The effect parameters such as initial As(V) concentration (50, 100, 500, 1000, 2000 ppm), pH (5, 7, 9, 11), temperature (22, 40, 60, 80 °C), mixing rate (0, 150, 300 ppm), adsorbent loading (1:20, 1:40, 1:60) on sorption capacity have investigated. Increase in initial arsenate concentration, temperature, mixing rate, adsorbent dose have found to increase the adsorption efficiency, whereas, increase in pH has found to reduce the adsorption effectiveness. Approximately 100 % arsenate adsorption efficiency has achieved in the experiments carried out with magnetic biochars, irrespective of the changing parameters. Adsorption isotherms have studied with Langmuir and Freundlich models. In order to determine the adsorption kinetics, pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models were applied to equilibrium data. The adsorption processes carried out with biochars and magnetic biochars were determined as pseudo-second order. The maximum adsorption capacities of magnetic biochars have calculated as MMB1, 5.30 mg/g; MMB2, 6.00 mg/g; MMB3, 7.14 mg/g. Desorption and regeneration studies were performed in three cycles and adsorption capacities for MMB1, MMB2 ve MMB have obtained as % 44.40, % 49.86 and % 46.00, respectively.

Keywords: Animal waste, biosorbent, magnetic biochar, arsenate, adsorption.

The present M.Sc. Thesis was supported by Burdur Mehmet Akif Ersoy University Scientific Research Projects Coordinator Under the Project number of BAP-0579-YL-19

1. GİRİŞ

Dünyada enerji talebi, nüfus artış hızına paralel olarak sürekli artmaktadır. Temel enerji kaynakları petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardır (Ma ve diğerleri, 2018). Bununla birlikte, fosil yakıt rezervlerinin yakın bir gelecekte ihtiyacı karşılayamayacak seviyeye azalacağı ve zamanla tükeneceği öngörülmektedir (Abas vd., 2015; Rintamäki vd., 2016; Schiffer, 2008). Diğer yandan, son yıllarda fosil yakıtların enerji üretiminde kullanılmasının neden olduğu küresel ısınma ve iklim değişikliği gibi çevresel problemler tüm dünyada endişe uyandıran konular haline gelmiştir. Sera gazı salınımlarındaki artış, değişken enerji piyasası, fosil yakıt rezervlerindeki azalma, alternatif çözümlere ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgiyi artırmıştır.

Fosil yakıtların yakılarak enerjiye dönüşümü, atmosfere salınan karbondioksit gazı miktarında artışa yol açarak küresel ısınmayı tetiklemiştir (Klass, 1998). Sürdürülebilir enerji teknolojilerinin temel amacı, fosil kaynakların ve alternatif enerji kaynaklarının etkin ve temiz şekilde kullanılmasıdır (Karaosmanoğlu, 2006). Biyokütle; güneş, rüzgâr, hidroelektrik ve jeotermal gibi diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına kıyasla bol miktarda bulunması, maliyetinin düşük olması ve depolanabilmesi gibi faktörler bakımından en düşük risk içeren yenilenebilir enerji kaynağıdır (Huang ve Yuan, 2015). 2050 yılında dünya enerji talebinin % 15-25 oranında biyokütleden karşılanacağı öngörülmektedir (Beringer, 2011).

Genel anlamda, canlı organizmaların meydana getirdiği organik içerikli maddeleri ifade eden biyokütle; yenilenebilir tek karbon kaynağı olarak, diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından ayrılmaktadır (Akgül, 2017; Sinoplugil, 2017). Doğada karbon döngüsü, karbonun yeryüzü ve atmosfer arasındaki transferini ifade eder (Keller vd., 2018). Karbon, doğadaki birçok mineralin de ana bileşeni oluşturur. Karbon döngüsü; karbonun kullanılıp geri dönüştürülmesi ve yeniden kullanılmasına ilişkin hareketliliği ve ayrıca uzun vadeli karbon tutma ve geri salınım süreçlerini de kapsamaktadır (Olgun, 2005). Biyokütle, bitkilerin fotosentez yoluyla atmosferden aldıkları karbondioksitin, yanma sırasında aynı miktarda doğaya geri salınması sebebiyle karbondioksit nötr bir kaynak olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca düşük kükürt ve azot içerikleri sebebiyle biyokütle, yanma sonucu fosil yakıtlara kıyasla daha düşük sera gazı salınımına sebep olur.

Farklı yöntemler ve çevrim teknolojileri ile biyokütle kaynakları faydalı enerji ve malzemelere dönüştürülebilir. Örneğin, şeker oranı yüksek olan biyokütleden fermantasyon yolu ile biyoetanol üretilirken (Sindhu vd., 2016); yağ oranı yüksek olan

biyokütle, transesterifikasyon işlemi ile biyodizele dönüştürülebilmektedir (Kiran vd., 2016). Yine, kuru odunsu biyokütle, enerji yoğunluğunun artırılması amacıyla, pellet veya biriket haline getirilirken (Cao vd., 2015); su oranı yüksek olan hayvansal atıklardan, metan gazı içeriği yüksek olan biyogaz elde edilmektedir (Jang vd., 2016). Piroliz yöntemi ile sıvı ürün olarak aromatik içeriği yüksek biyoyağ elde edilirken, katı ürün olan biyoçar adsorban olarak kullanılabilmektedir (Alvarez vd., 2016). Biyokütle, hidrotermal yöntemlerle yakıldığında ise hidrojen üretilmektedir (Azadi vd., 2012).

Biyokütle; karbon nötr yapısı, üretim ve depolama kolaylığı, atıklardan elde edilmesi, bol miktarda bulunması, atık yönetimine katkı sağlaması ve diğer yenilenebilir kaynaklara kıyasla daha ekonomik olması sebebiyle dikkat çeken bir kaynak haline gelmiştir. Artan enerji ihtiyacının karşılanması ve ülkelerin sera gazı salınımı azaltım hedeflerine ve ilgili direktiflere katkıda bulunması açısından çoklu avantajlar içermektedir. Özellikle hayvansal atıklar, çevre ve toplum sağlığı açısından tehlike oluşturmaktadır. Bu atıkların herhangi bir işlem görmeden doğada depolanması ise karbondioksit gazından çok daha yüksek oranda sera gazı etkisine sahip olan metan gazı salınımına yol açmaktadır. Bu yüzden, hayvansal atıkların biyokütle olarak değerlendirilmesi çevresel açıdan yüksek önem arz etmektedir.

Yukarıda belirtilen hususlardan hareketle bu tez çalışmasının amacı; hayvansal atıkların havasız ortamda tek başına ve manyetik malzemelerle birlikte modifiye edilerek termal bozunması sonucu elde edilen biyoçar ve manyetik biyoçarların sulardan arsenik giderimi için kullanımının uygunluğunun belirlenmesidir. Bu tez kapsamındaki çalışmalar, hayvansal atıkların sağlıklı koşullarda kullanılmaya çalışılmasının önüne geçilmesi, toplumun yaşam kalitesi ve konforunun artırılması, katma değeri yüksek yeşil kimyasallar üretilmesi ile ekonomik kalkınmaya ve dolayısıyla hayvancılık sektörünün sürdürülebilirliğine katkı sağlama amacı doğrultusunda yürütülmüştür.

Tezin bundan sonraki bölümlerinde Dünya’da ve Türkiye’deki genel enerji durumu, biyokütlenin enerji dönüşüm süreçleri, piroliz yöntemi ile biyoçar üretimi, biyoçarın modifikasyonu ile etkinliğinin artırılması ve biyoçarın sularda arsenik gideriminde kullanımına ilişkin literatür taraması ve yürütülen deneysel çalışmalar, analizler, bulgular, tartışma ve sonuçlar sunulmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Enerji

Enerji, toplumların sosyo-ekonomik düzeyini artıran faktörlerin başında gelmektedir. Dünyadaki tüm yenilenebilir ve yenilenemeyen enerjilerin kaynağını güneş oluşturmaktadır. Genel ifadeyle enerji, üç sınıf olarak tanımlanmaktadır (Çanka Kılıç, 2011):

- Çeşitli bitki ve canlı yapıların yer altında birikimi sonucu tabakaların da değişimi ile oluşan fosil yakıtlar,
- Potansiyel olarak var olan ve teknoloji ile birlikte kullanımı artan yeni enerji kaynakları,
- Doğada kendini sürekli yenileyen; yenilenebilir enerji kaynaklarıdır.

Enerjinin dönüşüme uğramamış ilk hali “birincil enerji” olarak adlandırılır. Birincil enerji kaynakları; fosil kaynaklar, yenilenebilir enerji kaynakları ve nükleer kaynaklar olarak sıralanabilir. Birincil enerji kaynaklarından dönüşüm yoluyla elde edilen enerji “ikincil enerji” olarak adlandırılır. Çizelge 2.1’de görüldüğü gibi, enerji kaynakları dört kategoride sınıflandırılmıştır (Keskin, 2006).

Çizelge 2.1. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması (Keskin, 2006).

Birincil Enerji Kaynakları		İkincil Enerji Kaynakları	
Fosil Kaynaklar	Kömür Petrol Doğalgaz	Diğer Kaynaklar	Hidrojen Elektrik Enerjisi
Yenilenebilir Kaynaklar	Güneş Hidrolik Rüzgâr Jeotermal Dalga Enerjisi Biyokütle		
Nükleer Kaynaklar	Uranyum Toryum		

Yenilenebilir birincil enerji kaynağı olan biyokütle enerjisinin kullanımı son yıllarda hızla artmaktadır. Yenilenebilir enerji, kendini devamlı bir şekilde yenileyen ve doğal yollarla elde edilebilen bir enerji türüdür (Uğur, 2005). Yenilenebilir enerji teknolojileri; henüz istenilen düzeyde olmamakla birlikte, fosil yakıtlara bağımlılığın en

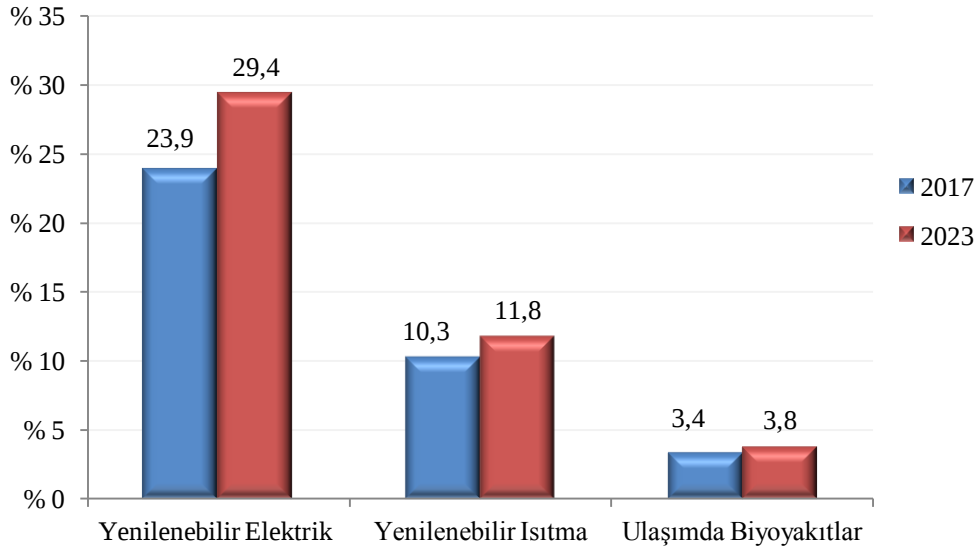
aza indirilmesi ve enerjide dışa bağımlılığın azaltılması noktasında önemli bir potansiyele sahiptir (Yıldız, 2010).

Milyonlarca yıl yer altında kalarak oluşan; kömür, petrol ve doğal gaz gibi yakıtlar fosil yakıtlar olarak adlandırılırlar. Fosil yakıtlar; biyokütle ile benzer özelliklere sahip olmalarının yanında basınç, sıcaklık gibi etkenlerle değişim gösterdiklerinden, yanma işlemi sonucu atmosfere CO₂, SO₂, NO_x, vb. zararlı gaz salınımlarına sebep olurlar (Çanka Kılıç, 2011, Çoban, 2016).

2.1.1. Dünya’da enerji

Enerji ihtiyacının büyük çoğunluğu fosil kaynaklardan sağlanmaktadır. Fosil kaynakların rezervlerinin azalışı ve çevreye olumsuz etkileri, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını artırmaktadır.

Yenilenebilir enerji; daha az karbon yoğunluğu ile daha çok sürdürülebilir enerji sistemlerinin merkezi konumundadır. Elektrik sektörü son yıllarda güneş fotovoltaiklerinin, rüzgâr gücünün ve hidroelektrik potansiyelinin maliyetlerinin azaltılması ve kullanımı ile giderek gelişmektedir. Ancak elektrik, küresel enerji tüketiminin sadece beşte birini oluşturmaktadır ve enerji geçişi için ulaşım ve ısıtma sektörlerindeki yenilenebilir enerjinin rolü halen kritiktir. Yenilenebilir payının mevcut durumu ve 2023 hedefleri, Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Sektör talebinde (elektrik, ısıtma ve ulaşım) küresel çapta yenilenebilirlerin payı 2017-2023 (IEA)

Dünya’da elektrik talebindeki artış, 2018 yılında % 4 oranındadır ve genel enerji talebine bakıldığında bu artışın iki katı düzeyindedir; 2010 yılından itibaren en hızlı artış

yaşanmıştır. Talepteki büyümenin büyük kısmını yenilenebilirler ve nükleer enerji oluşturmaktadır. Ancak bununla birlikte; kömür ve gaz yakıtlı elektrik santrallerinden kaynaklanan üretim ile CO₂ emisyonlarında yine de % 2,5 oranında artış gözlenmiştir. İki büyük pazarı oluşturan Çin ve ABD, bu büyümenin % 70'ini oluşturmaktadır.

Yakıttan elektrik üretiminde dünya geneline bakıldığında 12273,6 TWh ile en yüksek elektrik üretimi Asya Pasifik'te yapılmaktadır. Yakıttan elde edilen elektriğin 2017-2018 yıllarına ait değerleri, Çizelge 2.2'de verilmektedir. Değerler incelendiğinde 2018 yılında petrolden elektrik üretimi değerlerinde azalış olmasına rağmen, diğer tüm kaynaklardan elektrik üretiminde artış olmuştur. Son verilere göre yenilenebilir enerji küresel elektrik üretiminin % 25'ini oluşturmaktadır (IEA).

Çizelge 2.2. Dünya'da yakıttan elektrik üretimi (BP Statistical Review of World Energy, 2019).

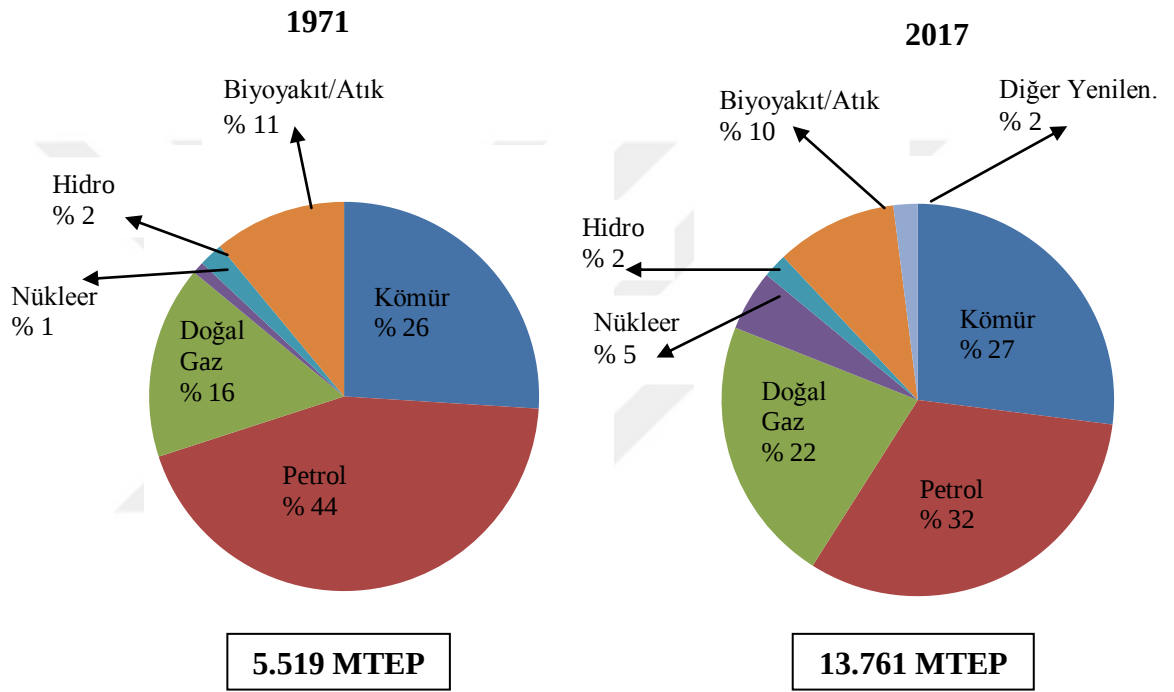
Yakıt	2017-Dünya'da Toplam (TWh)	2018-Dünya'da Toplam (TWh)
Petrol	870,0	802,8
Doğal gaz	5952,8	6182,8
Kömür	9806,2	10100,5
Nükleer enerji	2639,0	2701,4
Hidroelektrik	4065,4	4193,1
Yenilenebilirler	2166,5	2480,4
Diğerleri	176,7	153,8
Toplam	25676,6	26614,8

Enerji ihtiyacındaki artışın büyük bölümünü elektrik talebindeki artış oluşturmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları, toplam birincil enerji talebindeki büyümenin dörtte birini karşılamıştır; ancak yenilenebilirlerin büyümedeki payı çift basamaklı hanelere ulaşmış olsa da henüz elektrik talebindeki artışı karşılamak düzeyinde değildir. Küresel ekonominin de tetiklemesiyle enerji talebindeki büyüme 2018 yılında % 3,7 düzeyine ulaşmıştır. Çin, ABD ve Hindistan enerji talebindeki büyümenin neredeyse % 70'ini oluşturmaktadır (IEA).

Dünya'da enerji tüketimine bakıldığında, 2018 yılında % 2,9 oranında artış olmuştur. 2010 yılından beri en kuvvetli büyüme yaşanmıştır ve bu büyüme hemen hemen iki kat düzeydedir. Tüm yakıtlara olan talep artmıştır, ancak doğalgazda yaşanan büyüme (168 MTEP, % 43 artış) ve yenilenebilirlerdeki büyüme (71 MTEP, % 18 artış) daha

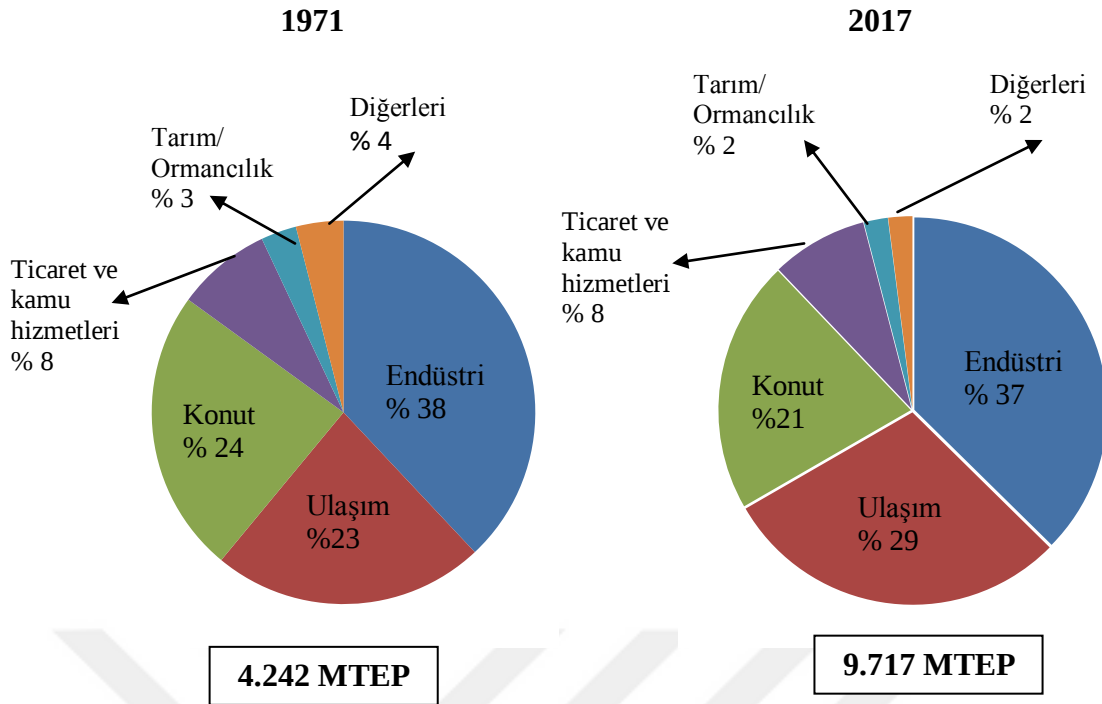
güçlüdür. 2018 yılı yakıttan sağlanan toplam birincil enerji tüketimi 13.864,9 MTEP'tir. Yakıtlara göre dağılımı; 4.662,1 milyon ton eşdeğer (MTE) Petrol, 3.309,4 MTE Doğalgaz, 3.772,1 MTE Kömür, 611,3 MTE Nükleer, 948,8 MTE Hidroelektrik, 561,3 MTE Yenilenebilir oluşturmaktadır (BP Statistical Review of World Energy, 2019).

1971-2017 yılları arasında birincil enerji arzının hemen hemen 2,5 kat arttığı görülmektedir. En etkili değişiklik petrol ve doğal gazda yaşanmıştır. Tüm kaynakların oranına bakıldığında petrol oranında % 44'ten % 32'ye düşüş yaşanmasına karşın doğal gazda % 16'dan % 22'ye büyüme gerçekleşmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Dünya'da yakıttan sağlanan toplam birincil enerji (World Energy Balances: Overview, Statistics, 2019)

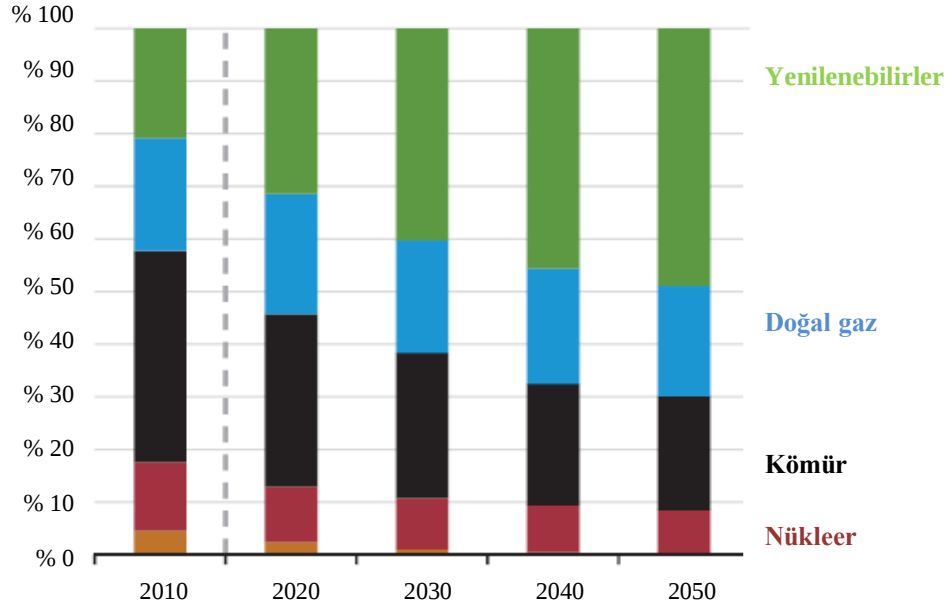
1971-2017 yılları arası sektörlere göre enerji tüketimi, Şekil 2.3'te de görüldüğü gibi; çoğunlukla endüstri, konut ve ulaşım alanında meydana gelmiştir (World Energy Balances: Overview, Statistics, 2019).



Şekil 2.3. Küresel olarak sektörlere göre toplam enerji tüketimi (World Energy Balances: Overview, Statistics, 2019)

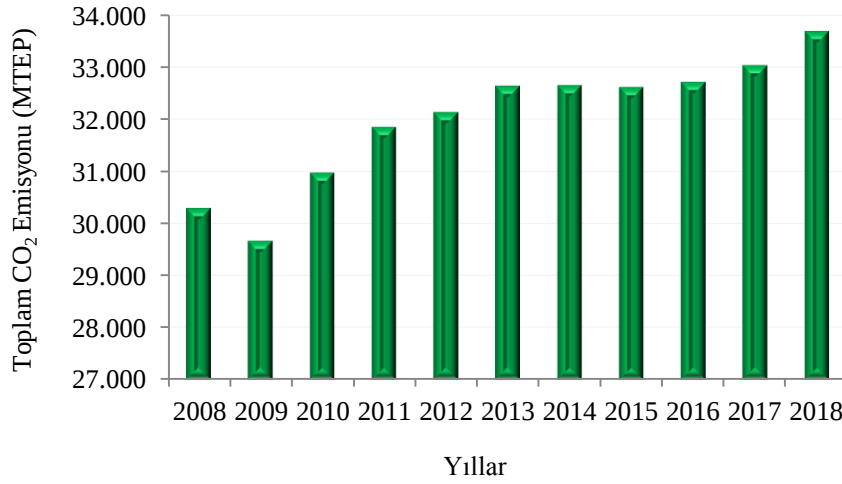
Elektrik üretiminde 2050 yılı hedefleri, Şekil 2.4’te verilmektedir (International Energy Outlook, 2019). Özellikle, 2020’li yıllardan itibaren kömürden elde edilen elektrik miktarındaki artış yavaşlamakta ve yenilenebilir kaynakların payı artmaktadır (2018 Outlook for Energy: A View to 2040). Yenilenebilir kaynaklar içerisinde biyokütlenin payı, diğer yenilenebilir kaynaklara göre daha yüksektir.

Yenilenebilir kaynaklarının elektrik üretim payındaki artışını teknolojik gelişmeler ve teşvikler desteklemektedir (International Energy Outlook 2019). Belirtilen senaryoya göre 2025 yılına gelindiğinde; yenilenebilir enerji, elektrik üretimi için birincil kaynak olarak, kömürü geçerek ve 2050 yılına kadar dünyadaki toplam elektrik üretiminin neredeyse yarısını oluşturacaktır (International Energy Outlook 2019).



Şekil 2.4. Dünya’da net elektrik üretim payı, yüzde (International Energy Outlook 2019).

Karbondioksit gazı salınımında yıllar içinde önlenemeyen bir artış gözlenmiştir. Birincil enerji tüketiminde, 2018 yılında hızla bir yükseliş yaşanmıştır. Bununla birlikte karbondioksit gazı salınımları son yedi yılın en yüksek seviyesine ulaşmış ve % 2 oranında artış meydana gelmiştir. 2018 yılında toplam 33.684,9 milyon ton karbondioksit gazı salınımı gerçekleşmiştir. Kömürden enerji üretiminin hızla artması ile kömür rezervleri azalmıştır. Dünyanın kanıtlanmış kömür rezervleri şu anda 132 yıllık küresel üretimi karşılayabilecek durumdadır. 2008-2018 yılları arasında CO₂ emisyonlarında meydana gelen değişim Şekil 2.5’te gösterilmektedir.



Şekil 2.5. 2008-2018 yılları arası Dünya’da enerji kaynaklı toplam CO₂ emisyonu değişimi (BP Statistical Review of World Energy, 2019).

Kömürün; atmosferi kirletici etkisi bulunması ve rezervlerinin giderek azalması, alternatif enerji kaynaklarının önemini artırmaktadır. 2017 yılında enerji üretiminde ilk sıralarda yer alan petrol rezervi 50 yıl, doğal gaz rezervi ise 50,9 yıl daha ihtiyacı karşılayabilecek durumdadır (BP Statistical Review of World Energy, 2019). Enerji üretimindeki payı düşük olmasına karşın, temiz enerji kaynağı olarak kullanıma olanak sağlayan yenilenebilir kaynaklar üzerine yapılan çalışmalar devam etmeli ve üretimi teşvik edilmelidir.

2.1.2. Türkiye’de enerji

Türkiye, coğrafik yapısı ve bitki örtüsü sebebiyle tarım-ormancılık sektörü için oldukça elverişli bir konumdadır (Akpınar, 2007). Kullanımda olan tarım alanlarının %70’ini sırasıyla; buğday, arpa ve mısır oluşturmaktadır. Haşhaş, pamuk, susam tohumu, keten gibi ürünler de uzun yıllardır bu topraklarda yetiştirilmektedir (Saz, 2015).

Hayvancılık sektörünün gelişimi ile birlikte, yoğun miktarda hayvansal atıklar oluşmaktadır (Saz, 2015). İnek, koyun ve kümes hayvanları gibi türler yetiştiriciliğinin çoğunluğunu oluşturmaktadır ve bu türlerden açığa çıkan atıkların, biyokütle çevrim teknolojileri kullanılarak enerjiye dönüştürülmesi gerekmektedir (Başçetinçelik vd., 2003).

Türkiye’nin geniş arazi yapısından kaynaklı olarak, tarım ve hayvancılık potansiyeli yüksek olduğundan yenilenebilir kaynakların payı azımsanamayacak kadar büyüktür. Çizelge 2.3’te yenilenebilir kaynaklı elektrik enerjisi üretimi ve yıllara göre gelişimi verilmektedir.

Çizelge 2.3. Yenilenebilir kaynaklı elektrik enerjisi üretiminin Türkiye toplam üretimi içindeki payının yıllar itibariyle gelişimi (TEİAŞ).

Yıllar	Biyokütle (GWh)	Yenilenebilir Üretim (GWh)	Türkiye Toplam Üretimi (GWh)	Yenilenebilir Payı (%)
2000	173,9	31.161,3	124.921,6	24,9
2014	1.094,4	52.640,6	251.962,8	20,9
2015	1.262,5	83.679,6	261.783,3	32,0
2016	1.658,5	90.268,1	274.407,7	32,9
2017	2.124,0	87.263,0	297.277,5	29,4
2018	2.672,7	97.791,1	304.801,9	32,1

Türkiye’de elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımında TEİAŞ 2018 istatistiklerine bakıldığında doğal gaz ve kömürün payı yüksektir. Kaynaklardan elektrik enerjisi üretimi ve üretime katkıları, Çizelge 2.4’te verilmiştir.

Çizelge 2.4. 2018 yılı kaynaklara göre Türkiye’de elektrik enerjisi üretimi ve üretime katkısı (TEİAŞ).

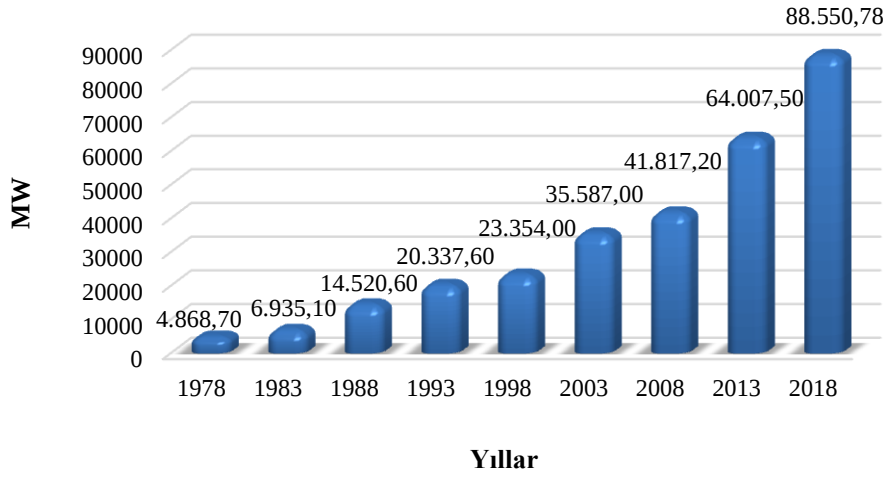
KAYNAK	ÜRETİM (GWh)	KATKISI (%)
İthal Kömür	62.988,5	20,67
Taşkömürü + Asfaltit	5.173,1	1,70
Linyit	40.087,0	14,79
Doğal Gaz	92.482,8	30,34
Sıvı Yakıtlar	329,1	0,11
Barajlı	40.972,1	13,44
D.Göl ve Akarsu	18.966,4	6,22
Rüzgar	19.949,2	6,54
Yenilenebilir Atık+Atık Isı	3.622,9	1,19
Jeotermal	7.431,0	2,44
Güneş	7.799,8	2,56
TOPLAM	304.801,9	100,00

Türkiye’nin toplam kurulu gücünün yıllara göre değişimi, Şekil 2.6’da verilmiştir. 2008-2018 yılları arası birilcil enerji kaynakları baz alındığında, özellikle yenilenebilir atık ve atık ısı kurulu gücünde diğer kaynaklara kıyasla artış sağlanmıştır ve bu durum yenilenebilirler üzerine giderek yoğunlaşma yaşandığının bir göstergesidir.

2023 yılı senaryolarında yenilenebilir enerjinin elektrik sektöründe yaygınlaşması ile ilgili olarak kurulu güç kapasitesi ve elektrik üretimi, Çizelge 2.5’te verilmiştir. 2023 yılına kadar, yaklaşık 159 TWh elektrik üretimi ve 61.000 MW’lık yenilenebilir enerji kurulu güç kapasitesi olacağı düşünülmektedir (Türkiye Ulusal Yenilenebilir Enerji Eylem Planı, 2014).

Ülkemizin 2030 yılı senaryolarında, sera gazı emisyonlarının % 21’e kadar azaltılması hedeflenmektedir ve bu sayede küresel ölçekte 2 °C sıcaklık artışı sınırı hedefine ulaşmak için düşük karbonlu bir yaşam yolunda ilerleme kaydedilecektir (Türkiye Cumhuriyeti Niyet Edilen Ulusal Olarak Belirlenmiş Katkı). Hedeflenen amaç

ise; tüm yerli kaynakların kullanılabilir hale getirilmesi ve yenilenebilir kaynaklardan azami miktarda yararlanılmasıdır.



Şekil 2.6. Türkiye kurulu gücünün yıllar itibariyle değişimi (TEİAŞ)

Çizelge 2.5. Türkiye elektrik üretimi ve kurulu güç kapasitesi 2023 tahminleri (Türkiye Ulusal Yenilenebilir Enerji Eylem Planı, 2014).

Yenilenebilir Enerji Teknolojisi	Kurulu Güç Kapasitesi (MW)	Elektrik Üretimi (GWh)
Hidroelektrik	34.000	91.800
Rüzgâr	20.000	50.000
Jeotermal	1.000	5.100
Güneş	5.000	8.000
Biyokütle	1.000	4.533

2.2. Enerji Kaynağı Olarak Biyokütle

Biyokütle; karbon, oksijen, hidrojen, azot ve eser miktarda kükürt gibi bileşenleri içermesinin yanında ana bileşenleri karbonhidrattan oluşan, fosil kökenli olmayan (yüzyıldan daha kısa sürede yenilenebilen) bitki, mikroorganizma ve hayvan türleri her türlü organik madde olarak tanımlanmaktadır. Genel ifadeyle biyokütle; yaşayan organizmaların belirli zaman içerisinde oluşturdıkları toplam kütle olarak da ifade edilmektedir.

Biyokütle olarak tanımlanan maddeler, fosilleşmiş maddelerin (petrol, doğal gaz, kömür) aksine yenilenebilirdir, kullanım ve yeniden yetiştirme döngüsü içerisinde. Bitkilerin kullanımı esnasında oluşturdıkları karbondioksit ve yetiştirilmesi esnasında

kullandıkları karbondioksit dengelendiği için; enerji elde etmek amacıyla kullanılan biyokütleler karbonca nötr olma özelliği gösterir (Bassam, 2010). Biyokütle alanında; dönüşüm metotları (Chen vd., 2017b; Kumar ve Sharma, 2017), yeşil teknolojiler (Capolupo ve Faraco, 2016), ve gelişen teknolojiler (Singh vd., 2016) gibi birçok alanda çalışmalar yoğunlaşmıştır (Hassan vd., 2018).

2.2.1. Biyokütlenin kaynakları

Çeşitli yöntemlerle, biyokütle kaynaklarından enerji elde edilmektedir. Biyokütle kaynakları bitkisel, hayvansal, orman, endüstriyel atık/şehir atığı/organik çöp kaynaklı biyokütleler olmak üzere dört ana bölümde sınıflandırılmıştır:

➤ *Bitkisel Kaynaklı Biyokütleler*

Tarımsal atıklar, dal, sap, saman, kök, kabuk vb. bileşenlerden oluşur. Bu atıkların bir kısmının yakılması ile enerji dönüşümü sağlanırken, bir kısmı ise değerlendirilememektedir (Östergren vd., 2014). Kuru hal temel alındığında genel olarak biyokütlelerin ısı değeri 3800–4300 kcal/kg arasında değişebilmektedir (Uskan, 2009).

Şeker ve nişasta yapılı bitki türleri (buğday, arpa, darı, mısır, pirinç, şeker kamışı, yulaf, patates vb.), hayvancılıkta kullanılan ot ve hayvan besinleri (Özyurtkan, 2006); yağ içeriği yüksek bitkiler (ayçiçeği, soya, şeker kamışı, pamuk vb.), söğüt, okaliptus, kavak gibi kısa sürede yetiştirilen bitkiler (Demirbaş, 2001; Russel 1977); kolza, kenaf (elyaf bitkileri) gibi enerji içeriği yüksek karasal bitki türleri (Yamanlar, 2005); mikroalgler, makroalgler ve deniz yosunları (Özyurtkan, 2006) çeşitli biyoyakıtlara ve kimyasallara dönüşüm yolu ile değerlendirilebilmektedir. Özellikle tahıl grubu biyokütleler; meyve ve sebze atıklarına kıyasla daha yüksek lignoselülozik içeriğe sahiptir ve biyoyakıt elde etmek için tercih edilen biyokütle kaynağıdır (Hassan vd., 2018).

➤ *Hayvansal Kaynaklı Biyokütleler*

Sığır, koyun, at, tavuk türü hayvanların oluşturduğu dışkılar, mezbahane atıkları ve hayvansal ürünlerin işlem görmesi esnasında açığa çıkan diğer atıklar hayvansal kaynaklı biyokütleler olarak tanımlanmaktadır (Enerji Bakanlığı, 2020).

Büyükbaş hayvan sayısındaki artışa paralel olarak oluşan atıkta da artış görülmektedir. Ülkemiz, potansiyel olarak hayvancılığın yoğun olarak yapıldığı bölgelere sahiptir ve oluşan atıklar çevre ve insan sağlığı açısından büyük tehlike teşkil etmektedir.

Atık bertarafı için çeşitli çözüm yolları araştırılmıştır (Coşkun vd., 2011). Geleneksel olarak kırsal kesimde, hayvan gübresinin kurutulması ile elde edilen tezek yakıt olarak kullanılmaktadır. Günümüzde ise özellikle büyük hayvan çiftliklerinde hayvansal gübreden biyogaz eldesi yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Elde edilen biyogaz içeriği % 55-70 oranında metandan, % 30-45 oranında karbondioksitten, eser miktarda bulunan hidrojen sülfürden ve sudan oluşmaktadır. Çoğunluğu metan gazı oluşturduğundan, metan yüzdesine bağlı olarak biyogazın ısı değeri 1900 ile 27500 kJ/m³ arasındadır (Uskan, 2009).

➤ ***Orman Kaynaklı Biyoküteller***

Türkiye, orman varlığı açısından zengin bir ülkedir; dolayısıyla orman biyokütle miktarı bakımından yüksek bir potansiyele sahiptir. 2015 yılında yürütülen çalışmalara göre ormanlık arazisi, 78 milyon hektara sahip ülkemizin % 28,6'sını kapsamaktadır (Orman Genel Müdürlüğü, 2015). Biyokütleden biyoyakıt eldesi üzerine yapılan çalışmalarda, kozalak türü ağaçlara göre yapraklarını döken ağaçlar tercih edilmektedir (Özyurtkan, 2006).

➤ ***Endüstriyel Atık, Şehir Atığı ve Organik Çöp Kaynaklı Biyoküteller***

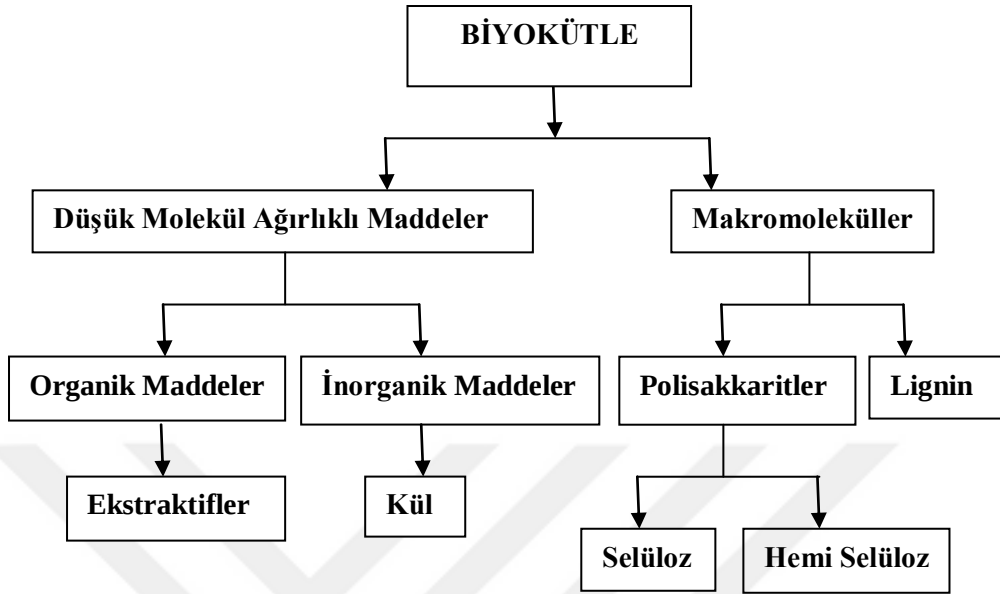
Bu kapsamdaki biyoküteller, endüstri ve konutların kullanımı sonucu oluşan atık sular, büyük ölçekli tesis atıkları, kanalizasyon diplerinde biriken atıklardan oluşur (Enerji Bakanlığı, 2020). Evsel ve endüstriyel atıklardan elde edilen enerji, kanalizasyon atığına kıyasla daha fazladır; gelişmiş ülkelerde organik yapılı katı belediye atıkları önemli orandadır ve bu sebeple enerjiye dönüştürülmektedir (Greco, 1977).

2.2.2. Biyokütlenin özellikleri

Biyokütlenin ana bileşenleri karbonhidratlardır; ayrıca bazı biyoküteller yüksek miktarlarda anorganik bileşenler de içermektedir. Bu anorganik kısımlardan elde edilen kül oranı yumuşak odunsu yapılarda % 1'den daha azdır; diğer yapılarda ise % 15'e kadar değişen oranlarda kül oluşmaktadır (White ve Plaskett, 1981; Yaman, 2004).

Bitkinin yapısında bulunan karbonhidrat molekülleri yüksek oranda oksijen ihtiva ettiğinden (Altunbaş, 2015) biyokütlenin kimyasal bileşimi (Şekil 2.7), kömür ve petrolün kimyasal bileşimlerinden oldukça farklıdır. Selüloz, hemiselüloz, lignin, hidrokarbon, yağ, protein, nişasta, basit şeker, su ve kül biyokütellerin temel bileşenlerini oluşturmaktadır. Bu bileşenlerin içeriği ve miktarı, gelişme koşulları ve bitkinin türüne bağlı olarak değişmektedir. Yumuşak odunsu biyokütellerde, lignin oranı daha

yüksekken; sert odunsu biyokütlelerde, lignin oranınının daha düşük olmasına karşın selüloz, hemiselüloz ve ekstraktif oranı daha yüksektir (Hillis, 1985).



Şekil 2.7. Biyokütlenin temel bileşenleri (Mohan vd., 2006).

