

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



**FINDIK KÜSPESİNDEN ELDE EDİLEN HİDROKOK VE AKTİF
KARBONLARIN ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

MELTEM BATTAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FINDIK KÜSPESİNDEN ELDE EDİLEN HİDROKOK VE AKTİF
KARBONLARIN ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

MELTEM BATTAL

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**SAMSUN
2017**

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Meltem BATTAL tarafından hazırlanan “Fındık K spestinden Elde Edilen Hidrokok ve Aktif Karbonların Adsorpsiyon  zelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 25/07/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

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

Jüri  yeleri

Başkan Doç. Dr. Bülent ÇAĞLAR
Erzincan Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

 ye Yrd. Doç. Dr. Berker FIICILAR
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

 ye Doç. Dr. Yıldıray 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.

Tarih
İmza

Meltem BATTAL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FINDIK KÜSPESİNDEN ELDE EDİLEN HİDROKOK VE AKTİF KARBONLARIN ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Meltem BATTAL

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yıldray TOPCU

Fındığın yağ üretiminde kullanılması sonucu ortaya çıkan atık ürün olan, protein bakımından zengin fındık küspesinin biyokütle olarak değerlendirilebilmesi mümkündür. Bu amaçla yürütülen çalışmada fındık küspesi biyokütlesinin hidrotermal karbonizasyon (HTC) işlemine tabi tutulmasıyla elde edilen hidrokoklardan üretilen aktif karbonların adsorban olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. HTC işlemi sonucunda oluşan hidrokokların kimyasal aktivasyonu sodyum hidroksit ile sağlanmıştır. Elde edilen aktif karbonlar FTIR spektroskopisi, Termogravimetrik analiz, elementel analiz, SEM ve BET analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve pH gibi parametreler değiştirilerek yola çıkılmış ve fındık küspesi biyokütlesinin hidrotermal karbonizasyon (HTC) işlemine tabi tutulmasıyla elde edilen hidrokoklardan üretilen aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluğunu değerlendirilmiş, Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Farklı kinetik hız modelleri incelenerek, çalışmanın yalancı 2. derece kinetik modele daha uygun olduğu görülmüştür.

Temmuz 2017, 58 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Fındık Küspesi, Hidrokok, Aktif Karbon, Hidrotermal Karbonizasyon, İzoterm, Adsorpsiyon Kinetiği, Metilen Mavisi

ABSTRACT

Master's Thesis

INVESTIGATION OF ADSORPTION CHARACTERISTICS OF HYDROCHAR AND ACTIVE CARBONS OBTAINED FROM HAZELNUT MEAL

Meltem BATTAL

Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yıldıray TOPCU

It is possible that the protein-rich hazelnut meal, which is the waste product resulting from the use of hazelnut oil production, can also be evaluated as biomass. In this study, hydrochars produced by hydrothermal carbonization (HTC) treatment of hazelnut meal were investigated as adsorbents. The chemical activation of the hydrochar formed as a result of the HTC process is provided by using sodium hydroxide. The resulting activated carbons were characterized by FTIR spectroscopy, Thermogravimetric analysis, elemental analysis, SEM, and BET analysis methods. The adsorption characteristics of methylene blue adsorption of hydrochars produced by hydrothermal carbonization (HTC) treatment of hazelnut meal biomass were investigated by changing parameters such as initial concentration, contact time and pH. The obtained data were evaluated for Langmuir and Freundlich isotherms and Langmuir isotherms were detected. By examining the different kinetic velocity models, it is seen that the pseudo second order kinetic model of the study is more appropriate.

July 2017, 57 pages

Key Words: Adsorption, Hazelnut Meal, Hydrochar, Activated Carbon, Hydrothermal carbonization, Isotherm, Adsorption Kinetic, Methylene Blue

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca bilgi, öneri ve yardımlarının yanı sıra manevi desteğini hep hissettiğim, sevgili danışman hocam Sayın Doç. Dr. Yıldırım TOPCU'ya,

Tezimin her aşamasını birlikte yürüttüğüm, her konuda yardımına koşan arkadaşım Hatice YİĞİT'e ,

Numune temini konusunda yardımlarını esirgemeyen Ordu Altaş Yağ Sanayi'ne,

Çalışmalarımın başından sonuna kadar bana destek olan nişanlım Mümin ATEŞ'e ,

Kocaman sevgi dolu yürekleri ve sabırları için annem Güllü BATTAL, babam Şenol BATTAL ve kardeşim Mert Görkem BATTAL'a

Sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2017, Samsun

Meltem BATTAL

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Biyokütle	3
2.2. Biyokütle Kaynakları	3
2.2.1. Bitkisel kaynaklar	3
2.2.2. Hayvansal artıklar	4
2.2.3. Şehir ve endüstri atıkları	4
2.3. Biyokütlenin Enerjiye Dönüştürülmesi	4
2.3.1. Biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonu	6
2.4. Aktif Karbon.....	7
2.4.1. Aktif karbonun hazırlanması	8
2.4.2. Aktif karbonların kullanım alanları	11
2.5. Adsorpsiyon.....	11
2.5.1. Adsorpsiyonun kullanım alanları	12
2.5.2. Adsorpsiyon kinetiği	12
Yalancı 1. dereceden kinetik model (Lagergren Eşitliği)	13
Yalancı 2. dereceden kinetik model	13
2.5.3. Adsorpsiyon mekanizması.....	14
2.5.4. Adsorpsiyon izotermleri	15
Langmuir izotermi.....	16
Freundlich izotermi	17
2.5.5. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	18
2.6. Türkiye'de Fındık	20
2.6.1. Türkiye'de fındık üretim alanları.....	20
2.6.2. Fındığın hasadı.....	21
2.6.3. Fındığın kullanım alanları.....	21
2.6.4. Fındık küspesi	22
2.7. Kaynak Özetleri (Literatür Araştırmaları).....	22

2.7.1. Hidrotermal Karbonizasyon İşlemi Uygulamaları	22
2.7.2. Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemiyle Adsorpsiyon Uygulamaları	23
2.7.3. HTC Yöntemine İlişkin Türkiye’de Yapılan Tez Çalışmaları	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM	27
3.1. Materyal.....	27
3.1.1. Fındık küspesinin hidrotermal karbonizasyonu (HTC).....	28
3.1.2. Aktif Karbon Üretimi	29
3.1.3. Adsorpsiyon uygulamaları	29
3.1.4. Yapılan Analizler	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
4.1. Adsorpsiyon Çalışmaları	31
4.1.1. Adsorban seçimi	31
4.1.2. Başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi etkisi	32
4.1.3. pH etkisi	33
4.1.4. Kinetik çalışmalar.....	33
4.1.5. Adsorpsiyon izotermeleri	36
4.2. Karakterizasyon Çalışmaları	37
4.2.1. BET analizi	37
4.2.2. Elementel Analiz	39
4.2.3. SEM Analizi	41
4.2.4. FTIR Analizi	43
4.2.4. Termogravimetrik Analiz	47
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	48
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ	58

SİMGELER VE KISALTMALAR

AK	: Aktif karbon
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometresi
FK	: Fındık Küşesi
HTC	: Hidrotermal Karbonizasyon
HTC-FK biyokütlesi	: Hidrotermal Karbonizasyon işlemine tabi tutulmuş fındık küspesi
AC-FK1	: 1:1 (kütlece) NaOH aktive edilmiş Fındık Küşesi aktif karbon
AC-FK2	: 1:2 (kütlece) NaOH aktive edilmiş Fındık Küşesi aktif karbon
AC-FK3	: 1:3 (kütlece) NaOH aktive edilmiş Fındık Küşesi aktif karbon
MM	: Metilen mavisi
UV-Vis	: Mor-ötesi ve görünür bölge spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
C_e	: Denge konsantrasyonu (mgL^{-1})
C_o	: Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mgL^{-1})
k_1	: Yalancı birinci mertebeden hız sabiti (dk^{-1})
k_2	: Yalancı ikinci mertebeden hız sabiti ($\text{gmg}^{-1}\text{dk}^{-1}$)
pH logaritması	: Sulu çözeltilerde çözünen türün H_3O^+ iyonları aktivitesinin eksi
q_e	: Adsorbanın 1 g'ında tutulan madde miktarı (mgg^{-1})
q_t	: t anında adsorplanan madde miktarı (mgg^{-1})
R^2	: Korelasyon katsayısı
rpm	: Dakikada devir sayısı
S_{mikro}	: Mikrogözenek alanı (m^2g^{-1})
T	: Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$ ya da K)
t	: Zaman (dk)
Å	: Angstrom
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. IUPAC'ın gaz adsorpsiyon izoterm sınıflandırması	15
Şekil 3.1. Fındık Küspesi Biyokütlesi	27
Şekil 3.2. Metilen Mavisinin (MM) kimyasal yapısı	27
Şekil 3.3. Hidrotermal Karbonizasyon işlemine tabi tutulmuş fındık küspesi (Hidrokok)	28
Şekil 3.4. NaOH ile 1:3 oranında karıştırılarak kimyasal aktivasyonu yapılan Hidrokok	29
Şekil 4.1. Farklı adsorbanların adsorpsiyon verimi grafiksel gösterimi	31
Şekil 4.2. Farklı temas süresi ve adsorbanların farklı başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyon eğrileri	32
Şekil 4.3. Farklı pH'ların adsorpsiyon eğrileri	33
Şekil 4.4. AC-FK3'e 30 °C'de MM adsorpsiyonu için uygulanan iki kinetik modelin doğrusal olmayan çizimlerinin şematik gösterimi	34
Şekil 4.5. Farklı tez çalışmalarında adsorpsiyon süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi (a) Islam vd. 2015b (b) Pezoti vd.2015 (c) Ustabaş 2016	35
Şekil 4.6. Fındık Küspesi Hidrokokunun N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ..	40
Şekil 4.7. AC-FK1'in N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	40
Şekil 4.8. AC-FK2'nin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	41
Şekil 4.9. AC-FK3'ün N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	41
Şekil 4.10. Hidrokok ve Aktif Karbonların Sem Görüntüleri a) HTC-FK b) AC-FK1 c) AC-FK2 d) AC-FK3	42
Şekil 4.11. Farklı adsorbanların FTIR spektrumları	44
Şekil 4.12. Fındık küspesi biyokütle adsorbanlarının TGA eğrileri	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Farklı başlangıç konsantrasyonlarıyla gerçekleştirilen MM adsorpsiyonunun kinetik parametreleri	36
Çizelge 4.2. AC-FK3' ün MM adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri.....	36
Çizelge 4.3. Fındık Küspesinden Hazırlanan Farklı Adsorbanların BET Analiz Sonuçları	38
Çizelge 4.4. Fındık Küspesi HTC ve Aktif Karbonların Farklı Oranlarda Elementel Analiz Sonuçları	39

1. GİRİŞ

Dünya genelinde oldukça hızlı artan nüfus ve sanayileşme ile çevreye dost ve sürdürülebilir olan enerji kaynaklarına ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Bu duruma belki de en önemli potansiyel oluşturabilecek kaynak biyokütle ve biyokütleden elde edilen enerjidir. Yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütle, diğer fosil yakıtlarla kıyaslanırsa tükenmez bir kaynak olması, her yerde yetiştirilebilmesi, kolay bulunabilir olması, kırsal alanların sosyo-ekonomik gelişmelere ayak uydurmasına yardımcı olması nedeniyle uygun ve önemli bir enerji kaynağıdır (Akçay, 2014).

Hammaddelerin termokimyasal dönüşümlerindeki kullanım avantajlarından dolayı son zamanlarda geliştirilen ve takip edilen Hidrotermal Karbonizasyon (HTC) yöntemine ilgi giderek artmaktadır. HTC işlemi yüksek oranda su barındıran biyokütlelerde, kurutma işlemine ihtiyaç duyulmadığından enerji açısından oldukça verimli bir yöntem olup ekzotermik olarak yürütülür ve enerji avantajı nedeniyle daha fazla tercih edilmektedir (Aydıncak, 2012).

Aktif karbon, verimlilik konusu göz önüne alınarak, çoğunlukla düşük inorganik ve yüksek karbon içerikli hammaddelerden elde edilmektedir. Aktif karbon üretimiyle ilgilenen ilk çalışmalarda karbon içeriklerinin yüksek olması nedeniyle hammadde kaynağı olarak kömür kökenli maddeler (turba, linyit, taş kömürü, antrasit vb.) seçilmiştir. Ancak üretim sonrası kül miktarının fazla olması üreticileri aktif karbon üretiminde yenilenebilir hammadde kaynaklarına yöneltmiştir. Bu yenilenebilir hammadde kaynakları biyokütle olarak adlandırılmaktadır (hindistan cevizi kabuğu, fındık kabuğu, odun, zeytin çekirdeği, bambu kamışı, çay atığı vb.). Bu kaynakların kullanılması hem atık olan malzemelerin değerlendirilmesi işlemine katkı sağlamakta, hem de aktif karbon üretiminde maliyeti azaltmaktadır (Karayılmazlar vd. 2011).

Adsorpsiyon, atom, iyon veya moleküllerin gaz veya sıvı moleküllerinin katı yüzeyinde tutunması işlemidir. Yüzeyde tutunan malzemeye “adsorplanan madde veya adsorbat” ve üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya ise “adsorbent veya adsorban” ismi verilmektedir. Ayrıca adsorpsiyon işleminin tersine adsorplanan maddenin ortama geri verilmesine yani yüzeyde derişimin azalması işlemine “

desorpsiyon ” denir. Adsorpsiyon işlemleri esnasında yapılan çalışmalarda genel olarak; denge, kinetik ve termodinamik sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Adsorpsiyon olayının gerçekleşmesinde, birden çok parametre etkin olmaktadır ki bu parametrelerin en önemlisi kullanılan adsorbandır. Yüksek adsorplama verimi ve elde edilme yöntemlerinin avantajları açısından aktif karbonlar en çok tercih edilen adsorban türünü oluştururlar. Aktif karbonlar safsızlıkların ve kirliliklerin uzaklaştırılması için adsorban olarak pek çok uygulama sahasında uzun süredir kullanılmaktadır fakat endüstriyel olarak kullanılan ticari aktif karbonların günümüzde oldukça yüksek maliyetli olması onların daha yaygın ve etkin bir şekilde kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle çeşitli tarımsal atık ürünlerden kullanım amacına göre düşük maliyetlerde ve uygun özelliklerde aktif karbon üretimine duyulan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır (Gündoğdu, 2010).

Bu tez çalışmasında, yağ fabrikası atığı olan fındık küspesi aktif karbon eldesinde kullanılmıştır. Özellikle yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon üretmek için NaOH kullanılmıştır. Fındık küspesi ile NaOH kütleli olarak 1:3 oranında karıştırılarak aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmamızda boyarmaddelerin giderimi için metilen mavisi adsorpsiyonu model olarak belirlenmiştir. Hidrotermal karbonizasyon işlemi ile elde edilen aktif karbonun adsorban özelliğine metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonunun, pH'sının, ve adsorpsiyon süresinin etkisi kesikli sistemde incelenmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde ise, seçilen boyarmaddelerin aktif karbona adsorpsiyonunda, adsorpsiyon dengesinin Langmuir, Freundlich, adsorpsiyon izoterm modellerinden hangisine daha uygun olduğu çeşitli sıcaklıklarda araştırılmış ve adsorpsiyon model sabitleri deneysel verilerden hesaplanmıştır. Metilen mavisi boyarmaddesi için farklı derişimlerde aktif karbon üzerine adsorplanan miktarın zamana bağlı olarak değişimi incelenerek; yalancı 1. derece kinetik model, yalancı 2. derece kinetik modelleri verilere uygulanarak sonuçlar kıyaslanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Biyokütle

Biyokütle terimi çok genel anlamıyla yaşayan organizmalardan üretilen madde anlamına gelmektedir (Üçgöl ve Akgöl, 2008). Biyokütle, Yunancada “bios” yaşam anlamına ve “mass” kütle anlamına gelen sözcüklerin birleşiminden oluşmaktadır. Yüzyıllık süreçlerden daha kısa bir sürede yenilenebilen karada ve suda yetişen bitkiler, hayvansal artıklar, besin endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm maddeler “biyokütle” olarak tanımlanabilmektedir. Canlı bitkiler güneşten gelen enerjiyi fotosentez yaparak karbonhidrata dönüştürdüğü için biyokütle organik bir yapıya sahip olmuştur (Probstein ve Hicks, 1983).

