

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



AYÇİÇEĞİ KÜSPESİNDEN HİDROTERMAL KARBONİZASYON VE
NaOH AKTİVASYONUyla AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE
ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

HATİCE YİĞİT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AYÇİÇEĞİ KÜSPESİNDEN HİDROTERMAL KARBONİZASYON VE
NaOH AKTİVASYONUyla AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE
ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

HATİCE YİĞİT

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**SAMSUN
2017**

Her Hakkı Saklıdır.

TEZ ONAYI

Hatice YİĞİT tarafından hazırlanan “Ayçiçeği Kúspesinden Hidrotermal Karbonizasyon ve NaOH Aktivasyonuyla Aktif Karbon Üretimi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması .../.../2017 tarihinde aşığıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman Doç. Dr. Yıldray TOPCU
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan Doç. Dr. Selçuk DEMİR
Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye Doç. Dr. Selim CEYLAN
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye Doç. Dr. Yıldray TOPCU
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../2017

Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

16/08/2017

Hatice YİĞİT

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AYÇİÇEĞİ KÜSPESİNDEN HİDROTERMAL KARBONİZASYON VE NaOH AKTİVASYONUyla AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hatice YİĞİT

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yıldray TOPCU

Bu tez çalışmasında ayçiçeği küspesinin (KS) hidrotermal karbonizasyonundan (HTC) elde edilen hidrokokun sodyum hidroksit (NaOH) aktivasyonu yoluyla hazırlanan mezogözenekli aktif karbon kullanılarak sulu çözülden boyar madde giderimi metilen mavisi (MM) adsorpsiyonu model alınarak incelenmiştir. Üretilen aktif karbonun morfolojik ve kimyasal özellikleri elementel analiz, FTIR spektroskopisi, SEM ve BET analiz teknikleriyle araştırılmıştır. NaOH aktivasyonu hidrokokun gözenekliliğini ve yüzey işlevselliğini geliştirmiştir. Bu çalışmada, hidrokok ve NaOH için 1:3 oranı (HTC-AC3), hazırlanan diğer adsorbanların yanı sıra çeşitli fonksiyonel gruplar ile en iyi morfolojik özellikleri sağlamıştır. Hazırlanan aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonu (25-500 ppm), temas süresi (0,5-25 saat) ve çözelti pH'ı (3-13), gibi farklı adsorpsiyon parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Yapılan adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında sahte ikinci dereceden model en iyi kinetik verileri tanımlamış olup adsorpsiyon izoterminde en uygun sonucu Langmuir izotermi vermiştir. Metilen mavisi için seçilen adsorbanın tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 384,62 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuç elde edilen adsorbanın sulu çözülden organik boya giderme açısından iyi bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. Hidrotermal karbonizasyon işlemi sonucu ele geçen koklaşmış malzeme hidrofilik yapıda ve yüksek derecede reaktif fonksiyonel gruplara sahip olduğundan HTC yönteminin atıksu arıtımında kaliteli adsorbanlar üretmek için umut verici bir yol olduğu sonucuna varılmıştır.

Temmuz 2017, 60 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, Hidrotermal karbonizasyon, HTC, Ayçiçeği, Aktif Karbon, Adsorpsiyon, Metilen Mavisi

ABSTRACT

Master's Thesis

PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM SUNFLOWER MEAL BY HYDROTHERMAL CARBONIZATION AND NaOH ACTIVATION AND INVESTIGATION OF ITS ADSORPTION PROPERTIES

Hatice YİĞİT

Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yıldırım TOPCU

In this study, dye removing from aqueous solution was studied by modeling adsorption of methylene blue (MB) using micro/mesoporous activated carbon prepared by sodium hydroxide (NaOH) activation of sunflower meals from hydrothermal carbonization (HTC). The morphological and chemical properties of the produced activated carbon were investigated by elemental analysis, FTIR spectroscopy, SEM and BET analysis techniques. NaOH activation improved porosity and surface functionality of the hydrochar. In this study, the 1:3 ratio (HTC-AC3) of hydrochar and NaOH provided the best morphological properties with various adsorbents as well as various functional groups. The effects of different adsorption parameters such as initial concentration (25-500 ppm), contact time (0.5-25 hours) and solution pH (3-13) were investigated in methylene blue adsorption of the prepared activated carbon. In the adsorption kinetics studies, the pseudo second-order model identified the best kinetic data and Langmuir isotherm gave the most favorable resultant in adsorption isotherms. The single-layer adsorption capacity of the selected adsorbent for methylene blue was found to be 384.62 mg/g. This result shows that the obtained adsorbent has a good potential for aqueous solution organic dye decolorization. As a result, because the hydrothermal carbonization process produces carbonized material which has a hydrophilic structure and highly reactive functional groups, is a promising way to produce high quality adsorbents for the wastewater treatment HTC process.

July 2017, 60 pages

Key Words: Biomass, Hydrothermal carbonization, HTC, Sunflower, Activated Carbon, Adsorption, Methylene Blue

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren saygıdeğer hocam ve tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Yıldırım TOPCU'ya,

Çalışmalarım boyunca bilgileriyle beni aydınlatan hocalarım Doç. Dr. Selim CEYLAN, Araş. Gör. Burak TEKİN ve Araş. Gör. Gediz UĞUZ'a,

Eğitim hayatımın her basamağında yanımda olan, beni destekleyen, bugünlere gelmemde çok büyük emekleri olan, haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim en kıymetlilerim; annem Dudu YİĞİT, babam Ali YİĞİT, ablalarım ve kardeşlerime,

Çalışmalarım boyunca her an yanımda olan, maddi manevi her konuda yardımına koşan, canım arkadaşım Gökçe AYKETİN'e,

Laboratuvar çalışma arkadaşlarım Meltem BATTAL, Mesut GEDİKBAŞ ve Onur TEZER'e,

Numune temininde yardımcı olan Altaş Yağ Sanayi'ne,

Çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen ve reaktör yapımında yardımcı olan Kimyager Gökhan SANDALCI'ya,

Tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, PYO.MUH.1904.17.003 nolu Bilimsel Araştırma Projesi olarak Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Temmuz 2017, Samsun

Hatice YİĞİT

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1. Biyokütle ve Biyokütle Kaynakları	3
2.2. Biyokütle Enerjisi.....	4
2.3. Biyokütlenin Enerjiye Dönüştürülmesi	5
2.4. Termokimyasal Prosesler	7
2.5. Hidrotermal Prosesler	7
2.6. Hidrotermal Karbonizasyon (HTC).....	9
2.7. Çevre Kirliliği Kontrolü	10
2.8. Boyar Maddeler ve Özellikleri	11
2.9. Boyar Maddelerin Kullanım Alanları.....	12
2.10. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre ve İnsan Sağlığına Etkisi	12
2.11. Metilen Mavisi (MM).....	13
2.12. Adsorpsiyon.....	13
2.13. Adsorpsiyon Çeşitleri	14
2.14. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	14
2.15. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler	16
2.16. Adsorpsiyon İzotermi.....	16
2.17. Adsorpsiyon Kinetiği	20
2.18. Adsorpsiyon Mekanizması	22
2.19. Aktif Karbon.....	22
2.20. Aktif Karbonun Adsorpsiyon Özelliği	23
2.21. Aktif Karbonun Üretimi	24
2.22. Fiziksel aktivasyon	25
2.23. Kimyasal Aktivasyon	25
2.24. Ayçiçeği.....	26
2.25. Literatürde HTC Yöntemiyle Adsorpsiyon Uygulamaları.....	27
3. MATERYAL YÖNTEM VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31

3.1.	Materyal.....	31
3.2.	Yöntem	31
3.2.1.	Biyokütleden Aktif Karbon Üretimi.....	31
3.2.2.	Biyokütlelerin Hidrotermal Karbonizasyonu (HTC) ve Aktif Karbon Üretimi.....	31
3.2.3.	Karakterizasyon Çalışmaları	32
3.2.4.	Adsorpsiyon Uygulamaları.....	33
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	34
4.1.	Adsorbanların Karakterizasyonu	34
4.2.	Yüzey Morfolojisi Karakterizasyonu	39
4.3.	Yüzey Kimyası Karakterizasyonu	40
4.4.	Adsorpsiyon Çalışmaları	42
4.4.1.	Adsorban seçimi	42
4.4.2.	Başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi etkisi	43
4.4.3.	pH etkisi	44
4.4.4.	Adsorpsiyon Kinetiği	45
4.4.5.	Adsorpsiyon Mekanizması	48
4.4.6.	Adsorpsiyon izotermi	48
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	51
	KAYNAKLAR	54
	ÖZGEÇMİŞ	60

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

Å	: Angstrom
°C	: Santigrat
dk	: Dakika
g	: Gram
kcal	: Kilokalori
kg	: Kilogram
L	: Litre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre

KISALTMALAR

ARE	: Average Relative Error
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
C	: Sınır Tabaka Kalınlığı
C _e	: Denge Konsantrasyonu (mgL ⁻¹)
C _o	: Başlangıç Adsorbat Konsantrasyonu (mgL ⁻¹)
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi
HTC	: Hidrotermal Karbonizasyon
HTC-AC1	: Hidrokok:NaOH Oranı 1:1 Olan Ayçiçeği Küspesi Aktif Karbonu
HTC-AC2	: Hidrokok:NaOH Oranı 1:2 Olan Ayçiçeği Küspesi Aktif Karbonu
HTC-AC3	: Hidrokok:NaOH Oranı 1:3 Olan Ayçiçeği Küspesi Aktif Karbonu
KS	: Ayçiçeği Küspesi
KS-AC	: HTC İşlemi Uygulanmamış Ayçiçeği Küspesi Aktif Karbonu
K	: Kelvin

K_f	: Freundlich İzotermi Adsorpsiyon Kapasitesi
k_1	: Yalancı Birinci Mertebeden Hız Sabiti (dk^{-1})
k_2	: Yalancı İkinci Mertebeden Hız Sabiti ($gmg^{-1}dk^{-1}$)
k_l	: Langmuir İzoterm Sabiti
MM	: Metilen Mavisi
MB	: Methylene Blue
n	: Freundlich İzoterm Sabiti
Q_e	: Adsorbanın 1 Gramında Tutulan Madde Miktarı (mgg^{-1})
Q_m	: Adsorpsiyon Kapasitesi
Q_0	: Langmuir İzotermi Adsorpsiyon Kapasitesi
Q_t	: t Anında Adsorplanan Madde Miktarı (mgg^{-1})
R^2	: Korelasyon Katsayısı
RMSE	: Root-Mean Squared Error
rpm	: Dakikadaki Devir Sayısı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
UV-Vis	: Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Biyokütle kaynakları.....	3
Şekil 2.2. Biyokütleden enerji üretim teknolojileri.....	7
Şekil 2.3. Biyokütle için kullanılan termokimyasal dönüşüm yöntemlerinin şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.4. Hidrotermal karbonizasyonun şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.5. MM'nin kimyasal yapısı.....	13
Şekil 2.6. Adsorpsiyonun temel kavramları.....	13
Şekil 2.7. IUPAC'ın gaz adsorpsiyon izoterm sınıflandırması.....	17
Şekil 2.8. Langmuir izoterminin grafiksel gösterimi.....	19
Şekil 2.9. Freundlich izoterminin grafiksel görünümü.....	20
Şekil 2.10. Aktif karbonun üretim şeması.....	24
Şekil 2.11. Ayçiçeği.....	26
Şekil 3.1. HTC işleminde takip edilen deney aşamalarının şematik gösterimi.....	32
Şekil 4.1. Hazırlanan adsorbanların N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	36
Şekil 4.2. Hazırlanan adsorbanların SEM görüntüleri a) KS Hidrokok, b) HTC-AC1, c) HTC-AC2, d) HTC-AC3.....	39
Şekil 4.3. Ayçiçeği küspesi biyokütlesi ile bundan elde edile hidrokok, aktif karbon (adsorpsiyon öncesi ve sonrası) ile metilen mavisine ait FTIR spektrumları.....	40
Şekil 4.4. Hazırlanan adsorbanların adsorbsiyon verimleri.....	42
Şekil 4.5. HTC-AC3'ün adsorpsiyon işleminde başlangıç konsantrasyonu ve temas süreleri etkilerinin şematik gösterimi.....	43
Şekil 4.6. Çözelti pH değerinin MM adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	44
Şekil 4.7. HTC-AC3 30 °C'de MM adsorpsiyonu için uygulanan iki kinetik modelin doğrusal olmayan çizimlerinin şematik gösterimi.....	46
Şekil 4.8. Partikül içi difüzyon yayılımı eğrileri.....	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Hazırlanan hidrokokların verimleri.....	34
Çizelge 4.2. Hazırlanan adsorbanların elementel analiz sonuçları.....	34
Çizelge 4.3. Hazırlanan adsorbanların BET analiz sonuçları.....	37
Çizelge 4.4. Literatürdeki farklı adsorbanların BET analiz sonuçları.....	38
Çizelge 4.5. HTC-AC3 30 °C'de MM adsorpsiyonu için farklı konsantrasyonlardaki kinetik parametreleri.....	47
Çizelge 4.6. HTC-AC3' ün MM adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri.....	49
Çizelge 4.7. Literatürdeki farklı adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri.....	50

1. GİRİŞ

Günümüzde temel enerji ihtiyacını büyük ölçüde karşılayan fosil yakıtların yakın bir gelecekte tükenecek olması ve hâlihazırda sebep oldukları çevresel sorunlardan dolayı, tüm dünyada yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi hızla artış göstermektedir. Ülkemizde yeterince değerlendirilemeyen ve büyük bir potansiyele sahip olan biyokütle enerjisi bu yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir. Nemli/ıslak hammaddelerin termokimyasal dönüşümlerindeki uygulama avantajlarından dolayı son on yılda geliştirilen ve artan bir ilgiyle takip edilen hidrotermal karbonizasyon (HTC) yöntem ile biyokütle örnekleri su içinde yüksek sıcaklığa ve basınca dayanıklı özel kaplar içinde tek basamakta termokimyasal dönüşümü gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde çalışma sıcaklığı olarak 180-250 °C aralığı kullanılmaktadır.

Boyarmaddeler tekstil, kozmetik, gıda, boya, kâğıt endüstrisi gibi birçok endüstride ürünü renklendirmek amacıyla kullanılmaktadırlar. Kullanılan boyarmaddelerin bir kısmı atık sulara geçmektedir. Bu atık sular çevre kirliliğine yol açmakta ve insan sağlığı için tehlike oluşturabilmektedir. Bu nedenle boyarmaddelerin atık sularından giderimi büyük önem taşımaktadır. Atık sularından boyaların uzaklaştırılmasında en etkili yöntem adsorpsiyon işlemidir ve boyanın uzaklaştırılmasında kullanılan adsorban maddelerden biri aktif karbondur (Güneş, 2016).

Gıda endüstrisinde hammaddelerin işlenmesi sırasında da atıklar oluşmaktadır. Oluşan atıkların giderilmesi ya da bertaraf edilmesi hem ciddi çevre sorunlarına hem de işletmeler için parasal kayıplara neden olmaktadır. Ortaya çıkan atıkların bir kısmı üretilen ürüne özgüdür ve yararlı bileşenler (organik maddeler) içerebilmektedir. Bu nedenle atıkların değerlendirilmesi ve giderilmesi yönünde yapılan çalışmalar günümüzde hız kazanmıştır (Güneş, 2016).

Tarımsal kökenli atıkların kolay ulaşılır, düşük maliyetli, yenilenebilir ve yüksek kar potansiyeline sahip olmaları aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılmasını tercih edilir hale getirmiştir. Aktif karbon gıda sanayisi, metal sanayisi, su ve atık su arıtımı, savunma sanayisi, sağlık sektörü gibi çeşitli alanlarda

kullanılmaktadır. Su, hava ve birçok kimyasal ve doğal ürünlerden tehlikeli maddelerin uzaklaştırılmalarını sağlamaktadır (Khaled vd., 2009).

Bu çalışmada biyokütle olarak kullanılan ayçiçeği küspesinin HTC işlemiyle elde edilen hidrokokunun NaOH aktivasyonu ile hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözeneklilik parametrelerinin tespiti yapıp, model olarak seçilen metilen mavisi adsorpsiyonu ile ticari adsorban olarak kullanılabilme potansiyeli incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Biyokütle ve Biyokütle Kaynakları

Biyokütle, 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvansal atıklar, gıda endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren, biyolojik kökenli fosil olmayan organik maddelerin bütünü olarak tanımlanmaktadır (Anonim, 2012).

Enerji üretiminde kullanılan biyokütle kaynakları; bitkisel kaynaklar, hayvansal atıklar, şehir ve endüstri atıklar şeklinde sınıflandırılabilir (Şekil 2.1) (Anonim, 2016).



Şekil 2.1. Biyokütle kaynakları

Bitkisel kaynaklar: Günümüzde orman ürünleri, bazı su bitkisi türleri, algler ve enerji bitkileri bitkisel kaynak olarak kullanılmaktadır. Diğer bitkilere nazaran, enerji bitkileri türleri arasında sayılan şeker kamışı ve mısır gibi bitkiler CO₂ ve suyu daha iyi kullandıkları için fotosentetik verimleri daha yüksektir. Öte yandan, bu özellikleri sayesinde kuraklığa karşı daha dayanıklıdırlar. Günümüzde alkol ve değişik yakıtlar bu bitkilerden üretilmektedir. Ülkemizde alternatif enerji elde etmek

amacıyla fındık, ceviz ve mısır gibi bazı bitki atıklarının yaygın bir şekilde kullanıldığı görülmektedir. Bu biyokütle kaynaklarından yaklaşık olarak 3800 ile 4300 kcal/kg arasında bir enerji elde edilmektedir. Elde edilen bu enerji, orta kaliteli bir kömürden elde edilen yanma verimine eşittir. Üstelik, biyokütlelerin yakılması sonucunda kalan ürünün kül ve kükürt içeriği kömüre kıyasla daha azdır. Odun ve bitki artıkları ülkemizde uzun yıllar ısınma amaçlı olarak kullanılmıştır. Ancak günümüzde gelişmiş ülkeler tükenme tehlikesi olan fosil yakıtlara alternatif olarak, yenilenebilir enerji türlerinden biri olan biyokütle ile enerji üretimi üzerinde geniş araştırmalar yürütmektedir (Anonim, 2016).

Hayvansal atıklar: Günümüzde, bazı köy evlerinde ısınmak amacıyla hayvan gübresi ve saman karışımının kurutulması sonucunda elde edilen tezek kullanılmaktadır. Ayrıca oksijensiz ortamda hayvan gübresinin fermantasyonu ile üretilen biyogazın yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Anonim, 2016).

Şehir ve endüstri atıkları: Belediye atıkları olarak da adlandırılan şehir ve endüstri atıkları; her türlü evsel ve sanayide fabrikasyona uğramış organik atıkları kapsamaktadır. Bu atıkların elde edilmesi kolaydır ve neredeyse sınırsız arza sahiptir. Geçmişte büyük oranda ihmal edilen bu atıklar büyük miktarlara ulaşabilmekte ve önemli çevresel problemlere yol açabilmektedir. Bu atıklardan biyokütle enerjisi üretimi sayesinde hem çevresel sorunlar giderilebilmekte hem de ekonomik faydalar elde edilebilmektedir (Kurtuluş, 2017).

2.2. Biyokütle Enerjisi

1973 enerji krizinin ardından tüm dünyada petrol kökenli enerji kaynaklarının yerine, çevre dostu olan yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biyokütle enerjisi, çevreyi koruyan ve kirliletmeyen, tüm dünyada önemli olan güncel enerji kaynaklarından birisidir (Aydıncak, 2012).

Günümüzde enerji kaynaklarından olan fosil yakıtların tükenmekte olması ve fosil yakıtların kullanımı ile çevre kirliliğinin artması sebebiyle yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç artmaktadır. Öte yandan dünya nüfusunun artmasıyla enerjiye olan talebin fazlaşması diğer alternatif kaynaklara duyulan ihtiyacın daha da artmasına yol açmaktadır. Bu sebeple fosil yakıtların yakma, gazlaştırma vb.

dönüşüm proseslerinde meydana gelen sera gazlarının çevreye olan olumsuz etkileri dikkate alındığında, çevreyi koruyan, tükenmeyen yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmenin önemi giderek artmaktadır. Bu kaynaklardan çeşitli çevrim teknolojilerinin kullanımı ile farklı enerji türlerine dönüştürülebilen biyokütle ülkemizde ve diğer dünya ülkelerinde önemli bir yere sahiptir. Temiz enerji kaynaklarından olan biyokütle, taşınması ve saklanması kolay olan bir enerji kaynağıdır. Bu sebeplerden dolayı son yıllarda biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanılması üzerine çok sayıda çalışma yapılmaktadır (Sınağ vd., 2009).