Bitkinin yapı taşı olan selüloz ((C₆H₁₀O₅)_n), kuru biyokütlenin yaklaşık % 50'sini oluşturmaktadır (Orak Yeter, 2005; Sharma vd., 2015). Selülozun ayrışma sıcaklığı 240-250 °C dolaylarındadır (Uskan, 2009). Selüloz ile birlikte holoselülozu oluşturan hemiselüloz bileşeni, selülozdan farklı olarak bazı özelliklere sahiptir (Yoon ve Kim, 2005). Hemiselülozun ayrışma sıcaklığı 200-260 °C arasında olmakla birlikte, selüloza göre molekül kütlesi daha düşük, amorf yapıda ve daha uçucu özelliktedir (Uskan, 2009). Hücrede selüloz aralıklarını dolduran, amorf yapıya sahip lignin (Hirai vd., 2002); bitkideki odunsu yapıyı oluşturmaktadır ve bu özelliği dolayısıyla “Odunun özü” olarak tanımlanmaktadır. Ligninin ayrışma sıcaklığı 160-900 °C aralığındadır; 350-450 °C arasında en yüksek bozunma hızına ulaşmaktadır (Mohan vd., 2006). Organik kısmın yakılması sonucu elde edilen inorganik kısım kül bileşimi olarak adlandırılmaktadır ve alkali (Na, K), toprak alkali (Mg, Ca), ağır metalleri (Cd, Zn, As, Pb, Cu, Hg) ve S, Cl, N, P, Si, Al gibi diğer elementleri içermektedir (Vigouroux, 2001). Su ve külü oluşturan ekstraktif maddeler polar olan veya olmayan çözücülerde çözünebilmektedir (Klass, 1998; Shafizadeh, 1982). Organik ekstraktiflere; yağlar, proteinler, fenolikler, basit şekerler, reçineler ve nişastalar örnek olarak verilebilir (Mohan vd., 2006). Bitkisel ve hayvansal kaynaklı bazı biyokütlelerin selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşen oranları, Çizelge 2.6’da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Bazı biyokütlelerin lignin, selüloz ve hemiselüloz yüzde oranları

Ham Materyal	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)	Referans
<u>Odunsu yapılar</u>				
İğne yapraklı ağaçlar	40-50	20-30	25-35	Parisi, 1989
Kızıl akçağaç	44,1	29,2	24	Holtzaple, 1993
Kavak	45-51	25-28	10-21	Torget ve Hsu, 1994
Meşe ağacı	40,4	35,9	24,1	Schaffeld, 1994
Ladin ağacı	50,8	21,2	27,5	Uskan, 2009
Zeytin ağacı	25,2	15,8	19,1	Cara vd., 2008
Çam	42-49	13-25	23-29	Pereira, 1988
<u>Tarımsal atıklar</u>				
Mısır koçanı	33,7-41,2 / 45 / 52	31,9-36	6,1-15,9	Ropars vd., 1992; Schaffeld, 1994; Parisi, 1989; Uskan, 2009
Şeker kamışı küspesi	25-45 / 40-41,3	27-37,5	10-20	Playne, 1984; Schaffeld, 1994; Parisi, 1989; Alves vd., 2010; Singh vd., 2009
Buğday sapı	28,8	39,1	18,6	Uskan, 2009
Arpa samanı	33,8-37,5	21,9-24,7	13,8-14,5	Blanch ve Wilke, 1983; Fan vd., 1987
Ayçiçeği sapları	38,1-42,1	19,5-29,6	11,0-13,4	Alcaide vd., 1996; Jimenez ve Lopez, 1993
Pamuk sapları	31 / 38,4-42,6	11 / 20,9-34,4	30 / 21,45	Jimenez ve Lopez, 1993; Alcaide vd., 1996; Rubio vd., 1998
Yağlı kolza tohumu	27,3	20,5	14,2	Petersson vd., 2007
Zeytin kabuğu	24,0	23,6	48,4	Uskan, 2009
Çay atığı	30,2	19,9	40,0	Uskan, 2009
Fındık kabuğu	25,9 / 25-30	22-28 / 29,9	30-40 / 42,5	Uskan, 2009; Sinner vd., 1979
<u>Hayvansal atıklar</u>				
Sığır gübresi	18,3 / 31,7	16,8 / 19,8	7,9-10,1 / 13,6 / 25	ur Rehman vd., 2017; Alvarez vd., 2006; Cestonaro vd., 2015; Öztürk, 2017
Tavuk gübresi	14,5 / 28,3	21,7 / 11,9	3,4 / 7,8 3 / 9,2	ur Rehman vd., 2017; Huang ve Shih, 1981; Öztürk, 2017
Koyun atığı	12,5 / 23,5	9,3 / 22,4	21,6	Cayuela vd., 2006; Cestonaro vd., 2015

Biyokütlenin, çeşitli yakıt veya kimyasallara dönüşümü öncesi kısmi analiz ve elementel analizlerinin yapılarak içerik özelliklerinin belirlenmesi gerekir. Kısmi analiz ile, yapıdaki nem, uçucu madde, sabit karbon ve kül oranları belirlenirken; elementel analizde; materyal içindeki karbon, hidrojen, azot, sülfür ve oksijen (CHNSO) oranı tespit edilmektedir (Dhyani ve Bhaskar, 2017). Çizelge 2.7’de kömürün ve bazı

biyokütlelerin kısmi analizleri gösterilirken, Çizelge 2.8’de ise elementel analiz oranları verilmiştir.

Çizelge 2.7. Bazı biyokütle maddelerin ve kömürün kısmi analizleri (kuru temelde, ağırlıkça %) (Arvelakis vd. 2001¹; Midilli vd., 2001², Yuan vd., 2017³, Gogebakan, 2007⁴).

	Kül	Uçucu Madde	Sabit Karbon
Buğday samanı ¹	6,22	78,10	15,67
Fındıkkabuğu ²	0,88	71,62	27,50
Zeytin küspesi ¹	7,99	69,51	20,30
Sığır gübresi ³	15,37	69,51	15,12
Kömür ⁴	18,10	26,62	55,27

Çizelge 2.8. Bazı biyokütle maddelerin ve kömürün elementel analizleri ağırlıkça %) (Demirbaş 2004a)¹; (Vassilev vd., 2010)².

	C	H	N	S	O
Kömür ¹	81,5	4,0	1,2	3,00	3,3
Antep fıstığı kabuğu ²	50,9	6,4	0,7	0,22	41,8
Buğday sapı ¹	41,8	5,5	0,7	-	35,5
Ceviz kabuğu ²	49,9	6,2	1,4	0,09	42,4
Mısır sapı ²	48,7	6,4	0,7	0,08	44,1

Kömüre kıyasla biyokütlelerin, uçucu madde oranı ve reaktivitesi yüksek iken; sabit karbon, kül ve nem içerikleri çok daha düşüktür (Kumabe vd., 2007; Eriksson vd., 2018; Akyürek ve Turgut, 2019). Biyokütlelerin karbon oranları kömüre kıyasla daha düşük kalırken, oksijen oranları oldukça yüksektir. Özellikle kömürün oluşturduğu kükürt ve azot bileşenleri çevresel açıdan tehdit oluştururken biyokütlerde bu oranların çok daha düşük kaldığı görülmektedir (Çizelge 2.8).

Kömürün oluşturduğu CO₂ gazı salınımları da oldukça yüksektir. Biyokütlenin dönüşüm proseslerinde bir miktar CO₂ salınımının gerçekleşmesinin yanında, biyokütlenin yetiştirme döngüsü içerisinde fotosentez yolu ile CO₂ elimine edildiğinde bu salınım ve eliminasyon birbirini dengeleyecek düzeye geldiğinden; biyokütlelerin sera gazı emisyonunun nötr özellikte olduğu söylenmektedir (Akyürek ve Turgut, 2019; AlNouss vd., 2020).

2.2.3. Biyokütlenin avantaj ve dezavantajları

Yenilenebilir bir enerji kaynağı türü olan biyokütlenin kullanımında karşılaşılan bazı olumlu ve olumsuz özellikler aşağıda sıralanmıştır:

Avantajlar:

- Biyokütle, birçok ortamda yetiştirmeye uygundur.
- Dönüşüm teknolojileri ile ürün eldesi iyi bir şekilde uygulanır.
- Biyokütle türüne bağlı olarak çeşitli verimlerde enerji eldesi sağlanır.
- Tutuşma sıcaklığının düşük olması dolayısıyla yakılması kolaydır.
- Özellikle kırsal bölgenin sosyo-ekonomik düzeyinin gelişmesinde rol oynar.
- Atık bertarafı için kullanılır.
- Çevre dostudur.
- Sera etkisi ve asit yağmurlarının oluşumuna yol açmaz (Türe, 2001; Lapuerta vd., 2004).

Fosil yakıtlara kıyasla dezavantajlar:

- Biyoyakıtların ısı değerleri kömüre göre daha düşüktür.
- Bazı biyokütlelerin yüksek nem içeriği dolayısıyla, yakılmaları durumunda enerji kayıpları yüksek olur ve depolanması sırasında çürüme, bozulma gibi çeşitli yan etkiler oluşur.
- Yine hacimleri yüksek ve yoğunlukları düşük olduğundan taşıma, depolama ve yakma sırasında çeşitli problemler oluşabilir.
- Genel olarak biyokütleler heterojen yapıya sahiptirler (White ve Plaskett, 1981).

2.3. Biyokütle Enerjisi

Biyokütle maddelerinden olan bitkiler; güneş enerjisi yoluyla havadaki karbondioksiti de kullanarak selüloz, lignin, şeker, nişasta gibi temel organik bileşenlere dönüşmektedir ve biyokütlenin dönüşümü ile sağlanan enerji “Biyokütle Enerjisi” olarak nitelendirilmektedir (Sims, 2002).

Biyokütlelerin yakılması ile elde edilen enerji, ortalama kalitedeki bir kömürün enerjisine denk gelmektedir. Kuru biyokütlelerin ısı değerleri 3800-4300 kcal/kg arasında değişmektedir. Kömüre kıyasla, biyokütlenin düşük oranda kül ve kükürt içermesi, biyokütleye üstün özellik sağlamaktadır (Koçer ve Ünlü, 2007).

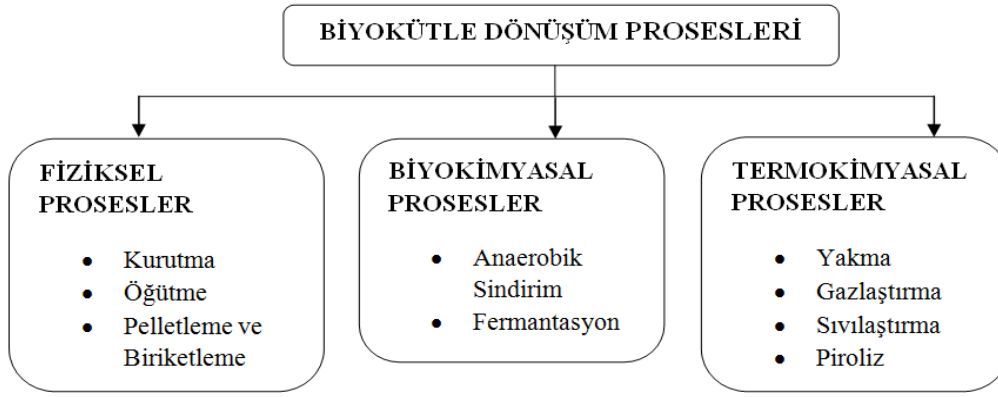
Bazı biyokütlelerin düşük yoğunluğa sahip olması, oksijen ve nem içeriğinin yüksek oluşu, ısı değerlerinin fosil kaynaklara göre düşük oluşu ve heterojen yapıda olmaları; elde edilen biyoyakıtın kalitesinde olumsuz durumlara sebep olmaktadır. Ortaya çıkan bu olumsuzluklar, çeşitli dönüşüm süreçleri kullanılarak giderilmektedir. (Başçetinçelik vd., 2003). Biyokütle, çeşitli aşamalardan geçerek kullanıma uygun enerji şekline getirilebilmektedir. Dönüşüm süreçlerinin seçimi; biyokütle türüne, yapısına, miktarına elde edilmek istenen ürüne, çevresel ve ekonomik koşullara bağlı olarak değişmektedir (Mckendry, 2002a; Gülbay, 2009). Biyokütle; yakıt, ısı ve güç üretimi, kimyasallar olarak temel olarak üç ana ürüne dönüştürülebilmektedir. (Mckendry, 2002a). Uygulanan üretim ve çevrim teknolojilerinin gelişimi biyokütleden enerji üretiminde istenilen verimin elde edilmesi konusunda belirli avantajlar sağlamıştır (Demirbaş, 2001).

2.4. Biyokütleden Enerji Üretim Teknolojileri

Biyokütlenin; yüksek nem içeriği, düşük yoğunluğa sahip olması, oksijen içeriğinin yüksek olması gibi çeşitli özellikleri enerji kaynağı olarak kullanımı açısından bazı problemler oluşturmaktadır (Pala vd., 2014). Bu sebeple, biyokütleler çeşitli proseslerde kullanım öncesi belirli fiziksel ön işlemler gerektirebilmektedir. Ön işlemsiz veya ön işlemden geçen biyokütle; istenilen ürün özelliklerine göre termokimyasal veya biyokimyasal dönüşüm süreçleri geçirir.

Lignoselülozik biyokütle için başlıca dönüşüm yöntemleri; biyolojik, kimyasal, fiziksel veya fizikokimyasal olarak sınıflandırılmaktadır (Kumar ve Sharma, 2017). Biyokütleye uygulanacak işlemler; basit, çevre dostu ve ekonomik olarak uygun olmalıdır (Ravindran vd., 2018). Biyokütlenin dönüşüm prosesleri, Şekil 2.8’de gösterilmiştir.

Biyokimyasal dönüşüm süreçlerinde enzimler katalizör olarak kullanılır ve biyokatalist olarak adlandırılır. Termokimyasal dönüşüm proseslerinde ise; ısı ve sıcaklık ile birlikte fiziksel katalistler kullanılabilir (Foust vd., 2009). Biyolojik işlemin en önemli dezavantajı; uzun işlem süresi, işlem devam ederken karbonhidrat kaybı ve düşük verim elde edilmesidir (Saha vd., 2016).



Şekil 2.8. Biyokütle dönüşüm süreçleri (Açıkalın, 2010; Akgül, 2017)

Biyokütle kaynaklarına göre; kullanılan çeşitli dönüşüm teknolojileri ile elde edilen yakıtlar etanol, metan, biyogaz, dizel, metanol, hidrojen, sentez gazı, piroliz yağı gibi yakıtlardır ve bu yakıtlar ısınma, otomobil, elektrik üretimi, ürün kurutma, uçaklar, su ısıtma, roketler gibi alanlarda kullanılmaktadır (Türe, 1994; Gokcol vd., 2009).

2.4.1. Fiziksel Süreçler

2.4.1.1. Kurutma

Kurutma işleminde amaç; biyokütleden nemin uzaklaştırılması ve uygun depolanma koşullarının sağlanmasıdır. Güneş ile kurutma, sıcak hava ile kurutma, vakum ile kurutma gibi işlemlerin yanında; yeni teknoloji olarak, mikrodalga ve rotari kurutma yöntemleri de tercih edilmektedir (Harris vd., 2008; Xu ve Pang, 2008).

Biyokütleden, yakma veya termokimyasal dönüşüm süreçleri yoluyla enerji elde etme işlemlerinde; gerektiği durumda, biyokütlenin neminin önceden giderilmesi gerekmektedir. Nem içeriğinin yüksek oluşu, yoğun bir enerji tüketimi gerektirir ve bazı durumlarda bu enerji, üretilen enerjiden de yüksek olabilir. Bu sebeple, biyokütle nem içeriğinin % 35 veya daha az oranda tutulmasına dikkat edilmelidir (Klass, 1998).

2.4.1.2. Öğütme

Proses öncesi biyokütlenin parçacık boyutu; çeşitli öğütme teknikleri ile; miller, bıçaklar, bilyeler yardımıyla istenilen boyutta ayarlanabilmektedir (Masuda vd., 2006). Parçacık boyutu ayarlanan biyokütle hacmi daha küçük olacağından, kullanımı da kolaylaşacaktır. Ancak öğütme teknikleri, yüksek enerji kullanımı olduğu durumda yüksek maliyetli olabilmektedir (Riegel, 1933).

2.4.1.3. Pelletleme ve birikitleme

Pellet; biyokütlenin, kurutulup öğütülmesi işleminden sonra, yüksek basınç altında sıkıştırılmasıyla oluşan, 6-10 mm boyutlarındaki maddedir. Briket ise 5-20 cm arasında değişen boyutlarda üretilmektedir (Üçgül ve Akgül, 2010). Homojen olmayan biyokütle atıklarının doğrudan yakıt olarak kullanımlarında çeşitli problemler ortaya çıkmaktadır. Pelletleme veya birikitleme işlemleri bu problemlere çözüm sağlamaktadır (Lehtikangas, 2000). Bu sayede, biyokütle hacminin küçülmesi ile birlikte biyokütlenin yoğunluğu artar, taşınma ve depolama sırasında kolaylık sağlanır (Üçgül ve Akgül, 2010).

2.4.2. Biyokimyasal Süreçler

2.4.2.1. Anaerobik sindirim

Anaerobik sindirim, biyokütlenin oksijensiz koşullarda bakteriler yardımıyla ayrışması işlemidir. Elde edilen gaz yaklaşık, % 60 oranında CH₄ ve % 40 oranında CO₂ içermektedir (Kaltschmitt vd., 2007). Biyogaz; hayvan dışkısı ve kanalizasyon atıklarından elde edilirken, şehir atıklarının anaerobik olarak sindirimi sonucu çöp gazı oluşmaktadır (Açıkalın, 2010).

2.4.2.2. Fermantasyon

Fermantasyon işlemi için; odun, şeker pancarı, buğday, tahıl gibi; selüloz, nişasta ve şeker oranı yüksek biyoküteller ezilerek içerdikleri şeker ekstrakte edilir, üzerine su ile maya eklenerek tanklarda bekletilir ve eklenen maya, biyokütlenin şekerini parçalayarak etil alkol bulamacı oluşturur (Demirbaş, 2001). Bulamaçtan etil alkolün ayrılması için distilasyon işlemi gerçekleştirilir (Kaltschmitt vd., 2007).

2.4.3. Termokimyasal Süreçler

Termokimyasal olarak odunun işleminden geçmesi sonucu asetik asit, aseton, metanol gibi ürünlerin eldesi uygulanan eski yöntemlerden biridir (Boyles, 1984). Termokimyasal süreçler sonunda; karbonca zengin katı, katran ve gaz oluşmaktadır (Yaman, 2004) Açığa çıkan bu ürünler; enerji eldesi amacıyla biyoyakıt ve gaz yakıtlar, ayrıca çeşitli kimyasallar olarak değerlendirilebilmektedir (Singh ve Misra 2005). Biyokütlenin değerlendirilmesi amacıyla uygulanan termokimyasal süreçler; yakma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz olmak üzere dört sınıfa ayrılmaktadır (Dumanli vd.,

2007). Süreçler sonucu elde edilen birincil ürünler katı, sıvı, gaz ürün ve ısı iken çeşitli yöntemler ile elde edilen kimyasal, dizel, metanol, elektrik ve amonyak ikincil ürünler olarak tanımlanmaktadır (Bridgwater ve Peacocke, 2000).

Termokimyasal süreçlerde, nem içeriği yüksek ve enerji değeri düşük olan biyokütlelerin daha değerli yakıtlara dönüşümü amaçlanmaktadır. Biyokütleye kıyasla dönüşüm süreçleri ile biyokütleden elde edilen yakıtlar; enerji verimi yüksek, taşınması kolay, çevreye zararı minimum düzeyde, külsüz olan ürünlerdir (Boyles, 1984).

2.4.3.1. Yakma

Yanma, yakıtta bulunan yanıcı bileşenlerin (karbon, hidrojen ve türevleri, sülfür) havadaki oksijen ile hızlıca kimyasal tepkimesi ve ısı açığa çıkması işlemi olarak nitelendirilmektedir (Çayırılı, 2006; Çubuk ve Heperkan, 1999). Ayrıca ısı ile birlikte su ve karbondioksit de açığa çıkmaktadır (Türe, 2001)

Bu metot, evlerde ısınma amaçla kullanımının yanında büyük ölçekli tesislerde elektrik üretimi amacıyla da kullanılmaktadır (Faaij, 2006; Mckendry, 2002b). Ancak biyokütlenin kömüre alternatif olarak yakıldığı tesislerde kül bileşimi, kirlenme, korozyon oluşumu gibi çeşitli problemler meydana gelebilmektedir (Westberg vd., 2003). Potasyum kül bileşimini etkileyen bir faktördür. Potasyum miktarı, katı fazda net olarak belirlenemezken; gaz fazında KCl ve KOH bileşenleri oluşmaktadır (Westberg vd., 2003).

2.4.3.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma; karbon temelli biyokütleden ve benzeri katı malzemelerden, 727 °C (1000 K) üzeri yüksek sıcaklık ve kısmi hava ortamında bozunma yoluyla (yakıt hücresine hava gönderilmesi) yanabilir bir gaz eldesi yöntemidir (Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü (YEGM); Karatok, 2012). Biyokütlenin nem içeriğinin % 30'u geçmemesi, gazlaştırma için önemli bir faktördür ve kurutma işlemi ile bu oran sağlanmaktadır (Olgun vd.,1999). Gaz ürün eldesinin amaçlandığı işlemde % 85-90 gibi yüksek oranda dönüşüm sağlanır (Tiftik, 2006). Gazlaştırma yakma ile karşılaştırıldığında, atığın bertarafı açısından çevre dostu bir yöntemdir; bununla birlikte NO_x ve SO_x gibi kirleticilerin salınım miktarı daha azdır (Tezkaçar ve Can 2010).

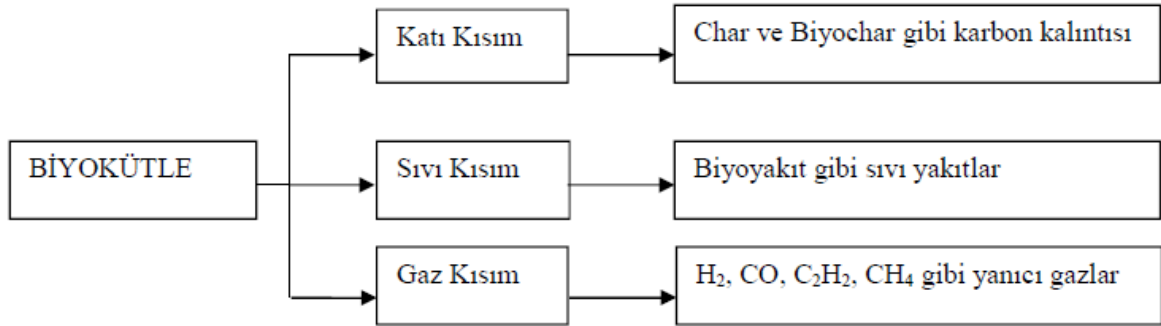
2.4.3.3. Sıvılaştırma

Biyokütlenin sıvılaştırılması işleminde; sulu ortam, basınç, yüksek sıcaklık ve katalizör koşullarında % 5-10 oranında katı ürün, % 40 oranında sıvı ürün ve % 2-10 oranında gaz ürün eldesi sağlanmaktadır. Elde edilen temel ürün; 35-40 MJ/kg ısı değere sahip, oksijen içeriği düşük olan sıvıdır (Gürleyik, 2006).

Sıvılaştırma işleminde biyokütlenin önceden kurutulması gerekli değildir; 525 – 600 °C arası sıcaklıklarda yürütülen proseste küçük moleküllere ayrıştırma işlevi için katalizör kullanılmaktadır ve elde edilen sıvı ürün piroliz ürününe kıyasla daha viskoz yapıdadır (Demirbaş, 2001; Demirbaş, 2010).

2.4.3.4. Piroliz

Termokimyasal süreçlerin bir türü olan piroliz; yüksek verimde çalışılması ve kirlilik oranının daha az olması sebebiyle diğer tekniklere göre ön plana çıkmaktadır. Özellikle yanma sırasında açığa çıkan CO₂ ve zararlı gazlar yerine, piroliz metodu daha çevre dostu olduğundan yanmaya bir alternatif oluşturmaktadır (Yuan vd., 2017). Piroliz, hidrokarbonların oksijensiz ortamda ve yüksek sıcaklıkta termokimyasal olarak bozunması işlemidir (Motasemi ve Afzal, 2013). Şekil 2.9'da görüldüğü gibi biyokütleden üç farklı ürün eldesi sağlanmaktadır.



Şekil 2.9. Piroliz ürünleri (Adıgüzel ve Demirci, 2016)

Piroliz, gazlaştırma ile kıyaslandığında; gazlaştırma işleminde 800-1100 °C gibi daha yüksek sıcaklıklarda çalışılırken, piroliz işlemi 500-800 °C gibi daha düşük sıcaklıklarda çalışma imkanı sunmaktadır (Önal, 2007).

Biyokütlenin pirolizi dört aşamada gerçekleşmektedir: nem oluşumu, hemiselüloz ayrışması, selüloz ayrışması, lignin ayrışması (Mohan vd., 2006; Worasuwannarak vd., 2007; Yang vd., 2007). Nemin giderilmesi sonrası, öncelikle 200-260 °C sıcaklık aralıklarında hemiselüloz, sonrasında 240-350 °C sıcaklık aralıklarında selüloz ve

sonuncu olarak da 250-500 °C sıcaklık aralıklarında lignin bozunmaktadır (Çulcuoğlu, 1999). Hemiselüloz bozunması aşamasında selüloza göre daha düşük katran verimi elde edilmektedir. Ligninin bozunması aşamasında ise, selüloz ve hemiselüloza göre aromatik yoğunluklu ürünler elde edilir. Lignin bileşeni, selüloz ve hemiselüloza kıyasla daha dar sıcaklık aralığında hızlı bir şekilde bozunmaktadır; bu sebeple ligninin bozunması aşamasında termal bir kararlılık gözlenmektedir (Bridgwater vd., 1999). Hemiselüloz bozunması sonucu oluşan formik asit ve asetik asit gibi ürünler selülozun ve ligninin bozunmasına etki etmektedir (Milne, 1979).

Biyokütlenin piroliz işlemi sonucu daha değerli ürün eldesi sağlanmaktadır. Örneğin, bir pamuk sapı biyokütlesi üzerinde yapılan ön analiz ve elementel analize göre, biyokütlenin ham hali ve piroliz sonrası hali kıyaslandığında; hammaddede element oranları daha düşük iken piroliz ürününde artış göstermiştir ve aynı zamanda ısıl değerinde de bir artış gözlenmiştir (Poyraz, 2012).

Pirolizden elde edilen biyoyakıtlar genel olarak düşük viskoziteye sahiptir; ancak depolanma süresinin uzaması biyoyakıtı daha da viskoz duruma getirebilmektedir. Özellikle pH değerlerinde yaşanan kararsızlıklar dolayısıyla uzun süreli depolamalar tercih edilmemektedir. (Sinoplugil, 2017). Biyoyakıtlarda bulunan “Levoglukosen”; pelletleme gibi işlemlerde bağlayıcı ve yapıştırıcı görevi üstlendiğinden önem taşımaktadır (Goyal vd., 2008; Wei vd., 2014).

Hammaddenin pirolizinde daha yüksek termal özellikler elde etmek için, parçacıkların daha ince (fine) olması gerekmektedir (Motte vd., 2015).

Piroliz verimini etkileyen faktörler

Biyokütle pirolizinde etkili olan başlıca etmenler:

- Biyokütlenin temel özellikleri olarak; tane boyutu, nem içeriği, organik ve inorganik yapı, alkali metal içeriği, gözeneklilik, külün miktarı, uçucu bileşenler, sabit karbon/uçucu madde oranları, ısıl değer, selüloz/lignin oranı.
- Prosesin değişkenleri olarak; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, ısıtma metodu (yakma, elektrikli ısıtma veya mikrodalga aracılığı ile), gaz ortamın özellikleri (inert gaz, reaktif gaz), reaktörde kalma süresi, reaktör geometrisi, katalizördür (Asensio vd., 2013; Klass, 1998; McKendry, 2002b).

Piroliz verimini etkileyen en önemli değişken piroliz sıcaklığıdır ve hangi ürünün hangi oranlarda elde edileceği sıcaklığa bağlı olarak farklılık göstermektedir (Zansi vd.,

1996). Sıcaklığın artışı gaz ürün miktarını artırırken katı ürün verimini azaltmaktadır; sıvı ürün verimi ise ortalama sıcaklıklarda maksimum düzeye çıkmaktadır (Probstein ve Hicks, 1982; Shen ve Gu, 2009).

Isıtma hızının piroliz verimine bireysel etkisi, sıcaklığa göre düşük düzeydedir. Etkisini incelemek için, proste alıkonma süresi ve piroliz sıcaklığı ile birlikte değerlendirilmelidir. Gaz ürün verimi, kısa alıkonma sürelerinde ve yüksek ısıtma hızlarında maksimum düzeydedir; aksi durumda ise, katı ve sıvı ürün verimi gaz ürün verimine kıyasla daha yüksek olacaktır (Bridgwater vd., 2002). Ayrıca; yüksek ısıtma hızlarında, viskozite ve CO₂ konsantrasyonu azalmaktadır (Chen vd., 2014). Reaktörde alıkonma süresinin uzun olması sıvı ürün verimini artırmaktadır. Piroliz reaksiyonda açığa çıkan uçucu bileşenlerin alıkonma süresi arttıkça, gaz ürün verimi de artacaktır (Uzun vd., 2006; Chen vd., 2014). Hammaddenin parçacık büyüklüğünün küçük boyutlarda oluşu; ısı alışverişini, aynı zamanda reaksiyon sıcaklığının ve ısıtma hızının kontrolünü kolaylaştırmaktadır (Demirbaş, 2004b).

Proste kullanılan inert gaz, pirolizden elde edilen ürünlerinin ortamdaki uzaklaşması için önem taşımaktadır. Gaz akışının artışı piroliz sıcaklığının kontrolünü zorlaştırmaktadır ve elde edilen ürün verimi de azalmaktadır (Ertaş, 2010; Pütün vd., 2005). Piroliz sürecinde kullanılabilecek katalizörler, reaksiyonda herhangi bir değişime uğramazlar ve tepkime hızına etki ederler. Bu sayede piroliz sonucu oluşan ürün verimlerini olumlu yönde değiştirirler (Çoban, 2016).

Piroliz çeşitleri

Piroliz genel olarak; geleneksel (yavaş) piroliz, hızlı piroliz ve flash piroliz olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır (Demirbaş, 2004c). Torrefaksiyon işlemi, bir ön hazırlık aşaması olarak sınıflandırmaya dahil edilebilmektedir (Akgül, 2017). Uygulanmakta olan piroliz yöntemleri, Çizelge 2.9'da özetlenmiştir.

Çizelge 2.9. Piroliz çeşitleri (Kambo ve Dutta 2015).

Piroliz türü	Zaman	Isıtma hızı	Sıcaklık (°C)	Sıvı Ürün %	Katı ürün %	Gaz ürün %
Yavaş piroliz	Saat-gün	Çok düşük	200-600	30	35	35
Torrefaksiyon (ılımlı piroliz)	20-60 dk	Düşük	230-300	50	25	25
Hızlı piroliz	< 2 s	Yüksek	500-950	75	12	13
Flash piroliz	ms	Çok yüksek	1050-1300	85	5	10

Genel olarak; yavaş piroliz yöntemi ile katı ürün eldesi amaçlanırken hızlı piroliz yöntemi ile sıvı ürün eldesi amaçlanmaktadır (Yaman, 2004); flash piroliz ise hidrokarbon eldesi için yapılmaktadır.

a) Yavaş piroliz

Geleneksel (yavaş) piroliz, yavaş ısıtma oranlarında gerçekleştirilen bir piroliz çeşididir. Piroliz sonucu; katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmektedir. İlk aşama ön piroliz aşamasıdır ki, biyokütle 122 – 202 °C sıcaklıklarında ayrışır ve yapıdaki nem giderilir; aynı zamanda bağ kırılması ve bazı fonksiyonel grupların oluşumu gerçekleşir (Shafizadeh, 1982). İkinci aşamada, katının ayrışması ile piroliz ürünleri oluşmaya başlamaktadır ve bu aşama esas ayrışmanın gerçekleştiği ana piroliz aşamasıdır. Üçüncü aşamada ise; çok yavaş bir ısıtma oranında, karbonca zengin katı kalıntıda biyoçar ayrışması gerçekleşir (Demirbaş, 2004c). Odun kömürünün üretimi, yavaş pirolizin klasik bir örneğini oluşturmaktadır (Yamanlar, 2005).

Yavaş pirolizde genel olarak ürün verimleri ağırlıkça; % 30 biyoyağ, % 30, biyoçar ve % 35 gaz şeklindedir (Kan vd., 2016). Düşük sıcaklıkta kurutma prosesi ile ağırlık kaybı, nemin uzaklaştırılmasına katkı sağlamaktadır. Sonrasında ana ayrışma 200-500 °C arasında meydana gelir (Chen ve Chen, 2009; Shen vd., 2012; Chen vd., 2012). Bunu takiben dört adım oluşur:

- Kısmi hemiselüloz ayrışması,
- Tam hemiselüloz ve kısmi selüloz ayrışması,
- Tam selüloz ve kısmi lignin ayrışması,
- Ayrışmanın tamamlanması (Chen ve Chen, 2009; Kumar vd., 2011; Rutherford vd., 2012; Shen vd., 2012; Chen vd., 2012).

Yavaş piroliz; düşük sıcaklıklarda, uzun reaksiyon sürelerinde gerçekleştiğinden katı ürün eldesi için kullanılmaktadır (Ertaş, 2010). Hızlı pirolize kıyasla yavaş piroliz yönteminde, katı ürün (biyoçar) oranları daha yüksek olmasına karşın, sıvı ve gaz ürün oranları daha düşüktür (Chen vd., 1997; Garcia-Perez vd., 2010; Stoyale, 2011; Brewer, 2012). Şeker kamışı küspesi üzerine yapılan bir çalışmada yavaş piroliz sonucu elde edilen ürünlerin sıcaklığa göre değişimi incelenmiştir (Al Arni, 2018); ve sıcaklık attıkça belirli sıcaklık sonrası çar veriminin azaldığı gözlenmiştir.

b) Torrefaksiyon (Torrefaction)

Torrefaksiyon, düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen ılımlı piroliz olarak tanımlanır ve bu yöntem ile biyokütleden çeşitli organik asitler üretilmektedir (Chen vd., 2015; Chen vd., 2017a; Rudolfsson vd., 2017). Bu proses, biyokütlenin pirolizi öncesi uçucuların giderilmesi için bir ön işlem niteliğindedir (Akgül, 2017). Torrefaksiyon sıcaklığı 200-300 °C arasındadır ve bekleme süresi birkaç dakikadan birkaç saate değişebilmektedir (Chen vd., 2018). Genel anlamda pirolizde torrefaksiyon; oksijen içeriğini azaltmak, yığın yoğunluğunu artırmak hammaddenin kalitesini geliştirmek amacıyla kullanılan etkili bir metottur (Medic vd., 2012). Torrefakte edilmiş biyokütle; gelişmiş homojenliğe, daha düşük nem içeriğine, daha yüksek ısıtma değerlerine ve enerji yoğunluğuna, daha iyi öğütülebilirliğe ve daha büyük hidrofobikliğe olanak sağlamaktadır (Yi vd., 2017). Böylece depolama nakliye ve kullanım için faydalı bir prosestir (Yue vd., 2017; Kambo ve Dutta, 2014).

c) Hızlı piroliz

Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm proseslerinden biri olan hızlı piroliz, geleceğe yönelik çeşitli avantajlar sunmaktadır (Greenhalf vd., 2013). Hızlı piroliz prosesi, biyokütlelerin yüksek ısıtma hızlarında (100 °C/dk ve üzeri) 650 °C'den daha az sıcaklıklarda termokimyasal olarak bozunması işlemidir (Meyer vd., 2011). Bu yöntem ile sıvı ve gaz ürün eldesi sağlanmaktadır (Garcia-Perez vd., 2010; Stoyale, 2011; Brewer, 2012). Sıvı ve gaz veriminin hangisinin yüksek olacağı biyokütle, reaktöre, kullanılacak katalizöre ve reaksiyon süresine bağlı olarak değişmektedir (Üçgül ve Akgül 2010).

Hızlı piroliz yönteminde, özellikle yüksek verimli (~ % 75) sıvı ürün eldesi amaçlanmaktadır (Nachenius vd., 2013). Sıvı ürün veriminin 500 °C sıcaklıklarda daha yüksek olduğu gözlenmiştir (Goyal vd., 2008; Muley vd., 2016). Piroliz reaksiyonu sonucu elde edilen gaz sistemin ısısını sağlamak amacıyla yeniden kullanılabilirliği gibi farklı işlemlerde de kullanılabilir (Bridgwater, 2002). Şeker kamışı küspesi üzerine yapılan bir çalışmada hızlı piroliz sonucu elde edilen ürünlerin sıcaklığa göre değişimi incelenmiştir (Al Arni, 2018); ve yüksek ısıtma oranında düşük sıcaklıkta sıvı ürün veriminin daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

d) Flash piroliz

Flash piroliz, milisaniye gibi çok kısa sürelerde 1000 °C üzeri yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen bir piroliz yöntemidir. Isıtma hızının oldukça yüksek oluşu ve reaksiyon süresinin kısa olması, katı madde oluşumuna bir engel oluşturmaktadır (Kan vd., 2016). Flash pirolizde, biyokütleden hidrokarbon eldesi amaçlanmaktadır (Orak Yeter, 2005).

Isıtma hızı ve alıkonma süreleri yavaş pirolizden ayıran en önemli özelliğidir; flash pirolizde yavaş pirolize kıyasla, daha yüksek miktarda uçucu ürün elde edilmektedir. Flash pirolizin diğer bir avantajı, işlemin ve elde edilen ürünlerinin kontrolünün daha kolay olmasıdır. Piroliz işleminden elde edilen sıvı ürünler çeşitli işlemlerden geçerek benzin, motorin ve benzeri yakıt ürünler olarak kullanılılmaktadır (Orak Yeter, 2005).

Gelişimi çok yeni olan bir teknolojidir. Alıkonma süreleri çok kısa olduğundan flash pirolizi büyük biyokütlelere uygulamak oldukça güçtür. Biyokütlenin ıslak ağırlığının % 80'i, kuru ağırlığının ise % 70'i civarında sıvı elde edilebilmektedir (Goyal vd., 2008).

Piroliz ürünleri

Piroliz ürünü olarak oluşan katı ürünler karbon içeriği yüksek maddelerdir. Yağlar ve katran kısım sıvı ürünleri oluşturmaktadır. Elde edilen gaz ürünler ise H₂, CH₄, CO₂ ve CO gibi gazlar ve diğer gazlardır (Karatok, 2012).

Gaz, sıvı ve katı ürün oranları biyokütle ve işlem parametrelerine bağlı olarak değişmektedir. Katı (çar) ürün verimi düşük sıcaklık ve ısıtma hızlarında yüksek iken, tersi durumda gaz ürün verimi yüksek seviyededir. Sıvı ürün verimleri ise, orta sıcaklık değerlerinde daha yüksektir (Goyal vd., 2008; Muley vd., 2016).

a) Sıvı ürün eldesi (Biyoyağ, Tar)

Bütün biyokütleler sıvı yakıtlara dönüşüm için uygun değildir. Termokimyasal dönüşüm için uygun hammadde seçimi, proses optimizasyonu için gereklidir (Dhyani ve Bhaskar, 2017). Genel olarak, lignoselülozik bir biyokütlenin sıvı bileşimi; asit, alkol, aldehit, keton, ester ve fenol bileşiklerinden oluşmaktadır. (Klass, 1998). Pirolizden elde edilen sıvı ürünün bazı özellikleri diğer yakıtlarla karşılaştırmalı olarak, Çizelge 2.10'da verilmiştir.

Çizelge 2.10. Pirolitik sıvı genel özellikleri ve bazı fosil yakıtlarla mukayese (Ertaş, 2010).

Özellikler	Piroliz sıvı ürün	Dizel	Ağır fuel-oil
Yoğunluk (kg/m ³ , 15 °C)	1220	854	963
Viskozite (cSt, 50 °C)	13	2,5	351
Parlama Noktası (°C)	66	70	100
Akma Noktası (°C)	-27	-20	21
Kül (%)	0,13	< 0,01	0,03
Kükürt (%)	0	0,15	2,5
Su (%)	20,5	0,1	0,1
Alt Isıl Değer (cal/g)	4183	10250	9728
pH	3	-	-
Elementel Bileşimi (%)			
C	48,5	86,3	86,1
H	6,4	12,8	11,8
O	42,5	-	-
S	-	0,9	2,1

Piroliz işlemlerinde; kolayca taşınabilme ve depolanma gibi sebeplerle genel olarak yüksek ısı değere sahip sıvı ürün eldesi amaçlanır. Sıvı ürün doğrudan yakıt olarak kullanılabilmesinin yanında, çeşitli dönüşümler geçirebilmekte veya kimyasallar olarak kullanılabilmektedir (Qi vd., 2007). Biyoyağ üretimi hedeflendiğinde; hızlı ve flash pirolizde maksimum verim elde edilmektedir (Balat vd., 2009; Bridgwater, 2012; Bridgwater, 1999; Bridgwater ve Peacocke, 2000).

b) Gaz ürün eldesi (Pirolitik gaz)

Gaz bileşimindeki CO, H₂ ve CH₄ gibi gazların üst ısı değerleri kullanılarak piroliz sonucu elde edilen sentez gazlarının ısı değerleri hesaplanabilmektedir. Verilen ısı değerler ve bunun sonucu yapılan hesaplamalar, Çizelge 2.11’de verilmiştir (Waldheim ve Nilsson, 2001).

Çizelge 2.11. Bazı gazların üst ısı değeri (Waldheim ve Nilsson, 2001).

Gazlar	Yoğunluk (kg/m ³)	MJ/m ³	kcal/m ³
CO	1,25	12,64	3020
CH ₄	0,71	39,82	9520
H ₂	0,08	12,77	3050

Piroliz ürünü olarak elde edilen gazların ısı değerleri; 3,9-15,7 MJ/m³ arasında, değişmektedir. Piroliz gazı içeriği; metan, karbondioksit, karbon monoksit, hidrojen, etan, etilen, az miktarda yüksek molekül ağırlığına sahip gaz haldeki organik maddeler ve su buharıdır (Klass, 1998). Piroliz gazları, doğal gaz ile kıyaslandığında ~ % 30 - 65 oranında ısı değere sahiptir (Bridgwater ve Cottam, 1992a; Yuan, 2016). Flaş veya hızlı piroliz yönteminde, gaz ürün verimi ağırlıkça % 80'e çıkabilmektedir (Bridgwater ve Cottam, 1992b).

Biyokütlenin pirolizi sonucu sentez gazları veya hidrojen zengin gazlar üretilmektedir. Örneğin; ıslak bir biyokütleden % 40 oranından daha fazla hidrojen üretimi sağlanır (Hu vd., 2009). Nem oranı yüksek biyokütle kuru biyokütle ile kıyaslandığında; katalizör ve sıcaklık hidrojen üretimini artırıcı etki oluşturmaktadır (Valin vd., 2009).

c) Biyoçar eldesi (Katı Ürün)

Biyoçar; sınırlı miktarda oksijen altında ve nispeten düşük sıcaklıkta (< 700 °C) organik maddenin termal ayrışması olarak ifade edilir. Kirleticilerin hareketsiz hale getirilmesi, karbon tutulması, toprak yönetimi gibi birçok işlemde kullanılabilmektedir (Nartey ve Zhao, 2014).

Katran; aldehytleri, fenoller, bazı reçineleri, ara karbonhidratları, aromatikleri, aldehytleri ve bu ürünlerin diğer türevlerini içermektedir (Klass, 1998). Reaksiyon sıcaklığı artırıldığında çar veriminin azaldığı çalışmalarda görülmüştür (Fernandez vd., 2009). Genel olarak, biyokütleden elde edilen yüksek biyoçar verimi ile daha fazla oranda lignin ve daha az oranda selüloz beklenir. Aynı zamanda, biyokütlenin lignin içeriğinin yüksek oluşu, oluşan biyoçarın gözenekliliğini artırmaktadır (De vd., 2013).

