



**SUBKRİTİK SU ORTAMINDA VE MİKRODALGA YÖNTEMİ İLE
ATIK MISIR KOÇANINDAN HİDROKÖMÜR SENTEZİ VE
SENTEZLENEN HİDROKÖMÜRLERİN SULARDAN AMONYUM
GİDERİMİNDE ETKİNLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUHAMMED GHASSAN ALJVANİEH

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
AĞUSTOS-2023**

**SUBKRİTİK SU ORTAMINDA VE MİKRODALGA YÖNTEMİ İLE
ATIK MISIR KOÇANINDAN HİDROKÖMÜR SENTEZİ VE
SENTEZLENEN HİDROKÖMÜRLERİN SULARDAN AMONYUM
GİDERİMİNDE ETKİNLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUHAMMED GHASSAN ALJVANİEH
ORCID ID: 0000-0001-6084-7543

MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA
ANABİLİM DALI

BİRİNCİ DANIŞMAN
Doç. Dr. Erdal YABALAK
ORCID ID: 0000-0002-4009-4174

İKİNCİ DANIŞMAN
Dr. Öğr. Gör. Cihan GEÇGEL
ORCID ID: 0000-0001-7998-0811

MERSİN
AĞUSTOS-2023

ÖZET

SUBKRİTİK SU ORTAMINDA VE MİKRODALGA YÖNTEMİ İLE ATIK MISIR KOÇANINDAN HİDROKÖMÜR SENTEZİ VE SENTEZLENEN HİDROKÖMÜRLERİN SULARDAN AMONYUM GİDERİMİNDE ETKİNLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Son yıllarda endüstriyel genişleme nedeniyle, tarımsal atıklar ve evsel gıda atıkları dünya çapında önemli yönetim ve bertaraf sorunlarına neden olmaktadır. Bu sorunların üstesinden gelmek için, uygun fizikokimyasal özelliklere sahip katı karbonlu malzemeler olan biyokömürler/hidrokömürler toprak düzenleyici, yavaş salınan gübre ve adsorbent gibi artan uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bu anlamda mısır koçanı (MK) gibi büyük miktarlarda üretilen endüstriyel biyolojik atıkların, hidrotermal karbonizasyon gibi uygulanabilir bir teknikle katma değerli hidrokömürlere dönüştürülmesi büyük bir etkiye sahip olabilmektedir. Bu çalışmada, mikrodalga destekli (MHK) ve kritik altı su (SHK) hidrotermal karbonizasyon yöntemleriyle, MK gibi katı bir gıda atığından hidrokömürlerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. İki farklı hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile sentezlenen hidrokömürlerin sulardan amonyum adsorpsiyon performanslarının araştırılması da amaçlanmıştır. MHK ve SHK yöntemleriyle sentezlenen hidrokömürlerin karakterizasyonu SEM-EDX, FT-IR, zeta potansiyel ve azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleriyle sağlanmıştır. EDX sonuçlarına göre MHK ve SHK'deki C/O oranları (atomik %) sırasıyla 0,55 ve 0,35 olarak hesaplanmıştır. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden, MHK ve SHK yöntemleriyle üretilen hidrokömürlerin BET yüzey alanları sırasıyla $6,40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve $5,20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ayrıca hidrokömürlerin 3 farklı gözenek tipine (mikro, mezo ve makro) sahip olduğunu göstermiştir. Sıcaklık, pH, başlangıç amonyum derişimi ve adsorbent miktarı gibi farklı çalışma koşullarının amonyum adsorpsiyonuna etkisi cevap yüzey yöntemi (CYY) merkezi kompozit tasarım (MKT) modeli kullanılarak araştırılmıştır. Varyans analizi (ANOVA) sonuçlarından her iki hidrokömür için en etkili değişkenin pH olduğu belirlenmiştir. MHK ve SHK için en yüksek amonyum adsorpsiyonu 35°C sıcaklık, pH 6,5, başlangıç amonyum derişimi 40 mg g^{-1} , adsorbent derişimi $1,5 \text{ g L}^{-1}$ olan çalışmada sırasıyla $10,37$ ve $9,71 \text{ mg g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda farklı başlangıç amonyum, derişimlerinde hidrokömürlere amonyum adsorpsiyon denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. MHK ve SHK ile elde edilen hidrokömürlere amonyum adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modele uyduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla $13,09$ ve $10,54 \text{ mg g}^{-1}$ olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Amonyum adsorpsiyonu, Biyolojik atık, Hidrotermal Karbonizasyon, Enerji tüketimi, Geri dönüşüm, Cevap Yüzey Yöntemi.

Danışman: Doç. Dr. Erdal YABALAK, Mersin Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF HYDROCHAR FROM WASTE CORN COBS IN SUBCRITICAL WATER ENVIRONMENT AND MICROWAVE METHOD AND INVESTIGATION OF THE EFFECTIVENESS OF SYNTHESIZED HYDROCHARS IN AMMONIUM REMOVAL FROM WATER

Due to industrial expansion in recent years, agricultural waste and domestic food waste cause significant management and disposal problems worldwide. To overcome these problems, biochars/hydrochars, which are solid carbonaceous materials with suitable physicochemical properties, are of great interest due to their increasing applications as soil conditioners, slow-release fertilizers and adsorbents. In this sense, the conversion of industrial biological wastes produced in large quantities such as corncob (CC) into value-added hydrochars with an applicable technique such as hydrothermal carbonization can have a great impact. In this study, it was aimed to synthesize hydrochars from solid food waste such as CC by microwave-assisted (MHC) and subcritical water (SHC) hydrothermal carbonization methods. It is also aimed to investigate the ammonium adsorption performances of hydrochars synthesized by two different hydrothermal carbonization methods from water. The characterization of hydrochars synthesized by MHC and SHC methods was provided by SEM-EDX, FT-IR, zeta potential and nitrogen adsorption-desorption analyzes. According to the EDX results, the C/O ratios (atomic %) in MHC and SHC were calculated as 0.55 and 0.35, respectively. BET surface areas of hydrochars produced from nitrogen adsorption-desorption isotherms by MHC and SHC methods were determined as $6.40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $5.20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectively. Nitrogen adsorption-desorption isotherms also showed that hydrochars have 3 different pore types (micro, meso and macro). The effects of different operating conditions such as temperature, pH, initial ammonium concentration and amount of adsorbent on ammonium adsorption were investigated using the response surface method (RSM) central composite design (CCD) model. From the analysis of variance (ANOVA) results, it was determined that the most effective variable for both hydrochars was pH. The highest ammonium adsorption for MHC and SHC was determined as 10.37 and 9.71 mg g^{-1} , respectively, in the study with 35°C temperature, pH 6.5, initial ammonium concentration 40 mg g^{-1} , adsorbent amount 1.5 g L^{-1} . Ammonium adsorption equilibrium data on hydrochars at different initial ammonium concentrations under optimum conditions were applied to Langmuir and Freundlich isotherm models. It was determined that the ammonium adsorption to the hydrochars obtained by MHC and SHC conformed to the Langmuir isotherm model and the maximum adsorption capacities were 13.09 and 10.54 mg g^{-1} , respectively.

Keywords: Ammonium adsorption, Biowaste, Hydrothermal Carbonization, Energy consumption, Recycling, Response Surface Method.

Advisor: Associate Professor. Erdal YABALAK, Department of Chemistry, Mersin University, Mersin.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans süreci boyunca her konuda benden desteğini esirgemeyen, tez çalışmam süresince yapmış olduğum araştırmalarda değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren tez danışmalarım sayın Doç. Dr. Erdal Yabalak’a ve Dr. Öğr. Gör. Cihan Geçgel’e teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatımda beni maddi, manevi hep destekleyen, çok değerli aileme, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, destek ve ilgilerini eksik etmeyen eşime teşekkür ederim

Bu tez çalışması, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından 2022-1-TP2-4699 numaralı proje ile desteklenmiştir.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	viix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ŞİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	4
2.1. Su Kirliliği	4
2.2. Sulara Amonyum Kirliliği	4
2.3. Amonyum Kirliliği İçeren Suların Arıtılma Yöntemleri	6
2.3.1. Nitrifikasyon	7
2.2.2. Membran Teknolojileri	8
2.2.3. İyon Değiştiriciler	9
2.2.4. Hava Sıyırma	10
2.2.5. Adsorpsiyon	11
2.2.5.1. Adsorpsiyon Türleri	12
2.2.5.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	13
2.2.5.3. Adsorpsiyon İzotemleri	14
2.4. Biyokömür/Hidrokömür	16
2.5. Hidrokömür Sentez Yöntemleri	18
2.5.1. Subkritik Su Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi	19
2.5.2. Mikrodalga Destekli Hidrotermal Karbonizasyon	20
2.6. İstatiksel Deney Tasarımı	22
2.6.1. Cevap Yüzey Yöntemi	23
2.7. Biyokömürlerin/Hidrokömürlerin Adsorpsiyon Uygulamalarında Kullanımı ve Literatür Araştırma	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM	26
3.1. Kullanılan materyal ve cihazlar	26
3.2 Hidrokömür sentez çalışmaları	26
3.2.1. Subkritik Su Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi İle Hidrokömür Sentezi	26
3.2.2. Mikrodalga Destekli Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi İle Hidrokömür Sentezi	27
3.3. Karakterizasyon Yöntemleri	28
3.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılım X-Işını Spektrofotometresi (SEM- EDX)	29
3.3.2. FTIR Cihazı	29
3.3.3 Zeta Potansiyeli	30
3.3.4 Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Ölçümleri	31
3.4. Amonyum Adsorpsiyon Deneyleri ve Deney Tasarımı	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	34
4.1. Üretim Yöntemlerinin Değerlendirilmesi	34
4.2. Hidrokömürlerin Yüzey Özellikleri	34
4.3 Amonyum Adsorpsiyon Deneyleri	39
4.3.1 Adsorpsiyon Mekanizmasının Belirlenmesi	39
4.3.2 Merkezi Kompozit Tasarım Modeli Kullanılarak Amonyum Adsorpsiyonunun Optimizasyonu	41
4.4. Maliyet Hesabı	45
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	48



TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Azotlu Bileşikler İçin Yerüstü Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri	6
Tablo 2.2. Membran filtrasyon türleri ve uzaklaştırılan kirletici türleri.	8
Tablo 2.3. Termokimyasal proseslerle elde edilen biyo/hidrokömürlerin verimleri	16
Tablo 2.4. Biyokütlelerden MHTK ile hidrokömür üretiminin literatür özeti	22
Tablo 2.5. Literatürde NH_4^+ adsorpsiyonunda kullanılan biyokömürlerin karşılaştırılması	25
Tablo 3.1. Merkezi Kompozit Tasarımdaki (MKT) bağımsız parametrelerin seviyeleri ve kodları.	33
Tablo 4.1. MHK ve SHK yöntemlerinin etkinliğinin karşılaştırılması	34
Tablo 4.2. Hidrokömürlerin yüzey özellikleri	36
Tablo 4.3. Amonyum adsorpsiyonundan önce ve sonra MHK ve SHK hidrokömürlerinin FTIR özellikleri	37
Tablo 4.4. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (HK kütle=2g, pH=6.5, T= 30 °C).	41
Tablo 4.5. Deney tasarımı ve yanıt değerleri.	42
Tablo 4.6. Modellerin ANOVA Sonuçları	43
Tablo 4.7. Amonyum adsorpsiyonu için MHK ve SHK hidrokömürlerinin maliyet tahmin değerleri	47

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Su kirliliği için kullanılan membran filtrasyonunun şematik gösterimi	9
Şekil 2.2. İyon değiştirici ile sulardan iyonların gideriminin şematik gösterimi	10
Şekil 2.3. Hava sıyırma ile sulardan kirletici gideriminin şematik gösterimi.	11
Şekil 2.4. Adsorpsiyon ve absorpsiyon arasındaki farkın şematik gösterimi.	12
Şekil 2.5. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon şematik gösterimi.	13
Şekil 2.6. Langmuir izoterm model sabitlerinin hesaplanması için oluşturulan $1/q_d - 1/C_d$ grafiği.	15
Şekil 2.7. Freundlich izoterm model sabitlerinin hesaplanması için oluşturulan $\ln q_d - \ln C_d$ grafiği	16
Şekil 2.8. Biyokütleden biyo/hidrokömüre dönüşüm yolları	17
Şekil 2.9. Hidrokömür üretimi için biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonu	18
Şekil 2.10. Sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olarak suyun faz diyagramı	20
Şekil 2.11. Biyokütlenin mikrodalga destekli hidrotermal işlemi yoluyla işlenme süreci.	21
Şekil 2.12. Yüzey merkezli 3 faktörlü ($k=3$) için merkezi kompozit tasarım gösterimi	24
Şekil 3.1. Hidrokömür sentez yöntemleri ve aşamaları.	27
Şekil 3.2. Mikrodalga yöntemle hidrokömür üretim şeması	28
Şekil 3.3. Hidrokömür karakterizasyon işlemleri	28
Şekil 3.4. Sem görüntülerinin elde edildiği SEM-EDX cihazı	29
Şekil 3.5. Perkin Elmer FTIR cihazı	30
Şekil 3.6. Zeta potansiyel ölçüm cihazı.	31
Şekil 3.7. Yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm cihazı ve degaz ünitesi.	32
Şekil 4.1. SEM görüntüleri: (a) Adsorpsiyon öncesi MHK; (b) Adsorpsiyon sonrası MHK; (c) Adsorpsiyon öncesi SHK; (d) Adsorpsiyon sonrası SHK (Mag: 20.000 x) ve EDX element spektrumları (e) Adsorpsiyon öncesi MHK; (g) Adsorpsiyon sonrası MHK; (f) Adsorpsiyon öncesi SHK; (h) Adsorpsiyon sonrası SHK.	35
Şekil 4.2. MHK ve SHK'nin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	36
Şekil 4.3. MHK ve SHK için FTIR spektrumları.	38
Şekil 4.4. Süspansiyonların pH değerinin fonksiyonları olarak MCN, TCN ve UCN'nin zeta potansiyelleri.	39
Şekil 4.5. Amonyumun MHK ve SHK hidrokömürlerine deneysel denge, doğrusal Freundlich ve doğrusal Langmuir izotermi (HK kütle=2g, pH=6,5, T= 30 °C).	40
Şekil 4.6. (a) MHK ve (b) SHK ile sentezlenen hidrokömürlerin amonyum adsorpsiyonunun deneysel ve model sonuçlarının karşılaştırılması	44
Şekil 4.7. (a) NH_4^+ derişimi (mg/L) ve pH'ın (1,5 g/L MHK, 30 °C) (b) hidrokömür derişimi (g/L) ve NH_4^+ derişimi (mg/L) etkileşimli etkisi (30 °C, pH 6,0) (c) başlangıç NH_4^+ derişimi (mg/L) ve sıcaklık (°C) (1,5 g/L MHK, pH 6,0) (d) hidrokömür derişimi (g/L) ve sıcaklık (°C) (40 mg/L NH_4^+ derişimi, pH 6,0) MHK üzerinde NH_4^+ adsorpsiyonu.	45

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltma/Simgesi	Tanım
HTK	Hidrotermal karbonizasyon
MHK	Mikrodalga destekli hidrotermal karbonizasyon
HK	Hidrokömür
MK	Mısır Koçanı
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
CYY	Cevap Yüzey Yöntemi
BBT	Box-Behnken Tasarım
SEM-EDX	Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi
ANOVA	Varyans analizi
C_d	Denge NH_4^+ konsantrasyon
q_d	Denge adsorpsiyon kapasitesi
q_{max}	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
Q_0	absorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı
K_a	Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabit
K_L	Langmuir sabiti
K_f	Freundlich sabiti
BET	Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett ve Edward Teller teorisine
BJH	
BK	Biyokömür
HK	Hidrokömür
MF	Mikrofiltrasyon
UF	Ultrafiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
TO	Ters ozmoz

1. GİRİŞ

Endüstriyel genişleme nedeniyle, tarımsal endüstriyel atıklar ve evsel gıda atıkları gibi büyük miktarlarda biyokütle ortaya çıkmakta ve dünya çapında önemli yönetim ve bertaraf sorunlarına neden olmaktadır (Masoumi ark., 2021; Trakal ark., 2018). Özellikle atık suların evsel, endüstriyel ve tarımsal kaynaklardan deşarjı, su kaynaklarını kirletmekte, küresel bir sağlık ve çevre sorununu oluşturmaktadır. Atık suların özellikleri büyük ölçüde kaynağına bağlıdır, örneğin evsel atık su genellikle yağ, deterjan, tortu, paçavra, dışkı ve sebze atıkları içerir. Endüstriyel atık su ise toksik metaller, kimyasallar, asitler/alkali, radyoaktif ve organik atıklardan oluşmaktadır. Amonyum (NH_4^+), atık sularda en sık karşılaşılan azotlu (N) bileşiktir. Azotlu bileşikler modern tarım uygulamaları için gerekli olsa da ötrofikasyon yoluyla zehirli alglerin oluşumu, balık ölümleri ve içme suyu kalitesinin düşmesi gibi sorunlara neden olmaktadır (Radu ve Racoviteanu, 2021; Tang ark., 2019). Bu nedenle son zamanlarda amonyum gibi kirleticilerin giderilmesi, sürdürülebilir endüstriyel ve tarımsal üretimin devam edebilmesi, aynı zamanda çevresel korumanın sağlanması için araştırmacıların ve kamuoyunun ilgisini çekmektedir.

Amonyumu çevresel amaçlı sudan uzaklaştırmak ve gübre kullanımı için geri kazanmak çok önemlidir. Atık sulardan amonyum giderebilmesi için biyolojik nitrifikasyon-denitrifikasyon, membran filtrasyon, hava sıyırma, kimyasal arıtma, çökeltme, seçici iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi mekanik ve fiziko-kimyasal işlemler bulunmaktadır. Kirleticileri atık sudan uzaklaştırmak için en yaygın tekniklerden biri adsorpsiyondur. Adsorpsiyon prosesinin başlangıç maliyeti, uyarlanabilirlik, esneklik, tasarım basitliği, kullanım kolaylığı ve zararlı kirleticilere karşı duyarsızlık açısından alternatif fiziksel yaklaşımlardan dolayı üstün olduğu bilinmektedir. Tarımsal ürünler ve yan ürünler kullanılarak üretilen biyokömürler atık sudan adsorpsiyon yoluyla kirletici giderimi, maliyet tasarrufu nedeniyle son zamanlarda popülerlik kazanmıştır. Bu ürünlerin kullanımında diğer bir çevresel fayda, adsorpsiyon için atık veya düşük değerli bir yan ürünün değerlendirilmesidir. Bu nedenle son yıllarda tarımsal ve hayvansal atıkların geri kazanımına verilen önem artmış ve biyokütlenin biyokömürlere dönüşümüne yönelik çok sayıda teknikler geliştirilmiştir (Masoumi ark., 2021; Trakal ark., 2018; Wahab ark., 2010).

Biyokömür üretiminde genellikle önemli biyokütle termokimyasal dönüşüm tekniklerinden biri olan piroliz kullanılmaktadır. Biyokütlelerin kapalı bir kaptaki sınırlı oksijen veya oksijensiz ortamda yüksek sıcaklıklarda (400-1200 °C) yakılma süreci piroliz olarak tanımlanmaktadır. Piroliz ile üretilen biyokömür verimi işlem süresi, sıcaklık ve ısıtma hızı gibi işlem parametreleri ve büyük ölçüde kullanılan hammadde türlerinden etkilenir (Foong ark., 2020). Biyokömürlerin sentezinde kullanılacak yöntemin düşük maliyet, yüksek verim ve optimum fayda ile gerçekleştirilmesi son zamanlarda artan çalışma konularındandır. Gözenek yapısını iyileştirmeyi, belirli fonksiyonel grupları arttırmayı, aktif oksijen türlerinin oluşumunu teşvik etmeyi ve kirleticilerle ilişkili riskleri azaltmayı amaçlayan çeşitli biyokömür modifikasyon yöntemleri önerilmiş ve test edilmiştir.

Pirolize bir alternatif olan hidrotermal karbonizasyon (HTK), hidrokömür olarak adlandırılan biyokütlenin sıcak basınçlı su ile işlendiği umut verici sonuçlar gösteren nispeten yeni bir tekniktir. Yaş biyokütle için tipik olarak ön kurutma gerektiren piroliz, gazlaştırma ve yanma gibi diğer termal teknolojilerle karşılaştırıldığında, HTK hem kuru hem de ıslak biyoatıklara uygulanabilir, bu nedenle daha az enerji gerektirir (Elaigwu ve Greenway, 2016; Kambo ve Dutta, 2015). HTK işlemi, yavaş piroliz gibi geleneksel kuru-termal ön işlemlere göre, performans iyileştirmeleri ve ekonomik verimlilik, özellikle de ıslak hammaddeyi ön kurutmaya ihtiyaç duymadan işleyebilme yeteneği açısından çeşitli avantajlar sunar. Her iki süreçten üretilen hidro/biyokömür, karbon tutma, toprak iyileştirme, biyoenerji üretimi ve atık su kirliliği iyileştirme dahil ancak bunlarla sınırlı olmamak üzere potansiyel uygulamaları etkileyen önemli ölçüde farklı fizyokimyasal özellikler sergiler (Kambo ve Dutta, 2015; Yabalak, Elneccar, 2021). Hidrokömür, biyokütlenin kritik altı su ortamı olarak tanımlanan bir ortamda yüksek sıcaklık (180-250 °C) ve basınç (14-22 MPa) koşulları altında üretilen bir tür biyokömür olarak tanımlanabilir (Chen ark., 2017).

Mikrodalga teknolojisinin, seçici, hızlı ve homojen ısıtma sağladığı, işlem süresini ve maliyetlerini önemli ölçüde azalttığı için birçok uygulamada geleneksel ısıtma yöntemlerinden enerji bakımından daha verimli olduğu gösterilmiştir (Afolabi ark., 2015; Elaigwu ve Greenway, 2016; Shao ark., 2019). Bu nedenle mikrodalga destekli hidrotermal karbonizasyon (MHTK), atık malzemelerin geleneksel hidrotermal karbonizasyon yöntemine çekici bir alternatif olabilir. Geleneksel ısıtma yerine mikrodalga ısıtma kullanılarak hidrotermal karbonizasyon, hidrokömür üretiminde ek avantajlar sağlar (Afolabi ark., 2015; Nüchter ark., 2004). MHTK kullanılarak elde edilen hidrokömürlerin hızlı hacimsel ısıtma sonucunda daha kısa sürede tamamlandığı ve daha az enerji tüketimi ile prosesin gerçekleştiği gösterilmiştir. MHTK ile elde edilen hidrokömürün kalorifik değerinin, aynı koşullar altında geleneksel HTK ile elde edilenden önemli ölçüde daha yüksek olduğu da bildirilmiştir (Afolabi ark., 2015). Düşük maliyetli adsorbanlar veya biyoyakıtlar olarak hidrokömür üretiminin ölçeklenebilirliğini artırmak için mikrodalga destekli hidrokömür üretim çalışmalarına ihtiyaç vardır.