Biyokütle enerjisi çeşitli üstünlükleri ile öne çıkmaktadır. Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanımındaki avantajları aşağıda sıralanmıştır (Anonim, 2012);

- Hemen her yerde ve koşulda yetiştirilebilmektedir.
- Üretim ve çevrim teknolojileri iyi bilinmektedir.
- Ölçeklendirilebilir enerji verimliliğine sahiptir.
- Tutuşma sıcaklığı düşük olduğundan yakılması kolaydır.
- 5-35 °C gibi geniş bir sıcaklık aralığında taze biyokütle oluşabilmektedir.
- Kırsal kesimin sosyo-ekonomik gelişmesinde önemlidir.
- Çöplerin uzaklaştırılması ve yok edilmesinde kullanılabilir.
- Çevre kirliliğine yol açmamaktadır.
- Sera etkisi oluşturmamaktadır.
- Asit yağmurlarına neden olmamaktadır.

2.3. Biyokütlenin Enerjiye Dönüştürülmesi

Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesinde göz önüne alınması gereken faktörler aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Anonim, 2016);

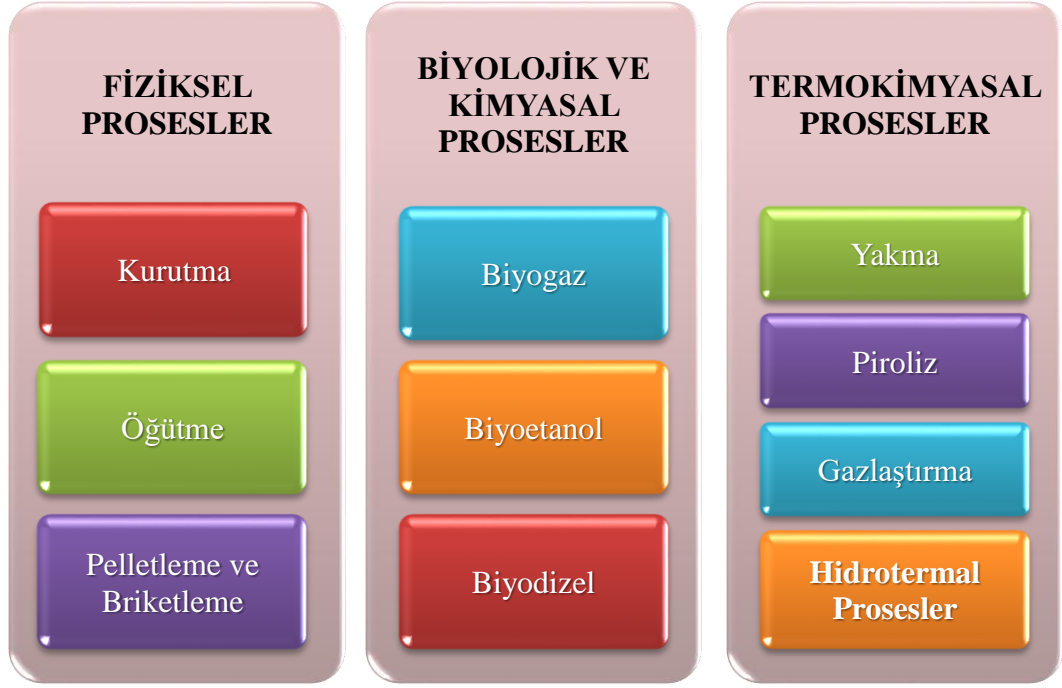
- Enerjinin az masrafla dönüştürülmesi,
- Ekonomik olması, yenilenebilir kaynaklara dayalı olması,
- Doğadaki dengeyi bozmaması,
- Su, hava ve çevre kirliliğine yol açmaması

Enerji dönüştürülmesinde yararlanılan tekniğin, çabuk uygulanabilir ve basit olması, eğitilmiş personele gerek duyulup duyulmaması da önemli bir etkidir. Bundan dolayı organik katı atıklardan özellikle orman ve tarım artıklarının en basit

şekilde enerjiye dönüşümleri, onların direkt olarak yakılmasıyla mümkün olabilmektedir. Ancak bu durumda hava kirliliğine neden olan enerji meydana gelmektedir. Bu tür direkt yakma sistemlerinde enerji dönüştüren bölümlerin enerji tüketen birimlere olan uzaklığı büyük bir ekonomik rol oynamaktadır. Buna ek olarak istenilen enerji kaynağının sürekliliği de önem arz etmektedir. Orman ve tarım ürünlerinden büyük hacimli olanlarının uzak yerlere taşınması önemli miktarda su içermeleri sebebiyle ekonomik olmamaktadır. Direkt yakma yöntemine en önemli alternatif ise piroliz veya gazlaştırma yöntemidir. Bu yöntemlerin kullanımı ile birlikte katı yakıtlardan sıvı ve gaz yakıtlar yani yüksek enerji içeriğine sahip değerli ara ürünler elde edilebilmektedir. Biyokütlenin hava ile belli basınç koşulları altında ısıtılması ile geride kül ve cüruftan başka bir madde bırakmayacak şekilde yanar özellikte gaz üretilmektedir (Anonim, 2016 ; Çağal, 2009).

Üretilen bu gazın yapısı hidrojen ve karbon monoksit yönünden zengin olduğundan kimya sanayinde ana madde olarak kullanılmaktadır. Biyokütlenin teknolojiye uygun olarak kullanılması için nem oranı, karbon/azot oranı, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin bilinmesini gerektirmektedir. Bu değerlerin enerji çevriminde kullanılacak biyokütleler için biliniyor olması oldukça önem arz etmektedir (Anonim, 2016).

Biyokütle, yenilenebilir alternatif enerji kaynağıdır ve dünya ekonomisine katkı sağlamaktadır. Şekil 2.2’de de gösterildiği gibi modern çağda özellikle atık konumundaki biyokütle, çeşitli proseslerle işlenip enerji yoğunluğu artırılarak kullanılabilir (Üçgül ve Akgül, 2010).



Şekil 2.2. Biyokütleden enerji üretim teknolojileri

2.4. Termokimyasal Prosesler

Termokimyasal dönüşüm prosesleri, ısı enerji değeri düşük, nem içeriği yüksek biyokütle kaynaklarından yüksek ısı enerji değerine sahip biyoyakıtların elde edilmesi amacıyla uygulanan işlemler bütünüdür. Termokimyasal dönüşüm süreçleri sonucunda elde edilen yakıtların taşınması, dağıtımı ve yakılmasının kolay olması, yüksek verimle, külsüz veya düşük kül içeriğine sahip, çevreye minimum zarar vererek yanmaları gibi önemli üstünlüklere sahip oldukları belirtilmektedir. Termokimyasal dönüşüm teknolojilerinden elde edilen ürünler, ham biyokütleden daha değerli ve daha kolay kullanılabilir özellikte olup, bu ürünler daha kullanışlı ve değerli yakıtlar ile kimyasal ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilir (Bektaş, 2006). Termokimyasal dönüşüm teknolojileri Şekil 2.3'te görüldüğü üzere yakma, piroliz, gazlaştırma ve hidrotermal prosesler olarak sınıflandırılabilir (Üçgül ve Akgül, 2010).

2.5. Hidrotermal Prosesler

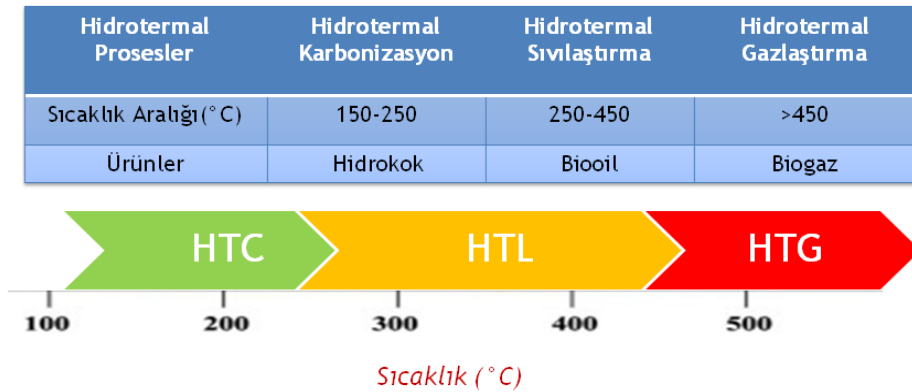
Hidrotermal proses biyokütleden değerli ürünlerin elde edilmesinde kullanılan termokimyasal dönüşüm teknolojilerinden biridir. Bu proseslerde suyun yüksek sıcaklık ve yüksek basınç özelliklerinden faydalandığı için "hidrotermal" terimi

kullanılmaktadır (Üçgöl, 2013). Hidrotermal karbonizasyon, hidrotermal sıvılaştırma ve hidrotermal gazlaştırma olarak sınıflandırılabilir (Tekin, 2013) (Şekil 2.3).

Hidrotermal proses tipik olarak 250-374°C sıcaklık ve 4-22 MPa basınç koşullarında su kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Hidrotermal proses ile nem içeriği yüksek olan biyokütleler önceden kurutmaya tabi tutulmadan kullanılabilir. Bu sebeple, tarım ve gıda endüstrisindeki yüksek nem içeriğine sahip atıkların ve sucul bitkilerin değerlendirilmesi için uygun bir yöntemdir. Hidrotermal prosesler düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir, elde edilen biyoyakıtlardan yüksek oranda oksijenin uzaklaştırılması ve basınç altında gerçekleştirilen işlem ile faz değişimlerinin önlenerek ürün veriminin iyileştirilmesi gibi avantajlara sahiptir.

Hidrotermal koşullarda suyun termofiziksel özellikleri değişmektedir. Örneğin, dielektrik sabiti yüksek sıcaklıklarda azalır. Bu sebepten dolayı normal şartlar altında polar su ile apolar organik maddeler ve gazlar karışmazken süperkritik koşullara yaklaşıldığında su, apolar maddeler için iyi bir çözücü haline gelebilir. Üstelik su, kimyasal reaksiyonlarda aktif reaktant olarak da kullanılabilir. Suyun iyonik karakteri arttığından asit-baz ile katalizlenen reaksiyonların gerçekleşmesi kolaylaşmaktadır (Üçgöl ve Akgöl, 2010).

Hidrotermal Prosesler



Şekil 2.3. Biyokütle için kullanılan termokimyasal dönüşüm yöntemlerinin şematik gösterimi

2.6. Hidrotermal Karbonizasyon (HTC)

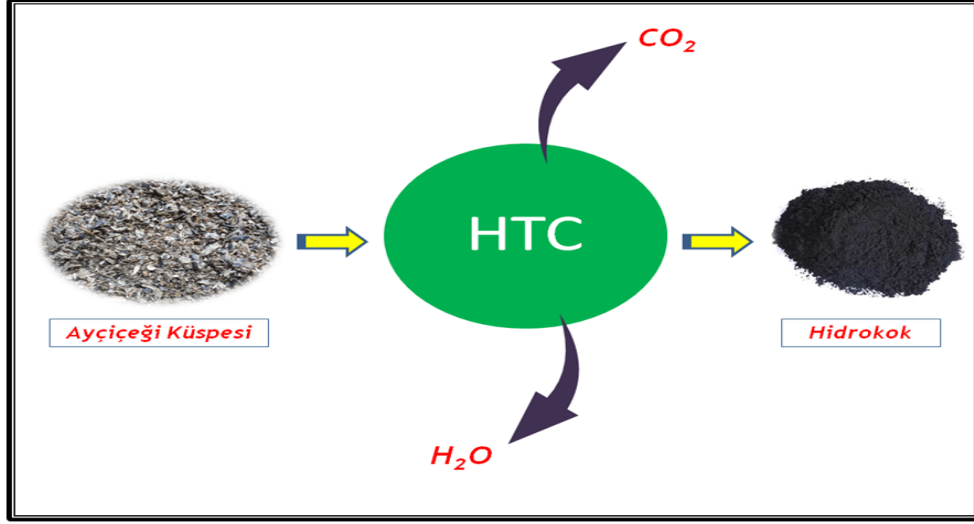
Hidrotermal karbonizasyon işlemi 1910'lara kadar uzanan bir geçmişe sahiptir. Bergius ve arkadaşlarının selülozun kömür türevi yapılara hidrotermal yöntemle dönüşümü ile ilgili çalışmaları bulunmaktadır (Bergius vd., 1913). 1932'de Berl ve Schmidt farklı biyokütleri 150-350 °C sıcaklıklarda hidrotermal karbonizasyon işlemine tabi tutmuşlardır (Berl vd., 1932). Ardından Schuhmacher ve arkadaşları hidrotermal karbonizasyon işleminde pH etkisini incelemişler ve C/H/O bileşimlerinde farklı bozunma mekanizmalarını ortaya çıkarmışlardır (Hu vd., 2008). Malzeme kimyası ve nanoteknoloji alanlarında değerli karbon malzemelere olan ihtiyacın artması ile birlikte, HTC yöntemine olan ilgi dahada artmıştır. 1991'de keşfedilen karbon nanotüplerin kullanımı ile yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon yöntemi giderek geliştirilmiştir (Iijima, 1991). Son dönemde düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen HTC prosesine yeni bir ilgi meydana gelmiş ve araştırmacılar bu yöntemi kullanarak günümüze kadar çeşitli türde karbon malzemelerin üretimini gerçekleştirmiştir (Aydıncak, 2012).

Biyokütle için kullanılan termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biri olan HTC yöntemi temel olarak yüksek basınca dayanıklı kapalı bir kap içerisinde biyokütlenin 180-250 °C sıcaklık ve bu sıcaklıkta kendiliğinden oluşan yüksek basınç altında muamele edilmesi şeklinde uygulanmaktadır (Aydıncak, 2012).

Hidrotermal karbonizasyonun genel olarak avantajları aşağıda verilmiştir;

- ✓ HTC işleminde kullanılan enerji miktarı ve çalışma şartları çok daha ılımandır.
- ✓ Sulu fazda sentez yapılmaktadır ve zehirli çözücülere ihtiyaç duyulmamaktadır.
- ✓ Karbon kaynağı olarak yenilenebilir ve sürdürülebilir hammadde olan biyokütle kullanılmaktadır.
- ✓ Hammadde olarak kullanılan malzemelerin ucuz olması ve işletim maliyetlerinin düşük olması sebebiyle mali açıdan ucuz bir yöntemdir.
- ✓ Genellikle tek basamakta gerçekleşen bir işlemdir.
- ✓ Sentezlenen ürünler kullanılacak alana göre istenilen şekilde işlevsel hale getirilebilir ya da başka malzemelerle birlikte kullanılabilir.
- ✓ Elde edilen karbon malzemeler için çoğunlukla ileri bir saflaştırma işlemine ihtiyaç duyulmaz.

- ✓ Ölçeklendirmeye uygun bir yöntemdir, büyük çaplı sentez yapılmasına olanak verir ve sentez sırasında ilave soğutma sistemlerine ihtiyaç duyulmaz (Aydıncak, 2012)



Şekil 2.4. Hidrotermal karbonizasyonun şematik gösterimi

HTC işlemi sonucunda ele geçen karbonca zengin kok ürünü hidrokok (hydrochar) olarak adlandırılır (Şekil 2.4). Hidrokok gözenekli yapıda olup reaktivitesi yüksek, işlevselleştirilmiş/aromatik yapıda yüzeylere sahip bir malzemedir. Düşük maliyetli biyokütle dönüşüm ürünü olan bu madde karbon esaslı adsorbanlar, toprak ıslahı, su arıtma ve çevre iyileştirme gibi birçok çevresel uygulamalarda umut verici uygulamaları nedeniyle bilim camiasında son zamanlarda oldukça ilgi görmektedir (Xue vd., 2012).

2.7. Çevre Kirliliği Kontrolü

21. yy'da nüfusun hızla artması, teknoloji ve sanayideki gelişmeler, bulunduğumuz çevrede bazı sorunları beraberinde getirmektedir. Özellikle sanayi bölgelerinde, nüfusun yoğunluğunun artması ile birlikte hava, su, toprak kirliliği olarak adlandırılan çevre kirliliğine rastlanılmakta ve bu kirliliklerin sonlandırılması için yüksek maliyetli kompleks tesislere gerek duyulmaktadır. Bu sebeple, yaşanabilir bir çevre oluşturulması ve çevrenin kirletici faktörlerden arındırılması için yapılan çalışmalar önem arz etmektedir. Bu çalışmalar içinde en kayda değer olanları su kirliliğinin giderilmesi için yapılan çalışmalardır. Çünkü toprak ve havada yer alan kirleticilerin yıkanması sonucu su kaynaklarına ulaşması ve dünyada yer alan su

kaynaklarının yaklaşık %3'lük gibi küçük bir bölümünün kullanılabilir olması bu alanda uygulanan çalışmaların önemini daha da arttırmıştır ve araştırmacılar bu konuya yönelmiştir (Karadağ, 2008; Demirbaş, 2001).

Boyar maddeler öncelikle tekstil, kâğıt, boya, kimya, otomotiv ve baskı endüstrisi olmak üzere neredeyse tüm endüstri ürünlerinde geniş çapta kullanılmaktadır (Kayacan, 2007). Günümüzde su kirliliğine yol açan en önemli problemlerden biri insan sağlığına ve çevreye toksik etki bırakan organik ve inorganik maddeleri içinde bulunduran atık suların arıtılma yapılmadan veya istenen standarta getirilmeden alıcı ortama nakledilmesi sonucu su yaşamının zehirli bir hale dönüşmesi ve böylelikle kullanılabilir su kaynaklarının kullanılamaz duruma gelmesidir. Su kirliliğini ortaya çıkaran en önemli sebeplerden biri boyar maddeleri kapsayan tekstil endüstrisi atık sularıdır (Dinçyürek, 2006).

Atık sulardan boyar maddelerin giderimi amacıyla tasarlanan geleneksel arıtma metotları ekonomik olmadıklarından genellikle kullanılmamaktadır. Bu nedenle araştırmacılar az maliyetli, yüksek verimli, kolay ve kullanışlı olmasından dolayı boyar madde gideriminde adsorpsiyon proseslerini tercih etmişler ve bu proseslerde vazgeçilmez olan adsorban arayışlarında bulunmuşlardır (İleri, 1998; Demirbaş, 2012).

2.8. Boyar Maddeler ve Özellikleri

Uygun tepkime materyalleriyle ya da tek başına muamele edildikleri malzemeye renk kazandıran kimyasal bileşikler boyar maddeler olarak tanımlanabilmektedir. Boyar maddeler doğal ve sentetik boyar maddeler olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Günümüzde kullanılan pek çok boyar madde sentetik boyar madde türündedir. Genel itibarıyla boyalar kromofor grup ve fonksiyonel grup olmak üzere iki temel bileşenden meydana gelen küçük moleküllerdir. Boyaya renk veren grup kromofor grup; boyanın kumaşta sabitlenmesine yol açan grup fonksiyonel gruptur. Kromofor grupların boyar madde özelliğini tam anlamıyla elde edebilmesinde oksokrom adında ikinci bir seri grup moleküllerin bileşiğe bağlanmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Kromofora bağlanan oksokrom gruplar renk şiddeti ile renk derinliğini arttırabilmektedir. $-SO_3H$, $-CO_2H$ gibi asidik ve bazik karakterde çözünürlük kazandıran (çözündürücü) gruplar ayrıca bir boyar maddenin çözünebilmesini de sağladığından bu tür gruplara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tür gruplar başlıca tekstil

alanında kullanılmakta ve boyanın kumaşa tutunmasına yardımcı olmaktadır. Kullanılmakta olan pek çok boya tuz halinde olup, bu tarz boyalardan sodyum, kalsiyum, potasyum ve amonyum katyonları ile boya iyonundaki anyonun yapmış olduğu tuzlara asit boyalar; $^-\text{OOC-COO}^-$, $-\text{CH}_2\text{COO}^-$, SO_2 , Cl_4 gibi anyonları ile boya iyonu katyonunun oluşturmuş olduğu tuzlar bazik boyalar olarak adlandırılmaktadır (Ustabaş, 2016).

2.9. Boyar Maddelerin Kullanım Alanları

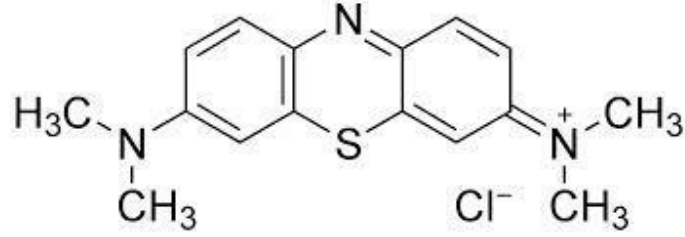
Ülkemizde ve dünya çapında boyar madde kullanımı ve kullanım alanları ile birlikte buna paralel olarak gereksinim gün geçtikçe artmaktadır. Pamuk, yün, ipek, vs. boyamada kullanılan sentetik boyar maddelerin %80'i tekstil endüstrisinde yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Sentetik boyar maddeler gıda, ilaç, plastik, deri, makine, otomotiv, cam, inşaat, porselen, sanayi, güzel sanatlar ile matbaacılık alanlarında da kullanılmaktadır.