Fiziksel ve kimyasal karakterizasyonlar ile belirli analizler yapılarak biyoçarın özellikleri belirlenebilmektedir. Kimyasal karakterizasyon, pH ölçümü, elementel analiz, BET analizi, FTIR analizini içerirken; fiziksel karakterizasyon, SEM, parçacık boyutu dağılımı, X-ışını absorpsiyonu gibi analizleri kapsamaktadır (Nartey ve Zhao, 2014).

Elde edilen katı ürünün kullanım alanına bağlı olarak önemli özellikleri; yoğunluğu, uçucu madde oranı, kül oranı, kükürt oranı, yüzey alanı, gözenekliliği, ısı değeri, sertliği ve öğütülebilirliğidir (Deglise ve Magne, 1987; Mattucci, vd., 1989).

Yer altı ve yüzey sularında, atık sularda meydana gelen ağır metal kirliliği insan ve çevre sağlığını ciddi bir şekilde tehdit etmektedir. Bu bağlamda; doğada var olan ve yaşamsal döngü içerisinde miktarı giderek artan atık biyokütleleri hem bertaraf etmek

hem de katma değeri yüksek yapılar haline dönüştürmek, olumsuz etkileri minimuma indirmek açısından oldukça önem arz etmektedir. Bununla birlikte piroliz metodu ile elde edilen biyoçarların; özellikle modifikasyon işlemleri sonucu, sulardan ağır metal gideriminde etkinliğinin yüksek olduğu yapılan çalışmalar ile tespit edilmiştir.

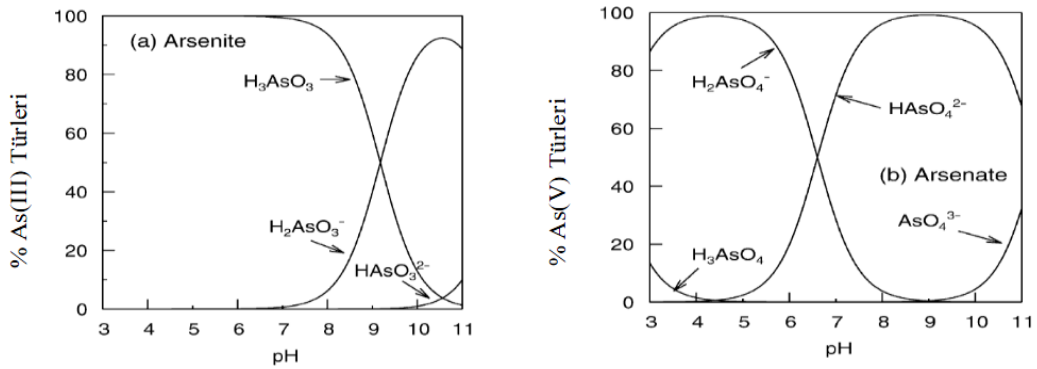
2.5. Biyoçarın Sulardan Arsenik Gideriminde Kullanımı

Dünya nüfusunda giderek artan büyüme ve yoğun endüstriyel faaliyetler, her tür yaşamı tehdit eden kurşun, kadmiyum, krom, cıva ve arsenik gibi ağır metallerle yüzey ve yeraltı sularının kirlenmesine sebep olmaktadır. Tüm ağır metaller arasında arsenik (As), içme suyunda oluşturduğu kirlilik yoluyla insan sağlığı üzerinde en ciddi olumsuz etkilere sahiptir (Lata ve Samadder, 2016). Arsenik, doğal yollarla (aşınma, erozyon, volkanik faaliyetler) veya antropojenik faaliyetler (madencilik, petrol rafinasyonu, gübre, kimyasallar, enerji ve diğer imalat endüstrileri) ile suya nüfuz eden kanserojen bir elementtir (Viraraghavan vd., 1999). Özellikle orman yangınları, madencilik etkinlikleri ve arsenikli böcek ilaçlarının kullanımı dolayısıyla atık sular ve içme suyu için birincil kirleticidir (Meharg ve Hartley-Whitaker, 2002; Sheng vd., 2012). Bununla birlikte, As içeren bileşenlerin elimine edilmesi ve tamamen ortadan kaldırılması ile antropojenik arsenik kirliliği daha büyük arsenik konsantrasyonlarına yol açabilmektedir (Singh vd., 2015; Mandal ve Suzuki, 2002; Xue vd., 2019).

Sulardaki arsenik kirliliği ve toksisite etkisi, Dünya Sağlık Örgütü tarafından da dikkatle takip edilen önemli bir konu haline gelmiştir (Cullen ve Reimer, 1989). Arseniğe uzun süreli maruz kalmalar akciğer, cilt, böbrek gibi çeşitli kanser türlerine sebep olmaktadır (National Research Council, 1999). Kanser Araştırması İçin Uluslararası Ajans (IARC)'ın görüşüne göre de arsenik insan sağlığı için oldukça zararlıdır ve birincil kanserojen grup arasında yer almaktadır (Jomova vd., 2011). Güney ve Güneydoğu Asya'da, yer altı sularında arseniğin jeokimyasal oluşumu, insanlık tarihinde en büyük çevre felaketine sebep olmuştur; birçok insan içme suyu, pirinç tüketimi yoluyla kronik arseniğe maruz kalmıştır (Brammer ve Ravenscroft, 2009; Fendorf vd., 2010; Meharg, 2004).

Arsenik; toprakta, totularda, yer altı ve yüzey sularında jeolojik olarak doğal bir şekilde var olan çevresel koşullarda, arsenit (As(III)) (H_3AsO_3 , H_2AsO_3) ve arsenat (As(V)) (H_2AsO_4 ve $HAsO_4$) olmak üzere başlıca iki inorganik formda açığa çıkmaktadır (Garelick vd., 2008; Smith vd., 2002; He vd., 2018; National Research Council, 2001). As(III), As(V)'ten daha toksit ve daha hareketli bir oluşuma sahiptir

(Korte ve Fernando, 1991). Genel olarak; As(III) parçacıkları daha toksik özellikte olmasına karşın, metal oksitler As(III) parçacıklarına kıyasla daha yüksek As(V) giderim kapasitesi sergilemektedirler (Gupta vd., 2009; Siddiqui ve Chaudhry, 2017). Çoğu karasal su kütlesinde arsenik türü olarak As(V) baskındır (Dovick vd., 2016; Ma vd., 2012; Salaün vd., 2012) ve başlıca pH 2-11 arasında $H_2AsO_4^- / HAsO_4^{2-}$ ten oluşmaktadır (Ma vd., 2012; Mohan ve Pittman, 2007). Arseniğin sularda arsenit veya arsenat olarak bulunması, suyun redoks potansiyeline ve pH bağlıdır (Şekil 2.10). İçme sularında arsenik $HAsO_4^{2-}$ anyonik arsenat formunda bulunmaktadır.



Şekil 2.10. Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak As(III) ve As(V) türlerinin dağılımı (Smedley ve Kinniburgh, 2002).

As kirliliğine sahip su ve atık suda arsenik konsantrasyonu 0,1-230 mg/L oranlarında değişmektedir ve bu oran maksimum izin verilen limitten çok daha yüksektir (Matschullat, 2000). Arseniğin insanlar üzerinde bazı toksik etkileri dolayısıyla, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen maksimum izin verilen limit 10 µg/L'dir (Hu vd., 2015). Benzer şekilde, arseniğin çevre ve insan sağlığına zararlı etkisinden dolayı, ABD Çevre Koruma Ajansı da 10 µg/L değerini referans almıştır (Aredes vd., 2013; Gu vd., 2005; Mohan ve Pittman, 2007). Yıllar içinde belirlenen arsenik limitleri, Çizelge 2.12'de verilmiştir. Ülkemizde arsenik limiti son olarak, Dünya Sağlık Örgütü'nün belirlediği konsantrasyon olarak kabul edilmiştir.

Çizelge 2.12. Arsenik için çeşitli kuruluşlar tarafından belirlenen standartlar (Tekbaş ve Oğur, 2008)

Kuruluşlar	Arsenik (µg/L)
Dünya Sağlık Örgütü (WHO-1958)	200
Dünya Sağlık Örgütü (WHO-1963)	50
Amerika Birleşik Devletleri (EPA-1975)	50
Dünya Sağlık Örgütü (WHO-1999)	10
Türkiye (TSE 266-1997)	50
Avrupa Topluluğu (EC-1998)	10
Amerika Birleşik Devletleri (EPA-2001)	10
Türkiye (İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hk.Yönetmelik 17 Şubat 2005)	10

İçme suyu ve atık sulardan arseniğin giderilmesi için çeşitli metotlar geliştirmeye ihtiyaç duyulmaktadır. Çöktürme (Meng vd., 2001; Jia vd., 2006), adsorpsiyon (Hu vd., 2015; Marques Neto vd., 2013; Pokonova, 1998; Sanyang vd., 2016; Zhang vd., 2003), membran ayırma (Legault vd., 1993; Brandhuber ve Amy, 1998; Leupin ve Hug, 2005), iyon değişimi (Ficklin, 1983; Kim ve Benjamin, 2004) gibi uzaklaştırma teknikleri sudaki ve topraktaki As kirliliğinin giderimini geliştirmektedir (Tuutijarvi vd., 2009). İyon değişimi gibi yöntemler yüksek maliyetler gerektirmektedir ve büyük ölçekli uygulamalar için bu durum engel oluşturmaktadır (Duan vd., 2017). Adsorpsiyon yöntemi; prosesin kolaylığı, düşük maliyeti ve yüksek verimi sebebiyle arsenik giderimi için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Mohan ve Pittman, 2007; Duan vd., 2017; Qiu ve Zheng, 2007) ve sorpsiyonun alternatifler arasında atık sudan ağır metal tutulumunda en etkili metot olduğu düşünülmektedir (Lin vd., 2017).

Kirli sulu ortamdan ağır metallerin adsorpsiyonu için; sentetik zeolit ve alümina veya demir ile modifiye edilmiş zeolit (Qiu ve Zheng, 2007; Velazquez-Pena vd., 2019), ticari aktif karbon (Shi vd., 2019), demir oksitler (Banerjee vd., 2008) gibi bazı sorbentler geliştirilmiştir. Yüksek maliyet, kararsızlık ve rejenerasyon problemleri bu sorbentlerin kullanımında çeşitli problemlere sebep olmuştur (He vd., 2018). Bu nedenle, çözeltiden arsenik giderimi için daha çevre dostu, düşük maliyetli ve yüksek performansa sahip sorbentler üzerinde araştırmalar yapılmaktadır.

Yaygın olarak kullanılan sorbentlerden biri olan aktif karbonun kararlı olması ve değişken gözenek hacmi dolayısıyla As(V) giderim işlemi için, demir oksit ile yüklü hale getirilerek kullanılması umut verici sonuçlar göstermektedir (Huang ve Vane, 1989; Reed

vd., 2000; Gu vd., 2005; Vaughan ve Reed, 2005). Ancak; aktif karbonun yüksek maliyeti yaygın kullanımı için sınırlayıcı bir faktördür (Liu vd., 2010).

Son zamanlarda, aktif karbon ile benzer özelliklere sahip çevre dostu ve daha az maliyetli adsorbanlar üretilmiştir; en uygun adsorbanlardan biri de biyoçar olmuştur (Yao vd., 2012). Biyoçar, biyokütlenin termal (sınırlı oksijen veya oksijensiz ortamda piroliz) veya hidrotermal dönüşümü ile elde edilen karbonca zengin kararlı katı kalıntıdır (Wardle vd., 2008; Xu vd., 2011). Yüksek gözenekli karbon matriksi ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar ile büyük yüzey alanı dolayısıyla yüzey sorbentleri olarak, başka bir ifadeyle aktif karbon gibi biyo-sorbentler olarak rol oynayan bir potansiyele sahiptir ve böylece çevresel kirliliklerin kontrolünde önemli bir etkinliği oluşmaktadır (Tan vd., 2015; Thines vd., 2017). Bu bağlamda, biyokütlenin pirolizi ile üretilen biyoçar ucuz ve etkili bir yüzey sorbenti olarak önem kazanmaktadır.

Tarımsal atık, ormancılık ve hayvancılık ürünlerinin çeşitli olması düşük maliyette biyoçar üretimine olanak sağlamaktadır (Duan vd., 2017). Katı belediye atıkları, kanatlı hayvan atıkları, sığır gübresi, kağıt atıkları gibi biyokütlelerden elde edilen biyoçarlar mevcuttur (Ahmad vd., 2012; Karakoyun vd., 2011; Inyang vd., 2013). Yüksek yüzey alanı, katyon değişim kapasitesi gibi benzersiz özellikleri dolayısıyla biyoçar; suyun kirliliğinin iyileştirilmesi, toprak verimliliğinin geliştirilmesi, atmosferden karbon tutumu gibi uygulamalar için kullanılmaktadır (Mohan vd., 2014; Zimmerman vd., 2011; Lyu vd., 2016). Ayrıca; sulu ortamdan ağır metallerin giderimi, hareketliliğinin azaltılması ve topraktaki biyoyararlılık için yüksek bir potansiyele sahiptir (Ahmad vd., 2014; Zhou vd., 2013). Kirleticilerin giderimi için seçiciliği ve kapasiteyi artırmak, karbon materyallerinin modifikasyonu; üzerinde çalışılan konular haline gelmiştir (Tan vd., 2016). Bazı metotlar ile, As sorpsiyonunu artırmak için modifiye biyoçarlar geliştirilmiştir (Chen vd., 2011; Zhang ve Gao, 2013). Adsorpsiyon performansını geliştirmek için biyoçarın modifiye edilmesi işleminde; asit ve alkali modifikasyonları, oksidasyon ve kimyasal metotlar kullanılmaktadır (Tan vd., 2015). Bu teknikler; spesifik yüzey alanını artırarak ve kirleticilerle kimyasal olarak bağlanabilen yüzey fonksiyonel gruplarını oluşturarak, hem biyoçarın fiziksel özelliklerini hem de kimyasal reaktivitesini değiştirmektedir (Huang vd., 2008).

Metal oksitler sulardan arsenik giderimi için büyük bir potansiyele sahiptir (Siddiqui ve Chaudhry, 2017). Adsorpsiyon verimliliğini geliştirmek için son araştırmalar demir oksit üzerine yoğunlaşmıştır (Katsoyiannis ve Zouboulis, 2002; Gupta vd., 2005; Bhakat vd., 2006). Doğal demir oksit mineralleri (manyetit, hematit, gotit)

demirce zengin lateritik topraklarda doğada bol miktarda bulunur ve nispeten ucuzdur (Aredes vd., 2013). Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarından oluşan materyaller doğada manyetik özellikte bulunmaktadır ve literatür verilerine göre on altı adet demir oksit türü mevcuttur (Siddiqui ve Chaudhry, 2017). En iyi bilinen demir oksit türevleri arasında; ferrik oksit (Fe_2O_3), manyetit (Fe_3O_4), maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$), hematit ($\alpha-Fe_2O_3$), ferrihidrit ($Fe_2O_3 \cdot 0,5H_2O$), hidratlı demir (III) oksit ($Fe(O)OH$), götit ($\alpha-FeOOH$), akagenit ($\beta-FeOOH$), lepidokrosit ($\gamma-FeOOH$), feroksit ($\delta-FeOOH$) ve limonit ($FeO(OH) \cdot nH_2O$) yer almaktadır (Cornell ve Schwertmann, 2003). Manyetit, hematit, maghemit, hidratlı demir (III) oksit, götit ve ferrihidrit; sulardan As(III) ve As(V) gideriminde kullanılan başlıca demir oksit türevleridir (Fendorf vd., 1997; Johnston vd., 2016; Sherman ve Randall, 2003). Bunun yanında; işlem görmüş/harcanmış demir parçacıkları sonrasında kullanılmak üzere manyetik olarak toplanabilmektedir ve böylece kirletici yüklü adsorbanın geri dönüşümü sağlanmaktadır.

Geçmişte yapılan çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda, demir oksit-hidroksit tozları çözeltiden arsenik adsorpsiyonu için en etkili sorbentlerden biridir (Tuna vd., 2013); ve demir partikülleri üzerinde As sorpsiyonu gerçekleşmektedir (Aredes vd., 2013; Velickovic vd., 2012). Demir oksitin; inorganik arsenik parçalarına karşı yüksek affiniteye sahip olması ve adsorpsiyon prosesinde seçiciliği olması sebebiyle mükemmel bir adsorban olduğu kanıtlanmıştır (Deliyanni vd., 2003; Pierce ve Moore, 1982; Grossl vd., 1997). Geniş yüzey alanına sahip daha küçük partiküller, kirleticilerin daha geniş alanda bağlanmasını sağlayarak giderim etkinliğini önemli derecede artırmaktadırlar; bununla birlikte bu partiküller sulu fazdan kolayca ayrılamazlar (Siddiqui ve Chaudhry, 2017). Van der Waals kuvvetlerinden yükselen yüzey enerjilerinden dolayı, $\gamma-Fe_2O_3$ nanopartikülleri çözeltide kümeler oluşturma eğilimindedir. Bu durum, adsorpsiyon kalitesini ve yüzey alanını önemli ölçüde azaltmakta ve maliyeti artırmaktadır. Metal oksitlerin ve özellikle demir oksitlerin çoğu ince yapılı tozlardır; bu nedenle etkili bir şekilde ayrılması gerekmektedir (Siddiqui ve Chaudhry, 2017). Böylece, yüzey alanını ve hidrolik iletkenliği artırmak için, demir oksit malzemelerin katı bir destek üzerine kaplama çalışmaları yapılmıştır (Chaudhry vd., 2017). Kum, doğal kayalar ve seramikler gibi uygun maliyetli, gözenekli ve kolayca temin edilebilen malzemeler kaplama için destekleyici yüzey olarak kullanılabilir (Chaudhry vd., 2016; Khan vd., 2013; Mahler ve Persson, 2013; Maji vd., 2011).

Bileşenlerden tek başına sağlanamayan özellikleri elde etmek amacıyla, biyoçar / $\gamma-Fe_2O_3$ kompoziti oluşturulabilmektedir (Zhang vd., 2013). Wang vd., (2015b)

alışmasına göre, Fe-Mn biyoçar kompozitinin As(V) sorpsiyon özelliği (3,44 g/kg) saf biyoçarın sorpsiyonundan (0,2 g/kg) daha iyidir. Demir yüklü biyoçar elde etmek için için, demir tuzu solüsyonu emdirilmiş biyokütlenin pirolizi tek aşamalı bir proses olarak popüler bir metot haline gelmiştir (Duan vd., 2017).

Biyoçar üzerinde, oksijen içeren fonksiyonel gruplar (karboksilat (-COOH), karbonil (-COH) ve hidroksil (-OH) gibi) oka bulunmaktadır (Yuan vd., 2011). Biyoçar normal şartlarda, oksijen içeren fonksiyonel grupların ayrılması ile yüzeyinde net olarak negatif yük taşımaktadır (Inyang vd., 2010); bu sebeple, giderim işlemi için düşük maliyetli adsorbanlar olarak kullanılabilir (Cao vd., 2009).

Biyosorbentlerin sorpsiyon kapasitesi temel olarak biyokütlenin özelliklerine, yüzey alanını, gözenekliliği, fonksiyonel grupların oluşumunu artıran işlem parametrelerine bağlıdır. Örneğin, biyoçarın yüzey alanı piroliz sıcaklığının artışı ile artmaktadır; ancak yüksek sıcaklıklar fonksiyonel grupların tahribatına sebep olacağından piroliz prosesi optimize edilmelidir (Li vd., 2017).

Pb, Cu, Zn, Cd, Cr, Hg gibi farklı ağır metallerin biyoçar üzerinde adsorpsiyonu ile ilgili geniş bir literatür çalışması yapılmıştır (Mohan vd., 2007; Regmi vd., 2012; Pelleria vd., 2012; Tong vd., 2011). Fakat, sulu ortamdan As giderimi üzerinde yeterli çalışma bulunmamaktadır. Son alışmalar, yüzeyde etkili fonksiyonel gruplar olması dolayısıyla biyoçarın kirletici sorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu doğrulamıştır (Baig vd., 2014).

2.6. Literatür Taraması

Namgay vd. (2010) yaptıkları çalışmada; odun biyoçarının toprağa eklendiğinde, toprakta bulunan As, Cd, Cu, Pb ve Zn elementlerinin mısır bitkisine etkisini incelemişlerdir. Odun biyoçarı, 550 C’de yapılan piroliz ile elde edilmiştir. Üretilen biyoçar toprağa uygulandığında; mısır filizlerindeki As, Cd ve Cu konsantrasyonlarında azalma gözlenirken Pb ve Zn konsantrasyonlarında tutarsızlık oluşmuştur.

Zhang ve Gao (2013); 600 C’de, azot ortamında, yavaş piroliz yoluyla AlCl₃ ile muamele edilmiş kavak biyokütlesinden biyoçar temelli bir kompozit üretmişlerdir. Üretilen biyoçar/AlOOH nanokompoziti ile, çözeltiden arsenik, metilen mavisi ve fosfat sorpsiyonu özelliklerini belirlemek için sorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorpsiyon izotermi ve kinetiği verilerine göre; kompozit ile, çözeltiden etkili bir giderim sağlanmıştır. Arsenik, metilen mavisi ve fosfat için Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla; 17,41 mg/g, 85 mg/g ve 135 mg/g’dır.

Samsuri vd. (2013) meyve atığı biyoçarı (EFBB) ve pirinç kabuğu biyoçarı (RHB) ile As(V) adsorpsiyonu üzerinde çalışarak Fe(III) ile kaplama yapmışlardır. Adsorpsiyonun Langmuir Adsorpsiyon Modeli ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. As(V) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi; EFBB için 5,5 mg/g, RHB için 7,1 mg/g değerindedir. Fe(III) ile kaplama adsorpsiyon kapasitesi değerlerini artırmaktadır. Fe(III) kaplı EFBB (FC-EFBB) ve Fe(III) kaplı RHB (FC-RHB) için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 15,2 mg/g ve 16,0 mg/g dır. EFBB yüzey alanı 1,890 m²/g, RHB yüzey alanından 25,161 m²/g çok daha düşük olmasına rağmen, As adsorpsiyon kapasiteleri kıyaslandığında birbirlerine yakın değerdedir. Tüm sorbentler için çözeltinin pH değerinin 6'ya kadar artışı ile adsorbe edilen As(V) miktarı artmış, pH 7 sonrası azalmıştır.

Zhang vd. (2013) FeCl₃ ile muamele edilmiş kavak biyokütlesinin 600 °C'de, azot ortamında, 1 saat termal pirolizi yoluyla manyetik biyoçar üretmişlerdir. Biyoçar/ γ -Fe₂O₃ kompoziti, 69,2 emu/g doymuş manyetiklik ile mükemmel bir ferromanyetik özellik göstermiştir. Sorpsiyon deneylerine göre, kompozit sulu fazdan arsenik giderimi için güçlü bir sorpsiyon özelliği göstermektedir. Mükemmel ferromanyetik özelliğinden dolayı, arsenik yüklü biyoçar/ γ -Fe₂O₃ kompoziti; sorpsiyon deneyleri sonucu, bir miktans ile çözeltiden kolayca ayrılabilir. As(V) için; biyoçar / γ -Fe₂O₃ kompozitinin Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi 3,147 mg/g'dır.

Agrafioti vd. (2014a); pirinç kabuğundan, evsel atıklardan ve kanalizasyon atıklarından üretilen biyoçarların As(V), Cr(III) ve Cr(VI) sorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. Sorpsiyon prosesleri sözde ikinci derece model ve Freundlich İzotermi ile tanımlanmıştır. Pirinç kabuğu, kanalizasyon atığı ve evsel atık biyoçarları yüzey alanları sırasıyla; 155 m²/g, 51 m²/g, 5 m²/g'dır. As(V)'in maksimum giderimi sırasıyla; pirinç kabuğu için % 25, kanalizasyon atığı için % 53, evsel atık için % 55 oranındadır.

Agrafioti vd. (2014b) yaptıkları çalışmada; pirinç kabuğundan (RH) ve evsel atıklardan (SW) 300 °C'de yapılan piroliz ile Ca ve Fe ile modifiye biyoçarlar üreterek çözeltiden As(V) ve Cr(VI) giderimini incelemişlerdir. Modifiye biyoçarlar % 95'ten daha büyük oranlarda bir As(V) giderim göstermiştir; Cr(VI) giderimi ise yeterince yüksek değerlere ulaşamamıştır. Adsorpsiyon izotermi Freundlich İzotermi ile ifade edilmektedir.

Baig vd. (2014); 550 °C'de, 2-4 saat piroliz ile, Fe³⁺/Fe²⁺ kullanarak kimyasal birlikte çöktürme yöntemi ile Kans çimeni samanından biyoçar sentezlemişlerdir. Fe₃O₄ yüklemesi ile üretilen manyetik biyoçarlarda daha yüksek As(III, V) adsorpsiyon etkinliği

elde edilmiştir. manyetik biyoçarın doymuş manyetik değeri 45,7 emu/g'dır. As(III) ve As(V) adsorpsiyon denge verileri Langmuir Modeli ile uyumludur; sırasıyla adsorpsiyon kapasiteleri 2 mg/g ve 3,1 mg/g'dır. En yüksek desorpsiyon NaOH ile pH 13,5 değerinde elde edilmiştir.

Wang vd. (2015a); biyoçarın arsenik (As) ve kurşun (Pb) sorpsiyon özelliğini geliştirmek için iki farklı modifikasyon metodu üzerinde çalışmışlardır. Birinci metot: Mn oksit ile modifiye edilmiş çam biyokütlesinin 600 °C'de, 1 saat pirolizi ile biyoçar elde etme (MPB); ikinci metot: birnessite (Mn^{4+} , Mn^{8+}) ile modifiye edilmiş çam biyokütlesinden elde edilen birnessite-biyoçar kompoziti (BPB). TGA analizine göre MBP'nin termal kararlılığı BPB'den daha düşüktür. Sorpsiyon mekanizmaları Langmuir ve Freundlich olmak üzere her iki mekanizma ile de açıklanabilmektedir. Saf biyoçara göre; Langmuir maksimum As(V) sorpsiyon kapasitesi MPB'de 3 kat, BPB'de ise 4,7 kat daha yüksektir. Saf biyoçara göre; Langmuir maksimum Pb(II) sorpsiyon kapasitesi ise MPB'de 2,1 kat, BPB'de ise 20 kat daha yüksektir.

Wang vd. (2015c); doğal hematit ve çam ağacı biyokütlesinden, demir oksit ile modifiye edilmiş biyoçar hazırlamışlardır. Çam ağacı biyoçarı (PB) yüzey alanı 209,6 m²/g iken, hematit ile modifiye edilmiş çam ağacı biyoçarı (HPB) yüzey alanı 193,1 m²/g'dır. Adsorpsiyon izotermi Langmuir Modeli ile uyumludur; maksimum As(V) adsorpsiyon kapasitesi PB için 0,265 mg/kg iken, HPB için 0,429 mg/kg'dır. PB'ye kıyasla HPB; güçlü manyetik özelliklerinin yanı sıra, karbon yüzeyindeki γ -Fe₂O₃ partiküllerinin sorpsiyon bölgelerinde elektrostatik olarak çekici görev yapması dolayısıyla sulu ortamdan As giderimi için çok yüksek bir kabiliyete sahiptir.

Wang vd. (2015d); üç farklı piroliz sıcaklığında (300, 450, 600 °C) dört farklı biyokütleden (loblolly çam ağacı (PB), Hamlin citrus odunu (CT), dallı darı (SW), alfalfa (AF)) elde edilen biyoçarların, çözeltiden As ve Pb sorpsiyonunu kıyaslamışlardır. Çözeltiden Pb sorpsiyonunda piroliz sıcaklığının etkisinin az olduğu görülmüştür. Elektrostatik ilgi; biyoçar üzerinde As(V) ve Pb(II) sorpsiyonu kontrolünde önemli bir rol oynamaktadır. CT'ye göre PB'de daha yüksek As(V) sorpsiyonu gerçekleşmiştir ve 450 °C'deki AF'nin As(V) sorpsiyonu için en etkili biyoçar olduğu gözlenmiştir. Tüm biyoçarlar 0,11 - 0,28 mg/g arasında As(V) sorpsiyon özelliği göstermiştir.

Vinh vd. (2015) çalışmalarında; 500 °C'de, 1 saat yapılan piroliz sonucu elde ettikleri çam kozalağı (PC) biyoçarı ve Zn ile modifiye edilmiş çam kozalağı biyoçarı kullanarak, çözeltiden As(III) giderim etkisini değerlendirmişlerdir. Langmuir İzoterm modeli ile uyumlu olan verilere göre, saf biyoçar ve modifiye biyoçar için maksimum

As(III) adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla; 0,0057 ve 0,007 mg/g'dır. PC biyoçarı ve Zn ile modifiye edilmiş PC biyoçarının BET yüzey alanları sırasıyla; 6,6 ve 11,54 m²/g'dır. DTG eğrilerine göre organik maddenin bozunması 250-550 °C arasında gerçekleşmiştir; ilk ağırlık kaybı olan 330 °C'de hemiselüloz ve selüloz bozunması olurken, maksimum ağırlık kaybının yaşandığı 480 °C'de lignin bozunmuştur.

Zhang vd. (2015); kanalizasyon türevi biyoçarın (SDBC) As(III) sorpsiyon davranışını incelemişlerdir. 400 °C'de, 2 saat piroliz sonucu üretilen biyoçarın Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 5,87 mg/g; BET yüzey alanı 14,1 m²/g'dır.

Hu vd. (2015); yeni bir metot ile, Kuzey Amerika cevizi biyoçarı üzerinde demir tuzunun hidrolizi ile demir emdirilmiş biyoçar elde etmişler ve düşük maliyetli As sorbenti olarak bu biyoçarı incelemişlerdir. Demir emdirme işlemi biyoçarın yüzey alanını azaltmasına karşın; saf biyoçara kıyasla demir ile muamele edilmiş biyoçar çok daha iyi As sorpsiyon özelliği göstermektedir. Demir emdirilmiş biyoçarın Langmuir maksimum As(V) sorpsiyon kapasitesi 2,16 mg/g iken saf biyoçarın As sorpsiyon kapasitesi yok denecek kadar azdır. Fe-emdirilmiş biyoçarın As sorpsiyonu başlıca kemisorpsiyon mekanizması ile kontrol edilmektedir. Tutulan arseniğin % 85 oranında rejenerasyonu sağlanmıştır.

Zhang vd. (2016); su sümbülünün Fe²⁺ / Fe³⁺ ile birlikte kimyasal çöktürülmesiyle ve ardından 250-450 °C'de yavaş piroliz edilmesi ile manyetik biyoçar hazırlamışlardır. Langmuir - Freundlich Modeli'ne dayanarak en yüksek As(V) sorpsiyon kapasitesi 7,4 mg/g olarak bulunmuştur. FTIR ve XPS analizlerine göre; As(V) sorpsiyonundan, ligand değişimi ve hidrojen bağları sorumludur. 450 °C'de % 79'a kadar, 250 °C'de ise % 95'e kadar As(V) giderimi sağlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmada % 50,8-65,5 oranında As(V) rejenerasyonu üçüncü ve dördüncü dönüşümlerde elde edilmiştir.

Wang vd. (2016) Ni/Mn oksit ile ve Ni/Mn-LDH ile modifiye edilmiş çam ağacı biyokütlesinin 600 °C'de, 1 saat pirolizi ile iki biyoçar sentezlemişlerdir. BET yüzey alanı; Ni/Mn-LDH modifiyeli biyoçar (NMMB) için 282,8 m²/g, MnO/NiO-biyoçar kompoziti (NMMF) için 125 m²/g'dır. İzoterm verisi Langmuir ve Freundlich izotermi ile uyumludur, ancak Langmuir izotermi daha iyi tanımlamaktadır; sorpsiyon deneylerine göre maksimum As(V) sorpsiyon kapasitesi; NMMB için 6,52 mg/g, NMMF için 0,549 mg/g'dır. As(V) yüklü sorbentten üç dönüşüm sonrası % 98 oranında geri dönüşüm sağlanmıştır.

Zhou vd. (2017b); kestane kabuğu ve manyetik jelatin karışımını 450 °C'de, 2 saat piroliz ederek biyoçar üretmişlerdir. Jelatin ve Fe³⁺ biyoçar yüzeyine yüklenmiştir.

Modifiye biyoçarın doymuş manyetik değeri 42 emu/g'dır; bu durum yüzeyde fazla miktarda Fe_3O_4 yüklendiğini göstermektedir. İzoterm verilerini Langmuir Modeli iyi bir şekilde açıklamaktadır. Saf biyoçarın sorpsiyon kapasitesi 17,5 mg/g iken, pH 3-4 aralığında modifiye biyoçarın maksimum As(V) sorpsiyon kapasitesi 45,8 mg/g'dır. Elde edilen manyetik biyoçar kullanımı sonrasında bir mıknatıs yardımıyla solüsyondan kolayca ayrılabilir.

Duan vd. (2017) yaptıkları çalışmada; ceviz kabuğu atığının FeCl_3 ile emdirilmesi sonucu, 800 W mikrodalga gücünde, 20 dakika azot atmosferinde pirolizi ile üretilen demir yüklü biyoçar (ILB) ve arsenik giderimindeki etkinliğini incelemişlerdir. ILB'nin BET yüzey alanı 418 m^2/g , toplam gözenek hacmi ise 0,35 mL/g 'dır. Modifiye edilmemiş biyoçarın yüzey alanı 100 m^2/g 'dan daha çok değildir. Langmuir İzotermi tek tabakalı demir ile As(V) adsorpsiyon kapasitesi 25 °C'de 1,91 mg/g olarak ölçülmüştür. Hazırlama aşamasının kolay oluşu göz önünde bulundurulduğunda ILB, arsenik gideriminde düşük maliyetli etkili bir adsorbenttir.

Lin vd. (2017) çalışmalarında; sulu ortamdan As(V) giderimi için maliyetli bir metot geliştirmeyi amaçlamışlardır. Fe-Mn ile modifiye edilmiş biyoçar 620 °C'de, 1 saat azot atmosferinde piroliz yoluyla üretilmiştir. Langmuir maksimum As sorpsiyon kapasitesi; saf biyoçarda 2,89 mg/g, modifiye edilmiş biyoçarda 8,25 g/kg değerindedir. Saf biyoçar ve modifiye biyoçar için yüzey alanları sırasıyla, 60,9 m^2/g ve 208,6 m^2/g 'dır. XPS spektrumlarında görüleceği üzere; adsorbe edilen arsenik % 60,1 As(V) ve % 39,9 As(III) şeklindedir.

Cho vd. (2017); kullanılmış kahve tortusunun (SCG) N_2 ve CO_2 destekli pirolizi ile manyetik biyoçar hazırlayarak bu biyoçarın As(V) adsorpsiyonunda kullanımını ve FeCl_3 ile muamele edilmiş SCG'nin etkisini incelemişlerdir. CO_2 atmosferinde yapılan piroliz ürününün (Fe-biyoçar- CO_2) yüzey alanı N_2 koşullarında yapılan pirolize göre 70 kat daha yüksek olmasına karşın; N_2 koşullarında üretilen manyetik biyoçarın (Fe-biyoçar- N_2) adsorpsiyon kapasitesi daha yüksektir. Manyetik histerezis eğrilerinde de görüldüğü üzere; Fe-biyoçar- N_2 manyetik doymuşluğu 8,08 emu/g, Fe-biyoçar- CO_2 manyetik doymuşluğu 3,89 emu/g'dır. Fe-biyoçar- CO_2 için BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 512 m^2/g , 0,249 cm^3/g ve 8,9 mg/g; Fe-biyoçar- N_2 için BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve maksimum As(V) adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 8,3 m^2/g , 0,018 cm^3/g , 13,1 mg/g'dır.

He vd. (2018) FeCl_3 ile muamele edilmiş mısır samanı biyokütlesinin 600 °C'de, 1 saat termal pirolizi ile demir emdirilmiş biyoçar (FBC) üretmişlerdir. Yapısal ve

morfolojik analiz sonuçlarına göre; büyük miktardaki demir oksit parçacıkları biyoçar gözenekleri içinde sıkı sıkıya büyümüşür. Kompozit büyük yüzey alanı, çokça fonksiyonel gruplar ve yüksek termal kararlılığa sahiptir. FBC yüzey alanı 297,13 m²/g, gözenek hacmi ise 0,098 cm³/g'dır. Adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich izotermelerinin her ikisi ile uyumludur. Modifiye edilmemiş biyoçarın As(V) adsorpsiyon etkinliği 0,017 mg/g iken modifiye biyoçarın adsorpsiyon etkinliği 6,80 mg/g'dır (400 kat daha fazla). İkinci ve üçüncü dönüşümler ile biyoçara % 70'e kadar yeniden giderim etkinliği kazandırılmıştır. 67,2 emu/g doymuş manyetikliğe sahip FBC, ferromanyetik özelliği dolayısıyla bir mıknatıs yardımı ile kolayca ayrılabilir.

Bakshi vd. (2018); As(V) giderimi için magnetit ve biyokütlenin yüksek sıcaklıkta (900 °C) pirolizi ile sıfır değerlikli demir (ZVI)-biyoçar kompleksi üretilmiştir. Biyoçar olarak iki biyokütle türü kırmızı meşe (RO) ve darı (SG) kullanılmıştır. Her iki biyoçar için de adsorpsiyon, Langmuir İzoterm Modeli ile daha iyi tanımlanmaktadır. Maksimum As(V) adsorpsiyon kapasitesi: ZVI-RO için, 15,58 mg/g; ZVI-SG için, 7,92 mg/g değerindedir. As(V) gideriminde pH 7-7,5 aralığında çalışılmıştır.

Verma ve Singh (2019); Tectona ve Lagerstroemia yapraklarından 800 °C'de, 1 saat, muffle fırında yeni biyoçarlar (TB ve LB) sentezlemiştir. Biyoçar veriminin LB'de % 27,24 TB'de % 20,23 olduğu gözlenmiştir. Deneysel verilere göre; As(V) için TB ve LB Langmuir izotermi ile uyumludur. As(V) adsorpsiyon kapasitesi; TB için 1,25 mg/g, LB için 0,71 mg/g'dır. Sentezlenen biyoçarların BET yüzey alanları LB ve TB için sırasıyla, 6,18 m²/g ve 34,55 m²/g'dır; bu durum TB'nin mikro gözenekli yapıda LB'nin ise mikro-mezo gözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. En yüksek As(V) giderim yüzdesi; TB için pH 6'da, LB için pH 8'de elde edilmiştir.

2.7. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Türkiye; tarımsal, hayvansal ve kentsel atıklardan elde edilen 8,6 MTEP gibi yüksek bir biyokütle potansiyeline sahiptir. Türkiye'deki hayvansal gübrenin yıllık enerji potansiyeli yaklaşık 1,3 MTEP'dür (Kaygusuz ve Sekerci, 2016). Son yıllarda bu organik atıkların değerlendirilmesi, artan enerji ihtiyaçlarını karşılamak, ithal enerjiye bağımlılığı azaltmak, iklim değişikliğine karşı yenilenebilir kaynakların kullanımını artırmak, atık yönetimi sağlamak ve sürdürülebilir kalkınmayı desteklemek için gerekli hale gelmiştir. Tarımsal ve hayvansal atıklar genellikle yerel yakıt olarak kullanılmakta veya arazilere bırakılarak bertaraf edilmektedir.

Sürdürülebilir temiz teknolojiler ile bu atıkların faydalı enerjiye ve katma değeri yüksek yeşil kimyasallara dönüşümü atık hacminin azaltılması, çevre ve insan sağlığının korunması ve küresel iklim değişikliğinin önüne geçilmesi açısından çoklu fayda içermektedir.

Bu tez çalışmasının amacı çevre ve insan sağlığı açısından ciddi tehdit oluşturan hayvansal atıklara yeşil kimyasallara dönüştürme yoluyla değer kazandırılmasıdır. Bu çalışmada ülkemizde gübre ve yakıt olarak kullanımı dışında herhangi bir ekonomik fayda sağlamayan hayvansal atıkların (sığır gübresi, tavuk gübresi, koyun gübresi) çevre dostu ve sürdürülebilir bir termo-kimyasal çevrim teknolojisi olan piroliz yöntemi kullanılarak katma değeri yüksek yeşil kimyasallara bir başka deyişle, biyosorbentlere (biyoçar/manyetik biyoçar) dönüştürülmesi ve sulu çözeltide arsenat adsorpsiyon performansının araştırılmasını hedeflenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

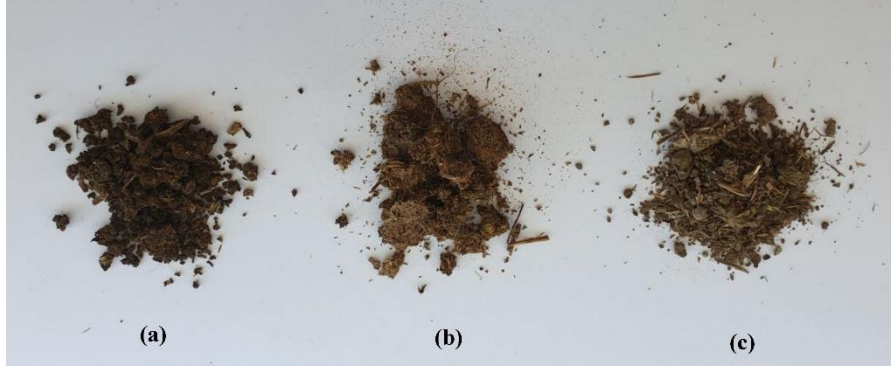
Bu çalışmada hayvansal atıklardan sığır gübresi (M1), tavuk gübresi (M2) ve koyun gübresiden (M3) piroliz yöntemi ile elde edilen biyoçar ve manyetik biyoçarların sulardan arsenat (As(V)) gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. ASTM D 4646-03 (Standard test method for 24 h batch-type measurement of contaminant sorption by soils and sediments) metodu kullanılarak yürütülen kesikli adsorpsiyon deneyleri ile sentetik sulu çözeltiden As(V) gideriminde; başlangıç çözelti konsantrasyonu, pH, sıcaklık, karıştırma hızı, adsorban dozu ve temas süresi gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonrasında izoterm ve kinetik modelleme çalışmaları yürütülmüştür. Kesikli adsorpsiyonda kullanılan biyoçar/manyetik biyoçar adsorbentlerin yeniden kullanılabilirliği desorpsiyon ve yeniden kullanılabilirlik deneyleri ile incelenmiştir.

3.1. Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışmasında kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup deiyonize su (18.2 MΩ) içinde çözülerek kullanılmıştır. Manyetik biyokütle eldesi için $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97 %, Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Arsenik giderimi çalışmalarında, 50-100-500-1000-2000 mg/L'lik As(V) stok çözeltileri $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (98 %, Sigma Aldrich) tuzunun deiyonize su içinde çözünmesiyle hazırlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında çözeltilerin pH ayarlamaları 0,1 M hidroklorik asit (HCl) ve 0,1 M sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileriyle yapılmıştır.

3.2. Hammaddeler

Tez çalışması kapsamında kullanılan hayvansal atıklar (sığır gübresi (M1), tavuk gübresi (M2) ve koyun gübresi (M3)) Burdur İli, Ağlasun İlçesi, Yeşilbaş Köyü'nde bulunan yerel bir çiftlikten temin edilmiştir. Hammadde görselleri Şekil 3.1'de verilmektedir. Kuru halde temin edilen hammaddeler, piroliz deneyleri öncesinde öğütülerek 0.5-1 mm boyutuna indirgenmiştir.



Şekil 3.1. Hammaddeler; (a) M1, (b) M2, (c) M3

Manyetik biyokütle eldesi için, 30 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın (Sigma Aldrich) 70 mL deiyonize suda karıştırılarak çözünmüş, üzerine 10 g biyokütle numunesi eklenerek ultrasonik banyoda 2 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak kütlece % 40 oranında demir içeren biyokütle elde edilmiştir. Çözelti daha sonra vakum pompası filtrasyon düzeneğinde Whatman No.42 filtre kâğıdı kullanılarak süzölmüştür. Süzölen manyetik biyokütle, deiyonize su ile yıkanarak 2 saat süresince 80 °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Üç farklı biyokütle örneği için manyetik biyoküteller hazırlanmıştır.