2.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynakları oldukça yaygın bir şekilde enerji üretimi için kullanılmaktadır. Bu enerjinin kullanımı iki ana kategoriye ayrılabilir. Birincisi modern biyokütle kullanımı, ikincisi geleneksel biyokütle kullanımıdır. Modern biyokütle kullanımı oldukça yaygındır. Fosil enerji kaynaklarının yerini alabileceği düşünülmektedir. Ağaçlar, tarımsal atıklar, şehirseller atıklar, biyogaz ve enerji üretiminde kullanılan diğer ürünler bu sınıfta yer almaktadır. Geleneksel biyokütle daha çok gelişmekte olan ülkelerde daha az yaygın olarak kullanılmaktadır. Ağaç yakıtları, mangal kömürü, hayvansal gübre ve bazı bitki atıkları bu sınıf içerisinde yer almaktadır (Benk vd., 2003).

Enerji üretiminde kullanılabilen biyokütle kaynakları; bitkisel kaynaklar, hayvansal artıklar, şehir ve endüstri atıkları şeklinde sınıflara ayrılabilir.

2.2.1. Bitkisel kaynaklar

Bitkisel kaynaklar olarak; orman ürünlerini, 5-10 yıl arasında büyüme süresi olan ağaç türlerini içeren enerji ormanlarını, bazı sucul bitkileri, algleri ve enerji bitkilerini sayabilmek mümkündür. Enerji bitkileri sınıfına giren tatlı darı, şeker kamışı, mısır gibi bitkiler; diğer bitkilere göre CO₂ ve suyu daha etkili kullanırlar ve kuraklığa karşı daha güçlüdürler. Bu sınıftaki bitkilerden alkol ve farklı yakıtlar üretilmektedir. Türkiye’de, bitki artıkları (fındık ve ceviz kabuğu, pirina, ayçiçeği

küspesi, pamuk çiğiti ve mısır sapı) enerji amacıyla kullanılmaktadır. Kuru biyokütlenin ısıl değeri 3800-4300 kcal/kg arasındadır. Biyokütleden yanma ile enerji elde edilmesinde verim orta kaliteli bir kömüre eş değerdır. Ayrıca biyokütlelerin birçoğunun kül ve kükürt içeriği kömürden daha azdır.

2.2.2. Hayvansal artıklar

Hayvansal atıkların enerji potansiyeli toplam biyokütle kaynaklarının enerji potansiyelinin oldukça küçük bir bölümüdür. Bu kaynakların üretimi çok azdır ve en uygun kullanımı, küçük oranlı işlemler halinde üretildikleri yerde kullanılmalarıdır. Hayvan atıklarının, az gelişmiş ülkelerde katı yakıt olarak direk olarak kullanımları söz konusudur. Köylerde hayvan gübresinin samanla birlikte kurutulup katı yakıt olarak kullanılması, en az verim alınan kullanım şeklidir. Hayvansal atıklar ve gübrenin en verim alınarak kullanıldıkları alan ise biyokütledir. Ülkemizde bütün hayvan gübresinin %25-30'u toprağa dökülmekte, %20-25'i tezek olarak kullanılıp yakılmakta, geri kalanı ise giderek kaybolmaktadır.

2.2.3. Şehir ve endüstri atıkları

Çöplerin depolandığı yerlerde ve atık su arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurları eğer önceden kararlı hale getirilmemiş ve biyokimyasal özellikleri devam ediyorsa, aerobik organizmalar tarafından ayrıştırılarak metan gazına dönüştürülebilirler. Bu amaçla çöp alanlarında oluşan gazları toplayacak şekilde sondaj boruları düzenli olarak yerleştirilmekte ve oluşan gazlar toplanmaktadır. Çıkan gazlar arıtılma işlemine tabi tutularak gaz jeneratörüne gönderilmekte ve elektrik elde edilmektedir. Diğer kullanım alanlarında ise doğal gaz sistemi ve araçlarda yakıt, kimya endüstrisinde saf metan haline getirilerek kullanımı yer almaktadır. Atık ve katı maddelerden enerji üretiminin diğer bir yolu ise piroliz ve çok yüksek sıcaklıklarda yakılma işlemine tabi tutulmalarıdır. Çöp ve katı atıkların yakma tesislerinde uygun bir şekilde havayla yanması ile elde edilen enerji ısı enerjisi olarak veya elektrik üretiminde kullanılmaktadır (Mckendry, 2002).

2.3. Biyokütlenin Enerjiye Dönüştürülmesi

Biyokütle enerjisi, bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yaparak kimyasal enerjiye dönüştürerek depolanması sonucu oluşan biyolojik kütle ve buna bağlı organik

madde kaynakları kullanılarak üretilen enerji olarak tanımlanmakta ve yetiştiriciliğe dayalı olduğu için yenilenebilir, çevreye zarar vermeyen ve yerel bir enerji kaynağı olarak önem arz etmektedir. Çevreyle dost yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları arasında, özellikle gelişmekte olan ülkeler için uygulama alanı olarak en geniş yer bulanı biyokütledir. Biyokütle sadece yenilenebilir olması ile değil, her yerde yetiştirilebilir oluşu, sosyoekonomik ilerlemeye katkı sağlayışı, çevrenin korunmasına etkisi, elektrik üretimi, kimyasal madde ve özellikle taşıtlar için yakıt elde edilebilmesi sebepleri ile çok önemli bir enerji kaynağıdır. Dünyada petrol, kömür gibi fosil enerji kaynaklarının az bulunur olması ve çevre kirliliği problemi dolayısıyla biyokütle, enerji probleminin çözümünde avantajlı bir seçenek olarak giderek önem kazanmaktadır (Türe, 2000).

Biyokütle örnekleri olarak orman atıkları, otlak atıkları, kâğıt atıkları, kendini yenileyebilen bitkiler, hasat edilebilen bitkilerin kullanımından sonra geriye kalan ürünler (dal, saman, kök, kabuk vb.), hayvansal atıklar (gübre, kesim atıkları, hayvansal yağlar), algler, kanalizasyon atıkları ve endüstriyel atıklar sayılabilmektedir. Biyokütle dönüşüm yöntemleri; fiziksel, biyolojik ve kimyasal dönüşümler olarak üç sınıf altında toplanabilir (Parikka, 2004). Biyokütle dönüşümü için, uygulanan dört temel termokimyasal yöntem bulunmaktadır. Bunlar yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz olarak sayılabilmektedir. Hepsinde değişik reaktörler kullanılmakta ve farklı işletim koşullarında çalışılmaktadır. Bunların sonucunda ise farklı özelliklere sahip ürünler ortaya çıkmaktadır (Bridgwater ve Grassi, 1991).

Termokimyasal dönüşüm prosesleri, ısı enerji değeri düşük, nem içeriği yüksek biyokütle kaynaklarından yüksek ısı enerji değerine sahip biyoyakıtların elde edilmesi amacıyla uygulanan işlemlerdir. 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 üstünlüklere sahip oldukları belirtilmektedir. Termokimyasal dönüşüm teknolojilerinden elde edilen ürünler, ham biyokütleden daha değerli ve daha kolay kullanılabilir özellikte olup, bu ürünler daha kullanışlıdır ve değerli yakıtlar ile kimyasal ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilir (Bektaş, 2006).

2.3.1. Biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonu

Hidrotermal karbonizasyon (HTC) temel olarak kapalı bir kap içerisinde biyokütlenin sıcaklık ve basınçla muamelesi şeklindedir ve biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden birisidir. Son zamanlarda hidrotermal yöntemler çeşitli avantajları nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Hidrotermal dönüşüm, süperkritik şartlarda, kritik altı şartlarda ya da ılıman şartlarda gerçekleştirilebilir bir dönüşüm yöntemidir. Hidrotermal proses tipik olarak 250-374°C sıcaklık ve 4-22 MPa basınç koşullarında su kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Farklı reaksiyon mekanizması ve deneysel şartlar göz önüne alındığında iki farklı hidrotermal karbonizasyon işlemi bulunmaktadır. Bunlar yüksek sıcaklık (300-800 °C) ve basınçta gerçekleşen hidrotermal karbonizasyon ve 300 °C sıcaklığın altında gerçekleşen hidrotermal karbonizasyon şeklinde ikiye ayrılır. Yüksek sıcaklıkta yapılan işlemler ile nano yapıları karbon malzemeler elde edilirken, düşük sıcaklıktaki hidrotermal karbonizasyon ile nano yapıları karbon ürünler yanı sıra kömür benzeri ürünler de elde edilebilmektedir. HTC yönteminde basınç kendiliğinden oluşur. Reaksiyon mekanizmasının temellerini hidroliz, dehidrasyon, HMF ve benzeri yapıların oluşumu, polimerizasyon ve aromatikleşme oluşturmaktadır. Hidrotermal koşullarda suyun termofiziksel özellikleri değişmektedir. Örneğin, dielektrik sabiti yüksek sıcaklıklarda azalır. Bu sebepten dolayı olağan koşullarda polar su ile apolar organik maddeler ve gazlar karışmazken süperkritik koşullara yaklaşıldığında su, apolar maddeler için iyi bir çözücü haline gelebilmektedir. Üstelik su, kimyasal reaksiyonlarda aktif reaktant olarak da kullanılabilir. Suyun iyonik karakteri arttığından asit-baz ile katalizlenen reaksiyonların gerçekleşmesi kolaylaşmaktadır (Üçgül ve Akgül, 2010).

Gazlaştırma proseslerinin birçoğunda biyokütlenin su içeriği istenmeyen bir özellik iken hidrotermal proseste su içeriğinin yüksek olması önemli bir avantajdır. Bu proses biyokütlenin kurutmaya gerek kalmadan değerli gazlara dönüştürülmesi amacıyla geliştirilmiş bir teknolojidir. Özellikle temiz enerji kaynağı hidrojen üretiminde oldukça önemlidir (Üçgül ve Akgül, 2010).

Hidrotermal karbonizasyonun genel olarak avantajları aşağıda verilmektedir.

- HTC işleminde kullanılan enerji miktarı azdır ve çalışma şartları çok daha kolaydır.

- Sulu fazda üretim yapılmaktadır ve zehirli çözücülere ihtiyaç yoktur.
- Karbon kaynağı olarak yenilenebilir ve sürdürülebilir madde olan biyokütle kullanılmaktadır.
- Giriş maddesi olarak kullanılan biyokütlenin ucuz olması ve işletim maliyetlerinin düşük olması sebebiyle mali açıdan faydalı, ucuz bir yöntemdir.
- Tek basamakta yürütülen bir işlemdir.
- Sentezlenen ürünler kullanılacak sahaya göre istenilen şekilde işlevselleştirilebilir ya da başka malzemelerle bir arada kullanılabilir.
- Elde edilen karbon malzemeler için, üst düzey bir saflaştırma işlemine ihtiyaç duyulmaz.
- Ölçeklendirmeye uygundur ve büyük çaplı sentez yapılmasına imkan verir.
- Sentez sırasında, diğer işlemlerde bulunması gerekli olan ek soğutma sistemlerine ihtiyaç duyulmamaktadır (Aydıncak, 2012).

Birinci nesil giriş maddeleri kullanılarak biyoyakıt üretimiyle HTC işlemi kıyaslandığında; HTC işlemi ikinci nesil giriş maddesi kullandığından gıda için kullanılan ürünlere bir tehdit oluşturmamakta aksine düşük değerli ve bol miktarda bulunan biyokütleler kullanıldığından uygun ve ucuz bir yöntemdir. Biyoetanol üretimi ve biyogaz üretimi ile karşılaştırıldığında HTC yöntemi karbon verimi bakımından çok daha yüksek verimli olduğu için üretilen enerji miktarı da işlem sırasında tüketilen enerji miktarından teorik olarak çok daha yüksektir.

HTC işlemi bir kere aktive edildiğinde kendiliğinden yürür ve ekzotermiktir. Suyun termodinamik kararlılığının yüksek olması nedeniyle karbonhidrat içerisinde depo edilmiş yanma enerjisinin üçte birini açığa çıkarır. HTC işleminin karbon verim oranı % 100'e yakındır, çünkü başlangıç maddesinin içindeki karbonun hemen hemen tamamı son ürününde yer alır. Bu değeri elde edebilmek için sıcaklığın 200 °C'nin altında olması ve pH değerinin 5-7 arasında bir değer olması gerekmektedir (Titirici vd., 1991).

2.4. Aktif Karbon

Aktif karbon, gözenek hacmi ve yüzey alanı büyük olan ve yüksek oranda karbon içeren materyallerdir (Karaçetin, 2011).

Aktif karbon, karbon içeriği yüksek olan maddelere uygulanan aktivasyon süreci ile iç yüzey alan ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş bir adsorpsiyon malzemesi olarak ifade edilebilmektedir. Bu yapıyı herhangi bir kimyasal formülle açıklamak mümkün değildir. Aktif karbonun genişletilmiş yüzey alanı, mikro gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi uygun bir adsorpsiyon malzemesi olarak kullanılmasını sağlar (Çetinkaya, 2015).

Aktif karbon işlenmiş bir karbon malzemedir. Gelişmiş yüzey alanlı ve porozitesinden dolayı, porlu karbon materyalleri yada aktif karbonlar uzun yıllardır kullanılmaktadır ve günümüzde çok işlevsel adsorbanlar olmuşlardır. (Ustabaş, 2016). Aktif karbon iyi bir adsorbandır ve günümüzde endüstride yaygın bir kullanım alanına sahiptir ancak aktif karbonun üretimi için en uygun yöntem arama çalışmaları ve gözenek yapısının ve yüzey alanının geliştirilmesi yolundaki araştırmalar tüm hızıyla devam etmektedir (Martinez, 2006).

Aktif karbonun, dünyadaki su temizleme ve çevresel uygulama alanlarındaki kullanımı, yıllık 300 milyon kg olup, bu değer her yıl % 7'lik bir oranda yükseliş göstermektedir (Lussier vd., 1994).

Adsorbanlar için gözenek büyüklüğü yarıçaplarına göre makro gözenekler ($r > 50$ nm), mezo gözenekler ($2 < r < 50$ nm) ve mikro gözenekler ($r < 2$ nm) olmak üzere 3 çeşittir (Sevimli, 2017).

2.4.1. Aktif karbonun hazırlanması

Aktif karbon üretiminde kullanılan iki yöntem bulunmaktadır. Bunları kimyasal ve fiziksel aktivasyon olarak sıralayabiliriz. Aktif karbonun üretimi üç temel basamaktan oluşmaktadır. Bunlar (Aygün, 2002);

1. Suyun uzaklaştırılması (dehidrasyon).
2. Organik maddelerin karbona dönüşümü ve karbon olmayan partiküllerin bünyeden ayrılması (karbonizasyon).
3. Katranın yanması ve por genişlemesi (aktivasyon) (Cheremisinoff, 1978)

Ticari olarak aktif karbonlar; odun, kömür (turba, linyit, taş kömürü, mangal kömürü), kemik, tarımsal atıkların kabukları (hindistan cevizi, pirinç, buğday, kakao, narenciye, fındık), meyve çekirdekleri ve yağ ürünlerinin aktivasyonu sonucunda

elde edilirler (Demir ve Yalçın, 2014). Tarımsal atıkların kolay ulaşılabilir, ucuz, yenilenebilir ve yüksek verim gibi avantajlara sahip olmaları, aktif karbon üretimi için hammadde olarak kullanılmalarını uygun hale getirmiştir (Arslanoğlu, 2012).