2.10. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre ve İnsan Sağlığına Etkisi

Tehlikeli organik bileşiklerden çevre ortamında zararlı olarak kabul edilenler boyalardır. Yaklaşık olarak 10.000 farklı tür ticari olarak kullanılan boya ve pigmentlerin bulunduğu ve ayrıca dünyada her yıl 70.105 ton üretimi yapıldığı ifade edilmektedir. Boyar maddeler endüstride elde edilen ürünün renklendirilmesi amacıyla, kozmetik, tekstil, gıda, kâğıt, boya gibi pek çok endüstri alanında kullanılmaktadır. Ancak kullanılan bu boyar maddelerin bir bölümü atık suların bünyesine geçmektedir. Atık sularda bulunan boyar maddeler suya renk vererek suyun görünümünü bozmanın yanında ışık geçirgenliğini de azaltarak suda bulunan canlıların yaşam kaynağı olan çözünmüş oksijen miktarının azaltmakta ve canlıların ölümüne yol açmaktadır. Bunların yanında, boyalar, çeşitli balık ve mikrobiyolojik türlerde kanserojenik, mutajenik veya teratonejik etkiye neden olabilmektedir. Ayrıca boyar maddeler, insan sağlığında özellikle karaciğer, böbrek, üreme sistemi, beyin ve merkezi sinir sisteminde ciddi işlevsel bozukluklar meydana getirebilecek hasarlara neden olabilmektedir (Ustabaş, 2016).

2.11. Metilen Mavisi (MM)

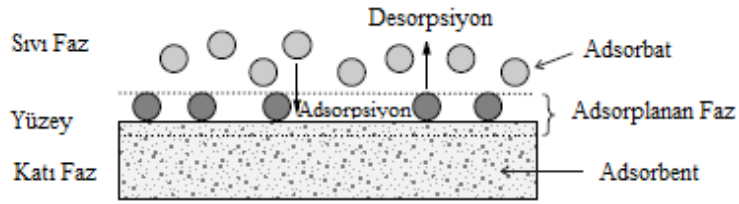
Katyonik (bazik) bir boyarmadde olan metilen mavisinin boyu 16 Å, eni 8,4 Å ve kalınlığı 4,7 Å olup, oldukça büyük bir moleküldür. Molekül formülü $C_{16}H_{18}N_3ClS$ olan metilen mavisinin molekül yapısı Şekil 2.5’de verilmiştir. 319,9 g/mol molekül ağırlığına sahip olan metilen mavisi 668 nm dalga boyunda maksimum absorbanans göstermektedir. Metilen mavisi suyu kuvvetle tutma özelliği olan koyu mavi renkte bir boyar maddedir (Abak, 2008).



Şekil 2.5. MM’nin kimyasal yapısı

2.12. Adsorpsiyon

Çeşitli moleküllerin temas halinde bulunduğu yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak yüzeye tutunmasına adsorpsiyon, bu işlemde kullanılan tutucu maddeye adsorban adı verilir. Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğu için, bir katı veya bir sıvının yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayı olarak ta tanımlanır (Choy vd., 1999; Yağız, 2016) (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Adsorpsiyonun temel kavramları (Güneş, 2016)

Adsorplanan kimyasal ile adsorplayan madde yüzeyi arasında yer alan çekim kuvvetlerine bağlı olarak fiziksel ve kimyasal gerçekleşen iki tür adsorpsiyon işlemi bulunmaktadır (Yağız, 2016).

2.13. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon prosesi genel olarak 2'ye ayrılır;

Fiziksel Adsorpsiyon: Katı yüzey ile adsorplanan maddenin molekülleri arasında olan fiziksel çekim kuvvetleri sonucunda meydana gelen adsorpsiyon işlemine fiziksel adsorpsiyon denilmektedir. Bu işlemde adsorplanan molekülleri adsorplayıcı yüzeye bağlayan kuvvetler zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Fiziksel adsorpsiyonda çekim kuvvetlerinin zayıf olmasından dolayı desorpsiyon işlemi daha kolay ve hızlı olarak gerçekleşmektedir. Fiziksel adsorpsiyon genel olarak düşük sıcaklıkta gözlenmekte ve buna bağlı olarak enerjisi düşük bir adsorpsiyon ile karakterizasyonu gerçekleşmektedir. Bu adsorpsiyon türü tersinirdir ve gerçekleşen proses çok hızlıdır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte fiziksel adsorpsiyonun genel olarak azaldığı görülmektedir (Karaman, 2010).

Kimyasal Adsorpsiyon: Bu adsorpsiyonda adsorplanan ve adsorplayan maddeler arasında kimyasal bağlanma olmaktadır. Bu adsorpsiyonda yer alan çekim kuvveti fiziksel adsorpsiyondaki çekim kuvvetinden daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyon işlemi tek tabakalı ve tersinmez olarak gerçekleşmektedir. Adsorplanan maddenin desorpsiyonu sırasında bir değişim geçirdiği gözlemlenmektedir. Adsorpsiyon işlemi esnasında açığa çıkan ısı kimyasal tepkime ısısı seviyesinde olup aktivasyon enerjisi 10-50 MJ/mol aralığındadır. Bu nedenlerden dolayı sıcaklığın yükselmesi ile birlikte kimyasal adsorpsiyon hızı artmaktadır (Savcı, 2010).

2.14. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyona etki eden başlıca faktörler aşağıda sıralanmıştır (Kayacan, 2007);

Adsorbanın yüzey alanı: Kimyasal tepkimelerde yüzey alanının büyüklüğünün tepkimeyi pozitif olarak arttırdığı ifade edilmektedir. Bu durumda adsorbanın yüzey alanının büyük olması, adsorbat ile daha fazla temas kurması anlamına gelmektedir. Bundan dolayı yüzey alanı büyüdükçe adsorpsiyon artmaktadır.

Adsorbanın gözenek büyüklüğü: Adsorbatı adsorban üzerine almak adsorpsiyon işleminin temelini oluşturmaktadır. Adsorbanın gözenek büyüklükleri

arttıkça adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunma ihtimali artar, diğer bir ifadeyle adsorpsiyon artmaktadır

Adsorbatın çözünürlüğü: Çözeltideki bir maddenin adsorpsiyon olayı o maddenin çözünürlüğü ile ters orantılı olmaktadır. Yani, çözücü-çözünen arasındaki bağ ne kadar kuvvetli ise adsorpsiyon da o derece düşük olmaktadır. Çünkü bu durumda çözeltiden adsorbatı ayırma işlemi zorlaşacaktır. Bu olay da adsorpsiyonun azalmasını ifade etmektedir

Adsorbatın iyon yükü: Yüklü moleküller nötral moleküllere göre daha az adsorpsiyon oranına sahiptirler. Aynı iyonlarla yüklü adsorbat yüzeyi ile adsorban yüzeyleri elektrostatik etkileşim nedeniyle birbirlerini iteceklerdir. Bu itme durumunda adsorbat adsorban üzerine bağlanamayacağından adsorpsiyon da zorlaşacaktır. Birden çok maddenin aynı çözeltiden adsorpsiyonunda ise iyon yükünün önemi azalmaktadır.

Çözeltinin pH değeri: Ortamın asitlik ya da bazlık durumuna göre parçaçık yüzeyi, fonksiyonel gruplar içermektedir. Adsorbat çözelti fazında, katı faz yüzeyindeki gruplar üzerinde tutulmaktadır. Maddenin nötr olduğu pH değerlerinde hidrojen ve hidroksit iyonlarının adsorplanma yeteneklerinin güçlü olmasından dolayı genellikle adsorpsiyon hızı artmaktadır. Hidrojen ve hidroksit iyonları bir ortamda fazla miktarda bulunuyorsa, bu iyonlar adsorbat iyonları ile yüzeye bağlanma rekabetine girmiş olacaklar, bu durumda da yüzeyin adsorbat molekülleri ile daha az kaplanma riski ortaya çıkacaktır. Sonuç olarak adsorpsiyon nötr duruma kıyasla daha az meydana gelecektir

Sıcaklık: Adsorpsiyon esnasında genellikle ortama ısı aktarıldığından dolayı süreç ekzotermiktir. Bu nedenle genellikle adsorpsiyon derecesi sıcaklık azaldıkça artış göstermektedir. Ancak endotermik reaksiyonlarda sıcaklık artışı ile adsorpsiyon artmaktadır.

Temas Süresi: Adsorpsiyon hızında itici güç olarak yer alan adsorbat maddenin yüksek konsantrasyonda olması ve adsorban maddedeki gözeneklerin sayıca fazla oluşu başlangıçta adsorpsiyon işleminin çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır. Adsorpsiyon olayında ilerleyen zamanlarda adsorban üzerinde adsorbat moleküllerinin birikmesi sonucunda adsorbana itici bir kuvvet uygulanır ve daha fazla adsorbat moleküllerinin tutunması daha uzun bir zaman

diliminde gerçekleşmektedir. Bu duruma göre adsorpsiyon hızının denge noktasına yaklaştıkça azaldığı ve belli bir noktada desorpsiyon hızı ile adsorpsiyon hızının eşit olduğu sonucuna varılmaktadır. Anlaşıldığı üzere bu olay sistemin dengede olduğunu ve adsorpsiyonun zaman ile değişiklik göstermeyeceğini belirtmektedir (Shah ve Mistry, 2013; Yıldırım, 2016)

2.15. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler

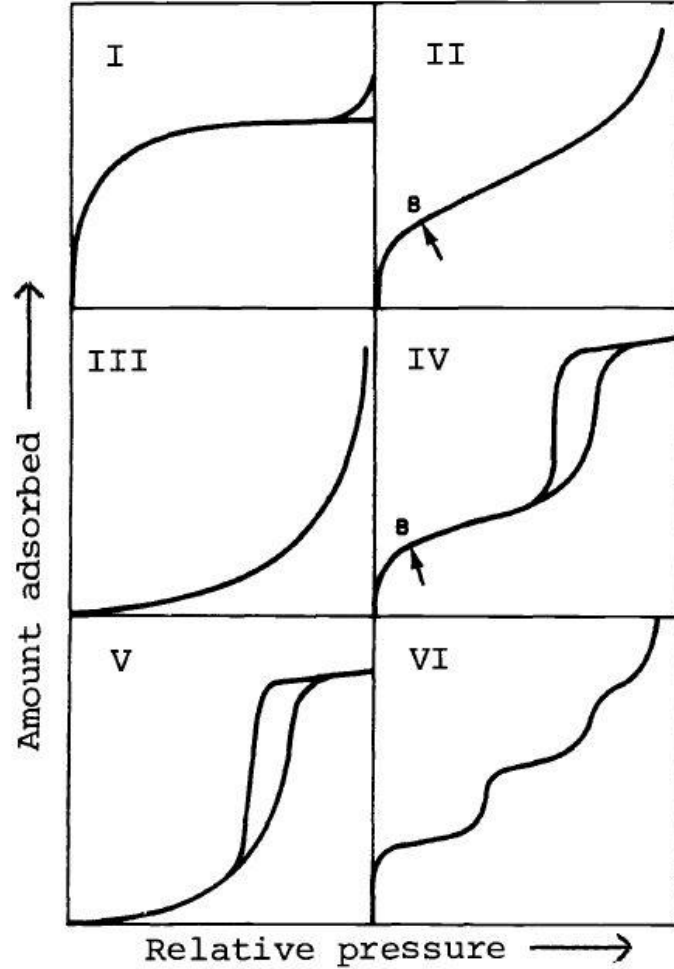
İçme suyu ve atık su arıtımında katı-sıvı adsorpsiyonunun önemi büyüktür. Saflaştırma oranının yüksek olması sebebiyle adsorpsiyon prosesi genellikle arıtmanın en son aşamasında yer almaktadır (Dinçyürek, 2006). Bu aşamada adsorpsiyon prosesi aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır (Şahan, 2007):

1. İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
2. İnsektisit, bakterisit ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
3. Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
4. Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
5. Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
6. Nitro ve kloro bileşikler gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
7. TOK (toplam organik karbon) ve klor ihtiyacının azaltılması,
8. Deklorinasyon (klor giderme)

2.16. Adsorpsiyon İzotermi

Yüzey alanı ve gözenek yapısının belirlenmesi söz konusu olduğunda öncelikle adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi değerlendirilmesi gereklidir. İzoterm, sabit sıcaklıkta katı yüzeyine adsorplanan/desorplanan gaz miktarının ölçüsüdür ve gaz basıncının fonksiyonudur. Bağıl basınca karşı ölçülen adsorplanan/desorplanan gaz hacmi değerleri grafiğe geçirildiğinde adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi elde edilir. Bu ölçümler genellikle sıvı azotun kaynama sıcaklığında (-195,8 °C, 77,35 K) gerçekleştirilir. Adsorpsiyon izotermi, adsorplanan madde ve adsorplayıcı katının

yapısı ile gaz yüzey arasındaki moleküler etkileşimlere bağlı olarak farklı şekillerde elde edilebilir. IUPAC gaz-katı dengesi için 6 tip adsorpsiyon izotermi tanımlanmıştır ve bu izotermier Şekil 2.7’de verilmiştir (Sevimli, 2017; Sing, 1982).



Şekil 2.7. IUPAC’ın gaz adsorpsiyon izoterm sınıflandırması

İzotermierdeki B noktası tek tabakalı adsorpsiyonun tamamlanıp çok tabakalı adsorpsiyonun başlangıcını temsil etmektedir. Tip I izotermi ağırlıklı olarak mikrogözenekli yapıdaki adsorbanlarda görülür. Tek tabakalı bir adsorpsiyon olduğunu gösterir. Tip I izotermier Langmuir izoterm modeli ile açıklanabilir. Tip II izotermi çoğunlukla gözeneksiz ve makro gözenekli adsorbanlarda çok tabakalı adsorpsiyonu göstermektedir. Tip III’de genellikle gözeneksiz veya makro gözenekli yapılar rastlanır. Bu tip izotermier zayıf adsorban-adsorplanan etkileşimini gösterir. Tip IV izotermierinde giderek artan eğim mezo gözeneklerin varlığından kaynaklanmaktadır. Kılcal yoğunlaşma ve yüksek bağıl basınçlarda sınırlı adsorpsiyon gözlenmektedir. Tip V izotermierinde bağıl basınç ekseninde gözlenen

dışbükeylik, zayıf adsorban/adsorplanan ilişkisini göstermektedir. Tip VI izotermde kuramsal bir izoterm olarak literatürde yerini alan ikinci bir adsorpsiyon tabakası oluşmadan önce tam bir mono moleküler tabakanın oluştuğu varsayımına dayanır. Tam homojen gözeneksiz katı yüzeylerinde gözlenir (Sevimli, 2017).

Langmuir İzotermi: Sıvı çözeltilerdeki kirletici maddelerin adsorpsiyon işleminde en yaygın olarak kullanılan izoterm Langmuir izotermdir. Bu izoterm adsorban yüzeyinde yer alan homojen bölgelere kirleticinin tek tabakalı adsorpsiyonu için geçerlidir. Langmuir izoterminin türetme işleminde aşağıdaki varsayımlar yapılmaktadır (Güneş, 2016):

1. Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma kullanımıyla gerçekleşmektedir.
2. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan maddenin tüm yüzeyinde eşit aktivite mevcuttur.
3. Adsorplanmış moleküller arasında herhangi bir etkileşme bulunmamaktadır.
4. Adsorplanan gaz tabakası katı üzerinde en fazla mono moleküler bir tabaka kalınlığındadır.
5. Adsorpsiyon başlangıcında yüzeye çarpan bütün moleküller yüzeyde tutunabilir. Ancak adsorpsiyonun ilerlemesiyle birlikte sadece yüzeyin örtülmemiş olan tarafına çarpan moleküller adsorbe edilir.
6. Yüzeydeki her nokta ayrı özelliğe sahiptir
7. Desorpsiyon hızı sadece adsorplanmış olan madde miktarına bağlı olarak değişmektedir

Bu kabullere dayanarak Langmuir aşağıda gösterilen eşitliği bulmuştur:

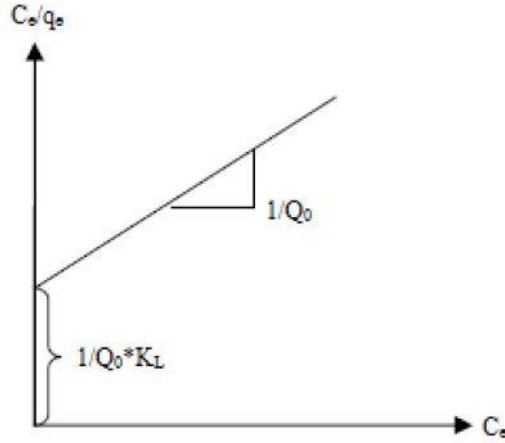
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_l * Q_0} + \frac{C_e}{Q_0}$$

C_e : Adsorpsiyon sonunda çözeltide bulunan maddenin derişimi (mg/L)

q_e : Adsorbanın birim miktarı üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Q_0 : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

K_l : Langmuir sabiti (L/mol veya L/mg)



Şekil 2.8. Langmuir izoterminin grafiksel gösterimi (Güneş, 2016)

Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilere göre C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği çizilerek grafiğin eğiminden $1/Q_0$ ve kesim noktasından $1/Q_0 * K_L$ belirlenebilir (Şekil 2.8).

Freundlich İzotermi: Adsorpsiyon prosesini açıklayan ilk denklem Freundlich izotermdir. Bu izoterm ampirik bir denklem olup, heterojen bir sistemin özelliklerini belirtmek amacıyla kullanılmaktadır. Freundlich izotermi'ne göre işgal edilen bölgelerde artış olması ile birlikte adsorpsiyon entalpisi logaritmik olarak azalmaktadır. Heterojen yüzeylerde Freundlich izoterminin kullanımı önerilmiştir. Freundlich izotermi aşağıdaki eşitliğe göre tanımlanmaktadır (Güneş, 2016).

$$q_e = K_f * C_e^{1/n}$$

q_e : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

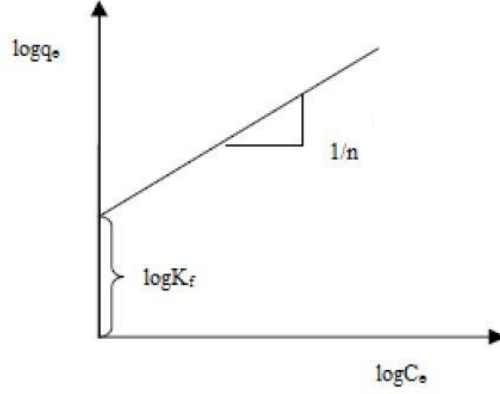
K_f : Deneysel yolla belirlenen adsorpsiyonun kapasitesini belirten sabit

n : Adsorpsiyon şiddetini ifade eden sabit (Freundlich izoterm sabiti)

C_e : Denge halinde bulunan çözeltildeki adsorbat konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)

Freundlich denkleminde eşitliğin her iki tarafının logaritması alındığı takdirde aşağıdaki denklem elde edilmektedir:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} * \log C_e$$



Şekil 2.9. Freundlich izoterminin grafiksel görünümü (Güneş, 2016)

Bu eşitlikten $\log q_e$ değerlerine karşılık $\log C_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde Freundlich sabitlerinden K_f ve n değerleri bulunmaktadır (Şekil 2.9). Çizilen grafiğin eğimi yardımıyla da $1/n$ değeri ve kesim noktası kullanılarak K_f değeri belirlenebilmektedir. $1/n$ değeri 0 ile 1 arasında bir değere sahip ise bu adsorpsiyonun elverişli durumda olduğunu ifade etmektedir. Eğer $n=1$ olursa doğrusal adsorpsiyona, $n<1$ ise kimyasal adsorpsiyona ve $n>1$ ise fiziksel adsorpsiyona uygun bulunmaktadır (Güneş, 2016).

2.17. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetik parametreleri adsorpsiyon hızını tespit etmede, adsorpsiyon aşamasının tasarım ve modellenmesinde kayda değer bilgiler sağlamaktadır (Güneş, 2016). Adsorban üzerinde yer alan adsorpsiyon mekanizmasının tanımlanmasında çeşitli modeller kullanılmaktadır. Aşağıda sıkça kullanılan iki kinetik model açıklanmıştır.

Yalancı 1. Dereceden kinetik model (Lagergren eşitliği): Adsorpsiyon hız sabitlerinin değeri yalancı birinci dereceden kinetik model denkleminin kullanımıyla bulunabilmektedir. Bu eşitlik aşağıda belirtilmektedir.