3.3. Biyokütle Karakterizasyonu

Biyoçar eldesi öncesinde biyokütlenin; yapısal bileşenleri ve termal kararlılığının belirlenmesi için biyokütellerin kısmi analizleri ve ısı değeri ölçümleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (AKÜ-TUAM), kısa analizleri ise Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Merkezi Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Biyokütle örneklerinin termal bozunması termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda analiz edilmiştir.

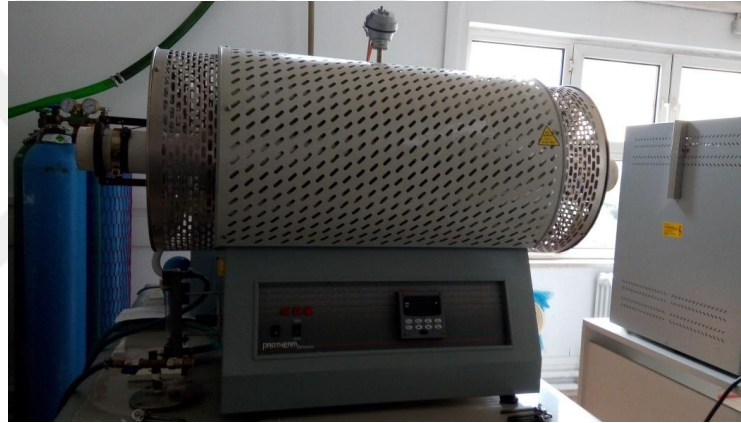
Numunelerin nem oranı (ASTM D3173), uçucu madde (ASTM D3175) ve kül oranları (ASTM D3174) belirlenmiştir. Biyokütellerin kalori değeri İKA WERKE marka kalorimetre ile ölçölmüştür. Biyokütellerin içerdığı majör elementler (C, H, S, N) LECO CHNS-932 elementel analiz cihazı ile belirlenmiş, oksijen (O) miktarı ise farktan hesaplanmıştır. Oksijen oranı, kuru biyoçarın ham hali ve C, H, N, S ve diğeri uçucu olmayan elementlerin toplamı arasındaki ağırlık farkı ile belirlenmektedir (Wang vd., 2015c); ve aşağıdaki Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmaktadır (Novak vd., 2009).

$$\text{O (\%)} = 100 - (\text{C} + \text{H} + \text{N} + \text{S} + \text{kül}) \% \quad (3.1)$$

Biyoçar örneklerinin termal bozunması termogravimetrik analiz (TGA) cihazı (Seiko SII TG/DTA 7200, Hitachi Corp., Japan) ile oda sıcaklığından 1000 °C'ye ısıtılarak incelenmiştir. Analizler, 10 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

3.4. Piroliz Yöntemi İle Biyoçar/Manyetik Biyoçar Üretimi

Sığır, tavuk ve koyun gübresi biyoçarları (sırasıyla; MB1, MB2, MB3); Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan tüp fırında (Proterm PTF16/75/450) 450 °C sıcaklıkta, 100 mL/dk azot gazı akışı altında, 10 °C/dk ısıtma hızı ve 2 saatlik bekleme süresi sonucu elde edilmiştir. Piroliz işleminin gerçekleştirildiği tüp fırın, Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Piroliz işleminden sonra numuneler kapalı numune kaplarında saklanmıştır.



Şekil 3.2. Tüp Fırın (Proterm PTF16/75/450)

Manyetik biyoçar üretimi için; ön işlem görmüş gübreler (manyetik sığır gübresi-MM1, manyetik tavuk gübresi-MM2, manyetik koyun gübresi-MM3) tüp fırında, aynı koşullarda (azot ortamında, 450 °C sıcaklıkta, 10 °C/dk ısıtma hızında 2 saat süresince) piroliz edilmiş, kullanım öncesi desikatörde bekletilmiş ve kapalı kaplarda saklanmıştır. Biyoçarının manyetik özelliği mıknatıs tarafından çekilebilmesi ve sıvıdan mıknatıs yardımı ile ayrıştırılabilmesi gibi özellikleri ile ortaya konmuştur. Şekil 3.3'te sığır gübresinden elde edilen biyoçarın manyetik özelliği mıknatıs deneyi ile gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Sığır gübresinden üretilen manyetik biyoçar

Hayvansal atıkların biyoçar/manyetik biyoçar üretim verimi aşağıdaki Eşitlik 3.2 ile hesaplanmıştır:

$$\text{Biyoçar üretim verimi, \%} = \frac{m_{\text{biyoçar}}}{m_{\text{biyokütle}}} \times 100 \quad (3.2)$$

Denklikte, $m_{\text{biyoçar}}$ piroliz sonrasında elde edilen katı madde miktarını (g), $m_{\text{biyokütle}}$ ise pirolize giren biyokütle numune miktarını (g) ifade etmektedir.

3.5. Biyoçar/Manyetik Biyoçar Karakterizasyonu

Biyoçarın fizikokimyasal özellikleri ağır metal sorpsiyon kapasitesinin hesaplanmasında büyük bir etkiye sahiptir. Bu nedenle; adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrasında yüzey alanı, gözeneklilik, yüzey morfolojisi, fonksiyonel gruplar gibi özelliklerin karakterize edilmesi gereklidir.

3.5.1. Elementel analiz

Biyoçarların majör elementleri (C, H, S, N) ODTÜ Merkezi Laboratuvar'ında LECO CHNS-932 elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir; oksijen (O) oranı ise denklik (1) kullanılarak hesaplanmıştır.

3.5.2. X-Işını difraksiyonu (XRD) analizi

Manyetik katı sorbentlerin kristal yapısı analizi Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku Miniflex X-Işını Kırınım cihazı yaptırılmıştır.

3.5.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi

Biyoçar ve manyetik biyoçarların yüzey alanı; ODTÜ Merkezi Laboratuvar’ında 77 K’de, Autosorb-6B Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analizörü (Quantrachome, Instruments, USA) kullanılarak, azot adsorpsiyon izotermi ile analiz edilmiştir. Örnekler; N₂ adsorpsiyonu öncesi, 9 saat süresince 100 C’de degaz işlemine tabi tutulmuştur. Çok-noktalı Brunauer-Emmett-Teller (BET) Metodu ile toplam yüzey alanı hesaplanmıştır.

3.5.4. Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımı spektrometresi (SEM-EDX/EDS analizi

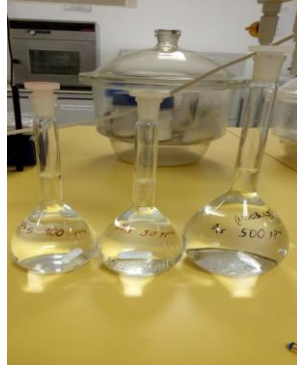
Üretilen biyoçarların As(V) adsorpsiyonu öncesi ve sonrası yüzey morfolojisi Ankara Üniversitesin’de Taramalı Elektron Miskoskobu (QUANTA 400F Field Emission SEM) ile incelenmiştir. Sorpsiyon ncesi ve sonrası biyosorbent yüzeyindeki elektron dağılımı ve elementel kompozisyonu Enerji Dağılımlı X-ray Spektrometresi (EDX/EDS) kullanılarak analiz edilmiştir.

3.5.5. Fourier dönüşümlü kızltesi spektroskopisi (FTIR) analizi

FTIR analizleri biyoçar ve manyetik biyoçarın yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla rnekler Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı’nda Bruker Tensor 27 FTIR-ATR cihazıyla 400-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında analiz edilmiştir.

3.6. Adsorption Deneyleri

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan stok As(V) zlteleri, 50, 100, 500, 1000, 2000 mg/L, uygun miktarda Na₂HAsO₄.7H₂O’nun deiyonize suda znmesi ile hazırlanmıştır (şekil 3.4). zlti pH değerleri Mettler Toledo pH metre kullanılarak 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH zlteleri ile ayarlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri ASTM D4646-03 (Standard Test Method for 24 h Batch Type Measurement of Contaminant Sorption by soils and Sediments) kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanılarak yrtlmştir.



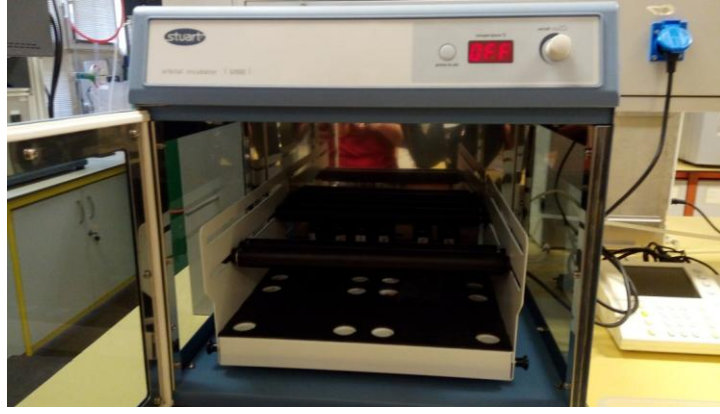
Şekil 3.4. Stok As(V) çözelti örnekleri

3.6.1. ASTM D4646-03

ASTM D4646-03 (Standard Test Method for 24 h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments) metodunda toprak ve tortuların kirletici sorpsiyonu için 24 saatlik kesikli ölçüm yöntemi olarak tanımlanmıştır. Bu çalışmadaki adsorpsiyon deneyleri bu standart temel alınarak tasarlanmıştır. Bu test yöntemi, atık sulardan kirleticilerin giderilmesinde kullanılan adsorban malzemelerin kirleticilere karşı sorpsiyon affinitesini belirlemek amacıyla kullanılmaktadır.

Standart uyarınca adsorban/çözelti oranı 1:20 olarak kullanılmıştır. 0,5 g'lık numuneler halinde tartılan biyoçar örnekleri 50 mL'lik cam balon jojelere alınarak üzerine 10 mL'lik As(V) çözeltisi eklenmiştir. Şişelerin ağzı kapak ile kapatılmış ve 150 rpm hızında orbital inkübatörde (Stuart S1500) 24 saat süre ile çalkalanmıştır. Adsorpsiyon işleminin gerçekleştirildiği inkübatör, Şekil 3.5'te görülmektedir. Numuneler belirlenen süreler sonunda inkübatörden alınarak hızlıca Whatman No. 42 filtre kağıdı ile süzölmüştür.

Çözeltide kalan As(V) konsantrasyonları, Eskişehir Teknik Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (AÜBİBAM) İndüktif Eşleşmeli Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES, Perkin Elmer, OPTIMA 4300 DV) ile belirlenmiştir. Süzme işlemi sonrası elde edilen katı ve sıvı numune örnekleri, Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.5. İnkübatör (Stuart S1500)



Şekil 3.6. Süzme işlemi sonrası sıvı ve katı numune örnekleri

Biyoçar üzerinde adsorbe edilen As(V) miktarı, stok çözelti konsantrasyonu ve sulu çözeltide adsorpsiyon sonrası kalan konsantrasyonlar kullanılarak aşağıda verilen Eşitlik 3.3 ile hesaplanmıştır (Ahmad vd., 2012):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (3.3)$$

Burada; q_e dengede adsorbe edilen As(V) konsantrasyonu (mg/g), C_o ve C_e (mg/L) sırasıyla çözeltideki ilk As(V) konsantrasyonu ve adsorpsiyon sonrası dengede kalan As(V) konsantrasyonu, W (g) biyoçar miktarı ve V (L) As(V) çözelti hacmidir.

Sulu çözeltiden biyoçar ve modifiye biyoçar ile giderilen As(V) yüzdesi aşağıda verilen Eşitlik 3.4 ile hesaplanmıştır (Liu vd., 2012):

$$\% \text{ As(V) adsorpsiyon} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (3.4)$$

3.6.2. Sulu çözeltiden Arsenik(V) adsorpsiyonunu etkileyen faktörler

Bu çalışmada hayvansal atıklardan piroliz yoluyla üretilen biyoçar ve manyetik biyoçarların As(V) giderim etkinliği, başlangıç As(V) konsantrasyonu, pH, sıcaklık, karıştırma hızı, adsorban dozu ve temas süresinin fonksiyonu olarak kesikli adsorpsiyon yöntemi ile incelenmiştir.

3.6.2.1. Başlangıç As(V) konsantrasyonu

Arsenat giderimi işleminde konsantrasyon etkisini gözlemlemek amacıyla; 50, 100, 500, 1000, 2000 ppm başlangıç As(V) konsantrasyonları seçilmiştir. 0,5 g numune üzerine 10 mL As(V) çözeltisi eklenmiş, pH 7'ye ayarlanarak, oda sıcaklığında 24 saat süre ile inkübatörde sabit hızda (150 rpm) çalkalanarak adsorbant ile temas sağlanmıştır. Farklı başlangıç konsantrasyonları için adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminin tamamlanmasından sonra biyoçar adsorbant ve çözeltiler filtre kâğıdı ile ayrılmış ve çözeltilerde kalan arsenat miktarı ICP-OES ile belirlenmiştir.

3.6.2.2. pH

pH'nın arsenat giderimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla; 0,5 g tartılan biyoçar numuneleri üzerine 500 ppm As(V) stok çözeltisinden 10'ar mL eklenerek pH metre kullanılarak pH 5, 7, 9 ve 11 değerlerine ayarlanmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Numunelerin pH tayini ve ayarlaması

3.6.2.3. Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisini incelemek amacıyla; 22 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C olmak üzere dört farklı sıcaklık seçilmiştir. Deneyler sırasında; 500 ppm'lik hazırlanan As(V) stok çözeltisi kullanılmış, 0,5 g tartılan numuneler üzerine 10'ar mL

arsenat çözeltisi ilave edilerek pH 7'ye ayarlanmış, 24 saat süresince 150 rpm sabit hızında örnekler çalkalamaya bırakılmıştır. İşlem sonucu örnekler süzülerek kalan sıvıda As(V) tayini ICP-OES analizi ile gerçekleştirilmiştir.

3.6.2.4. Karıştırma hızının etkisi

Karıştırmanın etkisini incelemek amacıyla, biyoçarların As(V) adsorpsiyonu durgun koşullarda gerçekleştirilmiştir. 0,5 g biyoçar örneği üzerine, 10 mL 500 ppm'lik As(V) stok çözeltisi eklenerek pH 7'ye ayarlanmış ve 24 saat boyunca laboratuvar şartlarında karıştırma olmaksızın beklemeye bırakılmıştır. Aynı şartlarda, hazırlanan diğer örnek 150 rpm'de inkübatörde çalkalanarak 24 saat bekletilmiş ve iki numune arasında karşılaştırma yapılmıştır. MB1 numunesi için ek olarak 300 rpm'de adsorpsiyon deneyi yürütülmüştür.

3.6.2.5. Adsorban dozunun etkisi

Bu çalışmada ASTM D-4646-03 yöntemi uyarınca adsorbent dozu (katı/sıvı oranı) olarak 1:20 (0,05 g/mL) kullanılmıştır. Kullanılan dozun etkinliği MB1 numunesi ile 1:40 (0,025 g/mL) ve 1:60 (0,0167 g/mL) oranlarında adsorban dozu kullanılarak tekrar edilmiştir.

3.6.3. Adsorpsiyon kinetiği

Yapılan kinetik çalışmalarında; hazırlanan 500 ppm As(V) stok çözeltisinden 10 mL alınarak 0,5 g biyoçar üzerine eklenmiş ve pH 7'ye ayarlanarak 5-15-30-45-60-120 dakikalık sürelerde adsorpsiyon süreçleri gerçekleştirilmiştir. Numuneler; belirlenen sürelerde, 150 rpm, oda sıcaklığında inkübatörde çalkalanmıştır ve sonrasında filtre kâğıdında süzme işlemi yapılarak elde edilen filtrat, As(V) tayini için analize gönderilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği sözde birinci derece ve sözde ikinci derece model kullanılarak belirlenmiştir.

3.6.3.1. Sözde-birinci derece model

Adsorpsiyon kinetiğini açıklayan modellerden ilki sözde-birinci derece modeldir. Sözde-birinci derece model denklemi aşağıdaki gibidir (Hu vd., 2011):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3.5)$$

Burada; $q_e(\text{mg/g})$ ve $q_t(\text{mg/g})$ sırasıyla dengede ve t sürede adsorban üzerinde adsorplanan adsorbat miktarını, $k_1(1/\text{dk})$ ise birinci derece adsorpsiyon hız sabitini göstermektedir. $\text{Log}(q_e - q_t)$ 'ye karşı zaman grafiğinin çizilmesi ile elde edilecek doğru eğiminden k_1 sabiti hesaplanmaktadır.

3.6.3.2. Sözde-ikinci derece model

Sözde ikinci dereceden kinetik modelde, çalışılan adsorbat konsantrasyonu aralıklarında, adsorpsiyon prosesi hem fiziksel hem de kimyasal proses ile kontrol edilmektedir (Kuppusamy vd., 2016). Sözde ikinci dereceden kinetik model varsayımına dayalı olarak; reaksiyon hızı adsorbat yüzeyindeki aktif bölge sayısı ile orantılıdır ve adsorban ile adsorbat arasındaki kimyasal sorpsiyon hız sınırlayıcı adım olabilmektedir (Mohan vd., 2011).

Sözde İkinci derece denklem aşağıda verilmiştir (Hu vd., 2011):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.6)$$

Burada, $k_2 (\text{g/mg.dk})$ ikinci-derece adsorpsiyon hız sabitidir. t/q_t 'ye karşı zaman grafiği çizilerek doğrunun eğiminden adsorpsiyon kapasitesi $q_e(\text{mg/g})$ ve grafiğin x ekseninin kestiği noktadan başlangıç sorpsiyon hızı bulunur ve ikinci-derece adsorpsiyon hız sabiti (k_2) hesaplanabilir.

3.6.4. Adsorpsiyon izotermi

İzoterm çalışmaları, biyoçar ve manyetik biyoçarlar için 50, 100, 500, 1000, 2000 ppm'lik As(V) stok çözeltileri kullanılmıştır. 10 mL As(V) stok çözeltisi 0,5 g tartılan biyoçarlar üzerine eklenerek karışım pH 7'ye ayarlanmış; 150 rpm'de, oda sıcaklığında, 24 saat süresince inkübatörde çalkalanmıştır. Farklı As(V) başlangıç konsantrasyonlarından elde edilen ve ICP-OES analizi ile ölçülen kalan çözeltideki As(V) miktarları kullanılarak izoterm çalışması yapılmıştır. Adsorpsiyon izotermi, adsorban ile adsorbat arasındaki ilişkiyi tanımlamaktadır. Bu çalışmada adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelenmiştir.

3.6.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli, çözünen moleküller arası etkileşim olmaksızın adsorban yüzeyinde tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eder (Singh vd., 2005). Başka bir ifadeyle Langmuir İzotermi; eşit aktivasyon enerjisine sahip özdeş alanlardan oluşan, homojen yüzeyde tek tabakalı sorpsiyon varsayımına dayanmaktadır (Hu vd., 2015). Langmuir modeli aşağıdaki denklem ile ifade edilir:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3.7)$$

Bu denklikte C_e denge durumunda çözültide As(V) konsantrasyonunu (mg/g), q_e denge durumunda sorbentin adsorpladığı As(V) miktarını (mg/g), k_L (L/mg) ve q_m (mg/g) ise adsorpsiyon enerjisi ve adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Langmuir sabitlerini ifade etmektedir (Gupta vd., 2015). k_L ve q_m değerleri $1/q_e$ ve $1/C_e$ düzleminin eğim ve kesim noktalarından hesaplanmaktadır.

3.6.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli çoğunlukla heterojen enerji dağılımının olduğu yüzeylerdeki adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Başka bir ifadeyle Freundlich izotermi; heterojen yüzeydeki kemisorpsiyonu tanımlamak için kullanılmaktadır (An vd., 2011). İzoterm doğrusal denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Karthik ve Meenakshi, 2014):

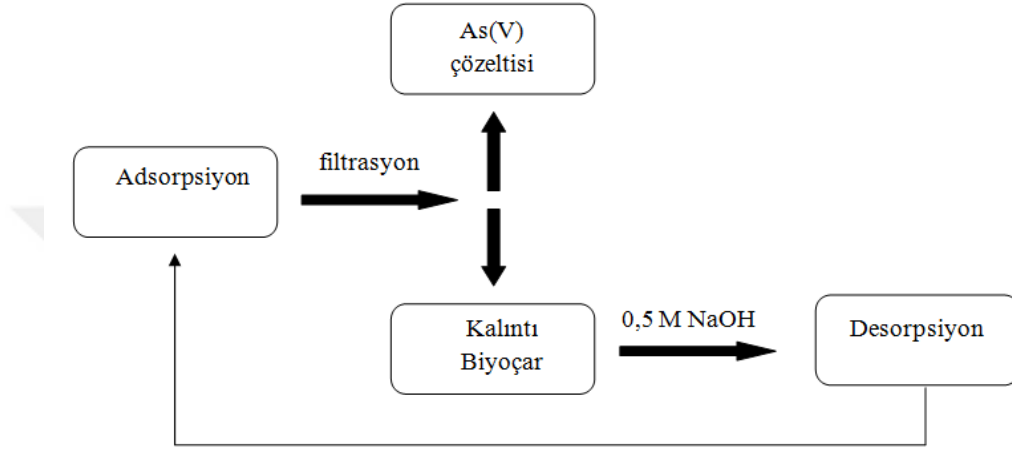
$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.8)$$

Burada n ve k_f sırasıyla adsorpsiyon yoğunluğu (kapasitesi) ve adsorpsiyon sabitidir. n ve k_f , $\log q_e$ ve $\log C_e$ düzleminin eğim ve kesim noktalarından hesaplanmaktadır.

3.6.5. Desorpsiyon ve yeniden kullanım

Biyoçarın desorpsiyonu işlemlerinde yüzeyde tutulan As(V)'in giderimi, dolayısıyla biyoçarın belirli bir verim ile yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yapısında arsenik bulunduran biyoçar desorpsiyon işlemi için; 500 ppm As(V) stok çözeltisi kullanılarak hazırlanan karışımın adsorpsiyonu sonrası, biyoçar çözeltileri

süzüldükten sonra filtre kâğıdında kalan katı kısım üzerine 10 mL, 0,5 M NaOH çözeltisi eklenmiştir. NaOH ilavesi pH değerini 13-14'e kadar çıkardığından filtre kâğıdındaki katı, deiyonize su ile pH 7 olana dek yıkanmıştır. pH 7'de, 150 rpm'de, oda sıcaklığında, 24 saat inkübatörde çalkalama işlemi sonrasında çözelti tekrar süzme işleminden geçirilmiş ve filtre kâğıdında bir miktar katı elde edilmiştir. Kalan katı üzerinde aynı işlemler üç döngü halinde desorpsiyon çalışması yapılmıştır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Biyoçar desorpsiyonu şematik diyagramı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmada sığır gübresi, tavuk gübresi ve koyun gübresinden üretilen biyoçar ve manyetik biyoçar adsorban maddelerinin sulardan arsenik giderimindeki performansı kesikli adsorpsiyon deneyleri ile incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri ASTM D-4646-03 standart test metodu uyarınca 24 saatlik temas süresi için incelenmiştir. Adsorpsiyona başlangıç As(V) konsantrasyonu, pH, sıcaklık, çalkalama hızı, adsorban madde miktarı gibi işletme parametrelerinin adsorpsiyon verimleri üzerindeki etkisi deneysel bulgulara dayanarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

4.1. Biyokütle Karakterizasyonu

4.1.1. Biyokütlelerin kimyasal analizi

Hayvansal atıkların biyoçara dönüşümü öncesi kısmi ve elementel analiz sonuçları, Çizelge 4.1’de verilmektedir. Analiz sonuçlarına göre bu çalışmada kullanılan hayvansal atıklar, yüksek uçucu madde miktarı ve düşük sabit karbon içeriklerine sahip olması bakımından biyokütlenin genel özelliklerini taşımaktadır. Koyun gübresinde (M3), sığır (M1) ve tavuk (M2) gübrelere kıyasla daha yüksek oranda kül içeriği bulunmaktadır. Tavuk gübresinin kalorifik değeri sığır ve koyun gübrelere kıyasla daha yüksek bulunmuştur.

Çizelge 4.1. Hayvansal atıkların kısmi ve elementel analizleri

	M1	M2	M3
Kısmi Analiz (Ağırlıkça %)			
Nem	5,98	11,75	19,42
Uçucu Madde	53,42	60,09	38,78
Sabit Karbon	16,34	15,59	12,88
Kül	24,26	12,57	28,92
Elementel Analiz (kuru bazda, ağırlıkça %)			
C	33,07	33,51	22,50
H	4,87	5,65	3,48
N	2,90	3,24	3,09
S	0,63	0,52	0,50
O	32,73	42,82	34,54
Kül	25,80	14,24	35,89
H/C	1,77	2,02	1,86
O/C	0,74	0,96	1,15
Kalorifik Değer			
LHV, MJ/kg	13,55	15,69	7,54
HHV, MJ/kg	14,86	17,13	9,16

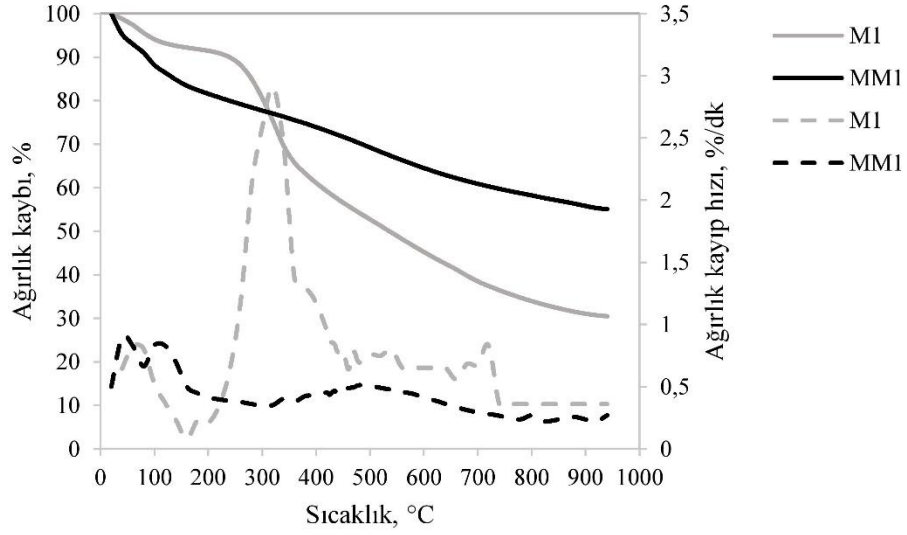
Biyokütlenin karbondioksit nötr yapısı ve düşük azot ve kükürt içeriği, biyokütleden yakma teknolojisi ile enerji eldesinde atmosfere düşük sera gazlarının salınımı oluşturması açısından çevresel önem arz etmektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre söz konusu hayvansal atıkların fosil yakıtlara kıyasla oldukça düşük kükürt içerisine sahiptir. Ancak hayvansal atıkların azot oranı diğer organik atıklara kıyasla daha yüksektir. Hayvansal atıklar sürdürülebilir teknolojiler ile değerlendirilmediği ve toprak üzerinde depolandığı takdirde nitrifikasyon ve dinitrifikasyon reaksiyonları sonucu (Hayatsu vd., 2008; Zhou vd., 2017a) karbondioksit gazından 298 kat daha güçlü sera gazı etkisi içeren ve stratosferik ozon tabakasında hasara sebep olan azot protoksit (N_2O) gazı salınımına sebep olacaktır (IPCC 2007; IPCC 2013). Bu sebeple hayvansal atık yönetiminde, piroliz yöntemi ile atıkların enerjiye ve katma değeri yüksek adsorbanlara dönüşümü çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır.

4.1.2. Biyokütlelerin termogravimetrik analizi

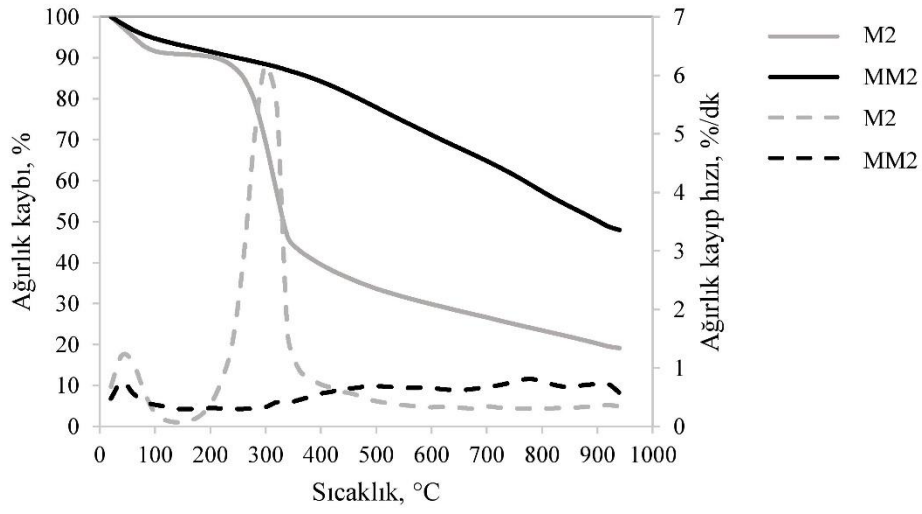
Termogravimetrik analiz (TGA), piroliz sürecini incelemek için yaygın kullanılan yaklaşım olup piroliz kinetiği çalışmaları için de en etkili metotlardan birisidir (Damartzis vd., 2011, Yuan vd., 2017). Termogravimetrik analiz, sıcaklığın belli bir hızda artırıldığı bir ortamda numune ağırlığındaki değişimin ölçüldüğü bir yöntemdir. TG eğrileri termal bozunması sırasında sıcaklık değişimine karşı kütle kaybını tanımlarken, DTG eğrileri TG eğrilerinin ağırlık kayıp oranlarına karşılık gelmektedir ve elde edilen TG-DTG eğrileri piroliz davranışını ve sıcaklık karakteristiğini (ilk ayrışma sıcaklığı, pik sıcaklık, son sıcaklık, maksimum reaktivite değeri) belirlemek için kullanılmaktadır (Akyürek, 2019).

Bu çalışmada, ham ve manyetik biyokütlelerin TGA-DTG eğrilerinin incelenmesi yoluyla, sıcaklık artışı ile termal bozunma aşamaları irdelenmiştir. TGA deneyleri yavaş piroliz koşullarında, numunelerin 100 mL/dk azot akışı altında oda sıcaklığından 1000 °C'ye 10 °C/dk ısıtma hızında ısıtılarak 2 saat boyunca bekletilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Sığır, tavuk ve koyun gübrelerinin ve manyetik gübrelerin TG-DTG grafikleri sırasıyla, Şekil 4.1'de, 4.2'de ve 4.3'te sunulmaktadır.

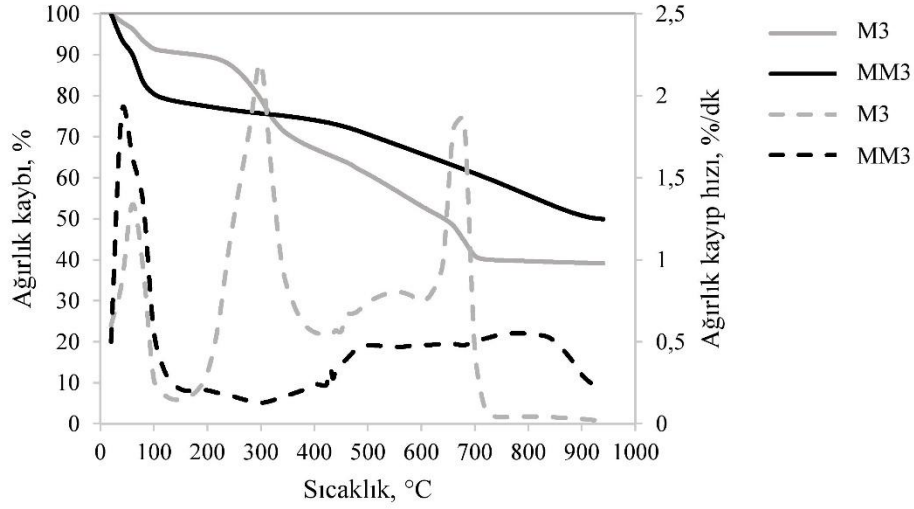
Hayvansal atıklar genellikle lignoselülozik yapıdan oluşmaktadır. Biyokütlenin termal bozunması ilk olarak yapıdaki nem ve düşük molekül ağırlıklı uçucuların kaybı (Conz vd., 2017) ve sonrasında selüloz, hemiselüloz, lignin yapılarının bozunması ile gerçekleşmektedir (Ghani vd., 2013).



Şekil 4.1. Sığır gübresi (M1) ve manyetik sığır gübresinin (MM1) 10 °C/dk ısıtma hızlarında TG/DTG eğrileri



Şekil 4.2. Tavuk gübresi (M2) ve manyetik tavuk gübresinin (MM2) 10 °C/dk ısıtma hızlarında TG/DTG eğrileri



Şekil 4.3. Koyun gübresi (M3) ve manyetik koyun gübresinin (MM3) 10 °C/dk ısıtma hızlarında TG/DTG eğrileri

Şekillerden görüldüğü üzere TG eğrisindeki eğim değişimlerine ve bu değişimlerine karşılık gelen DTG piklerinin sayısı göz önüne alınarak, sığır gübresi, tavuk gübresi ve koyun gübresinin pirolitik bozunmasının üç ana bölgede meydana geldiği görülmektedir. Oda sıcaklığından 180 °C sıcaklığa kadar her üç numunede nem ve uçucuların kaybı sebebiyle sırasıyla yaklaşık % 8,5 (M1), % 9,75 (M2) ve % 10 (M3) ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Manyetik numunelerde ise bu oranlar sırası ile % 18 (MM1), % 9 (MM2) ve % 23 (MM3) olarak bulunmuştur. Farkın özellikle manyetik sığır ve koyun gübrelerinin daha nemli olması sebebi ile yüksek bulunduğu değerlendirilmiştir.

Biyokütlenin hemiselüloz ve selüloz pikleri sırasıyla; 200-300 °C ve 300-400 °C sıcaklıklarda açığa çıkmaktadır (Ghani vd., 2013). M2 için hemiselüloz ve selüloz bozunma piklerinin M1 ve M3'tekilerden daha güçlü olması biyokütle yapısında daha yüksek miktarda hemiselüloz ve selüloz içeriğine sahip olduğunu göstermektedir (Xu ve Chen, 2013). Daha yüksek molekül ağırlığına sahip olan lignin piroliz sürecinde daha geniş bir sıcaklık aralığında ayrışmakta; böylece biyoçar yapısında yoğunlaşmış aromatik karbon oluşuma katkı sağlamaktadır (Lee vd., 2013). Şekil 4.1-4.3'ten görüleceği üzere ikinci aşamada M1, M2 ve M3 için yaklaşık 150-400 °C arası sıcaklıklarda hemiselüloz ve selüloz bozunması, ve özellikle 600-750 °C arası sıcaklıklarda daha sabit kütle kayıplarının yaşandığı küçük pik dalgalanmalarının görülmesi ile geniş skalada lignin bozunmasının (160-900 °C) gerçekleştiğini görülmektedir. 10 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilen piroliz süreci sonucunda elde edilen kalıntı ağırlıkları M1, M2 ve M3 için yaklaşık olarak % 30, % 19 ve % 40 olarak bulunmuştur. Biyokütle karakterizasyonu için

gerçekleştirilen termogravimetrik analiz sonuçlarının, literatürdeki hayvansal atık bazlı biyokütlelerin bozunma eğrileri ile uyumlu olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Atienza-Martínez vd. 2019; Lee vd., 2017).

Manyetik biyokütlelerin termal bozunmasının ham biyokütleye göre oldukça farklı bir profil izlediği, Şekil 4.1-4.3'te görülmektedir. Biyokütlenin demir ile modifikasyonu ile yapısal bozunmasının daha yüksek sıcaklıklarda (Kumar vd., 2019) ve daha geniş bir sıcaklık aralığında (400-900 °C) gerçekleştiği görülmektedir. Manyetik biyokütlenin DTG pik yüksekliğinin ham biyokütleye göre daha düşük olması demir bazlı katalizörlerin termal bozunmadaki aktif etkisini göstermektedir (Liu vd., 2017). Manyetik biyokütle ve biyokütle TG-DTG eğrilerindeki farklılıklar biyokütlenin demir ile modifikasyonunun biyokütlenin organik ve inorganik madde içeriğinde ve bunların dağılımında yapısal değişiklikler meydana getirdiğini göstermektedir (Kumar vd., 2019). Manyetik biyokütlenin kalıntı miktarları, demirin çar oluşum reaksiyonlarını katalize etmesi (Collard vd., 2012) ve lignin dönüşümünü inhibe etmesi sebebi (Blasi vd., 2007, Jakab vd., 1997) ile ham biyokütleye göre daha yüksek (% 55, MM1; % 48, MM2; % 50, MM3) bulunmuştur.

4.2. Biyoçar/Manyetik Biyoçar Karakterizasyonu

Hayvansal atıklardan piroliz yoluyla elde edilen biyoçarların dönüşüm oranları, Çizelge 4.2'de listelenmiştir. Biyoçar üretiminde; daha yüksek biyoçar verimi ve daha çok yüzey fonksiyonel grupları elde etmek amacıyla piroliz sıcaklığı 450 °C olarak belirlenmiştir. Daha düşük piroliz sıcaklıklarında üretilen biyoçarlar, kirleticilerin giderimi için daha fazla miktarda fonksiyonel grup içermektedir. Manyetik biyokütlelerin biyoçar verimi saf biyoçarlara kıyasla daha yüksek oranda elde edilmiştir.

Çizelge 4.2. Hayvansal atıkların biyoçar dönüşüm oranı verimi

Biyokütle	Biyoçar Dönüşüm Oranı (%)
M1	63,06
M2	35,03
M3	48,21
MM1	69,08
MM2	63,84
MM3	69,70

Biyoçarın yapısındaki C, biyokütlenin toplam karbon içeriğinden önemli ölçüde fazladır (Crombie vd., 2013). H/C ve O/C molar oranları genellikle aromatik ve hidrofilik özellikleri belirlemek için kullanılan önemli göstergelerdir (Ahmad vd., 2012). Çizelge 4.3'te de görüldüğü üzere biyoçarın H/C ve O/C molar oranı biyokütleyle göre daha düşük bulunmuştur (Çizelge 4.1 ve 4.3). Bu sonuçlar biyoçarların biyokütlelere kıyasla daha fazla aromatik bileşik içerdiğini ve karbonun daha kararlı halde bulunduğunu ifade etmektedir (Rosales et al., 2017). Biyoçar çevresel koşullara ve bozunmaya karşı biyokütleyle kıyasla daha yüksek dayanıma sahiptir. (Huang vd., 2017). Ayrıca O/C molar oranındaki düşüş de biyoçar yüzeyinin daha az hidrofilik özellikte olduğunu ortaya koymaktadır (Reguyal vd., 2017).

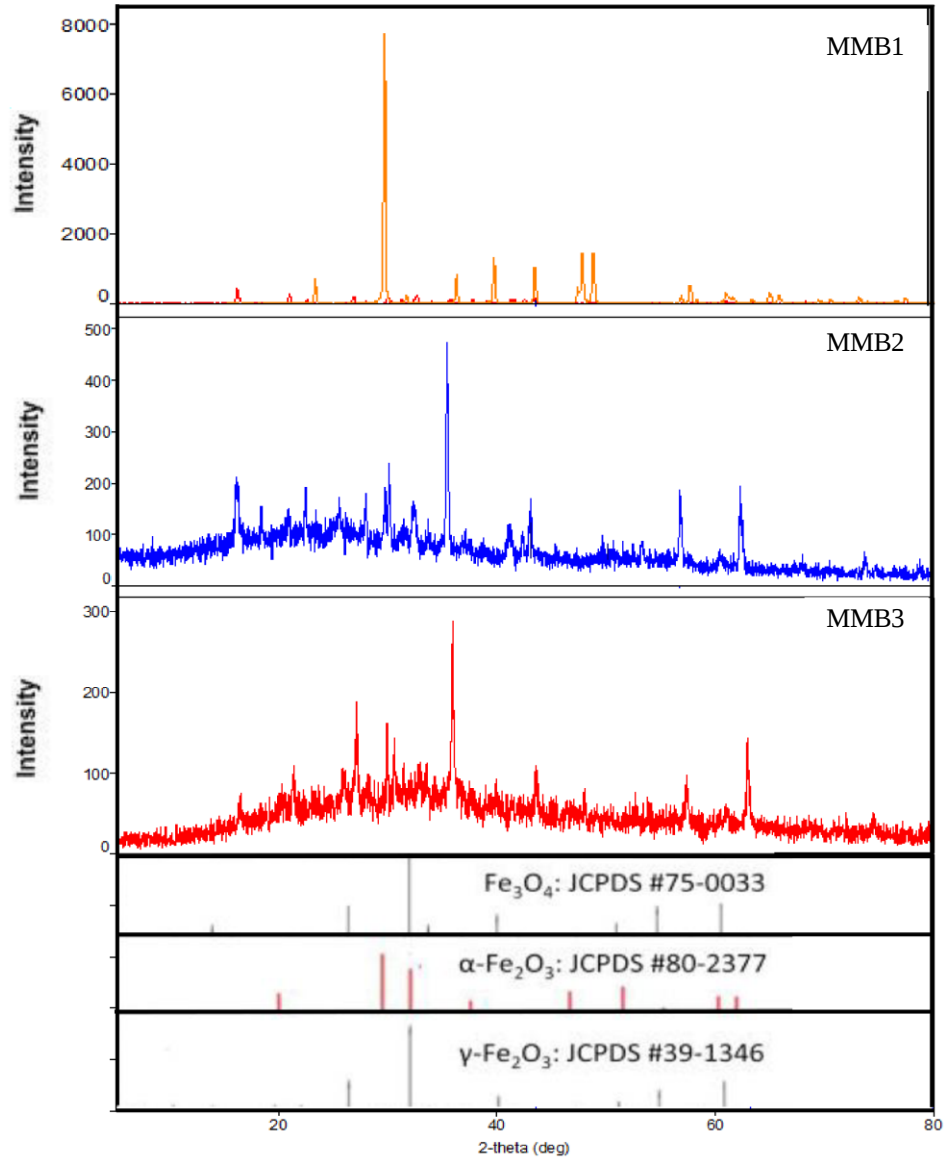
Çizelge 4.3. Biyoçarların elementel analizleri (kuru bazda, ağırlıkça %)

	MB1	MB2	MB3
C	36,13	40,04	26,35
H	2,37	2,71	2,08
N	2,92	2,61	3,42
S	0,33	0,83	0,39
O	32,45	39,61	31,87
H/C	0,98	0,81	0,95
O/C	0,73	0,74	0,91

4.2.1. X-Işını difraksiyonu (XRD) analizi

Manyetik biyoçarlar için, XRD analizi kullanılarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'te sunulmaktadır. Şekillerden görüleceği üzere manyetik biyoçarlar (MB1, MB2, MB3) kristal bir yapıya sahiptir. Yapılan analizde; MMB1, MMB2 ve MMB3 örnekleri 2θ açısı $29,9^\circ$ olan karakteristik piki oluşturarak yapıdaki hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) varlığını ortaya koymuşlardır. Bununla birlikte, analize göre benzer pikler veren MMB2'de ve MMB3'te; manyetit (Fe_3O_4) bileşeni, 2θ açısı $54,7^\circ$, 60° olan pikler ile açığa çıkmıştır. Diğer yandan, MMB1 örneğinde 40° pikte manyetit $37,8^\circ$ pikte hematit oluşumu gözlenirken; MMB2'de $26,6^\circ$ de maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) difraksiyon pikleri açığa çıkmıştır. Elde edilen pikler, yapılan önceki çalışmaları destekler niteliktedir (Liang vd., 2012; Zhang vd., 2013; Tuna vd., 2013; Baig vd., 2014; Gong vd., 2016; Cho vd., 2017); ve

yapıda demir türevlerinin varlığını göstermektedir. Piroliz sırasında atmosferin indirgeyici etkisi ile maghemit manyetite (Fe_3O_4) indirgenebilmektedir (Liu vd., 2010).



Şekil 4.4. MMB1, MMB2, MMB3 numunelerinin XRD analizi

4.2.2. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı analizi

Yüzey alanı analizleri, Çizelge 4.4'te verilmektedir. Analiz sonuçları koyun gübresinden elde edilen biyoçarın yüzey alanının daha yüksek olduğunu göstermektedir. Manyetik biyoçarlar arasında en yüksek yüzey alanı manyetik tavuk biyoçarı olarak bulunmuştur.