Fiziksel gaz aktivasyonunda; su buharı veya CO₂ gibi oksijen içeren gazlar kullanılmaktadır. Bu gazlar sıcak haldeki kömürleşen malzeme üzerinden sürüklenmektedir. Sıcaklık 800–1000 °C'ye çıktığında karbonlu başlangıç malzemelerinin bir kısmı ayrışıp çok sayıda gözenek ve çatlak oluşturmaktadır (Aygün, 2002).

Fiziksel aktivasyon iki aşamada gerçekleşir. Bu aşamalar karbonlu materyalin karbonizasyonu ve akabinde, uygun oksidasyon gazında (örneğin; CO₂, buhar, hava veya bunların karışımı ile) sıcaklığın yükseltilmesi ile aktivasyonunun sağlanmasıdır. Fiziksel aktivasyonda genellikle temiz ve kolay elde edilebilmesi, 800 °C' de yavaş reaksiyon vermesi ve kontrol oluşundan dolayı CO₂ tercih edilir. Bu metotta, pirinç kabuğu, mısır koçanı, meşe ağacı, mısır kabuğu, kamış, fındık, yerfıstığı, badem kabukları ham madde olarak tercih edilmektedir. Karbonizasyon sıcaklığı, 400-850 °C ve bazen 1000 °C' ye ulaşır ve aktivasyon sıcaklığı, 600-900 °C arasındadır. Fiziksel aktivasyon yöntemiyle elde edilen aktif karbonlar, adsorban olarak veya filtrelerde fazla tercih edilmezler (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007).

Hammaddenin 800–1000 °C sıcaklıklarına ısıtılması ve oksitleyici gazlar yardımıyla aktivasyonun gerçekleştirilmesi işlemi fiziksel aktivasyondur. Yüksek sıcaklıklarda çalışıldığı için ısıl aktivasyon olarak da adlandırılabilir. Fiziksel aktivasyona verilen bir başka isim de aktivasyon sırasında ortama oksitleyici gaz verildiği için gaz aktivasyonudur (Apaydın, 2007).

Kimyasal aktivasyonun gerçekleşmesi ise ağaç, turba ve benzeri esaslı malzemelere çinko klorür, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit, fosforik asit, potasyum karbonat gibi dehidrasyon özelliği olan çözeltilerin emdirilmesi işlemiyle olmaktadır. Başka bir ifade ile kimyasal aktivasyon, çinko klorür, fosforik asit, sodyum hidroksit gibi kimyasalların başlangıç malzemesinden su giderme işlemine bağlıdır. İşlemlerin gerçekleştiği sıcaklık aralığı 400–1000 °C'dir. Kimyasalların özütleme (ekstraksiyon) işlemiyle uzaklaştırılmasından sonra geriye kalan kısım gözenekli aktif karbon yapısıdır. Aktif karbon döner fırın, çok kamaralı fırın, dikey

şaft veya akışkan yatak tipindeki fırınlarda üretilebilmektedir (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007).

Kimyasal aktivasyon yönteminin avantajları:

- Aktivasyon tek adımda gerçekleştirilmektedir,
- Fiziksel aktivasyona oranla düşük aktivasyon sıcaklığı gerektirmektedir,
- Fiziksel aktivasyona oranla düşük aktivasyon süresi gerektirmektedir,
- Yüksek katı ürün verimi elde edilmektedir,
- Gelişmiş mikro gözenek hacmi, büyük yüzey alanı oluşturabilmektedir.

Dezavantajları ise;

- Kullanılan aktivasyon maddesinin çevreye etkisi, aktif karbon içerisinde kullanılan aktivasyon maddesinin safsızlıklar oluşturması,
- Aktivasyon işlemi sonrasında ekstra bir yıkama sürecine gerek duyulması,
- Hammadde ile aktifleştirici maddenin fiziksel olarak doğrudan karıştırılması,
- Hammadde ile aktifleştirici maddenin belirli bir derişimindeki çözeltisinin karıştırılması,
- Hammadde ile aktifleştirici maddenin birlikte yoğurularak hamur haline getirilmesinden sonra 110 °C’de kurutulması.

Hammadde ve aktive edici maddenin direkt olarak karıştırılması, daha ziyade toz aktif karbon üretimi aşamasında uygulanır. Tanecikli aktif karbon üretiminde genellikle çözeltiden emdirme yöntemi seçilir. Fakat bu tür aktif karbon üretiminde aktive edici madde ve tanecik teması daha büyük önem teşkil etmektedir. Örneğin bir çalışmada hammadde tanecikleri aktive edici madde çözeltisi ile 85°C’de buharlaşma olmadan karıştırılıp ve böylece taneciklerin hidrasyonu sağlanmıştır. Bu sayede aktive edici maddenin hammaddenin iç kanallarına girişi daha etkili bir şekilde sağlanmıştır. Bu işlemin sonrasında çözeltinin kısmi veya tam buharlaştırılması ile aktifleştirici maddenin taneciklerin iç yüzeyini kaplanması sağlanmıştır. Aktifleştirici madde çözeltisi ve hammadde taneciklerinin oda sıcaklığında karıştırılarak bir süre bekledikten sonra ısı işleme tabi tutulması da emdirme yöntemleri arasındadır (Monolina-Sabio ve Rodriguez-Reinoso, 2004).

2.4.2. Aktif karbonların kullanım alanları

Aktif karbonun uygulamaları gaz ve sıvı faz uygulamaları olarak ikiye ayrılabilir. Su ve atık su arıtmalarında kullanılan en yaygın ve etkin adsorban madde aktif karbondur. Sıvı faz uygulamalarında hem toz yapıdaki hem de tanecikli yapıdaki aktif karbonlar kullanılmaktadır. Gaz faz uygulamalarında, sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlardan daha yüksek yoğunluğa sahip tanecikli veya şekillendirilmiş aktif karbonlar kullanılmaktadır (Oğuz, 2013).

Adsorplanacak molekülün çapına göre değişiklik gösterse de genellikle gözenek boyut dağılımında mikro gözenekliliği yüksek olan aktif karbonlar gaz fazı uygulamalarında tercih edilmektedir.

Sıvı fazı uygulamaları, endüstride gaz fazı uygulamalarına kıyasla daha fazla kullanım alanına sahiptir. Gaz fazı uygulamalarında genellikle toz aktif karbonlar seçilmesine rağmen; sıvı fazı uygulamalarında amaca göre her formda aktif karbon tercih edilebilmektedir. Pellet ve granül aktif karbonlar sıvı fazı uygulamalarında genellikle sistemde yatak şeklinde tasarlanırken; toz aktif karbonların karıştırılmalı tanklarda kullanılarak sıvı faz ile süspansiyon haline gelmesi sağlanır ve dibe çökmesi engellenmiş olur (Kroschwitz, 1992).

2.5. Adsorpsiyon

En temel ifadeyle adsorpsiyon; atomların, iyonların, biyomoleküllerin ya da gaz, sıvı veya çözünmüş katıların bir yüzeyde tutunması işlemidir. Yüzeye tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması işlemine ise desorpsiyon denir. Bu olayda taneciklerin/moleküllerin tutunduğu yüzeye adsorbent (ya da adsorban), tutunan taneciklere/moleküllere ise adsorbat denilmektedir. Adsorpsiyon; fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki ana başlıkta incelenebilmektedir. İki adsorpsiyon çeşidini ayıran en önemli fark; fiziksel adsorpsiyonda etkileşim, maddeler arası çekim kuvvetleri ile meydana gelirken (Van der Waals kuvvetleri); kimyasal adsorpsiyonda adsorbat ve adsorban arasında kimyasal bağ oluşmaktadır ve yüzeyde tutunma olayı fiziksel adsorpsiyona oranla daha güçlüdür (Şengül ve Küçükgül, 1990).

Fiziksel adsorpsiyonun karakterizasyonu adsorplanan molekül başına yaklaşık 10,000 cal gibi düşük bir adsorpsiyon ısı ile gerçekleştirilir. Kimyasal aktivasyonda

ise bu değer 20,000-100,000 cal arasında olur. Kimyasal adsorpsiyon genel olarak heterojen katalizörlerin etkileşimi ile meydana gelmektedir.

Adsorpsiyona etki eden başlıca etmenler; sıcaklık, pH, adsorbanın tanecik boyutu, adsorbanın yüzey alanı, başlangıç maddesinin konsantrasyonu ve denge süresidir. Fiziksel adsorpsiyon genel olarak sıcaklık yükselişii ile azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon, adsorpsiyonun ekzotermik ya da endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak artar ya da azalır. pH değeri ise; adsorplanan maddenin katyonik veya anyonik olmasının göre değişir. Anyonların adsorplanması genellikle düşük pH değerlerinde geręekleşmesine rağmen katyonlarda çeşitlilik göstermektedir. Bir diğer parametre olan parçacık boyutu ise adsorplama işleminde ayrıca önem taşımaktadır. Yapılan araştırmaların ışığında daha düşük parçacık boyutlarında adsorplama kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir (Weber ve Morris, 1964).

2.5.1. Adsorpsiyonun kullanım alanları

Adsorpsiyon prosesi;

- Su ve atık su arıtımında, İnsektisit, bakterisit ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara girmemesi için ileri arıtma yönteminde,
- Küçük miktarlarda toksin bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılmasında,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılmasında,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesinde,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılmasında,
- Deklorinasyon (klor giderme)'da kullanılmaktadır (Şengül ve Küçükgül, 1990).

2.5.2. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetik parametreleri adsorpsiyon hızını tespit etmede, adsorpsiyon aşamasının tasarım ve modellenmesinde kayda değer bilgiler sağlamaktadır. Adsorban üzerinde yer alan adsorpsiyon mekanizmasının tanımlanmasında çeşitli modeller

kullanılmaktadır. Aşağıda sıkça kullanılan iki kinetik model açıklanmıştır (Güneş, 2016).

Yalancı 1. dereceden kinetik model (Lagergren Eşitliği)

Adsorpsiyon hız sabitlerinin değeri yalancı birinci dereceden kinetik model denkleminin kullanımıyla bulunabilmektedir. Bu eşitlik aşağıda belirtilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2.1)$$

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.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \frac{t}{2,303} \quad (2.2)$$

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 doğrunun eğiminden $k_1/2,303$ değeri elde edilmektedir (Güneş, 2016).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.3)$$

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.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.4)$$

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

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.5)$$

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.6)$$

q_e : Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

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

k_2 : Yalancı 2. mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (g.mg/dk)

Adsorpsiyon hızı 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).

Yalancı-ikinci mertebeden denklemin doğrusal olmayan (non-lineer) yaklaşımı ise;

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 t q_e} \quad (2.7)$$

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

2.5.3. Adsorpsiyon mekanizması

Çözelti kütesinden katı faz içerisine partikül içi difüzyon/taşınım süresi ile taşınmakta olan çoğu adsorbatın bu işleminde bilhassa hızlı karıştırılan kesikli reaktörlerde çoğu adsorpsiyon işlemleri için sınırlayıcı bir basamak olarak hız dikkat çekmektedir. Adsorpsiyon işlemi, bu nedenle partikül içi difüzyon modeli uygulanarak izlenebilmekte ve hız kontrol basamakları belirlenebilmektedir (Güneş, 2016).

Partikül içi difüzyon modeli; (Weber-Morris eşitliği)

$$q_t = k_p * t^{\frac{1}{2}} + C \quad (2.8)$$

$t^{1/2}$ = Yarı zaman ($dk^{1/2}$)

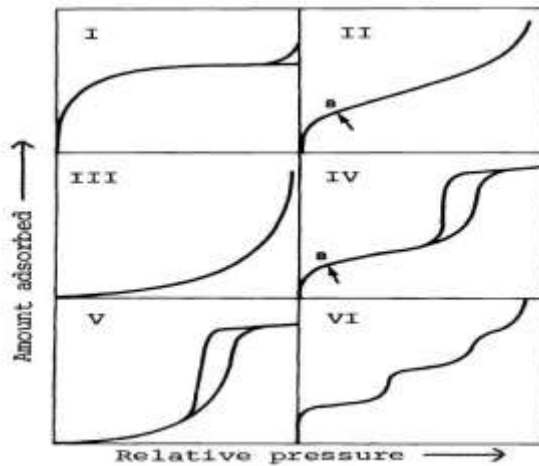
C = Sınır tabaka kalınlığı

Yukarıdaki denkleme göre $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t değerleri grafiğe geçirilirse eğimden k_p ve kesim noktasından C değerleri belirlenebilmektedir (Güneş, 2016).

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

2.5.4. Adsorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri sabit sıcaklıkta ve dengede boyar madde konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak boya adsorpsiyonunu tanımlamaktadır. Yüzey alanı ve gözenek yapısının belirlenmesi için öncelikle adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri değerlendirilmelidir. İzotermeler, sabit sıcaklıkta katı yüzeyine adsorplanan/desorplanan gaz miktarının bir ölçüsü ve gaz basıncının bir fonksiyonudur. Bağıl basınca karşı ölçülen adsorplanan/desorplanan gaz hacmi değerleri grafikte yerini aldığıında adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ortaya çıkar. Bu ölçümler genellikle sıvı azotun kaynama sıcaklığı olan $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($77,35\text{ K}$) 'de gerçekleştirilir. Adsorpsiyon izotermeleri, adsorplayıcı katının yapısı ve adsorplanan madde ile gaz yüzey arasındaki moleküler etkileşimlere bağlı olarak değişik yollarla elde edilebilir. IUPAC gaz-katı dengesi için 6 tip adsorpsiyon izotermi tanımlanmıştır. Şekil 2.1'de gösterilmiştir (Sevimli, 2017 ; Sing, 1982).



Şekil 2.1. IUPAC'ın gaz adsorpsiyon izoterm sınıflandırması

Çoğunlukla Tip I izotermi mikrogözenekli yapıdaki adsorbanlarda görülür ve adsorpsiyonun tek tabakalı bir adsorpsiyon olduğunu gösterir. Tip I izotermeleri

Langmuir izoterm modeli ile açıklanabilir. Tip II izotermi çoğunlukla gözeneksiz ve mikro gözenekli adsorbanlarda çok tabakalı adsorpsiyonu göstermektedir. Tip III de gözeneksiz veya makro gözenekli yapılarda gözlemlenmekte ve zayıf adsorbent-adsorplanan etkileşimini göstermektedir. Tip IV izotermde giderek artan eğim mezo gözeneklerin varlığından ileri gelmekte, kılcal yoğunlaşma ve yüksek bağıl basınçlarda sınırlı adsorpsiyon gözlenmektedir. Tip II ve Tip IV'teki B noktası tek tabakalı adsorpsiyonun tamamlanıp çok tabakalı adsorpsiyona geçişi temsil etmektedir. Tip V izotermelerinde bağıl basınç ekseninde gözlenen dışbükey eğri, zayıf adsorban/adsorplanan ilişkisini ifade etmekte ve mikro veya mezo gözenekliliğine işaret etmektedir. Tip VI izotermelerinde kuramsal bir izoterm olarak literatürde yerini alan ikinci bir adsorpsiyon tabakası oluşmadan önce tam bir mono moleküler tabakanın oluştuğu varsayımı yapılmaktadır ve tam homojen gözeneksiz katı yüzeylerinde gözlenmektedir (Sevimli, 2017).