Dünyanın birçok yerinde temel tarım ürünleri arasında yer alan mısır, üretim açısından da buğday ve pirinci geride bırakmaktadır. Mısır, insanlar tarafından doğrudan tüketilmesinin yanı sıra, mısır etanolü, hayvan yemi, mısır nişastası ve mısır şurubu gibi diğer mısır ürünleri için de kullanılmaktadır (Foley, 2019). Bu nedenle mısır koçanı da dünyada ve Türkiye’de önemli miktarda ortaya çıkan tarımsal bir atıktır. Bu kadar önemli bir tarımsal katı atığın uygun sentez yöntemleriyle toprak iyileştirmede kullanılacak hidrokömürlere dönüştürülmesi tarım endüstrisine önemli katma değer sağlayabilir.

Hidrokömürlerle amonyum adsorpsiyonu ile ilgili literatürde yetersiz sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmanın hedef noktası, pirolize alternatif iki farklı hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile mısır koçanından elde edilen hidrokömürlerin amonyum adsorpsiyonunda kullanılmasıdır. Bu hedef doğrultusunda bu çalışmada, iki farklı yöntemle üretilen hidrokömürlerin farklı koşullarda (pH, sıcaklık, başlangıç amonyum derişimi ve hidrokömür derişimi) sulardan amonyum adsorpsiyonu

üzerindeki etkisi cevap yüzey yöntemi (CYY) kullanılarak incelenmiştir. Bu sayede mısır koçanından amonyum adsorpsiyonu için etkili hidrokömür üretim yöntemi ve etkili çevre koşulları değerlendirilmiştir.



2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Su Kirliliği

Su kirliliği kontrol yönetmeliğinde su kirliliği; Su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji aklarının boşaltılması şeklinde ifade edilmektedir. Su kirliliğine neden olan başlıca kirleticiler kaynakları, belediyeler tarafından oluşturulan kanalizasyon ve katı atıklar, sanayi ve ticari faaliyetler nedeniyle oluşan sıvı veya katı atıklar, tehlikeli bileşikler, tarımsal gübre ve böcek ilaçları (insektisitler) ve hayvansal atıklardır. Bu kirleticilerin bazıları doğası gereği özellikle toksik olması, su kaynaklarıyla karıştırılmaları onları önemli ölçüde daha zararlı hale getiren biyolojik süreçlere neden olabilir (Gupta ve Suhas, 2009).

Sudaki çözülmüş oksijen, organik atıkları parçalayan mikroplar tarafından tüketilir. Ek olarak, organik atıktaki besinler mikroorganizmaların onları tüketme kapasitesinden önemli ölçüde fazlaysa, su bitkileri ve alg popülasyonu patlar, bu durum ötrofikasyon olarak bilinir. Oksijen eksikliği, sudaki algler ve mikroorganizmalar tarafından tüketiminden kaynaklanır. Oksijen eksikliğinde, oksijene ihtiyaç duymayan anaerobik mikroorganizmalar, organik maddeyi parçalayarak, oksijene ihtiyacı olan su yaşamı için zararlı olan metan ve hidrojen sülfid gibi gazları oluşturur. Bu nedenle balıklar ve diğer su yaşamı yok olur, sudaki çeşitlilik azalır ve sonuç olarak ekolojik denge bozulur.

2.2. Sularda Amonyum Kirliliği

Amonyum, su ortamlarında bulunan çeşitli nitrojen formlarından biridir. Yüksek derişimlerde bir su kütlesinin besin maddelerinin aşırı zenginleşmesine ve su yaşamı üzerinde dolaylı etkilere neden olabilen diğer nitrojen türlerinin aksine, amonyak su yaşamı üzerinde doğrudan toksik etkilere neden olur. Amonyum, ticari gübreler ve diğer endüstriyel uygulamalar için üretilir (Rohani ark., 2021). Doğal amonyak kaynakları, organik atık maddenin ayrışması veya parçalanması, atmosferle gaz alışverişi, orman yangınları, hayvan ve insan atıkları ve nitrojen fiksasyon işlemlerini içerir. Amonyum, su ortamına belediye atıksu deşarjları ve hayvanlardan nitrojenli atıkların atılması gibi doğrudan yollarla ve nitrojen fiksasyonu, hava biriktirme ve tarım arazilerinden akış gibi dolaylı yollarla girebilir (Pei ark., 2015).

Kimyasal formülü NH_4^+ olan amonyum pozitif değerlikli çok atomlu bir katyondur. Molekül yapısı dörtyüzlüdür. Molekülün dört köşesinde hidrojen atomları bulunmaktadır. Amonyum iyonları, atmosferde büyük ölçüde, su veya diğer atmosferik türlerle etkileşimler yoluyla amonyum iyonlarına dönüştürülen tarımsal amonyak emisyonu ile oluşturulur. Amonyum, çevrede nitrojen birikimi ve asitlik yönetimi için önemlidir ve potansiyel olarak zararlı ince aerosol parçacıkları üretebilir. Sulu çözeltilerde, amonyum iyonu en önemli iyon türlerinden biridir ve amonyum iyonu su kümeleri biyosferde bol

miktarda bulunur. Sonuç olarak, atmosferik süreçlerin modellenmesi için amonyum iyonu gerekir aynı zamanda amonyak toksisitesi ile ilgili su sistemlerinde, özellikle çok sayıda insan ve çok sayıda çiftlik hayvanının bulunduğu bölgelerde ciddi endişe bulunmaktadır (Gupta ark., 2015).

Atmosferdeki moleküler azotun (N_2) insanlar tarafından kullanılmadan önce toprakta veya baklagil bitkilerinin köklerinde bağımsız olarak yaşayan azot bağlayıcı bakteriler tarafından amonyağa (NH_3) dönüştürülmesi gerekir. Ayrılma kolaylığı nedeniyle amonyum iyonları (NH_4^+), amonyak suda çözündüğünde ve amino asitlere ve diğer nitrojen içeren bileşiklere emildiğinde oluşur. Amonyak, sulu çözeltilerde bir bazdır (hidrojen iyonlarını kabul eden herhangi bir bileşik), eşitlik (1.1)'de gösterilen tersinir reaksiyona göre amonyum iyonu ile konjuge bir çift oluşturur.



Adsorpsiyon şu anda amonyum iyonlarını uzaklaştırmanın etkili ve uygun maliyetli bir yolu olarak kabul edilmektedir. Adsorpsiyon prosesi tasarım ve işletme açısından çok yönlüdür ve genellikle yüksek kaliteli arıtılmış atık su verebilir. Adsorpsiyon bazen tersine çevrilebilir olduğundan, adsorbanlar uygun bir desorpsiyon prosedürü kullanılarak da yenilenebilir. Doğal adsorban son yıllarda popüler bir adsorban olmuştur ve araştırmacılar çabalarını daha yüksek etkinlik ve daha ucuz maliyetle adsorban bulmaya odaklamaktadır.

Amonyak kirleticilerinin ortamdan uzaklaştırılmasında düşük maliyetleri, bulunabilirlikleri ve uygulama kolaylıkları nedeniyle doğal killer gibi doğal adsorbanlar en önemli ve pratik sorbentlerden biridir. Zeolit, adsorpsiyonda kullanılan bir diğer doğal adsorbandır amonyum iyonlarının sulu çözeltilerden biyosorpsiyonu, amonyum iyonu kirleticilerinin giderilmesi için çok umut verici bir yöntem olduğu kanıtlanmış, nispeten yeni bir teknolojidir.

Biyosorpsiyonun ana avantajları, iyonları düşürmedeki büyük verimliliği ve düşük maliyetli biyosorbentlerin kullanılmasıdır. Seyreltik amonyum atıksu özellikle biyosorpsiyon tekniklerine çok uygundur (Apiratikul ve Pavasant, 2008).

Biyosorbentler üç farklı kaynaktan üretilebilir:

(1) Ağaç kabuğu, lignin, karides, kril, kalamar, yengeç kabukları vb. gibi canlı olmayan biyokütleler;

(2) Algler

(3) Bakteri, mantar ve maya gibi mikrobiyolojik biyokütleler.

Posidoniaoceanica, aktif çamur ve heterotrofik bakteriler ucuz bakteri örnekleridir. *P. oceanica* liflerinin, ucuz maliyetleri, bulunabilirlikleri ve güçlü adsorpsiyon yetenekleri nedeniyle amonyum iyonunun uzaklaştırılması için umut verici ve muhtemelen çekici bir biyosorbent olduğu bildirilmiştir (Gupta ark., 2015).

2.3. Amonyum Kirliliği İçeren Suların Arıtılma Yöntemleri

Azotlu bileşiklerin yerüstü su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri için derişimleri Tablo 1.1’de verilmiştir. Yerüstü su kaynaklarının sınıflaması kalite kriterlerine göre amonyum derişiminin $2 \text{ mg NH}_4^+ / \text{L}$ sınırını geçmemelidir. Tablo 2.1’e göre içme suyu ve kullanma suyu olarak değerlendirilen yüksek kaliteli su sınıfına dahil edilebilmesi için amonyum derişiminin $0,2 \text{ mg NH}_4^+ / \text{L}$ ’nin altında olmalıdır. Gübreleme, fosil yakıt kullanımı ve çiftçilik gibi insan faaliyetleri amonyum kirliliğinin temel nedenleridir. Bu tür faaliyetler sonucu ortaya çıkan amonyum yeraltı sularına karışarak içme suyu kaynaklarında da kirliliğe neden olabilmektedir. Bu nedenle, amonyak içeren atık su çevreye deşarj edilmeden önce iyice işlenmeli ve izlenmelidir. Atık sulardan amonyum giderebilmesi için biyolojik nitrifikasyon-denitrifikasyon, membran filtrasyon, hava sıyırma, kimyasal arıtma, çökeltme, seçici iyon değışimi ve adsorpsiyon gibi bir takım mekanik ve fiziko-kimyasal işlemler bulunmaktadır.

Tablo 2.1. Azotlu Bileşikler İçin Kıta İçi Yerüstü Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri (“Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliğı Ek-1 Yerüstü Su Kütlelerinde Baskı ve Etkilerin Değerlendirilmesi,” 2015).

Su kalite parametreleri	Su kalite sınıfları ^(a)		
	I (çok iyi)	II (iyi)	III (orta)
Amonyum azotu ($\text{mg NH}_4^+ - \text{N} / \text{L}$)	<0,2	1	>1
Nitrat azotu ($\text{mg NO}_3^- - \text{N} / \text{L}$)	<3	10	>10
Toplam kjeldahl-azotu ($\text{mg N} / \text{L}$)	<0,5	1,5	>1,5
Toplam azot ($\text{mg N} / \text{L}$) ^(a)	<3,5	11,5	> 11,5

^(a) Kalite sınıflarına göre suların kullanım maksatları:

I. Sınıf- Yüksek kaliteli su (I. sınıf su kalitesinde olması “Çok İyi” su durumunu ifade etmektedir.);

- 1) İçme suyu olma potansiyeli yüksek olan yerüstü suları,
- 2) Yüzme gibi vücut teması gerektirenler dâhil rekreasyonel maksatlar için kullanılabilir su,
- 3) Alabalık üretimi için kullanılabilir nitelikte su,
- 4) Hayvan üretimi ve çiftlik ihtiyacı için kullanılabilir nitelikte su,

II. Sınıf- Az kirlenmiş su (II. sınıf su kalitesinde olması “İyi” su durumunu ifade etmektedir.);

- 1) İçme suyu olma potansiyeli olan yerüstü suları,
- 2) Rekreasyonel maksatlar için kullanılabilir nitelikte su,
- 3) Alabalık dışında balık üretimi için kullanılabilir nitelikte su,
- 4) Mer’i mevzuat ile tespit edilmiş olan sulama suyu kalite kriterlerini sağlamak şartıyla sulama suyu,

III. Sınıf- Kirlenmiş su (III. sınıf su kalitesinde olması “Orta” su durumunu ifade etmektedir.);

Gıda, tekstil gibi nitelikli su gerektiren tesisler hariç olmak üzere, uygun bir arıtmadan sonra su ürünleri yetiştiriciliğı için kullanılabilir nitelikte su ve sanayi suyu, ifade etmektedir.

(b) TKN: $\text{NH}_3\text{-N} + \text{Organik Azot}$

(c) TN: $\text{TKN} + \text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N}$

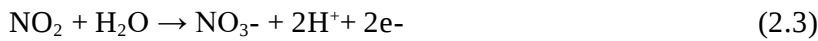
2.3.1. Nitrifikasyon

Nitrifikasyon azotlu bileşiklerin, özellikle amonyumun, nitrit ve nitrata oksitlendiği biyolojik bir süreçtir. Nitrifikasyon işlemi, öncelikle inorganik kaynaklardan, bu durumda amonyak veya nitritten elde edilen enerjiyi kullanarak organik moleküller oluşturabilen iki grup ototrofik nitrifikasyon bakterisi tarafından gerçekleştirilir (AWWA, 2002). Nitrifikasyon süreci, en iyi bilinen *Nitrobacter* ve *Nitrosomonas* olan özel bir bakteri topluluğu tarafından gerçekleştirilir. Sadece belirli nitrojen moleküllerini oksitleme kapasitesi bu bakterileri birbirinden ayırır. *Nitrobacter*, nitriti nitrata oksitlerken *Nitrosomonas*, amonyumu nitrite oksitleyebilir. Bu iki bakteri türü, ototrofik organizmalar olarak sınıflandırılır (sentez için bir organik karbon kaynağı gerektirmezler ve bunun yerine karbondioksit dayanırlar). Prosese birkaç aracı süreç ve enzim dâhil olduğundan, bu, biyokimyasal düzeyde amonyumun nitrata sürekli oksidasyonundan daha fazlasıdır.

Nitrifikasyon yapan hayvanların veya mikroorganizmaların çeşitli ortamlarda nasıl davrandığını anlamak çok önemlidir, çünkü nitrifikasyon bakterilerinin gelişimi için en iyi koşulları anlamak, metabolik aktivitelerini başarılı bir şekilde yürütebilecekleri sistemlerin kurulmasına yol açar. *Nitrosomonas* ve *Nitrobacter* toprak, su havzaları, atık su arıtma tesisleri ve çöplükler dahil olmak üzere çeşitli yerlerde bulunabilir. Nitrifikasyonun ilk adımı, amonyağın nitrite dönüşümü eşitlik (2.2)'deki gibi gösterilmektedir.



Nitrosococcus ve *Nitrospira* dahil olmak üzere diğer cinsler olmasına rağmen, *Nitrosomonas* bu adımla ilişkili en sık tanımlanan cinstir. *Nitrosolobus* ve *Nitrosovibrio* gibi bazı alt türler de amonyağı ototrofik olarak oksitleyebilir. İşlemin ikinci adımında, nitriti oksitleyen bakteriler, eşitlik (2.3)'e göre nitriti nitrata oksitler.



Nitrospina, *Nitrococcus* ve *Nitrospira* gibi diğer cinsler de nitriti ototrofik olarak oksitleyebilse de *Nitrobacter* bu ikinci adımla ilişkili en sık tanımlanan cinstir. PH, çözülmüş oksijen derişimi, sıcaklık ve inhibitörler gibi belirli engelleyici faktörler nitrifikasyon sürecini etkiler. Nitrifikasyon işleminin işleyişi için, pH'ın 6,5-8 aralığında tutulması ve optimum pH'nın 7,2 olması önerilir. Nitrifikasyon bakteri aktivitesi, çinko, nikel, perkolat, hidroenzim gibi inorganik bileşiklerin yanı sıra etilaminler, fenol gibi organik bileşiklerden etkilenebilir (Radu ve Racoviteanu, 2021; Rahimi ark., 2020).

Nitrifikasyon işlemi 4 ila 45 °C arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleşir, *Nitrosomonas* 35 °C sıcaklıkları ve *Nitrobacter* 35-42 °C sıcaklıkları tercih eder. Sıcaklık yaklaşık 10 °C arttığında mikroorganizmalar gelişme hızlarını ikiye katlar (Radu ve Racoviteanu, 2021). Nitrifikasyon işleminin verimli bir şekilde gerçekleştirilmesi için çözünmüş oksijen derişiminin en az 2 mg /L olması tavsiye edilir. Oksijenin varlığı, tüm nitrifikasyon bakteri türleri için bir zorunluluktur; onsuz, amonyak oksidasyon aktiviteleri yavaşlar veya tamamen durur. Nitrifikasyon yöntemi ile amonyumun giderilebilmesi sürekli karbon besleme stoğu ihtiyacı ve uzun zaman alması gibi dezavantajları nedeniyle pek umut verici değildir (Radu ve Racoviteanu, 2021).

2.2.2 Membran Teknolojileri

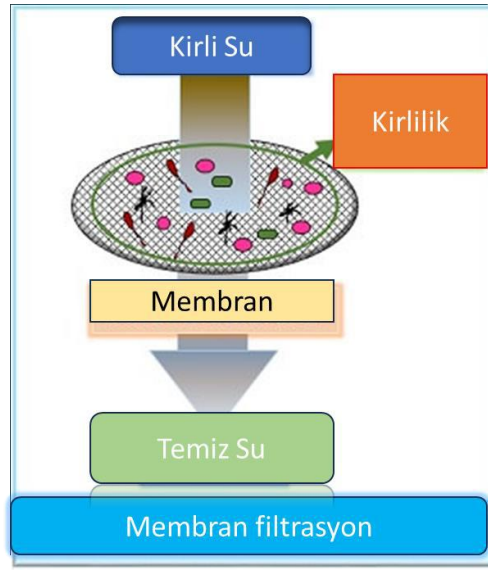
Membran filtrasyonu, yarı geçirgen bir zar kullanarak bir sıvı veya gaz akımından partikülleri veya molekülleri ayırma yöntemidir. Membran, bazı molekülleri tutarken diğerlerinin geçmesine izin veren bir bariyer görevi görür. Mikro filtrasyon, ultra filtrasyon, nano filtrasyon ve ters ozmoz dahil olmak üzere birkaç farklı membran filtrasyon türü vardır. Farklı membran filtrasyon türleri ile uzaklaştırılabilen kirletici türleri Tablo 2.2’de özetlenmiştir. Membran ve filtrasyon yönteminin seçimi, filtrelenen çözeltinin özelliklerine ve istenen sonuca bağlıdır. Membran filtrasyonu, su arıtma, yiyecek ve içecek işleme ve tıbbi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Besleme suyunun kalitesi, sıcaklık, pH, membran özellikleri, akış hızı membran filtrasyonun performansını etkileyen çevresel faktörlerdir.

Tablo 2.2. Membran filtrasyon türleri ve uzaklaştırılan kirletici türleri.

	MF	UF	NF	TO
Gözenek boyutu	<0,02-4 µm	0,02-0,2 µm	<0,002 µm	<0,002 µm
		Yüksek mol	Yüksek değerlikli	
Uzaklaştırılan kirletici türü	Askıda kalan parçacıklar bakteriler.	kütleli bileşikler, virüsler, askıda partiküller.	anyonlar ve katyonlar, çözünmüş bileşikler	Metal iyonları, çözünmüş organikler

MF: mikro filtrasyon; UF: ultrafiltrasyon; NF: nanofiltrasyon; TO: ters ozmoz

Membran damıtma, yüksek oranda saf su üretme yeteneğine sahiptir ve bu işlem, her bir malzemenin uçuculuğundaki farka dayanır ve bu işlemin itici gücü, buhar basıncındaki farktır (Srisurichan ark., 2006). Şekil 2.1’de membran filtrasyonun şematik gösterimi verilmiştir. Son yıllarda, membran teknolojisi birçok araştırmacıyı amonyağı uzaklaştırma etkinliği üzerine çalışmaya çekmiştir, bu yaklaşımın geleneksel amonyak uzaklaştırma yöntemlerinin yerini alabileceğine inanılmaktadır (Moradihamedani, 2021; Rohani ark., 2021).

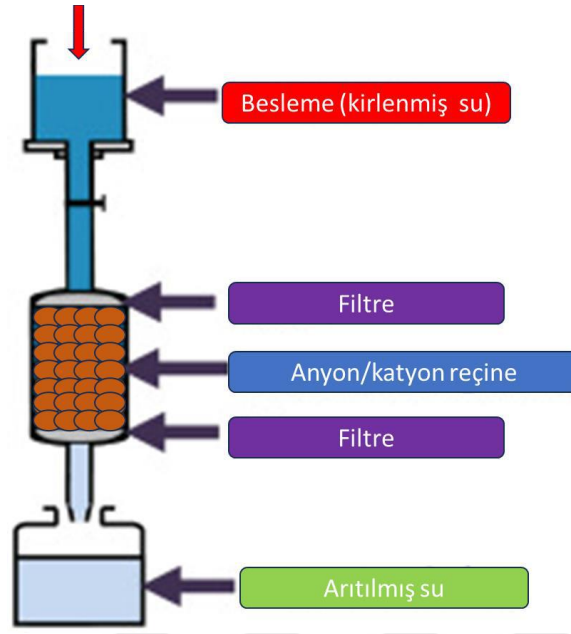


Şekil 2.1. Su kirliliği için kullanılan membran filtrasyonunun şematik gösterimi
(<https://Biologyreader.Com/Membrane-Filtration-Method.Html>, n.d.).

2.2.3 İyon Değiştiriciler

İyon değiştirme yaklaşımı, atık sudan amonyak giderimi için sıklıkla kullanılan alternatif bir süreçtir. İyon değiştirme, bir iyon değiştirme kolonunda sodyum iyonları için kalsiyum ve magnezyum iyonlarını değiştirerek sudaki sertliği gidermek için de kullanılabilir. Bu yaklaşım genellikle ilgili türlerin (amonyak) alımını iyon değişimi ve adsorpsiyon süreci yoluyla birleştirir. İyon değiştiriciler moleküler yapılarında asidik veya bazik fonksiyonlara sahip, fiziksel görünümünde herhangi bir gözle görülür değişiklik veya bozulma veya çözünme olmaksızın sudaki pozitif veya negatif iyonlarla değiştirilebilen çözünmez granüler maddelerdir. İyon değişimi olarak bilinen bu işlem, değişimden önce sıvıdaki toplam iyon sayısını değiştirmeden işlenmiş sıvının iyonik bileşimini değiştirir. Sudaki katyonlar (kalsiyum, magnezyum, amonyum ve baryum) ve anyonlar (nitratlar, sülfatlar ve bazı anyonik kompleksler), reçineli iyon değiştiriciler veya hidratlı metal oksitler üzerinde adsorpsiyon kullanılarak indirgenebilir. Şekil 2.2 bir iyon değiştirici diyagramını göstermektedir.