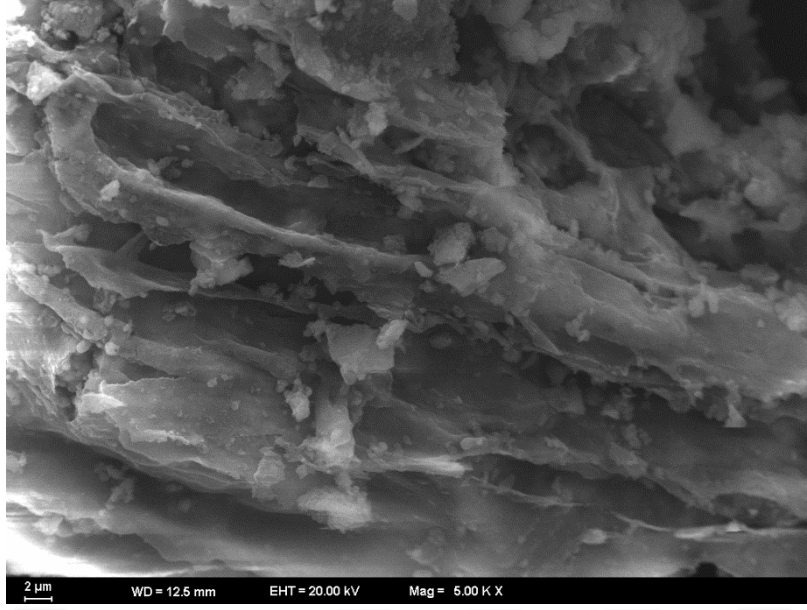
Çizelge 4.4. Biyoçar ve manyetik biyoçarların yüzey alanı

Biyoçar	Yüzey alanı, m ² /g
MB1	10,78
MMB1	21,35
MB2	7,98
MMB2	35,94
MB3	13,56
MMB3	15,56

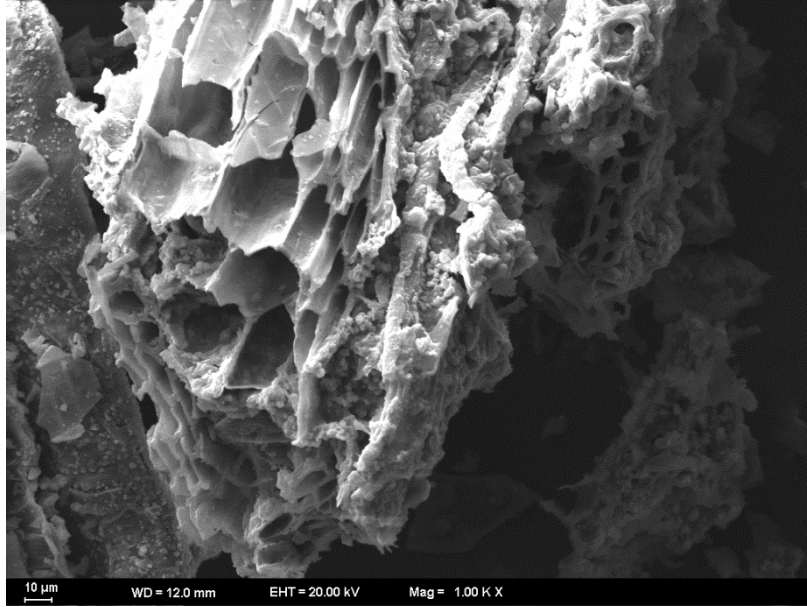
Elde edilen sonuçlar literatür çalışmaları ile uyumlu bulunmuştur. Qin vd. (2019) yaptıkları çalışmada, sığır gübresi biyoçarının yüzey alanını, 400-500 °C piroliz süreci sonunda 5,01-7,04 m²/g olarak bulmuşlardır. Tavuk gübresi atığı üzerine yapılan bir çalışmada saf biyoçar, yüzey alanı 4,73 m²/g olarak elde edilmiştir (Yıldız vd., 2019). Biyoçar gözeneklerinde demir oksit partiküllerinin gözenekleri doldurması sonucu gözenek hacmi azalmaktadır (Tuna vd., 2013); dolayısıyla manyetik biyoçarlarda daha küçük gözenek hacmi ve daha büyük yüzey alanı bulunmaktadır. BET ölçüm sonuçları; demir yüklemesinin, biyoçarın yapısal özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini ortaya koymaktadır.

4.2.3. Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımı spektrometresi (SEM-EDX/EDS analizi

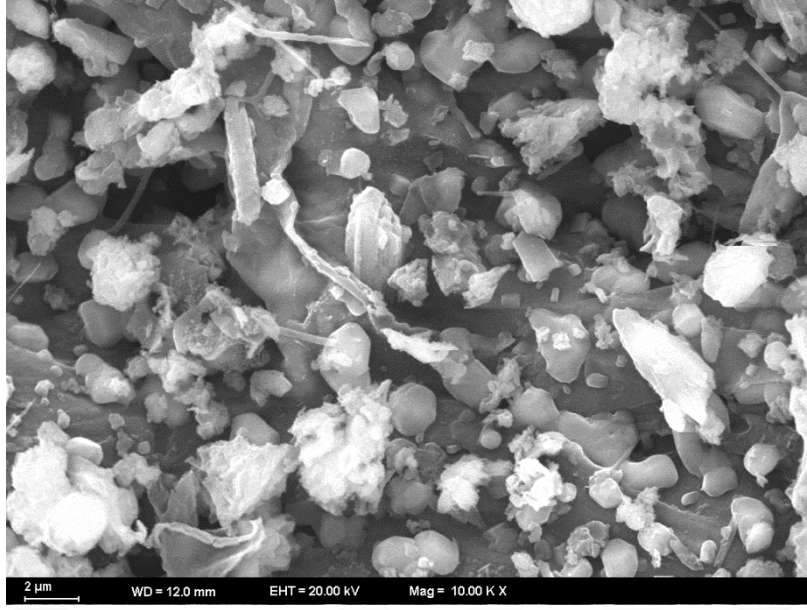
Biyoçar ve manyetik biyoçarların yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Manyetik biyoçarlarda mikro-gözenekli yapının da oluşumu adsorpsiyon kapasitesinin artmasına katkı sağlamaktadır. As(V) adsorpsiyonu öncesi biyoçar ve manyetik biyoçarların boyut, şekil ve yüzey morfolojileri SEM ile incelenmiştir (Şekil 4.5-4.10). Şekillerden görüldüğü üzere manyetik gübre biyoçarları kristal yapıda ve saf biyoçarlara kıyasla oldukça gözenekli yapıdadır. Biyoçarlarda kısa grafit yapılar (MB1, MMB1), fulleren tipi konsantre halkalar (MB2, MMB2), ve farklı büyüklüklerde küresel yapılar (MB3, MMB3) gözlemlenmiştir. Biyoçarların adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri Şekil 4.11-4.16'da görülmektedir. Çizelge 4.5-4.7'de verilen EDX analizi ile biyoçar ve manyetik biyoçarların As(V) adsorpsiyonu öncesi ve sonrası kristal yapılarındaki elemental değişimler analiz edilmiştir.



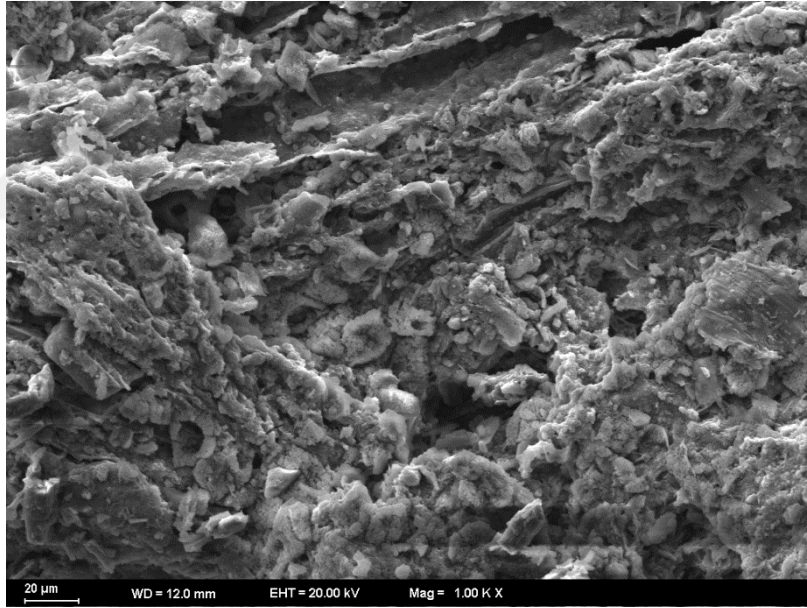
Şekil 4.5. MB1 numunesinin SEM görüntüsü



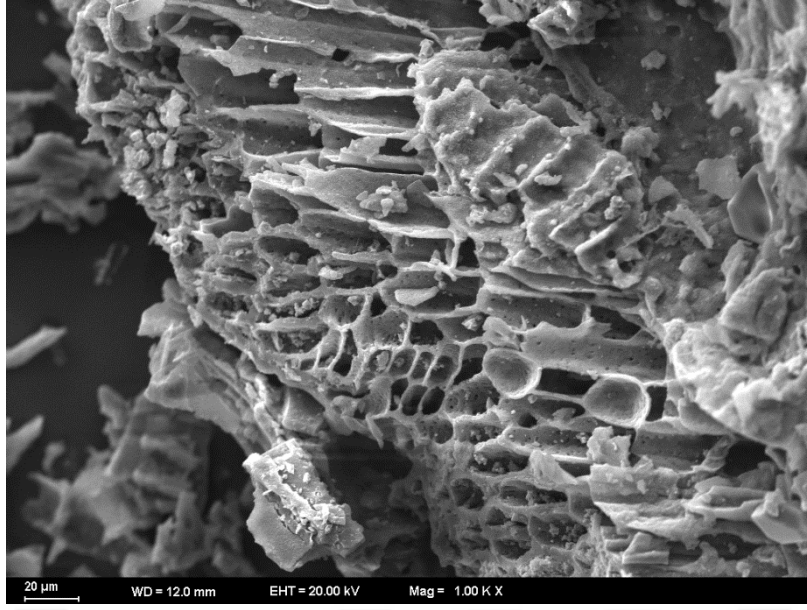
Şekil 4.6. MB2 numunesinin SEM görüntüsü



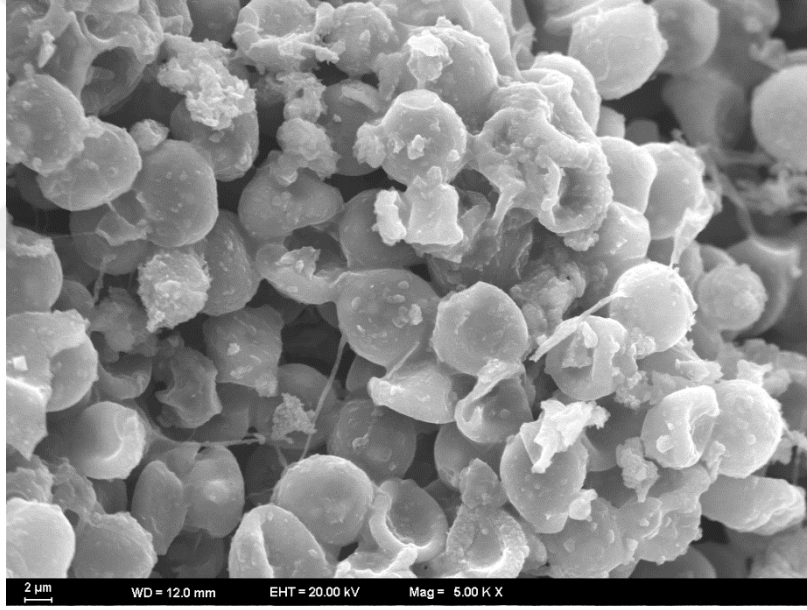
Şekil 4.7. MB3 numunesinin SEM görüntüsü



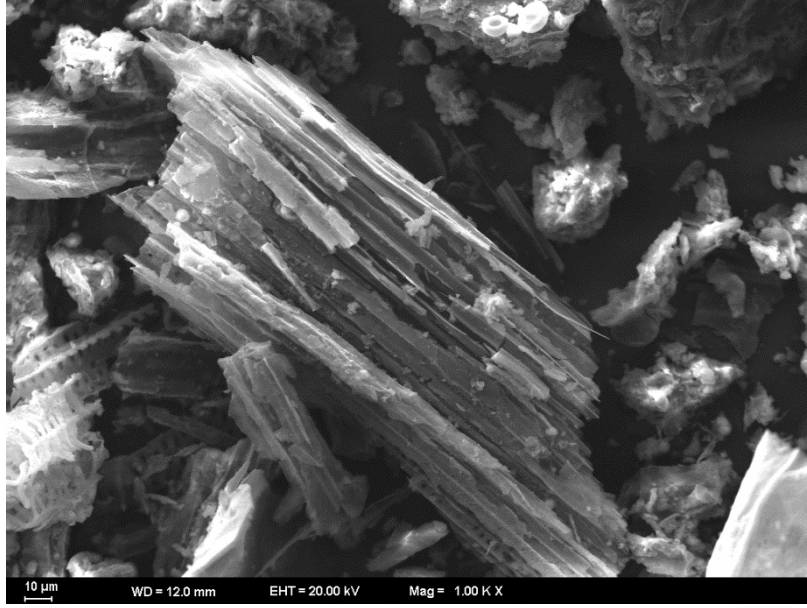
Şekil 4.8. MMB1 numunesinin SEM görüntüsü



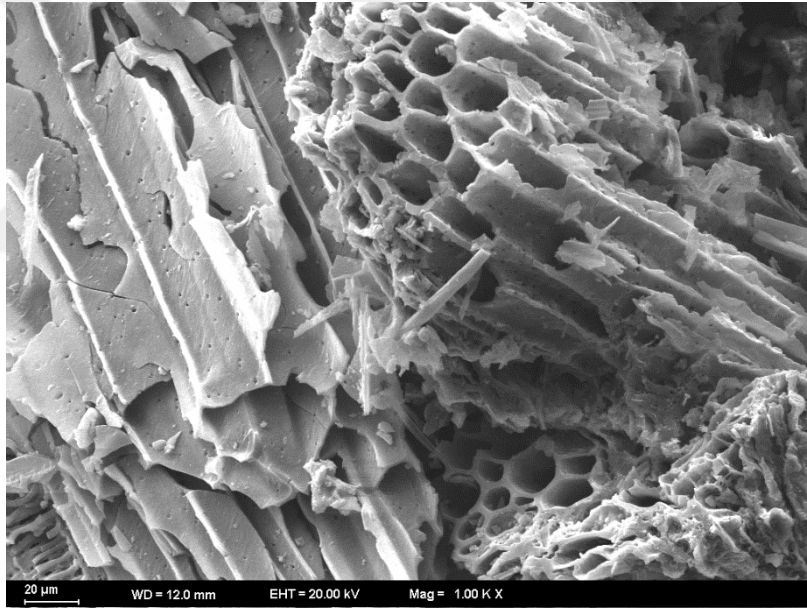
Şekil 4.9. MMB2 numunesinin SEM görüntüsü



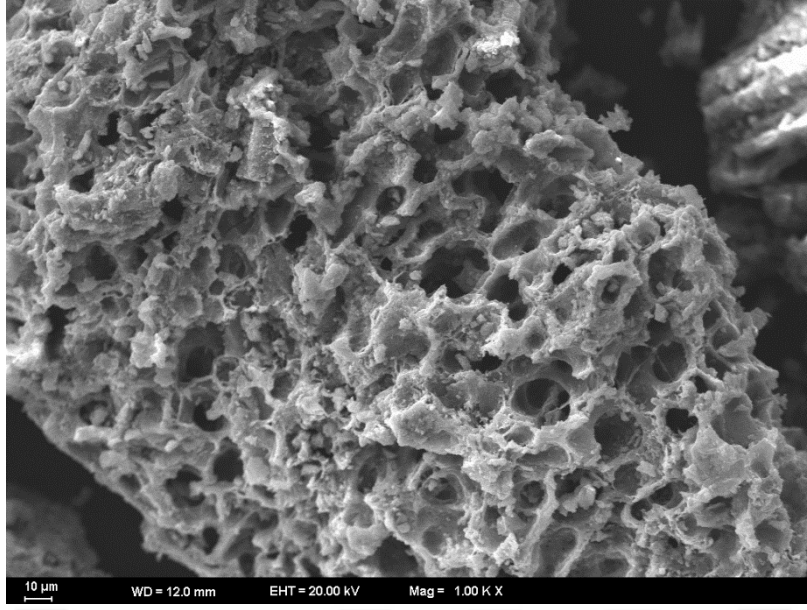
Şekil 4.10. MMB3 numunesinin SEM görüntüsü



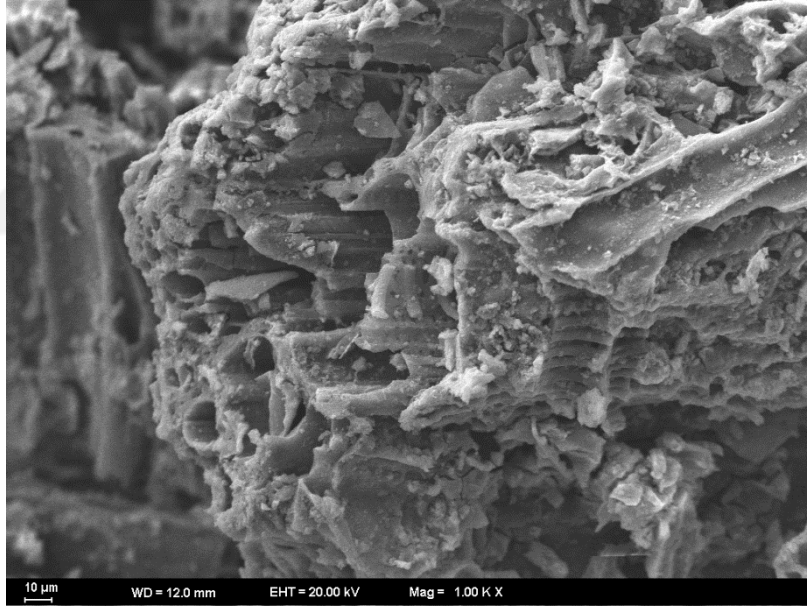
Şekil 4.11. MB1 numunesinin adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü



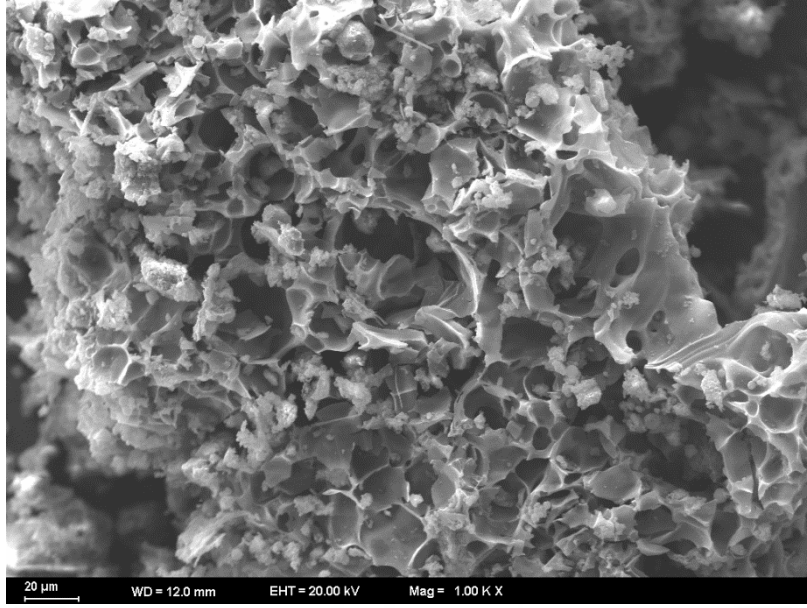
Şekil 4.12. MB2 numunesinin adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü



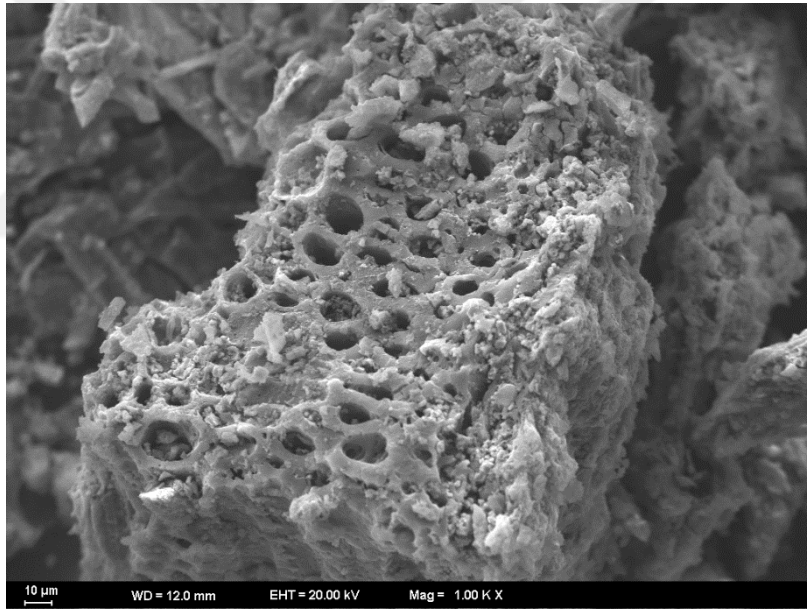
Şekil 4.13. MB3 numunesinin adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü



Şekil 4.14. MMB1 numunesinin adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü



Şekil 4.15. MMB2 numunesinin adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü



Şekil 4.16. MMB3 numunesinin adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü

EDX analizi biyoçar yapısında demirin homojen dağılıma ve biyoçar matrisinde güçlü mekanik bağa sahip olduğunu göstermektedir. EDX analizine göre, manyetik biyoçarlarda Fe, Cl ve O elementleri fazla miktarlarda bulunmaktadır. Ayrıca, C ve O elementlerinin yüksek oranda bulunması oksijen içerikli fonksiyonel grupların varlığına işaret etmektedir ki; bu fonksiyonel gruplar, biyoçarın adsorpsiyon özelliğini artırıcı yöndedir. Adsorpsiyon sonrası biyoçar kristal yapısında arsenik varlığı tespit edilmiştir. Manyetik biyoçarlarda, saf biyoçarlara kıyasla daha yüksek oranda As(V) adsorplandığı görülmüştür. Manyetik biyoçarın gözenek yapısında adsorpsiyon sonrası homojen ve kalın bir tabaka oluştuğunu gözlemlenmiştir (Lin vd., 2017).

Çizelge 4.5. MB1 ve MMB1 için adsorpsiyon öncesi ve sonrası EDX analizi

Element (ağırlıkça, %)	MB1 Adsorpsiyon öncesi	MMB1 Adsorpsiyon öncesi	MB1 Adsorpsiyon sonrası	MMB1 Adsorpsiyon sonrası
O	43,67	19,91	51,21	31,37
C	40,69	2,02	36,52	9,17
Si	1,50	6,04	5,51	1,15
Fe	-	34,85	-	45,66
Cl	-	30,57	-	4,52
As	-	-	1,26	2,90
P	3,29	2,13	1,69	2,21
K	2,87	0,32	0,60	0,04
S	1,17	0,83	0,60	0,59
Ca	3,27	2,53	2,42	0,78

Çizelge 4.6. MB2 ve MMB2 için adsorpsiyon öncesi ve sonrası EDX analizi

Element (ağırlıkça, %)	MB2 Adsorpsiyon öncesi	MMB2 Adsorpsiyon öncesi	MB2 Adsorpsiyon sonrası	MMB2 Adsorpsiyon sonrası
O	37,38	15,63	38,31	20,87
C	27,00	0,62	18,76	2,01
Si	2,10	6,14	5,16	5,91
Fe	-	43,78	0,64	39,59
Cl	6,96	21,35	0,58	4,89
As	-	-	2,42	9,36
P	4,28	3,96	7,56	7,43
K	10,03	1,17	4,17	0,80

Çizelge 4.6. Devam

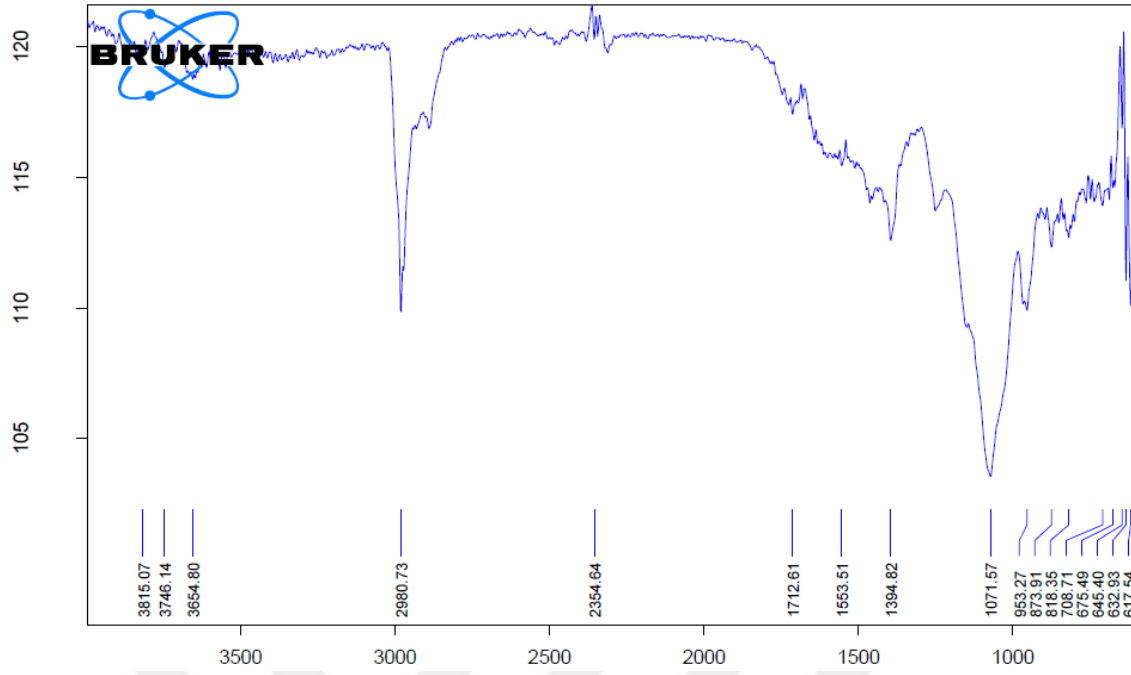
S	1,30	1,28	0,90	2,07
Ca	5,46	1,61	16,43	2,70
Na	2,71	2,41	1,08	2,23
Mg	2,50	1,27	2,98	1,19
Al	0,27	0,78	1,01	0,94

Çizelge 4.7. MB3 ve MMB3 için adsorpsiyon öncesi ve sonrası EDX analizi

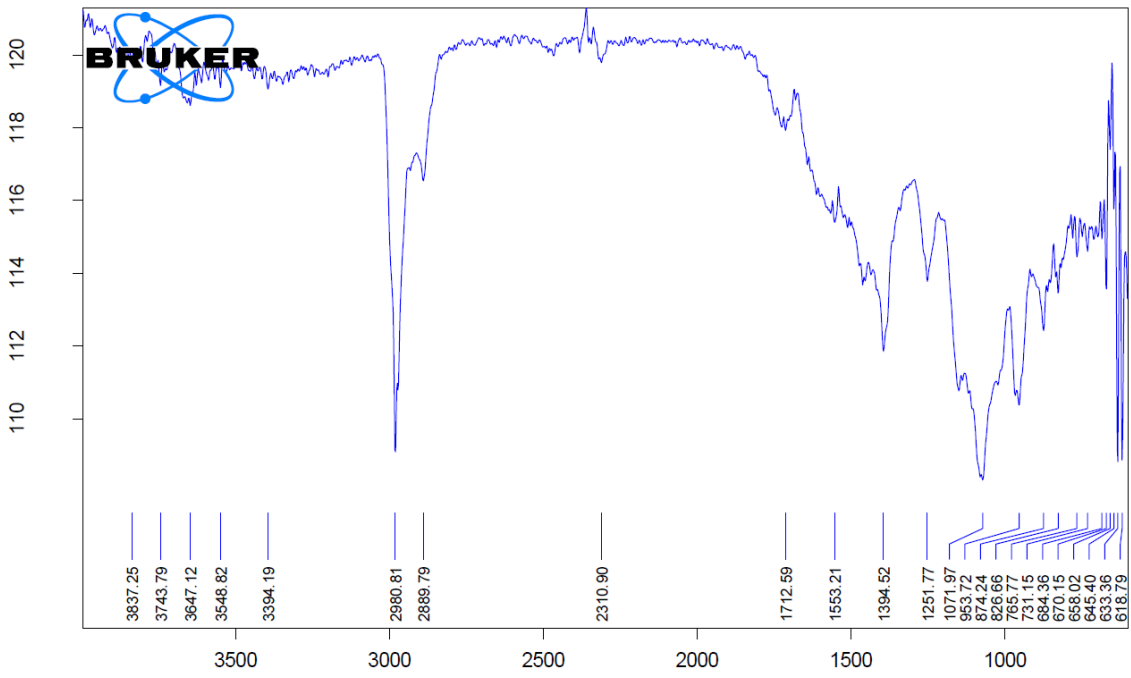
Element (ağırlıkça, %)	MB3 Adsorpsiyon öncesi	MMB3 Adsorpsiyon öncesi	MB3 Adsorpsiyon sonrası	MMB3 Adsorpsiyon sonrası
O	39,08	14,93	36,00	15,19
C	17,39	1,40	7,74	14,53
S	1,90	3,25	22,36	0,93
Fe	-	31,27	-	42,59
Cl	7,07	23,33	0,83	4,65
As	-	-	2,25	11,89
P	3,14	4,55	5,76	4,98
K	12,40	1,83	1,98	0,18
S	1,88	1,42	2,17	2,13
Ca	12,11	13,06	8,32	0,67
Na	2,46	1,48	0,44	0,85
Mg	1,71	2,02	0,55	0,38
Al	0,84	1,47	1,21	1,04

4.2.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi

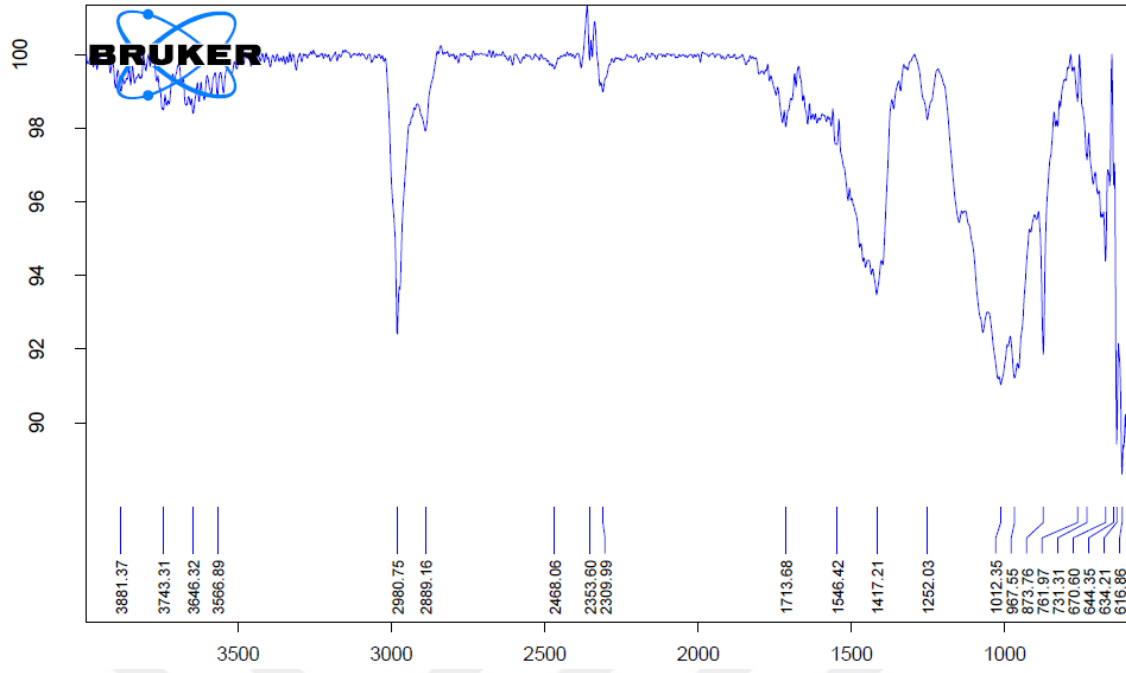
Adsorpsiyon öncesi, biyoçar ve manyetik biyoçarların yüzey fonksiyonel grupları FTIR Spektroskopisi ile analiz edilmiştir. FTIR spektrumları, Şekil 4.17-4.28’de gösterilmiştir. FTIR spektrumları 500-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında verilmiştir (Zhou vd., 2017b; Liu vd., 2010; Zhang vd., 2016). Spektrumlarda oluşan çeşitli pikler, biyoçar ve manyetik biyoçarlarda oluşan fonksiyonel grupların göstergesidir ve yapılan çalışmalara göre bu gruplar tanımlanmıştır.



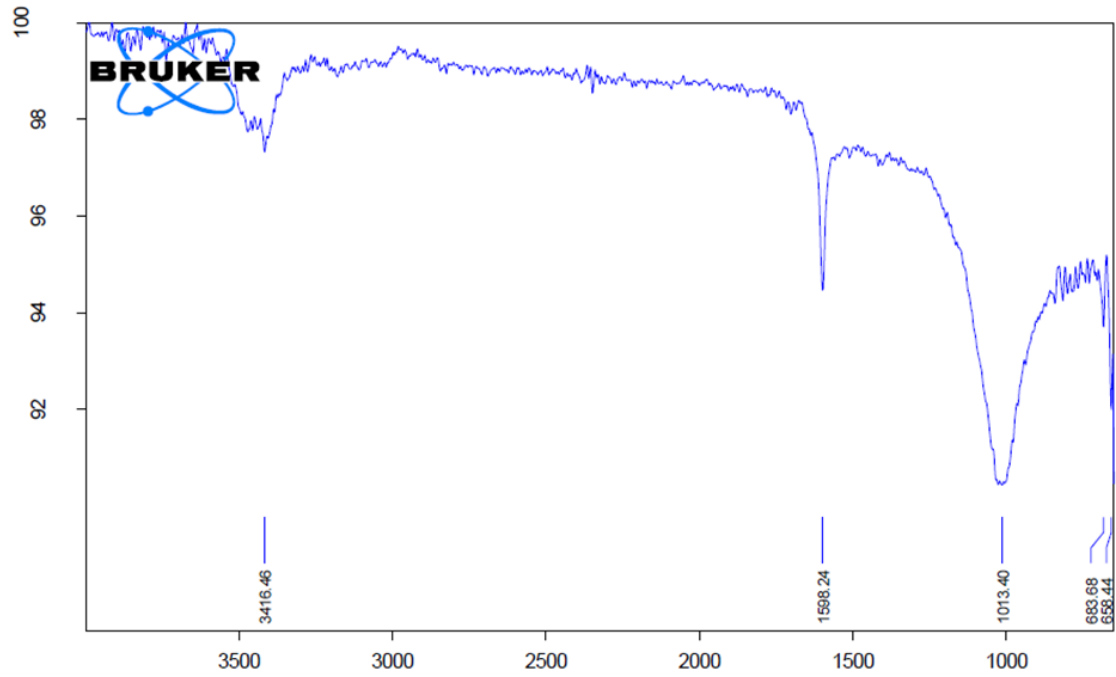
Şekil 4.17. MB1 FTIR analizi



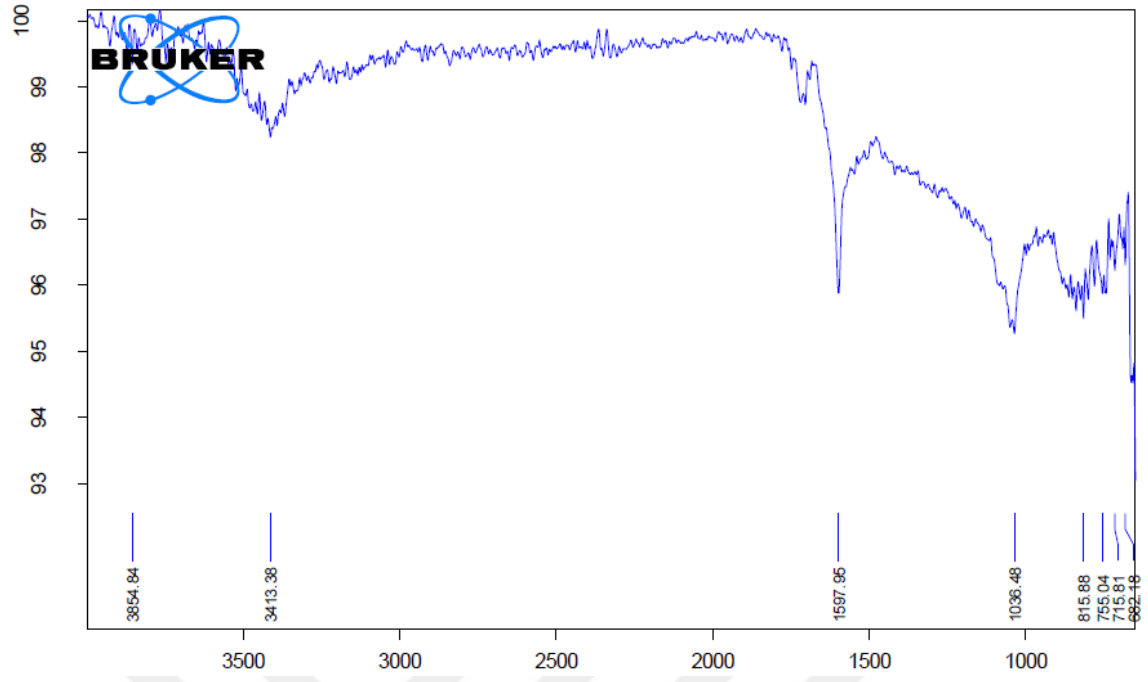
Şekil 4.18. MB2 FTIR Analizi



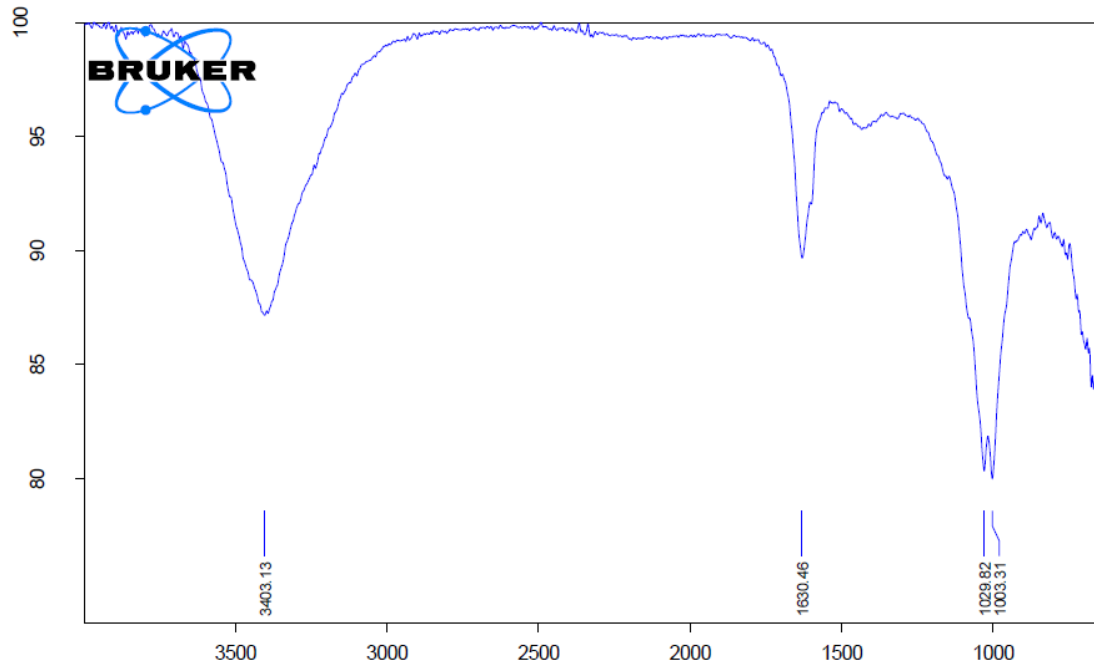
Şekil 4.19. MB3 FTIR analizi



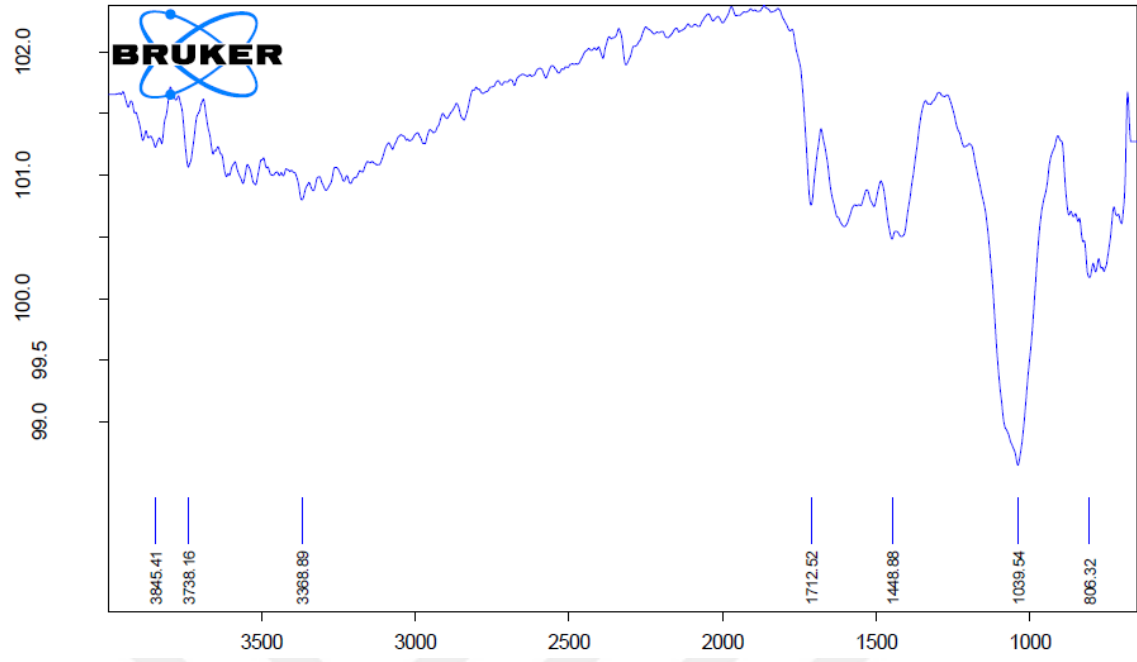
Şekil 4.20. MMB1 FTIR analizi



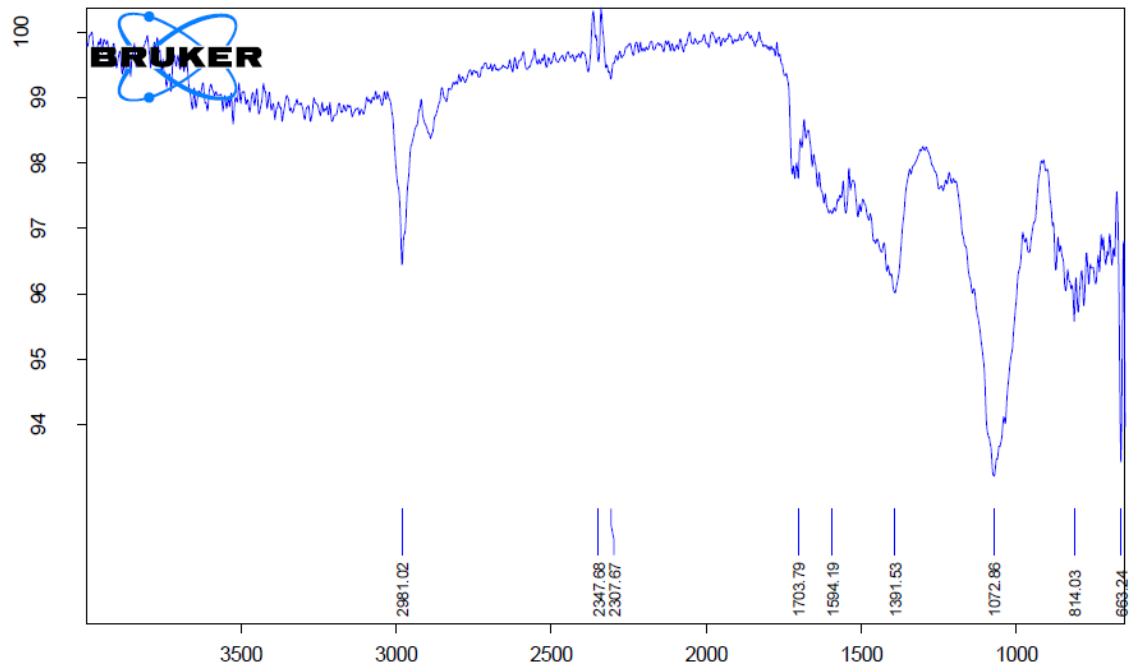
Şekil 4.21. MMB2 FTIR analizi



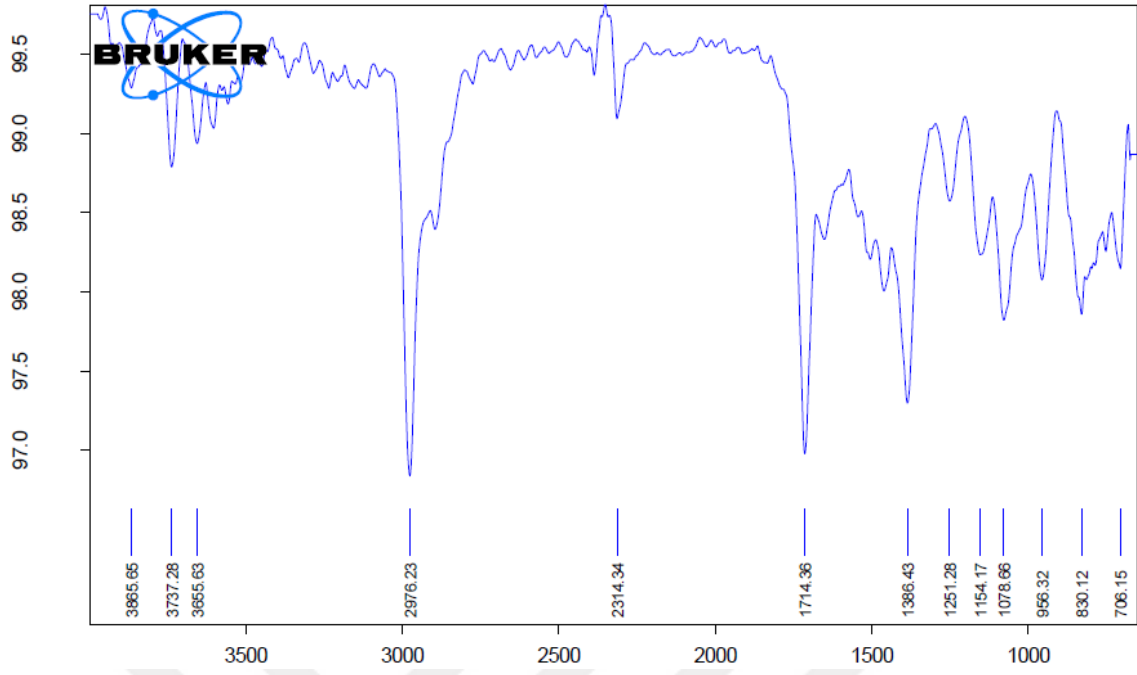
Şekil 4.22. MMB3 FTIR analizi



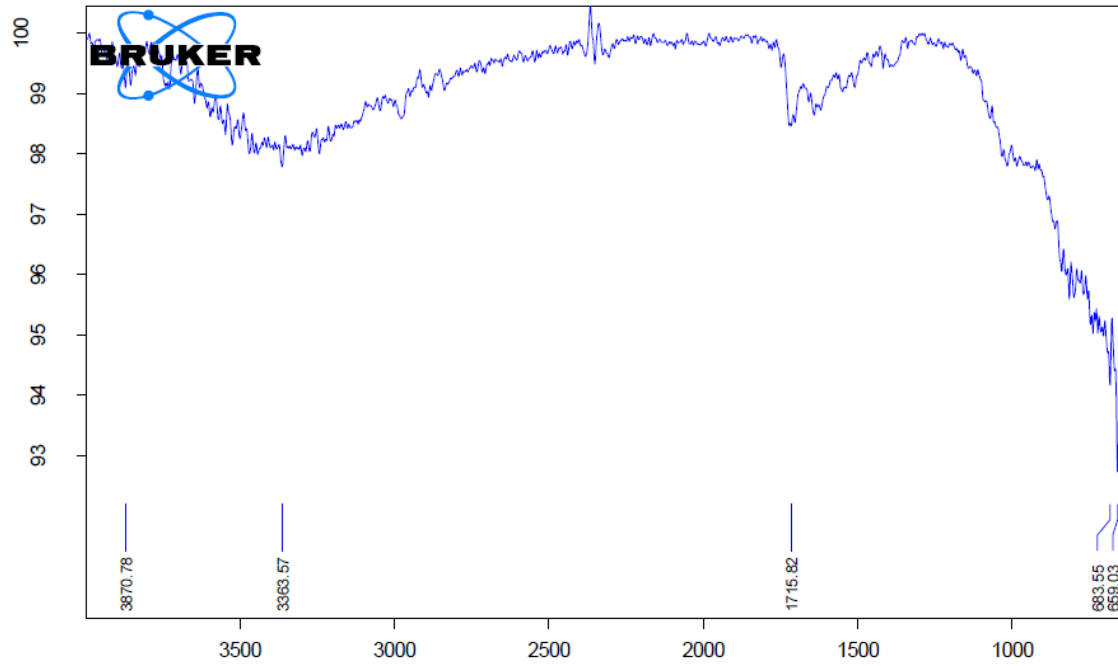
Şekil 4.23. Adsorpsiyon sonrası MB1 FTIR Analizi