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

Denklemden $t=0$ 'dan $t=t$ 'ye ve $q_t=0$ 'dan $q_t=q_t$ sınır şartlarında lineer durumlar dikkate alındığında integral alınır ve gerekli düzenlemeler yapılırsa aşağıdaki denklem elde edilmektedir.

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

q_e : dengede durumunda adsorbanın birim miktarı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : herhangi bir t zamanında adsorbanın birim miktarı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_1 : yalancı birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (dk⁻¹)

Bu eşitliğe bakılarak $\log(q_e - q_t)$ değerleri t değerlerine karşı grafiğe geçirildiği takdirde oluşan lineer doğrunun eğiminden k_1 değeri elde edilmektedir (Güneş, 2016).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 * t})$$

Yalancı 2. Dereceden kinetik model: Adsorpsiyon işleminde kinetik verilerin analizinde uygulanan bir diğer yöntem ise yalancı 2. dereceden kinetik model yöntemidir.

Bu yöntem aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 * (q_e - q_t)^2$$

Bu eşitlikte sınır değerler kullanılıp integral alındığı takdirde aşağıdaki denklem elde edilmektedir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 * t$$

Elde edilen denklem ters çevrilir, gerekli düzenlemeler yapılırsa da yalancı 2. dereceden lineerleştirilmiş olan denklem oluşmaktadır.

$$\frac{t}{(q_t)} = \frac{1}{k_2 * q_e} + \frac{1}{q_e} * t$$

q_e : dengede durumunda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : herhangi bir t zamanında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_2 : yalancı 2. mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (gmg/dk)

Adsorpsiyon hızı (h) denklemde $k_2 q_e^2$ değeri ile ifade edilmektedir. Elde edilen eşitlikten yararlanarak (t/q_t) -t grafiği çizilirse buradan k_2 hesaplanabilmektedir (Güneş, 2016).

2.18. Adsorpsiyon Mekanizması

Çoğu adsorbat, çözeltili kütlesinden katı faz içerisine partikül içi difüzyon/taşıyım süreci ile taşınmaktadır. Bu süreç, özellikle hızlı karıştırılan kesikli reaktörlerde çoğu adsorpsiyon işlemleri için hız sınırlayıcı bir basamaktır. Bu nedenle adsorpsiyon işlemi, *partikül içi difüzyon modeli* uygulanarak izlenebilir ve hız kontrol basamakları belirlenebilir (Güneş, 2016).

Partikül içi difüzyon modeli;

$$q_t = k_p * t^{1/2} + c$$

$t^{1/2}$ = Yarı zaman ($dk^{1/2}$)

C= Sınır tabaka kalınlığı

Yukarıdaki denkleme göre $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t değerleri grafiğe geçirilirse eğimden k_p ve kesim noktasından C değerleri belirlenebilir.

Bu eşitliğe göre, q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı grafiğinde çoklu korelasyon gözlenebilir. İlk keskin bölüm, film difüzyonunu veya anlık adsorpsiyon bölümünü gösterir. İkinci bölüm, parçacık içi difüzyonun hız kontrol derecesi olduğunu gösterir buda daha ileri bir adsorpsiyon bölümüdür. Üçüncü bölüm ise final denge bölümüdür. Bu bölümde parçacık içi difüzyon, çözeltide çok az kalan madde derişiminden dolayı yavaşlamaya başlamaktadır. C değeri arttıkça kütle transferine karşı direnç de artmaktadır (Güneş, 2016).

2.19. Aktif Karbon

Karbon içerikli maddelerden aktif karbon eldesi yapılabilmektedir. Aktif karbonun bileşiminde %87-97 oranlarında karbon ve diğer kısmında oksijen, hidrojen, azot ve kükürt bulunmaktadır. Bunlara ek olarak aktif karbon bileşimi kullanılmış olan ham madde ile üretim aşamasında ilave edilen diğer kimyasalların içeriğine göre çeşitli elementleri yapısında bulundurmaktadır. Aktif karbon, büyük kristal yapılı ve geniş iç gözenek yapılı olduğundan iç yüzey alanına sahip olmaktadır. Çözeltide bulunan iyon ve moleküller gözenekler aracılığıyla iç yüzeylere ilerleyebilmektedir (Güneş, 2016).

Aktif karbon, gazlarda saflaştırma ve arıtma işlemlerinde, su ve atık suların arıtılmasında, gıda sanayisindeki saflaştırma süreçlerinde, metal sanayisinde karbon ilavesinde, silah sanayisinde patlayıcı ve elektronik sistemlerinin susturulması amacıyla kullanılan bomba yapımında, savunma sanayisinde koruyucu giysi üretiminde, ayrıca sağlık sektörü gibi pek çok sektörde geniş çaplı kullanım alanına sahiptir. Aktif karbon; tat, koku, renk giderici olduğundan organik ve organik olmayan kirliliklerin giderilmesinde kullanılan önemli bir adsorban maddedir (Güneş, 2016).

IUPAC, adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre 3'e ayırmıştır (Sevimli, 2017). Bunlar;

- ✓ Makro Gözenekler ($r > 50\text{nm}$)
- ✓ Mezo Gözenekler ($2 < r < 50\text{nm}$)
- ✓ Mikro Gözenekler ($r < 2\text{nm}$)

2.20. Aktif Karbonun Adsorpsiyon Özelliği

Aktif karbondaki adsorpsiyon özelliklerini açıklamada 2 temel amaç bulunmaktadır. Spesifik uygulamalarda uygunluğun belirlenmesi ilk amaç olmakla birlikte, gözenek büyüklüğü dağılımının ve etkin yüzey alanının tespit edilmesi ikinci amaçtır.

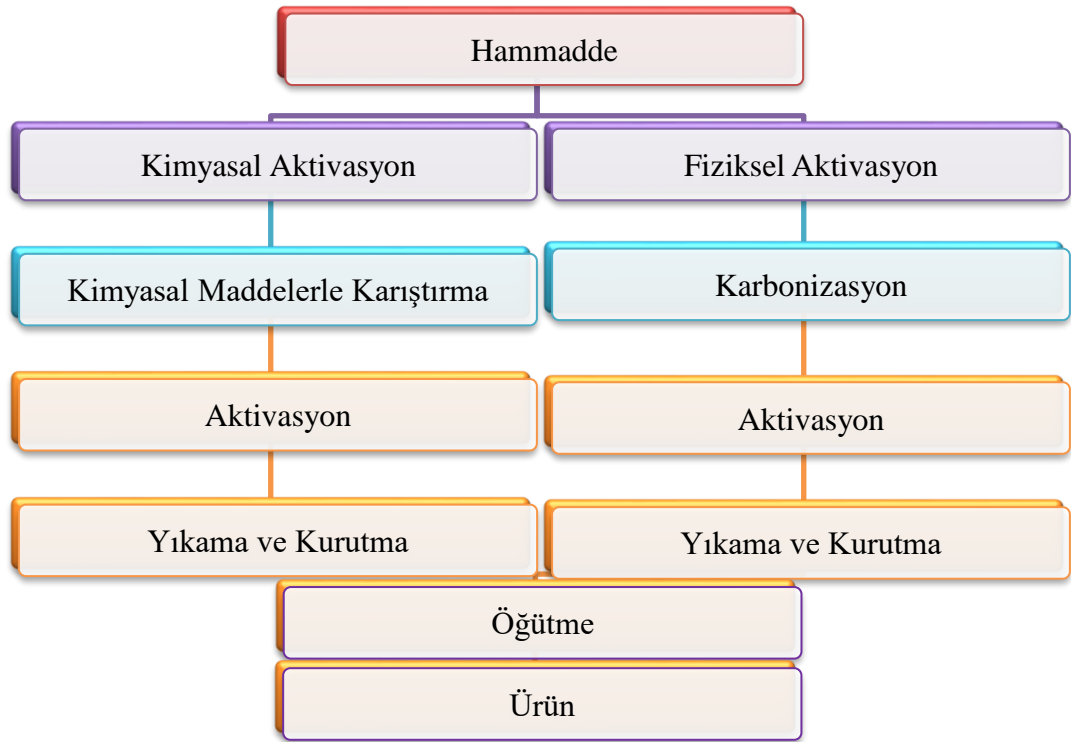
Aktif karbonun farklı amaçlar için kullanımında uygulanan yöntemler;

1. Melastan renk giderilmesi işlemi, glikoz ve şeker endüstrisinde direkt uygulanan bir test yöntemidir.
2. Büyük moleküllerin adsorpsiyon işlemine uygulanan ve medikal alanda kullanılmasının uygun olup olmadığını belirten bir test metodu metilen mavisi adsorpsiyonudur.
3. İyot adsorpsiyonu, aktif karbondaki BET yüzey alanı ölçmede kullanılan bir test yöntemidir.
4. Fenol adsorpsiyonu yöntemi, içme sularında aktif karbonun kullanılıp kullanılmayacağını gösteren bir test metodudur.
5. Karbontetraklorür ile bütan adsorpsiyonu, çözücülerin geri kazanımında, gaz fazdan koku giderme işlemlerinde uygulanan bir test metodudur.

6. Kelvin Denklemi, T-Metodu, Potansiyel Teori ve BET Denklemi yöntemleri gözenek büyüklüğü ile etkili yüzey alanının yapısının doğru anlaşılmasında kullanılan metotlardır (Güneş, 2016; Çicek, 1998).

2.21. Aktif Karbonun Üretimi

Aktif karbonun üretim aşamasında iki metot bulunmaktadır. Bu metotlar, kimyasal aktivasyon ile fiziksel aktivasyon yöntemleridir. Aktif karbonun üretim aşamaları Şekil 2.10'da verilmektedir (Güneş, 2016; Aygün, 2002).



Şekil 2.10. Aktif karbonun üretim şeması (Gupta ve Suhas, 2009; Güneş, 2016)

Aktif karbonun üretim aşamaları genel olarak üç evreden meydana gelmektedir. Bunlar;

1. Dehidrasyon işlemi olarak tanımlanan, bünyede yer alan suyun uzaklaştırılması aşaması

2. Karbonizasyon işlemi olarak adlandırılan organik maddelerin elementel karbona dönüşümü ve karbon olmayan partiküllerin ortamdan uzaklaştırılma aşaması
3. Aktivasyon işlemi olarak tanımlanan katranın yanması ve gözenek genişlemesi aşamasıdır

2.22. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin karbonizasyonu ve kömürleşmiş malzemenin aktivasyonu olmak üzere iki kademedен oluşmaktadır. Karbonizasyon esnasında oksijen ve hidrojen gibi elementlerin hammaddeden uzaklaştırılmasıyla gözenekli yapıya sahip karbon iskeleti üretilmektedir. Aktivasyon sırasında, kömürleşmiş malzemenin havasız bir ortamda işlem görmesi sonucunda karbonun yanmasıyla ortaya çıkan uçucu maddelerin oksijenle birleşerek ortamdan uzaklaşmasıyla gözenek hacmi ve yüzey alanının büyük oranda artması sağlanmaktadır. Karbonizasyon işlemi inert atmosfer kullanılarak genellikle 600-650 °C'de gerçekleştirilmektedir. Karbonizasyon işlemi her ne kadar pratik uygulamalar için tek başına yeterli olmasa da porozitede artışa sebep olmaktadır. Bu nedenle karbonun gözenek yapısı ve özellikleri büyük ölçüde hammaddeye bağlı olmaktadır. Karbonun 850-950 °C arasında kızgın buhar, CO₂ veya ikisinin karışımı bir ortamda gaz haline geçmesiyle gözenekli yapının gelişimine yardımcı olmaktadır. Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktive edici maddeler genellikle su buharı, CO₂ veya yanma gazı ürünleri olmakla beraber klor, kükürt buharları, SO₂, amonyak ve diğer bazı gazlar da nadiren de olsa aktivasyon amacıyla kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalarda su buharı ve karbondioksit en çok karşılaşılan fiziksel aktive edici maddelerdir (Güneş, 2016; Orbak, 2002).

2.23. Kimyasal Aktivasyon

Başlangıç maddesi ile kimyasal maddenin 500-900 °C sıcaklık aralığında tepkimeye girmesiyle gerçekleşen işlem kimyasal aktivasyon işlemidir. Kimyasal aktivasyon işlemi tek aşamada meydana gelmektedir. Kimyasal aktivasyonun avantajları arasında; daha basit bir yöntem olma, daha yüksek verimli ürünlerin elde edilmesi, daha gelişmiş gözenek yapısına sahip olunması, daha düşük sıcaklıklara ihtiyaç duyulması ve kullanılan kimyasalların çoğunun geri kazanımının olabilmesi yer

almaktadır. Kimyasal aktivasyon sürecinde NaCl, ZnCl₂, K₂CO₃, Na₂CO₃, KOH, Al₂O₃, NaOH, NH₄Cl, H₂SO₄, H₃PO₄ gibi farklı kimyasal maddelerden yararlanılabilmektedir. Kimyasal aktivasyonun ilk basamağında kullanılacak hammaddenin belli bir bölümü ile kullanılacak kimyasal madde veya kimyasalların derişik çözeltilerinin belli oranda karıştırılması yer almaktadır. Bir sonraki basamakta da kimyasalla modifiye edilmiş olan hammadde, inert bir ortamda belirli sıcaklıklarda aktifleştirilmekte ve kullanılan kimyasalların son üründen arındırılması amacıyla yıkanmaktadır (Güneş, 2016).

2.24. Ayçiçeği

Dünya’da ve ülkemizde en önemli yağ bitkilerinden olan ayçiçeği, ülkemizde genellikle yağ üretimi için yetiştirilmektedir. Ayçiçeği üretimi son yıllarda 23 milyon ton civarında gerçekleşmekle birlikte, ülkemiz ayçiçeği üretiminde ve ekiminde ilk on ülke arasında bulunmaktadır. 2016 yılı TÜİK verilerine göre ülkemizde 7.201.081 dekar alana ekili olan Ayçiçeği’nden 1.670.716 ton üretilmiştir (TÜİK, 2017). Ayçiçeğinin %40 yağ içerdiği dikkate alındığında yıllık küspe miktarının yaklaşık 1 milyon ton olduğu görülmektedir. Yağlık ayçiçeği üretimi ülkemizde genellikle Trakya-Marmara bölgesinde yoğunlaşıyorken çerezlik üretim İç ve Doğu Anadolu Bölgesinde, az miktarda da diğer bölgelerde yapılmaktadır (Şekil 2.11) (Özyurt, 2006).



Şekil 2.11. Ayçiçeği (Anonim, 2016)

2.25. Literatürde HTC Yöntemiyle Adsorpsiyon Uygulamaları

Hedeflenen yüksek lisans tez konusuna benzer şekilde literatürde biyokütleden hidrokok eldesi ve elde edilen hidrokoktan çeşitli yöntemlerle aktif karbon üretimi ve karakterizasyonuna uygun bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

Azharul Islam ve arkadaşları palmiye tohumu kullanarak 200 °C’de 5 saat HTC işlemi sonucunda elde edilen palmiye tohumu hidrokok’unu inert atmosferde 600 °C’de 1 saat tutarak aktif karbon elde etmişlerdir. Aktif karbon eldesinde palmiye tohumu hidrokoku 1:1, 1:2, 1:3 oranında NaOH ile karıştırarak modifiye edilmiş adsorban eldesi sağlanmıştır. 1:3 oranında NaOH ile karıştırılarak elde edilen aktif karbonun diğerlerine oranla daha iyi adsorban özelliklerine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca çalışmada elde edilen aktif karbonun karakterizasyonu yapıp, adsorpsiyona sıcaklık ve pH etkileri incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonun çevre kirliliği ile mücadelede kullanım potansiyeli olduğu belirlenmiştir (Islam vd., 2015a).

Azharul Islam ve arkadaşları bir diğer çalışmalarında fabrika atığı çayı kullanarak 200 °C’de 5 saat HTC işlemi sonucunda elde edilen çay hidrokok’unu 800 °C’de 1 saat tutarak aktif karbon elde etmişlerdir. Çay hidrokoku’nun 1:1, 1:2, 1:3 oranında NaOH ile karıştırılarak yüksek sıcaklık işlemine tabi tutulmasıyla elde edilen aktif karbonlar metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Çalışmada ayrıca adsorpsiyona pH etkisi incelenmiştir (Islam vd., 2015b).

Pari ve arkadaşları Cassava ve Tapioca unu ile HTC çalışmalarını 250 °C’de 8 saat süreyle gerçekleştirmişlerdir. XRD ve SEM analiz sonuçlarına göre Tapioca ununun Cassava ununa göre daha uygun olduğu belirlenerek KOH çözeltilisiyle aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen hidrokok KOH çözeltilisiyle 3:1 oranında karıştırılmış, 800 °C’de 1 saat inert atmosferde tutularak aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir (Pari vd., 2014).

Hidrotermal karbonizasyon işleminden elde edilen hidrokokun H₂O₂ ile modifiye edilerek adsorban olarak kullanımına ilişkin bir çalışma Xue ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Xue ve arkadaşları bu çalışmalarında fıstık kabuğu kullanarak 300 °C’de 5 saat HTC işlemi sonucunda elde edilen fıstık kabuğu hidrokok’unu oda sıcaklığında 2 saat %10’luk H₂O₂ ile (%15 biyokütle:H₂O₂ oranında) karıştırmışlar ve elde edilen modifiye hidrokok’un karakterizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen adsorban ağır metal olarak Pb⁺², Cu⁺², Cd⁺² ve Ni⁺² gideriminde kullanılmıştır (Xue vd., 2012).

Hidrokokun H₂O₂ ile modifiye edilerek adsorban olarak kullanımına ilişkin diğerk bir çalışmada Zuo ve arkadaşları Asya ve Afrika'da yetişen bir bitki türü olan taze *Cymbopogon schoenanthus* (deve otu) kullanarak 200 °C'de 3 saat HTC işleml sonucunda elde edilen hidrokok'u oda sıcaklığında 2 saat %10, %20 ve %30'luk H₂O₂ ile (%12 biyokütle:H₂O₂ oranında) karıştırarak ve H₂O₂ derişiminin adsorban verimine etkisini incelemişlerdir. Ayrıca elde edilen hidrokok'un karakterizasyonu yapılmış ve adsorban olarak Cu⁺² gideriminde kullanılmıştır (Zuo vd., 2016).

Ülkemizde hidrotermal karbonizasyon konusunda rapor edilen bazı lisansüstü tez çalışmaları da mevcuttur. HTC uygulamalarına ilişkin ülkemizdeki mevcut durumunu göstermek açısından ilgili çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

Ege Üniversitesinden Buse Atila yüksek lisans tez çalışmasında bir gıda endüstrisi atığı olan portakal küspesinden HTC yöntemiyle toprak iyileştirici olarak kullanma amacıyla "biyokömür" üretimini incelemiştir. Bu amaçla, farklı sıcaklıklar (175, 190, 225 ve 260 °C) ve sürelerde (30, 60, 90 ve 120 dakika) portakal küspesinin hidrotermal karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, HTC prosesi sonunda yüksek karbon içerikli katı ürün ("biyokömür" / hidrokömür), sıvı ürün (sulu çözelti) ve az miktarlarda gaz ürün elde edildiğı ve elde edilen hidrokömürlerin ağır metal analizleri göz önüne alındığında toprak iyileştirici olarak kullanımlarının uygun olduğı ifade edilmiştir (Atila, 2015).

Arzu Kabadayı, hidrotermal koşullarda cibrenin, portakal posasının ve tavuk gübresinin karbonizasyonu ve karbonizasyon işleminde ayrılan atık suyun tekrar kullanımının etkisini incelemiştir. Kabadayı bu amaçla HTC işlemini 225 °C'de ve atık sıvıyla üç döngü sağılayarak gerçekleştirmiştir. Çalışma sonucunda hidrokömür kütle verimlerinin ilk döngülerde diğerk döngülere göre daha fazla arttığı gösterilmiştir. Atık suyun tekrar kullanımı enerji verimlerinde; cibre için %75'den %87 'e, portakal posası için %69'dan %78'e, tavuk gübresi için %68'den %77'ye artış sağılamış olup, linyite göre daha kaliteli bir ürün elde edildiğı belirtilmiştir (Kabadayı, 2016).

HTC konusunda yapılan yüksek lisans tez çalışmalarından bir diğerk de Ezgi ağlar'a aittir. ağlar bu çalışmasında HTC işleml ile ılıman koşullarda glikoz bazlı adsorbanlar elde etmiştir. Yüzeyde oksijenli grupların miktarını arttırmak amacıyla sentezlenen adsorbanlar fonksiyonlaştırma işlemline tabii tutulmuş ve elde edilen adsorbanların çeşitli tuzlar (KCl, NaHCO₃) ve yardımcı maddeler kullanılarak adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Kullanılan bu yardımcı maddelerin çözeltinin

pH'ını oldukça etkilediği ve boya molekülleri ile adsorban arasında elektrostatik etkileşimlerin artmasını sağladığı bildirilmiştir. Elde edilen biyokömürlerin yüzeyi farklı asitler, bazlar ve nötral tuzlarla fonksiyonlaştırılmış ve Boehm titrasyonu ile yüzeydeki fonksiyonel grupların miktarı belirlenmiştir. Fonksiyonlaştırma işlemi sonucu yüzeyde oksijenli grup sayısının arttığı, buna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı belirlenmiştir. Elde edilen adsorbanlar FTIR, XPS, XRD, elementel analiz, raman spektroskopisi, CP-MAS, ¹³C-NMR, termal analiz, SEM, TEM ve BET analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir (Çağlar, 2016).