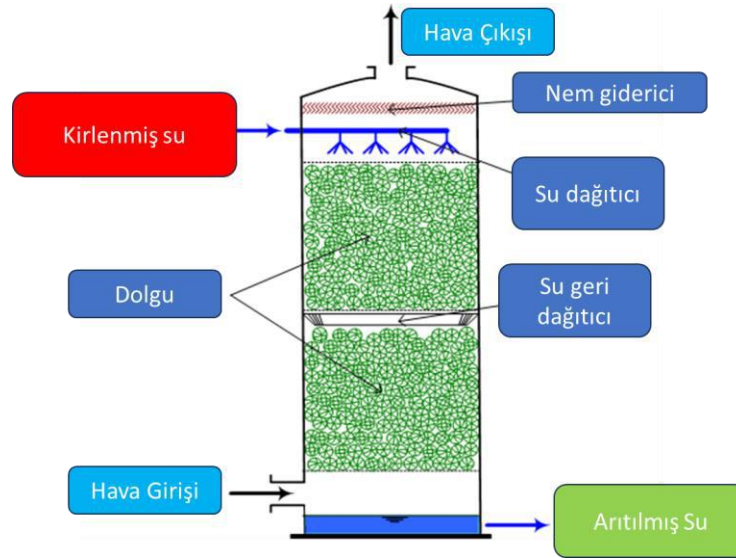
İyon değiştiriciler ile amonyum giderimi, genellikle suyun yeniden sirküle edildiği su ürünleri yetiştiriciliği gibi endüstrilerde kullanılmaktadır. Bu prosesler için nitrifikasyon gibi biyolojik yöntemler sıcaklığa duyarlı olması ve yüksek amonyum derişimlerinde yetersizlikleri nedeniyle kullanılamazlar. Çoğu balık türü için aşırı toksisitesi nedeniyle amonyağın tamamen çıkarılması gerekir (Jorgensen ve Weatherley, 2003). Doğal zeolitlerin atık sudan amonyağı gidermede etkili olabileceğini bazı çalışmalarda gösterilmiştir. Amonyum iyonu için yüksek afiniteye sahip bir iyon değiştirici, doğal olarak oluşan bir zeolit olan klinoptilolittir. Daha yakın zamanlarda, polimerik makronet değiştiricilerin (Purolite) mevcudiyeti, diğer değiştiriciler için uygun olmayan ortamlarda daha fazla iyon değişimi uygulamasına yol açmıştır (Jorgensen ve Weatherley, 2003).



Şekil 2.2. İyon değıştirici ile sulardan iyonların gideriminin şematik gösterimi (Lalmi ark., 2018).

2.2.4 Hava Sıyırma

Bileşenlerin bir hava akışına aktarılması, hava sıyırma olarak bilinir. Uçucu bileşikler, nispeten yüksek bir buhar basıncına ve suda düşük bir çözünürlüğe sahiptir, bu, organik bir kirletici maddenin hava ve su arasında dağılımını veya denge yeniden dağılımını temsil eden Henry kanunu katsayısı ile temsil edilir. Amonyum giderimi de dahil olmak üzere bir dizi su arıtma uygulaması. Bu sistemlerin su arıtma uygulamaları, stabilizasyon ve dezenfeksiyon için gaz emilimini, inorganik bileşik çökmesini ve uçucu inorganik bileşiklerin ve zararlı çözünmüş gazların havadan sıyırılmasını içerir.



Şekil 2.3. Hava sıyrma ile sulardan kirletici gideriminin şematik gösterimi.

2.2.5 Adsorpsiyon

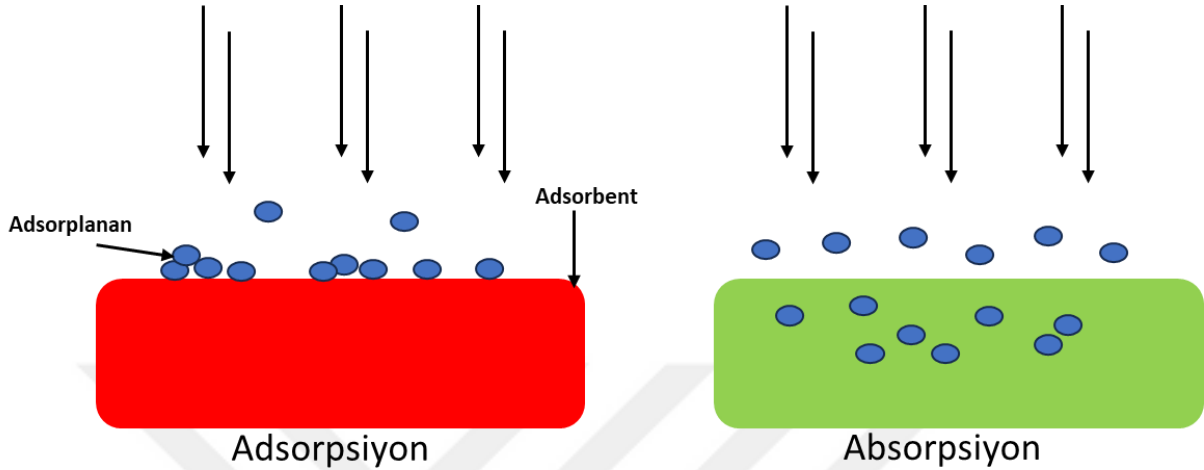
Adsorbent yüzeyindeki bu adsorbent birikimine adsorpsiyon denir. Yığın sıvı fazından farklı bir bileşime sahip olan bu adsorplanmış fazın yaratılması, adsorpsiyon teknolojisi ile ayırmanın temelini oluşturur. Adsorpsiyon, basit tasarımı nedeniyle diğer yöntemlere göre avantajlara sahiptir ve hem başlangıç maliyeti hem de gerekli alan açısından düşük yatırım gerektirebilir. Adsorpsiyon işlemi, endüstriyel atık suların organik ve inorganik kirleticilerden arıtılması için yaygın olarak kullanılmaktadır ve araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir. Adsorpsiyon bir denge prosesidir. Adsorpsiyon ilerledikçe çözünmüş madde ile adsorbent adsorpsiyon dengesine ulaşılır. Denge aşamasında çözünen maddelerin adsorpsiyon miktarı (q_d , mg/g) eşitlik 2.4 ile belirlenir.

$$q_d = \frac{V(C_0 - C_d)}{m} \quad (2.4)$$

Burada V çözelti hacmi (L); m adsorbent kütlesi (g); C_0 adsorplanan başlangıç derişimi (mg/L) ve C_d adsorplanan maddenin denge anındaki derişimidir (mg/L).

Son yıllarda kirletici bağlama kapasitelerine sahip düşük maliyetli adsorbent arayışları yoğunlaşmıştır. Doğal malzemeler, tarımsal atıklar ve endüstriyel atıklar gibi yerel olarak temin edilebilen malzemeler, düşük maliyetli adsorbentler olarak kullanılabilir. Adsorpsiyonun temeli, ilgili türlerin ayrıntılarına bağlıdır, ancak adsorpsiyon işlemi fiziksel adsorpsiyon (Van Der Waals kuvvetlerinin etkileşimi), kimyasal adsorpsiyon (kovalent bağın özelliği) ve iyonik adsorpsiyon olarak sınıflandırılmaktadır. Adsorpsiyon işlemi, bir maddenin (atom, iyon ya da molekül) bir fazdan ayrılmasını ve diğerinin yüzeyinde birikmesini içeren bir ayırma işlemidir. Yüzeye tutunan maddelerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, adsorplayıcı faz adsorbent, yüzeyinde tutunan faz veya adsorbent

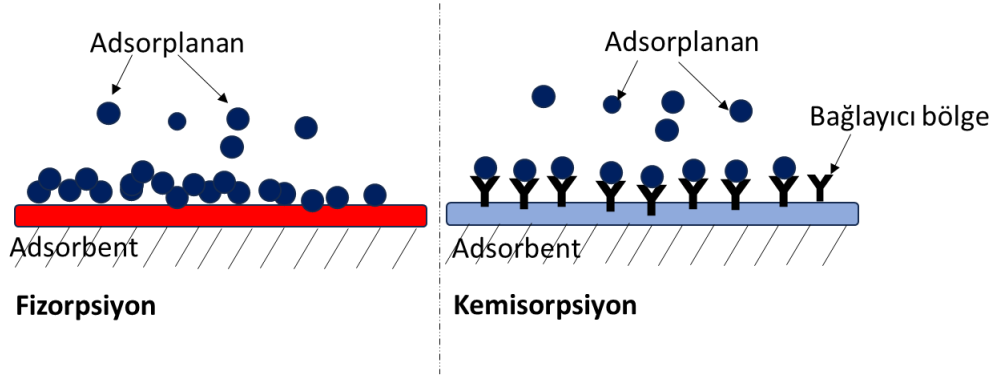
yüzeyinde derişim artan faz adsorplanan (adsorbat) olarak adlandırılır. Bir sıvının bir malzemenin tüm hacmine nüfuz ettiği absorpsiyondan farklıdır (Şekil 2.4). Adsorpsiyon için kullanılacak malzemenin, maksimum yüzey alanı ve minimum hacme sahip olması istenir. Tipik adsorpsiyon malzemeleri arasında aktif karbon, zeolitler, aktif alümina, linyit kok ve bentonit bulunur.



Şekil 2.4. Adsorpsiyon ve absorpsiyon arasındaki farkın şematik gösterimi.

2.2.5.1 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon süreçlerinin etkinliği, çözünen maddelerin ve katı yüzeyin kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlıdır. Adsorpsiyon verimi genellikle doğru orantılı şekilde yüzey alanı ve gözeneklilik değiştikçe de değişir. Adsorpsiyon geri dönüşümsüz olabilen kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) ve geri dönüşümlü fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) şeklinde gerçekleşebilir (Şekil 2.5.). Fiziksel adsorpsiyon Van der Waalls adsorpsiyonu olarak bilinir, adsorbent ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki güçsüz van der Waals bağları sonucu oluşur. Fizisorpsiyon düşük sıcaklıklarda, çok tabakalı olarak gerçekleşir ve rejenerasyonu kolaydır. Kimyasal adsorpsiyon adsorbent ve adsorplanan arasında kimyasal bağlanma sonucu oluşan adsorpsiyon türüdür. Genellikle yüksek sıcaklık aralığında tek tabakalı olarak gerçekleşir. Kemisorpsiyonda rejenerasyon oldukça güçtür. Adsorpsiyon türleri arasında yer alan iyonik adsorpsiyon bir iyonun adsorbent yüzeyine elektrostatik çekim kuvvetleri sebebiyle tutunmasıyla gerçekleşir. İyonik adsorpsiyonda zıt yüklere sahip adsorplanan madde ve adsorbent yüzeyi birbirini çeker. Çözelti ortamında bulunan yükü fazla olan iyon daha iyi adsorbe olur.



Şekil 2.5. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon şematik gösterimi.

2.2.5.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Bir malzemenin adsorpsiyon kapasitesi ya da performansı birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarının ölçüsüdür. Çözeltinin sıcaklığı ve pH'sı, adsorbentin ve adsorplananın başlangıç derişimi, adsorbent ve adsorplanan maddelerin özellikleri adsorpsiyonu etkileyen en temel parametrelerdir.

Sıcaklık: Genelde adsorpsiyon süreci ekzotermiktir; yani düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon artar. Sıcaklık arttıkça adsorplanan moleküller adsorbent yüzeyinden uzaklaşmaya (desorpsiyon) başlar. Sonuç olarak sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı azalır. Bu hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon için geçerlidir. Kimyasal adsorpsiyonda yüksek aktivasyon enerjisi nedeniyle, adsorpsiyon başlangıçta artar ve bu durumda sıcaklık daha da arttıkça azalır. Az da olsa sıcaklık değişimi ile adsorpsiyonun değişmediği veya adsorpsiyonun azaldığı endotermik çalışmalar bulunmaktadır.

pH: Adsorpsiyon çözeltisinin pH'ı, adsorpsiyon sürecini kontrol eden önemli bir parametredir. pH'nın değişmesiyle hidronyum (H^+) veya hidroksil (OH^-) iyonları adsorbent yüzeyine hızla hareket eder, adsorbent yüzey yükünün değişmesiyle nedeniyle değişen elektrostatik etkileşim adsorplanan moleküllerin yüküne göre adsorpsiyon kapasitesini etkiler.

Adsorbent: Adsorpsiyon adsorbentin faz yüzeyinde gerçekleşir, adsorbentin yüzey alanı adsorpsiyon performansı etkileye en önemli parametrelerden biridir. Adsorbentin parçacık boyutunun küçük, yüzey alanının yüksek olması istenir, gözenek boyutu ve şekli de adsorpsiyonu önemli şekilde etkiler.

Adsorplanan madde: Adsorplanan maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon sürecinde için önemli bir rol oynar. Adsorplanan maddenin adsorplanma hızı ile, bulunduğu sıvıdaki çözünürlüğü arasında ters bir orantı bulunmaktadır. Adsorplanan maddenin çözünürlüğü arttıkça çözücü ile adsorplanan madde bağı artar, adsorpsiyon performansı da düşer.

2.2.5.3 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit bir sıcaklıkta sıvı fazdaki denge adsorplanan derişimi ile katı fazdaki denge adsorpsiyon miktarı arasındaki ilişkiyi ifade eder. Adsorpsiyon proseslerinde, adsorbentın adsorplayacağı madde miktarı sıcaklıkla ilişkilidir. Sabit bir sıcaklıkta adsorplanan maddenin derişimi adsorpsiyon dengesi oluştuğunda çözeltide (C_d) ve adsorbent yüzeyinde (q_d) değişmez. Denge verileri izotermiyle modellenir. Bu sayede adsorpsiyon mekanizması ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi gibi bilgiler elde edilir. Kimyasal izotermi tek tabakalı adsorpsiyon sürecini tanımlarken, fiziksel izotermi çok katmanlı adsorpsiyonu temsil ederler. Bunlardan en çok bilinen ve kullanılanı Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir.

Langmuir izoterm modeli: İlk olarak 1918'de Langmuir tarafından önerilen izoterm, genellikle adsorban ile adsorban arasında iyonik veya kovalent kimyasal bağlar oluştuğunda kimyasal adsorpsiyon sürecini açıklamak için uygundur. Langmuir izoterm eşitliği orta derecede birçok sistemde de geçerlidir ve açıklamak için basitçe genişletilebilir (Liu ark., 2018). Langmuir izoterm modeli kullanımı kolay olduğundan en çok uygulaması yapılan modeldir ve bazı kabuller içermektedir. Langmuir izoterm modelinde adsorpsiyonun fiziksel kuvvetlerle ilişkili olduğu varsayılmaktadır. Tüm adsorpsiyon sürecinde etkin mekanizma aynıdır ve her bir adsorplanmış bileşik aynı yapıya sahiptir. Adsorpsiyon süreci tek tabakalı olarak gerçekleşir ve adsorbent yüzeyine bağlanan çözünmüş moleküllerinin doygun bir tabaka oluşturduğu an maksimum adsorpsiyona ulaşıldığı varsayılır. Bu modelde adsorplanmış moleküller arasında da bir etkileşim bulunmamaktadır. Bu yüzden adsorpsiyon sürecinde adsorplanmış madde miktarının birim adsorbent yüzeyinde zamanla birikmesi adsorpsiyon hızını etkilemez. Langmuir modelinin doğrusal olmayan biçimi eşitlik 2.5 ile ifade edilmektedir.

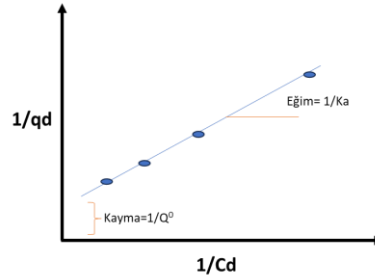
$$q_d = \frac{Q^0 K_a C_d}{1 + K_a C_d} \quad (2.5)$$

Burada q_d , denge anında birim adsorbent kütleğinde adsorplanan madde derişimini (mg/g), C_d denge anında çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimini (mg/L), K_a adsorpsiyonun entalpisi ile ilgili bir sabiti, Q^0 adsorbentın maksimum adsorpsiyon kapasitesi olarak da bilinen, yüzeyinde tam bir tabaka oluşturmak için birim kütleğinde adsorplanan madde derişimini (mg/g) ifade etmektedir. Langmuir model denkleminin iki doğrusal şekli bulunmaktadır eşitlik 2.6 ve eşitlik 2.7:

$$\frac{C_d}{q_d} = \frac{1}{K_a Q^0} + \frac{C_d}{Q^0} \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{K_a Q^0 C_d} \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.7’de $1/C_d$ ’ye karşı $1/q_d$ grafiğinden elde edilen doğrunun eğim ve kayma değerlerinden K_a ve Q^0 değerleri hesaplanabilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Langmuir izoterm model sabitlerinin hesaplanması için oluşturulan $1/C_d$ ’ye karşı $1/q_d$ grafiği.

Freundlich izoterm modeli: Freundlich adsorpsiyon izotermi, 1906’da Freundlich tarafından ampirik bir denklem olarak önerilmiştir ve heterojen adsorpsiyonun termodinamiği ile tutarlıdır. Freundlich izoterm modeli, temelde tek tabaka ile sınırlı olmayan adsorpsiyonu tanımlar. Freundlich izoterminde Langmuir izoterminden farklı olarak düşük derişimlerde Henry kanunu geçerli değildir ve bu nedenle adsorpsiyon dengeye ulaştığında sabit bir adsorpsiyon değeri elde edilemez. Freundlich izoterm modelinin denklemi eşitlik 2.8 ile ifade edilmektedir:

$$q_d = K_F C_d^{\frac{1}{n}} \quad (2.8)$$

q_d , adsorbentin denge adsorplanan fazı derişimidir ($\text{mg}_{\text{adsorplanan}}/\text{g}_{\text{adsorbent}}$).

C_d , adsorplananın denge sulu faz derişimidir (mg/L)

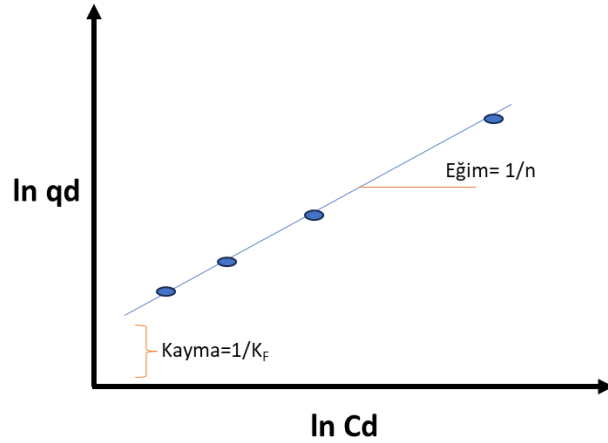
K_F , bağıl adsorpsiyon kapasitesinin sabit bir göstergesidir (mg/g).

$1/n$ adsorpsiyonun yoğunluğudur.

$1/n$ ’nin daha yüksek fraksiyonel değerleri, sistemin güçlü adsorpsiyon kuvvetlerine sahip olduğunu gösterir. Adsorplanan/adsorbent sisteminin elverişliliği ve kapasitesi $1/n$ ’nin büyüklüğü ile ilişkilidir. 1 ile 10 arasındaki n değeri, uygun adsorpsiyonu gösterir (Liu ark., 2018). Freundlich izoterm model eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla kayma değeri $\ln K_F$ ve eğimi $1/n$ olan bir doğru denklemi elde edilir (eşitlik 2.9).

$$\log q_d = \log K_F \pm \frac{1}{n} \log C_d \quad (2.9)$$

Freundlich izoterm modelinin sabitleri, K_F ve n , eşitlik 2.9’a göre $\ln C_d$ ’ye karşı $\ln q_d$ grafiğinin doğru denkleminde hesaplanır.



Şekil 2.7. Freundlich izoterm model sabitlerinin hesaplanması için oluşturulan $\ln C_d$ 'ye karşı $\ln q_d$ – grafiği.

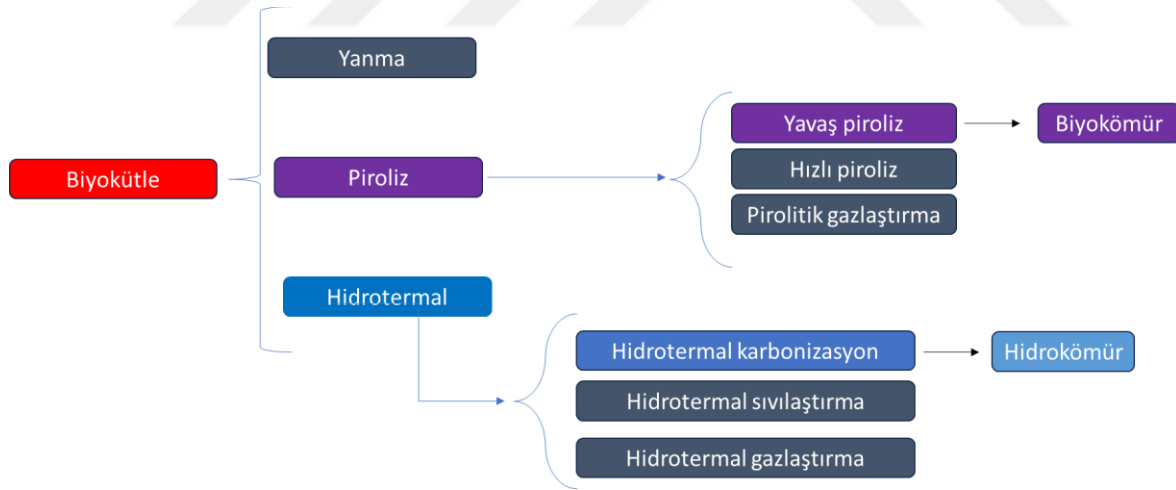
2.4. Biyokömür/Hidrokömür

Biyokömür, International Biochar Initiative (Uluslararası Biyokömür Girişimi) tarafından “oksijeni sınırlı bir ortamda biyokütlenin termokimyasal dönüşümünden elde edilen katı bir malzeme” olarak tanımlanır (Initiate, 2012). Biyokömür kömürleşmiş organik maddedir. Biyokömür, biyokütlenin kuru karbonizasyonu, pirolizi veya gazlaştırmamasıyla katı formda ve biyokütlenin basınç altında hidrotermal karbonizasyonu bulamaç halinde üretilir (Shao ark., 2019). Farklı termokimyasal işlemlerin tipik çalışma koşulları için biyo/hidrokömür verimleri Tablo 2.3'de gösterilmektedir. Odun, gübre veya yapraklar gibi biyokütle, çok az veya hiç hava bulunmayan kapalı bir kapta ısıtıldığında, biyokömür (BK) üretilir. Daha bilimsel bir deyişle, BK organik maddenin düşük bir sıcaklıkta (700 °C) ve sınırlı bir oksijen kaynağı (O_2) ile termal olarak parçalanmasıyla oluşturulur. BK'lar toprak yönetimi, karbon tutma endişeleri ve kirlletici hareketsizleştirme ile aynı zamana denk gelen BK, toprak verimliliğini artırmanın ve tarım topraklarına ekleyerek iklim değişikliğini önlemenin bir yolu olarak önerilmiştir. Son zamanlarda, biyokütlenin BK'e dönüştürülmesinin sadece sürdürülebilir enerji (sentetik gaz ve biyo-yag) üretmekle kalmayıp, aynı zamanda atmosferdeki CO_2 seviyelerini de azalttığı ortaya çıkmıştır. Bu da BK'ün topraktaki etkisi ve davranışı hakkında daha fazla araştırmaya ihtiyaç olduğunu gösteriyor. Hidrotermal teknolojilerdeki ve diğer çevre dostu dönüştürme teknolojilerindeki gelişmelerle birlikte, hidrokömür çekici bir çözüm gibi görünmektedir.

Tablo 2.3. Termokimyasal proseslerle elde edilen biyo/hidrokömürlerin verimleri (Qian ark., 2015).