Bu çalışmada aşağıda belirtilen izoterm eşitlikleri boyar madde adsorpsiyonu için uygulanmış ve hangi denklemin en fazla uyum sağladığı tespit edilmeye çalışılmıştır. İzoterm denklemlerinin grafiğe geçirilmesi ve korelasyon katsayılarının (R^2) hesaplanması için Excel programı kullanılmıştır.

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da denge konsantrasyonu arasındaki bağıntı adsorpsiyon izotermidir. Literatürde çok sayıda adsorpsiyon izotermi mevcuttur. Bu çalışmada en çok bilinen izotermelerden Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri kullanılmıştır.

Langmuir izotermi

Yüzey düzleminde göç etmeyen adsorbat ile adsorpsiyon enerjileri özdeş olan sınırlı sayıda adsorpsiyon bölgesi içeren bir yüzey üzerine adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu varsayar (Langmuir, 1918). Gazların katı yüzeyinde adsorpsiyonu ile ilgili ilk kantitatif teorik bağıntı Langmuir tarafından önerilmiştir. Langmuir' in bu teorik yaklaşımı şu hususları kabul etmiştir:

- Adsorplanmış olan gaz mono molekülerdir.
- Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, yani bir dt zamanı içinde adsorplanan gazın miktarı, katı yüzeyden ayrılan gazın miktarına eşittir.

- Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyiyle; desorpsiyon hızı da, daha önce bir mono moleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzey ile orantılıdır.

Langmuir denklemi;

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad (2.9)$$

şeklinde verilir.

Burada;

q_e (mg/g): Denge halinde adsorban tarafından adsorplanan adsorbantın konsantrasyonu

C_e (mg/L): Denge halindeki çözeltideki adsorbatın konsantrasyonu

K_L (L/mg): Langmuir sabiti (adsorpsiyon enerjisi)

q_{max} (mg/g): Adsorpsiyon kapasitesi (tek tabaka kapasitesi)

olarak adlandırılır. Bunlardan K_L adsorbatın adsorplanabilirliğini, q_{max} ise adsorbantın tek tabaka kapasitesini tanımlar. Bu sabitlerin değerleri (3.5) eşitliği ile verilen lineer Langmuir izoterminin grafiğinden belirlenir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (2.10)$$

Bunun için C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği çizilir ve bir doğru elde edilir. Doğrunun eğiminden q_{max} ve K_L bulunur.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_o} \quad (2.11)$$

R_L : Boyutsuzluk parametresi

$0 < R_L < 1$ ise elverişli,

$R_L > 1$ ise elverişsiz,

$R_L = 1$ ise lineer,

$R_L = 0$ ise tanımsızdır.

Freundlich izotermi

Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde dengeyi tanımlar ve adsorplanan madde miktarının çözeltideki konsantrasyon ile artmasından dolayı da tek tabaka kapasitesi varsaymaz (Freundlich, 1906).

Freundlich denklemi;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.12)$$

şeklindedir.

Burada; K_F (L/g) ve n (birimsiz) Freundlich sabitleri, sırasıyla adsorban kapasitesi ve heterojenlik faktörüdür. K_F ve n sabitlerini bulmak için (2.12) eşitliğinin logaritması alınır ve (2.13) eşitliği ile verilen Lineer Freundlich izotermi elde edilir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.13)$$

$\log C_e$ ile $\log q_e$ arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ 'i ve ordinatı kestiği nokta ise $\log K_F$ 'yi verir. $1/n$ 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).

2.5.5. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler alt başlıklar halinde sıralanmıştır.

pH

Ortamın pH' ı birkaç nedenden dolayı adsorpsiyonu etkileyebilir; Hidronyum (H_3O^+) ve Hidroksit (OH^-) iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi, adsorpsiyonu etkiler. Genellikle sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonu pH azaldıkça artmaktadır.

Sıcaklık

Adsorpsiyon genelde ekzotermik bir işlemdir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristallenme enerjisi mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi mertebesinde.

Adsorban özellikleri

Adsorpsiyonun büyüklüğü, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun kısım olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak adsorbanın geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih edilir.

Adsorban ve çözücü özellikleri

Genellikle hidrofobik (suda az çözünebilen) yapıdaki adsorbanlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters orantı vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenirken, adsorpsiyon derecesi düşmektedir. İnorganik bileşikler hidrofilik (suda çözünebilen) yapılarından dolayı az adsorplanır, hidrofobik maddeler tercih edilir.

Polarite

Adsorpsiyonda polaritenin etkisini açıklayan genel kural polar bir çözünenin daha polar olan bir adsorbani tercih edeceğidir. Yani, polar maddeler polar olmayan bir çözücüden daha çok polar olan bir çözücüde adsorplanacaktır (Özer vd., 2004).

Adsorbatın yapısı ve konsantrasyonu

Adsorbanın fiziksel ve kimyasal yapısı ve adsorbana yapılan ön işlemler (fırınlama, kalsinasyon vs.) adsorpsiyon kapasitesini etkiler. Adsorplanacak maddenin (Adsorbat) konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon oranı da artış gösterir. Çözünenin (adsorbat) adsorpsiyon miktarı onun çözücüdeki çözünmesiyle ters orantılı olarak değişir. Daha fazla çözünürlük, yani daha fazla çözünen-çözücü etkileşimi, adsorpsiyonun daha az miktarda olması anlamına gelir.

Adsorbannın Miktarı

Adsorplanacak madde miktarının sabit olduğu bir çözeltide, adsorban miktarı arttıkça adsorplama yüzdesi artış gösterir ve bir süre sonra denge haline gelir.

Adsorbanın molekül büyüklüğü

Adsorban molekülünün büyük olması ve adsorplanacak maddenin küçük molekül olması sayesinde adsorpsiyon hızı arttırılabilmektedir (Dinçyürek, 2006).

Yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan dolayı, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının parçacık boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu arttırıcı etki yapmaktadır (Yıldırım, 2016).

2.6. Türkiye'de Fındık

2300 yıl öncesinde Türkiye'nin kuzeyinde Karadeniz kıyılarında fındık üretildiği belirtilmektedir. Fındığın son 6 yüzyıldan beri Türkiye'den diğer ülkelere ihraç edildiği bilinmekte birlikte olup dünyanın fındık üretimi için gerekli uygun hava koşullarına sahip bir kaç ülkesinden biri Türkiye'dir ve toplam Dünya üretiminin % 75'ini, ihracatının ise % 70-75'ini gerçekleştirmektedir.

Türkiye'nin Karadeniz sahillerinde sık bir şekilde yer alan fındık bahçeleri, sahilden içeriye doğru en fazla 30 km'yi geçmeyen alanda yetişmektedir. Batı Karadeniz'de Zonguldak'tan (İstanbul'un doğusu) başlayarak doğuya doğru tüm Karadeniz boyunca deniz ve dağlar arasında yeşil bir kuşak gibi Gürcistan sınırına kadar uzanmaktadır.

Türkiye'de 550-600 bin hektar alan üzerinde üretimi yapılan fındık dolaylı ve dolaysız olarak 4.000.000 insanı ilgilendirmektedir ve bu durum sosyo-ekonomik olarak fındığın önemini arttırmaktadır. Türkiye Dünya'daki diğer fındık üreten ülkeler arasında, kalitesinden dolayı önemli bir yere sahip olup, üretim ve ihracatta liderliğini sürdürmeye devam etmektedir (Anonim, 2012).

2.6.1. Türkiye'de fındık üretim alanları

Yeryüzünde, 36-41 kuzey enlemlerinde ve kendine has iklim koşullarında yetişebilen fındık ağacı, kıyılardan maksimum 30 km içeride ve yüksekliği 750-1000 metre olan bölgelerde ürün vermektedir.

Türkiye'de fındık yetiştiren bölgeler ikiye ayrılabilir:

1. *Standart Bölge* : Ordu, Giresun, Rize, Trabzon, Artvin
2. *Standart Bölge* : Samsun, Sinop, Kastamonu, Bolu, Düzce, Sakarya, Zonguldak ve Kocaeli (Anonim, 2012).

2.6.2. Fındığın hasadı

Türkiye’de üretilen fındıklar genellikle Ağustos başı ile Ağustos sonu arasında, bahçenin bulunduğu yerin rakımına göre olgunlaşır. Hasat, fındık dallarının silkelmesiyle yere düşen cürüflü fındıkların yerden toplanmasıyla veya dallardan tek tek toplanarak yapılabilmektedir.

Bahçelerden toplanan fındıklar, arazinin şekline göre aynı gün veya birkaç gün sonra harman adı verilen geniş alanlara getirilir ve harmanda 10-15 cm kalınlığında serilerek cürüfları kahverengi oluncaya kadar zaman zaman karıştırmak suretiyle güneşte soldurularak ön kurutma yapılır. Soldurma işleminden sonra fındıklar patoz adı verilen araçla cürüflardan ayrılarak tenteler üzerinde ince tabakalar halinde güneşte kurumaya bırakılır.

Ön kurutma dahil havanın durumuna göre toplam kurutma süresi 15-20 gündür. Güneş altında kurutma Türk fındığının lezzetli olmasında önemli bir unsurdur (Anonim, 2012).

2.6.3. Fındığın kullanım alanları

Türkiye ve Dünya’da genellikle çerez olarak tüketilen fındığın % 90'a yakın kısmı kavrulmuş, beyazlatılmış, kıyılmış, dilinmiş, un ve püre halinde çikolata, bisküvi, şekerleme sanayisinde, tatlı, pasta ve dondurma yapımı ile yemek ve salatalarda yardımcı madde olarak da kullanılabilir.

Fındık, meyvesinden odununa kadar birçok yerde insanlık için büyük yararlar sağlamaktadır. Fındık kabuğu ülkemizde özellikle fındık üretilen bölgelerde kullanılan çok değerli ve yüksek kalorili bir yakacaktır. Ayrıca fındık odunu sepet, baston, sandalye, çit ve el aletleri yapımında kullanılır. Park ve bahçelerde süs bitkisi olarak yetiştirilen bazı türleri de mevcuttur. Fındık yaprağı ile meyve cürüfları da,

gübre olarak kullanılmakta, üretim fazlası fındıklar yağlık olarak değerlendirilmektedir. Fındık ham yağı rafine edilerek yemeklik yağ olarak kullanılırken, fındık küspesi de yem sanayisinde önemli bir katkı maddesidir (Anonim, 2012).

2.6.4. Fındık küspesi

Fındık küspesi, fındık tohumundan yağın alınmasıyla geriye kalan proteince zengin bir yem maddesidir. Fındık küspesi, fındık yağı fabrikalarının bir atığı olup, ülkemizde bulunan önemli bir biyokütledir. Dünyadaki en önemli fındık üreticisi ülkelerden birisi olan ülkemizde fındık özellikle Karadeniz bölgesinde yetiştirilmektedir. Son yıllarda fındık yağı üretiminde de artış söz konusu olduğundan, ülkemizde biyokütle olarak fındık küspesi kullanımı da daha kolay ulaşılabilir hale gelmektedir.

2.7. Kaynak Özetleri (Literatür Araştırmaları)

2.7.1. Hidrotermal Karbonizasyon İşlemi Uygulamaları

Donar ve arkadaşları (2016) fındık kabuğu ve zeytin atığını paslanmaz çelik otoklavda hidrotermal olarak karbonize etmişlerdir. Elde edilen hidrokokların kimyasal, yapısal ve fizikokimyasal özelliklerinin reaksiyon parametrelerine bağımlılığı araştırılmış ve çeşitli yöntemlerle karakterizasyonu sağlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığının hidrotermal karbonizasyon (HTC)'a etkisinin, reaksiyon süresine kıyasla daha güçlü bir etkisi olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca araştırmaları neticesinde fındık kabuğu esaslı hidrokokların, zeytin atığına oranla daha fazla oksijen içeren reaktif fonksiyonel grup içerdiği rapor edilmiştir (Donar vd., 2016).

Pruksakit ve arkadaşları (2016) çalışmalarında şeker kamışına 180 °C , 220 °C ve 250 °C'lik farklı sıcaklıklarda 1 saatlik alıkonma süresiyle; 220 °C'lik sıcaklıkta 0,5, 1 ve 2 saatlik alıkonma sürelerinde hidrotermal karbonizasyon işlemlerini yapmış ve işlem koşullarının ürün verimine etkisini araştırmışlardır. Sıcaklık artışıyla hidrokok veriminin düştüğü, tersine karbon içeriğinin arttığı; alıkonma süresi 1 saatten fazla olduğunda hemen hemen hiç değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir. Bu

sonuçlara göre hidrotermal karbonizasyon işleminin katı yakıt kalitesini artırabilmek için kullanılabilmesi, ancak hidrokok üretiminde hidrotermal karbonizasyon işlem koşullarının çok büyük önem arz ettiği rapor edilmiştir (Pruksakit vd., 2016).

Oliveria ve arkadaşları (2013) HTC-Biyokok adında kömürle kıyaslanabilir bir katı yakıt üretimine yönelik çalışma rapor etmişlerdir. Almanya'da biyogaz tesislerinde yaygın olarak işlem gören tarımsal kalıntılara çeşitli hidrotermal karbonizasyon işlemleri uygulanmıştır. İşlemin sonucunda çıkan sıvı kısmının da ayrıca biyogaz potansiyelinin olduğu sonucuna varılmıştır. Farklı tarımsal atık kombinasyonlarının farklı HTC-Biyokok kalitesine sebep olmasının yanı sıra farklı kütle ve enerji verimlerine de yol açtığı ifade edilmiştir (Oliveria vd., 2013).

Reza ve arkadaşları (2015) çalışmalarında buğday samanının 200 °C ve 260 °C'de hidrotermal karbonizasyonunda kullanılan besleme suyunun pH'ının (2-12) etkisini araştırmışlardır. Asetik asit ve KOH sırasıyla asidik ve bazik ortam olarak kullanılmıştır. Hidrokoklar elementel analiz, SEM, yüzey alanı, gözenek hacmi ve boyutu, ATR-FTIR gibi analizlerle karakterize edilirken, HTC işleminin sıvı kısmı HPLC ve GC ile analiz edilmiştir. pH=2 olan besleme suyuyla üretilen hidrokokların pH=12'de üretilen hidrokoklara göre yüzey alanı bakımından 2,7 kat daha büyük ve aynı zamanda en büyük gözenek hacmine sahip olduğu rapor edilmiştir (Reza vd., 2015).

2.7.2. Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemiyle Adsorpsiyon Uygulamaları

Azharul Islam ve arkadaşları palmiye tohumunu giriş maddesi olarak 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 üretmişlerdir. Aktif karbon eldesinde palmiye tohumu hidrokoku 1:1, 1:2, 1:3 oranında NaOH ile karıştırılarak adsorban elde edilmiştir. 1:3 oranında NaOH ile karıştırılarak elde edilen aktif karbonun diğerlerine oranla daha iyi bir adsorban olduğu görülmüştür. Ayrıca çalışmada elde edilen aktif karbonun karakterizasyonu yapılmış, adsorpsiyona sıcaklık ve pH'ın nasıl etkileri olduğu incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonun çevre kirliliği ile mücadelede uygun bir kullanım özelliğinin olduğu belirlenmiştir (Islam vd., 2015a).

Yine Azharul Islam ve arkadaşları tarafından yayınlanan bir diğer çalışmada; fabrika atığı olan çayı 200 °C'de 5 saat HTC işlemi sonucunda elde edilen çay hidrokoku'nu 800 °C'de 1 saat tutarak aktif karbon üretilmiştir. Çay hidrokoku'nun 1:1, 1:2, 1:3 oranında NaOH ile karıştırılarak yüksek sıcaklıklarda tutulmasıyla elde edilen aktif karbonlar metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Çalışmada ayrıca adsorpsiyona pH'ın nasıl bir etkisi olduğu da incelenmiştir (Islam vd., 2015b).