Biyokütleden aktif karbon üretimine dair bir derleme çalışmasını Yong Zhou ve arkadaşları yapmıştır. Bu çalışmada tarımsal atıklar kullanılarak sulu çözüldüden organik kirleticilerin adsorpsiyonunu inceleyen makaleler değerlendirilmiştir. Çeşitli tarımsal atıkların modifiyesiyle elde edilen aktif karbonun organik kirleticiler için adsorpsiyon kapasitesi ve desorpsiyon yaklaşımları araştırılmış ve aktif karbon hazırlama koşullarının ve adsorpsiyon proses değişkenlerinin tepki yüzeyi metodolojisi kullanılarak optimizasyonu da özetlenmiştir. Organik kirleticilerin adsorpsiyon mekanizmaları kısaca tartışılmış ve bu makalede organik kirleticilerin atık sudan uzaklaştırılmasında tarımsal atıkların potansiyel bir adsorban olarak kullanılabileceği vurgulanmıştır (Yong vd., 2015).

Ülkemizde biyokütleden aktif karbon üretimine dair rapor edilen bazı lisansüstü tez çalışmaları da mevcuttur. Örneğin Recep Tayip Erdoğan Üniversitesi'nden Kadir Sevimli, yüksek lisans tezinde kolay, ucuz ve bol miktarda elde edilebilir Rize yöresi atık çay bitkisi çalısından aktif karbon üretimi gerçekleştirmiştir. Çay çalısından aktif karbon sentezinde, potasyum hidroksit (KOH) kimyasal reaktifi ile kimyasal aktivasyon yöntemi kullanmıştır. Aktif karbonların sentezi tanecik boyutu, atık çay çalısı/kimyasal reaktif (KOH) oranı, aktivasyon süresi, aktivasyon sıcaklığı, gibi parametrelere bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen bu aktif karbonların yapısal ve yüzey özellikleri; BET yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı, elementel analiz, FTIR, SEM, TG, DTG ve DTA analiz metotları kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen aktif karbonlar için en ideal verilere tanecik boyutu 75 µm, 500 °C'de 3 saat karbonizasyon süresi ve 1/2 etkileştirme oranında (çay çalısı/kimyasal reaktif oranı) ulaşılmıştır.

Bir diğer çalışmayı Erdal Ustabaş yüksek lisans tezinde demlenmiş çaydan elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı, başlangıç maddesi olarak 658,3718 m²/g bulmuştur. Yapılan deneylerde çay bitkisinden fabrikada işlenerek elimize ulaşan

kuru çayın demlenmiş ve demlenmemiş hali üzerinden farklı derişim, çözelti ve degaz koşulları altında hesaplanan en büyük yüzey alanlı aktif karbon üzerinde, metilen mavisinin yine farklı derişim sıcaklık ve aktif karbon kütesine bağı olarak değışen adsorplama miktarları incelenmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon verimine etki eden pH, sıcaklık ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi de araştırılmıştır. Sonuç olarak elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich gibi çeşitli izotermelere uygunluğu değılendirilmiştir.

Son olarak Sakarya Üniversitesi'nden Sinem Güneş, yüksek lisans tezinde, aktif karbonu meyve suyu endüstrisi atığı olan portakal (*Citrus sinensis L.*) küspesinden çinko klorür ($ZnCl_2$) ile kimyasal aktivasyon sonucu üretmiştir. Çalışmada portakal küspesi çinko klorür ile 3:1 oranında karıştırmıştır. Çinko klorür emdirilen örneğin aktivasyonu 500 °C'de, 5 °C/dk ısıtma hızında, 200-300 cm³/dk azot gazı akışı altında gerçekleştirmiş ve son sıcaklıkta 2 saat tutulmuştur. Elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı ve mikrogözenek hacmi sırasıyla 1779,48 m²/g ve 1383,20 m²/g'dır. Aktivasyon işlemi sonrası karbon içeriğı artarken, hidrojen ve oksijen içeriğı azalmıştır. Üretilen aktif karbon, sulu çözeltiden Orange 13 (pigment) gideriminde kullanılmıştır. Adsorban miktarının, çözelti pH'ının, sıcaklığın, başlangıç boyar madde konsantrasyonunun ve temas süresinin adsorpsiyon süreci üzerine etkisi incelenmiştir. Çeşitli denge izoterm modellerinin (Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich) ve kinetik modellerinin (yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, partikül içi difüzyon) adsorpsiyon sürecine uygunluğu araştırılmıştır. Denge izotermi, en iyi Langmuir denge izoterm eşitliğı tarafından tanımlanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi 25, 35 ve 45 °C'de sırasıyla 147, 222 ve 263 mg/g olarak rapor edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin, en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğı görülmüştür ve adsorpsiyon hızının partikül içi difüzyon ile birlikte film difüzyonu tarafından kontrol edildiğı belirlenmiştir. Termodinamik parametreler (ΔH° , ΔS° , ΔG°) hesaplanmıştır. Pozitif entalpi değıeri (ΔH°) adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu, negatif Gibbs serbest enerji değıeri (ΔG°) adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini ve negatif entropi değıeri (ΔS°) çözelti-adsorban ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir. Sonuçlara göre, hazırlanan aktif karbonun sulu çözeltilerden Orange 13 giderimi için düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanılabileceğı ifade edilmiştir.

3. MATERYAL YÖNTEM VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Materyal

Yağ fabrikası atığı olan ayçiçeği küspesi (KS) Altaş Yağ Sanayi'nden elde edildi, 70 °C'de 24 saat kurutuldu ve laboratuvar tipi blender'da (Waring blender) öğütüldü. 125-250 µm arasındaki tanecik boyutundaki numune deneysel çalışmalarda kullanıldı. NaOH ticari olarak temin edildi ve aktif karbon üretiminde kullanıldı. Kimyasal formülü $C_{16}H_{18}N_3SCL.xH_2O$ ve susuz bazda molekül ağırlığı $319,85 \text{ g mol}^{-1}$ ve suda çözünürlüğü 40 g/L olan metilen mavisi (MM) ticari olarak satın alındı ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan ancak nem çekici özelliğinden ötürü 110 °C'de 2 saat kurularak kullanıldı. MM stok çözeltisi 2500 mg L^{-1} konsantrasyonda ultra saf su ile hazırlandı. Çalışma çözeltileri ile standart çözeltiler bu stok çözeltilerden deiyonize su ile seyreltilerek hazırlandı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Biyokütleden Aktif Karbon Üretimi

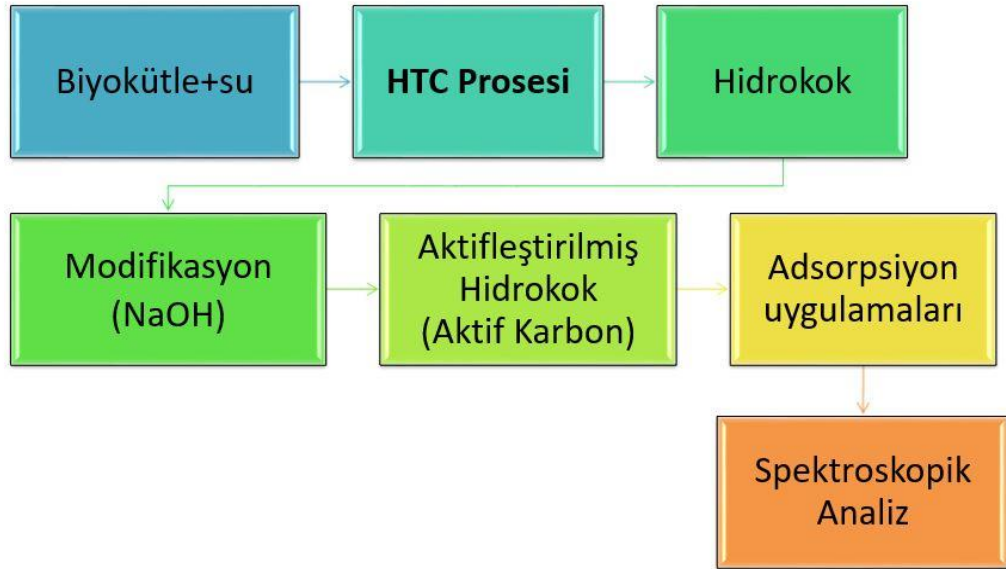
Ayçiçeği küspesi NaOH ile 1:3 oranında karıştırılarak 600 °C'de borulu fırında N_2 atmosferi altında 1 saat bekletilerek aktive edildi. Elde edilen aktif karbon su ile pH 6-7 olana kadar yıkandı. Daha sonra etüvde 105 °C'de 24 saat kurutuldu. Numune KS-AC olarak adlandırıldı.

3.2.2. Biyokütlelerin Hidrotermal Karbonizasyonu (HTC) ve Aktif Karbon Üretimi

Bu tez çalışmasında literatür metotlarına uygun olarak en sade biçimiyle Islam ve arkadaşlarının hazırladığı işlem tasarımı referans alınmıştır (Islam vd., 2015a ve 2015b). Bu amaçla takip edilecek işlem aşamaları Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmiştir.

Biyokütle olarak kullanılan ayçiçeği küspesi ağırlıkça %5 olacak şekilde su ile karıştırılarak özel yapım paslanmaz çelik reaktöre (otoklav) konuldu, ardından 200, 225 ve 250 °C'de 5 saat HTC işlemine tabi tutuldu ve optimum sıcaklık belirlendi. Daha sonra optimum sıcaklıkta HTC işlemi yapıldı ve HTC işlemi sonucu elde edilen ürün süzüldü, katı ürün (hidrokok) su ile yıkandı ve etüvde 105 °C'de 24

saat kurutuldu. Hidrokok yine literatüre uygun olarak NaOH ile 1:1, 1:2 ve 1:3 oranında karıştırılarak 600 °C’de borulu fırında N₂ atmosferi altında 1 saat bekletilerek aktive edildi. Elde edilen aktif karbonlar su ile pH 6-7 olana kadar yıkandı. Daha sonra etüvde 105 °C’de 24 saat kurutuldu. Sırasıyla hidrokok/NaOH oranı 1:1, 1:2 ve 1:3 olan aktif karbonlar HTC-AC1, HTC-AC2 ve HTC-AC3 olarak etiketlendi.



Şekil 3.1. HTC işleminde takip edilen deney aşamalarının şematik gösterimi

3.2.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Kullanılan Cihazlar

Elementel Analiz	: Leco TruSpec Micro
BET yüzey alanı ve gözeneklilik	: Quantachrome Autosorb iQ2
SEM görüntüleri	: Jeol JSM-7001F
FTIR Spektrometresi	: Perkin Elmer Spectrum Two
UV-Vis. Spektrometresi	: Agilent Cary 60

Verilen deney prosedürlerine uygun olarak elde edilen hidrokok ve aktif karbonlar yine literatür metotlarına uygun şekilde spektroskopik ve enstrümantal tekniklerle karakterize edilmiştir. FTIR ve UV-Vis. spektroskopik analizleri bölümümüzde mevcut cihazlarla yapılmıştır. Elementel analiz ve BET yüzey alanı ve gözeneklilik analizleri hizmet alımı yoluyla Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı’nda (Rize) yaptırılmıştır. Üretilen adsorbanların gözenekli

yapılarının incelenmesi için SEM görüntüleri Üniversitemizde bulunan Karadeniz İleri Teknolojiler Araştırma Merkezinde (KİTAM) yaptırılmıştır.

3.2.4. Adsorpsiyon Uygulamaları

Bu işlem HTC ile üretilen ve hidrokok/aktive edilmiş hidrokok için uygulanmıştır. Adsorpsiyon için literatüre uygun olarak (Islam vd., 2015a ve 2015b) metilen mavisi adsorpsiyonu model olarak alınmıştır.

Adsorban seçimi deneyleri: 100 ppm MM çözeltisinden 200 mL kapaklı erlenlere alındı. Her birine 0,2 g hidrokok (KS Hidrokok), HTC-AC1, HTC-AC2 ve HTC-AC3 adsorbanları eklenerek 30 °C'lik karıştırılmalı su banyosunda 120 rpm'de izotermal halde 1 saat tutuldu ve 668 nm dalga boyunda UV-Vis. spektrometrede absorbans değerleri ölçüldü.

Başlangıç konsantrasyonu ve temas süresinin etkisi deneyleri: Değişen konsantrasyonlarda (25, 50, 100, 200, 300 ve 500 ppm) MM çözeltisinden 200 mL kapaklı erlenlere alındı. Her birine 0,2 g HTC-AC3 adsorbanı eklenerek, değişen sürelerde (30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 1380, 1440 ve 1500 dk) 30 °C'lik karıştırılmalı su banyosunda 120 rpm'de izotermal halde tutuldu ve 668 nm dalga boyunda UV-Vis. spektrometrede absorbans değeri ölçüldü.

pH etkisi deneyleri : 100 ppm MM çözeltisi farklı pH değerlerinde hazırlanarak (pH 3, 5, 7, 9, 11, 13) 200 mL kapaklı erlenlere alındı. Her birine 0,2 g HTC-AC3 adsorbanı eklenerek 30 °C'lik karıştırılmalı su banyosunda 120 rpm'de izotermal halde optimum sürede tutuldu ve UV-Vis. spektrometrede 668 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçüldü.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Adsorbanların Karakterizasyonu

Çizelge 4.1. Hazırlanan hidrokokların verimleri

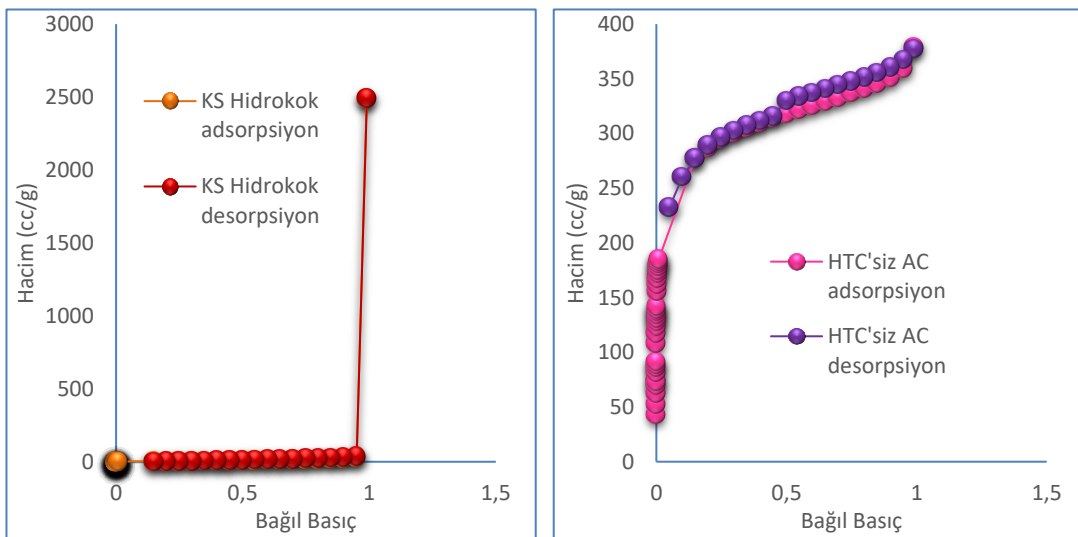
Sıcaklık (°C)	HTC Verim (%)
200	42
225	39
250	32

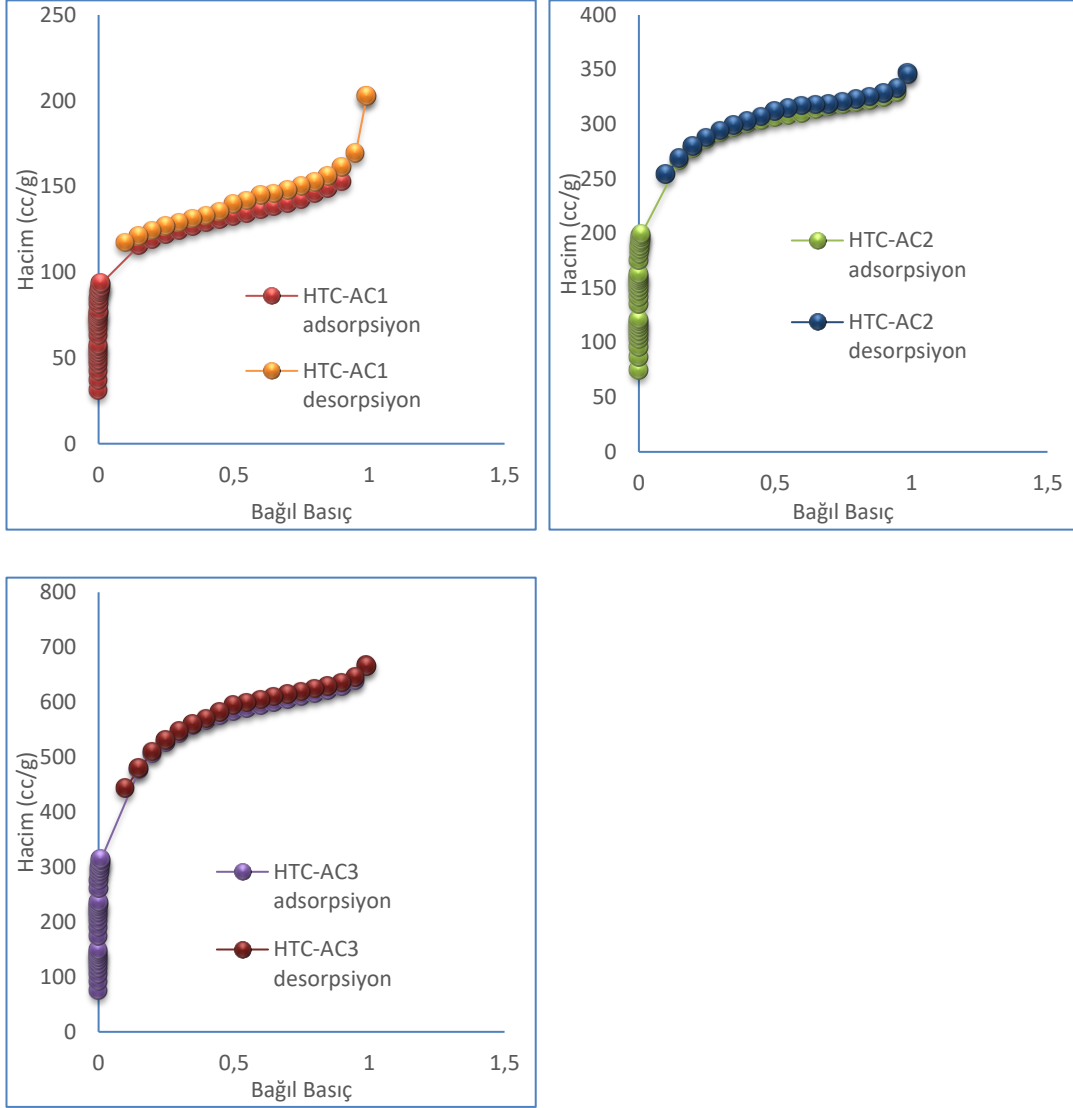
Biyokütleden hidrokok elde etme verimi en iyi 200 °C'de %42 hidrokoktan aktif karbon elde etme verimi ise %20 olarak belirlendi. Ortalama verim %31 olarak hesaplandı.