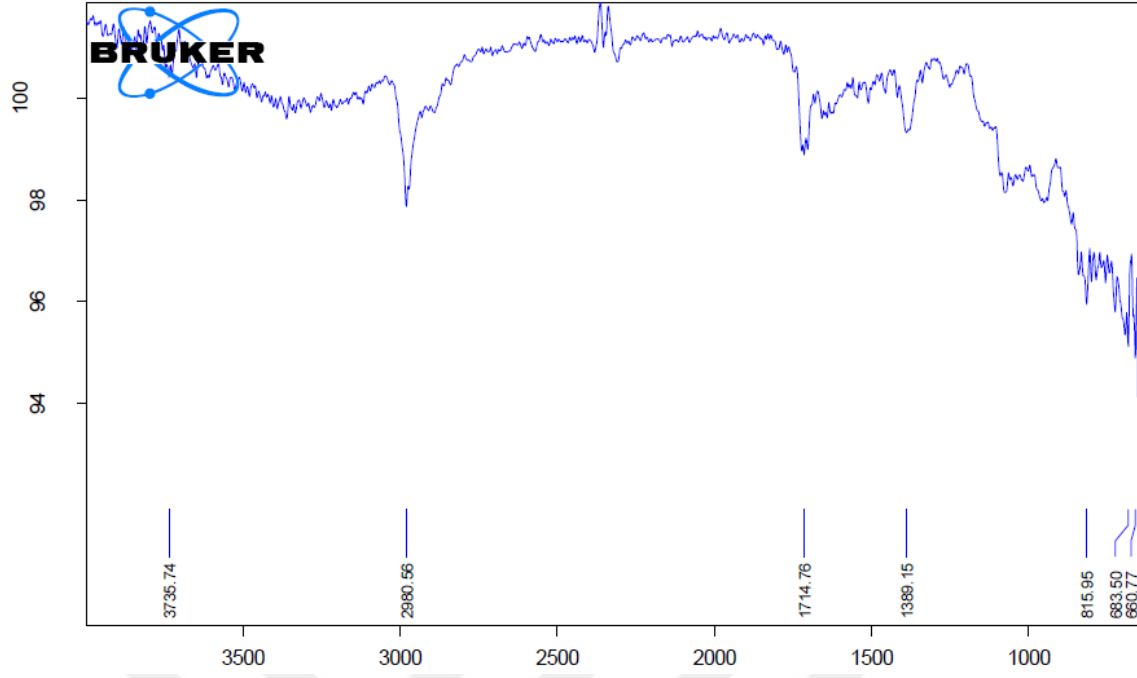
Şekil 4.24. Adsorpsiyon sonrası MB2 FTIR analizi



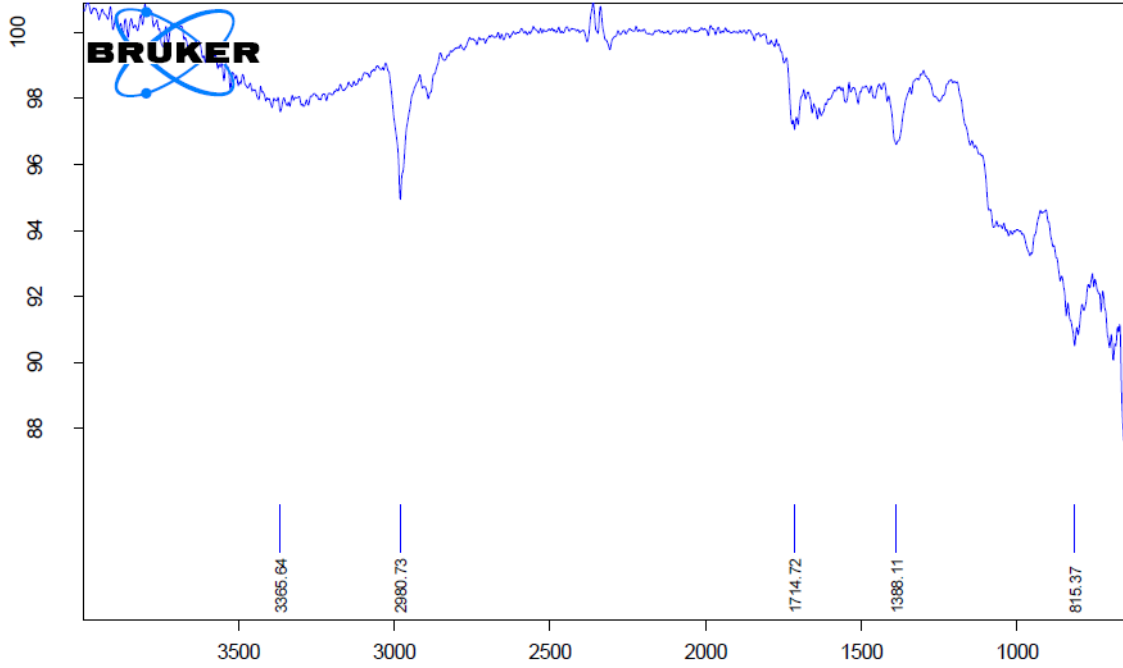
Şekil 4.25. Adsorpsiyon sonrası MB3 FTIR analizi



Şekil 4.26. Adsorpsiyon sonrası MMB1 FTIR analizi



Şekil 4.27. Adsorpsiyon sonrası MMB2 FTIR analizi



Şekil 4.28. Adsorpsiyon sonrası MMB3 FTIR analizi

MB2’de ve MB3’te $\sim 1252 \text{ cm}^{-1}$, MB1’de 1071 cm^{-1} dolaylarında bulunan pikler C-O titreşimini temsil etmektedir (Vinh vd., 2015; Acık vd., 2010; Zhang vd., 2014). MB1 ve MB2’de O=C-O titreşimi 1394 cm^{-1} dalga boyunda açığa çıkmaktadır (He vd., 2018). MB3’te 1417 cm^{-1} dalga boyu O=C-O lakton yapısına karşılık gelmektedir (He vd., 2018). MB2’de diğer biyoçarlardan farklı olarak, 1071 cm^{-1} dalga boyunda C-O-C

titreşimi görülmektedir (Baig vd., 2014; Zhou vd., 2017b). MB1, MB2, MB3 için sırasıyla, 1553, 1533, 1546 cm^{-1} dalga boylarında C=C aromatik halka oluşumu gözlenmiştir (Swiatkowski vd., 2004). Biyoçarların aromatik C-H titreşim pikleri 873 cm^{-1} dalga boyu çevresinde oluşmuştur (Cho vd., 2017). Biyoçarların $\sim 1712 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 2354 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki pikleri sırasıyla, C=O ve C-C bantlarının titreşimlerine karşılık gelmektedir (Guivar vd., 2018; Wang vd., 2014). Biyoçarların 3655–3363 cm^{-1} dalga boyu aralığında gösterdiği pikler –OH titreşim gerilimleri sonucu oluşmaktadır (Zhou vd. 2017b). Biyoçarların 2980 cm^{-1} dalga boyundaki pikleri, MB2'nin ve MB3'ün 2889 cm^{-1} dalga boyundaki pikleri alifatik C-H grubunu oluşturmaktadır (Vinh vd., 2015; Hashim vd., 2019). Manyetik biyoçarların FTIR spektrumlarında, karakteristik –OH grubu bantlarının ve C=O veya C=C titreşimlerinin yapıdaki varlığı görülmektedir.

Demir ile modifikasyon işlemi oksijen içeren yüzey fonksiyonel grupları artırıcı bir etki göstermiştir. MMB1'de sırasıyla, 1013 cm^{-1} ve 658 cm^{-1} dalga boyları lepidocrocite (lepidokrosit) (γ -FeOOH) ve maghemite (maghemit) (γ -Fe₂O₃) bağlarını ifade etmektedir (Namduri ve Nasrazadani, 2008; Tuna vd., 2013). MMB2'de bulunan Fe-OH, goethite (götit) (α -FeOOH) ve lepidocrocite (γ -FeOOH) grupları sırasıyla; 1036, 815, 755 cm^{-1} dalga boylarındaki pikleri oluşturmuştur (Tuna vd., 2013; Namduri ve Nasrazadani, 2008).

Adsorpsiyon sonrası manyetik ve manyetik olmayan biyoçarların FTIR spektrumlarında, 653-956 cm^{-1} dalga boyu aralıklarında oluşan pikler As-O bağlanmasının yapıdaki varlığını göstermektedir (Jia vd., 2007; Hu vd., 2015; Lin vd., 2017). Ayrıca; MMB1'de 659 cm^{-1} 'de maghemite, MMB2'de 815 cm^{-1} 'de goethite ve 660 cm^{-1} 'de maghemite, MMB3'te 815 cm^{-1} 'de elde edilen goethite, manyetik numunelerde adsorpsiyon sonrası da gözlenebilecek demir gruplarının açıkça göstergesidir (Namduri ve Nasrazadani, 2008). Bununla birlikte adsorpsiyon sonrası; MB3 ve MMB3'te, MB2 ve MMB2'de alifatik C-H açığa çıkmıştır. Adsorpsiyon öncesinde olduğu gibi adsorpsiyon sonrası da yapıda –OH, C=O C-O gibi bant titreşimleri bulunmaktadır.

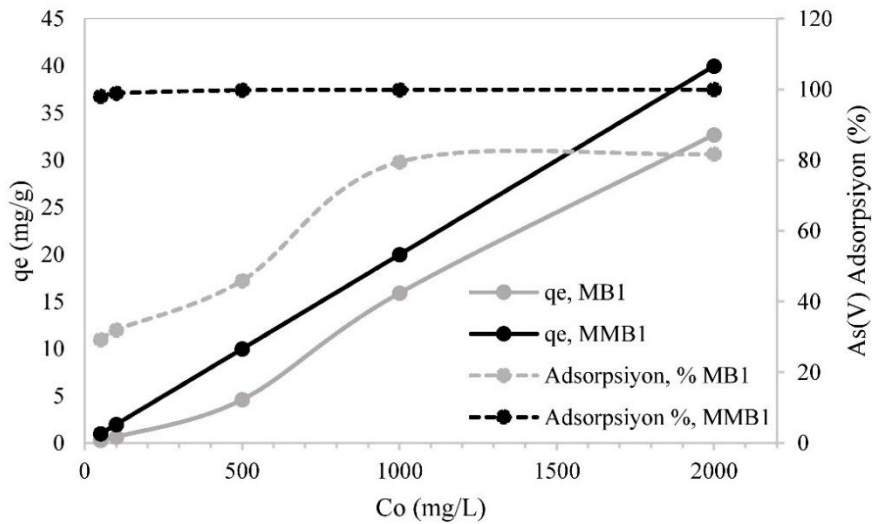
4.3. Kesikli Adsorpsiyonun Deneyleri

4.3.1. Sulu çözeltiden Arsenik(V) in adsorpsiyonunu etkileyen faktörler

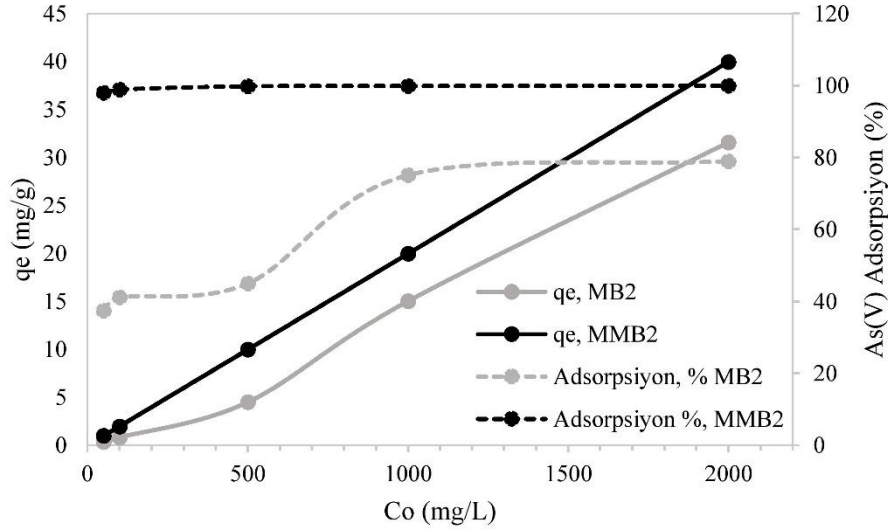
Biyoçar ve manyetik biyoçarların sulu çözeltelerde As(V) adsorpsiyon etkinlikleri çözeltideki başlangıç As(V) konsantrasyonu, çözelti pH'ı, sıcaklık, karıştırma hızı, adsorban dozu, temas süresi gibi parametrik çalışmalarla araştırılmıştır.

4.3.1.1. Başlangıç Arsenik(V) konsantrasyonu etkisi

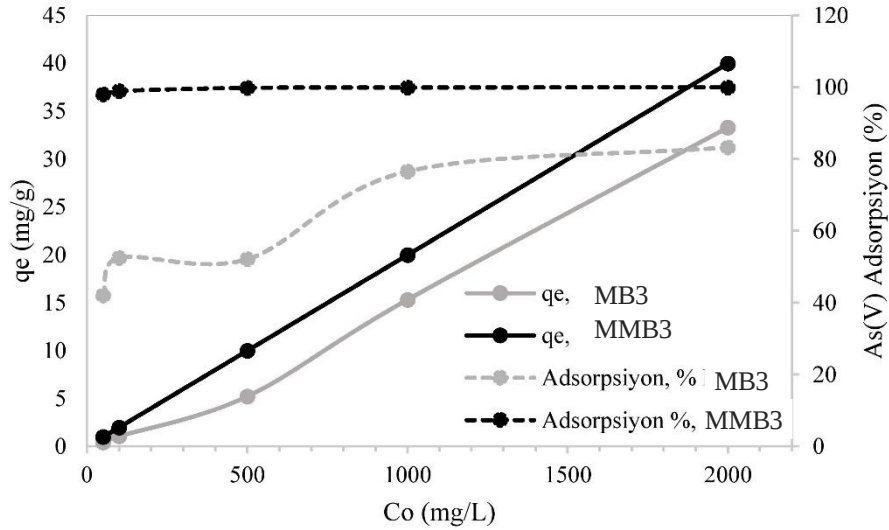
Arsenik giderimi için 50, 100, 500, 1000, 2000 ppm başlangıç As(V) konsantrasyonları kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar, Çizelge 4.8’de verilmektedir. Şekil 4.29-4.31’de görüldüğü gibi başlangıç konsantrasyonlarındaki artış gübrelerden elde edilen saf biyoçarların giderim etkinliğini artırmıştır; en yüksek derişim değerleri MB1’de, MB2’de, MB3’te olmak üzere 1000 ppm’de elde edilmiştir. Diğer yandan, manyetik biyoçarlar ile giderim özellikle 50-2000 ppm değerleri arasında hızlıca gerçekleşmiştir ve yaklaşık % 100 As(V) giderimi sağlanmıştır. İlk deney seti olarak 50,100 ve 500 ppm’lik konsantrasyonlarla deneylere başlanmıştır. Ancak manyetik biyoçarlarda hızlıca adsorplama gerçekleştiğinden giderim etkinliğinin azaldığı derişimleri ve saf biyoçarlarda adsorpsiyonun arttığı derişimleri gözlemek amacıyla; 1000 ve 2000 ppm konsantrasyonlarda ikinci set deneyler yapılmıştır. Manyetik biyoçarın yüksek As(V) giderim etkinliği bir önceki çalışmalarla da desteklenmiştir (Agrafioti vd., 2014b; Zhang vd., 2013). Diğer parametrelerin etkisi incelenirken ilk deney setlerinde en yüksek As(V) gideriminin elde edildiği 500 ppm başlangıç konsantrasyonu olarak seçilmiştir.



Şekil 4.29. MB1 ve MMB1'in konsantrasyon değişimine karşı As(V) giderimi (pH: 7; Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 24 saat, Sıcaklık: 22 °C)



Şekil 4.30. MB2 ve MMB2'nin konsantrasyon değişimine karşı As(V) giderimi (pH: 7; Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 24 saat, Sıcaklık: 22°C)



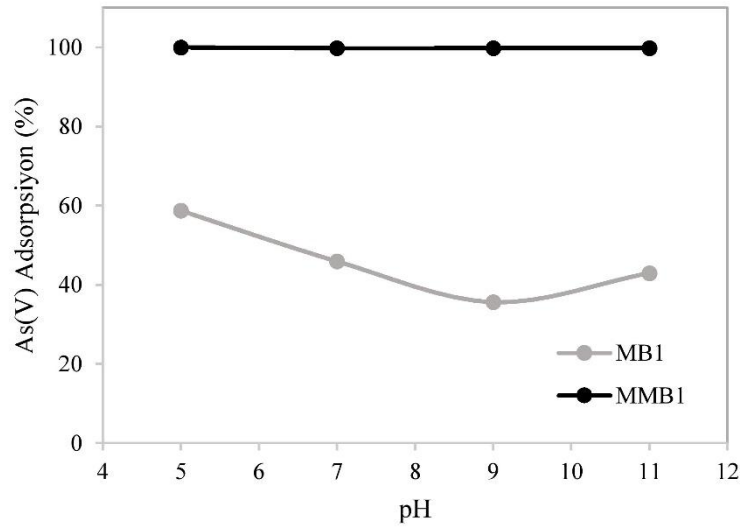
Şekil 4.31. MB3 ve MMB3'ün konsantrasyon değişimine karşı As(V) giderimi (pH: 7; Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 24 saat, Sıcaklık: 22°C)

4.3.1.2. Arsenik(V) sorpsiyon kapasitesi üzerinde pH etkisi

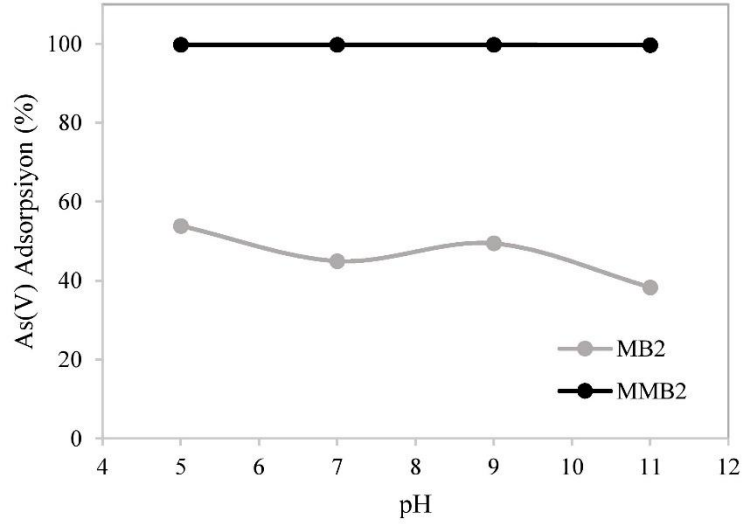
Adsorpsiyon işleminde çözeltinin başlangıç pH'ı adsorpsiyon verimini önemli ölçüde etkilemektedir. pH değeri, sulu çözeltideki arsenik türüne ve biyoçarın yüzey yüküne etki etmektedir. Sulu ortamdaki arsenik türünün oluşumu çözelti pH'ına göre değişmektedir. Örneğin; pH 2,5'ten daha küçük olduğunda H_3AsO_4 , pH 2,5-7 arasında değişiyorsa $H_2AsO_4^-$ ve pH 7'den daha büyük olduğunda $HAsO_4^{2-}$ oluşumu daha baskındır (He vd., 2018). Adsorpsiyon işlemine pH'ın etkisinin belirlemek için 500 mg/L

başlangıç konsantrasyonunda ve pH 5-11 aralığında değişen standart arsenat çözeltileri hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında, 150 rpm karıştırma hızında ve 24 saat süresince adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları, Şekil 4.32-4.34'te verilmektedir. Şekillerde görüldüğü üzere adsorban biyoçarlarla yürütülen deneylerde pH 5'te en yüksek adsorpsiyon verimi görülürken pH artışı ile verim azalmaktadır. Yüksek pH değerlerinde, ortamda fazla bulunan OH^- gruplarının, anyonik fonksiyonel gruplar ile negatif elektrostatik etkileşiminin sulu çözeltiden As(V) giderim oranını azalttığı bilinmektedir (Yang vd., 2014).

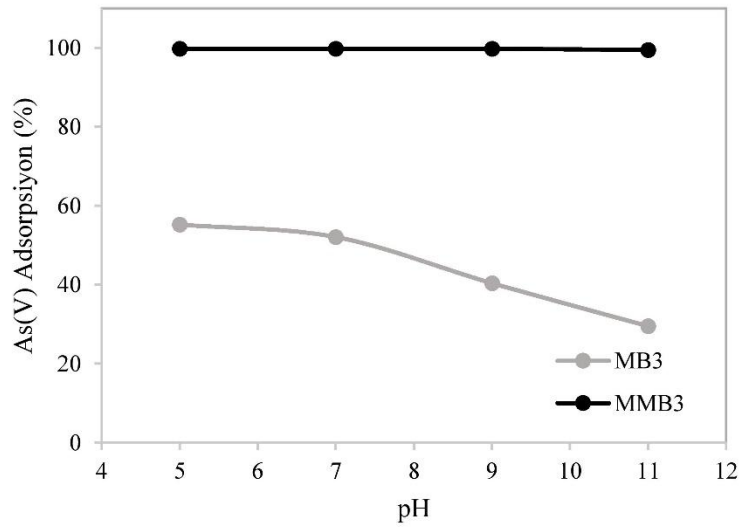
Manyetik biyoçarlar ile yapılan deneylerde ise adsorpsiyon verimi pH değişimine bağlı olmaksızın yaklaşık % 100 olarak bulunmuştur. İçme sularından arsenat giderimi için uygun pH değeri 7 olacağı için diğer parametrik çalışmalar pH 7 değerinde yürütülmüştür. Literatürde içme suyu üzerine yapılan çalışmalarda, As(V) giderim işleminde etkinliğin artırılması amacı ile suya demir bileşikleri eklenmiş ve optimum pH aralığı 5,5-8,5 olarak belirlenmiştir (Alpslan vd., 2010). Yer altı sularının pH aralığı ise 6-9 olarak tanımlanmıştır (Bilici Başkan ve Pala, 2009). Yapılan çalışmalar, çalışılan pH değerinin uygun olduğunu desteklemektedir.



Şekil 4.32. MB1 ve MMB1'in pH değişimine karşı As(V) giderimi (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 24 saat, Sıcaklık: 22°C)



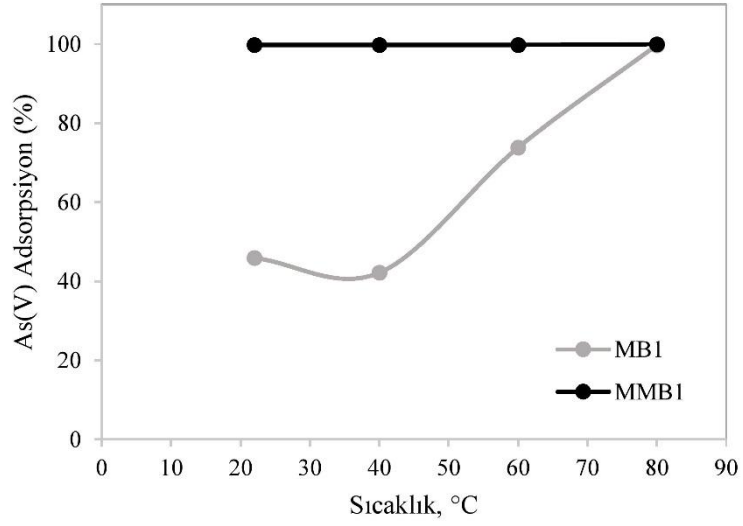
Şekil 4.33. MB2 ve MMB2'in pH değişimine karşı As(V) giderimi (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 24 saat, Sıcaklık: 22°C)



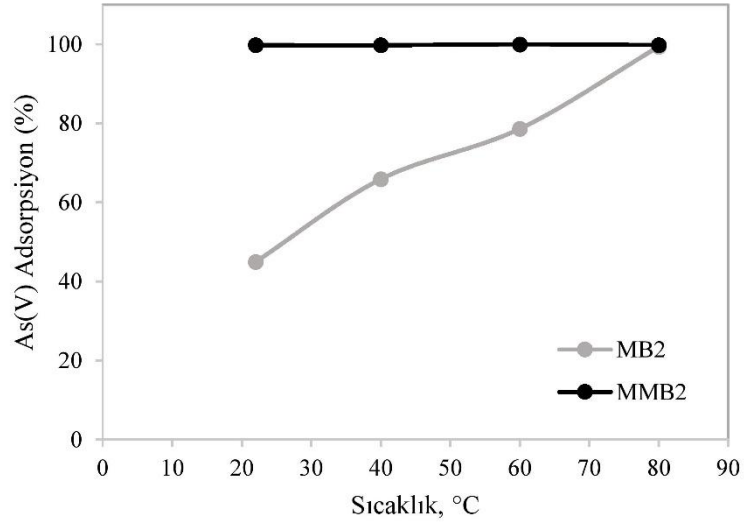
Şekil 4.34. MB3 ve MMB3'in pH değişimine karşı As(V) giderimi (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 24 saat, Sıcaklık: 22°C)

4.3.1.3. As(V) sorpsiyon kapasitesi üzerinde sıcaklık etkisi

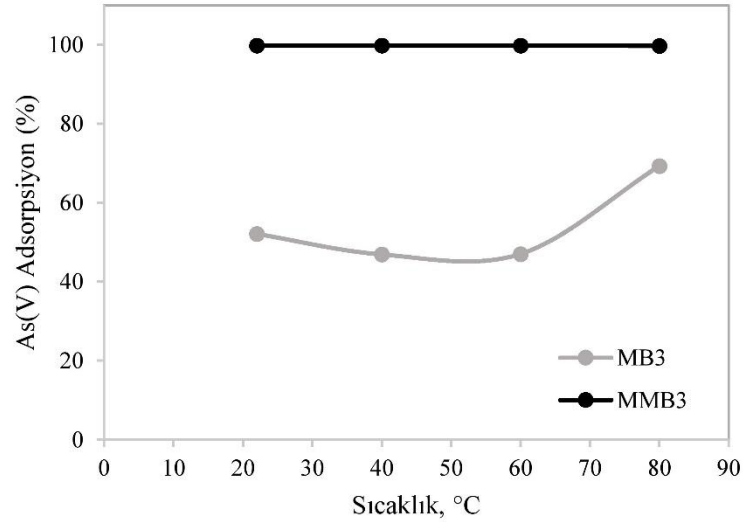
Adsorpsiyon sıcaklığı, sulu çözeltilerden kirleticilerin giderimi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. As(V) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 500 ppm As(V) konsantrasyonunda, 150 rpm çalkalama hızı, 24 saat çalkalama süresi ve 22 – 80 °C sıcaklık aralığında incelenmiştir (Şekil 4.35-4.37).



Şekil 4.35. MB1 ve MMB1'in sıcaklık değişimine karşı As(V) giderimi (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 24 saat)



Şekil 4.36. MB2 ve MMB2'nin sıcaklık değişimine karşı As(V) giderimi (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 24 saat)



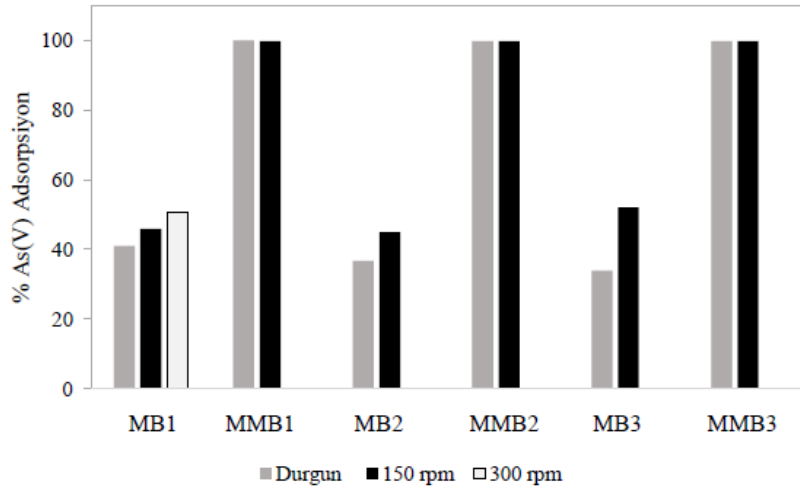
Şekil 4.37. MB3 ve MMB3'nin sıcaklık değişimine karşı As(V) giderimi (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 24 saat)

Şekillerde görüldüğü üzere maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 500 mg/L'lik başlangıç As(V) konsantrasyonu ile 80 °C'de elde edilmiştir. Adsorpsiyon sıcaklığındaki artış, biyoçarının As(V) giderimini MB1'de % 45,9'dan % 99,74'e, MB2'de % 44,94'ten % 99,40'a, MB3'te % 52,08'den % 69,28'e artırmıştır. Manyetik biyoçarlar, sıcaklık değişimine bağlı olmaksızın ~ % 100 As(V) giderim etkinliğine sahiptir. Sıcaklık artışı; sorpsiyon işlemini hızlandıran çözünmüş metal iyonlarının kinetik enerjisini ve yüzey aktivitesini artırmaktadır (Kumar vd., 2018).

Adsorpsiyon sürecinde ortam sıcaklığı adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olduğunu göstermektedir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesindeki artan değişime bağlı olarak, MB1, MB2 ve MB3'ün As(V) adsorpsiyon işleminin endotermik olduğu göstermektedir.

4.3.1.4. Karıştırma hızı etkisi

Karıştırma hızının adsorpsiyon performansına etkisini incelemek için biyoçar ve manyetik biyoçar örnekleri 500 ppm As(V) konsantrasyonunda, 22 °C ortam sıcaklığında ve 24 saat süre ile durgun koşullarda bekletilmiştir. Sonuçlar 150 rpm çalkalama hızı ile elde edilen sonuçlar ile, Şekil 4.38'de karşılaştırılmıştır.



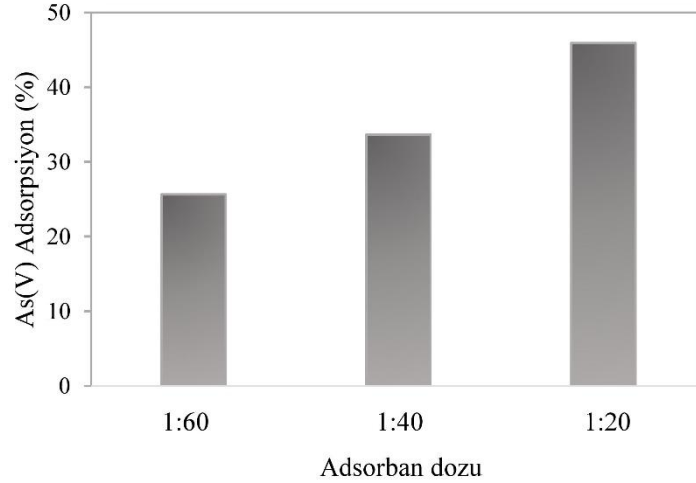
Şekil 4.38. Karıştırma hızının As(V) giderimine etkisi (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Sıcaklık: 22 °C, Çalkalama süresi: 24 saat)

Durgun koşullarda gerçekleştirilen deney sonuçlarına göre; çözeltinin karıştırılmasının, özellikle manyetik biyoçarlar üzerinde önemli bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Bununla birlikte MB1, MB2 ve M3 üzerinde bir miktar değişiklik gözlenmiştir. Manyetik gübre biyoçarları üzerinde As(V) adsorpsiyonu süresince giderim oranı, karıştırma hızına bakılmaksızın maksimumda kalırken; As(V) adsorpsiyonu süresince As(V) giderimi, MB1’de % 41’den % 45,9’a, MB2’de % 36,76’den % 44,94’e, MB3’te % 33,88’den % 52,08’e artış göstermiştir. MB1 numunesi için 300 rpm karıştırma hızı ile adsorpsiyon deneyi tekrarlanmış ve adsorpsiyon veriminin % 45,9’dan %50,62’ye yükseldiği bulunmuştur. Karıştırma hızı belli bir noktaya kadar adsorpsiyon verimini artırmakta ve bir noktadan sonra etkisiz kalmaktadır (Dotto ve Pinto, 2011). Literatürdeki çalışmalarda, karıştırma hızının 100 rpm’den 350 rpm’e artırıldığında arsenat adsorpsiyon veriminin adsorbat ile adsorban arasındaki aktif etkileşimin sınırlanması sebebi ile % 4 oranında artarak belirgin bir artış göstermediği, 350-400 rpm aralığında ise adsorpsiyon veriminde düşüş olduğu belirtilmiştir (Alam vd., 2018). Karıştırma hızının durgun halden 300 rpm’e kadar artırılması, As(V) adsorpsiyon verimine olumlu etki göstermiştir ve literatür bulguları ile uyumludur.

4.3.1.5. Adsorbent dozunun etkisi

Adsorpsiyon verimini etkileyen parametrelerden birisi de kullanılan sorbent miktarıdır. Bu çalışmada ASTM D-4646-03 yöntemi uyarınca adsorban dozu (katı/sıvı oranı) olarak 1:20 kullanılmıştır. Kullanılan dozun etkinliğinin araştırılması için MB1 numunesi ile adsorpsiyon deneyleri 1:40 ve 1:60 oranında adsorbent dozu kullanılarak

tekrar edilmiştir (Şekil 4.39). Sonuçlar adsorpsiyon dozundaki artışın adsorpsiyon verimini artırdığını göstermektedir. Bu artış esas olarak adsorban miktarının artmasının aktif yüzey bağlanma bölgelerin artırmasından kaynaklanmaktadır (Das ve Mondal 2011). Adsorban dozunun artırılması adsorpsiyon verimini belli bir limite kadar artırırken, yüksek dozlarda partikül kümelenmelerinin oluşması sonucu adsorban yüzey alanının ve aktif tutunma bölgelerinin azalacağı düşünülmektedir (Fan vd., 2003; Alam vd., 2018).

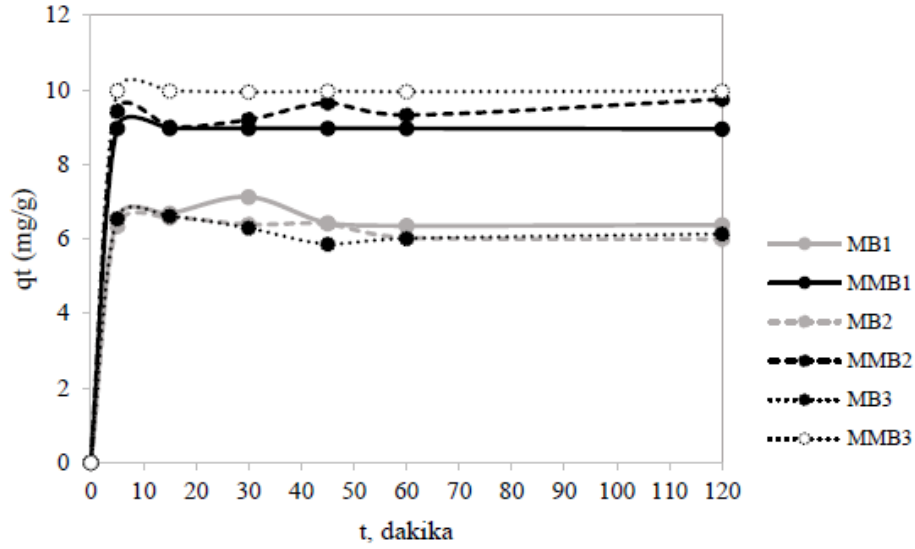


Şekil 4.39. Adsorban dozunun As(V) giderimine etkisi (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Sıcaklık: 22 °C, Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 24 saat)

4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

As(V) adsorpsiyonunda temas süresinin etkisini araştırmak için başlangıç konsantrasyonu 500 mg/L ve pH'ı 7 olan standart As(V) çözeltisi kullanılarak 150 rpm karıştırma hızında, 0,5 g adsorbent varlığında, 22 °C'de zamana bağlı deneyler yapılmıştır. As(V) giderim işleminde yapılan testler sonucu, adsorpsiyonun hızı 5-120 dakika arası kısa zaman aralıkları seçilmiştir. Belirlenen zaman aralıklarında biyoçar ve manyetik biyoçarların As(V) sorpsiyonunda meydana gelen değişim, Şekil 4.40'ta gösterilmiştir.

Manyetik biyoçarların (MMB1, MMB2, MMB3) yüzeyinde hızlıca adsorpsiyon gerçekleştiğinden, en kısa sürede neredeyse % 100'e yakın bir adsorpsiyon etkinliği sağlanmıştır. MB1, MB2 ve MB3 örneklerinde özellikle 45-60 dk arası ve sonrasında gerçekleşen adsorpsiyonun sabitlendiği görülmektedir.