Xue ve arkadaşları fıstık kabuğunu giriş maddesi olarak 300 °C'de 5 saat HTC muamelesi sonucunda elde edilen fıstık kabuğu hidrokoku'nu oda sıcaklığında 2 saat % 10'luk H₂O₂ ile (% 15 biyokütle:H₂O₂ oranında) karıştırıp , elde edilen modifiye hidrokoku'nun karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen adsorban ağır metal olarak Pb⁺², Cu⁺², Cd⁺² ve Ni⁺² gideriminde kullanılmıştır (Xue vd., 2012).

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 daha uygun olduğu belirlenerek KOH çözeltisiyle aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen hidrokoku KOH çözeltisiyle 3:1 oranında karıştırılmış, 800 °C'de 1 saat inert atmosferde tutularak aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir (Pari vd., 2014).

Zuo ve arkadaşları Asya ve Afrika'da yetişen bir bitki türü olan taze *Cymbopogon schoenanthus* (deve otu) kullanarak 200 °C'de 3 saat HTC işlemi sonucunda elde edilen hidrokoku'nu oda sıcaklığında 2 saat % 10, % 20 ve % 30'luk H₂O₂ ile (% 12 biyokütle/H₂O₂ oranında) karıştırıp, H₂O₂ derişiminin adsorban verimine etkisini araştırmışlardır. Ayrıca elde edilen hidrokoku'nun karakterizasyonu yapılarak, adsorban olarak Cu⁺² gideriminde kullanılmıştır (Zuo vd., 2016).

2.7.3. HTC Yöntemine İlişkin Türkiye'de Yapılan Tez Çalışmaları

Ege Üniversitesinden Buse Atila yüksek lisans tez çalışmasında bir gıda atığı olan portakal küspesinden HTC işlemi uygulayarak toprak iyileştirici olarak kullanmak amacıyla "biyokömür" üretimini incelemiştir. Bu amaçla, farklı sıcaklıklar (175 °C, 190 °C, 225 °C 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 edildiği ve elde edilen hidrokömürlerin ağır metal analizleri göz önünde bulundurulduğunda toprak iyileştirici olarak kullanımlarının uygun olduğu sonucuna varıldığını rapor etmişlerdir (Atila, 2015).

Ülkemizde hidrotermal karbonizasyon konusuna yüksek lisans çalışmalarında yer veren Arzu Kabadayı, hidrotermal koşullarda cibrenin (üzüm posası) , portakal posasının ve tavuk gübresinin karbonizasyonu ve karbonizasyon işleminde ayrılan atık suyun tekrar kullanımının etkisini incelemiştir. Kabadayı bu amaçla hidrotermal karbonizasyon 225 °C'de ve atık sıvıyla üç döngü gerçekleştirmiştir. Sonuçlar; hidrokömür kütle verimlerinin ilk döngülerde diğer döngülere göre daha fazla arttığını göstermiştir. Atık suyun tekrar kullanımı enerji verimlerinde; cibre için % 75'den % 87'ye, portakal posası için % 69'dan % 78'e, tavuk gübresi için % 68'den % 77'ye artış gözlenmiş olup, linyite göre daha kaliteli bir ürün elde edildiği bildirilmiştir. Toplam organik karbon içeriği ve inorganik içerik atık sıvıda arttığı, bütün atık sıvılarda pH değerinin döngülerle değişmediği, asidik bölgede kaldığı belirtilmiştir. Atık sıvılarda en yüksek iletkenlik değerleri, hidrotermal karbonizasyonla üzüm posasında elde edilmiştir. Hidrotermal karbonizasyon işlemi sırasında biyoküttelede çözünen kül miktarının en çok üzüm posasında olmasının bu durumu açıkladığı raporlanmıştır. Sonuç olarak, atık sıvının devir daimi ile benzer özelliklere sahip hidrokömür elde edilmiştir (Kabadayı, 2016).

Ezgi Çağlar ise yüksek lisans çalışmasında hidrotermal karbonizasyon işlemi ile ılıman şartlarda glikoz bazlı adsorbanlar elde etmiştir. Lignoselülozik biyokütteleler lignin ve selülozdan oluşur, selülozun en küçük yapı taşı ise glikozdur. Dolayısıyla glikoz bazlı adsorbanların adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, biyokütle bazlı adsorbanların adsorpsiyon davranışlarını anlamak amacıyla önemlidir. Yüzeyde oksijenli grupların miktarını arttırmak amacıyla sentezlenen adsorbanlar fonksiyonlaştırma işlemine tabii tutulmuş ve elde edilen adsorbanların çeşitli tuzlar (KCl, NaHCO₃) ve yardımcı maddeler (CTAB) kullanılarak adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Kullanılan bu yardımcı maddeler çözeltinin pH'ını oldukça etkilemiş ve boya molekülleri ve adsorban arasında elektrostatik etkileşimlerin artmasını sağlamıştır. Elde edilen biyokömürlerin yüzeyi farklı asitler, bazlar ve nötral tuzlarla fonksiyonlaştırılmış ve Boehm titrasyonu ile yüzeydeki fonksiyonlu grupların miktarı belirlenmiştir. Fonksiyonlaştırma işlemi sonucu yüzeyde oksijenli grup sayısının arttığı ve bu sebeple adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı rapor edilmiştir.

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).

Erdal Ustabaş tarafından yapılan yüksek lisans çalışmasında demlenmiş çaydan elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı, başlangıç maddesi olarak 658,4 m²/g olarak bulunmuştur. Yapılan deneylerde çay bitkisinin fabrikada işlenerek ele geçen hali olan kuru çayın demlenmiş ve demlenmemiş hali üzerinden farklı derişim, çözelti ve de gaz koşulları altında hesaplanan en büyük yüzey alanlı aktif karbon üzerinde, metilen mavisinin yine farklı derişim sıcaklık ve aktif karbon kütesine bağılı olarak adsorplama miktarlarınının değışimi incelenmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon verimine pH, sıcaklık ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich gibi çeşitli izotermere uygunluğunu değerlendirilmiştir (Ustabaş, 2016).

Yapılan bu çalışmalardan da anlaşılacağı üzere ülkemizde hidrotermal karbonizasyon konusu son yıllarda ilgiyle çalışılan bir konudur. Yukarıda verilen literatür çalışmalarının değerlendirmesi neticesinde; bu tez çalışmasında, ülkemiz için önemli bir tarım endüstrisi atığı olan fındık küspesi hammadde kullanılarak; yüzey özellikleri daha iyi bir aktif karbon elde etmek ve üretim maliyetini düşürmek amacıyla hidrotermal karbonizasyon işlemi ve kimyasal aktivasyon yöntemi seçilmiştir. Üretilen aktif karbonların sulu çözeltide organik maddelerin gideriminde kullanılabilirliğini incelemek amacıyla model olarak seçilen metilen mavisi adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

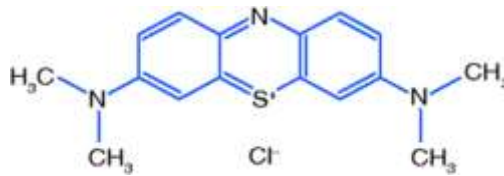
3.1. Materyal



Şekil 3.1. Fındık KÜşesi Biyokütlesi

Bu çalışmada kullanılan yağ fabrikası atığı olan fındık küşesi (Şekil 3.1), fındık üretiminin yoğun olarak gerçekleştirildiği Karadeniz Bölgesinin Ordu ilinde hizmet veren Altaş Yağ Sanayi'den temin edildi. 75 °C'de 24 saat kurutulduktan sonra, 125-250 µm arasındaki tanecik boyutuna öğütülerek deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere hazırlandı.

Fındık küşesinin hidrotermal karbonizasyon işlemine tabi tutulmasının ardından oluşan hidrokoklar, aktif karbon üretimi için ticari olarak temin edilen NaOH ile muamele edildi. Metilen Mavisini (MM) (Şekil 3.2), kimyasal formülü $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot xH_2O$ ve susuz bazda molekül ağırlığı $319,85 \text{ g mol}^{-1}$ ve suda çözünürlüğü 40 g/L olan kimyasal bir maddedir ve bu madde aktivasyon çalışmalarında herhangi bir saflaştırma yapılmadan ancak nem çekici özellikte olması nedeniyle işlem öncesi 105 °C'de 2 saat kurutularak kullanıldı.



Şekil 3.2. Metilen Mavisinin (MM) kimyasal yapısı (Anonim, 2011)

Adsorpsiyon işlemi için seçilmiş olan sulu Metilen Mavisini (MM) stok çözeltisi 2500 mgL⁻¹ konsantrasyonda ultra saf su ile hazırlandı. Çalışma çözeltileri ile standart çözeltiler bu stok çözeltilerden deiyonize su ile seyreltilmek suretiyle yapıldı.

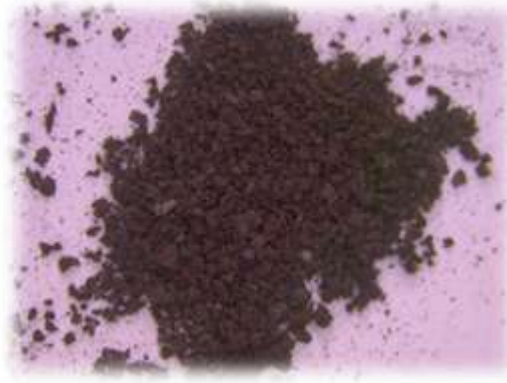
Metilen mavisi adsorpsiyonun işleminde aktif karbonla birlikte kullanılırken adsorpsiyon davranışının belirlenmesinde;

1. pH,
2. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu,
3. Temas süresi,

parametre olarak seçildi.

Metilen mavisi suyu kuvvetle tutma özelliği olan koyu mavi renkli organik maddedir ve 668 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon göstermektedir (Abak, 2008).

3.1.1. Fındık küspesinin hidrotermal karbonizasyonu (HTC)



Şekil 3.3. Hidrotermal Karbonizasyon işlemine tabi tutulmuş fındık küspesi (Hidrokok)

Literatür araştırmalarına uygun olarak en sade biçimiyle İslam ve arkadaşlarının hazırladığı işlem tasarımı referans metot olarak alınarak kullanılmıştır (İslam vd., 2015a ve 2015b).

HTC yönteminde 200 °C sıcaklıkta çalışıldı ve Hidrokok adı verilen katı dönüşüm ürünleri meydana geldi. Biyokütle örnekleri katı miktarı ağırlıkça %5 olacak şekilde deiyonize su ile karıştırılarak hazırlandı ve HTC işlemi bu biyokütle örneklerinin 200 °C'de özel yapım paslanmaz çelik reaktör (otoklav) içinde 5 saat tutularak gerçekleştirildi. HTC işlemi sonucu elde edilen katı ve sıvı ürün karışımı için süzülüp, katı ürün su ile yıkanarak sıvı kısımdan ayrıldı ve etüvde 105 °C'de 24 saat boyunca kurutuldu.

3.1.2. Aktif Karbon Üretimi



Şekil 3.4. NaOH ile 1:3 oranında karıştırılarak kimyasal aktivasyonu yapılan Hidrokok HTC işleminden elde edilen hidrokok adı verilen, kurutulan katı ürün, referans alınan metoda uygun olarak NaOH ile 1:1, 1:2 ve 1:3 oranında karıştırılarak 600 °C’de borulu fırında inert atmosfer altında 1 saat bekletilerek kimyasal aktivasyon işlemine tabi tutuldu. Bu işlem sonucu elde edilen aktif karbonlar su ile pH 6-7 olana kadar yıkandı ve etüvde 105 °C’de 24 saat kurutuldu. Sırasıyla hidrokok/NaOH oranı 1:1, 1:2 ve 1:3 olan aktif karbonlar AC-FK1, AC-FK2 ve AC-FK3 olarak adlandırıldı.

3.1.3. Adsorpsiyon uygulamaları

HTC yönetimi ile üretilen hidrokok ve aktive edilmiş hidrokoklara uygulanan adsorpsiyon işlemi için referans metoda uygun olarak (Islam vd., 2015a ve 2015b) MM adsorpsiyonu model olarak uygulanmıştır. Değişik konsantrasyonlarda hazırlanan (25, 50, 100, 200, 300 ve 500 ppm) MM çözeltilerine ağırlıkça % 0,1 adsorban olarak kullanılacak hidrokok/aktive edilmiş hidrokok eklenerek 30 °C’lik karıştırılmalı su banyosunda 120 rpm’de izotermal halde tutuldu ve 668 nm dalga boyunda UV-Vis. spektrometrede absorbans değerleri ölçüldü.

Adsorban seçimi

Yine belirtilen referans metoduna uygun olarak 100 ppm olarak hazırlanan MM çözeltilisine ağırlıkça % 0,1 hidrokok, AC-FK1, AC-FK2 ve AC-FK3 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

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan (25, 50, 100, 200, 300 ve 500 ppm) MM çözeltilerine ağırlıkça % 0,1 AC-FK3 adsorban olarak eklenerek, değişen sürelerde (30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 1380, 1440 ve 1500 dk) 30 °C'lik karıştırmalı su banyosunda 120 rpm'de izotermal halde tutuldu ve 668 nm dalga boyunda UV-Vis. spektrometrede absorbands değerleri ölçüldü.

pH etkisi

100 ppm olarak hazırlanan metilen mavisi çözeltisi farklı pH değerlerinde hazırlanarak (3, 5, 7, 9, 11, 13 pH) ağırlıkça % 0,1 AC-FK3 adsorbanı eklenerek 30 °C'lik karıştırmalı su banyosunda 120 rpm'de izotermal halde optimum sürede (25-50-100 ppm için 3 saat, 200-300-500 ppm için 8 saat) tutuldu ve 668 nm dalga boyunda UV-Vis. spektrometrede absorbands değerleri ölçüldü. pH ayarlamalarında 0,1 M HCl ve 0,1 NaOH çözeltileri kullanıldı.