Çizelge 4.2. Hazırlanan adsorbanların elementel analiz sonuçları

Numune	Karbon (%)	Hidrojen (%)	Azot (%)	Oksijen (%)	Kül
KS Biyokütle	41,62	5,79	5,67	40,00	6,92
KS Hidrokok	55,79	5,85	3,70	21,86	12,80
HTC-AC1	69,05	2,64	1,11	5,66	21,54
HTC-AC2	72,03	2,62	1,02	3,37	20,96
HTC-AC3	78,66	2,57	0,97	1,44	16,36

Çizelge 4.2’de verilen elementel analiz sonuçlarına göre karbon miktarı biyokütle’de (KS Biyokütle) %41,62 iken, HTC işlemi sonunda hidrokok’ta (KS Hidrokok) %55,79 a yükselmiştir. Oksijen oranı da %40’dan %21,86’ya düşmüştür. Hidrokok’un NaOH aktivasyonu ve aktif karbona dönüştürme işleminden sonra elementel analiz verilerindeki bu belirgin değişim aynı şekilde devam etmiştir. Hidrokok/NaOH oranının artışına bağlı olarak karbon yüzdesi artarken oksijen yüzdesi azalmaya devam etmiş, 1:3 oranı için (HTC-AC3) en yüksek karbon oranı (%78,66) ve en düşük oksijen oranı (%1,44) değerlerine ulaşılmıştır. Aktif karbona yüksek karbon içeriğinin görülmesi, termal etkiyi içeren karbonizasyon ve kimyasal aktivasyon işlemleri esnasında biyokütle yapısındaki aromatik ve alifatik organik bileşenlerin CO, CO₂ vb. uçucu bileşenler şeklinde uzaklaşmasının ardından geride karbonca zengin karbon iskeleti varlığıyla açıklanmaktadır (Sevimli, 2017). Karbon içeriği artarken hidrojen ve oksijen içeriğinin azaldığı görülmektedir. Elementel analiz değerlerindeki bu değişimler literatür verileriyle de uyumludur. Sevimli tarafından yapılan çalışmada çay çalısı biyokütlesinden elde edilen aktif karbonun karbon yüzdesi %30 oranında artmış ve aynı şekilde 1:3 oranında KOH ile aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonun karbon yüzdesi %74,62 olarak rapor edilmiştir (Sevimli, 2017). Benzer şekilde Azharul Islam ve arkadaşları fabrika atığı çay ile yaptıkları çalışmada elde ettikleri hidrokokun karbon oranını %57,01, oksijen oranı ise %33,73 olarak rapor etmişlerdir (Islam vd, 2015b).





Şekil 4.1. Hazırlanan adsorbanların N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

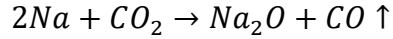
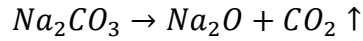
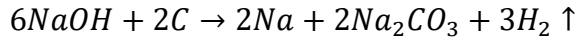
Şekil 4.1’de hidrokok ve elde edilen aktif karbonların 77 K’de kaydedilen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmiştir. Buna göre hidrokoktan elde edilen izoterm, tip II izotermine uymaktadır. Aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ise tip I ve IV izotermi bir karışımıdır. Tip II izotermi hidrokokun gözeneksiz veya makro gözenekli olduğunu göstermektedir (Parshetti vd., 2013). Tip I izotermi mikro gözenekli malzemeler için karakteristiktir ve tip IV izotermi desorpsiyon sırasında gözlenen histeriz mezo gözenek yapısını önermektedir (Sing vd., 1985; İslam vd., 2015b). BET sonuçları aktif karbonların yüzey alanının beklendiği şekilde daha yüksek olduğunu doğrulamaktadır. Sıcaklık ve basınç etkisiyle biyokütlenin boşluklarına karbonca zengin moleküllerin depolanması ve

kimyasal bileşenlerin yeniden düzenlenmesinden dolayı HTC uygulanan aktif karbonların BET yüzey alanı artmıştır.

Çizelge 4.3. Hazırlanan adsorbanların BET analiz sonuçları

Adsorbanlar	S_{BET} (m^2/g)	S_{mikro} (m^2/g)	S_{mezo} (m^2/g)	V_{toplam} (cm^3/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	V_{mezo} (cm^3/g)	Ort. Gözenek Boyutu (nm)
KS-AC	992	773	67	0,586	0,353	0,140	1,18
HTC-AC1	430	332	36	0,314	0,143	0,133	1,46
HTC-AC2	899	702	43	0,537	0,350	0,094	1,19
HTC-AC3	1788	1238	148	1,031	0,558	0,238	1,15

Çizelgede 4.3' deki sonuçlara göre biyokütlenin 1:3 oranında NaOH ile direk muamelesinden elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları kıyaslandığında HTC işlemi sonucu elde edilen aktif karbonun yüzey alanının ($1788 m^2/g$), HTC işlemi yapılmadan elde edilen aktif karbondan ($992 m^2/g$) daha yüksek olduğu görülmektedir. Çizelge 4.3' deki BET yüzey alanı ve gözenek hacimlerinin dağılımı sonuçlarına göre HTC-AC3 en iyi adsorban özelliklerine sahip olduğu görülmektedir. BET yüzey alanı, mikro-/mezo-gözenek alanı ve toplam gözenek hacmi arttıkça adsorbanın boya adsorplama kapasitesi artmıştır. HTC-AC3'e doğru ortalama gözenek boyutu azalmaktadır. Bunun sebebi mikro gözenekliliğin, dolayısıyla BET yüzey alanının artmasıyla açıklanabilir. Sodyum hidroksitin karışık karbon malzemeler için etkili bir aktive edici ajan olduğu bilinmektedir. Bu nedenle NaOH oranı arttıkça BET yüzey alanı artmıştır, Islam ve arkadaşlarının çay fabrikası atığı ve palmiye tohumu ile yaptıkları çalışmalarda da 1:3 oranının en yüksek yüzey alanını (çay fabrikası atığı ve palmiye tohumu için sırasıyla $368,92$ ve $1282 m^2g^{-1}$) verdiği rapor edilmiştir (Islam vd., 2015a, 2015b). Artan yüzey alanını açıklayan tepkime mekanizması Pezoti ve arkadaşlarının çalışmalarında aşağıdaki şekilde önerilmiştir (Pezoti vd., 2016):



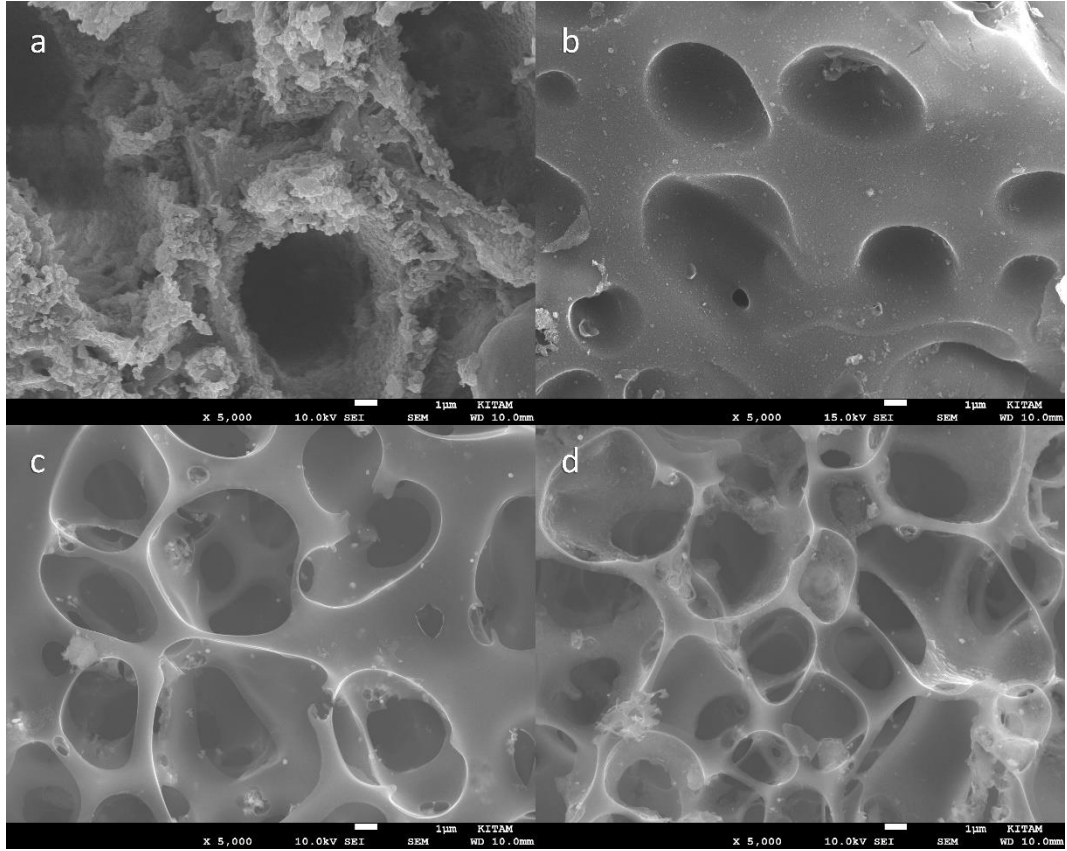
Önerilen tepkime mekanizmasına göre NaOH aktivasyonu ile edilen gözenek genişlemesi, grafit katmanların ayrılmasından ve parçalanmasından sorumlu indirgenme ve yükseltgenmeye bağlı yapısal dönüşüm ile ilişkilidir. Ayrıca, aktif ara maddeler ile karbon yüzeyi arasındaki muhtemel bazı reaksiyonlar, verilen denklemlere göre gözenekliliğin gelişmesine yol açan H₂, CO₂ ve CO gaz çıkışına neden olur. HTC-AC3'ün gözenekliliğinin gelişimi, hidrokokların C-O-C ve C-C bağlarını koparan aktivatörün dehidrasyon etkisine bağlanabilir. Böylece NaOH, metalik sodyum, hidrojen gazı ve sodyum karbonata indirgenmiştir. Yüksek sıcaklıkta N₂ ortamında daha fazla aktivasyon, Na₂CO₃'ün Na, CO ve CO₂'ye indirgenmesi ile sonuçlanır. Dolayısıyla, önerilen bu mekanizmaya göre daha fazla Na molekülünün gözeneklere sıkıştığı ve daha geniş açıklıkların meydana geldiği ifade edilmektedir (Hassan ve Youssef, 2014).

Çizelge 4.4'te literatürlerde rapor edilen farklı biyokütlelerin NaOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı değerleri kıyaslanmıştır.

Çizelge 4.4. Literatürdeki farklı adsorbanların BET analiz sonuçları

Adsorbanlar için biyokütle kaynağı	Aktivasyon ajanı	BET yüzey alanı (m ² /g)	Referanslar
Hindistan cevizi kabuğu	NaOH	2825	(Cazetta vd., 2011)
Ayçiçeği küspesi	NaOH	1787	(Bu Çalışma)
Macadamia fındık kabuğu	NaOH	1524	(Martins vd., 2015)
Palmiye tohumu	NaOH	1282	(Islam vd., 2015a).
Lacosperma Secundiflorum	NaOH	1135	(Islam vd., 2017)
Fabrika atığı çay	NaOH	368	(Islam vd., 2015b).

4.2. Yüzey Morfolojisi Karakterizasyonu

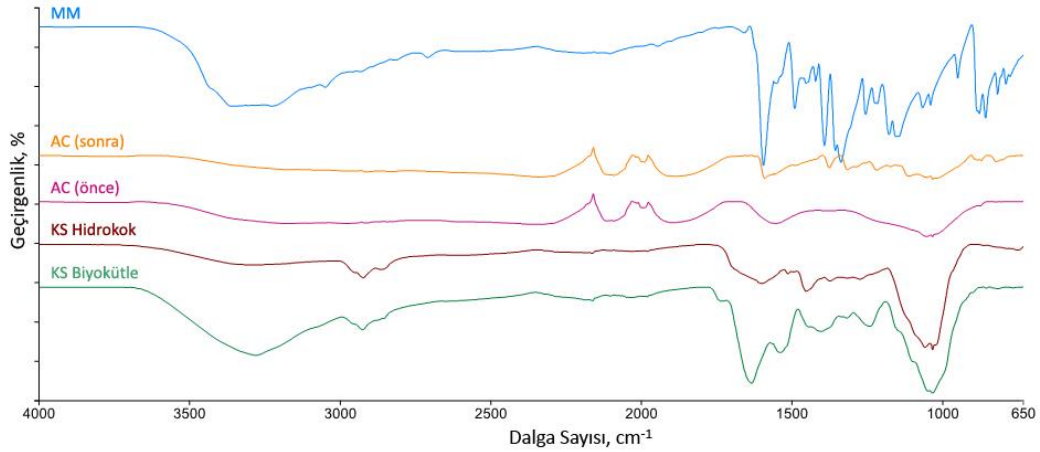


Şekil 4.2. Hazırlanan adsorbanların SEM görüntüleri a) KS Hidrokok, b) HTC-AC1, c) HTC-AC2, d) HTC-AC3

Şekil 4.2 (a)'da elde edilen hidrokokun yüzeyinin hemen hemen gözeneksiz yapıda olduğu görülmektedir, BET yüzey alanı değerinin sıfıra yakın olması da ($5 \text{ m}^2/\text{g}$) bu durumu desteklemektedir. HTC işlemi sırasında, uçucu maddenin tekrar yoğunlaşması nedeniyle gözenek oluşumunun çok fazla gerçekleşmediği literatürde de rapor edilmiştir (Islam vd., 2015b). Ancak HTC, örnek hücre duvarının hemiselüloz, selüloz ve lignin bileşenlerini çoğunlukla etkilemiş, bu da adsorbanların yüzey özelliklerini değiştirmiştir. Numunenin yüzey kimyasındaki bu değişiklikler, NaOH moleküllerinin hidrokokun içine iletilmesini ve daha fazla gözenek oluşturmasını sağlayabilmektedir (Islam vd., 2015a). Bir indirgeyici madde olarak NaOH lignoselülozik biyokütle ile temas halindeyken, önce hemiselülozları, ardından yüksek sıcaklıklarda hemiselülozların geri kalanını tüketir ve sırasıyla selülozlar ve ligninleri tüketerek bozundurur. Ardından kalan NaOH hücre boşluklarını terk ederek süngerimsi bir yapı meydana getirmektedir (Foo vd., 2012). HTC-AC3'te gözenek gelişiminin HTC-AC1 ve HTC-AC2'e kıyasla daha iyi olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Bu bulgu ayrıca literatüre uygun olarak gözeneklerin

oluşturulmasında yüksek NaOH içeriğinin etkisini doğrulamaktadır. HTC-AC3 yüzeyindeki bu heterojen gözenekler esas olarak MM gibi büyük moleküllerin adsorpsiyonundan sorumludur.

4.3. Yüzey Kimyası Karakterizasyonu



Şekil 4.3. Ayçiçeği küspesi biyokütlesi ile bundan elde edile hidrokok, aktif karbon (adsorpsiyon öncesi ve sonrası) ile metilen mavisine ait FTIR spektrumları Şekil 4.3'te sırasıyla biyokütle (KS Biyokütle), biyokütleden HTC işlemi sonrası elde edilen hidrokok (KS Hidrokok), hidrokokun 1:3 oranında NaOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun (HTC-AC3) MM adsorpsiyonu öncesi ve sonrasına ait FTIR spektrumları ile saf MM'nin kendi başına FTIR spektrumu karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Şekil 4.3 KS Biyokütle'de görüleceği üzere, biyoküttelede 3600-3200 cm^{-1} bant aralığında gözlenen geniş pik O-H gerilme titreşimine aittir. Bu bant biyokütlenin yapısında bulunan alkol, fenol ve/veya karboksilik asitlerin varlığına işaret eden geniş ve yayvan şekilde gözlenmektedir (Rather vd., 2017). 3000-2800 cm^{-1} arasındaki pikler simetrik ve asimetrik alifatik C-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Kullanılan biyoküttelede bu pikler 2928 ve 2875 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. Literatürde 1650-1550 cm^{-1} arasındaki piklerin protein varlığını gösteren C=O gerilmelerine ait olduğu ifade edilmektedir. 1633 cm^{-1} 'deki kuvvetli pik C=O gerilme titreşimlerini belirtmektedir (Séné vd., 1994; Wang vd., 2009). 1535 cm^{-1} 'deki pik C-H gerilmesine karşılık gelmektedir. Literatürde de 1530-1540 cm^{-1} arasında rapor edilen bu pikin lignin varlığına işaret etmektedir (Faix, 1992). 1400-1300 cm^{-1} arasındaki pikler CH eğilmelerine karşılık gelmekte olup aynı zamanda biyokütlenin yapısındaki lignin ve selüloz varlığına işaret

etmektedir. Kullanılan biyoküttelede bu pikler 1398 ve 1315 cm^{-1} de tespit edilmiştir. 1239 cm^{-1} 'de C-O gerilme titreşimi bulunmaktadır. 1032 cm^{-1} 'de gözlenen kuvvetli pik, hücre duvarlarında bulunan selüloz ve hemiselülozdaki C-H deformasyonunu temsil etmektedir (Islam vd., 2015a).

Şekil 4.3 (KS Hidrokok) 'ta, 200 °C'de HTC işlemi sırasında ele geçen hidrokokun FTIR spektrumu incelendiğinde biyokütleyle göre önemli farklılıklar göze çarpmaktadır. Hemiselülozlar ve diğer suda çözülebilen organik bileşiklerin çoğu HTC işlemi sırasında biyokütleden su fazına geçmektedir. Böylece, kalan dönüştürülmüş selüloz ve lignin bileşenleri ile KS Biyokütle'nin yüzeyindeki bu fonksiyonel grupların birçoğu hidrokokta da bulunmakta ancak bazı kaymalarla gözlenmektedir. Hidrokokta 3280 cm^{-1} 'deki -OH bandı kaybolmaya başladığı, biyoküttelede gözlenen 2928, 1633, 1535, 1397 ve 1315 cm^{-1} 'deki piklerin ise sırasıyla 2926, 1599, 1514, 1376 ve 1270 cm^{-1} 'e kaydığı belirlenmiştir. 1097 cm^{-1} 'deki pik tamamen kaybolmuşken, 1032 cm^{-1} 'deki pikin ikiye yarıldığı göze çarpmaktadır. Tüm bu değişimlerin, biyokütlenin HTC işlemi sırasında özellikle hemiselülöz gruplarının hidroliziyle kopan ve yeniden düzenlenen yapılardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

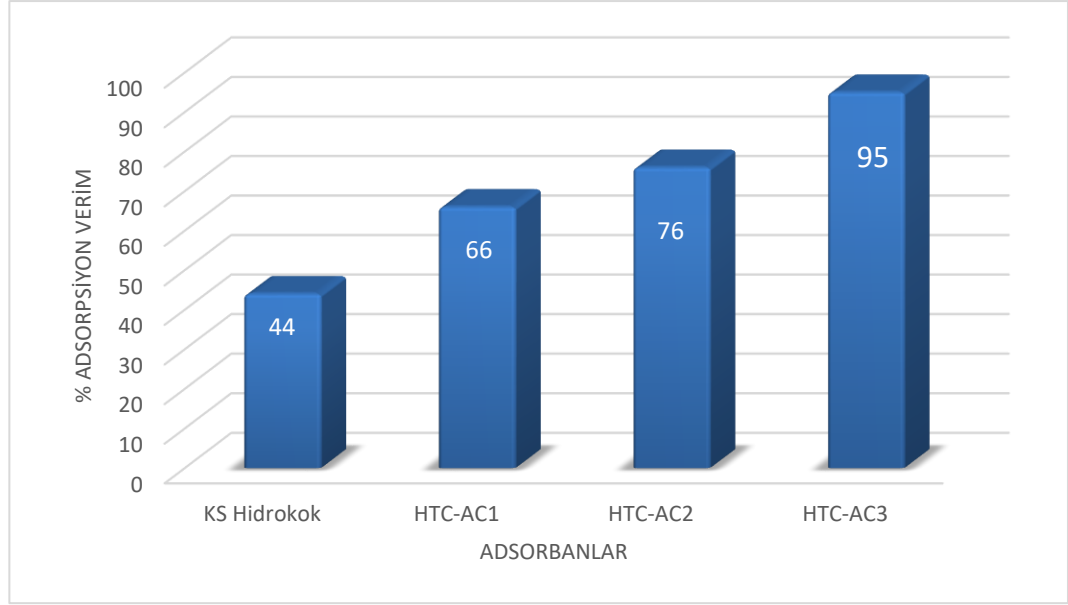
Fonksiyonel gruplar ya farklı frekanslara kaymıştır ya da bazı durumlarda hidrokok, NaOH ile muamele edildikten ve ardından inert atmosfer altında 600 °C'de aktivasyon yapıldığında kaybolmuştur. NaOH, hidroksit grubundaki (tekli bağ OH) serbest elektron çifti nedeniyle nükleofilik bir etkiye sahip indirgeyici bir ajandır. Böylece, NaOH kalan hemiselülozu ve belirli bir oranda selüloz ve lignini parçalayabilir (Islam vd., 2015a). NaOH'ın etkisiyle bozulan hidrokokun dönüşümüyle ele geçen karbonize ürünün (aktif karbon) yapısı, Şekil 4.3 (AC önce)'de görülmektedir. Yeni oluşan 2106, 1895, 1557 cm^{-1} 'deki piklerin sırasıyla alkin ($\text{C}\equiv\text{C}$) ve alken ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{C}$) gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kimyasal aktivasyondan sonra, 1032 cm^{-1} ile 1633 cm^{-1} arasındaki pikler beklendiği şekilde kaybolmuştur.