Proses	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	Reaksiyon süresi	Verim (%)
Yavaş piroliz	400-600	dk-gün	20-40
Hızlı piroliz	400-600	~ 1 sn	10-20
Gazlaştırma	800-1000	5-20 sn	~ 10

Biyokütle, bitkilerden veya hayvanlardan elde edilen biyolojik malzemeleri ve bunlardan türetilen atık ve kalıntıları temsil eder (Rousset ark., 2012; Taylor ark., 2015.). Sürdürülebilir, çevreyi kirletmeyen ve etkili teknolojilerin araştırılması çok önemlidir. Bu endişeleri ele alırken, enerji geri kazanımı için çeşitli biyokütle kullanım yöntemlerinin ekonomik olarak uygun ve çevre dostu olduğu bulunmuştur. Biyokütle, termokimyasal ve biyolojik işlemler yoluyla biyoyakıtlara (sıvı ve/veya katı) dönüştürülebilir. Gelecekte bitki biyokütle üretimi ve kullanımı arasında denge kurularak sifıra yakın sera gazı emisyonlarına ulaşılması mümkündür (Chew ve Doshi, 2011). Biyokütle, biyoyakıt üretmek için dehidrasyon, dekarboksilasyon, dekarbonilasyon ve depolimerizasyon gibi farklı ve karmaşık kimyasal reaksiyonlara girer. Reaksiyon sıcaklığının hangi reaksiyonların baskın olduğu üzerinde önemli etkileri vardır ve genellikle bu reaksiyonların bir kısmı proses sırasında eş zamanlı olarak gerçekleştirilir (Qian ark., 2015). Piroliz ve hidrotermal karbonizasyon (HTK), ana ürünler olarak biyo/hidrokömür üretimi için termokimyasal dönüştürme teknolojisinin iki yoludur (Şekil 2.8). Bu termokimyasal işlemler, organik bileşikler içeren biyokütleyi karbon açısından zengin malzemelere dönüştürmek için kullanılır. Yavaş piroliz ile karşılaştırıldığında, hidrotermal karbonizasyon işlemi, kurutma aşamasının ortadan kaldırılması nedeniyle umut verici bir teknoloji olarak kabul edilir. Ayrıca, HTK'nın çoğunlukla ıslak biyokütle için ekonomik olarak uygun olduğu düşünülmektedir.



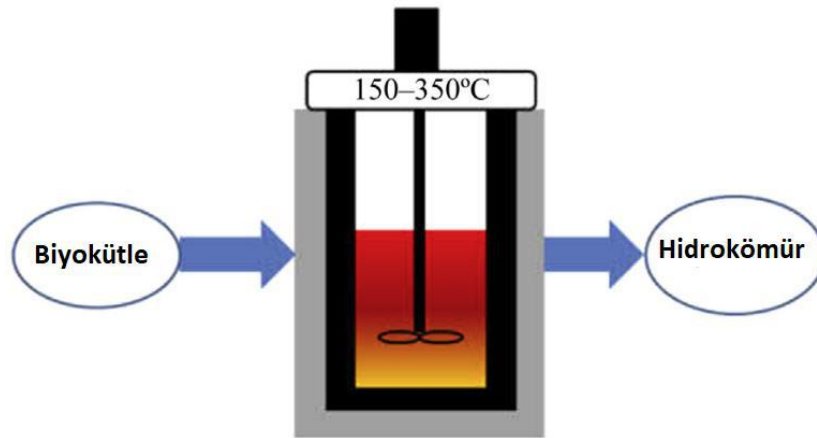
Şekil 2.8. Biyokütleden biyo/hidrokömüre dönüşüm yolları (Masoumi ark., 2021).

2.5.Hidrokömür Sentez Yöntemleri

"Hidrotermal" kelimesi İngiliz jeolog Sir R. Murchison tarafından yüksek sıcaklıktaki suyun yer kabuğunu nasıl etkilediğini açıklamak için türetilmiştir (Shandilya ark., 2016). Hidrotermal yöntem, ön maddelerin yüksek basınç altında ve suyun kaynama noktasından daha yüksek bir sıcaklıkta kaplarda tutulduğu ıslak bir sentez yoludur. Bu enerji verimli yöntem, geleneksel sentez yollarında kullanılanlardan daha düşük sıcaklıklar kullanır. Hidrokömür üretmek için tarımsal atıklara hidrotermal yöntem uygulandığında, yöntem hidrotermal karbonizasyon yöntemi olarak adlandırılır (Hessien, 2022).

Hidrotermal teknolojilerin, çalışma koşullarına göre karbonizasyon, sıvılaştırma ve gazlaştırma olarak kategorize edilebilen yüksek enerjiye sarfiyatına neden olan kurutma basamağını ortadan kaldırarak yaş biyokütlelerden ürünler elde etmek için umut vaat eden teknolojiler olduğu düşünülmektedir (Elliott, 2016). Ayrıca, teorik olarak karbon-nötr olarak kabul edilebilecek hidrotermal teknolojiler, artan talep ve artan çevresel kaygılar nedeniyle kritik bir rol oynamaktadır. Hidrotermal karbonizasyonun (HTK), selülozu kömür benzeri malzemelere dönüştüren doğal kömür oluşum sürecini taklit ettiği 1913'te Bergius tarafından bulunmuştur. Bu yapay kömürleştirme işlemi daha sonra yeniden keşfedilmiş ve çeşitli şekillerde sıcak basınçlı su arıtma, kritik altı su arıtma, ıslak kavurma ve hidrotermal arıtma olarak anılmıştır.

Hidrokömür ve biyokömür, potansiyel uygulamalarını önemli ölçüde etkileyen farklı fizikokimyasal özellikler gösterir. Biyokütle besleme stoğu farklı reaksiyon koşullarında (örn. sıcaklık, ısıtma hızı, zaman ve basınç) bozunma, dehidrasyon ve yeniden polimerizasyon gibi karmaşık kimyasal reaksiyonlara maruz kaldığından, farklı kimyasal bileşimler ve gözenekli özellikler ortaya koyarlar. Bu nedenle, önemli ölçüde ayırt edilebilirler. Reaksiyon koşulları, hidrokömür ve biyokömürün verimini ve özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilir (Heidarinejad ark., 2020). Şekil 2.9'da hidrokömür üretimi için biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonu şematik olarak gösterilmiştir (Zhang ark., 2018).

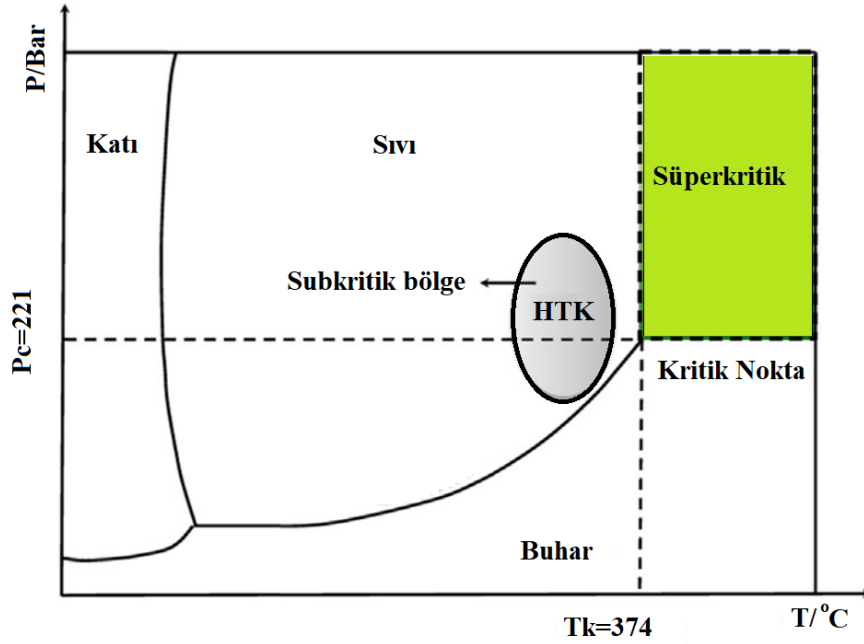


Şekil 2.9. Hidrokömür üretimi için biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonu (Zhang ark., 2018).

HTK ürünleri temel olarak üç bileşenden oluşur: katı, sulu çözelti (suyla karıştırılmış biyo-yag) ve az miktarda gaz (esas olarak CO₂). Bu ürünlerin dağılımı ve özellikleri, hammadde ve proses koşullarından büyük ölçüde etkilenir (Hoekman ark., 2013; T. Wang ark., 2018). Katı kalıntı, HTK'nın ana ürünü olarak kabul edilir; yüksek hidrofobikliği ve homojen özelliği sayesinde süspansiyondan kolayca ayrılabilir (Hoekman ark., 2013). Hidrokömürün özelliklerini ve potansiyel uygulamalarını tam olarak keşfetmek için, HTK'yı yöneten kritik işlem parametrelerini (sıcaklık, sentez süresi, besleme suyunun pH'ı, biyokütle içeriği) ve hidrokömür oluşum sürecinin mekanizmalarını anlamak gerekir.

2.5.1. Subkritik Su Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi

İşletmek için küçük ölçekli olmakla birlikte büyük miktarda kömür ürünleri üretme kapasitesi nedeniyle yıllar içinde popülaritesi artan bir piroliz türüdür. Hammadde, hazırlık prosedürünün bir parçası olarak küçültülür. Bu, öğütme ve eleme yoluyla numune boyutunun 2 mm'nin altına düşürülmesini içerir. Öğütülmüş parçacıkların ağırlığının eşit kalmasını sağlamak için, bu işlemi kir ve toz parçacıklarının uzaklaştırılması ve ardından havayla kurutma takip eder. HTK süreci, Şekil 2.10'da gösterildiği gibi kritik altı bölgede gerçekleşir. Suyun özelliklerinin kritik altı koşullarda önemli ölçüde değiştiği yaygın olarak bilinir (Wang ark., 2018). 374 °C'nin altındaki sıcaklık artışları dielektrik sabitini düşürür, suyun hidrojen bağlarını zayıflatır ve suyun asidik hidronyum iyonlarına (H₃O⁺) ve bazik hidroksit iyonlarına (OH⁻) ayrışmasını artıran yüksek iyonlaşma sabitleri üretir. Ayrıca, kritik altı suyun kendisi, asit eklenmemiş organik bileşiklerin asit katalizli reaksiyonu için mükemmel bir ortam olan sıvı suya kıyasla yeterince yüksek bir H⁺ konsantrasyonuna sahip olabilir. Farklı sıcaklıklarda, su özellikleri önemli ölçüde değişir ve hidrotermal işlemler için uygulama alanı HTK sırasında, biyokütlede bulunan veya işleme sağlanan su mükemmel bir çözücü ve reaksiyon ortamıdır. Nispeten düşük sıcaklıklarda (180–250 °C) koşullar, belirli bir kalış süresi boyunca korunan otojen basınç altında hafifçe kontrol edilir.



Şekil 2.10. Sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olarak suyun faz diyagramı (T. Wang ark., 2018).

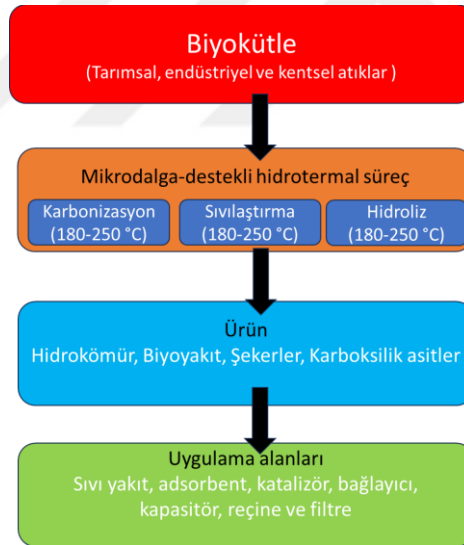
2.5.2. Mikrodalga Destekli Hidrotermal Karbonizasyon

Mikrodalga ısıtmanın moleküler düzeyde ısıtma nedeniyle daha verimli ve zaman kazandırıcı olduğu bilinmektedir (He ark., 2018). Bu nedenle son zamanlarda, hidrokömür üretimi için mikrodalga destekli hidrotermal karbonizasyon yöntemi (MHTK) de sıklıkla kullanılmıştır (Gao ark., 2021). MHTK yöntem, zamandan ve enerjiden tasarruf gibi çeşitli avantajları sayesinde çevresel ve ekonomik kazanımlar sağlar (Deng ark., 2020; Gao ark., 2021; Nizamuddin ark., 2019; Nüchter ark., 2004; Shao ark., 2019).

Mikrodalga radyasyonu elektromanyetik enerjiyi doğrudan ısı enerjisine dönüştürerek reaksiyon ortamının ve söz konusu biyokütle malzemesinin hızlı ve seçici bir şekilde ısıtılmasını sağlar (Gao ark., 2021; Nüchter ark., 2004). Gedye ve ark. (1986) (Gedye ark., 1986) "mikrodalga destekli" sentez terimini ilk kez bildirdiği 1986 yılından bu yana, mikrodalga destekli süreçler yoluyla biyokütle dönüşümü konusunda kapsamlı çalışmalar yapılmıştır (Nüchter ark., 2004). Geleneksel ısıtma ile karşılaştırıldığında, mikrodalga destekli ısıtmanın biyokütle dönüşümü için birçok faydası vardır. Bunları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz (Calcio Gaudino ark., 2019; Zhang ark., 2017).

- (i) Moleküler seviyede hacimsel ve tekdüze olmak, hedef malzemenin hızlı ve doğrudan ısıtılmasına izin verir ve bazı durumlarda zamandan ve enerjiden tasarruf ederek dönüştürme verimliliğini artırmasını sağlar.
- (ii) Kontrol edilebilir, bu da daha yüksek ısıya yol açar verim verir ve reaksiyon sürelerini azaltır.
- (iii) Daha seçicidir, yan ürünlerin miktarlarını azaltır.

Mikrodalga ısıtmanın bu doğal faydaları göz önüne alındığında ve suyun mikrodalga enerji absorpsiyonunda oldukça etkili olduğu, hidrotermal reaksiyonları yürütmek için mikrodalga ısıtma yoluyla hidrotermal koşulların elde edilmesi, son zamanlarda biyokütle değerlendirme için umut verici bir teknoloji olarak ortaya çıkmıştır. Bir yandan, su, yüksek dielektrik sabiti ve kayıp tanjantı nedeniyle mikrodalga destekli iyi mikrodalga enerji soğurma özelliklerine sahiptir. Hidrotermal bir bakış açısından da su hem reaksiyon ortamı hem de katalizör gibi davranır. İlki ile ilgili olarak, kritik altı (100–374 °C) veya süper kritik (374 °C'nin üzerinde ve 22,1 MPa'nın üzerindeki basınç) koşullar altındaki su, biyokütle dönüşümünü kolaylaştıran organik bileşikleri çözmek için mükemmel çözündürme kapasitesine sahiptir. İkincisi ile ilgili olarak, su, asit ve/veya baz katalizli reaksiyonları (örn. hidroliz) teşvik eden yüksek iyonik bir ürüne sahiptir. Eşzamanlı olarak, hidrotermal koşullar altında suyun yüksek yoğunluğu ve yükseltilmiş ayrışma sabiti aynı zamanda iyonik reaksiyonları (örn. dehidrasyon) hızlandırır, böylece suyu biyokütlenin hidrotermal dönüşümü için mükemmel bir reaksiyon ortamına dönüştürür. Sonuç olarak 'mikrodalga destekli hidrotermal işlem', son zamanlarda seçici ve kontrol edilebilir bir biyokütle dönüşümü elde etmek için yeni, gelecek vaat eden ve verimli bir teknoloji olarak kabul edilmektedir (Gao ark., 2021). Biyokütlenin katma değeri olan ürünlere mikrodalga destekli süreçler kullanılarak dönüştürülmesi Şekil 2.11'de özet olarak gösterilmektedir.



Şekil 2. 11. Biyokütlenin mikrodalga destekli hidrotermal işlemi yoluyla işlenme süreci(Gao ark., 2021).

Biyokütleden üretilen hidrokömür, yüksek enerji yoğunluğu, yüksek karbon içeriği, yüksek mekanik dayanım ve lifsiz yapı gibi çeşitli faydalı özelliklere sahiptir. Bu nedenle, düzenleyiciler, emiciler, kapasitörler yakıtlar, katalizörler ve filtre yardımcıları dahil olmak üzere çok sayıda potansiyel uygulamada kullanılabilir. Geleneksel hidrotermal karbonizasyonla karşılaştırıldığında, MHTK daha hızlı, daha kontrol edilebilir, kullanıcı dostu, enerji ve teknolojik olarak daha verimlidir. Bu özelliklerin bir sonucu olarak, bu teknolojinin enerji üretimi ve malzeme uygulamalarında kullanılmak üzere

biyokütleyi hidrokömüre dönüştürmek için kullanılması konusunda önemli miktarda çalışma yapılmıştır. Tablo 2.4’de MHTK ile farklı biyokütlelerden adsorbent olarak üretilen hidrokömürlerin özeti verilmiştir.

Tablo 2.4. Biyokütlelerden MHTK ile hidrokömür üretiminin literatür özeti

Biyokütle	Sentez koşulları	Uygulama	Referans
Pirinç sapı	Sıcaklık (160–200 °C), süre (40–70 dk), katı/sıvı oranı 1/10	Boya giderimi, adsorbent	(Y. Li ark., 2019)
Greyfurt kabuğu	Sıcaklık (213 ± 2 °C), süre (20 dk), katı/sıvı oranı (1/3)	Bakır giderimi, adsorbent	(Semerciöz ark., 2017)
Domuz atığı	Sıcaklık (150-250 °C), süre (0–120 dk), katı/sıvı oranı (0,01–0,2 g/mL)	Ağır metal adsorpsiyonu, adsorbent	(J. xin Wang ark., 2020)
Furfural kalıntısı	Sıcaklık (200 °C), süre (30 dk), katı/sıvı oranı	Cr (VI) adsorpsiyonu, Adsorbent	(Khushk ark., 2020)
Linkomisin kalıntısı	Sıcaklık (120–210 °C), süre (60 dakika), katı/sıvı oranı 1/10	Pb (II) giderimi, adsorbent	(Ahmad ark., 2019)

2.6. İstatiksel Deney Tasarımı

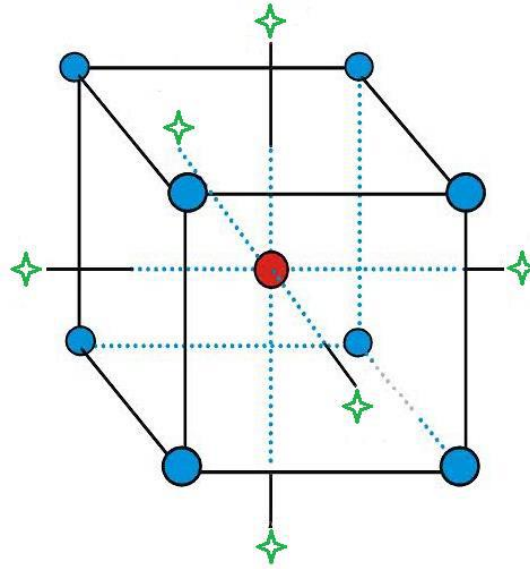
İstatiksel deney tasarımı, toplanacak veri miktarını ve deneysel çalışma sayısını en aza indirgeyen ve bu sayede elde edilen bilgi miktarını en üst düzeye çıkaran etkili bir araçtır. İstatiksel deney tasarımı sayesinde en uygun maliyetli ve verimli çözüm süreci belirlenebilmektedir. Genellikle mühendislik uygulamaları için, belirli bir sürecin optimum sonuçlara ulaştığı koşulların belirlenmesi istenmektedir. Yani, cevabın optimuma ulaştığı tasarım parametrelerinin seviyelerini belirlenmesi gerekmektedir. Optimum koşullar, tasarım parametrelerinin bir fonksiyonunun maksimum veya minimum değeri olabilir. Optimumu elde etmek için kullanılan yöntemlerden biri de cevap yüzey yöntemidir (CYY) (Raissi ve Farsani, 2009). CYY endüstriyel araştırmalarda değişken sayısının fazla olduğu ve bu değişkenlerin süreci etkilediği çalışmalarda tercih edilmektedir. CYY sayesinde, sistematik hataların ortadan kaldırılması ve uygun çalışma koşullarını elde etmek için deney sayısının azaltılması sağlanabilmektedir.

2.6.1. Cevap Yüzey Yöntemi

Box ve Wilson tarafından icat edilen bir sürecin optimizasyonunu sağlayan CYY, ampirik model oluşturmak için matematiksel ve istatistiksel tekniklerin bir koleksiyonudur. Amaç, birkaç bağımsız değişkenden etkilenen bir yanıtı (sonucu) optimize etmektir (Montgomery, 2012; Montgomery ve Runger, 1994). Bu yöntemin ana avantajları, azaltılmış deney sayısı, bağımsız değişkenler arasındaki karmaşık etkileşimin hesaplanması, analiz ve optimizasyonun yanı sıra mevcut tasarımın iyileştirilmesidir.

Adsorpsiyon proseslerinde CYY kullanımı ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bir kirleticinin adsorpsiyon prosesi ile giderimi pH, sıcaklık, adsorbent miktarı ve çözünen madde derişimi değişimlerinden etkilenir. Bu bağımsız değişkenler kirletici adsorpsiyonunu azaltabilir veya arttırabilir. Bu nedenle, adsorpsiyon prosesi için en uygun koşulları belirlemek, verimi en üst seviyeye çıkarmak ve maliyetleri azaltmak için süreç değişkenlerinin etkisini değerlendirmek önemlidir. CYY ile en iyi uyumu sağlamak için deneysel tasarımın ve istatistiksel bir modelin geliştirmesi de gerekmektedir. Box-Behnken Tasarım (BBT) ve Merkezi Kompozit Tasarım (MKT), CYY’de kullanılan iki ana deneysel tasarımıdır. Deneysel veriler doğrusal, ikinci derece, kübik veya 2-FI (iki faktörlü etkileşim) gibi istatistiksel bir modelle değerlendirilir.

MKT’ler, ikinci dereceden yanıt yüzeyi modellerinin oluşturulmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. MKT’ler, eğrilik tahminine izin veren bir grup 'yıldız noktası' ile artırılan merkez noktaları olan gömülü bir faktöriyel veya kesirli faktöriyel tasarım içerir. Merkezi bir bileşik tasarım, her zaman tasarımdaki faktörlerin iki katı kadar yıldız noktası içerir. Yıldız noktaları, tasarımdaki her faktör için yeni uç değerleri (düşük ve yüksek) temsil eder. Tasarımın merkezinden farklı yıldız mesafesi alınarak farklı MKT’ler elde edilebilir. MKT’nin 3 farklı tipi (CCC, CCI ve face centered) bulunmaktadır. Yüzey merkezli (face-centered) tasarımda yıldız noktaları faktör uzayının ($\pm\alpha=1$) her yüzünün merkezindedir. Şekil 2.10’da 3 faktörlü yüzey merkezli MKT’nin şematik gösterimi verilmiştir. Değerlendirme deneysel verilerin doğrusal, ikinci derece, kübik veya 2 faktörlü etkileşim gibi istatistiksel bir modele uydurulması ile gerçekleştirilir. MKT’nin adsorpsiyon süreçlerinde kullanımı oldukça yaygındır.



Şekil 2.12. Yüzey merkezli 3 faktörlü ($k=3$) için merkezi kompozit tasarım gösterimi (Montgomery, 2012).