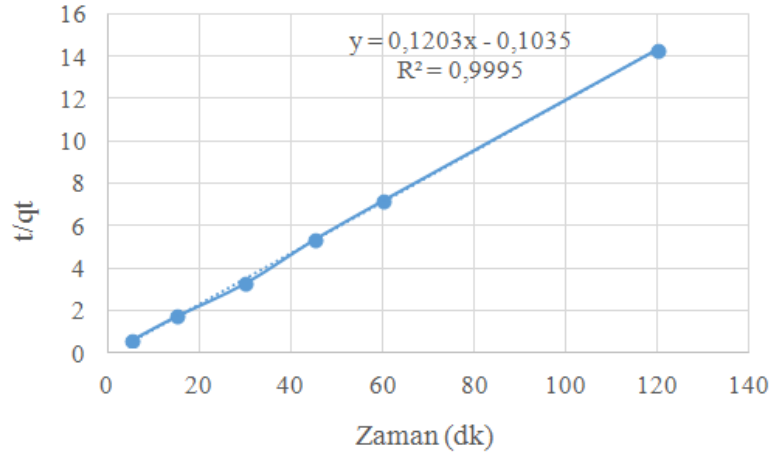


Şekil 4.40. Biyoçar ve manyetik biyoçarların 5-120 dk sürelerde As(V) sorpsiyonundaki değişim (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Sıcaklık: 22 °C, Çalkalama hızı: 150 rpm)

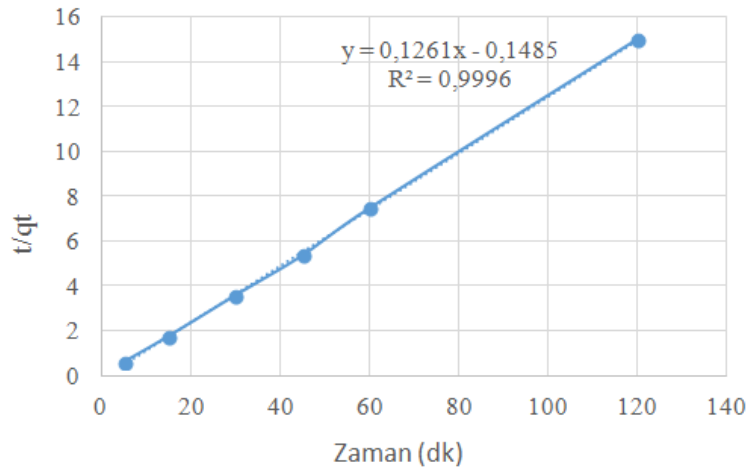
Kirletici gideriminin optimum koşullarının belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon kinetiğinin öncelikle olarak bilinmesi gereklidir. Adsorban ile adsorbat arasındaki temas süresini incelemek ve reaksiyon katsayılarını tahmin etmek için yapılan kinetik çalışmalar, kesikli deneyler için oldukça önem taşımaktadır (Kumar vd., 2018). Adsorpsiyon işlemi dış difüzyon, adsorpsiyon ve denge olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır (Tang vd., 2018). Arsenik adsorpsiyonunun kinetik davranışını incelemek için yaygın olarak iki kinetik model kullanılmaktadır (Guivar vd., 2018): sözde-birinci derece kinetik model (Ho ve McKay, 1999), katı/sıvı sistemin geri dönüşümsüz adsorpsiyonu için; sözde-ikinci derece kinetik model (Singh vd., 2006), denge adsorpsiyon kapasitesine dayalı olarak geliştirilmiştir (Kumar vd., 2018). Sözde birinci derece kinetik model, adsorpsiyonun difüzyon adımı ile kontrol edildiği varsayımına dayanırken; sözde ikinci derece kinetik model, adsorpsiyon oranının adsorpsiyon bölge sayıları ile belirlendiği varsayımına dayanmaktadır ve adsorpsiyon prosesi kemisorpsiyon mekanizma ile kontrol edilmektedir (Zhang vd., 2019). Kemisorpsiyon, adsorban ve adsorbat arasında oluşan elektron paylaşımı veya elektron transferini ifade etmektedir (Zhu vd., 2014).

Sözde birinci derece (Eşitlik 3.5) ve sözde ikinci derece (Eşitlik 3.6) kinetik modellerle tanımlanan sorpsiyon kinetik verileri Çizelge 4.8’de listelenmiştir. Tablodan görüleceği üzere tüm biyoçar ve manyetik biyoçarlar için sözde birinci derece kinetiğine uygun olmadığı ($R^2 = 0,35-0,82$), fakat sözde ikinci derece kinetiğine mükemmel uyum

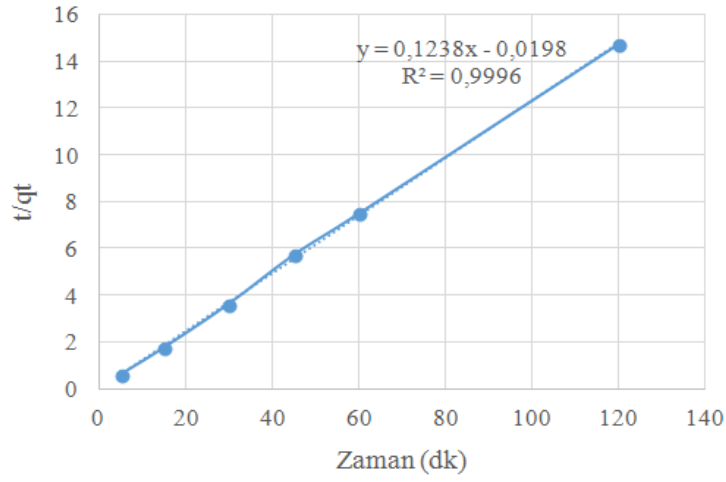
sağladığı ($R^2 = 0,99-1,00$) belirlenmiştir (Şekil 4.41-46). Bu sonuçlara göre, hayvansal atıklardan elde edilen biyoçar ve manyetik biyoçarlar ile As(V) adsorpsiyonunun ikinci dereceden bir adsorpsiyon süreci olduğu söylenebilir.



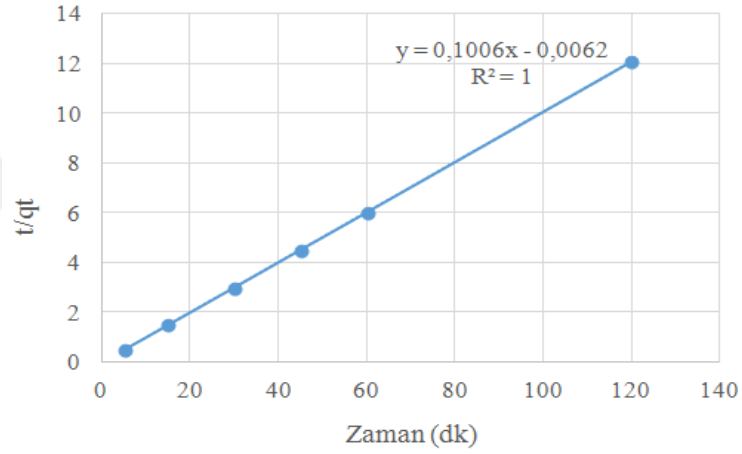
Şekil 4.41. MB1'in sözde ikinci derece kinetik model ile As(V) sorpsiyon kinetiği (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 5-120 dk)



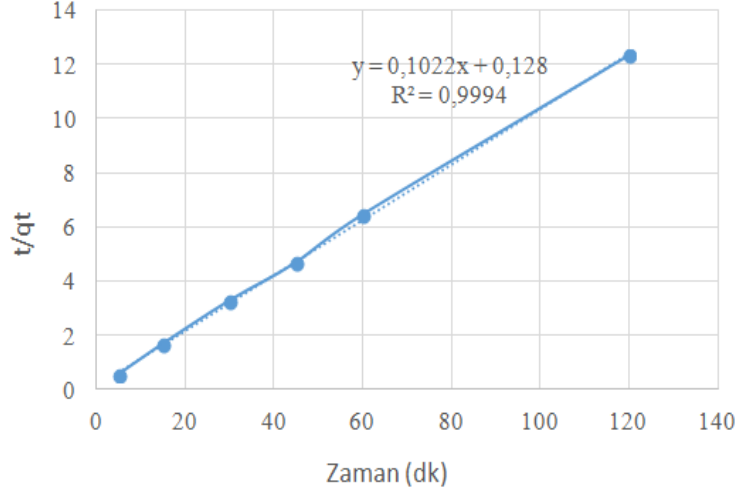
Şekil 4.42. MB2'nin sözde ikinci derece kinetik model ile As(V) sorpsiyon kinetiği (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 5-120 dk)



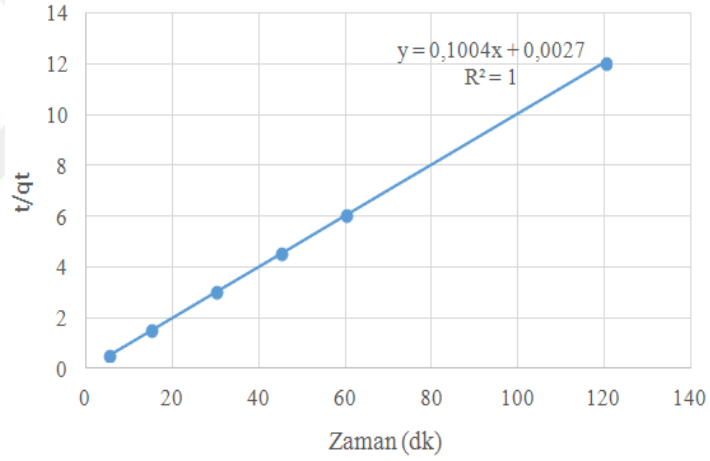
Şekil 4.43. MB3'ün sözde ikinci derece kinetik model ile As(V) sorpsiyon kinetiği (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 5-120 dk)



Şekil 4.44. MMB1'in sözde ikinci derece kinetik model ile As(V) sorpsiyon kinetiği (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 5-120 dk)



Şekil 4.45. MMB2'nin sözde ikinci derece kinetik model ile As(V) sorpsiyon kinetiği (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 5-120 dk)



Şekil 4.46. MMB3'ün sözde ikinci derece kinetik model ile As(V) sorpsiyon kinetiği (Başlangıç As(V) konsantrasyonu 500 ppm; pH: 7, Çalkalama hızı: 150 rpm, Çalkalama süresi: 5-120 dk)

Çizelge 4.8. Kinetik model parametre değerleri

Adsorban	Sözde birinci derece	R ²	Sözde ikinci derece	R ²
MB1	$k_1 = 0,13 \text{ g/mg.dk}$	0,82	$k_2 = 0,14 \text{ g/mg.dk}$	0,99
MMB1	$k_1 = 0,33 \text{ g/mg.dk}$	0,58	$k_2 = 1,63 \text{ g/mg.dk}$	1,00
MB2	$k_1 = 0,35 \text{ g/mg.dk}$	0,89	$k_2 = 0,11 \text{ g/mg.dk}$	0,99
MMB2	$k_1 = 0,13 \text{ g/mg.dk}$	0,35	$k_2 = 0,08 \text{ g/mg.dk}$	0,99
MB3	$k_1 = 0,27 \text{ g/mg.dk}$	0,68	$k_2 = 0,77 \text{ g/mg.dk}$	0,99
MMB3	$k_1 = 0,33 \text{ g/mg.dk}$	0,56	$k_2 = 3,73 \text{ g/mg.dk}$	1,00

4.5. Adsorpsiyon İzotermi

Denge verileri Langmuir (Eşitlik 3.7) ve Freundlich (Eşitlik 3.8) izoterm modelleri kullanılarak araştırılmıştır. Langmuir adsorpsiyon izotermi, homojen yüzeyindeki tek tabakalı adsorpsiyonu kabul ederken, Freundlich izotermi heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eder. Biyoçar ve manyetik biyoçar kullanılarak sulu çözeltilerden As(V) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilerinin Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluğu incelenmiştir. İzoterm sabitleri, Çizelge 4.9’da verilmektedir. Özellikle Langmuir izoterminin her numune için mükemmel uyum sağladığı görülmüştür.

Çizelgeden görüleceği üzere manyetik biyoçarlar, biyoçarlara göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Demir oksit parçacıkları; sulu çözeltiden As sorpsiyonu için, adsorpsiyon bölgeleri olarak işlev görmektedir (Wang vd., 2015c). Bu sebeple, demir modifikasyonu, biyoçarın As(V) sorpsiyon affinitesini artırmıştır. Tabloda verilen diğer demir yapılı sorbentler ile kıyaslandığında; manyetik tavuk ve koyun gübresi biyoçarlarının maksimum As(V) adsorpsiyon kapasitesi sığır gübresinden elde edilen biyoçara kıyasla daha yüksek değerlere sahip olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.9. As(V)'in biyoçar ve manyetik biyoçar üzerine adsorpsiyonunda Langmuir, ve Freundlich izotermlerine ait sabitlerin değerleri

Sorbent	Langmuir	Freundlich
MB1	$q_m = 2,48 \text{ mg/g}$ $k_L = 3,523 \times 10^{-3} \text{ L/mg}$ $R^2 = 0,99$	$k_f = 2,56 \times 10^{-4} \text{ mg}^{(1-n)} \text{ L}^n / \text{kg}$ $n = 0,519$ $R^2 = 0,89$
MMB1	$q_m = 5,30 \text{ mg/g}$ $k_L = 2,934 \text{ L/mg}$ $R^2 = 0,98$	$k_f = 12,36 \text{ mg}^{(1-n)} \text{ L}^n / \text{kg}$ $n = 1,733$ $R^2 = 0,94$
MB2	$q_m = 4,90 \text{ mg/g}$ $k_L = 2,298 \times 10^{-3} \text{ L/mg}$ $R^2 = 0,99$	$k_f = 12,96 \times 10^{-4} \text{ mg}^{(1-n)} \text{ L}^n / \text{kg}$ $n = 0,622$ $R^2 = 0,92$
MMB2	$q_m = 6,00 \text{ mg/g}$ $k_L = 3,377 \text{ L/mg}$ $R^2 = 0,98$	$k_f = 0,8851 \text{ mg}^{(1-n)} \text{ L}^n / \text{kg}$ $n = 0,109$ $R^2 = 0,99$
MB3	$q_m = 4,61 \text{ mg/g}$ $k_L = 3,1 \times 10^{-3} \text{ L/mg}$ $R^2 = 0,97$	$k_f = 11,71 \times 10^{-4} \text{ mg}^{(1-n)} \text{ L}^n / \text{kg}$ $n = 0,57$ $R^2 = 0,99$
MMB3	$q_m = 7,14 \text{ mg/g}$ $k_L = 0,83 \text{ L/mg}$ $R^2 = 0,99$	$k_f = 1,018 \text{ mg}^{(1-n)} \text{ L}^n / \text{kg}$ $n = 0,15$ $R^2 = 0,99$

4.6. Desorpsiyon ve Yeniden Kullanım

Sorbentlerin yeniden kullanılabilirliği ticari uygulamalar için potansiyellerinin belirlenmesinde önemli bir göstergedir. Biyoçarın desorpsiyonu işlemlerinde yüzeyde tutulan As(V)'in giderimi ve biyoçarın belirli bir verim ile yeniden kullanılabilirliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla etkin olan bazı bileşenler kullanılarak, adsorpsiyonu gerçekleştiren numunelerin kısmen geri kazanımı sağlanmıştır. As(V) iyonlarının geri alımı çalışmalarında geri alım reaktifi olarak 0,5 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Rejenerasyon sırasında asit, manyetik biyoçarda demir kaybına neden olabileceğinden dolayı, bazik NaOH, NaHCO₃ veya NaH₂PO₄ çözeltileri arsenat giderimi için etkili desorbe edici maddeler olarak kabul edilmektedir (He vd., 2018; Vitela-

Rodriguez ve Rangel-Mendez, 2013, Gao vd., 2013; Hu vd., 2015; Wang vd., 2016; Namasivayam ve Senthilkumar, 1998).

Üç döngü desorpsiyon-adsorpsiyon deneyleri, As(V) adsorpsiyon verimi % 100 olarak belirlenen manyetik biyoçarlar için gerçekleştirilmiştir. Deneyler 22°C oda sıcaklığında, 0,5 M NaOH ile ilk döngüde MMB1 üzerinde adsorblanan As(V)'nin % 68'ini desorbe etmiştir. Rejenerasyon oranı, üçüncü döngüde % 64'e azalmıştır. Rejenere edilen manyetik biyoçarın (MMB1) üçüncü döngü sonunda As(V) adsorpsiyon verimi % 44,4 olarak bulunmuştur. MMB2 için başlangıçta adsorblanan As(V)'nin % 66'sı desorbe edilmiş, üçüncü döngü sonunda % 62'ye azalmıştır. MMB2'nin üçüncü döngü sonunda As(V) giderim verimi % 49,86 olarak belirlenmiştir. MMB3 için yapılan rejenerasyon deneyleri ile başlangıçta adsorblanan As(V)'nin % 41'inin desorbe edildiği, bu oranın üçüncü döngüde % 38'e azaldığı ve % 46 oranında As(V) adsorplama kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Daha önceki çalışmalarda da benzer bulgular elde edilmiştir (He vd., 2018). Rejenerasyon oranının daha yüksek adsorpsiyon sıcaklığı ile artırılacağı değerlendirilmektedir (Alam vd., 2018).

5. SONUÇ

Bu tez çalışması; ülkemizde yaygın olarak yürütülen hayvancılık faaliyetleri sonucu oluşan çevre ve insan sağlığı açısından ciddi tehdit oluşturan hayvansal atıkların (sığır gübresi, tavuk gübresi, koyun gübresi) piroliz yöntemi ile biyoçar ve manyetik biyoçara, bir başka deyişle katma değeri yüksek yeşil kimyasallara dönüştürülmesi ve sulu çözeltilerden arsenat giderimi için biyosorpsiyon performanslarının belirlenmesi üzerine yürütülmüştür.

ASTM D-4646-03 standart test metodu uyarınca yürütülen kesikli adsorpsiyon deneylerinde başlangıç arsenat konsantrasyonu, pH, sıcaklık, karıştırma hızı, adsorban dozu, temas süresinin adsorpsiyon performansına etkisi incelenmiş, elde edilen sonuçlar doğrultusunda sisteme ait adsorpsiyon kinetiği ve izoterm çalışmaları yürütülmüştür.

Yürütülen çalışma ışığında aşağıda belirtilen sonuçlar elde edilmiştir:

- Sığır gübresi (M1), tavuk gübresi (M2) ve koyun gübresi (M3) yüksek uçucu madde ve düşük sabit karbon içeriğine sahip olması sebebi ile biyokütlelerin genel özelliklerini taşımaktadır.
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ile karıştırılarak kütlece % 40 oranında manyetik biyokütleyle dönüştürülen hayvansal atıkların inert atmosferde gerçekleştirilen termal bozunması ile yapıya katılan demir bileşiklerinin biyokütlenin bozunmasının daha yüksek sıcaklıklarda ve daha geniş bir aralıkta gerçekleşmesine yol açmıştır.
- Manyetik biyokütlenin biyoçar verimi, içeriğindeki demirin çar oluşum reaksiyonlarını katalize etmesi sebebiyle biyokütleden elde edilen biyoçar verimine kıyasla daha yüksek bulunmuştur.
- Yürütülen karakterizasyon çalışmaları XRD, FTIR ve SEM-EDS/EDX analizleri ile üretilen manyetik biyoçarların yapısında demir türevi maghemit ve manyetit varlığını ve yüzeyinde fonksiyonel grup oluşumlarını göstermiştir.
- Yürütülen arsenat adsorpsiyon deneylerinde başlangıç As(V) konsantrasyonlarındaki (500-2000 ppm) artış biyoçarların adsorban etkinliğini artırmış; manyetik biyoçarlar ise yaklaşık % 100 As(V) giderimi sağlanmıştır.
- Adsorpsiyona pH etkisi 5-11 aralığında çalışılmış, biyoçarların adsorpsiyon etkinliğinin pH artışı ile azaldığı görülmüştür. Manyetik biyokütlelerde ise bir performans düşmesi gerçekleşmemiştir.

- Sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisi 22-80 °C aralığında incelenmiş, sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesindeki artış görülmüştür. MB1, MB2 ve MB3'ün As(V) adsorpsiyon işlemi endotermik bir süreç olarak gerçekleşmiştir. Manyetik biyoçarlar için ise arsenat gideriminde herhangi bir adsorpsiyon verim değişimi görülmemiştir.
- Karıştırma hızının adsorpsiyon verimine etkisi incelendiğinde durgun ortama kıyasla 150 rpm'de gerçekleştirilen deneylerde biyoçarların arsenat adsorpsiyon veriminde % 5-15 oranında artışı görülmüş, manyetik biyoçarlar için ise % 100 arsenat adsorpsiyon verimi elde edilmiştir.
- Adsorban dozunun artışının aktif yüzey bağlanma bölgelerin artırması ile arsenat giderim verimini artırdığı görülmüştür.
- Zaman karşı yürütülen adsorpsiyon deneylerinde manyetik biyoçarların hızlı reaksiyonu sonucu % 100'e yakın bir adsorpsiyon etkinliği sağlanmıştır. MB1, MB2 ve MB3 örneklerinde ise 45-60 dakikada adsorpsiyonun dengeye geldiği görülmüştür.
- Adsorpsiyon kinetiği sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik modellerle incelenmiş biyoçar ve manyetik biyoçarlar ile As(V) adsorpsiyonunun ikinci dereceden bir adsorpsiyon süreci olduğu bulunmuştur.
- Langmuir izoterminin tüm biyoçar ve manyetik biyoçarlar için mükemmel uyum sağladığı görülmüştür. Hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi arasında manyetik koyun biyoçarının en yüksek değere 7,14 mg/g sahip olduğu bulunmuştur.
- Desorpsiyon ve yeniden kullanım deneyleri manyetik biyoçarlar için yürütülmüş ve üç döngü sonunda adsorpsiyon kapasiteleri MMB1, MMB2 ve MMB için sırasıyla % 44,40, % 49,86 ve % 46,00 olarak bulunmuştur.

Elde edilen sonuçlar, hayvansal atıkların yavaş piroliz yöntemi ile biyoçar ve manyetik biyoçarlara dönüştürülmesinin toplum ve çevre sağlığının korunması, atık yönetimine katkı sağlanması ve yeşil adsorban malzemelere dönüştürülerek arsenat gideriminde kullanılması için uygun bir alternatif olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

- 2018 Outlook for Energy: A View to 2040 - <https://cdn.exxonmobil.com/mediaglobalfiles/outlook-for-energy20182018-outlook-for-energy.pdf> (Erişim Tarihi: 13.11.2018).
- Abas, N., Kalair, A., Khan, N., 2015. Review of fossil fuels and future energy technologies. *Futures*, 69, 31–49.
- Abbas, A., Ansumali, S., 2010. Global potential of rice husk as a renewable feedstock for ethanol biofuel production. *Bioenergy Research*, 3, 328-334.
- Acik, M., Lee, G., Mattevi, C., Chhowalla, M., Cho, K., Chabal, Y.J. 2010. Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. *Nature Materials*, 9 (10), 840-845.
- Açıkalın, K., 2010. Çeşitli Biyokütle Atık Maddelerin Pirolizi ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi, Doktora Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye
- Adıgüzel V., Demirci S.. 2016. Zeyrek (*Linum usitatissimum* L) posasından 175 °C’de hidrotermal piroliz yöntemiyle biyочar (karbonlu ürün) eldesi. *Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9 (2), 36-39.
- Agrafioti, E., Kalderis, D., Diamadopoulos, E., 2014a. Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. *Journal of Environmental Management*, 133, 309-314.
- Agrafioti, E., Kalderis, D., Diamadopoulos, E., 2014b. Ca and Fe modified biochars as adsorbents of arsenic and chromium in aqueous solutions. *Journal of Environmental Management*, 146, 444-450.
- Ahmad, M., Lee, S.S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J.K., Yang, J.E., Ok, Y.S., 2012. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*, 118, 536–544.
- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., Ok, Y.S., 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99, 19–33.
- Akgül, G., 2017. Biyokömür: Üretimi ve kullanım alanları. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5 (4), 485-499.
- Akpınar, A., 2007. Dünya, Avrupa Birliği ve Türkiye’nin Toplam Elektrik ve Hidroelektrik Enerji Üretim Projeksiyonu, Yüksek Lisans Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye
- Akyürek, Z., 2019. Sustainable valorization of animal manure and recycled polyester: co-pyrolysis synergy. *Sustainability*, 11 (8), 2280.

- Akyürek, Z., Turgut, S., 2019. Biomass Potential For A Sustainable Environment And Energy Production In Turkey. *Research & Reviews In Engineering*–Summer, 2019, Chapter 12, 181-191.
- Al Arni, S., 2018. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel. *Renewable Energy*, 124, 197-201.
- Alam, M.A., Shaikh, W.A., Alam, M.O., Bhattacharya, T., Chakraborty, S., Show, B., Saha, I., 2018. Adsorption of As (III) and As (V) from aqueous solution by modified *Cassia fistula* (golden shower) biochar. *Applied Water Science*, 8 (7), 198.
- Alcaide, L.J., Maestre, F., Perez, I., Ferrer, J.L., 1996. Residuos agrícolas para la fabricación de papel. *Ingeniería Química*, 4, 165-171.
- Allen, S.G., Schulman, D., Lichwa, J., Antal, M.J., Laser, M., Lynd, L.R., 2001. A comparison between hot liquid water and steam fractionation of corn fiber. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 2934-2941.
- AlNouss, A., McKay, G., Al-Ansari, T., 2020. Production of syngas via gasification using optimum blends of biomass. *Journal of Cleaner Production*, 242, 118499.
- Alpaslan, M.N., Dölgen, D., Boyacıoğlu, H., Sarptaş, H., 2010. İçme suyundan kimyasal yöntemlerle arsenik giderimi. *İTÜ Dergisi/e*, 20 (1), 15-25.
- Altunbaş, O., 2015. Pelemir Bitkisinin Pirolizi, Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye
- Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Artetxe, M., Barbarias, I., Arregi, A., Olazar, M., 2016. Characterization of the Bio-Oil Obtained by Fast Pyrolysis of Sewage Sludge in a conical Spouted Bed Reactor. *Fuel Processing Technology*, 149, 169–175.
- Alvarez, R., Villca, S., Lide'n, G., 2006. Biogas production from lamla and cow manure at high altitude. *Biomass and Bioenergy*, 30, 66–75.
- Alves, F.F., Bose, S.K., Francis, R.C., Colodette, J.L., Iakovlev, M., Heiningen, A.V., 2010. Carbohydrate composition of eucalyptus, bagasse and bamboo by a combination of methods. *Carbohydrate Polymers*, 82, 1097-1101.
- An, B., Liang, Q., Zhao, D., 2011. Removal of arsenic(V) from spent ion exchange brine using a new class of starch-bridged magnetite nanoparticles. *Water Research*, 45 (5), 1961–1972.
- Aredes, S., Klein, B., Pawlik, M., 2013. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Journal of Cleaner Production*, 29–30, 208–213.
- Arvelakis, S., Vourliotis, P., Kakaras, E., Koukios, E.G., 2001. Effect of Leaching on the Ash Behavior of Wheat Straw and Olive Residue During Fluidized Bed Combustion. *Biomass and Bioenergy*, 20, 459-470.

- Asensio, V.F., Vega, A., Andrade, M.L., Covelo, E.F., 2013. Tree vegetation and waste amendments to improve the physical condition of copper mine soils. *Chemosphere*, 90 (2), 603–610.
- Atienza-Martínez, M., Ábrego, J., Gea, G., Marías, F., 2019. Pyrolysis of dairy cattle manure: evolution of char characteristics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 145, 104724.
- Azadi, P., Khan, S., Strobel, F., Azadi, F., Farnood, R., 2012. Hydrogen production from cellulose , lignin , bark and model carbohydrates in supercritical water using nickel and ruthenium catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 117–118, 330–338.
- Balat, M., Balat, M., Kirtay, E., Balat, H., 2009. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuel sand chemicals. Part1: pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management*, 50, 3147–3157.
- Baig, S.A., Zhu, J., Muhammad, N., Sheng, T., Xu, X., 2014. Effect of synthesis methods on magnetic Kans grass biochar for enhanced As(III,V) adsorption from aqueous solutions. *Biomass and Bioenergy*, 71, 299-310.
- Bakshi, S., Banik, C., Rathke, S.J., Laird, D.A., 2018. Arsenic sorption on zero-valent iron-biochar complexes. *Water Research*, 137, 153-163.
- Banerjee, K., Amy, G.L., Prevost, M., Nour, S., Jekel, M., Gallagher, P.M., Blumenschein, C.D., 2008. Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research*, 42 (13), 3371–3378.
- Bassam, N.E., 2010. *Handbook o f Bioenergy Crops: A Complete Reference to Species, Development and Applications*, Earthscan, United Kingdom.
- Başçetinçelik, A., Öztürk, H.H., Karaca, C., Kaçıra, M., Ekinci, K., Kaya, D., Baban, A., Güneş, K., Komitti, N., Barnes, I., Nieminen, M., 2003. *A guide on exploitation of agricultural residues in Turkey*, LIFE03TCY/TR/000061, ANNEX 14 Final Report.
- Beringer, T. 2011. Bioenergy production potential of global biomass plantations under environmental and agricultural constraints. *Gcb Bioenergy*, 3, 299–312.
- Bhakat, P.B., Gupta, A.K., Ayoob, S., 2006. Investigation on arsenic (V) removal by modified calcined bauxite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 281, 237–245.
- Bilici Başkan, M., Pala, A., 2009. İçme sularında arsenik kirliliği: Ülkemiz açısından bir değerlendirme. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 15 (1), 69-79.
- Blasi, C.D., Branca, C., Galgano, A., 2007. Products and global weight loss rates of wood decomposition catalyzed by zinc chloride. *Energy Fuels*, 22, 663–670.

- Blanch, H.W., Wilke, C.R., 1983. Sugars and chemicals from cellulose. *Reviews in Chemical Engineering*, 1, 72-119.
- Boyles, O., 1984. *Bio-Energy*, Ellis Horwood Limited, England.
- BP Statistical Review of World Energy 2019 - <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf> (Erişim Tarihi: 15.12.2019).
- Brammer, H., Ravenscroft, P., 2009. Arsenic in groundwater: a threat to sustainable agriculture in South and South-east Asia. *Environment International*, 35 (3), 647-654.
- Brandhuber, P., Amy, G., 1998. Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water. *Desalination*, 117 (1), 1–10.
- Brewer, C.E., 2012. *Biochar Characterization and Engineering*. Graduate Theses and Dissertations. Iowa State University, 182 s.
- Bridgwater, A.V., Cottam, M.L., 1992a. *Costs and Opportunities for Biomass Pyrolysis Liquids Production and Upgrading*, (Eds. Grassi, G., Collina, A., Zibetta, H.). Biomass for Energy, Industry and Environment, 6th E.C. Conference, London and New York, 679-692.
- Bridgwater, A.V., Cottam, M.L., 1992b. Opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading. *Energy & Fuels*, 6 (2), 120 –125.
- Bridgwater, A.V., 1999. Principle and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, 3–22.
- Bridgwater, A.V., 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy*, 38, 68–94.
- Bridgwater, A.V., Meier, D., Radlein, D., 1999. Overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, 30 (12), 1479–1493.
- Bridgwater, A.V., Peacocke, G.V.C., 2000. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 1-73.
- Bridgwater, A.V., Toft, A.J., Brammer, J.G., 2002. A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 181-248.
- Cao, L., Yuan, X., Li, H., Li, C., Xiao, Z., Jiang, L., Zeng, G. 2015. Complementary effects of torrefaction and co-pelletization: Energy consumption and characteristics of pellets. *Bioresource Technology*, 185, 254–262.
- Cao, X., Ma, L., Gao, B., Harris, W., 2009. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environmental Science & Technology*, 43, 3285–3291.

- Capolupo, L., Faraco, V., 2016. Green methods of lignocellulose pretreatment for biorefinery development. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 100, 9451–9467.
- Cara, C., Ruiz, E., Oliva, J.M., Sáez, F., Castro, E., 2008. Conversion of olive tree biomass into fermentable sugars by dilute acid pretreatment and enzymatic saccharification. *Bioresource Technology*, 99, 1869–1176.
- Cayuela, M.L., Sánchez-Monedero, M.A., Roig, A., 2006. Evaluation of two different aeration systems for composting two-phase olive mill wastes. *Process Biochemistry*, 41 (3), 616–623.
- Cestonaro, T., de Mendonça Costa, M.S.S., de Mendonça Costa, L.A., Rozatti, M.A.T., Pereira, D.C., Lorin, H.E.F., Carneiro, L.J., 2015. The anaerobic co-digestion of sheep bedding and ≥ 50 % cattle manure increases biogas production and improves biofertilizer quality. *Waste Management*, 46, 612–618.
- Chaudhry, S.A., Khan, T.A., Ali, I., 2016. Adsorptive removal of Pb(II) and Zn(II) from water onto manganese oxide-coated sand: isotherm, thermodynamic and kinetic studies. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 3, 287–300.
- Chaudhry, S.A., Zaidi, Z., Siddiqui, S.I., 2017. Isotherm, kinetic and thermodynamics of arsenic adsorption onto Iron-Zirconium Binary Oxide-Coated Sand (IZBOCS): modelling and process optimization. *Journal of Molecular Liquids*, 229, 230–240.
- Chen, B.L., Chen, Z.M., Lv, S.F., 2011. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresource Technology*, 102 (2), 716–723.
- Chen, G., Yu, Q., Sjöström, K., 1997. Reactivity of Char From Pyrolysis of Birch Wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40 (41), 491–499.
- Chen Z., Wang, M., Jiang E., Wang D., Zhang K., Ren Y. and Jiang Y., 2018. Review: Pyrolysis of Torrefied Biomass. *Trends in Biotechnology*, 36 (12), 1287–1298.
- Chen, B., Chen, Z., 2009. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere*, 76, 127–133.
- Chen, D., Mei, J., Li, H., Li, Y., Lu, M., Ma, T., Ma, Z., 2017a. Combined pretreatment with torrefaction and washing using torrefaction liquid products to yield upgraded biomass and pyrolysis products. *Bioresource Technology*, 228, 62–68.
- Chen, D., Zheng, Z., Fu, K., Zeng, Z., Wang, J., Lu, M., 2015. Torrefaction of Biomass Stalk and Its Effect on the Yield and Quality of Pyrolysis Products. *Fuel*, 159, 27–32.
- Chen, D., Zhou, J. and Zhang, Q., 2014. Effects Of Heating Rate On Slow Pyrolysis Behavior, Kinetic Parameters And Products Properties Of Moso Bamboo. *Bioresource Technology*, 169, 313–319.

- Chen, H., Liu, J., Chang, X., Chen, D., Xue, Y., Liu, P., Lin, H., Han, S., 2017b. A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals. *Fuel Processing Technology*, 160, 196–206.
- Chen, Z., Chen, B., Chiou, C.T., 2012. Fast and slow rates of naphthalene sorption to biochars produced at different temperatures. *Environmental Science & Technology*, 46, 11104–11111.
- Cho, D.W., Yoon, K., Kwon, E.E., Biswas, J.K., Song, H., 2017. Fabrication of magnetic biochar as a treatment medium for As(V) via pyrolysis of FeCl₃-pretreated spent coffee ground. *Environmental Pollution*, 229, 942-949.
- Collard, F.X., Blin, J., Bensakhria, A., Valette, J., 2012. Influence of impregnated metal on the pyrolysis conversion of biomass constituents. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 213–226.
- Conz, R.F., Abbruzzini, T.F., de Andrade, C.A., Milori, D.M.B.P., Cerri, C.E.P., 2017. Effect of pyrolysis temperature and feedstock type on agricultural properties and stability of biochars. *Agricultural Sciences*, 8, 914-933.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley V.C.H, ISBN 3-527-30274-3.
- Coşkun, T., Manav, N., Debik, E., Binici, M.S., Tosun, C., Mehmetli, E., ve Baban, A., 2011. Büyükbaş hayvan atıklarının anaerobik çürütülmesi. *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 3 (1), 1-9.
- Crombie, K., Mašek, O., Sohi, S. P., Brownsort, P., Cross, A., 2013. The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods. *Gcb Bioenergy*, 5(2), 122-131.
- Cullen, W.R., Reimer, K.J., 1989. Arsenic speciation in the environment. *Chemical Reviews*, 89 (4), 713–764.
- Çanka Kılıç, F., 2011. Biyogaz, önemi, genel durumu ve Türkiye’deki yeri. *Mühendis ve Makine*, 52 (617), 94-106.
- Çayırılı, M., 2006. Yanma Olayının Modellenmesi ve Görüntü İşleme Yoluyla Yanma Performansının Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye
- Çoban, H., 2016. Keçiboynuzu Küspesinin Pirolizi İle Biyoyakıt Eldesi, Yüksek Lisans Tezi. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar, Türkiye
- Çubuk, H., Heperkan, H., 1999. Kömür Yakma Sistemlerinde SO₂ Emisyon Etkisinin Yakma Şartlarında Değerlendirilmesi. 6. *Uluslararası Yanma Sempozyumu*, 19-21 Temmuz 1999, İstanbul, 74-78.
- Çulcuoğlu, E., 1999. Kolza Küspesinden Odun Kömürü Eldesi ve Tanımlanması, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

- Damartzis, T., Vamvuka, D., Sfakiotakis, S., Zabaniotou, A., 2011. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA)[J]. *Bioresource Technology*, 102 (10), 6230-6238.
- Das, B., Mondal, N.K. 2011. Calcareous soil as a new adsorbent to remove lead from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Universal Journal of Environmental Research & Technology*, 1 (4), 515–530.
- De, M., Azargohar, R., Dalai, A.K., Shewchuk, S.R., 2013. Mercury removal by bio-char based modified activated carbons. *Fuel*, 103, 570–578.
- Deglise, X., Magne, P., 1987. *Pyrolysis and Industrial Charcoal in Biomass*, 221 – 228, (Eds: D.O. Hall and R.P. Overend), John Wiley & Sons, London.
- Deliyanni, E.A., Bakoyannakis, D.N., Zouboulis, A.I., Matis, K.A., 2003. Sorption of As (V) ions by akaganeite-type nanocrystals. *Chemosphere*, 50, 155–163.
- Demirbaş, A., 2001. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42 (11), 1357-1378.
- Demirbaş, A., 2004a. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30, 219-230.
- Demirbaş, A., 2004b. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, 243–248.
- Demirbaş, A., 2004c. Determination of calorific values of bio-chars and pyro-oils from pyrolysis of beech trunkbarks. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, 215–219.
- Demirbaş, A., 2010. *Biorefineries: for Biomass Upgrading Facilities*, Springer- Verlag London Limited, London.
- Dhyani, V., Bhaskar, T., 2017. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, 1-22.
- Dotto, G.L., Pinto, L.A.A., 2011. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 187, 164–170.
- Dovick, M.A., Kulp, T.R., Arkle, R.S., Pilliod, D.S., 2016. Bioaccumulation trends of arsenic and antimony in a freshwater ecosystem affected by mine drainage. *Environmental Chemistry*, 13 (1), 149-159.
- Duan, X., Zhang, C., Srinivasakannan, C., Wang, X., 2017. Waste walnut shell valorization to iron loaded biochar and its application to arsenic removal. *Resource Efficient Technologies*, 3, 29–36.

- Dumanli, A.G., Gulyurtlu, I., Yürüm, Y., 2007. Fuel supply chain analysis of Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (9), 2058-2082.
- Enerji Bakanlığı-<https://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Biyokutle> (Erişim Tarihi: 20.05.2020).
- Eriksson, J.E., Khazraie, T., Hupa, L., 2018. Different methods for the characterization of ash compositions in co-firing boilers. *The Minerals, Metals & Materials Society*, 253-263.
- Ertas, M., 2010. Bazı Artık Biyokütellerin Yavas Pirolyzi Ve Pirolyz Ürünlerinin Karakterizasyonu, Doktora Tezi. Kahraman Maraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahraman Maraş, Türkiye
- Faaij, A., 2006. Modern biomass conversion technologies. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 11, 343-375.
- Fan, T.L., Gharpuray, M.M., Lee, Y.H., 1987. *Cellulose hydrolysis*. Ed. Spriner-Verlag, Berlin.
- Fan, X., Parker, D.J., Smith, M.D. 2003. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Water Research*, 37, 4929-4937.
- Fendorf, S., Michael, H.A., van Geen, A., 2010. Spatial and temporal variations of groundwater arsenic in South and Southeast Asia. *Science*, 328 (5982), 1123-1127.
- Fendorf, S.E., Matthew, J., Grossl, P., Sparks, D.L., 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite surface structure. *Environmental Science & Technology*, 31, 315-320.
- Fernandez, Y., Arenillas, A., Diez, M.A., Pis, J.J., Menendez, J.A., 2009. Pyrolysis of glycerol over activated carbons for syngas production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84, 145-150.
- Ficklin, W.H., 1983. Separation of arsenic (III) and arsenic (V) in ground waters by ionexchange. *Talanta*, 30, 371-373.
- Foust, T.D., Aden, A., Dutta, A., Phillips, S., 2009. An economic and environmental comparison of a biochemical and a thermochemical lignocellulosic ethanol conversion processes. *Cellulose*, 16, 547-565.
- Gao, X., Su, C., Wang, Y., Hu, Q., 2013. Mobility of arsenic in aquifer sediments at Datong Basin, northern China: effect of bicarbonate and phosphate. *Journal of Geochemical Exploration*, 135, 93-103.
- Garcia-Perez, M., Lewis, T., Kruger, C.E., 2010. Methods for producing biochar and advanced biofuels in Washington State. Washington State University, Pullman, WA, 137.

- Garelick, H., Jones, H., Dybowska, A., Valsami-Jones, E., 2008. Arsenic pollution sources. *Reviews of Environmental Contamination*, 197, 17-60.
- Ghani, W.A.W.A.K., Mohd, A., da Silva, G., Bachmann, R. T., Taufiq-Yap, Y. H., Rashid, U., Ala'a, H., 2013. Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. *Industrial Crops and Products Journal*, 44, 18-24.
- Gogebakan, Z., 2007. Co-firing biomass with coal in bubbling fluidized bed combustors, Doktora Tezi. Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye
- Gokcol, C., Dursun, B., Alboyaci, B. ve Sunan, E., 2009. Importance of biomass energy as alternative to other sources in Turkey. *Energy Policy*, 37, 424-431.
- Gong, Y., Wang, L., Liu, J., Tang, J., Zhao, D., 2016. Removal of aqueous perfluorooctanoic acid (PFOA) using starch-stabilized magnetite nanoparticles. *Science of the Total Environment*, 562, 191–200.
- Goyal, H.B., Seal, D., Saxsena, R.C., 2008. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 504-517.
- Greco, J.R., 1977. *Energy Recovery From Municipal Wastes, Fuels and Energy from Renewable Resources*. Academic Press, New York.
- Greenhalf, C.E., Nowakowski D.J., Harms A.B., Titiloye J.O., Bridgwater A.V., 2013. A comparative study of straw, perennial grasses and hardwoods in terms of fast pyrolysis products. *Fuel*, 108, 216–230.
- Grossl, P.R., Eick, M., Sparks, D.L., Goldberg, S., Ainsworth, C.C., 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 2. Kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique. *Environmental Science & Technology*, 31, 321–326.
- Gu, Z., Fang, J., Deng, B., 2005. Preparation and evaluation of GAC-based iron-containing adsorbents for arsenic removal. *Environmental Science & Technology*, 39, 3833–3843.
- Guivar, J.A.R., Bustamante, A.D., Gonzalez, J.C., Sanches, E.A., Morales M.A., Ruez, J.M., López-Muñoz, M.J., Arencibia, A., 2018. Adsorption of arsenite and arsenate on binary and ternary magnetic nanocomposites with high iron oxide content. *Applied Surface Science*, 454, 87–100.
- Gupta, A., Chauhan, V.S., Sankararamkrishnan, N., 2009. Preparation and evaluation of iron-chitosan composites for removal of As(III) and As(V) from arsenic contaminated real life groundwater. *Water Research*, 43, 3862–3870.
- Gupta, V.K., Nayak, A., Agarwal, S., 2015. Bioadsorbents for remediation of heavy metals: current status and their future prospects. *Environmental Engineering Research*, 20 (1), 1-18.