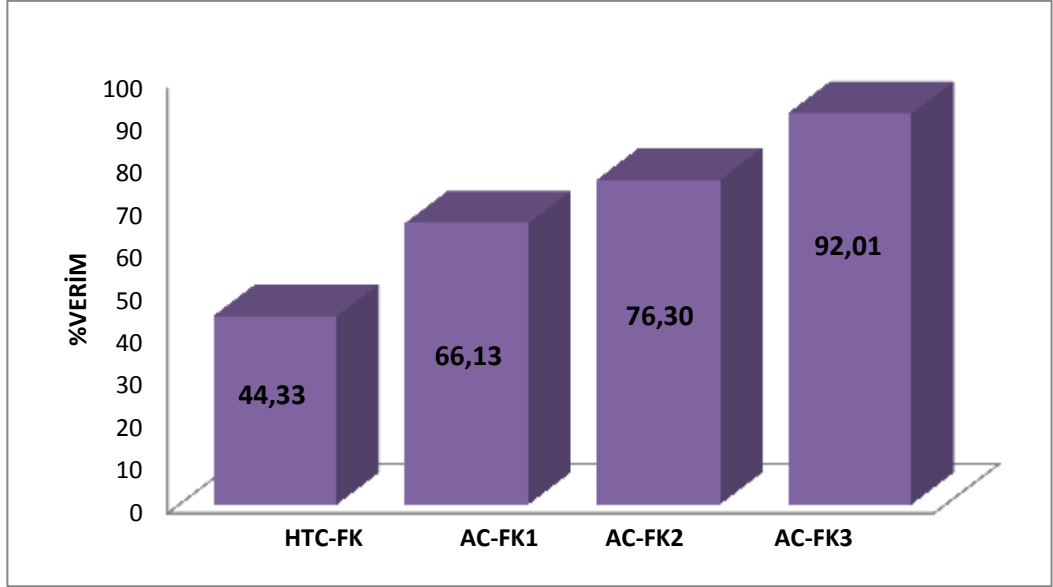
3.1.4. Yapılan Analizler

Verilen deney prosedürlerine uygun olarak elde hidrokok ve aktif karbonların yine referans olarak seçilen metoda uygun şekilde spektroskopik ve enstrümantal tekniklerle karakterizasyon işlemleri yapıldı. FTIR (Perkin Elmer Spectrum Two, Miracle Single Reflection ATR düzeneğine sahip) ve UV-Vis. (Agilent Cary 60) spektroskopik analizleri bölümümüzde mevcut olan cihazlarla yapılmıştır. Elementel analiz (LECO TruSpec Micro) ve BET yüzey alanı ve gözeneklilik analizleri (Quantachrome Autosorb iQ2) hizmet alımı yoluyla Rize Recep Tayip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır. Adsorbanların gözenekli yapılarının incelenmesi için SEM görüntüleri (Jeol JSM-7001F) Üniversitemizde bulunan Karadeniz İleri Teknolojiler Araştırma Merkezinde (KİTAM) yaptırılmıştır. Termogravimetrik analiz için TGA (Shimadzu DTG-60, Japan) cihazı kullanılmıştır. Şekil 4.1 , Şekil 4.2 , Şekil 4.3'te görüntüleri yer alan Fındık küspesi biyokütlesi, hidrokok ve aktif karbon için optik mikroskop görüntüleri 16x büyütme oranıyla Leica marka S8APO model storeo-zoom mikroskop ile elde edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Adsorpsiyon Çalışmaları

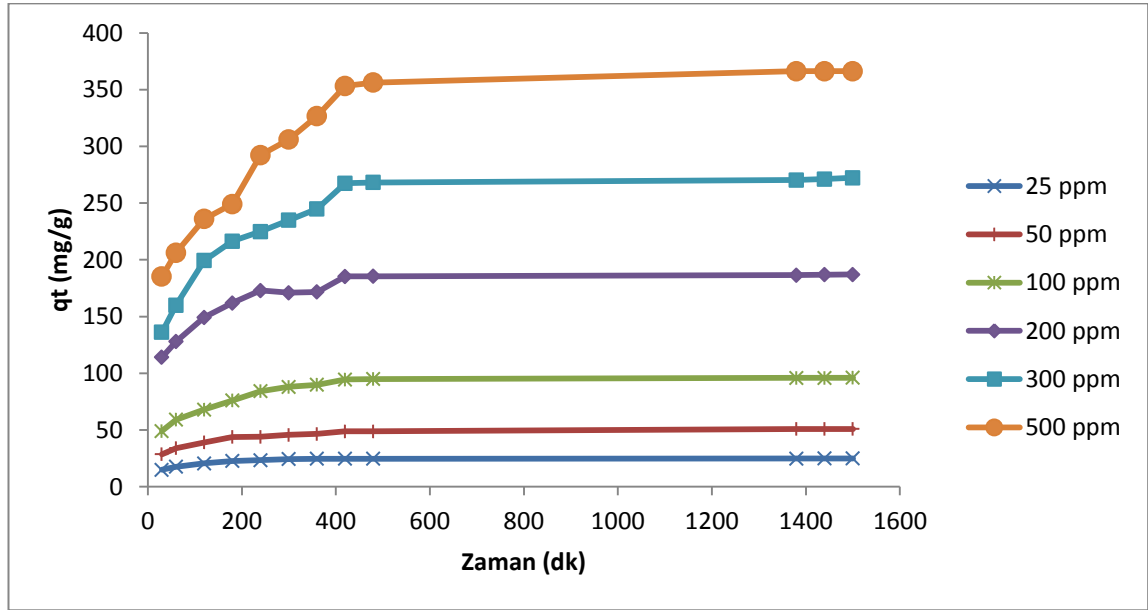
4.1.1. Adsorban seçimi



Şekil 4.1. Farklı adsorbanların adsorpsiyon verimi grafiksel gösterimi

MM'nin adsorpsiyonu için tüm adsorbanların potansiyel adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır ve bu verilerle elde edilen Şekil 4.1 incelendiğinde AC-FK3'ün diğer tüm adsorbanlara kıyasla MM adsorpsiyon veriminin en yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum göz önünde bulundurularak AC-FK3, bu çalışmada en uygun adsorban olarak seçilmiştir.

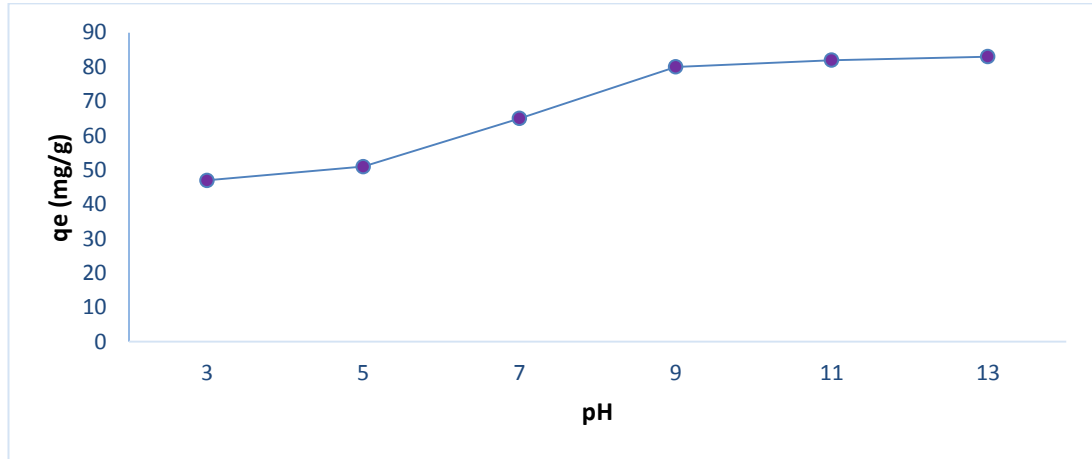
4.1.2. Başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi etkisi



Şekil 4.2. Farklı temas süresi ve adsorbanların farklı başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyon eğrileri

Şekil 4.2 temas süresi ve başlangıç konsantrasyonunun AC-FK3'ün Metilen Mavisi (MM) adsorpsiyonu üzerindeki etkisini göstermektedir. MM molekülleri için adsorpsiyon başlangıcın adsorbanda çok sayıda aktif işlevsel gruplara sahip gözenekler söz konusudur ve geride kalan bu yüzey işlevsel gruplar ile MM molekülleri arasındaki oluşan rekabet adsorpsiyonun gerçekleşmesini geciktirmektedir. MM boyası düşük başlangıç konsantrasyonlarında (25, 50, 100 ppm) dengeye (3 saat) hızla ulaşırken, daha yüksek MM konsantrasyonlarının (200, 300 ve 500 ppm) dengeye ulaşmaları için nispeten daha uzun temas süresine (8 saat) ihtiyaç duyulmaktadır. Sonuçlar başlangıçta boyanın adsorban tarafından hızla adsorbe edildiğini daha sonra adsorpsiyon hızının yavaşladığını ve bir süre sonra dengeye geldiğini göstermektedir. MM başlangıç konsantrasyonu 25 mg/L'den 500 mg/L'ye yükselirken, denge adsorpsiyonu $24,779 \text{ mgg}^{-1}$ 'den $356,189 \text{ mgg}^{-1}$ 'ye yükselmektedir. MM'nin başlangıç konsantrasyonu arttıkça yüksek kütle transferi ile itici güçler artar, böylece MM'nin yüksek adsorpsiyonu sağlanamamaktadır. % MM adsorpsiyon verimi % 99,12'den % 71,24'e düşmektedir. Dolayısıyla, AC-FK3 ile MM'nin adsorbe edilmesinde boya konsantrasyonu etkili bir parametredir.

4.1.3. pH etkisi



Şekil 4.3. AC-FK3'un MM adsorpsiyonunda pH etkisi

Şekil 4.3'te AC-FK3'ün adsorpsiyon kapasitesinin çözeltinin pH'ı arttıkça arttığı ve pH=9-13 aralığında sabit kaldığı görülmektedir. pH 3 değerinde adsorbe edilen miktar 47 mgg^{-1} iken, daha sonra pH 7'de 65 mgg^{-1} kadar yavaşça artmıştır ve pH=9'dan sonra pH=13'e kadar sabit kalmıştır. MM, pozitif yüklü (katyonik) bir boyadır ve çözeltilerde pozitif iyonlar sağlar. MM boyası H_3O^+ iyonlarını oluşturup AC-FK3 'ün negatif yüklü yüzeyi ile temas etmektedir. Bu nedenle pH 7'nin altındayken adsorpsiyon kapasitesi MM'nin pozitif iyonları ve AC-FK3'ün pozitif yüklü yüzeyi arasındaki elektrostatik itme nedeniyle daha az olmuştur ve çözelti asidik durumda iken adsorban yüzeyi üzerindeki pozitif yüklerin sayısı artmıştır. Aynı zamanda, bu durum elektrostatik itme nedeniyle katyonik davranan MM adsorpsiyonunu olumsuz etkilemiştir.

4.1.4. Kinetik çalışmalar

Adsorbanların denge süresini belirlemek için zamana bağlı olarak yapılan adsorpsiyon çalışmasında elde edilen kinetik veriler en sık kullanılan iki kinetik modelin (yalancı birinci derece-yalancı ikinci derece) doğrusal olmayan modeliyle incelenmiştir.

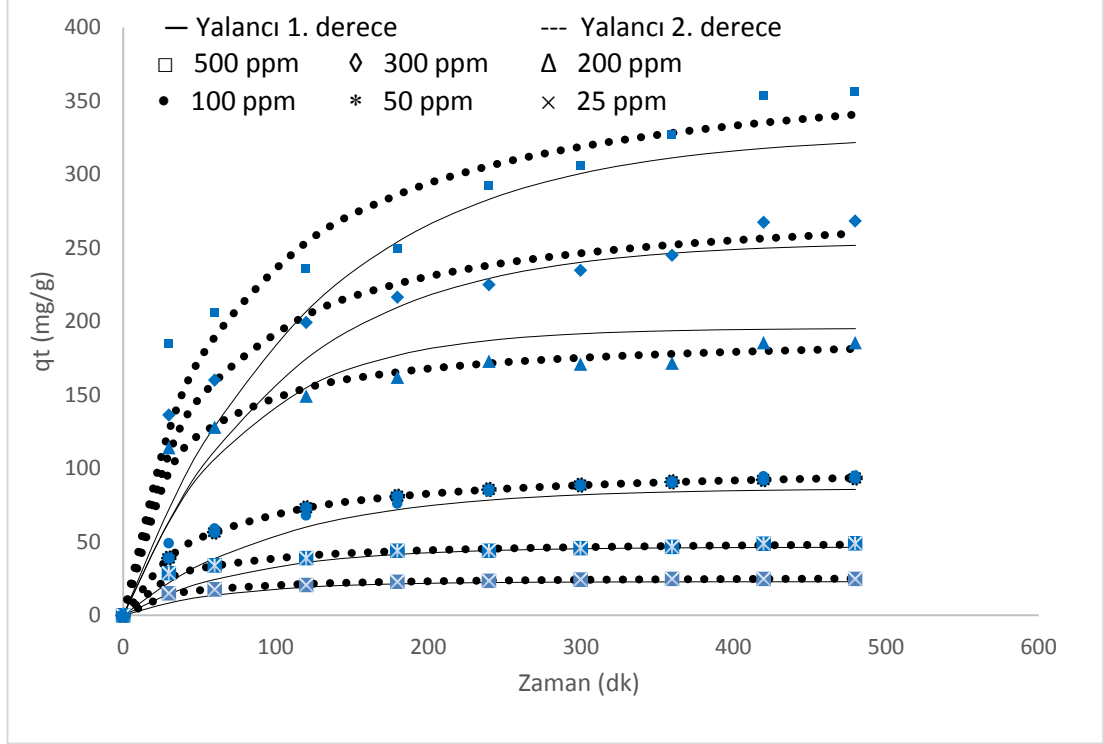
$$ARE = \frac{100}{n} * \sum_{i=1}^n \left[\frac{q_{t.d.n} - q_{t.t.n}}{q_{t.d.n}} \right] \quad (4.1)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{n=1}^n (q_{t.den.n} - q_{t.teo.n})^2}{\sum_{n=1}^n (q_{t.den.n} - q_{t.den.n})^2} \quad (4.2)$$

$q_{t.den.n}$: deneysel adsorpsiyon kapasitesi

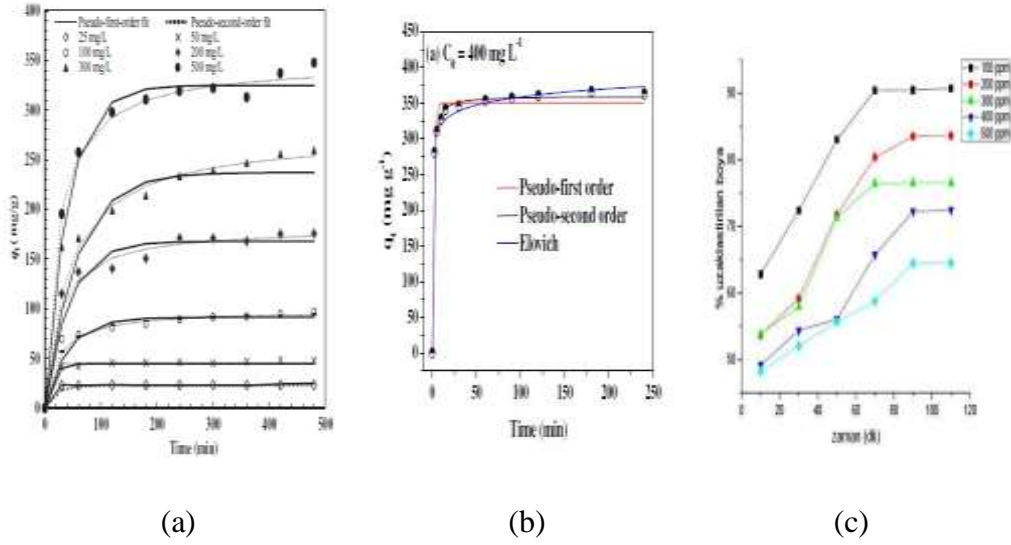
$q_{t.teo.n}$: teorik adsorpsiyon kapasitesi

Çalışmaya en uygun kinetik model, R^2 'ye ve yukarıdaki gibi ifade edilen ortalama bağıl hataya (ARE) belirlenmiştir.



Şekil 4.4. AC-FK3'e 30 °C'de MM adsorpsiyonu için uygulanan iki kinetik modelin doğrusal olmayan çizimlerinin şematik gösterimi

Şekil 4.4'te, AC-FK3 30 °C'de MM adsorpsiyonu için uygulanan iki kinetik modelin doğrusal olmayan çizimlerini gösterilmektedir. R^2 değerleri ve ARE ile birlikte farklı kinetik parametreleri Çizelge 4.1'de sunulmuştur. Bu değerlere dayanarak, yalancı ikinci dereceden model, yalancı birinci dereceden modelle (Çizelge 4.1) karşılaştırıldığında, AC-FK3'ün MM adsorpsiyonu kinetik verilerini yalancı ikinci dereceden model daha iyi ifade etmektedir. Bu model, adsorpsiyon hızının elektron paylaşımı veya aktif karbon ile adsorbat arasındaki değişimi tamamen kimyasal adsorpsiyonla yönettiğini önermekle birlikte adsorpsiyon hızının, çözeltideki boya konsantrasyonundan ziyade adsorpsiyon sitelerinin erişilebilirliğine daha bağımlı olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.5. Farklı tez çalışmalarında adsorpsiyon süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi (a) Islam vd., 2015b (b) Pezoti vd., 2015 (c) Ustabaş 2016

Şekil 4.5 incelendiğinde farklı numunelerle uygulanan MM adsorpsiyonu işleminde düşük konsantrasyonlarda dengeye daha kısa sürede ulaşıldığı, konsantrasyonun artmasıyla dengeye daha geç ulaşıldığı ve adsorpsiyonun daha uzun sürelerde tamamlandığı tespit edilmiştir. Bu çalışmanın verileriyle kıyaslandığında uyumlu bir sonuç gözlemlenmektedir. Başlangıçta daha boş olan adsorpsiyon sitelerinin giderek MM molekülleri tarafından işgal edilmesinden kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Başlangıç MM konsantrasyonunun artırılmasıyla adsorplanan boya madde yüzdesi de düşmekte, adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan boya madde miktarı artmaktadır.