2.7. Biyokömürlerin/Hidrokömürlerin Adsorpsiyon Uygulamalarında Kullanımı ve Literatür Araştırması

Adsorpsiyon amonyumu sudan uzaklaştırmak için verimli, düşük maliyetli, düşük çamur üretimi ve basit bir teknik olarak kabul edilir. Aktif karbon, su ve atık su arıtımında en yaygın kullanılan adsorbanlardan biri olmasına rağmen, en uygun maliyetli olanı değildir. Adsorpsiyonda biyoatıklar gibi çeşitli düşük maliyetli adsorbentlere/biyosorbentlere ihtiyaç bulunmaktadır. Biyokömür, odunsu döküntüler, mısır sapları, pamuk tohumu kabukları, kanalizasyon biyo atıkları ve hayvan gübresi gibi atık malzemelerden yapılan düşük maliyetli, kolayca bulunabilen ve verimli bir karbonlu biyosorbenttir. Biyokömür, ağır metalleri ve organik kirleticileri sudan uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Amonyum adsorpsiyonunda da biyokömürler/hidrokömürler araştırmacılar tarafından son zamanlarda çalışılmaktadır.

Belete ve ark. (2021), evsel atık su arıtma çamurundan Fenton prosesiyle elde ettikleri hidrokömürler ile amonyum adsorpsiyonu ile birlikte desorpsiyonunu da araştırmışlardır (Belete ark., 2021). Elde ettikleri hidrokömürleri amonyum adsorpsiyon kapasitesini Langmuir izoterm modeline göre $30,77 \text{ mg g}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir. Ayrıca adsorpsiyon sonuçlarının ikinci derece yalancı modele uyumlu olduğunu, bunun da amonyumun hidrokömürlere kimyasal adsorpsiyon yoluyla adsorblandığını belirtmişlerdir. Desorpsiyon çalışmalarında doymuş hidrokömürlerden amonyumun yavaşça salındığını bildirmişlerdir. (Belete ark., 2021).

Begum ve ark. (2021), çeşitli odun talaşlarının kombinasyonlarından elde ettikleri biyokömür ile amonyum adsorpsiyonunu farklı çalışma şartlarında incelemişlerdir. Amonyum adsorpsiyonunda optimum pH'nın 6-8 arasında olduğunu amonyum adsorpsiyon doygunluğuna 3 günde ulaştığını

belirtmişlerdir. Amonyumun maksimum adsorpsiyon kapasitesini ise 80 mg/L başlangıç amonyum derişimi için 0.96 mg/g olarak hesaplamışlardır (Begum ark., 2021).

Munar-Florez ve ark (2021), hurma kabuğu yağından 3 farklı piroliz sıcaklığında elde ettikleri biyokömürler ile amonyum ve fosfat adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Elde ettikleri biyokömürlere farklı aktivasyon ve yıkama işlemleri uygulayarak adsorpsiyonda etkinliklerini araştırmışlardır. En yüksek amonyum adsorpsiyon kapasitesini 1,49 mg/g olarak, 650 °C'de yıkanmadan pirolize edilen kimyasal olarak aktifleştirilmiş biyokömür için belirlemişlerdir. Yıkama yapmadan elde ettikleri biyokömürler ile elde edilen etkin amonyum adsorpsiyonunu biyokömürler yüzeyinde daha fazla bulunan fonksiyonel grupların varlığından kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir (Munar-Florez ark., 2021).

Yukarda verilen çalışmalara ek olarak çeşitli biyokütlelerden farklı yöntemlerle elde edilen biyo/hidrokömürlerin amonyum adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 2.4’de özetlenmiştir. Tablo 2.4’den amonyum adsorpsiyonunda kullanılacak etkili adsorbanın seçiminde biyokütle ve üretim yönteminin önemli olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

Tablo 2.5. Literatürde NH_4^+ adsorpsiyonunda kullanılan biyokömürlerin karşılaştırılması

Materyal	Yöntem	Amonyum adsorpsiyon kapasitesi	Referans
Atıksu tesisi çamur	Fenton oksidasyonu H_2O_2 ile	30,77	(Belete ark., 2021)
Odun talaşları	Piroliz (700 °C)	0,96	(Begum ark., 2021)
Akçağaç ağacı	Piroliz (500 °C)	<1	(B. Wang ark., 2015)
Sindirilmiş çamur	Piroliz (450 °C)	1,4	(Tang ark., 2019)
Şalt çimi	Piroliz (800 °C)	10,47	(S. Li ark., 2018)
Pirinç kabuğu	MHK (200 °C)	0.89	(Phan ark., 2020)

Hidrokömürler ile amonyum adsorpsiyonu ile ilgili literatürde bulunan çalışmaların oldukça yetersiz olduğu açıktır. Bu çalışmanın hedef noktası, pirolize alternatif iki farklı hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile mısır koçanından (MK) elde edilen hidrokömürlerin amonyum adsorpsiyonunda kullanılmasıdır. Bu hedef doğrultusunda, iki farklı yöntemle üretilen hidrokömürlerin farklı koşullarda (pH, sıcaklık, başlangıç amonyum derişimi ve hidrokömür derişimi) sudan amonyum adsorpsiyonu üzerindeki etkisi cevap yüzey yöntemi (CYY) kullanılarak incelenmiştir. Bu şekilde, MK'dan amonyum adsorpsiyonu için etkili üretim yöntemleri ve etkili çevre koşulları değerlendirilmiştir. Çevre dostu yöntemlerin kullanımına dayalı olarak atıkları geri dönüştüren düşük maliyetli hidrokömürlerin sentezi ve bu yüksek katma değerli nihai ürünün, kritik bir su kirleticisi olan amonyumu atık sudan uzaklaştırmadaki etkinliği, çalışmanın yenilikçiliğini göstermektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında tarımsal bir atık olan mısır koçanından hidrokömür sentezi, subkritik su (SHK) ve mikrodalga destekli hidrotermal karbonizasyon (MHK) olmak üzere iki farklı yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen hidrokömürlerin karakterizasyonu için SEM-EDX, FTIR, zeta potansiyeli ve azot adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri kullanılmıştır. Hidrokömürlerin sulu çözeltilerden amonyum adsorpsiyon performansı kesikli bir reaktörde cevap yüzey yöntemi (CYY) merkezi kompozit tasarım modeli ile araştırılmıştır. Amonyum adsorpsiyonuna etki eden faktörlerin (sıcaklık, pH, hidrokömür derişimi ve amonyum derişimi) tekli ve çoklu etkisi istatistiksel olarak belirlenmiştir.

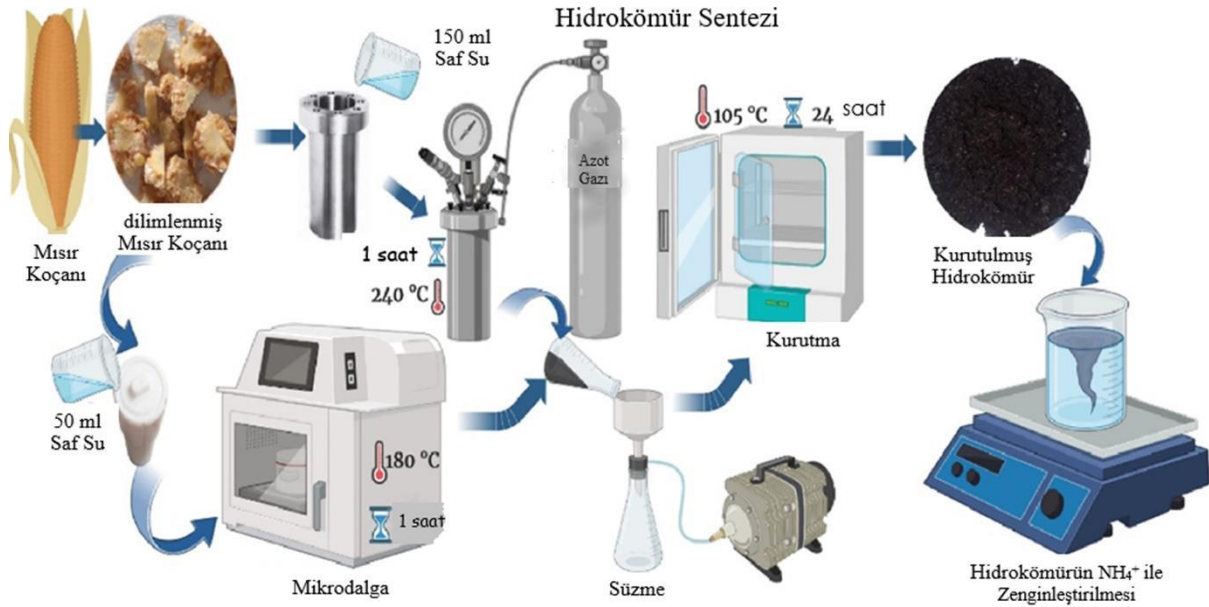
3.1. Kullanılan Materyal ve Cihazlar

Çalışmada kullanılan mısır koçanları yerel bir marketten elde edilmiştir. Çözeltilerin hazırlanması ve analiz için kullanılan ultra saf su, direnci $>18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ olan bir Millipore Milli Q (simplicity 185) sisteminden sağlanmıştır. SHK ile hidrokömürlerin sentezinde yüksek basınca dayanıklı basınç ve sıcaklık kontrolü bulunan paslanmaz çelik reaktör kullanılmıştır. MHK ile hidrokömürlerin sentezi ise CEM marka MARS model mikrodalga cihazı içinde cihaza uyumlu teflon reaktörler ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlerden önce oksijensiz ortam yüksek saflıkta azot gazı ($\geq 0,999$ Linde) ile sağlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında amonyum çözeltisini hazırlamak için amonyum sülfat tuzu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (Sigma-Aldrich), pH ayarlamaları için HCl (Sigma-Aldrich) ve NaOH (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Çözeltilerin pH'sı Thermo Scientific marka Orion 3-Star plus model masaüstü pH metre ile ölçülmüştür. Amonyum adsorpsiyon deneyleri, 250 mL'lik cam erlende, dahili bir termometresi bulunan çalkalamalı su banyosunda (Heidolph Heizbad HB, Almanya) gerçekleştirilmiştir.

3.2 Hidrokömür Sentez Çalışmaları

3.2.1. Subkritik Su Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi ile Hidrokömür Sentezi

Atık mısır koçanından SHK yöntemi ile hidrokömür eldesi için 30 g mısır koçanı 150 mL saf su ile paslanmaz çelik bir reaktöre yerleştirilmiştir. Reaktör oksijensiz ortamın sağlanması amacıyla 5 dk yüksek saflıkta azot gazı ile muamele edildikten sonra 240°C sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Çıkan ürün süzgeç kağıdında süzöldü ve 3 defa saf su ile yıkanmış ve 105°C 'de etüvde 24 saat kurutulmuştur. (Şekil 3.1). Subkritik su ile mısır koçanından hidrokömür üretim aşamaları şekil 3.1'de gösterilmiştir. Kurutma işleminden sonra elde edilen hidrokömürler verim hesabı için tartılmıştır.



Şekil 3.1. Hidrokömür sentez yöntemleri ve aşamaları.

3.2.2. Mikrodalga Destekli Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi İle Hidrokömür Sentezi

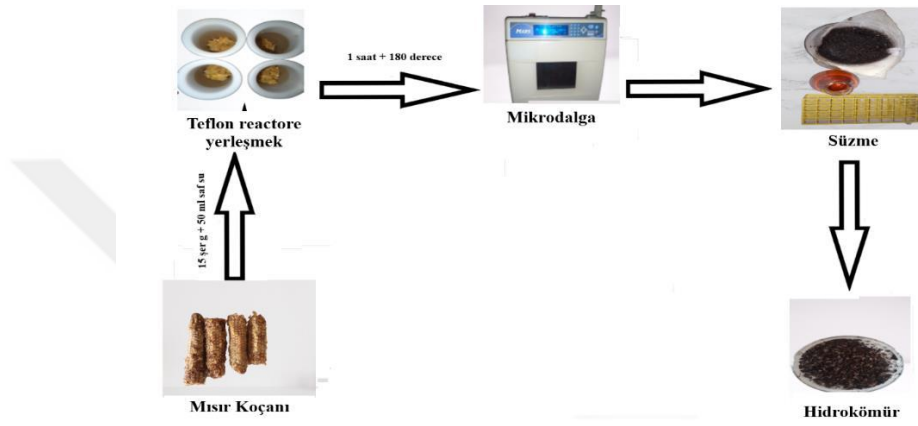
Mikrodalga destekli HTK yönteminde 15 g mısır koçanı 100 mL teflon reaktörde 50 mL distile su ile yerleştirildi. Teflon reaktörler içindeki çözeltiler azot gazı ile 5 dk muamele edildi. Mikrodalga cihazına aynı anda dört reaktör yerleştirildi ve mikrodalga cihazı 180 °C sıcaklıkta 1 saat bekletildi. Elde edilen ürünler SHK yönteminde bahsedildiği gibi süzüldü, yıkandı ve kurutuldu. Mısır koçanından mikrodalga kullanılarak hidrokömür üretiminin aşamaları Şekil 3.2’de verilmiştir. Kurutma işleminden sonra elde edilen hidrokömürler verim hesabı için tartıldı. Hidrokömürlerin karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM), element dağılım, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FTIR), zeta potansiyeli, yüzey alanı ve gözeneklilik analizleri sağlanmıştır. Elde edilen hidrokömürler ile sulardan amonyum iyonlarının giderim deneyleri Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) merkezi kompozit tasarım modeline göre tasarlanmıştır.

$$\text{Verim (\%)} = \left(\frac{MHK}{MBW} \right) \times 100 \quad (4)$$

Burada MHK üretilen hidrokömürün kütlesi, MBW ise biyokütle sağlanan enerji başına üretilen hidrokömür (μ) [g /kJ], oldu aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$\mu = \text{MHK} / E \quad (5)$$

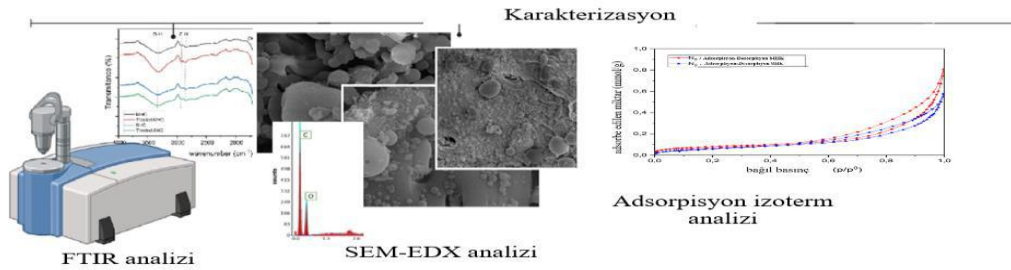
Burada E, üretim için kullanılan kJ cinsinden toplam enerjidir, şu şekilde hesaplanır: Üretim sırasında sağlanan ortalama gücün ve sürenin çarpılması.



Şekil 3. 2. Mikrodalga yöntemle hidrokömür üretim şeması

3.3. Karakterizasyon Yöntemleri

Sentezlenen hidrokömürlerin yapısı taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi (SEM-EDX), fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR), zeta potansiyeli ve azot adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri karakterize edilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Hidrokömür karakterizasyon işlemleri

3.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılım X-Işını Spektrofotometresi (SEM- EDX)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), odaklanmış elektron akışını bir numunenin yüzeyi üzerinde tarayarak görüntü elde eden bir mikroskop çeşididir. Işındaki elektronlar numune ile etkileşime girerek yüzeyin topografyası ve bileşimi hakkında bilgi elde etmek için kullanılabilecek çeşitli sinyaller üretir. SEM sayesinde morfoloji (doku), kimyasal bileşim ve numuneyi oluşturan malzemelerin kristal yapısı hakkında bilgiler sağlanabilir.

SEM analizi hidro/biyokömürlerin morfolojik yapısının belirlenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. SEM analizi ile hidro/biyokömürlerin yüzey morfolojileri, partikül şekli ve boyutu hakkında bilgiler sağlanabilmektedir. EDX analizi sayesinde de hidrokömürlerin atomik ve kimyasal bileşimlerinin kantitatif olarak belirlenebilmektedir. Sentezlenen hidrokömürlerin SEM-EDX analizleri ZEISS Supra 55 marka taramalı elektron mikroskobunda gerçekleştirilmiştir. Daha iyi bir görüntü sağlamak amacıyla numuneler Platin-paladyum kaplama ile yüksek vakum altında kaplanmıştır. Hidrokömürlerin görüntülerinin ve element analizlerinin elde edildiği SEM-EDX cihazı Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Sem görüntülerinin elde edildiği SEM-EDX cihazı.

3.3.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi organik, polimerik ve bazen inorganik maddelerin tanımlanmasında kullanılan analitik bir yöntemdir. FTIR spektroskopisini kantitatif bir analitik yöntem olarak ve ayrıca katılarda ve yüzeylerde bağlanma mekanizmalarını belirlemek için bir araç olarak kullanmak mümkündür. Moleküler titreşimler, doğrudan moleküllerin simetrisiyle ilişkilendirilebilir ve bu nedenle, bir molekülün yüzeyler üzerinde veya katı bir fazda bir bileşen olarak nasıl bağlandığını kızılötesi spektrumundan tam olarak belirlemek genellikle mümkündür (Peak, 2005). Hidrokömür/biyokömürlerin yüzeyinde fonksiyonel grupların varlığı, elektrostatik

etkileşimler nedeniyle adsorpsiyon proseslerinde etkilidir (Yang ark., 2018). Bu nedenle, hidrokömürlerin yüzey kimyasını araştırmak ve birkaç fonksiyonel grubun varlığını ortaya çıkarmak için FTIR analizi karakterize edilmeleri gerekmektedir. Sentezlenen hidrokömürlerin ATR-FTIR analizleri, $450\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu bölgesinde PerkinElmer/MIR (orta bölge kızılötesi) spektrofotometre üzerinde kaydedilmiştir. Analizin gerçekleştirildiği FTIR cihazı şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Perkin Elmer FTIR cihazı

3.3.3 Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli, bir sıvı içerisindeki asılı parçacıkların yüzeyinde oluşan yük olarak tanımlanmaktadır. Bir sıvı içinde belirli bir değerlikte yüke sahip parçacık sıvı içerisinde bulunan karşı yükteki iyonları çeker. Parçacık yüzeyine yakın bölgede karşı iyonların derişimi artar ve parçacık üzerinde güçlü bir bağ yüzeyi oluşur. Bu yüzeyden dışarı kayma yüzeyi (boundary layer) diye adlandırılan bir katman daha oluşur. Bu kayma yüzeyinde oluşan potansiyel zeta potansiyeli olarak ifade edilir. Zeta potansiyeli değeri parçacığın yüzey özelliklerinden ve içinde bulunduğu sıvının özelliklerinden etkilenir. Bu nedenle adsorpsiyon proseslerinde çözelti içerisinde bulunan parçacığın (adsorbentin) zeta potansiyeli proses hakkında önemli bilgiler sunar. Zeta potansiyeli değeri çözelti içerisinde parçacıkların topaklanma (aglomerasyon) eğilimini gösterir. Fiziksel olarak kararlı bir nanoparçacık dağılımı için, elektrostatik itme için minimum zeta potansiyelinin ± 30 olması gerekmektedir (Singare ark., 2010). Zeta potansiyel değeri parçacığın bulunduğu çözeltinin pH değeriyle değişmektedir. Bir çözeltide bir parçacığın net yükünün sıfır olduğu pH, izoelektrik nokta (İEP) olarak ifade edilmektedir. İEP, malzemelerin adsorpsiyon özelliklerini karakterize etmek için sıklıkla kullanılan önemli bir parametredir (Zhu ark., 2015). Hidrokömürlerin zeta potansiyeli (z), Malvern 2000 Zetasizer Nano ZS ile dinamik ışık saçılımı kullanılarak ölçülmüştür. Sentezlenen

hidrokömürlerin izoelektrik noktası (IEP), HCl veya NaOH kullanılarak pH 2-12 aralığında ayarlanan çözeltilerin zeta potansiyelleri ölçülerek belirlenmiştir. Zeta potansiyel ölçümünün yapıldığı cihaz Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Zeta potansiyel ölçüm cihazı.

3.3.4 Yüzey Alanı Ve Gözeneklilik Ölçümleri

Yüzey alanı ve gözeneklilik, özellikle katalizör ve sorbent gibi katı malzemelerin performansını büyük ölçüde belirleyen önemli özellikleridir. Gözenekli katı maddelerin yüzey alanının ve gözenekliliğinin karakterizasyonu fiziksel adsorpsiyon ile belirlenir. BET yöntemi Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett ve Edward Teller tarafından 1938'de geliştirilen ve BET teorisi olarak anılan yöntem gözenekli malzemelerin yüzey alanlarını değerlendirmede en çok kullanılan yöntemdir. BET teorisinin uygulama basitliği ve anlaşılır olması yüzey alanı hesaplamalarında kullanımını arttırmaktadır. BET yüzey alanının belirlenmesi için nemi giderilmiş malzemenin sıvı azot içerisinde ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) farklı basınçlarda deneysel azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrilerinin oluşturulması gerekmektedir. İzotermeler sayesinde gözenekli malzemenin yüzey alanının yanı sıra gözenek tipi, gözenek boyutu (dağılım veya ortalama) ve gözenek hacmi bilgileri de elde edilir. Sentezlenen hidrokömürlerin yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümleri Şekil 3.5' de gösterilen Micromeritics marka Orion Tri Star II model yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm cihazı ile oluşturulan azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermeleri ile belirlenmiştir. Analiz öncesinde numuneler olası nemin uzaklaştırılması için degaz ünitesinde yüksek vakumda 2 saat $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ de kurutulmuştur. Degaz işleminden sonra hidrokömürler yaklaşık 200 mg olacak şekilde tartılarak farklı kısmi basınçlarda ($0,001-1,0\text{ P/P}^0$) sıvı azot içerisinde (77 K) azot gazı verilerek adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri oluşturulmuştur.



Şekil 3.7. Yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm cihazı ve degaz ünitesi.

3.4. Amonyum Adsorpsiyon Deneyleri ve Deney Tasarımı

Elde edilen hidrokömürler ile sulardan amonyum iyonlarının giderim deneyleri Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) merkezi kompozit tasarım modeline göre tasarlanmıştır. Deneyler iki hidrokömür için, 4 bağımsız değişken ile (x_1 ; pH, x_2 ; amonyum derişimi, mg/L, x_3 ; hidrokömür derişimi, g/L ve x_4 ; sıcaklık °C) 5 farklı seviyede oluşturulmuştur. Cevap olarak % amonyum giderimi ve hidrokömür kütlesinde adsorplanan amonyum miktarı (q_d , mg/g) belirlenmiştir. Sulardan amonyum iyonlarının hidrokömürler ile adsorpsiyonu, toplam çözelti hacmi 100 mL olacak şekilde 250 mL'lik erlenlerde, sabit çalkama hızına sahip termostatlı çalkalayıcı içerisinde gerçekleştirilmiştir. Belirlenen zaman aralıklarında toplanan örnekler 0.45 mikronluk filtrelerden geçirilmiştir. Başlangıç ve filtrelenen sıvı kısımda kalan amonyum derişimi iyon kromatografi cihazı ile belirlenmiştir. Başlangıç NH_4^+ ve filtrelenen sıvı kısımda kalan amonyum derişimi, Chrome Leon SE yazılımı tarafından kontrol edilen Dionex ICS-3000 iyon Kromatografi Sistemi kullanılarak belirlenmiştir. Kromatografi sistemi bir DS6 iletkenlik detektörü, bir katyon değişim kolonu ile donatılmış (IonPac CG12A (IonPac CS12A, 25 cm $\times$ 4 mm), bir koruma kolonu (5 cm $\times$ 4 mm), 35 °C'de ısıtılmış bir hücre ve bir bastırıcı (CSRS-ULTRA II) duyarlılığı geliştirmek. Metan sülfonik asit (MSA, 10 mM) çözeltisi analiz için bir mobil faz olarak kullanıldı ve akış, 1.0 mL/dk'lık bir akış hızında tutuldu. Her deney için hidrokömürün gramı başına adsorplanan amonyum miktarı, eşitlik (3.6) kullanılarak hesaplandı Her deney için hidrokömürün gramında adsorplanan amonyum miktarı eşitlik 3.2 ve % amonyum giderimi eşitlik 3.3 ile hesaplanmıştır.