HTC-AC3 üzerine MM adsorpsiyonu yapıldıktan sonra, birçok yeni pik ortaya çıkmıştır. Aktif karbonun adsorpsiyon işlemi sonrası kaydedilen bu spektrumu hemen üzerinde verilen MM'ye ait spektrumla kıyaslandığında MM'ye ait piklerin aktif karbonda belirli kaymalarla birlikte ortaya çıktığı gözlenmektedir. MM adsorpsiyonundan sonra AC üzerindeki farklı fonksiyonel grupların kayması ve

kaybolması, bu işlevsel bölgelerin MM moleküllerinin adsorpsiyonu sonucu muhtemel etkileşimden kaynaklanmaktadır (Islam vd., 2015a).

4.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

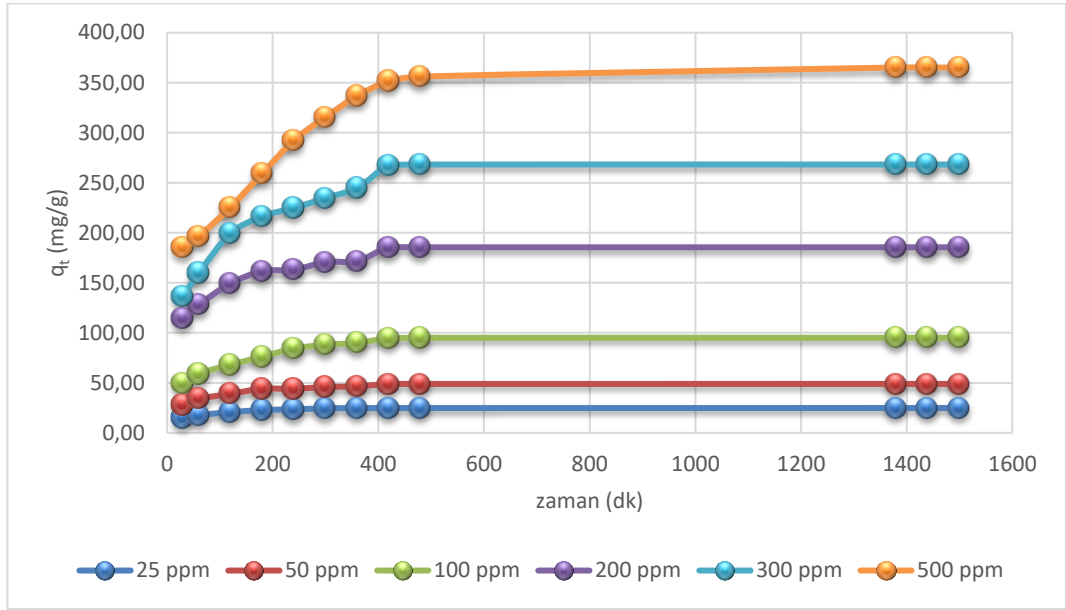
4.4.1. Adsorban seçimi



Şekil 4.4. Hazırlanan adsorbanların adsorpsiyon verimleri

MM'nin adsorpsiyonu için tüm adsorbanların potansiyel adsorpsiyon verimini belirlemek için bir dizi ön adsorpsiyon testi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4 incelendiğinde HTC-A3'ün diğer tüm adsorbanlarla karşılaştırıldığında sulu çözülden MM gideriminde en iyi performansı sergilediği görülmektedir. Ayrıca BET yüzey alanı değerlerine göre HTC-AC3, KS Hidrokok ve diğer aktif karbonlar arasında en yüksek yüzey alanına (1788 m²/g) sahiptir. Bu sonuçlar dikkate alınarak HTC-AC3, bu çalışmada optimum özelliklere sahip adsorban olarak seçilmiştir.

4.4.2. Başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi etkisi

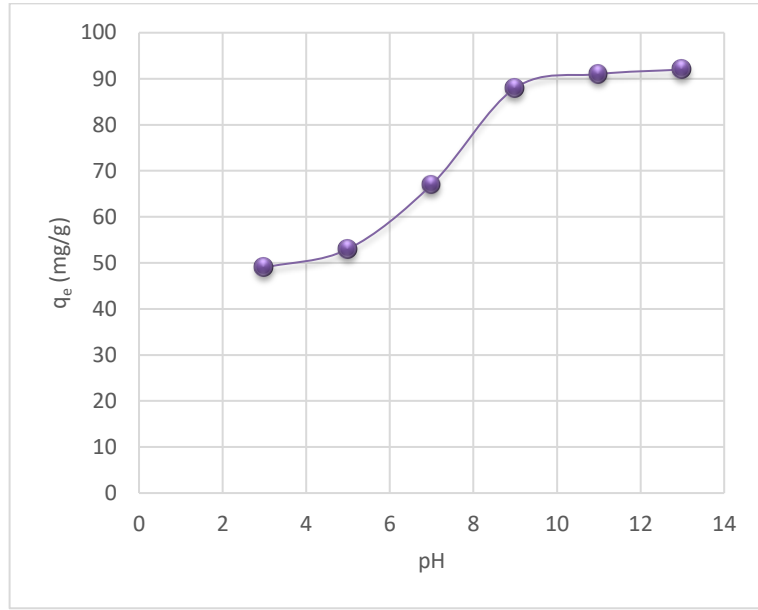


Şekil 4.5. HTC-AC3'ün adsorpsiyon işleminde başlangıç konsantrasyonu ve temas süreleri etkilerinin şematik gösterimi

Şekil 4.5 temas süresi ve başlangıç konsantrasyonunun HTC-AC3'ün MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisini göstermektedir. 25, 50, 100, 200, 300 ve 500 ppm MM boya çözeltileri başlangıç konsantrasyonu seçilirken, adsorban dozu (0,2 g) ve sıcaklık (30 °C) sabit kalmaktadır. Sonuçlar başlangıçta boyanın adsorban tarafından hızla adsorbe edildiğini göstermektedir. Daha sonra adsorpsiyon hızı yavaşlamakta ve denge seviyesine gelmektedir. MM molekülleri için adsorpsiyonun başlangıç safhasında adsorbanda aktif işlevsel gruplara sahip çok sayıda gözenek mevcuttur. Daha sonra azalan yüzey işlevsel grupları ile MM molekülleri arasındaki artan rekabetten dolayı daha fazla adsorpsiyon olması gecikmektedir.

MM başlangıç konsantrasyonu 25 ppm'den 500 ppm'e yükseldiğinde denge adsorpsiyonu 24,78 mg/g'den 356,2 mg/g'ye yükselmektedir. MM'nin başlangıç konsantrasyonu arttıkça yüksek kütle transferi ile itici güçler artar, böylece MM'nin yüksek adsorpsiyonu sağlanmaktadır. Başlangıçtaki konsantrasyon 25 ppm'den 500 ppm'e yükseldiğinde yüzdesel adsorpsiyon veriminde ters davranış gözlemlenmiştir. % MM adsorpsiyon verimi %99,12'den %71,24'e düşmektedir. Sonuç olarak HTC-AC3 ile MM'nin adsorpsiyonunda boya konsantrasyonun önemli bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır.

4.4.3. pH etkisi



Şekil 4.6. Çözelti pH değerinin MM adsorpsiyonu üzerine etkisi

Farklı pH değerlerinde (3-13) muamele edilen HTC-AC3 ile MM'nin adsorpsiyonu için pH'nın etkisi Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Şekilde HTC-AC3 ile adsorpsiyonun çözeltinin pH'sı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve 9-13 pH aralığında hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Düşük pH'da, adsorbe edilen miktar 47 mg/g iken, daha sonra pH=7'de 65 mg/g kadar yavaşça artmıştır. Daha sonra adsorpsiyon kapasitesi pH=9'da 90 mg/g'a ulaşmış ve pH 13'e kadar sabit kalmıştır. Bu olay, MM boyasının ilave H⁺ iyonları oluşturması ve HTC-AC3'ün negatif yüklü yüzeyi ile teması nedeniyle gerçekleşmektedir. MM, pozitif yüklü (katyonik) bir boyadır ve çözeltilerde pozitif iyonlar sağlar. Böylece, pH 7'nin altında, adsorpsiyon miktarı, MM'si iyonları ve HTC-AC3'ün pozitif yüklü yüzeyi arasındaki elektrostatik itme nedeniyle daha az olmuştur. Ayrıca, çözelti asidik durumda iken adsorban yüzey üzerindeki pozitif yüklerin sayısı artmıştır. Bu durum, aynı zamanda elektrostatik itme nedeniyle katyonik MM boya adsorpsiyonunu desteklememiştir. Buna karşın, FTIR analizi, HTC-AC3 yüzeyinin indirgeyici ajan olarak NaOH'nin aktivitelerine bağlı olarak asidik fonksiyonel gruplar içerdiğini göstermektedir. Yüksek H⁺ iyonlarına sahip düşük pH, bazen adsorpsiyon alanları için boya katyonlarıyla negatif yüklü iyonlar arasındaki rekabet nedeniyle sistemin adsorpsiyon kapasitesini düşürmektedir.

4.4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik çalışmalar, atık su arıtımında endüstriyel tasarım sürecine yardımcı olacak belirli adsorbanların denge süresini belirlemek için yapılan ve zamana bağlı bir faktör olarak gerçekleştirilen çalışmalardır. Bu çalışmada HTC-AC3'ün MM adsorpsiyonunun adsorpsiyon kinetik verileri elde edilmiş ve en çok kullanılan iki kinetik modelin, yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellerin, doğrusal olmayan (non linear) yaklaşımı kullanılmıştır.

Yalancı birinci mertebeden denklem Lagergren ve Svenska tarafından önerilmiş ve kinetik parametrelerin belirlenmesi için uygulanmıştır (Lagergren, 1898):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1*t})$$

Burada q_t : t anındaki adsorpsiyon miktarı, q_e : denge anındaki adsorpsiyon miktarı, t : zaman ve k_1 : sözde birinci derecedenin hız sabiti olarak ifade edilmektedir.

Yalancı-ikinci mertebeden denklem ise;

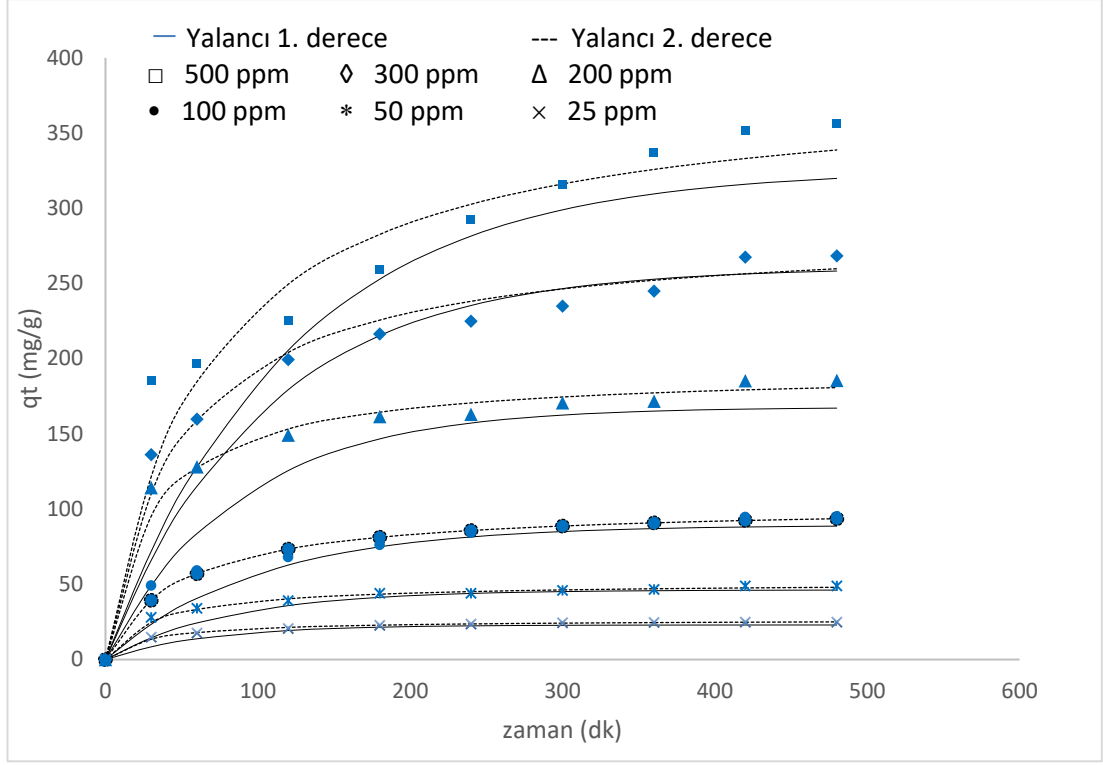
$$q_t = \frac{q_e^2 * k_2 * t}{1 + k_2 * t * q_e}$$

Burada q_t : t anındaki adsorpsiyon miktarı, q_e : denge anındaki adsorpsiyon miktarı t : zaman ve k_2 : sözde ikinci derecedenin hız sabiti olarak ifade edilmektedir.

En uygun model, R^2 'ye ve aşağıdaki gibi ifade edilen ortalama bağlı hataya (ARE: Average Relative Error) göre seçilmiştir

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{n=1}^n (q_{t.den.n} - q_{t.teo.n})^2}{\sum_{n=1}^n (q_{t.den.n} - q_{t.den.n})^2}$$
$$ARE = \frac{100}{n} * \sum_{i=1}^n \left[\frac{q_{t.den.n} - q_{t.teo.n}}{q_{t.den.n}} \right]$$

Formülde $q_{t.den.n}$: deneysel adsorpsiyon kapasitesini ve $q_{t.teo.n}$: teorik adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir.



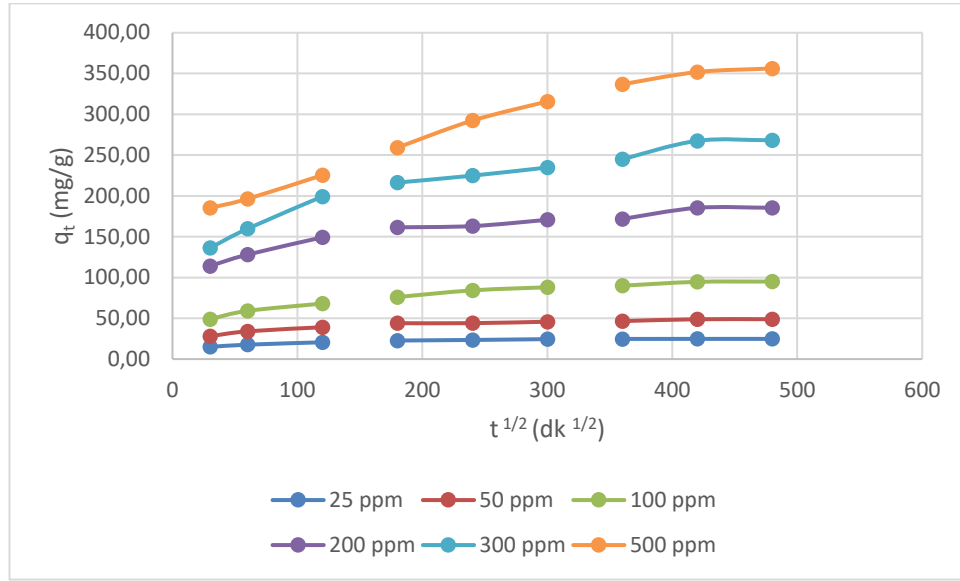
Şekil 4.7. HTC-AC3 30 °C'de MM adsorpsiyonu için uygulanan iki kinetik modelin doğrusal olmayan çizimlerinin şematik gösterimi

Şekil 4.7'de, HTC-AC3 30 °C'de MM adsorpsiyonu için uygulanan iki kinetik modelin doğrusal olmayan çizimleri gösterilmektedir. R^2 değerleri ve ARE ile birlikte farklı kinetik parametreleri Çizelge 4.5'te sunulmuştur. En yüksek R^2 ve en düşük ARE değerlerine dayanarak, yalancı ikinci dereceden model, yalancı birinci dereceden modelle (Çizelge 4.5) karşılaştırıldığında, HTC-AC3'ün MM adsorpsiyonu kinetik verilerini yalancı ikinci dereceden model daha iyi ifade etmektedir. Ayrıca deneysel q_e değerleri ile yalancı ikinci mertebeden elde edilen q_e değerlerinin yakın çıkmış olması da bunu desteklemektedir. Bu sonuçlar adsorpsiyon hızının çözeltideki boya konsantrasyonundan ziyade adsorpsiyon sitelerinin erişilebilirliğine daha bağımlı olduğuna işaret etmektedir. Çizelge 4.5, MM boya konsantrasyonunun artmasıyla yüksek konsantrasyonda itici güç ile ilişkili olan adsorpsiyon hızının arttığını açıklamaktadır.

Çizelge 4.5. HTC-AC3 30 °C'de MM adsorpsiyonu için farklı konsantrasyonlardaki kinetik parametreleri

	25 ppm	50 ppm	100 ppm	200 ppm	300 ppm	500 ppm
q_e deneysel (mg/g)	24,78	48,86	95,01	185,47	268,20	356,20
Yalancı 1. derece parametreleri						
q_e (mg/g)	22,99	46,28	86,58	167,80	248,20	325,91
k_1 (1/dk)	0,0152	0,0124	0,0099	0,0115	0,0094	0,0083
R^2	0,263	0,218	0,311	0,036	0,347	0,380
ARE	12,36	11,83	16,13	16,56	14,61	16,09
Yalancı 2. derece parametreleri						
q_e (mg/g)	26,53	51,28	103,09	192,31	285,71	384,62
k_2 (g/mgdk)	0,0013	0,0006	0,0002	0,00017	0,000073	0,00004
h	0,91	1,58	2,13	6,29	4,89	5,92
R^2	0,971	0,954	0,924	0,886	0,918	0,823
ARE	0,46	1,36	0,96	0,93	0,74	3,39

4.4.5. Adsorpsiyon Mekanizması



Şekil 4.8. Partikül içi difüzyon yayılımı eğrileri

Kinetik çalışmalar sadece adsorpsiyon işlemi sırasında çözünen yüzey etkileşimlerini açıklayabilir ancak çözümler ve partiküller arasındaki difüzyon mekanizmasını açıklayamaz.

Şekil 4.8 adsorpsiyon sitelerinin üç farklı bölgeyle birlikte çoklu doğrusal olduğunu ancak orijinden geçmeyen geniş temas süresi boyunca adsorpsiyon proseslerinin parçacık içi difüzyon dışında iki veya daha fazla adımla kontrol edildiğini göstermektedir. Eğrilerdeki ilk keskin bölge, dışsal difüzyonla (sınır katmanı difüzyonu) ilişkilendirilmektedir. İkinci bölge, adsorbat yavaş yavaş parçacıkların iç yüzeyine yayıldığında kademeli adsorpsiyonu göstermektedir (parçacık içi difüzyon). Üçüncü bölge, çözültideki düşük MB konsantrasyonu ve daha sonra platoya dolgu içi difüzyonun yavaşlamaya başladığı nihai denge aşamasını belirtmektedir (Islam vd, 2015b). Noktaların doğrultudan sapmasının, adsorpsiyonun başlangıç ve son aşamalarındaki kütle transferi farklılıklarından kaynaklanabileceği değerlendirilmektedir.