$t \rightarrow 0$ olduğunda, başlangıç adsorplama hızı h ($\text{mg}(\text{gdk})^{-1}$) şu şekilde ifade edilebilir:

$$h = k_2 * q_e^2 \quad (4.3)$$

Çizelge 4.1. MM boya konsantrasyonunun artmasıyla yüksek konsantrasyonda itici güç ile ilişkili olan adsorpsiyon hızının arttığını açıklamaktadır.

Çizelge 4.1. Farklı başlangıç konsantrasyonlarıyla gerçekleştirilen MM adsorpsiyonunun kinetik parametreleri

		C_0 (mg/L)					
		25	50	100	200	300	500
$q_{e, den}$		24,779	48,9	94,98	185,469	268,2	356,189
<i>Yalancı 1. Derece</i>	q_e (mg/g)	22,914	46,441	86,437	195,39	254,156	327,72
	k_1 (1/dk)	0,0152	0,0124	0,0099	0,0131	0,00967	0,0083
	R^2	0,236	0,167	0,302	0,083	0,463	0,286
	ARE	12,67	11,62	16,26	0,58	11,83	15,38
<i>Yalancı 2. Derece</i>	q_e (mg/g)	26,525	51,282	103,093	192,31	285,714	384,62
	k_2 (1/dk)	0,00131	0,00062	0,000197	0,000178	0,000073	0,000042
	R^2	0,972	0,948	0,922	0,914	0,918	0,796
	h (mg/g dk)	0,922	1,631	2,094	5,62	5,96	6,213
	ARE	0,37	0,96	1,30	0,88	0,75	2,03

4.1.5. Adsorpsiyon izotermi

Çizelge 4.2. AC-FK3' ün MM adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

LANGMUIR İZOTERMİ		FREUNDLICH İZOTERMİ	
q_m (mg/g)	384,6	K_f (mg/g(L/mg) ^{1/n})	49,4
K_L (L/mg)	0,093	1/n	0,437
R^2	0,9886	R^2	0,8830
RMSE	24,97	RMSE	45,66

Adsorpsiyon izotermi, denge durumunda sıvı ve katı fazlardaki MM dağılımlarının durumunu açıklamaktadır. Langmuir izotermi homojen adsorpsiyon sitelerinde tek tabaka adsorpsiyon prosesini tanımlarken, Freundlich izotermi

heterojen adsorpsiyon sitelerinde çok tabakalı adsorpsiyon prosesini tanımlamaktadır. Bu çalışmada artık kök-ortalama kareli hata (RMSE) istatistiksel hata fonksiyonu uygulanarak daha güvenilir bir karşılaştırma yapılması sağlanmıştır.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{n=1}^n (q_{t.den.n} - q_{t.teo.n})^2}{\sum_{n=1}^n (q_{t.den.n} - \bar{q}_{t.den.n})^2} \quad (4.4)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{n=1}^n (q_{t.den.n} - q_{t.teo.n})^2} \quad (4.5)$$

Çizelge 5.2’de sunulan iki model arasındaki R^2 ve RMSE değerlerinin karşılaştırılmasına göre, Langmuir izoterm modeli, MM boya ve AC-FK3 yüzeyini içeren tek katmanlı adsorpsiyon öneren izoterm verileri için Freundlich modelinden daha uygun olduğu görülmektedir. AC-FK3 ile Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesinin (q_m) 384,615 mg/g olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar AC-FK3’ün katyonik boya giderimi için iyi bir adsorban olduğunu göstermektedir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4.6)$$

Langmuir izoterm modelinden elde edilen veriler eşitlik (4.6)’da yer alan boyutsuzluk parametresi formülünde yerine koyularak elverişli bir adsorpsiyon gerçekleştiği yorumu yapılabilmektedir.

4.2. Karakterizasyon Çalışmaları

4.2.1. BET analizi

Üretilen aktif karbonların yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyut dağılımlarını ölçen cihaz numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka ile kaplamak için gerekli gaz miktarını saptamakta ve Brunauer Emmett ve Teller (BET) teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır (Akbulut, 2015).

Çizelge 4.3. Fındık Küspesinde Hazırlanan Farklı 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)
AC-FK1	204	98	41	2,17	0,046	0,131	2,28
AC-FK2	365	236	47	2,74	0,109	0,115	1,5
AC-FK3	928	744	63	5,33	0,342	0,119	1,15

Hidrokok/NaOH karışım oranının yüzey özelliklerine etkisi incelenmiş, Hidrokokun 1:3 oranında NaOH ile tepkimeye girmesiyle elde edilen aktif karbonun en iyi adsorban özelliklerine sahip olduğu görülmüştür (Çizelge 4.3). Sodyum hidroksit'in karbon malzemeleri için etkili bir aktifleştirici madde olduğu yaygın olarak bilinmektedir, bu nedenle NaOH oranı arttıkça BET yüzey alanı artmıştır. Sıcaklık ve basınç etkisiyle biyokütlenin boşluklarına karbonca zengin moleküllerin depolanması ve kimyasal bileşenlerin yeniden düzenlenmesi BET yüzey alanını artıran nedenlerdendir. BET yüzey alanı, mikro-/mezo-gözenek alanı ve toplam gözenek hacmi arttıkça adsorbanın boya adsorplama kapasitesi artmıştır. AC-FK3'e doğru ortalama gözenek boyutu azalmaktadır. Bunun sebebi mikro gözenekliliğin, dolayısıyla BET yüzey alanının artmasıyla açıklanabilir. Ortalama gözenek genişliğinin 20 Å'nın altında olması adsorbanın mikro gözenekli olduğunu göstermektedir ve bu sonuç, elde edilen aktif karbonun uygun bir adsorban olarak kullanılabilirliğini desteklemektedir.

Hazırlanan aktif karbonun, 928 m^2/g gibi nispeten yüksek spesifik yüzey alanı sergilediği belirlendi. Literatürde benzer şekilde hidrokoktan yola çıkılarak elde edilen aktif karbon çalışmaları arasında bu değerlerin nispeten başarılı sonuçlar olduğu belirlenmiştir. Morato-Valer ve arkadaşlarının (2004) biyokütleden doğrudan aktif karbon üretimi esasına dayanarak yürüttüğü çalışmada odundan üretilen aktif karbonun yüzey alanı 564 m^2/g iken, kömürden üretilen aktif karbonun 526 m^2/g olarak belirlenmiştir. Sevimli'nin (2017) çay çalısını KOH'la aktive ederek elde ettiği aktif karbonun yüzey alanı 704 m^2/g olarak rapor edilmiştir. Güneş'in (2016)

portakal k smesini ZnCl₂ ile aktivasyon işlemine tabi tutup elde ettiği aktif karbon 1779 m²/g bir değerde bir yüzey alanına sahiptir. Bu sonuçlara göre fındık k smesinden elde edilen aktif karbonun yüzey alanının; odun, kömür ve çay çalışından elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarından daha büyük olduğu gözlemlenmiştir.

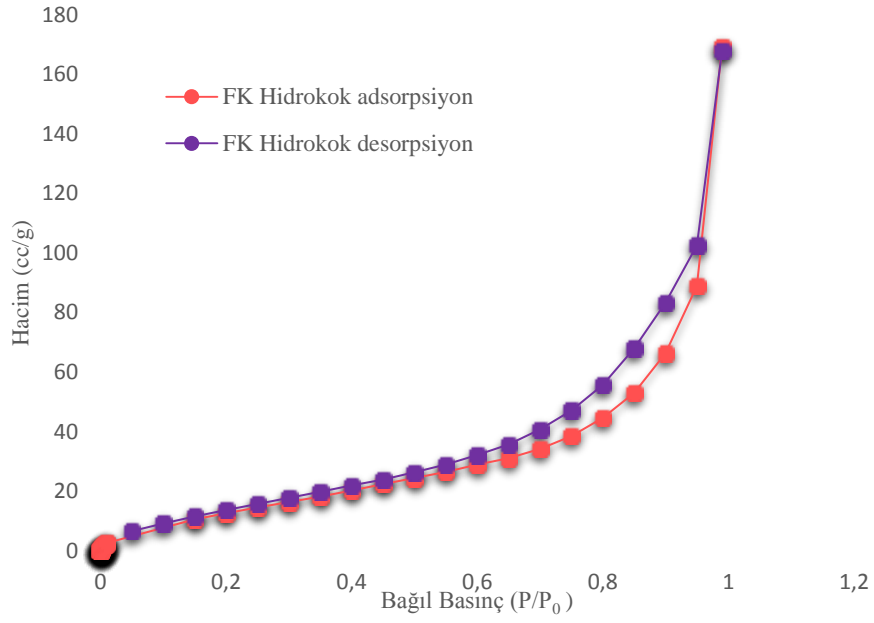
4.2.2. Elementel Analiz

Elementel analiz; katı, sıvı veya gaz örneklerin bünyesinde bulunan anorganik ve organik maddelerin yapısında bulunan Karbon (C), Hidrojen (H), Azot (N) ve Oksijen (O)' n aynı anda tayinini sağlayan bir yöntemdir. Elementel analiz sayesinde, üretilen aktif karbon yapısında yer alan karbon, hidrojen, kükürt ve azot elementlerinin hangi yüzdeyle buldukları bilgilerine ulaşılır (Akbulut, 2015).

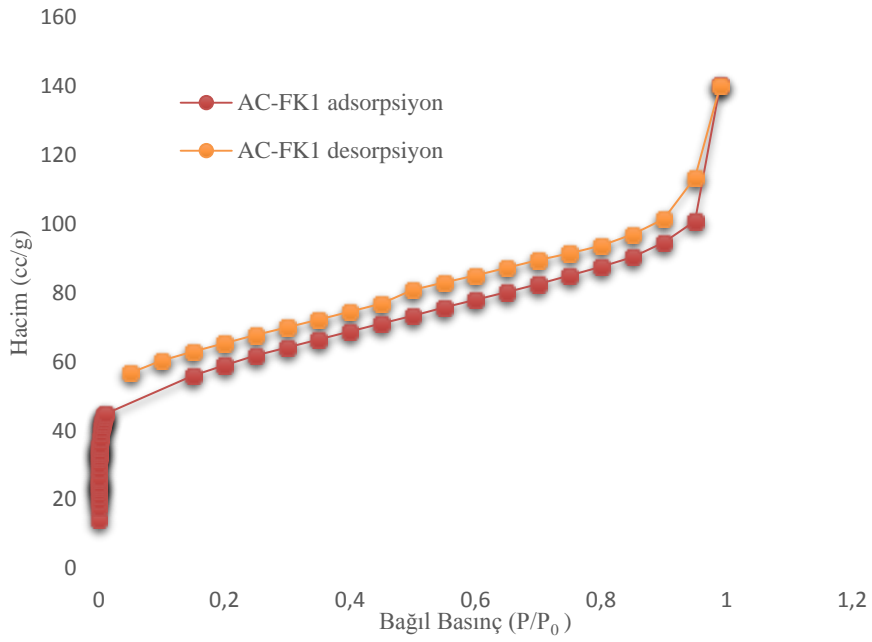
Çizelge 4.4. Fındık K smesi HTC ve Aktif Karbonların Farklı Oranlarda Elementel Analiz Sonuçları

Numune	Karbon (%)	Hidrojen (%)	Azot (%)
FK-B�YOK�TLE	45,36	5,97	3,84
HTC-FK	57,19	5,51	2,95
AC-FK1	64,23	2,63	2,11
AC-FK2	68,83	2,54	1,98
AC-FK3	72,86	2,31	0,31

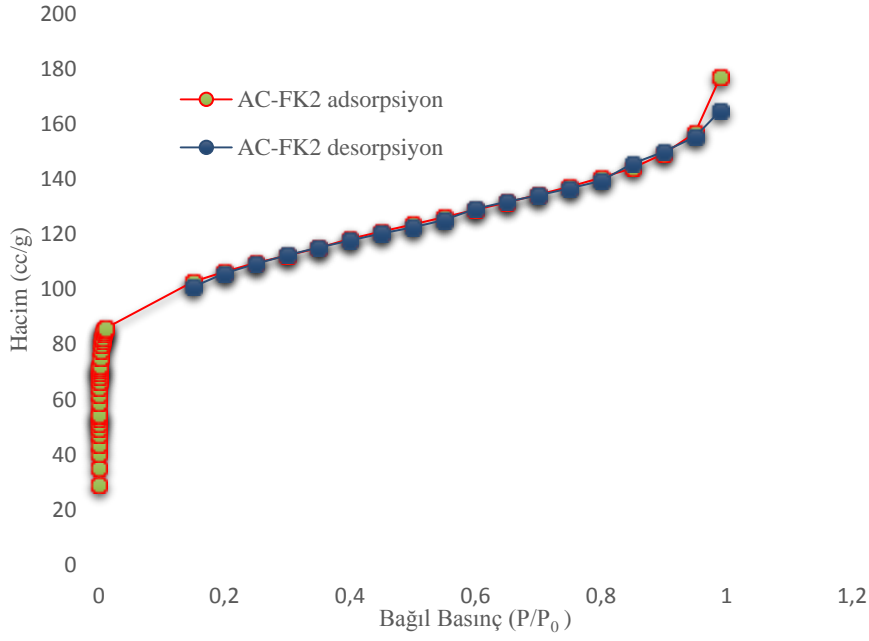
Çizelge 4.4'te yer alan sonuçlara göre karbon miktarının, fındık k smesi hidrokokunda % 57,19'dan aktif karbondan % 72,86'ya kadar yükseldiği görülmektedir. Aktif karbondan yüksek karbon içeriğinin görülmesi, termal etkiyi içeren karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri sırasında biyokütle yapısındaki aromatik ve alifatik organik bileşenlerin CO, CO₂ vb. uçucu bileşenler şeklinde uzaklaşmasının ardından geride kalan karbon varlığıyla açıklanabilmektedir. Karbon içeriği artarken hidrojen ve oksijen içeriği de azalma göstermektedir.