Tablo 3.1. Merkezi Kompozit Tasarımdaki (MKT) bağımsız parametrelerin seviyeleri ve kodları.

Bağımsız Değişkenler	Kodlanmış değişkenler				
pH, x_1	-2	-1	0	+1	+2
Amonyum derişimi (mg L^{-1}), x_2	-2	-1	0	+1	+2
Hidrokömür derişimi, (g L^{-1}), x_3	-2	-1	0	+1	+2
Sıcaklık, ($^{\circ}\text{C}$), x_4	-2	-1	0	+1	+2

$$q_d = \frac{c_0 - c_d}{m} \quad (3.2)$$

$$\% \text{ amonyum giderimi} = \frac{c_0 - c_d}{m} \times 100 \quad (3.3)$$

Eşitlik 2 ve 3’de; q_d : Hidrokömür kütlesinde adsorplanan amonyum miktarı (mg/g), C_0 : Başlangıç amonyum derişimi (mg/L), C_d : Denge anında veya belirlenen zamanda çözeltideki amonyum derişimi (mg/L), m : Hidrokömür derişimini (g/L) ifade etmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Üretim Yöntemlerinin Değerlendirilmesi

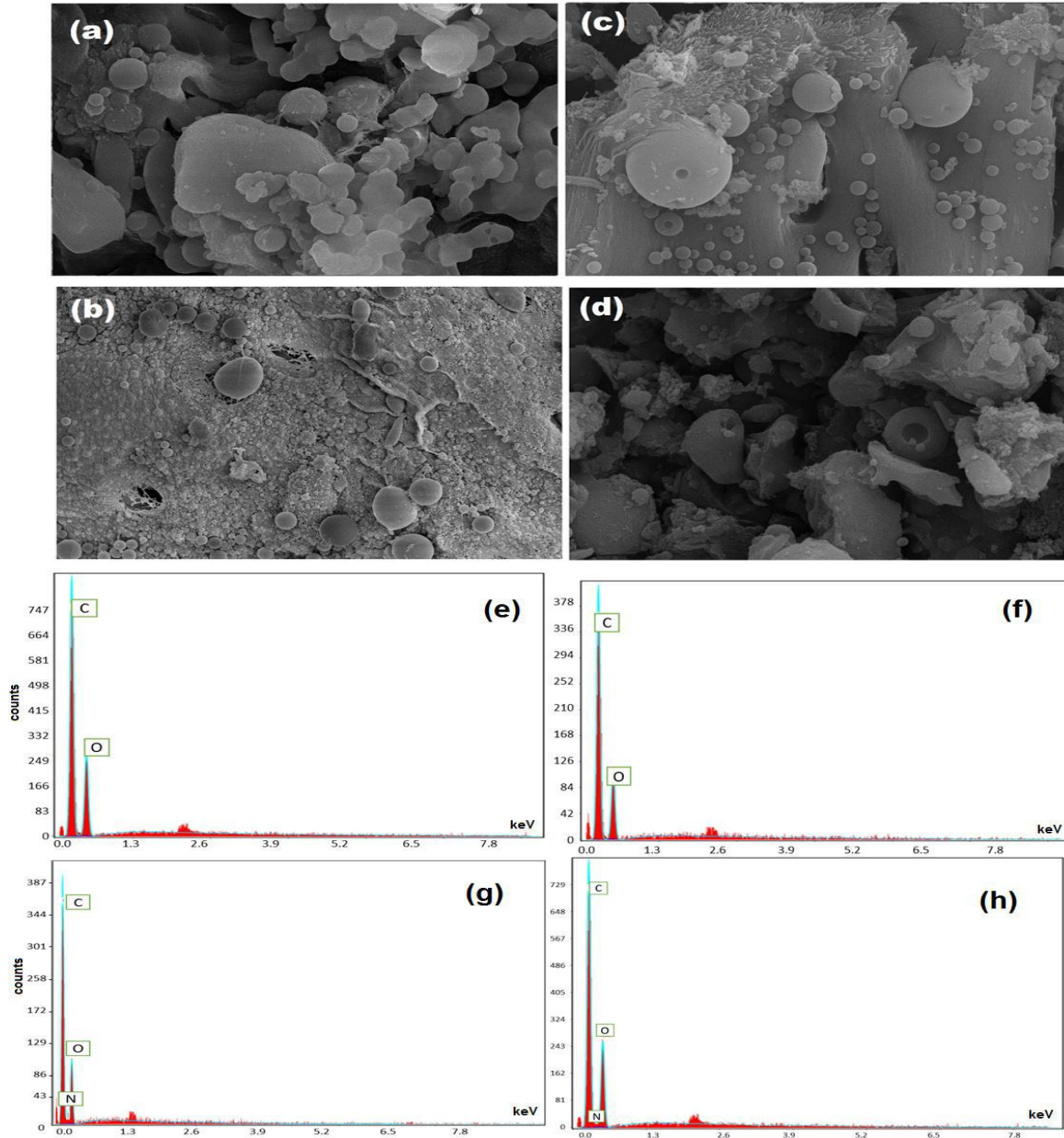
Hidrokömürün özellikleri, kullanıldığı uygulamalarda (adsorpsiyon, enerji ve toprak iyileştirme gibi) performansı için çok belirleyicidir. Dolayısıyla söz konusu özellikleri doğrudan etkileyen yöntem öne çıkmaktadır. Uygulanan MHK ve SHK yöntemlerinin diğer geleneksel yöntemlere göre birçok avantajı bulunmaktadır. Özellikle pirolizde önemli bir adım olan kurutma işlemi, kavurma, gazlaştırma vb. yöntemler MHK ve SHK yöntemlerinde gerekli değildir. Ayrıca, yukarıda belirtilen yöntemler oksijenle sınırlı bir ortam gerektirirken hem MHK hem de SHK yöntemlerinde hidrokömür bir su ortamında üretildiğinden oksijen kısıtlaması gerekli değildir. Yavaş piroliz (300–600 °C) ve gazlaştırmada (600–900 °C), MHK ve SHK yöntemlerine kıyasla yavaş piroliz ve kuru kavumada çalışma sıcaklığı oldukça yüksektir ve kalma süresi daha uzundur. Ayrıca hidrokömür verimi çok düşük olduğu gibi gazlaştırmada yüksek sıcaklıklar gerekmektedir (Kambo ve Dutta, 2015). Tablo 4.1, uygulanan her iki yöntem için bazı sentez parametrelerini ve verimlilik göstergelerini sunmaktadır. Buna göre, MHK ile üretim birim hidrokömür başına daha az enerji gerektirir.

Tablo 4.1. MHK ve SHK yöntemlerinin etkinliğinin karşılaştırılması

	Sentez Zaman (saat)	Ortalama Güç (Watt)	SV (%)	μ (g /kJ)
MHK	1	320	34.5	17.97×10^{-3}
SHK	1	220	30.5	11.44×10^{-3}

4.2. Hidrokömürlerin Yüzey Özellikleri

İki farklı yöntemle elde edilen hidrokömürlerin yapısal değişimlerini belirlemek için SEM-EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1'de, MHK ve SHK için SEM görüntüleri ve EDX spektrumları, amonyum adsorpsiyonundan sonraki durumları ile birlikte gösterilmiştir. SHK'nin (Şekil 4.1-c) çeşitli boyutlarda küresel yapılara sahip olduğu, MHK'nin (Şekil 4.1-a) ise daha düzenli küresel yapılara sahip olduğu görülmektedir. Pürüzlülük ve gözeneklilik, daha yüksek adsorpsiyon verimliliği sağlayan MHK'de SHK'ye göre kısmen daha fazla görünmektedir. Bu sonuçlar Tablo 4.2'de verilen toplam gözenek hacimleri ile de desteklenmektedir. Adsorpsiyon işleminden sonra (Şekil 4.1-b ve 4. 1-d), her iki hidrokömür de pürüzlü ve düzensiz bir morfoloji göstermiştir. Ancak MHK'nin görece daha düzenli ve düzgün bir yapıya sahip olduğu, SHK'nin ise görece daha ayırık ve farklı türde (küresel, dikdörtgen vb.) bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Adsorpsiyondan sonra Şekil 4.1-e ve 4.1-h'deki EDX spektrumlarında gözlemlenen N zirvesinin varlığı, hidrokömür yüzeylerinde amonyum adsorpsiyonunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.1. SEM görüntüleri: (a) Adsorpsiyon öncesi MHK; (b) Adsorpsiyon sonrası MHK; (c) Adsorpsiyon öncesi SHK; (d) Adsorpsiyon sonrası SHK (Mag: 20.000 x) ve EDX element spektrumları (e) Adsorpsiyon öncesi MHK; (g) Adsorpsiyon sonrası MHK; (f) Adsorpsiyon öncesi SHK; (h) Adsorpsiyon sonrası SHK.

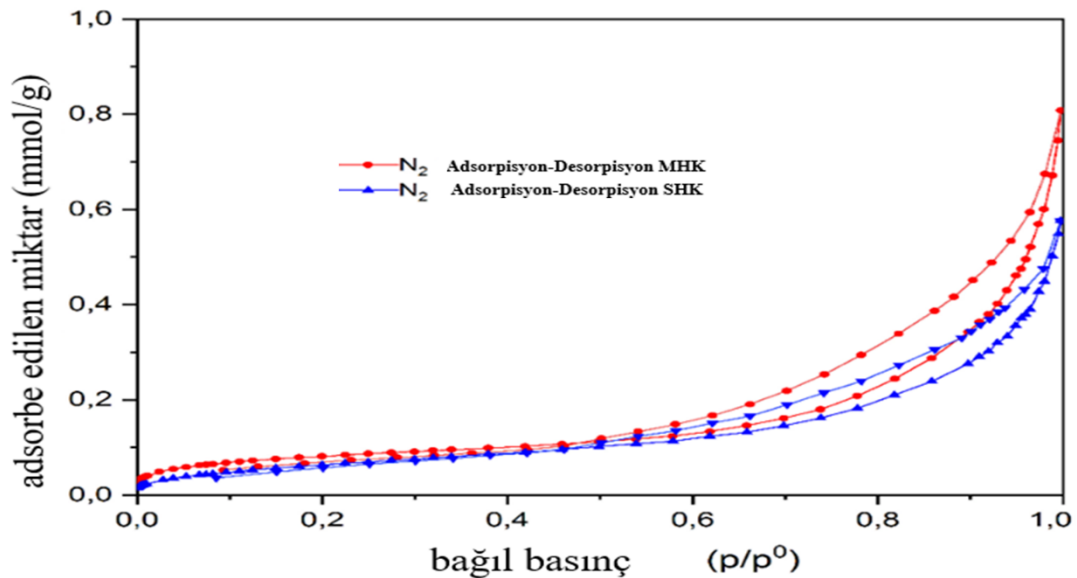
MHK ve SHK hidrokömürlerinin yüzey özellikleri (yüzey alanı, boyutu ve gözenek hacmi) ve O/C oranları Tablo 4.2'de verilmiştir. HTK ile üretimde organik hammaddeye göre hidrokömür yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel gruplar oluşturulur, bu gruplar pirolizde azalır. Hidrokömürlerin negatif ve pozitif yüklü bileşikler adsorbe etme yeteneği, yüzey yükleriyle ilgilidir. Huff ve ark. (2014), hidrokömürlerin hidrokömürlerden daha yüksek bir O/C oranına sahip olduğunu bildirmiştir (Huff ark., 2014). Ayrıca daha yüksek katyon değişim kapasitesine sahip olduğunu bildirmişlerdir. MHK'de SHK'ye kıyasla daha yüksek O/C oranları belirlenmiştir. Bu MHK yüzeyinde daha fazla oksijen içeren

organik tür olduğunu gösterir. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, her iki yöntemle elde edilen hidrokömürlerin Şekil 4.2'de gösterildiği gibi mikro, mezo ve makro olmak üzere üç farklı gözenek tipine sahip olduğunu ortaya koymuştur. BET modeline göre MHK ve SHK'nin yüzey alanları sırasıyla 6.40 ve 5.20 m²/g olarak hesaplanmıştır. MHK'nin O/C oranı ve yüzey alanı değerlerinin SHK'ye göre daha yüksek olması amonyum adsorpsiyonunda daha etkili olabileceğini göstermektedir. Ayrıca hidrokömürlerde amonyum adsorpsiyonundan sonra yüzey alanlarında hafif bir azalma gözlenmiştir.

Tablo 4.2. Hidrokömürlerin yüzey özellikleri

	MHK	Adsorpsiyon sonrası MHK	SHK	Adsorpsiyon sonrası SHK
O/C oran	0,546	0,595	0,348	0,340
S_{BET} (m² /g)	6,40	6,01	5,20	4,95
S_{mikro}^a (m² /g)	1,48	1,32	0,70	0,61
S_{harici}^b (m²/g)	4,92	4,69	4,50	4,34
Gözenek büyüklüğü^c(nm)	18,4	17,9	11,0	10,7
V_{toplam}^d(cm³ /g)	0,028	0,021	0,020	0,018

^at-Plot modeli, ^b farkı S_{BET}-S_{mikro}, ^cBJH adsorpsiyon ortalaması, ^dHorvath-Kawazoe modeli P/P⁰ = 0,997'de maksimum gözenek hacmi.



Şekil 4.2. MHK ve SHK'nin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

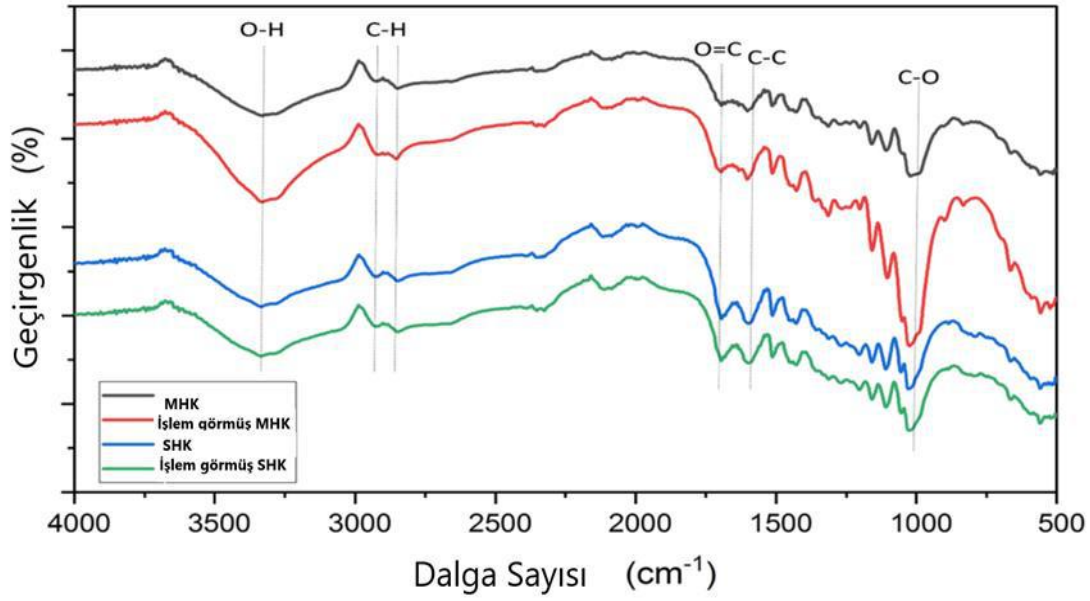
Hidrokömür yüzeyinde fonksiyonel grupların varlığı, elektrostatik etkileşimler nedeniyle amonyum adsorpsiyonunda etkilidir (Yang ark., 2018). Bu nedenle, numunenin yüzey kimyasını

araştırmak ve birkaç fonksiyonel grubun varlığını ortaya çıkarmak için FTIR analizi yapılmıştır. Amonyum adsorbe edilmiş halleriyle hidrokömürlerin FTIR spektrumları Şekil 4.3'de gösterilmektedir. Tüm numunelerde, 3000 cm^{-1} ile 3500 cm^{-1} arasındaki geniş bir absorpsiyon bandı, hidroksil gruplarının (O–H) gerilme titreşimini temsil etmektedir. 2901 cm^{-1} ve 2851 cm^{-1} 'deki bantların tepe noktaları, alifatik bağların simetrik ve asimetrik C–H gerilmesinden kaynaklanır. 1695 cm^{-1} ve 1598 cm^{-1} 'deki absorpsiyon tepe noktaları, sırasıyla aromatik halka üzerindeki C çift bağının C ve karboksil grubundaki C çift bağı O'nun gerilme titreşim tepe noktalarıdır. 1054 cm^{-1} 'deki soğurma tepe noktası, ester gruplarının C–O bağlarından kaynaklanan gerilme titreşim tepe noktasıdır. Hidrokömürler amonyum adsorpsiyonundan sonra FTIR spektrumunun bazı bantlarında gözlenen kaymalar, amonyum adsorpsiyonunu doğrular. Bu kaymalar, karboksil ve hidroksil gruplarının amonyum iyonları ile etkileşimine bağlanabilir. Tablo 4.3'te sunulan kızılötesi absorpsiyon dalga boylarına ve her tepe noktasının kaymasına göre, 1695 cm^{-1} bölgesindeki kayma iyonik olmayan karboksil gruplarının veya esterlerin amonyum iyonları ile etkileşiminin göstergesi olabilir. 2901 ile 2851 cm^{-1} arasında bantta gözlenen değişim, alifatik asitlerin titreşimleri (simetrik-asimetrik C–H ve simetrik CH_2 gerilmeleri) arasındaki iyon değişimini gösterir (Li ark., 2007).

1598 cm^{-1} bölgesinde gözlenen kayma, asimetrik ve simetrik C çift bağı O negatif karboksilat anyonunun pozitif amonyum katyonu ile elektrostatik etkileşiminden kaynaklandığı söylenebilir (Wahab ark., 2010).

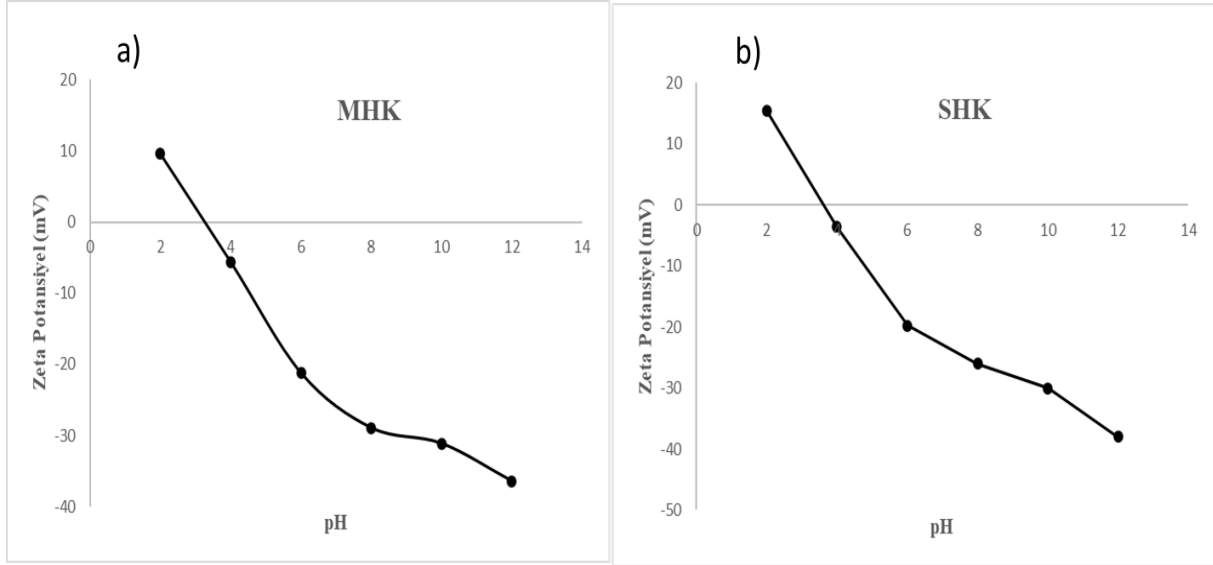
Tablo 4.3. Amonyum adsorpsiyonundan önce ve sonra MHK ve SHK hidrokömürlerinin FTIR özellikleri.

MHK	Adsorpsiyon sonrası MHK	SHK	Adsorpsiyon sonrası SHK	Bağlar
3451 cm^{-1}	3446 cm^{-1}	3450 cm^{-1}	3445 cm^{-1}	O–H
$2901\text{--}2851\text{ cm}^{-1}$	$2905\text{--}2848\text{ cm}^{-1}$	$2901\text{--}2851\text{ cm}^{-1}$	$2906\text{--}2849\text{ cm}^{-1}$	C–H, CH_2
1695 cm^{-1}	1701 cm^{-1}	1695 cm^{-1}	1703 cm^{-1}	C=C
1598 cm^{-1}	1601 cm^{-1}	1598 cm^{-1}	1602 cm^{-1}	O=C
1054 cm^{-1}	1057 cm^{-1}	1054 cm^{-1}	1058 cm^{-1}	C–O



Şekil 4.3. MHK ve SHK için FTIR spektrumları.

MHK ve SHK yöntemleriyle sentezlenen hidrokömürlerin yüzey yüklerinin belirlenmesi için zeta potansiyel ölçümleri pH ayarlamadan ölçüldü. MHK ve SHK hidrokömürlerinin zeta potansiyel değerleri -27,2 mV ve -25,5 mV olarak belirlendi. Negatif değerler, hidrokömürlerin negatif yüklü yüzeylere sahip olduğunu ve onları katyonik kirleticiler için uygun adsorbanlar haline getirdiğini göstermiştir. Zeta potansiyelleri +30 mV'den daha pozitif veya -30 mV'den daha negatif olan parçacıklar kararlı kolloidler oluşturur (Danso-Boateng ark., 2022; Zhu ark., 2015). Hidrokömürler için ölçülen zeta potansiyel değerleri kararlı kolloidal bölgeye oldukça yaklaştığını göstermektedir. Hidrokömürlerin sulu süspansiyon çözeltilerinin pH değerinin fonksiyonu olarak zeta potansiyelleri, Şekil 4.4'de verilmiştir. Her iki hidrokömür için zeta potansiyelleri, pH arttıkça sürekli olarak azalmaktadır. MHK ve SHK için izoelektrik nokta sırasıyla 3,67 ve 3,81 olarak belirlenmiştir. İzoelektrik noktanın altındaki pH değerlerinde hidrokömürler pozitif, bu noktanın üstündeki pH'larda negatif yüklendiği anlamına gelmektedir.