- Gupta, V.K., Saini, V.K., Jain, N., 2005. Adsorption of As(III) from aqueous solutions by iron oxide-coated sand. *Journal of Colloid and Interface Science*, 288, 55–60.
- Gülbay, S. 2009. Selülozun Suyun Kritik Altı ve Kritik Üstü Şartlarında Hidrotermal Dönüşümü, Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye
- Gürleyik, E., 2006. Fosil Kaynakların Yağlı Tohumlar ile Birlikte Pirolyzi ve Ürünlerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye
- Harris, G.A., Torgovnikov, G., Vinden, P., Brodie, G.I., Shaginov, A., 2008. Microwave pretreatment of backsawn messmate boards to improve drying quality: Part 1. *Drying Technology*, 26, 579-584.
- Hashim, M.A., Kundu, A., Mukherjee, S., Ng, Y.S., Mukhopadhyay, S., Redzwan, G., Gupta, B.S., 2019. Arsenic removal by adsorption on activated carbon in a rotating packed bed. *Journal of Water Process Engineering*, 30, 100591.
- Hassan, S.S., Williams, G.A, Jaiswal, A.K., 2018. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 262, 310-318.
- Hayatsu, M., Tago, K., Saito, M., 2008. Various players in the nitrogen cycle: diversity and functions of the microorganisms involved in nitrification and denitrification. *Soil Science and Plant Nutrition*, 54, 33–45.
- He, R., Peng, Z., Lyu, H., Huang, H., Nan, Q., Tang, J., 2018. Synthesis and characterization of an iron-impregnated biochar for aqueous arsenic removal. *Science of the Total Environment*, 612, 1177–1186.
- Hillis, W.E., 1985. *Wood and Biomass Ultrastructure, In Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*. Elsevier Applied Science Publishers, 1, 1-33.
- Hirai, H., Itoh, T., Kondo, R., Sakai, K., Nishida, T. 2002. Intracellular ferriredutase involved in Mn(IV)-reducing enzyme system to supply Mn(II) for lignin biodegradation by white-rot fungus *Phanerochaete sordida* YK-624. *Enzyme and Microbial Technology*, 30 (4), 467–473.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34 (5), 451-465.
- Holtzapple, M.T., 1993. *Cellulose*. In: Encyclopaedia of food science, food technology and nutrition. Ed. Academic Press. London, 758-767 s.
- Hu, G.X., Huang, H., Li, Y.H., 2009. Hydrogen-rich gas production from pyrolysis of bio-mass in an autogenerated steam atmosphere. *Energy Fuels*, 23, 1748–53.
- Hu, X., Ding, Z., Zimmerman, A.R., Wang, S., Gao, B., 2015. Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis. *Water Research*, 68, 206–216.

- Hu, X., Wang, J., Liu, Y., Li, X., Zeng, G., Bao, Z., Zeng, X., Chen, A., Long, F., 2011. Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 185 (1), 306–314.
- Huang, C.P., Vane, L.M., 1989. Enhancing As^{5+} removal by a Fe^{2+} treated activated carbon. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 61 (9/10), 1596–1603.
- Huang, D.L., Zeng, G.M., Feng, C.L., Hu, S., Jiang, X.Y., Tang, L., Su, F.F., Zhang, Y., Zeng, W. Liu, H.L., 2008. Degradation of lead-contaminated lignocellulosic waste by *Phanerochaete chrysosporium* and the reduction of lead toxicity. *Environmental Science & Technology*, 42, 4946–4951.
- Huang, H., Yuan, X., 2015. Recent progress in the direct liquefaction of typical biomass. *Progress in Energy and Combustion Science*, 49 (0), 59-80.
- Huang, H.J., Yang, T., Lai, F.Y., Wu, G.Q., 2017. Co-pyrolysis of sewage sludge and sawdust/rice straw for the production of biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 125, 61–68.
- Huang, J.J.H., Shih, J.C.H., 1981. The potential of biological methane generation from chicken manure. *Biotechnology and Bioengineering*, 23 (10), 2307-2314.
- International Energy Outlook 2019 - <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/ieo2019.pdf> – (Erişim Tarihi: 24.02.2020).
- Inyang, M., Gao, B., Pullammanappallil, P., Ding, W., Zimmerman, A.R., 2010. Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 101, 8868–8872.
- Inyang, M., Gao, B., Wu, L., Yao, Y., Zhang, M., Liu, L., 2013. Filtration of engineered nanoparticles in carbon-based fixed bed columns. *Chemical Engineering Journal*, 220, 221–227.
- IPCC, Climate Change 2007: the Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Erişim Tarihi: 25.05.2020).
- IPCC, Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Erişim Tarihi: 25.05.2020).
- Jakab, E., Faix, O., Till, F., 1997. Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40–41, 171–186.
- Jang, H.M., Ha, J.H., Kim, M.S., Kim, J.O., Kim, Y.M., Park, J.M., 2016. Effect of increased load of high-strength food wastewater in thermophilic and mesophilic anaerobic co-digestion of waste activated sludge on bacterial community structure. *Water Research*, 99, 140–148.

- Jia, Y., Xu, L., Fang, Z., Demopoulos, G.P., 2006. Observation of surface precipitation of arsenate on ferrihydrite. *Environmental Science & Technology*, 40 (10), 3248–3253.
- Jia, Y., Xu, L., Wang, X., Demopoulos, G.P., 2007. Infrared spectroscopic and X-ray diffraction characterization of the nature of adsorbed arsenate on ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 (7), 1643-1654.
- Jimenez, L., Lopez, F., 1993. Characterization of paper sheets from agricultural residues. *Wood Science and Technology*, 27, 468-474.
- Johnston, S.G., Burton, E.D., Moon, E.M., 2016. Arsenic mobilization is enhanced by thermal transformation of schwertmannite. *Environmental Science & Technology*, 50, 8010–8019.
- Jomova, K., Jenisova, Z., Feszterova, M., Baros, S., Liska, J., Hudecova, D., Rhodes, C.J., Valko, M., 2011. Arsenic: toxicity, oxidative stress and human disease. *Journal of Applied Toxicology*, 31, 95–107.
- Kadolph, S.J., Langford, A.L., 1998. *Textiles*. 8th ed. Upper Saddle River, N.J: Prentice-Hall, Inc.
- Kaltschmitt, M., Streicher, W., Wiese, A., 2007. *Renewable Energy: Technology, Economics and Environment*. Springer Berlin Heidelberg, New York.
- Kambo, H.S., Dutta, A., 2014. Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization. *Applied Energy*, 135, 182–191.
- Kambo, H.S., Dutta, A., 2015. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 359–378.
- Kan, T., Strezov, V., Evans, T.J., 2016. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 126–1140.
- Karakoyun, N., Kubilay, S., Aktas, N., Turhan, O., Kasimoglu, M., Yilmaz, S., Sahiner, N., 2011. Hydrogel-Biochar composites for effective organic contaminant removal from aqueous media. *Desalination*, 280, 319–325.
- Karaosmanoğlu, F., 2006. Dünyada enerjiye duyulan ihtiyaç ve alternatif enerji kaynaklarına yönelik, *Bildiri Kitabı, Türkiye'nin Enerji Stratejisi Ne Olmalıdır? Sempozyumu*, 9-19.
- Karatok, M., 2012. Çeşitli Katalizörlerin Hidrotermal Biyokütle Dönüşümünden Elde Edilen Gaz Fazın Verimine ve Bileşimine Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye

- Karthik, R., Meenakshi, S., 2014. Removal of hexavalent chromium ions using polyaniline/silica gel composite. *Journal of Water Process Engineering*, 1, 37-45.
- Katsoyiannis, I.A., Zouboulis, A.I., 2002. Removal of arsenic from contaminated water source by sorption onto iron oxide coated polymeric materials. *Water Research*, 36, 5141–5155.
- Kaygusuz, K., Sekerci, T., 2016. Biomass for efficiency and sustainability energy utilization in Turkey. *Journal of Engineering Research and Applied Science*, 5, 332–341.
- Keller, D.P., Lenton, A., Scott, V., Vaughan, N.E., Bauer, N., Ji, D., Jones, C.D., Kravitz, B., Muri, H., Zickfeld, K., 2018. The carbon dioxide removal model intercomparison project (CDRMIP): rationale and experimental protocol for CMIP6. *Geoscientific Model Development*, 11, 1133-1160.
- Keskin, M.H., 2006. Stratejik açıdan Avrupa Birliği enerji politikası ve uluslararası güvenlik sistemine etkisi, Doktora tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, Türkiye
- Khan, T.A., Chaudhry, S.A., Ali, I., 2013. Thermodynamic and kinetic studies of As(V) removal from water by zirconium oxide coated marine sand. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 5425–5440.
- Kim, J., Benjamin, M.M., 2004. Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal. *Water Research*, 38 (8), 2053–2062.
- Kiran, B., Pathak, K., Kumar, R., Deshmukh, D., 2016. Statistical Optimization using Central Composite Design for Biomass and Lipid Productivity of Microalga: A Step Towards Enhanced Biodiesel Production. *Ecological Engineering*, 92, 73–81.
- Klass, D.L., 1998. *Biomass for Renewable Energy*. Fuels and Chemicals, Elsevier.
- Koçer, N.N., Ünlü, A., 2007. Doğu Anadolu Bölgesinin Biokütle Potansiyeli ve Enerji Üretimi. Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları.
- Korte, N.E., Fernando, Q., 1991. A review of arsenic (III) in groundwater. *Crit Critical Reviews in Environmental Control*, 21, 1–39.
- Kumabe, K., Hanaoka, T., Fujimoto, S., Minowa, T., Sakanishi, K., 2007. Co-gasification of woody biomass and coal with air and steam. *Fuel*, 86 (5-6), 684-689.
- Kumar, A., Mylapilli, S.V.P., Reddy, S.N., 2019. Thermogravimetric and kinetic studies of metal (Ru/Fe) impregnated banana pseudo-stem (*Musa acuminata*). *Bioresource Technology*, 285, 121318.
- Kumar, A., Pandey, J., Kumar, S., 2018. Biosorptive removal of arsenite and arsenate from aqueous medium using low-cost adsorbent derived from ‘Pods of green peas’: Exploration of kinetics, thermodynamics and adsorption isotherms. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 35 (2), 456-469.

- Kumar, A.K., Sharma, S., 2017. Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review. *Bioresources and Bioprocessing*, 4 (1), 7.
- Kumar, S., Loganathan, V.A., Gupta, R.B., Barnett, M.O., 2011. An assessment of U (VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. *Journal of Environmental Management*, 92, 2504–2512.
- Kuppusamy, S., Thavamani, P., Megharaj, M., Venkateswarlu, K., Lee, Y.B., Naidu, R., 2016. Potential of *Melaleuca diosmifolia* leaf as a low-cost adsorbent for hexavalent chromium removal from contaminated water bodies. *Process Safety and Environmental Protection*, 100, 173-182.
- Lapuerta, M., Hernandez, J.J., Rodriguez, J., 2004. Kinetics of devolatilization of forestry wastes from thermogravimetric analysis. *Biomass and Bioenergy*, 27, 385-391.
- Lata, S., Samadder, S.R., 2016. Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review. *Journal of Environmental Management*, 166, 387-406.
- Lee, J., Choi, D., Ok, Y.S., Lee, S.R., Kwon, E.E., 2017. Enhancement of energy recovery from chicken manure by pyrolysis in carbon dioxide. *Journal of Cleaner Production*, 164, 146–152.
- Lee, Y., Park, J., Ryu, C., Gang, K.S., Yang, W., Park, Y.K., Jung, J., Hyun, S., 2013. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 C. *Bioresource technology*, 148, 196-201.
- Legault, A.S., Volchek, K., Tremblay, A.Y., Whittaker, H., 1993. Removal of arsenic from groundwater using reagent binding/membrane separation. *Environmental Progress*, 12 (2), 157–159.
- Lehtikangas, P., 2000. Storage on pelletised sawdust, logging residues and bark. *Biomass and Bioenergy*, 19, 287-293.
- Leupin, O.X., Hug, S.J., 2005. Oxidation and removal of arsenic (III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron. *Water Research*, 39 (9), 1729–1740.
- Li, H., Dong, X., Silva, E.B., Oliveira, L.M., Chen, Y., Ma, L.Q., 2017. Mechanisms of metal sorption by biochars. *Chemosphere*, 178, 466-478.
- Liang, Q., Zhao, D., Qian, T., Freeland, K., Feng, Y., 2012. Effects of stabilizers and water chemistry on arsenate sorption by polysaccharide-stabilized magnetite nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (5), 2407–2418.
- Lin, L., Qui, W., Wang, D., Huang, Q., Song, Z., Chaud, H.W., 2017. Arsenic removal in aqueous solution by a novel Fe-Mn modified biochar composite: Characterization and mechanism. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 144, 514–521.
- Liu, X., Ao, H., Xiong, X., Xiao, J., Liu, J., 2012. Arsenic removal from water by iron-modified bamboo charcoal. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223 (3), 1033-1044.

- Liu, Y., Guo, F., Li, X., Li, T., Peng, K., Guo, C., Chang, J., 2017. Catalytic effect of iron and nickel on gas formation from fast biomass pyrolysis in a microfluidized bed reactor: A kinetic study. *Energy & Fuels*, 31, 12278–12287.
- Liu, Z., Zhang, F.S., Sasai, R., 2010. Arsenate removal from water using Fe₃O₄-loaded activated carbon prepared from waste biomass. *Chemical Engineering Journal*, 160, 57–62.
- Lyu, H., Gong, Y., Gurav, R., Tang, J., 2016. Potential application of biochar for bioremediation of contaminated systems. *Biochar Application: Essential Soil Microbial Ecology*, Chapter 9, 221-246.
- Ma, H., Guo, Y., Qin, Y., Li, Y.Y., 2018. Nutrient recovery technologies integrated with energy recovery by waste biomass anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 269, 520-531.
- Ma, L.Q., Rathinasabapathi, B., Wang, X., Mathews, S., Ghosh, P., 2012. Arsenic Biotransformation and Transfer from Rhizosphere to Plant. In Understanding the Geological and Medical Interface of Arsenic-As 2012: *Proceedings of the 4th International Congress on Arsenic in the Environment*, Cairns, Australia (p. 101). CRC Press.
- Mahler, J., Persson, I., 2013. Rapid adsorption of arsenic from aqueous solution by ferrihydrite-coated sand and granular ferric hydroxide. *Applied Geochemistry*, 37, 179–189.
- Maji, S.K., Kao, Y.H., Liu, C.W., 2011. Arsenic removal from real arsenic-bearing groundwater by adsorption on iron-oxide-coated natural rock (IOCNR). *Desalination*, 280, 72–79.
- Mandal, B.K., Suzuki, K.T., 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58, 201-235.
- Marques Neto, J.d.O., Bellato, C.R., Milagres, J.L., Pessoa, K.D., Alvarenga, E.S.d., 2013. Preparation and evaluation of chitosan beads immobilized with Iron (III) for the removal of As (III) and As (V) from water. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24 (1), 121–132.
- Masuda, H., Higashitani, K., Yoshida, H., 2006. Powder Technology Handbook, third edition, 401-503.
- Matschullat, J., 2000. Arsenic in the geosphere — a review. *Science of the Total Environment*, 249 (1), 297–312.
- Mattucci, E., Grassi, G., Palz, W., 1989. Pyrolysis as a Basic Technology for Large Agro-Energy Projects. *Commission of the European Communities*.
- Mckendry, P., 2002a. Energy production from biomass (part1): Overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83, 37-46.

- McKendry, P., 2002b. Energy production from biomass (Part II): Conversion Technologies. *Bioresource Technology*, 83 (1), 47-54.
- Medic, D. Darr, M., Shah, A., Rahn, S., 2012. Effect of torrefaction on water vapor adsorption properties and resistance to microbial degradation of corn stover. *Energy Fuel*, 26 (4), 2386–2393.
- Meharg, A.A., 2004. Arsenic in rice—understanding a new disaster for South-East Asia. *Trends in Plant Science*, 9 (9), 415-417.
- Meharg, A.A., Hartley-Whitaker, J., 2002. Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species. *New Phytologist*, 154 (1), 29–43.
- Meng, X., Korfiatis, G.P., Christodoulatos, C., Bang, S., 2001. Treatment of arsenic in Bangladesh well water using a household co-precipitation and filtration system. *Water Research*, 35, 2805–2810.
- Meyer, S., Glaser, B., Quicker, P., 2011. Technical, economical, and climate-related aspects of biochar production technologies: a literature review. *Environmental Science and Technology*, 45 (22), 9473–9483.
- Midilli, A., Dogru, M., Howarth, C.R., Ayhan, T., 2001. Hydrogen production from hazelnut shell by applying air-blown downdraft gasification technique. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 29-37.
- Milne, T.A., 1979. Pyrolysis- The Thermal Behaviour of Biomass below 600 °C. A Survey of Biomass Gasification, In a *Survey of biomass gasification* vol II, Principles of gasification. Solar energy research institute, golden CO.
- Mohan, D., Pittman, C.U., 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – a critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142 (1–2), 1–53.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H., 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil. A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20 (3), 848–889.
- Mohan, D., Pittman Jr., C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V., Gong, H., 2007. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310 (1), 57–73.
- Mohan, D., Rajput, S., Singh, V.K., Steele, P.H., Pittman Jr., C.U., 2011. Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 188, 319-333.
- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S., Pittman, C.U.J., 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – a critical review. *Bioresource Technology*, 160, 191–202.
- Motasemi, F., Afzal, M.T., 2013. A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28, 317-330.

- Motte, J.C., Sambusiti, C., Dumas, C., Barakat, A., 2015. Combination of dry dark fermentation and mechanical pretreatment for lignocellulosic deconstruction: an innovative strategy for biofuels and volatile fatty acids recovery. *Applied Energy*, 147, 67–73.
- Muley, P.D., Henkel, C., Abdollahi K.K., Marculescu, C. ve Boldor, D., 2016. A critical comparison of pyrolysis of cellulose, lignin, and pine sawdust using an induction heating reactor. *Energy Conversion and Management*, 117, 273–280.
- Nachenius, R.W., Ronsse, F., Venderbosch, R.H., Prins, W., 2013. Biomass Pyrolysis, In: *Advances in Chemical Engineering* (42, 75-139). Academic Press.
- Namasivayam, C., Senthilkumar, S., 1998. Removal of arsenic(V) from aqueous solution using industrial solid waste: adsorption rates and equilibrium studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, 4816–4822.
- Namduri, H., Nasrazadani, S., 2008. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier Transform Infrared Spectrophotometry. *Corrosion Science*, 50, 2493-2497.
- Namgay, T., Singh, B., Singh, B.P., 2010. Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd, Cu, Pb, and Zn to maize (*Zea mays* L.). *Australian Journal of Soil Research*, 48, 638–647.
- Nartey, O.D., Zhao, B., 2014. Biochar preparation, characterization, and adsorptive capacity and its effect on bioavailability of contaminants: An overview. *Advances in Materials Science and Engineering*, Article ID 715398, 1-12.
- National Research Council (NRC), 1999. *Arsenic in Drinking Water*. National Academy of Sciences, Washington, DC.
- National Research Council (NRC), 2001. *Arsenic in Drinking Water*. Update, National Academy Press, Washington, DC.
- Novak, J.M., Lima, I., Xing, B., Gaskin, J.W., Steiner, C., Das, K., Ahmedna, M., Rehrh, D., Watts, D.W., Busscher, W.J., Schomberg, H., 2009. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Annals of Environmental Science*, 3, 195-206.
- Olgun, A., 2005. Bazı Biyokütlelerin Pirolizi ve Piroliz Ürünlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye
- Olgun, H., Doğru, M., Howarth, C.R., 1999. Katı Atıkların Enerji Dönüşümünde Kullanılması ve Gazlaştırıcılar. IV. *Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi*, 4-7, 835-853.
- Orak Yeter, H., 2005. Biyokütle Bileşenlerinin Biyokütlenin Termal Davranımına Etkileri, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye
- Orman Genel Müdürlüğü, Türkiye Orman Varlığı 2015 (Erişim Tarihi: 05.11.2018).

- Önal, E., 2007. Farklı Biyokütlelerin ve Bunların Sentetik Polimerlerle Birlikte Pirolizi, Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi. Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye
- Östergren, K., Gustavsson, J., Hansen, J., Möller, H., Anderson, G., O'Connor, C., Soethoudt, H., Quested, T., Easteal, S., Politano, A., Bellettato, C., Canali, M., Falasconi, L., Gaiani, S., Vittuari, M., Schneider, F., Moates, G., Waldron, K., Redlingshöfer, B., 2014. *FUSIONS Definitional Framework for Food Waste*. Göteborg.
- Öztürk, M., 2017. *Hayvan Gübresinden ve Atıklardan Kompost Üretimi*. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara.
- Özyurtkan, M.H., 2006. Melez Kavağın Karbonizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye
- Pala, M., Kantarli, I.C., Buyukisik, H.B., Yanik, J., 2014. Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. *Bioresource Technology*, 161, 255-262.
- Parisi, F., 1989. Advances in lignocellulosic hydrolysis and in the utilisation of the hydrolysates. *Advances Biochemical Engineering*, 38, 53-87.
- Pellera, F.M., Giannis, A., Kalderis, D., Anastasiadou, K., Stegmann, R., Wang, J.Y., Gidarakos, E., 2012. Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. *Journal of Environmental Management*, 96, 35-42.
- Pereira, H., 1988. Variability in the chemical composition of plantation eucalyptus. *Wood and Fiber Science*, 20, 82-90.
- Petersson, A., Thomsen, M.H., Hauggaard-Nielsen, H., Thomsen, A.B., 2007. Potential bioethanol and biogas production using lignocellulosic biomass from winterrye, oilseed rape and faba bean. *Biomass Bioenergy*, 31, 812-819.
- Pierce, M.L., Moore, C.B., 1982. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*, 15, 1247-1253.
- Playne, M.J., 1984. Increased digestibility of bagasse by pretreatment with alkalis and steam explosion. *Biotechnology and Bioengineering*, 26, 426-433.
- Pokonova, Y.V., 1998. Carbon adsorbents for the sorption of arsenic. *Carbon*, 36 (4), 457-459.
- Poyraz, Z., 2012. Pamuk Tarla Atığının Pirolizi. *Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28, 89-96.
- Probstein, R.F., Hicks, R.E., 1982. *Synthetic Fuels*, New York: Mc Graw-Hill Book Company.

- Pütün, A.E., Özbay, N., Önal, E.P., Pütün, E., 2005. Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products. *Fuel Processing Technology*, 86, 1207-1219.
- Qi, Z., Jie, C., Tiejun, W., Ying, X., 2007. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management* 48, 87-92.
- Qin, J., Qian, S., Chen, Q., Chen, L., Yan, L., Shen, G., 2019. Cow manure-derived biochar: Its catalytic properties and influential factors. *Journal of Hazardous Materials*, 371, 381-388.
- Qiu, W., Zheng, Y., 2007. Arsenate removal from water by an alumina-modified zeolite recovered from fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 148 (3), 721-726.
- Ravindran, R., Jaiswal, S., Abu-Ghannam, N., Jaiswal, A.K., 2018. A comparative analysis of pretreatment strategies on the properties and hydrolysis of brewers' spent grain. *Bioresource Technology*, 248, 272-279.
- Reed, B.E., Vaughan, R., Jiang, L.Q., 2000. As (III), As (V), Hg and Pb removal by Fe-oxide impregnated activated carbon. *Journal of Environmental Engineering*, 126, 869-873.
- Reguyal, F., Sarmah, A.K., Gao, W., 2017. Synthesis of magnetic biochar from pine sawdust via oxidative hydrolysis of FeCl₂ for the removal sulfamethoxazole from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 321, 868-878.
- Regmi, P., Garcia Moscoso, J. L., Kumar, S., Cao, X., Mao, J., Schafran, G., 2012. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *Journal of Environmental Management*, 109, 61-69.
- Riegel, E.R., 1933. Industrial Chemistry, The Chemical Catalog Company, Inc., New York, USA.
- Rintamäki, H., Rikkinen, P., Tapio, P., 2016. Carrot or Stick: Impacts of alternative climate and energy policy scenarios on agriculture. *Futures*, 83, 64-74.
- Ropars, M., Marchal, R., Pourquie, J., Vandecasteele, J.P., 1992. Large scale enzymatic hydrolysis of agricultural lignocellulosic biomass. Part 1: Pretreatment procedures. *Bioresource Technology*, 42, 197-204.
- Rosales, E., Meijide, J., Pazos, M., Sanromán, M.A., 2017. Challenges and recent advances in biochar as low-cost biosorbent: From batch assays to continuous-flow systems. *Bioresource Technology*, 246, 176-192.
- Rubio, M., Tortosa, J.F., Quesada, J., Gomez, D., 1998. Fractionation of lignocellulosics: solubilization of corn stalk hemicelluloses by autohydrolysis in aqueous medium. *Biomass Bioenergy*, 15, 483-491.

- Rudolfsson, M., Borén E., Pommer, L., Nordin, A., Lestander, T.A., 2017. Combined effects of torrefaction and pelletization parameters on the quality of pellets produced from torrefied biomass. *Applied Energy*, 191, 414–424.
- Russel, E.W., 1977. The Role Of Organic Matter In Soil Fertility, Agricultural Efficiency. *The Royal Society*, London.
- Rutherford, D.W., Wershaw, R.L., Rostad, C.E., Kelly, C.N., 2012. Effect of formation conditions on biochars: compositional and structural properties of cellulose, lignin, and pine biochars. *Biomass Bioenergy*, 46, 693–701.
- Saha, B.C., Qureshi, N., Kennedy, G.J., Cotta, M.A., 2016. Biological pretreatment of corn stover with white-rot fungus for improved enzymatic hydrolysis. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 109, 29–35.
- Salaün, P., Gibbon-Walsh, K., Van Den Berg, C.M.G., 2012. Speciation of Inorganic Arsenic in Marine Waters by Stripping Analysis at a Gold Microwire Electrode. In: Understanding the Geological and Medical Interface of Arsenic-As 2012: Proceedings of the 4th International Congress on Arsenic in the Environment, 22–27 July 2012, Cairns, Australia (p. 389). *CRC Press*.
- Samsuri, A.W., Sadegh-Zadeh, F., Seh-Bardan, B.J., 2013. Adsorption of As(III) and As(V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 981–988.
- Sanyang, M., Ghani, W.A.W.A.K., Idris, A., Ahmad, M.B., 2016. Hydrogel biochar composite for arsenic removal from wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 57 (8), 3674–3688.
- Saz, S., 2015. Biyokütle Enerjisi ve Yararlanma Yöntemleri, Bitirme Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye
- Schaffeld, G., 1994. *El material lignoceluloásico*. In: Etanol de Lignoceluloásicos. Tecnología; Perspectivas. Ed. Servicio de Publicaciones e Intercambio Científico da Universidade de Santiago de Compostela. Santiago de Compostela pp. 15-34.
- Schiffer, H.W., 2008. WEC Energy Policy Scenarios to 2050. *Energy Policy*, 36 (7), 2464–2470.
- Shafizadeh, F., 1982. Introduction to pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 3, 282-305.
- Sharma, A., Pareek, V., Zhang, D., 2015. Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1081–1096.
- Shen, D.K., Gu, S., 2009. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresource Technology*, 100, 6496–6504.

- Shen, Y.S., Wang, S.L., Tzou, Y.M., Yan, Y.Y., Kuan, W.H., 2012. Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars-the effect of surface functionality. *Bioresource Technology*, 104, 165–172.
- Sheng, G., Li, Y., Yang, X., Ren, X., Yang, S., Hu, J., Wang, X., 2012. Efficient removal of *arsenate* by versatile magnetic graphene oxide composites. *RSC Advances*, 2 (32), 12400.
- Sherman, D.M., Randall, S.R., 2003. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (22), 4223–4230.
- Shi, J., Zhao, Z., Zhou, J., Liang, Z., 2019. Enhanced adsorption of As(III) on chemically modified activated carbon fibers. *Applied Water Science*, 9 (3), 41.
- Siddiqui, S.I., Chaudhry, S.A., 2017. Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: A comprehensive recent advancement. *Process Safety and Environmental Protection*, 3, 592–626.
- Sims, R.E.H., 2002. *The Brilliance of Bioenergy in Business and in Practice*. Earthscan.
- Sindhu, R., Binod, P., Pandey, A., 2016. A novel sono-assisted acid pretreatment of chili post harvest residue for bioethanol production. *Bioresource Technology*, 213, 58–63.
- Singh, K.K., Rastogi, R., Hasan, S.H., 2005. Removal of cadmium from wastewater using agricultural waste ‘rice polish’. *Journal of Hazardous Materials*, 121(1-3), 51-58.
- Singh, K.K., Talat, M., Hasan, S.H., 2006. Removal of lead from aqueous solutions by agricultural waste maize bran. *Bioresource Technology*, 97 (16), 2124-2130.
- Singh, R., Krishna, B.B., Kumar, J., Bhaskar, T., 2016. Opportunities for utilization of non-conventional energy sources for biomass pretreatment. *Bioresource Technology*, 199, 398–407.
- Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V.P., Prasad, S.M., 2015. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 112, 247-270.
- Singh, R., Varma, A.J., Laxman, R.S., Rao, M., 2009. Hydrolysis of cellulose derived from steam exploded bagasse by penicillium cellulases: comparison with commercial cellulase. *Bioresource Technology*, 100, 6679-6681.
- Singh, R.K., Misra, S., 2005. Biofuels from biomass. *Offshore World*, 47-50.
- Sinner, M., Puls, J., Dietrichs, H., 1979. Carbohydrate composition of nut shells and some other agricultural residues. *Starch*, 31, 267-269.

- Sinoplugil, H., 2017. Atık Emprenyeli Kâğıtların Pirolizi, Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.
- Smith, E., Naidu, R., Alston, A., 2002. Chemistry of inorganic arsenic in soils. *Journal of Environmental Quality*, 31, 557-563.
- Stoyle, A., 2011. Biochar Production for Carbon Sequestration. A Major Qualifying Project Submitted to the Faculty of Worcester Polytechnic Institute In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Bachelor of Science in Chemical Engineering Worcester Polytechnic Institute.
- Swiatkowski, A., Pakula, M., Biniak, S., Walczyk, M., 2004. Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead (II) ions. *Carbon*, 42 (15), 3057-3069.
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., Yang, Z., 2015. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70-85.
- Tan, X.F., Liu, Y.G., Gu, Y.L., Xu, Y., Zeng, G.M., Hu, X.J., Liu, S.B., Wang, X., Liu, S.M., Li, J., 2016. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. *Bioresource Technology*, 212, 318-333.
- TEİAŞ - <https://www.teias.gov.tr/tr/turkiye-elektrik-uretim-iletim-istatistikleri> (Erişim Tarihi: 08.11.2018).
- Türkiye Ulusal Yenilenebilir Enerji Eylem Planı, Aralık 2014 (Erişim Tarihi: 12.12.2018)
- Tekbaş, Ö.F., Oğur, R., 2008. Arsenik, içme suları ve sağlık. *TAF Preventive Medicine Bulletin*, 7 (4).
- Tezkaçar, M., Can, O., 2010. Atıktan Enerji Eldesinde Termal Bertaraf Teknolojileri. 2. *Atık Teknolojileri Sempozyumu ve Sergisi*, İstanbul.
- Thines, K.R., Abdullah, E.C., Mubarak, N.M., Ruthiraan, M., 2017. Synthesis of magnetic biochar from agricultural waste biomass to enhancing route for waste water and polymer application: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 257-76.
- Tiftik, E., 2006. Çay Fabrikası Atığının Pirolizi ve Piroliz Ürünlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye
- Tong, X.J., Li, J.Y., Yuan, J.H., Xu, R.K., 2011. Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws. *Chemical Engineering Journal*, 172, 828-34.

- Torget, R., Hsu, T.A., 1994. Two temperature dilute-acid prehydrolysis of hardwood xylan using a percolation process. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 45-46, 5-22.
- Tuna, A.Ö.A., Özdemir, E., Simsek, E.B., Beker, U., 2013. Removal of As(V) from aqueous solution by activated carbon-based hybrid adsorbents: Impact of experimental conditions. *Chemical Engineering Journal*, 223, 116–128.
- Tuutijarvi, T., Lu, J., Sillanpaa, M., Chen, G., 2009. As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2–3), 1415–1420.
- Türe, S., 1994. Biyokütleden Enerji Üretimi. 6. *Enerji Kongresi*, İzmir.
- Türe, S., 2001. Biyokütle Enerjisi. Tübitak Matbaası, Ankara.
- Türkiye Cumhuriyeti Niyet Edilen Ulusal Olarak Belirlenmiş Katkı https://yesilekonomi.com/files/The_INDC_of_TURKEY_v_15_19_30-TR.pdf - (Erişim Tarihi: 12.12.2018).
- Türkiye Ulusal Yenilenebilir Enerji Eylem Planı, Aralık 2014 (Erişim Tarihi: 12.12.2018)
- Türkiye Cumhuriyeti Niyet Edilen Ulusal Olarak Belirlenmiş Katkı https://yesilekonomi.com/files/The_INDC_of_TURKEY_v_15_19_30-TR.pdf - (Erişim Tarihi: 12.12.2018)
- Uğur, A., 2005. Yenilenebilir enerji kaynaklarının elektrik enerjisi üretimi amaçlı kullanımına ilişkin kanun tasarısı, *Elektrik Mühendisliği Dergisi*, Sayı: 425.
- Uluslararası Enerji Ajansı (International Energy Agency (IEA)) - <https://www.iea.org> (Erişim Tarihi: 05.12.2019).
- ur Rehman, K., Cai, M., Xiao, X., Zheng, L., Wang, H., Soomro, A.A., Zhou, Y., Li, W., Yu, Z., Zhang, J., 2017. Cellulose decomposition and larval biomass production from the co-digestion of dairy manure and chicken manure by mini-livestock (*Hermetia illucens* L.). *Journal of Environmental Management*, 196, 458-465.
- Uskan, B., 2009. Odun Talaşının Hidrotermal Dönüşümünden Elde Edilen Kimyasalların Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye
- Uzun, B.B., Pütün, A.E., Pütün, E., 2006. Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions. *Bioresource Technology*, 97, 569-576.
- Üçgül, İ., Akgül, G., 2010. Süleyman Demirel Üniversitesi, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezi, Batı Yerleşkesi. *YEKARUM DERGİ*, 1 (1), 3-11.
- Valin, S., Cances, J., Castelli, P., Thiery, S., Dufour, A., Boissonnet, G., Spindler, B., 2009. Upgrading biomass pyrolysis gas by conversion of methane at high temperature: experiments and modelling. *Fuel*, 88, 834–842.

- Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., 2010. An overview of the chemical composition of the biomass. *Fuel*, 89, 913-933.
- Vaughan, J.R.L., Reed, B.E., 2005. Modeling As (V) removal by a iron oxide impregnated activated carbon using the surface complexation approach. *Water Research*, 39, 1005–1014.
- Velazquez-Pena, C.G., Solache-Ríos, M., Olguin, M.T., Fall, C., 2019. As(V) sorption by different natural zeolite frameworks modified with Fe, Zr and FeZr. *Microporous and Mesoporous Materials*, 273, 133-141.
- Velickovic, Z., Vukovic, G.D., Marinkovic, A.D., Moldovan, M.-S., Peric-Grujic, A.A., Uskokovic, P.S., Ristic, M.D., 2012. Adsorption of arsenate on iron(III) oxide coated ethylenediamine functionalized multiwall carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 181, 174–181.
- Verma, L., Singh, J., 2019. Synthesis of novel biochar from waste plant litter biomass for the removal of Arsenic(III and V) from aqueous solution: A mechanism characterization, kinetics and thermodynamics. *Journal of Environmental Management*, 248, 109235.
- Vigouroux, R.Z., 2001. Pyrolysis of Biomass. *Royal Institue of Technology, Chemical Technology*, Stockholm, Sweden, 113s.
- Vinh, N.V., Zafar, M., Behera, S.K., Park, H.S., 2015. Arsenic(III) removal from aqueous solution by raw and zinloaded pine cone biochar: equilibrium, kinetics, and thermodynamics studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12, 1283–1294.
- Viraraghavan, T., Subramanian, K.S., Aruldoss, J.A., 1999. Arsenic in drinking water problems and solutions. *Water Science and Technoogy*, 40, 69-76.
- Vitela-Rodriguez, A.V., Rangel-Mendez, J.R., 2013. Arsenic removal by modified activated carbons with iron hydro(oxide) nanoparticles. *Journal of Environmental Management*, 114, 225–231.
- Waldheim, L., Nilsson, T., 2001. Heating Value of Gases From Biomass Gasification. Report prepared for: *IEA Bioenergy Agreement*, Task 20 - Thermal Gasification of Biomass, Report no: TPS-01/16, TPS Termiska Processer AB.
- Wang, M., Wang, W., Wang, W., Guo, X., 2014. Synthesis of partially graphitic nanoflake-like carbon/Fe₃O₄ magnetic composites from chitosan as high-performance electrode materials in supercapacitors. *RSC Advances*, 4 (75), 39625-39633.
- Wang, S., Gao, B., Li, Y., 2016. Enhanced arsenic removal by biochar modified with nickel (Ni) and manganese (Mn) oxyhydroxides. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 37, 361–365.

- Wang, S., Gao, B., Li, Y., Mosa, A., Zimmerman, A.R., Ma, L.Q., Harris, W.G., Migliaccio, K.W., 2015a. Manganese oxide-modified biochars: preparation, characterization, and sorption of arsenate and lead. *Bioresource Technology*, 181, 13-17.
- Wang, S., Gao, B., Li, Y., Wan, Y., Creamer, A.E., 2015b. Sorption of arsenate onto magnetic iron-manganese (Fe-Mn) biochar composites. *RSC Advances*, 5 (83), 67971–67978.
- Wang, S., Gao, B., Zimmermann, A.R., Li, Y., Ma, L., Harris, W.G., Migliaccio, K.W., 2015c. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite. *Bioresource Technology*, 175, 391-395.
- Wang, S., Gao, B., Zimmermann, A.R., Li, Y., Ma, L., Harris, W.G., Migliaccio, K.W., 2015d. Physicochemical and sorptive properties of biochars derived from woody and herbaceous biomass. *Chemosphere*, 134, 257-62.
- Wardle, D.A., Nilsson, M.C., Zackrisson, O., 2008. Fire-derived charcoal causes loss of forest humus. *Science*, 320 (5876), 629–629.
- Wei, X., Wang, Z., Wu, Y., Yu, Z., Jin, J., Wu, K., 2014. Fast pyrolysis of cellulose with solid acid catalysts for levoglucosenone. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 150-154.
- Westberg, H.M., Byström, M., Leckner, B., 2003. Distribution of potassium, chlorine, and sulfur between solid and vapor phases during combustion of wood chips and coal. *Energy Fuels*, 17, 18–28.
- White, L.P., Plaskett, L.G., 1981. Biomass as Fuel, Academic Press Inc., London.
- Worasuwannarak, N., Sonobe, T., Tanthapanichakoon, W., 2007. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG–MS technique. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78, 265–271.
- World Energy Balances: Overview, Statistics 2019 -http://lab.fs.uni-lj.si/kes/erasmus/IEA-world_energy_balances_2019_overview.pdf (Erişim Tarihi: 09.12.2019)
- Xu, Q., Pang, S. 2008. Mathematical modeling of rotary drying of woody biomass. *Drying Technology*, 26, 1344-1350.
- Xu, R.K., Xiao, S.C., Yuan, J.H., Zhao, A.Z., 2011. Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. *Bioresource Technology*, 102, 10293–10298.
- Xu, Y., Chen, B., 2013. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 146, 485-493.

- Xue, Q., Ran, Y., Tan, Y., Peacock, C.L., Du, H., 2019. Arsenite and arsenate binding to ferrihydrite organo-mineral coprecipitate: Implications for arsenic mobility and fate in natural environments. *Chemosphere*, 224, 103-110.
- Yaman, S., 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 45, 651-671.
- Yamanlar, S., 2005. Biyokütle ve Dönüşüm Teknolojisi Ders Notları, İTÜ.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D., Zheng, C., 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86, 1781-1788.
- Yang, Y., Lin, X., Wei, B., Zhao, Y., Wang, J., 2014. Evaluation of adsorption potential of bamboo biochar for metal-complex dye: equilibrium, kinetics and artificial neural network modeling. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11, 1093-1100.
- Yao, Y., Gao, B., Chen, H., Jiang, L., Inyang, M., Zimmerman, A., Cao, X., Yang, L., Xue, Y., Li, H., 2012. Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation. *Journal of Hazardous Materials*, 209-210, 408-413.
- Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü (YEGM) - <http://www.yegm.gov.tr/yenilenebilir/biyokutle.aspx> - (Erişim Tarihi:14.11.2018)
- Yıldız, Z., Kaya, N., Topcu, Y., Uzun, H., 2019. Pyrolysis and optimization of chicken manure wastes in fluidized bed reactor: CO₂ capture in activated bio-chars. *Process Safety and Environmental Protection*, 130, 297-305.
- Yıldız, T., 2010. Bakanlığın 2011 Yılı Bütçesini TBMM Plan ve Bütçe Komisyonuna Sunumu, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Ankara.
- Yi, L., Feng, J., Qin, Y.H., Li, W.Y., 2017. Prediction of elemental composition of coal using proximate analysis. *Fuel*, 193, 315-321.
- Yoon, J.J., Kim, Y.L., 2005. Degradation of crystalline cellulose by brown-rot basidiomycete *fomitopsis palustris*. *The Journal of Microbiology*, 43, 487-492.
- Yuan, J.H., Xu, R.K., Zhang, H., 2011. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technology*, 102, 3488-3497.
- Yuan, X., He, T., Cao, H., Yuan, Q., 2017. Cattle manure pyrolysis process: Kinetic and thermodynamic analysis with isoconversional methods. *Renewable Energy*, 107, 489-496.
- Yuan, Y.P., 2016. New Energy and Sustainable Development: Proceedings of 2016, *International Conference on New Energy and Sustainable Development*.
- Yue, Y. Singh, H., Singh, B., Mani, S., 2017. Torrefaction of sorghum biomass to improve fuel properties. *Bioresource Technology*, 232, 372-379.

- Zansi, R., Sjostrom, K. and Bjornbom, E., 1996. Rapid high temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor. *Fuel*, 75, 545-550.
- Zhang, F., Wang, X., Xionghui, J., Ma, L., 2016. Efficient arsenate removal by magnetite-modified water hyacinth biochar. *Environmental Pollution*, 216, 575-583.
- Zhang, H., Hines, D., Akins, D.L. 2014. Synthesis of a nanocomposite composed of reduced graphene oxide and gold nanoparticles. *Dalton Transactions*, 43 (6), 2670-2675.
- Zhang, M., Gao, B., 2013. Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AlOOH nanocomposite. *Chemical Engineering Journal*, 226, 286–292.
- Zhang, M., Gao, B., Varnoosfaderani, S., Hebard, A., Yao, Y., Inyang, M., 2013. Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal. *Bioresource Technology*, 130, 457–462.
- Zhang, P., Li, Y., Cao, Y., Han, L., 2019. Characteristics of tetracycline adsorption by cow manure biochar prepared at different pyrolysis temperatures. *Bioresource Technology*, 285, 121348.
- Zhang, W., Zheng, J., Zheng, P., Tsang, D.C.W., Qiu, R., 2015. Sludge-derived biochar for arsenic(III) immobilization: Effects of solution chemistry on sorption behavior. *Journal of Environmental Quality*, 44 (4), 1119-1126.
- Zhang, Y., Yang, M., Huang, X., 2003. Arsenic(V) removal with a Ce(IV)-doped iron oxide adsorbent. *Chemosphere*, 51 (9), 945–952.
- Zhou, Y.M., Gao, B., Zimmerman, A.R., Fang, J., Sun, Y.N., Cao, X.D., 2013. Sorption of heavy metals on chitosan-modified biochars and its biological effects. *Chemical Engineering Journal*, 231, 512–518.
- Zhou, M., Zhu, B., Wang, S., Zhu, X., Vereecken, H., Brüggemann, N., 2017a. Stimulation of N₂O emission by manure application to agricultural soils may largely offset carbon benefits: a global meta-analysis. *Global Change Biology*, 23(10), 4068–4083.
- Zhou, Z., Liu, Y.G., Liu, S.B., Liu, H.Y., Zeng, G.M., Tan, X.F., Yang, C.P., Ding, Y., Yan, Z.L., Cai, X.X., 2017b. Sorption performance and mechanisms of arsenic(V) removal by magnetic gelatin-modified biochar. *Chemical Engineering Journal*, 314, 223–231.
- Zhu, X., Liu, Y., Qian, F., Zhou, C., Zhang, S., Chen, J., 2014. Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal. *Bioresource Technology*, 154, 209–214.
- Zimmerman, A.R., Gao, B., Ahn, M.Y., 2011. Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 43 (6), 1169-1179.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Sevnur TURGUT

Doğum Yeri ve Yılı : Gebze, 1991



Eğitim Durumu

	<u>Yıl</u>
Lise : Cumhuriyet Lisesi, Fen Bilimleri - Kocaeli	2005-2009
Lisans : Selçuk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği - Konya	2009-2014
Yüksek Lisans : Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi - Burdur	2017-2020

Çalıştığı Kurum / Kurumlar

	<u>Yıl</u>
1- AKPOR YALITIM MALZEMELERİ ÜRETİM VE PAZ. SAN. TİC. LTD. ŞTİ.	2014-2016
2- PROTEK BALATACILIK SAN. TİC. LTD. ŞTİ.	2016-2017