4.4.6. Adsorpsiyon izotermeleri

İzoterm denge verileri, HTC-AC3 ile denge konsantrasyonu ve adsorbe edilmiş MM boya miktarı arasındaki ilişkiyi değerlendirmek için doğrusal olmayan Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak analiz edilmektedir. Adsorpsiyon izotermeleri,

denge durumunda sıvı ve katı fazlardaki MM dağılımlarının durumunu açıklamaktadır yani Langmuir izotermi homojen adsorpsiyon sitelerinde tek tabaka adsorpsiyon prosesini, Freundlich izotermi heterojen adsorpsiyon sitelerinde çok tabakalı adsorpsiyon prosesini tanımlamaktadır. Tahmin edilen hatayı kullanarak daha güvenilir bir karşılaştırma yapmak için, bu çalışmada *ortalama hata kareleri kökü* (RMSE: Root-Mean Squared Error) istatistiksel hata fonksiyonu uygulandı.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{n=1}^n (q_{t.den.n} - q_{t.teo.n})^2}{\sum_{n=1}^n (q_{t.den.n} - \bar{q}_{t.den.n})^2}$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{n=1}^n (q_{t.den.n} - q_{t.teo.n})^2}$$

Çizelge 4.6. HTC-AC3' ün MM adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

Langmuir		Freundlich	
Q ₀	384,62	K _f	49,24
K _l	0,0929	1/n	0,4381
R ²	0,97	R ²	0,90
RMSE	23,59	RMSE	41,82

Çizelge 4.6'te sunulan iki model arasındaki R² ve RMSE değerlerinin karşılaştırılmasına göre Langmuir izoterm modeli, MM boya ve HTC-AC3 yüzeyini içeren tek katmanlı adsorpsiyon öneren izoterm verileri için Freundlich izoterm modelinden daha uygun olduğu görülmektedir. HTC-AC3 ile Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesinin (q_m) 384,62 mg/g olduğu bulunmuştur. Adsorbanlardaki yüksek adsorpsiyon kapasitesinin muhtemel sebebi KS Hidrokokun yüzeyini negatif yüklerle zenginleştiren NaOH ile aktivasyon işlemidir. Elde edilen adsorpsiyon kapasitesi, Çizelge 4.7'deki MM boya temizleme işlemi için farklı hammaddelerden üretilen diğer aktif karbonlarla oldukça benzerdir. Bu sonuçlar HTC-AC3'ün kationik organik bileşenlerin giderimi için iyi bir adsorban olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.7. Literatürdeki farklı adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorbanlar	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Referanslar
Palmiye tohumu aktif karbonu	612	(Islam vd, 2015a)
Fındık kabuğu aktif karbonu	524	(Unur, 2013)
Ayçiçeği küspesi aktif karbonu	385	Bu çalışma
Bira atığı aktif karbonu	341	(Hao vd, 2014)
Atık çay aktif karbonu	242	(Nasuha vd, 2011)
Pistacia khinjuk aktif karbonu	185	(Ghaedi vd, 2013)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Ayçiçeği küspesinin hidrotermal dönüşümüyle (HTC) elde edilen hidrokokun NaOH ile aktivasyonu ile hazırlanan aktif karbonun sulu çözeltilerden MM boyar maddesinin adsorpsiyonu incelendiğinde bu çalışmada aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir:

1. Üretilen aktif karbonun elementel analiz sonuçlarına göre karbon miktarının ayçiçeği küspesinde %41,62 iken, hidrokokta %55,79'a aktif karbondaki ise %78,66'a kadar yükseldiği görülmüştür. Aynı şekilde biyokütlenin oksijen içeriği de belirgin şekilde azalmış, hidrokokta %34,66, aktif karbondaki ise %17,80 değerine düşmüştür. Hidrojen ve azot içeriklerinde de benzer şekilde düşüş gözlenmektedir. Hidrotermal karbonizasyonda ve aktif karbon hazırlanmasında genel amaç biyokütlenin karbonca zengin formlara dönüştürülmesini sağlamaktır. Bu amaca uygun olarak HTC prosesinin uygulanması ve NaOH aktivasyonu ile ayçiçeği küspesinden aktif karbon üretiminin başarılı şekilde gerçekleştirildiği belirlendi.
2. Dikkat çekici adsorplayıcı özelliklere sahip mikro/mezo-gözenekli aktif karbon, hidrokoktan NaOH aktivasyonu ile başarılı bir şekilde hazırlandı. Hidrokok ve NaOH oranının aktif karbonun morfolojik özellikleri üzerinde önemli role sahip olduğu tespit edildi. Bu çalışmada, hidrokok ve NaOH için (HTC-AC3) 1:3 oranı, diğerlerinin yanı sıra çeşitli fonksiyonel gruplar ile en iyi dokusal özellikleri sağladı. Hazırlanan aktif karbonun, nispeten yüksek spesifik yüzey alanı (1788 m²/g), 1,031 cm³/g toplam gözenek hacmi ve 11,5354 Å ortalama gözenek genişliği sergilediği belirlendi. Literatürde benzer şekilde hidrokoktan yola çıkılarak elde edilen aktif karbon çalışmaları arasında bu değerlerin nispeten başarılı sonuçlar olduğu belirlendi.
3. HTC-AC3'ün SEM görüntüleri, yapının son derece gözenekli olduğunu, gözeneklerin yer yer düzgün ve homojen bir şekilde dağıldığını, düzenli ve süngeri andıran bu açık gözenek yapısına sahip aktif karbonun iç yüzeylerde de boşluklarının ve gözenekliliğinin olduğunu açıkça gösterdi.
4. FTIR analizinin sonuçlarına göre biyokütleden hidrokok'a geçişte beklendiği şekilde -OH ve C=O gerilme titreşimlerinin azaldığı, dolayısıyla HTC

işleminin başarıyla gerçekleştiği tespit edildi. Aktif karbonun adsorpsiyon öncesi ve sonrası verilen FTIR spektrumları karşılaştırıldığında adsorpsiyon sonrası MM'ye ait karakteristik titreşimleri –bazı kaymalarla birlikte- sergilediği dolayısıyla adsorpsiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir.

5. Adsorpsiyon üzerine konsantrasyonun önemli derecede etkili olduğu yapılan çalışmalarda görülmektedir. Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla MM boyar maddesi için 25, 50, 100, 200, 300 ve 500 ppm konsantrasyon değerleri seçilmiştir. MM adsorpsiyonunda düşük konsantrasyonlarda dengeye daha kısa sürede ulaşıldığı (25 ppm 180 dk) ve kısa sürede tamamlandığı görülürken, konsantrasyonun artmasıyla dengeye daha geç ulaşıldığı (500 ppm 480 dk) adsorpsiyonun daha uzun sürelerde tamamlandığı tespit edilmiştir. Bu durumun başlangıçta daha boş olan adsorpsiyon sitelerinin giderek MM molekülleri tarafından işgal edilmesinden kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Başlangıç MM konsantrasyonunun artırılmasıyla adsorplanan boyar madde yüzdesi de düşmekte, adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan boyar madde miktarı artmaktadır.
6. Aktif karbonun MM adsorpsiyonunun çözeltinin pH değerinde de önemli ölçüde bağlı olduğu, pH=3'te en düşük ve pH 9-13 arasında en yüksek ve neredeyse sabit kaldığı belirlendi. MM'nin katyonik karakteri ve hazırlanan aktif karbonların NaOH aktivasyonu nedeniyle anyonik karakterde adsorpsiyon sitelerine sahip oluşu nedeniyle bu sonucun gözlemlendiği düşünülmektedir.
7. Kinetik incelemelere göre, aktif karbon üzerine MM adsorpsiyonunun en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu görülmüştür. Ayrıca, adsorpsiyon hızının partikül içi difüzyon ile kontrol edildiği görülmüştür. Literatürde de pirinç kabuğu biyokütlelerinden elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon davranışlarının aynı şekilde yalancı ikinci dereceden eşitliğe uyduğu ifade edilmiştir. Elde edilen kinetik veriler adsorpsiyon hızının çözeltideki boya konsantrasyonundan ziyade adsorpsiyon sitelerine erişilebilirlikle ilgili olduğunu gösterdi.
8. İzoterm çalışmaları, başlangıç konsantrasyonu 25 ile 500 ppm arasında değişen MM boyar madde çözeltileri için 0,2 g dozunda ayçiçeği küspesinden

elde edilen aktif karbonu 30 °C sabit sıcaklıkta optimum sürede temas ettirilerek gerçekleştirilmiştir. MM boyar maddesine ilişkin olarak elde edilen izoterm verilerinin Freundlich izotermine kıyasla Langmuir izotermine daha iyi uyduğu belirlenmiştir. Langmuir izotermi homojen adsorpsiyon sitelerinde tek tabaka adsorpsiyon prosesini tanımlamaktadır. Literatürde Nasuha ve arkadaşlarının atık çay biyokütlesiyle yaptıkları çalışmada da Langmuir izoterminin daha iyi uyduğu rapor edilmiş ve adsorpsiyon prosesi tek tabaka olarak tanımlanmıştır (Nasuha vd., 2011). Islam ve arkadaşlarının palmye tohumu biyokütlesinden elde ettikleri aktif karbonla yaptıkları adsorpsiyon çalışmasında ise Freundlich izoterminin daha uygun olduğu rapor edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi olarak tanımlanan ve Langmuir eşitliğinden hesaplanan q_{max} ' ın değeri MM için 384,62 mg/g olarak tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışmada biyokütleden doğrudan aktif karbon üretimine dayanan klasik yöntemler yerine HTC işlemiyle hidrokoks üretip ardından NaOH aktivasyonu ile aktif karbon hazırlanması yaklaşımı kullanılmıştır. Hidrotermal karbonizasyon işlemi sonucu ele geçen koklaşmış malzeme hidrofilik yapıda ve yüksek derecede reaktif fonksiyonel gruplara sahip olduğundan HTC yönteminin atıksu arıtımında kaliteli adsorbanlar üretmek için daha çevreci ve umut verici bir yol olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen aktif karbonun diğer boyar maddeleri adsorpsiyonu için de alternatif bir adsorban olarak kullanılabilmesi düşünülmektedir.

Yüksek gözenekli yapısı nedeniyle ayıçığı küspesinden elde edilecek aktif karbon ile;

- ✓ Metal giderimi,
- ✓ Gaz adsorpsiyonu, ayırma ve saflaştırma,
- ✓ Gıdalardan renk, tat ve koku giderme özellikleri,

üzerinde çalışmalar yapılabilir. Ayrıca bu çalışma;

- ✓ Ticari aktifleştirilmiş karbonla adsorpsiyon özellikleri karşılaştırma,
- ✓ Aktif karbon üretiminde NaOH yerine farklı aktivatörler (KOH, K_2CO_3 , $ZnCl_2$, H_3PO_4) kullanılarak adsorpsiyon özelliklerini belirleme,

çalışmalarıyla geliştirilebilir.

KAYNAKLAR

- Abak, H., (2008). Sulu çözeltilerden metilen mavisinin fındık kabuğu yüzeyine adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiği. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 99, Balıkesir.
- Anonim (2012). Biyokütle Sektör Raporu. Batı Akdeniz Kalkınma Ajansı.
- Anonim (2015). <http://www.ttae.gov.tr/> (Erişim tarihi:27.04.2015).
- Anonim (2016). http://Eng.Harran.Edu.Tr/~Ccetiner/Biyokutle_Enerjisi_6.Pdf/, (Erişim tarihi:27.04.2016).
- Anonim (2017). Türkiye İstatistik Kurumu Temel İstatistikler. <http://www.tuik.gov.tr/> (Erişim tarihi:27.04.2017).
- Atila, B., (2015). Portakal küspesinden hidrotermal yöntemle biyokömür eldesi. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 132, İzmir.
- Aydıncak K., (2012). Hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle gerçek ve model biyokütllerden karbon nanoküre sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 112, Ankara.
- Aygün, A., (2002). Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalürji Ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, 125, İstanbul.
- Bektaş, İ., (2006) Antep fıstığı kabuklarının sıvılaştırılması ve elde edilen ürünlerin analizi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 75, İstanbul.
- Bergius, F., 1913. Die anwendung hoher drucke bei chemischen vorgangen und eine nachbildung des entstehungsprozesses der steinkohle, Verlagwilhelm Knapp, Halle An Der Saale, Germany.
- Berl, E., Schmidt, A. and Koch, H., 1932. Über die entstehung der kohlen. Angewandte chemie, 45(32):517-519.
- Cazetta, A. L., Vargas, A. M. M., Nogami, E. M., Kunita, M. H., Guilherme, M. R., Martins, A. C., Silva, T. L., Moraes, J. C. G. and Almeida, V. C., 2011. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption, Chemical Engineering Journal, 174:117–125.
- Choy, K. K. H., Mckay, G. and Porter, J. F., 1999. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. Resources, Conservation And Recycling, 27:57-71.

- Çağal, F. E., (2009). Biyokütle Enerji Potansiyelinin Türkiye Açısından Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı, 76, İstanbul.
- Çağlar, E., (2016). Glikoz esaslı yapıların fonksiyonlaştırma yolu ile adsorpsiyon özelliklerinin iyileştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 110, Ankara.
- Çiçek, İ., (1998). Tarımsal kaynaklı atıklardan aktif karbon üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 65, İstanbul.
- Demirbaş, Ö., (2001). Viktorya mavisinin perlit yüzeyine adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 52, Balıkesir.
- Demirbaş, Ö., Karadağ, A., Dalkıran, V. ve Yıldız, C., 2012. Kazein yüzeyine Reaktif Blue 220'nin sorbsiyonu. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 14(2):31-40.
- Dinçyürek, Ö., (2006). Termik santral uçucu kül tiplerinin atıksulardaki fenolün adsorpsiyon yöntemi ile giderim etkinliklerinin karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 109, Adana.
- Foo, K. Y. ve Hameed, B. H., 2012. Textural porosity, surface chemistry and adsorptive properties of durian shell derived activated carbon prepared by microwave assisted NaOH activation, Chemical Engineering Journal, 187:53–62.
- Ghaedi, M., Ghaedi, A. M., Abdi, F., Roosta, M., Vafaei, A. and Asghari, A., 2013. Principal component analysis-adaptive neuro-fuzzy inference system modeling and genetic algorithm optimization of adsorption of methylene blue by activated carbon derived from Pistacia khinjuk, Ecotoxicology and Environmental Safety, 96:110–117.
- Gupta, V. and Suhas, K., 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. Journal Of Environmental Management, 90:2313–2342.
- Güneş, S., (2016). Portakal (*Citrus Sinensis L.*) Küspesinden üretilen aktif karbonun sulu çözeltilerden reaktif boyar madde adsorpsiyonunda kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 143, Sakarya.
- Hao, W., Bjorkman, E., Lilliestråle, M. and Hedin, N., 2014. Activated carbons for water treatment prepared by phosphoric acid activation of hydrothermally treated beer waste. Industrial and Engineering Chemistry Research, 53:15389–97.
- Hassan, A. F. and Youssef, A. M., 2014. Preparation and characterization of microporous NaOH-activated carbons from hydrofluoric acid leached rice husk and its application for lead (II) adsorption. Carbon Lett. 15:57–66.

- Hu, B., Yu, S. H., Wang, K., Liu, L. and Xu, X. W., 2008. Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process. *Dalton Transactions*, 40:5414-5423.
- Hua-Jun, H. and Xing-Zhong, Y., 2016. The migration and transformation behaviors of heavy metals during the hydrothermal treatment of sewage sludge, *Bioresource Technology*, 200:991–998.
- Iijima, S., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56-58.
- Islam, Md. A., Tan, I. A. W., Benhouria, A., Asif, M. and Hameed, B. H., 2015a. Mesoporous and adsorptive properties of palm date seed activated carbon prepared via sequential hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation. *Chemical Engineering Journal* 270:187-195.
- Islam, Md. A., Benhouria, A., Asif, M. and Hameed, B. H., 2015b. Methylene blue adsorption on factory-rejected tea activated carbon prepared by conjunction of hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation processes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 52:57–64.
- Islam, Md. A., Ahmed, M. J., Khanday, W. A., Asif, M. and Hameed, B. H., 2017. Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 138:279–285.
- İleri, R., (1998). Endüstriyel atıksuların önartılmasında biyosorbsiyon metodunun kullanılabilirliğinin araştırılması. In: *I. Atık Su Sempozyumu*, 24-24 Haziran, I. Atık Su Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 367-370, Kayseri.
- Kabadayı, A., 2016. Investigation of reusability of process water in the hydrothermal carbonization of biomass. *Ege University Institute of Natural and Applied Sciences*.
- Karadağ, A., (2008). Endüstriyel atık sulardan bazı metal iyonlarının biyoadsorbent kullanarak giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, 82, Balıkesir.
- Karaman, İ., (2010). Soma linyitinin fiziksel aktivastonu ve aktifleştirilmiş ürüne boyar madde adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 134, Ankara.
- Kayacan, S., (2007). Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 84, Ankara.
- Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A. and Abdelwahab, O., 2009. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 165:100–110.

- Kurtuluş, M., (2017) Biyokütlenin çözündürülmesi ve atmosferik koşullarda gazlaştırılması. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 145, Adana.
- K. Y. Foo, and Hameed B. H., 2012. Textural porosity, surface chemistry and adsorptive properties of durian shell derived activated carbon prepared by microwave assisted NaOH activation, *Chemical Engineering Journal*, 187:53–62.
- Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakad. Handlingar*, 24:1–39.
- Martins, A. C., Pezoti, O., Cazetta, A. L., Bedin, K. C., Yamazaki, D. A. S., Bandoch, G. F. G., Asefa, T., Visentainer, J. V. and Almeida, V. C., 2015. Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: kinetic and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal*, 260:291–299.
- Nasuha, N. and Hameed, B. H., 2011. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. *Chemical Engineering Journal*, 166:783–6.
- Orbak, İ., (2002). Tunçbilek linyitinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 97, İstanbul.
- Özyurt, İ., (2006). Biyokütle atık madde olarak ayçiçeği çekirdeği kabuklarının sıvılaştırılması ve elde edilen ürünlerin analizi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 85, İstanbul.
- Pari, G., Darmawan, S. and Prihandoko, B., 2014. Porous carbon spheres from hydrothermal carbonization and koh activation on cassava and tapioca flour raw material. *Procedia Environmental Sciences*, 20:342-351.
- Parshetti, G. K., Chowdhury, S. and Balasubramanian, R., 2014. Hydrothermal conversion of urban food waste to chars for removal of textile dyes from contaminated waters. *Bioresour Technol*, 161:310–19.
- Pezoti, O., Cazetta, A. L., Bedin, K. C., Souza, L. C., Martins, A. C., Silva, T. L., Santos Júnior, O. O., Visentainer, J. V. and Almeida, V. C., 2016. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 288:778–788.
- Rather, M. A., Khan, N. S. and Gupta, R., 2017. Hydrothermal carbonization of macrophyte *Potamogeton lucens* for solid biofuel production: Production of solid biofuel from macrophyte *Potamogeton lucens*. *Engineering Science and Technology an International Journal*.
- Savcı, S., (2010). Veteriner ve beşeri amaçlı kullanılan bazı farmasötiklerin canlı aktif çamur tarafından adsorpsiyonunun incelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 224, Adana.

- Sene, C. F. B., McCann, M. C., Wilson, R. H. and Grinter, R., (1994). Fourier transform raman and fourier transform infrared spectroscopy; an investigation of five higher plant cell walls and their components. *Plant Physiology*, 106:1623–1631.
- Sevimli, K., (2017). Kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak atık çay çalısından aktif karbon üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 165, Rize.
- Shah, B. A. and Mistry, C. B., 2013. Solid phase extraction of phenol on zeolitic material: batch sorption and column Dynamics. *Separation Science and Technology*, 48 (11):1717-1728.
- Sınağ, A., Uskan, B., Gülbay, S., Güllü, M. ve Canel M., 2009. Model biyokütle olarak seçilen mısırdan hidrotermal yöntemle değerli kimyasalların eldesi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 20:31-44.
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A. and Rouquerol, J., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57:603–19.
- Şahan, A., (2007). Farmosetik maddelerin aktif çamur arıtma prosesinde abiyotik gideriminin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 79, Adana.
- Tekin, K., (2013). Biyokütlenin Bor Katalizörleri Varlığında Hidrotermal Dönüşümü. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 163, Ankara.
- Unur, E., 2013. Functional nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass for environmental purification. *Microporous and Mesoporous Materials*, 168:92-101.
- Ustabaş, E., (2016). İşlenmiş ve demlenmiş atık çaydan elde edilen aktif karbonun tekstil boyar maddesi metilen mavisini adsorplama özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 99, Edirne
- Üçgül, İ. ve Akgül, G., 2010. Biyokütle teknolojisi. *Yekarum Dergi*, 1(1):3-11.
- Üçgül, İ., 2013. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezi (Yekarum). Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Wang, L., Shang, H., Liu, Y., Zheng, M., Wu, R. and Phillips, J., 2009. A role for a cell Wall localized glycine-rich protein in dehydration and rehydration of there surrection plant. *Boeahygromerica*. *Plant Biology*, 11:837–848.
- Yağız, A., (2016). Yüksek Lisans Tezi, Kivi kabuğu (Ordu) kullanılarak sulu çözeltilerden tekstil boyarmaddelerin adsorpsiyonu. Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 90, Ordu.
- Yıldırım, Ö., (2016). Sulu ortamdan 4-nitrofenolün xad-7 reçinesi üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyonunun deneysel olarak incelenmesi. Yüksek Lisans

Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 124, İstanbul.

Xue, Y., Gao, B., Yao, Y., Inyang, M., Zhang, M., Zimmerman, A. R. and Ro, K. S., 2012. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: batch and column tests. *Chemical Engineering Journal*, 200-202:673-680.

Zuo, X., Liu, Z. and Chen, M., 2016. Effect of H₂O₂ concentrations on copper removal using the modified hydrothermal biochar. *Bioresource Technology*, 207:262–267.

Zhou, Y., Zhang, L. and Cheng, Z., 2015. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 212:739–762.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı: Hatice YİĞİT
Doğum Yeri : Piraziz/GİRESUN
Doğum Yılı : 22.04.1991
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum / Kurumlar)

Lise: Bulancak Anadolu Lisesi (2005-2009)

Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği (2012-2015)

Yüksek Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (2015-2017)

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

İletişim Bilgileri

Adres: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kurupelit Yerleşkesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Kurupelit/SAMSUN

e-posta: haticeyigit55@gmail.com

Tel No: 05426412844