Şekil 4.4. Süspansiyonların pH değerinin fonksiyonları olarak MCN, TCN ve UCN'nin zeta potansiyelleri.

4.3 Amonyum Adsorpsiyon Deneyleri

4.3.1 Adsorpsiyon Mekanizmasının Belirlenmesi

Hidrokömür yüzeyi ile amonyum etkileşiminin mekanizmasını incelemek için iki farklı sorpsiyon modeli olan, Langmuir ve Freundlich modelleri ile incelenmiştir. Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyonun tek tabakalı olduğu varsayımına dayanmaktadır. Bu şekilde, doymuş adsorpsiyon kapasitesi hesaplanabilir. Langmuir izoterm modelinin doğrusal formu aşağıdaki denklemde gösterilmektedir (eşitlik 4.7).

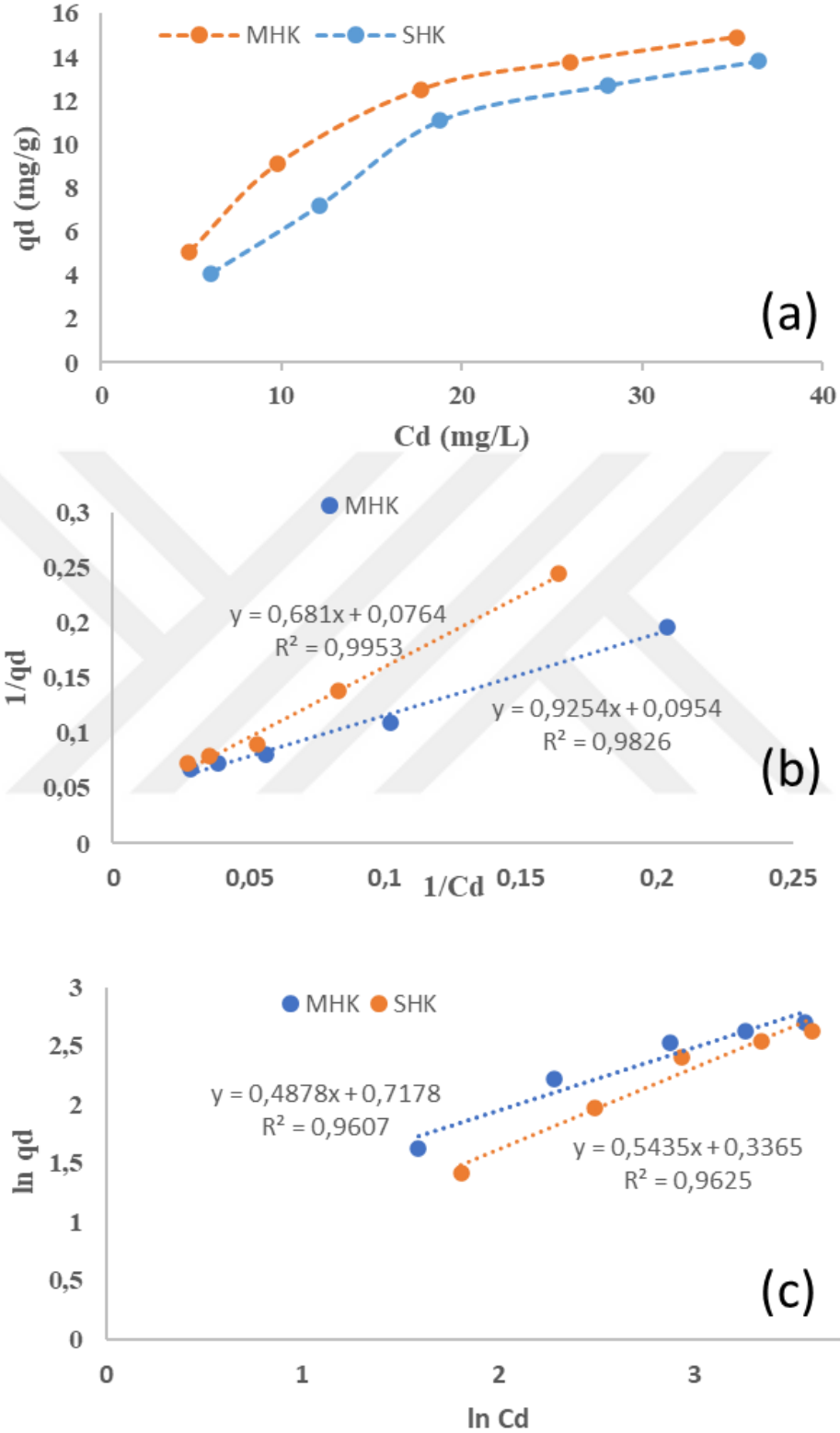
$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{Q^0} \pm \frac{1}{K_a Q^0} \frac{1}{C_d} \quad (4.7)$$

Burada C_d , denge anındaki amonyum derişimi (mg/L), $q_{\max}$ maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), q_d denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve K_L , ilgili Langmuir sabitidir. Adsorpsiyon enerjisi. Freundlich adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon bölgelerinin adsorpsiyon ısına göre üstel olarak dağıldığı varsayımına dayanır ve heterojen model olarak bilinir. Doğrusal denklem formu eşitlik 4.8'de verilmektedir.

$$\ln q_d = \ln k_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln c_d \quad (4.8)$$

Amonyumun hidrokömürler üzerine adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich modellerine uygunluğu, 10-50 mg NH_4^+ /L (HK kütlesi = 2g, pH = 6,5, T = 30 °C) aralığındaki derişimlerde 2 saatlik

reaksiyon süresinde deneylerle incelenmiştir. MHK ve SHK için deneysel denge eğrileri, doğrusal Freundlich ve doğrusal Langmuir izotermiyle Şekil 4.3 (a-c)'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Amonyumun MHK ve SHK hidrokömürlerine deneysel denge, doğrusal Freundlich ve doğrusal Langmuir izotermi (HK kütle=2g, pH=6,5, T= 30 °C).

Her iki modelin doğrusallaştırılmış izoterm verilerinin korelasyon katsayıları (R^2) ve hesaplanan model sabitleri (k_L , K_f ve n) Tablo 4.4'de verilmiştir. Korelasyon katsayılarına göre amonyumun MHK ve SHK hidrokömürlerine adsorpsiyonunun daha fazla Langmuir modele uyumlu olduğu görülmüştür. Tek tabakalı adsorpsiyon modeli olan Langmuir modele göre MHK ve SHK hidrokömürlerinin adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 13,09 mg/g ve 10,54 mg/g olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.4. Langmuir ve Freundlich izoterm model sabitleri (HK kütlesi=2g, pH=6.5, T= 30 °C).

Sorbent	Langmuir			Freundlich		
	k_L (L /mg)	q_{max} (mg/ g)	R^2	K_f (mg/ g) (L/ mg) ⁻ⁿ	n	R^2
MHK	0,11	13,09	0,9953	2,05	2,05	0,9607
SHK	0,10	10,54	0,9826	1,40	1,84	0,9625

4.3.2 Merkezi Kompozit Tasarım Modeli Kullanılarak Amonyum Adsorpsiyonunun Optimizasyonu

pH (x_1), başlangıç amonyum derişimi (x_2), hidrokömür derişimi (x_3) ve sıcaklık (x_4) parametrelerinin hidrokömürlere amonyum adsorpsiyonu üzerindeki etkileri, merkezi kompozit tasarım (MKT) kullanılarak incelenmiştir. Hidrokömürlerin (q_d) amonyum adsorpsiyon kapasitesi, 2 saatlik reaksiyon süresi için cevap olarak belirlenmiştir. Hidrokömürlerle amonyum adsorpsiyonu için MKT tarafından üretilen deneylerin sonuçları Tablo 4.5 gösterilmiştir. MHK ve SHK ile sentezlenen hidrokömürler için en yüksek amonyum adsorpsiyonu 23. çalıştırmada 10,37 ve 9,71 mg/g olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.5. Deney tasarımı ve cevap değerleri.

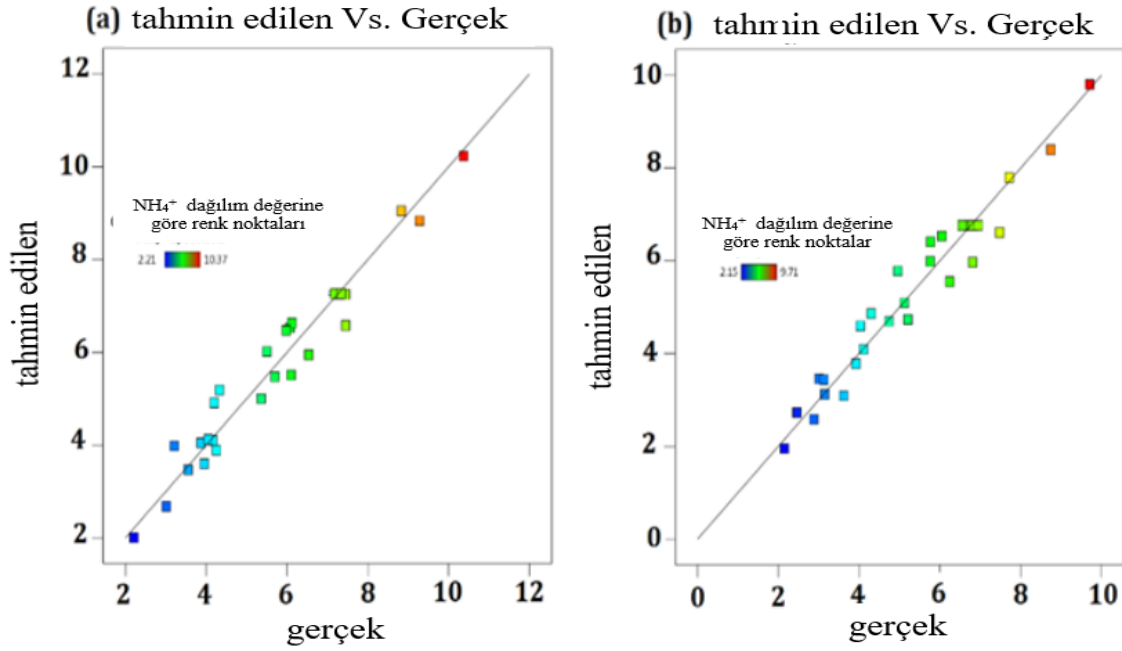
Deney no	Kodlanmış seviyeler				Cevap	
	x_1 pH	x_2 C_0 (mg /L)	x_3 HK kütle (g)	x_4 T (°C)	Q_{dMHK} (mg /g)	Q_{dSHK} (mg /g)
1	5,0	30	2,0	30	7,25	6,74
2	3,5	40	2,5	35	5,70	5,12
3	6,5	20	1,5	25	4,33	4,30
4	6,5	20	2,5	35	3,55	3,15
5	5,0	30	2,0	40	7,45	6,81
6	3,5	20	1,5	35	3,87	3,13
7	5,0	30	2,0	30	7,30	6,69
8	3,5	40	1,5	25	4,20	4,03
9	5,0	30	2,0	30	7,30	6,55
10	5,0	10	2,0	30	3,95	3,62
11	5,0	30	1,0	30	7,45	7,48
12	6,5	40	2,5	25	6,08	5,76
13	5,0	30	2,0	30	7,34	6,95
14	5,0	30	2,0	30	7,18	6,81
15	3,5	40	2,5	25	5,36	5,21
16	8,0	30	2,0	30	6,10	6,24
17	2,0	30	2,0	30	2,21	2,15
18	3,5	20	1,5	25	3,01	2,88
19	5,0	30	3,0	30	4,05	4,11
20	5,0	50	2,0	30	9,28	8,75
21	5,0	30	2,0	30	7,24	6,84
22	3,5	20	2,5	35	4,16	2,46
23	6,5	40	1,5	35	10,37	9,71
24	6,5	40	2,5	35	5,98	5,77
25	6,5	20	2,5	25	4,25	3,92
26	3,5	20	2,5	25	3,21	3,01
27	6,5	20	1,5	35	5,50	4,96
28	3,5	40	1,5	35	6,12	6,05
29	5,0	30	2,0	20	6,54	4,74
30	6,5	40	1,5	25	8,83	7,72

Bağımsız değişkenlerin sonucu (cevabı) ne kadar iyi etkilediğini değerlendirmek için varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır. Elde edilen model kalitesi ANOVA kullanılarak değerlendirilmiş ve sonuçlar Tablo 4.6 'da gösterilmiştir. İstatistiksel model uyum özetine göre, MHK ve SHK üzerindeki amonyum adsorpsiyon süreçleri ikinci dereceden modellere uyduğu görülmektedir. MHK ve SHK hidrokömürleri ile amonyum adsorpsiyonu için sırasıyla 22,30 ve 20,88 model F değerleri, modellerin anlamlı olduğunu göstermektedir. Model p değerlerinin 0,050'den küçük olması, model terimlerinin anlamlı olduğunu gösterir. Buna göre MHK ile adsorpsiyon için x_1 , x_2 , x_3 , x_4 , x_1x_2 , x_1x_3 , x_{12} , x_{22} ve x_{32} , SHK ile adsorpsiyon için x_1 , x_2 , x_3 , x_4 , x_1x_2 , x_3x_4 , x_{12} , x_{22} , x_{32} ve x_{42} anlamlı model terimleridir. MHK ve SHK hidrokömürlerinin amonyum adsorpsiyon modelleri için sırasıyla 0,9542 ve 0,9512 olarak elde edilen regresyon katsayıları (R^2) makul değerlerdir. Ayrıca MHK modelinde, 0,7365 olarak tahmin edilen R^2 (Pred R^2), 0,9114 olan düzeltilmiş R^2 (Adj- R^2) değerlerinin uyumlu olduğu görülmektedir. Benzer şekilde SHK modelinde de Pred R^2 ve Adj- R^2 arasındaki 0,2'den az fark model uyumunu

göstermektedir. MHK için 19,7 ve SHK modelleri için 18,9 olan 4'ten büyük yeterli kesinlik değerleri, modellerin tasarım alanının kullanılabileceğini göstermektedir. MHK ve SHK için sırasıyla 10,12 ve 10,92 C.V. değerleri, her iki modelin tekrarlanabilirliğini göstermektedir. Şekil 4.4 deneysel ve tahmin edilen MHK ve SHK hidrokömürleri ile amonyum adsorpsiyon sonuçlarının bir karşılaştırmasını göstermektedir. Grafikten deneysel ve model sonuçlarının (tahmin edilen) düz bir çizgi üzerinde uyum içinde olduğu görülmektedir.

Tablo 4.6. MHK ve SHK için Modellerin ANOVA Sonuçları

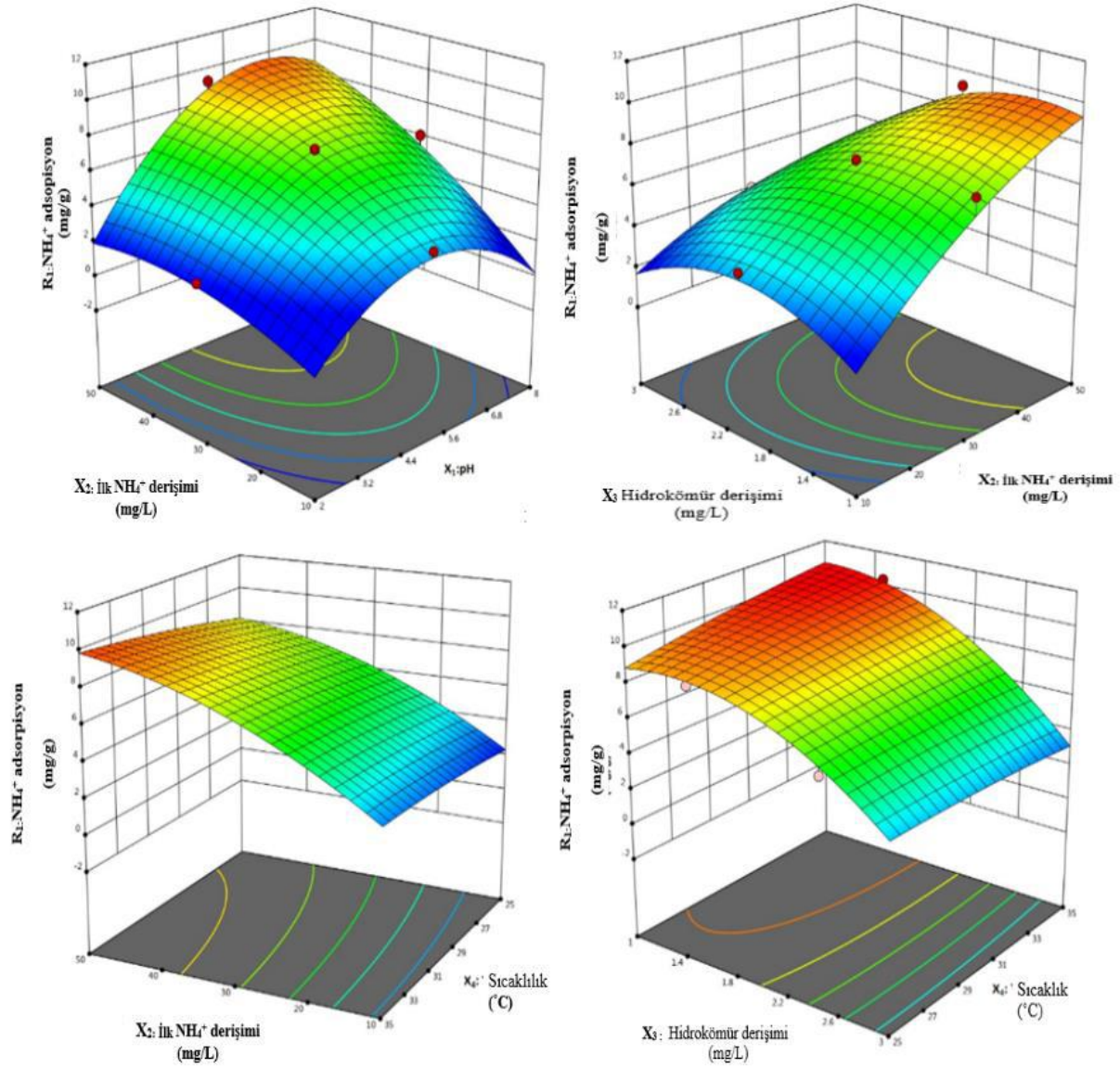
Kaynak	MHK için				SHK için			
	Kareler toplamı	df	F değeri	P değeri	Kareler toplamı	df	F değeri	P değeri
Model	108,91	14	22,30	<0,0001	101.27	14	20.88	<0.0001
X_1	18,45	1	52,87	<0,0001	19.40	1	56.00	<0.0001
X_2	41,13	1	117,90	<0,0001	42.19	1	121.76	<0.0001
X_3	9,05	1	25,95	0,0001	9.53	1	27.49	<0.0001
X_4	2,53	1	7,27	0,0166	2.44	1	7.06	0.0180
X_1X_2	2,64	1	7,57	0,0149	0.8556	1	2.47	0.1369
X_1X_3	6,76	1	19,38	0,0005	3.80	1	10.97	0.0047
X_1X_4	0,2916	1	0,8358	0,3751	0.0042	1	0.0122	0.9135
X_2X_3	1,48	1	4,23	0,0575	0.5329	1	1.54	0.2340
X_2X_4	0,1260	1	0,3612	0,5568	1.18	1	3.40	0.0851
X_3X_4	1,56	1	4,48	0,0515	2.50	1	7.20	0.0170
X_1^2	21,13	1	60,57	<0,0001	15.54	1	44.85	<0.0001
X_2^2	1,89	1	5,43	0,0342	1.79	1	5.16	0.0383
X_3^2	6,29	1	18,04	0,0007	3.41	1	9.85	0.0068
X_4^2	0,7715	1	2,21	0,0006	3.51	1	10.13	0.0062
Artık hata	5,23	15	-		5.20	15		
Uyumsuzluk	5,22	10	162,19	<0,0001	5.10	10	27.05	0.001
Mutlak hata	0,061	5			0.0943	5		
Toplam	114,14	29			106.47	29		
R²	0,9542	Pred R²	0,7365		R²	0.9512	Pred R²	0.7226
Adj-R²	0,9114	CV %	10,12		Adj-R²	0.9056	CV %	10.92
Yeterli hassasiyet		19,7			Yeterli hassasiyet		18,9	



Şekil 4.6. (a) MHK ve (b) SHK ile sentezlenen hidrokömürlerin amonyum adsorpsiyonunun deneysel ve model sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 4.6. a-d'de üç boyutlu cevap yüzey grafikleri, bağımsız değişkenlerin amonyum adsorpsiyonu üzerindeki etkileşimli etkisini tahmin etmek için, deneysel aralıktaki iki bağımsız değişken değiştirilerek ve diğer değişkenler bir noktada sabit tutularak oluşturulmuştur. Amonyum derişimi (mg/L) ve pH'nın amonyum adsorpsiyonu üzerindeki etkileşimli etkisi Şekil 4.3-a'da gösterilmektedir (sabit MHK derişimi 1,5 g/L ve 30 °C'de). Şekil 4.3-a'dan en yüksek amonyum adsorpsiyonunun 50 mg/L başlangıç amonyum derişimi 5,6-6,8 pH aralığında meydana geldiği görülebilir. Ayrıca pH nötr aralıktan 2,0 ve 8,0'a yaklaştıkça amonyum adsorpsiyonunun önemli ölçüde azaldığı da görülmektedir. Amonyumun MHK'ye adsorpsiyonu, pH 8.0'da artan başlangıç amonyum derişimi ile hafifçe artarken, pH 2.0'da başlangıç amonyum derişiminin değiştirilmesi amonyum adsorpsiyonunu etkilememiştir. Bu sonuç, pH 2,0'da pozitif yüklenen hidrokömür yüzeyi ile amonyum iyonları arasındaki elektrostatik (itme) etkileşim nedeniyle doğaldır. Şekil 4.5-b, 30 °C ve pH 6,0'da MHK derişiminin ve başlangıç amonyum derişiminin etkileşimli etkisini göstermektedir. Şekil 4-5b'den, birim adsorban miktarı başına amonyum adsorpsiyonunun, 1,0 g/L'lik bir MHK derişimi derişimde, başlangıç amonyum derişiminin 10 mg/L'den 50 mg/L'ye artmasıyla arttığı görülmektedir. Daha yüksek bir başlangıç amonyum derişimi ile hidrokömürün amonyum iyonları ile etkileşimi artar ve kütle transfer direncini aşan bir itici güç oluşturur. Bu nedenle birim hidrokömür miktarındaki amonyum adsorpsiyonunun belirli bir başlangıç amonyum derişimine kadar artması beklenen bir sonuçtur. Sıcaklığın hidrokömür derişimi ve ilk amonyum derişimi ile etkileşimi, Şekil 4.5-c ve 4.5-d'de gösterilmiştir. Amonyumun hidrokömür üzerine adsorpsiyonunun Şekil 4.5-c ve 4.5-d'de 35 °C'de daha

verimli olduğu görülmektedir. 3 g/L hidrokömür derişiminde sıcaklık değişiminin amonyum adsorpsiyonunu etkilemediği de görülmektedir.



Şekil 4.7. (a) NH_4^+ derişimi (mg/L) ve pH'nı (1,5 g/L MHK, 30 °C) (b) hidrokömür derişimi (g/L) ve NH_4^+ derişimi (mg/L) etkileşimli etkisi (30 °C, pH 6,0) (c) başlangıç NH_4^+ derişimi (mg/L) ve sıcaklık (°C) (1,5 g/L MHK, pH 6,0) (d) hidrokömür derişimi (g/L) ve sıcaklık (°C) (40 mg/L NH_4^+ derişimi, pH 6,0) MHK üzerinde NH_4^+ adsorpsiyonu.

4.4. Maliyet Hesabı

Adsorpsiyon, suda önemli bir kirlenici olan amonyumun geri kazanımı için düşük enerji gereksinimi ve uygulama kolaylığı açısından en uygun yöntemdir. Elektrostatik çekim, iyon değişimi, fiziksel tuzak, yüzey fonksiyonel gruplarıyla kimyasal bağlanma ve çökelme, tüm olası adsorpsiyon mekanizmalarıdır (Shenk ark., 2022). Adsorban miktarı, pH ve çözeltinin başlangıç amonyum derişimi,

adsorbanın parçacık boyutu ve yüzey alanı ve fonksiyonel gruplar, hidrokömür/biyokömür üzerindeki amonyumun adsorpsiyon mekanizmasını etkiler. Bireysel özellikleri ve bunların adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkilerini ayırmak, birçoğu birbiriyle ilişkili olduğundan karmaşıktır. Amonyum adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliğinin belirlenmesinde büyük önem taşıyan nokta enerji ve reaktif tüketiminin analizidir (Yabalak, 2021). Bir yöntemin amonyum adsorpsiyonunda diğer geleneksel ve ileri arıtma yöntemlerine alternatif olarak kullanılabilirliği, elektrik enerjisi ve adsorbent (hidrokömür) üretim maliyetinin değerlendirilmesi ile belirlenir. CYY ile optimum adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan elektrik enerjisinin maliyeti (AEEM) ve kg başına hidrokömür üretimi için kullanılan elektrik enerjisinin maliyeti (HÜEEM) toplam maliyet (TM) olarak kabul edilebilir, eşitlik 4.9.

$$TM, \$ m^{-3} = (AEEM, kWhm^{-3} + HÜEEM kWhm^{-3}) \times D1 \quad (4.9)$$

D_1 , elektrik kWh fiyatının birimini gösterir (Türkiye'de 1 kWh elektrik Mart 2023'te yaklaşık 0.137 \$). AEEM ve HÜEEM değerleri sırasıyla eşitlik 4.10 ve 4.11 ile hesaplanır.

$$AEEM, kWhm^{-3} = t \times P \times 10 \quad (4.10)$$

$$HÜEEM, kWhm^{-3} = m \times \mu^{-1} \times 0,2778 \times 10 \quad (4.11)$$

Burada, t , su banyosunun hedef sıcaklığa ulaşması için geçen süre ve adsorpsiyon için geçen süreyi, P kW biriminde su banyosunun gücünü, m hidrokömür derişimini, μ g/kJ birimi cinsinden sağlanan enerji başına üretilen hidrokömürü ifade etmektedir. “10” metre küp (su banyosu hacmi 100 L kabul edilmiştir) cinsinden sonucu hesaplamak için kullanılan katsayı ve 0,2778 g/kJ-den kg/kWh'e dönüşüm katsayısıdır. Ortaya çıkan toplam maliyet (eşitlik 4.9 hesaplanan), amonyumun hidrokömüre adsorpsiyon veriminin çoklu döngülerde %100 olduğu varsayılarak aşağıdaki denklem (eşitlik 4.12) haline gelir.

$$TM100 \$ m^{-3} = TC \times Y_0 \quad (4.12)$$

Burada $TM100$, MHK ve SHK ile elde edilen hidrokömürlerde %100 amonyum adsorpsiyonu gösterir. Y_0 , maksimum adsorpsiyon kapasitesinde %100 amonyum adsorpsiyonu için gereken tekrar sayısıdır.

Tablo 4.7, MHK ve SHK ile elde edilen hidrokömürlerle %100 amonyum adsorpsiyonu sağlandığında toplam maliyetleri göstermektedir. Hesaplamalar CYY deneysel tasarımında optimum amonyum adsorpsiyonunun elde edildiği koşullar için yapılmıştır (MHK ve SHK hidrokömürleri için MKT ile tasarlanan deney no:23). Sonuçlar, MHK ile üretilen hidrokömürlerin, SHK ile üretilenlere göre amonyum adsorpsiyonunda daha düşük maliyetle kullanılabileceğini göstermektedir.

Tablo 4.7. Amonyum adsorpsiyonu için MHK ve SHK hidrokömürlerinin maliyet tahmin değerleri.

Hidrokömür	AEEM kWhm⁻³	HÜEEM kWhm⁻³	TM \$ m⁻³	TM100 \$ m⁻³
MHK	4,40	23,18	3,78	14,58
HTK	4,40	36,42	5,59	23,03

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma, katı gıda atıklarının çevre dostu ve uygun maliyetli yöntemlerle katma değeri yüksek bir ürüne dönüştürülmesi ve elde edilen ürünün amonyum gibi kritik bir kirleticinin su ortamından uzaklaştırılması için biyo-adsorbent (hidrokömür) olarak kullanılabileceğini göstermiştir. MHK ve SHK yöntemleri ile MK'dan elde edilen hidrokömürlerden MHK ile üretilen kısa sürede ve daha düşük maliyetle üretilmiştir. Hidrokömürler, mısır koçanlarından MHK ve SHK olmak üzere iki farklı hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Sonuçlar, MHK ile sentezlenen hidrokömürlerin daha kısa sürede ve daha düşük maliyetle üretildiğini göstermiştir. MHK ile elde edilen hidrokömürlerin BET yüzey alanı ve O/C oranının SHK ile elde edilenlere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. MHK ve SHK için sırasıyla Langmuir izoterm modeliyle 13,09 ve 10,54 mg /golarak belirlenen amonyum adsorpsiyon kapasiteleri de bu sonuçlarla uyumludur.

Hidrokömürler üzerinde amonyum adsorpsiyonu için en uygun çalışma parametrelerini belirlemek için uygulanan CYY yaklaşımına göre pH (x_1), ilk NH_4^+ konsantrasyonu (x_2), hidrokömür konsantrasyonu (x_3) ve sıcaklık (x_4) önemli model terimleri olarak ortaya çıkmıştır. ANOVA sonuçlarından elde edilen en temel değişkenin pH olduğu belirlenmiştir. Hidrokömürlerde amonyum adsorpsiyonunun pH 5,6–6,8 bölgesinde optimum seviyeye ulaştığı gözlenmiştir. Sonuç olarak, amonyum adsorpsiyonunda kullanılmak üzere mısır koçanı hidrokömürlerinin mikrodalga destekli sentezi, geleneksel senteze göre bazı avantajlar sağlamıştır. Atık MK'nın hidrokömüre dönüştürülerek katma değerinin artırılmasının yanı sıra amonyumun sudan uzaklaştırılmasında kullanılması bu önemi artırmıştır.

Burada, bu çalışmanın bulguları UNEP'in Sürdürülebilir Kalkınma Hedeflerine (Hedef 6: “Temiz Su ve Sanitasyon” ve hedef 12: “Sorumlu Üretim ve Tüketim”) katkıda bulunabilir. Ayrıca amonyum adsorbe edilmiş hidrokömürün daha ileri çalışmalarla tarımsal bitki beslemede (gübre) kullanılması bu kazan-kazan sürecini daha ileri bir düzeye taşıyacaktır.

Ayrıca, mikrodalga karbonizasyonun uygulanabilirliği ve amonyum adsorpsiyonundaki etkinliği bu çalışmada gösterilmiş olmasına rağmen, hidrokömür üretiminin ölçeklenebilirliğini artırmak için pilot ölçekli uygulamalara ihtiyaç vardır.

KAYNAKLAR

- Afolabi, O. O. D., Sohail, M., & Thomas, C. P. L. (2015). Microwave Hydrothermal Carbonization of Human Biowastes. *Waste and Biomass Valorization*, 6(2), 147–157.
<https://doi.org/10.1007/s12649-014-9333-4>
- Ahmad, S., Zhu, X., Luo, J., Shen, M., Zhou, S., & Zhang, S. (2019). Conversion of phosphorus and nitrogen in lincomycin residue during microwave-assisted hydrothermal liquefaction and its application for Pb²⁺ removal. *Science of the Total Environment*, 687, 1381–1388.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.103>
- Apiratikul, R., & Pavasant, P. (2008). Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*, 99(8), 2766–2777.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.036>
- AWWA. (2002). *Nitrification—United States Environmental Protection Agency (EPA)*. 13.
- Begum, S. A., Golam Hyder, A. H. M., Hicklen, Q., Crocker, T., & Oni, B. (2021). Adsorption characteristics of ammonium onto biochar from an aqueous solution. *Journal of Water Supply: Research and Technology- AQUA*, 70(1), 113–122. <https://doi.org/10.2166/aqua.2020.062>
- Belete, Y. Z., Ziemann, E., Gross, A., & Bernstein, R. (2021). Facile activation of sludge-based hydrochar by Fenton oxidation for ammonium adsorption in aqueous media. *Chemosphere*, 273, 128526. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128526>
- Calcio Gaudino, E., Cravotto, G., Manzoli, M., & Tabasso, S. (2019). From waste biomass to chemicals and energy via microwave-assisted processes. *Green Chemistry*, 21(6), 1202–1235.
<https://doi.org/10.1039/C8GC03908A>
- Chen, X., Lin, Q., He, R., Zhao, X., & Li, G. (2017). Hydrochar production from watermelon peel by hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*, 241, 236–243.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.012>
- Chew, J. J., & Doshi, V. (2011). Recent advances in biomass pretreatment—Torrefaction fundamentals and technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 4212–4222.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.017>

- Danso-Boateng, E., Ross, A. B., Mariner, T., Hammerton, J., & Fitzsimmons, M. (2022). Hydrochars produced by hydrothermal carbonisation of seaweed, coconut shell and oak: Effect of processing temperature on physicochemical adsorbent characteristics. *SN Applied Sciences*, 4(8). <https://doi.org/10.1007/s42452-022-05085-x>
- Deng, C., Kang, X., Lin, R., & Murphy, J. D. (2020). Microwave assisted low-temperature hydrothermal treatment of solid anaerobic digestate for optimising hydrochar and energy recovery. *Chemical Engineering Journal*, 395(April 2020), 124999. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124999>
- Elaigwu, S. E., & Greenway, G. M. (2016). Microwave-assisted and conventional hydrothermal carbonization of lignocellulosic waste material: Comparison of the chemical and structural properties of the hydrochars. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 118, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.12.013>
- Elliott, D. C. (2016). Review of recent reports on process technology for thermochemical conversion of whole algae to liquid fuels. *Algal Research*, 13, 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2015.12.002>
- Foley, J. (2019). It's Time to Rethink America's Corn System. *Scientific American*.
- Foong, S. Y., Liew, R. K., Yang, Y., Cheng, Y. W., Yek, P. N. Y., Wan Mahari, W. A., Lee, X. Y., Han, C. S., Vo, D. V. N., Van Le, Q., Aghbashlo, M., Tabatabaei, M., Sonne, C., Peng, W., & Lam, S. S. (2020). Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions. *Chemical Engineering Journal*, 389(February), 124401. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124401>
- Gao, Y., Remón, J., & Matharu, A. S. (2021). Microwave-assisted hydrothermal treatments for biomass valorisation: A critical review. *Green Chemistry*, 23(10), 3502–3525. <https://doi.org/10.1039/d1gc00623a>
- Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L., & Rousell, J. (1986). The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Letters*, 27(3), 279–282. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)83996-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)83996-9)

- Gupta, V. K., Sadegh, H., Yari, M., Shahryari Ghoshekandi, R., Maazinejad, B., & Chahardori, M. (2015). Removal of ammonium ions from wastewater a short review in development of efficient methods. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 1(2), 149–158. <https://doi.org/10.7508/gjesm.2015.02.007>
- Gupta, V. K., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313–2342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>
- He, C., Tang, C., Li, C., Yuan, J., Tran, K. Q., Bach, Q. V., Qiu, R., & Yang, Y. (2018). Wet torrefaction of biomass for high quality solid fuel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 91(May 2017), 259–271. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.097>
- Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., & Sillanpää, M. (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(2), 393–415. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>
- Hessien, M. (2022). Microwave-Assisted Hydrothermal Carbonization of Pomegranate Peels into Hydrochar for Environmental Applications. *Energies*, 15(10). <https://doi.org/10.3390/en15103629>
- Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Zielinska, B., & Felix, L. (2013). Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 3(2), 113–126. <https://doi.org/10.1007/s13399-012-0066-y>
- <https://biologyreader.com/membrane-filtration-method.html>. (n.d.).
- <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri3361.htm>. (n.d.).
- Huff, M. D., Kumar, S., & Lee, J. W. (2014). Comparative analysis of pinewood, peanut shell, and bamboo biomass derived biochars produced via hydrothermal conversion and pyrolysis. *Journal of Environmental Management*, 146, 303–308. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.07.016>
- Initiate, I. B. (2012). *Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil*.

- Jorgensen, T. C., & Weatherley, L. R. (2003). Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants. *Water Research*, 37(8), 1723–1728.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00571-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00571-7)
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>
- Khushk, S., Zhang, L., Li, A., Irfan, M., & Zhang, X. (2020). Microwave-assisted hydrothermal carbonization of furfural residue for adsorption of Cr(VI): Adsorption and kinetic study. *Polish Journal of Environmental Studies*, 29(2), 1671–1681.
<https://doi.org/10.15244/pjoes/109307>
- Lalmi, A., Bouhidel, K. E., Sahraoui, B., & Anfif, C. el H. (2018). Removal of lead from polluted waters using ion exchange resin with Ca(NO₃)₂ for elution. *Hydrometallurgy*, 178(July 2017), 287–293. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.05.009>
- Li, F. T., Yang, H., Zhao, Y., & Xu, R. (2007). Novel modified pectin for heavy metal adsorption. *Chinese Chemical Letters*, 18(3), 325–328. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2007.01.034>
- Li, S., Barreto, V., Li, R., Chen, G., & Hsieh, Y. P. (2018). Nitrogen retention of biochar derived from different feedstocks at variable pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 133(March), 136–146. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.04.010>
- Li, Y., Tsend, N., Li, T. K., Liu, H., Yang, R., Gai, X., Wang, H., & Shan, S. (2019). Microwave assisted hydrothermal preparation of rice straw hydrochars for adsorption of organics and heavy metals. *Bioresource Technology*, 273(August 2018), 136–143.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.10.056>
- Liu, L., Luo, X. B., Ding, L., & Luo, S. L. (2018). Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water. In *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814837-2.00004-4>
- Masoumi, S., Borugadda, V. B., Nanda, S., & Dalai, A. K. (2021). Hydrochar: A review on its production technologies and applications. *Catalysts*, 11(8).
<https://doi.org/10.3390/catal11080939>

- Montgomery, D. C. (2012). Design and Analysis of Experiments Eighth Edition. In *Design*.
<https://doi.org/10.1198/tech.2006.s372>
- Montgomery, D. C., & Runger, G. C. (1994). Applied Statistics and Probability for Engineers. In *European Journal of Engineering Education* (Vol. 19, Issue 3).
<https://doi.org/10.1080/03043799408928333>
- Moradihamedani, P. (2021). Recent developments in membrane technology for the elimination of ammonia from wastewater: A review. *Polymer Bulletin*, 78(9), 5399–5425.
<https://doi.org/10.1007/s00289-020-03386-y>
- Munar-Florez, D. A., Varón-Cardenas, D. A., Ramírez-Contreras, N. E., & García-Núñez, J. A. (2021). Adsorption of ammonium and phosphates by biochar produced from oil palm shells: Effects of production conditions. *Results in Chemistry*, 3(February), 100119.
<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100119>
- Nizamuddin, S., Qureshi, S. S., Baloch, H. A., Siddiqui, M. T. H., Takkalkar, P., Mubarak, N. M., Dumbre, D. K., Griffin, G. J., Madapusi, S., & Tanksale, A. (2019). Microwave hydrothermal carbonization of rice straw: Optimization of process parameters and upgrading of chemical, fuel, structural and thermal properties. *Materials*, 12(3). <https://doi.org/10.3390/ma12030403>
- Nüchter, M., Ondruschka, B., Bonrath, W., & Gum, A. (2004). Microwave assisted synthesis – a critical technology overview. *Green Chemistry*, 6(3), 128–141.
<https://doi.org/10.1039/b310502d>
- Peak, D. (2005). FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY. *Encyclopedia of Soils in the Environment*, 4, 80–85. <https://doi.org/10.1016/B0-12-348530-4/00174-0>
- Pei, S. T., Jiang, S., Liu, Y. R., Huang, T., Xu, K. M., Wen, H., Zhu, Y. P., & Huang, W. (2015). Properties of ammonium ion-water clusters: Analyses of structure evolution, noncovalent interactions, and temperature and humidity effects. *Journal of Physical Chemistry A*, 119(12), 3035–3047. <https://doi.org/10.1021/jp512323k>
- Phan, K. A., Phihusut, D., & Tuntiwiwattanapun, N. (2020). Optimization of Microwave Hydrothermal Carbonization Conditions of Hydrochar for Ammonium Adsorption. *Proceedings of the 2020 International Conference and Utility Exhibition on Energy*,

- Environment and Climate Change, ICUE 2020, October*, 11–15.
<https://doi.org/10.1109/ICUE49301.2020.9307105>
- Qian, K., Kumar, A., Zhang, H., Bellmer, D., & Huhnke, R. (2015). Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 1055–1064.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.074>
- Radu, G., & Racoviteanu, G. (2021). Removing ammonium from water intended for human consumption. A review of existing technologies. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 664(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/664/1/012029>
- Rahimi, S., Modin, O., & Mijakovic, I. (2020). Technologies for biological removal and recovery of nitrogen from wastewater. *Biotechnology Advances*, 43(May), 107570.
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2020.107570>
- Raissi, S., & Farsani, R. E. (2009). Statistical process optimization Through multi-response surface methodology. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 39(March), 280–284.
- Rohani, R., Yusoff, I. I., Khairul Zaman, N., Mahmood Ali, A., Rusli, N. A. B., Tajau, R., & Basiron, S. A. (2021). Ammonia removal from raw water by using adsorptive membrane filtration process. *Separation and Purification Technology*, 270(December 2020), 118757.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118757>
- Rousset, P., MacEdo, L., Commandré, J. M., & Moreira, A. (2012). Biomass torrefaction under different oxygen concentrations and its effect on the composition of the solid by-product. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 96, 86–91.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.03.009>
- Semerçiöz, A. S., Göğüş, F., Çelekli, A., & Bozkurt, H. (2017). Development of carbonaceous material from grapefruit peel with microwave implemented-low temperature hydrothermal carbonization technique for the adsorption of Cu (II). *Journal of Cleaner Production*, 165, 599–610. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.159>
- Shandilya, M., Rai, R., & Singh, J. (2016). Review: Hydrothermal technology for smart materials. *Advances in Applied Ceramics*, 115(6), 354–376.
<https://doi.org/10.1080/17436753.2016.1157131>

- Shao, Y., Long, Y., Wang, H., Liu, D., Shen, D., & Chen, T. (2019). Hydrochar derived from green waste by microwave hydrothermal carbonization. *Renewable Energy*, 135, 1327–1334. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.09.041>
- Shenk, A., Ivan, J. P. A., Schwede, S., & Odlare, M. (2022). Analysis of Influencing Characteristics of Biochars for Ammonium Adsorption. *Applied Sciences (Switzerland)*, 12(19). <https://doi.org/10.3390/app12199487>
- Singare, D. S., Marella, S., Gowthamrajan, K., Kulkarni, G. T., Vooturi, R., & Rao, P. S. (2010). Optimization of formulation and process variable of nanosuspension: An industrial perspective. *International Journal of Pharmaceutics*, 402(1–2), 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.09.041>
- Srisurichan, S., Jiraratananon, R., & Fane, A. G. (2006). Mass transfer mechanisms and transport resistances in direct contact membrane distillation process. *Journal of Membrane Science*, 277(1–2), 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.10.028>
- Tang, Y., Alam, M. S., Konhauser, K. O., Alessi, D. S., Xu, S., Tian, W. J., & Liu, Y. (2019). Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 209, 927–936. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.268>
- Taylor, P., Akhtar, J., Aishah, N., Amin, S., & Shahzad, K. (n.d.). *A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption. August 2015.* <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1051121>
- Trakal, L., Vítková, M., Hudcová, B., Beesley, L., & Komárek, M. (2018). Biochar and its composites for metal(loid) removal from aqueous solutions. *Biochar from Biomass and Waste: Fundamentals and Applications*, 113–141. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811729-3.00007-8>
- Wahab, M. A., Jellali, S., & Jedidi, N. (2010). Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling. *Bioresource Technology*, 101(14), 5070–5075. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.121>

- Wang, B., Lehmann, J., Hanley, K., Hestrin, R., & Enders, A. (2015). Adsorption and desorption of ammonium by maple wood biochar as a function of oxidation and pH. *Chemosphere*, 138, 120–126. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.062>
- Wang, J. xin, Chen, S. wei, Lai, F. ying, Liu, S. yu, Xiong, J. bo, Zhou, C. fei, Yi-Yu, & Huang, H. jun. (2020). Microwave-assisted hydrothermal carbonization of pig feces for the production of hydrochar. *Journal of Supercritical Fluids*, 162. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104858>
- Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., & Zeng, G. (2018). A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90(February), 223–247. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.071>
- Yabalak, E. (2021). Treatment of agrochemical wastewater by thermally activated persulfate oxidation method: Evaluation of energy and reagent consumption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105201>
- Yabalak, E., & Elneccar, F. (2021). Synthesis of hydrochars in subcritical water medium from solid wastes and investigation of their catalytic effects in the degradation of malachite green using advanced oxidation technique. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01936-6>
- Yang, H. I., Lou, K., Rajapaksha, A. U., Ok, Y. S., Anyia, A. O., & Chang, S. X. (2018). Adsorption of ammonium in aqueous solutions by pine sawdust and wheat straw biochars. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(26), 25638–25647. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8551-2>
- Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği Ek-1 Yerüstü Su Kütlelerinde Baskı ve Etkilerin Değerlendirilmesi. (2015). In *Orman ve Su İşleri Bakanlığı*.
- Zhang, S., Zhu, X., Zhou, S., Shang, H., Luo, J., & Tsang, D. C. W. (2018). Hydrothermal carbonization for hydrochar production and its application. In *Biochar from Biomass and Waste: Fundamentals and Applications*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811729-3.00015-7>

- Zhang, Y., Chen, P., Liu, S., Peng, P., Min, M., Cheng, Y., Anderson, E., Zhou, N., Fan, L., Liu, C., Chen, G., Liu, Y., Lei, H., Li, B., & Ruan, R. (2017). Effects of feedstock characteristics on microwave-assisted pyrolysis – A review. *Bioresource Technology*, 230, 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.046>
- Zhu, B., Xia, P., Ho, W., & Yu, J. (2015). Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C₃N₄. *Applied Surface Science*, 344, 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.086>