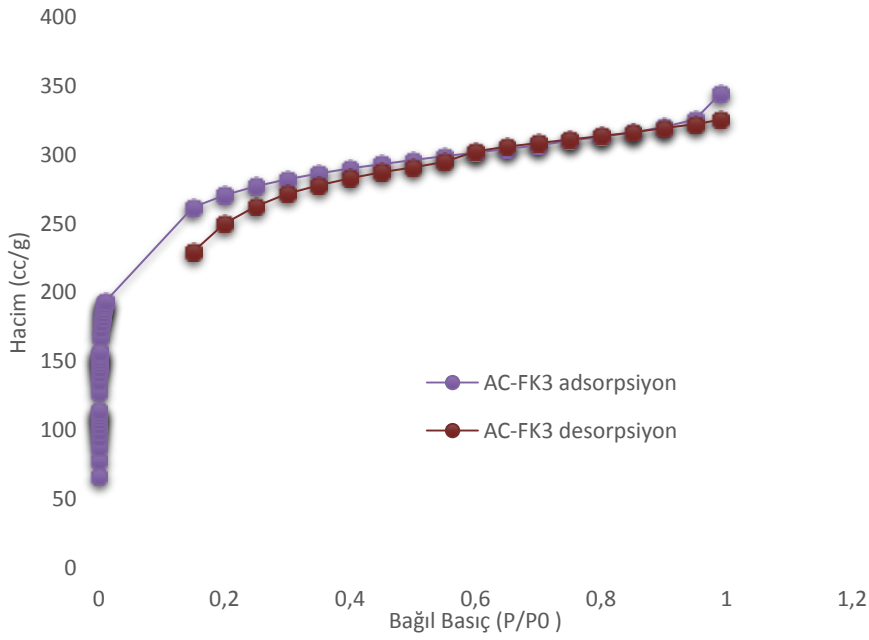
Şekil 4.6. Fındık Küspesi Hidrokokunun N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.7. AC-FK1'in N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.8. AC-FK2'nin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



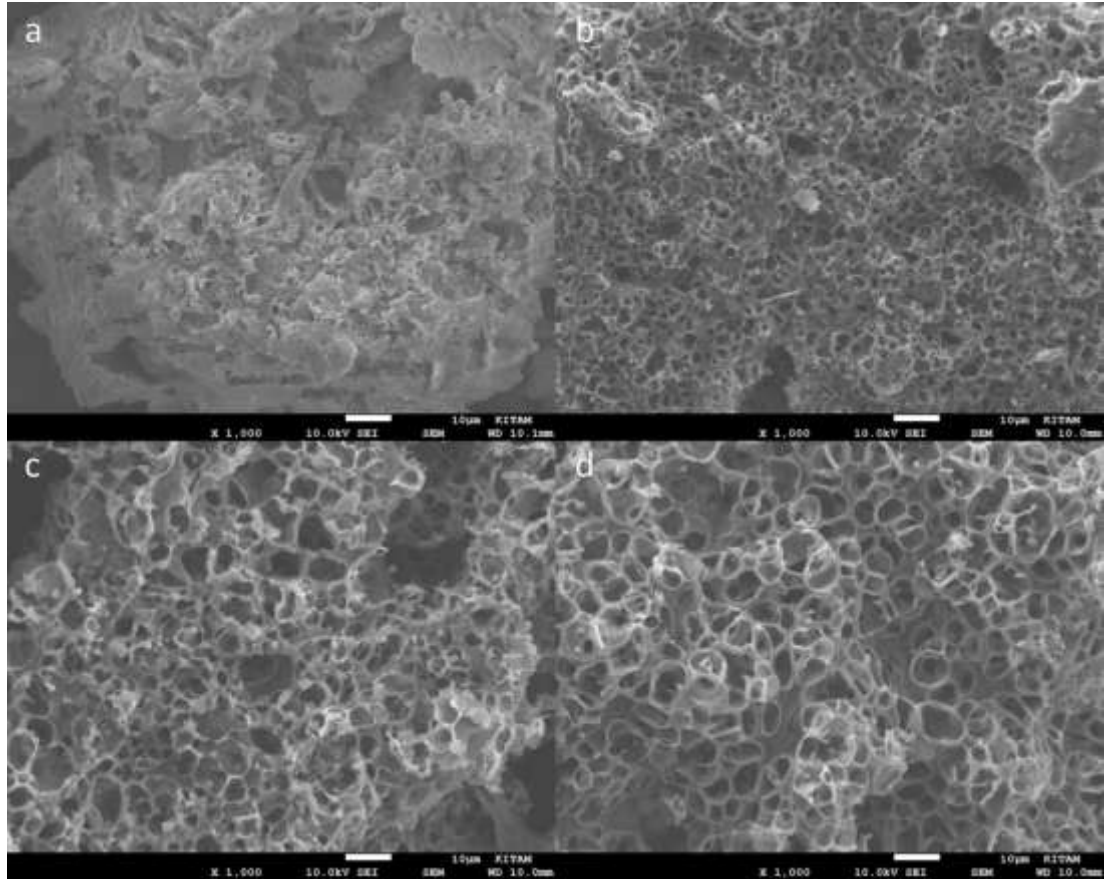
Şekil 4.9. AC-FK3'ün N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Şekil 4.6'da fındık küşesi hidrokokunun, Şekil 4.7'de AC-FK1'in, Şekil 4.8'de AC-FK2'nin, Şekil 4.9'da AC-FK3'ün elde 77 K'de kaydedilen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmektedir. Buna göre hidrokoktan elde edilen izoterm, tip II izotermine uyum sağlamaktadır. Tip II izotermi hidrokokun gözeneksiz veya makro gözenekli olduğunu işaret etmektedir (Parshetti vd., 2013). Aktif karbonların

adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ise tip I ve IV izotermlerinin ikisinin karışımıdır. Tip I izotermi mikro gözenekli malzemeler için karakteristiktir ve tip IV izotermi özerilen histeriz mezo gözenek yapısı desorpsiyon esnasında meydana gelmektedir (Sing vd., 1985; İslam vd., 2015b).

4.2.3. SEM Analizi

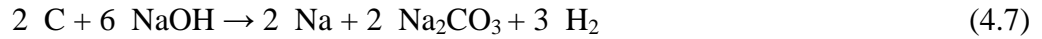
SEM görüntüleri; üretilen aktif karbonların yüzey morfolojileri hakkında bilgi sahibi olunmasını sağlamıştır. SEM görüntüleri incelenerek HTC işlemiyle elde edilen hidrokoklardan NaOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara etki eden parametrelerin aktif karbonların yüzeylerindeki değişimine etkisi araştırılmış ve birbirleriyle kıyaslanmıştır.



Şekil 4.10.Hidrokok ve Aktif Karbonların Sem Görüntüleri a) HTC-FK b) AC-FK1 c) AC-FK2 d) AC-FK3

Şekil 4.10 incelendiğinde Hidrokokun yüzeyinin oldukça düşük gözenekliliğe sahip olduğu görülmektedir. HTC sırasında bir dizi fiziksel ve kimyasal değişiklik meydana gelmiştir ve bu da yumuşak malzemelerin içyapısında tamamen değişiklik

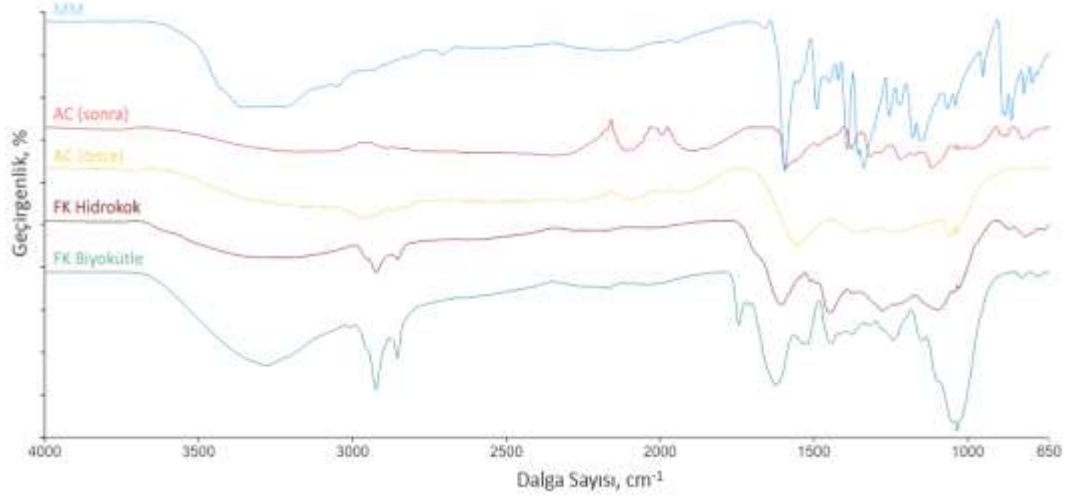
yaratmıştır. Amorf selüloz, hemiselüloz ve diğer organik maddeler, sıvılaştırılmış olabilir ve daha sonra yapraklardaki doğal yapıyı açıklıklar bırakarak malzemelerden sızıntı yapmış olabilirler. NaOH ile modifikasyondan sonra, AC-FK aktif karbonları gözenekli hale gelmiştir. HTC, örnek hücre duvarının 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 sağlayabilir (Islam vd., 2015a). AC-FK3' ün AC-FK1 ve AC-FK2'ye kıyasla daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu bulgu ayrıca, malzemelerin kimyasal bileşenlerinin azaltılması yoluyla gözeneklerin oluşturulmasında yüksek NaOH içeriğinin etkisini doğrulamaktadır. AC-FK3 yüzeyindeki bu heterojen gözeneklerin varlığı esas olarak MM'nin büyük moleküllerinin adsorpsiyonundan sorumludur. NaOH'ın etkisini açıklayan çeşitli mekanizmalar literatürde rapor edilmiş olup tüm bu mekanizmalardan Islam vd. tarafından açıklanan mekanizma aşağıda verilmektedir.



Islam vd. önerdikleri bu mekanizma ile azot gazı varlığında yüksek sıcaklık ile daha fazla aktivasyon göz önünde bulundurulduğunda, Na₂CO₃'ün gözeneklere sıkışan ve daha geniş delikler oluşturan CO₂ ve H₂O'ya dönüştüğünü rapor etmişlerdir.

4.2.4. FTIR Analizi

FTIR analizleri gözenekli katıların içerdikleri fonksiyonel grupların belirlenmesi ve buna bağlı yüzey özelliklerinin değerlendirilmesi açısından önem arz etmektedir (Akbulut, 2015).



Şekil 4.11. Farklı adsorbanların FTIR spektrumları

Şekil 4.11’de sırasıyla biyokütle (FK Biyokütle), HTC işlemi sonrası biyokütle (FK hidrokok), MM adsorpsiyonu öncesi AC-FK3 (hidrokokun 1:3 oranında NaOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon), MM adsorpsiyonu sonrası AC-FK3, ve Metilen Mavisi (MM)’nin kendi başına FTIR spektrumları ayrı ayrı gösterilmektedir ve birbirleriyle kıyaslanabilmeleri mümkündür.

Biyoküttelede $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ geniş bant aralığında gözlenen geniş pik O-H gerilme titreşimine aittir. Bu geniş ve yayvan bant biyokütlenin yapısında bulunan alkol, fenol ve/veya karboksilik asitlerin varlığını işaret edecek şekilde -OH gruplarına aittir (Rather vd., 2017). $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler simetrik ve asimetric alifatik C-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Literatürde $1650-1550\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler protein varlığından ileri gelmektedir ve C=O gerilmelerine ait olduğu ifade edilmektedir. 1621 cm^{-1} deki C=O gerilme titreşimlerini belirtmektedir (Séné vd., 1994; Wang vd., 2009). Literatürde $1520-1620\text{ cm}^{-1}$ arasında rapor edilen ve biyokütlenin spektrumunda da gözlemlenen bu pik lignin varlığına işaret etmektedir (Faix, 1992). Kullanılan biyoküttelede 1367 cm^{-1} ’de C-H gerilme titreşimlerini gösteren bir pik tespit edilmiştir (Faix, 1992). 1239 cm^{-1} ’de C-O gerilme titreşimi bulunmaktadır. Şekil 4.11’de görüleceği üzere, biyoküttelede 1032 cm^{-1} ’de gözlenen kuvvetli pik, hücre duvarlarında bulunan selüloz ve hemiselülozdaki C-O gerilmesini temsil etmektedir.

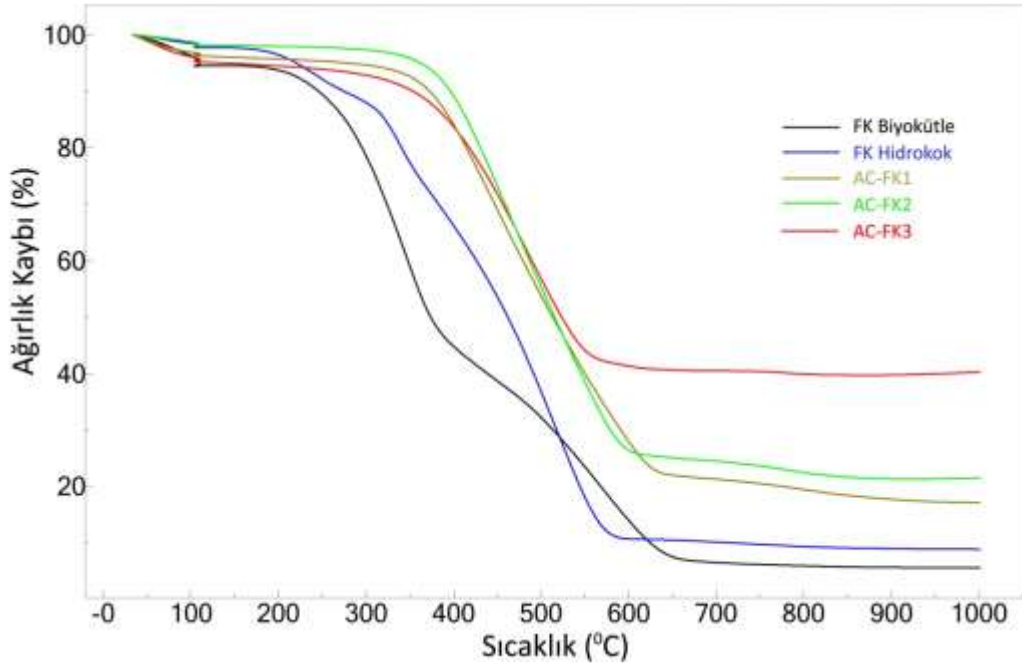
Şekil 4.11’de Biyokütlenin $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de HTC işlemi sonrasında dönüştüğü hidrokokun FTIR spektrumu incelendiğinde biyokütleye göre önemli farklılıklar dikkat çekmektedir. Hemiselülozlar ve diğer suda çözülebilen organik bileşiklerin

çoğu HTC işlemi sırasında su içinde çözülerek biyokütleden ayrılmakta ve sıvı fazına geçmektedir. Böylece, kalan dönüştürülmüş selüloz ve lignin bileşenlerinin birçoğu hidrokotta da bulunmakta ancak bazı kaymalarla gözlenmektedir. Hidrokotta 3281 cm^{-1} 'deki -OH bandı kaybolmaya başlamıştır. 2923 cm^{-1} 'deki pik hemen hemen aynı kalırken, biyoküttelede gözlenen $1620, 1520, 1437\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin sırasıyla $1603, 1444, 1273\text{ cm}^{-1}$ değerlerine kaydığı tespit edilmiştir. 747 ve 698 cm^{-1} 'de yeni pikler ortaya çıkmıştır ve bunlar düzlem dışı C-H gerilmesine işaret etmektedir. Tüm bu değişimlerin, biyokütlenin HTC işlemi sırasında özellikle hemiselülöz gruplarının hidroliziyle kopan ve yeniden düzenlenen yapılardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

AC-FK3 NaOH ile muamele edildikten ve ardından inert atmosfer altında $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de aktivasyon yapıldıktan sonra bünyesindeki fonksiyonel gruplar ya farklı frekanslara kaymıştır ya da bazı durumlarda kaybolmuştur. NaOH, hidroksit grubundaki (tekli bağ OH) serbest elektron çifti nedeniyle nükleofilik bir etkiye sahip indirgeyici bir ajan olması sebebiyle kalan hemiselülozu ve belirli bir oranda selüloz ve lignini parçalayabilir (Islam vd. 2015a). Yeni oluşan $2100, 1890, \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler sırasıyla alkin $\text{C}\equiv\text{C}$ ve alken $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ bağlarının uzamasını ifade etmektedir.

AC-FK3 üzerine MM adsorpsiyonu yapıldıktan sonra, birçok yeni pik ortaya çıkmıştır ve Şekil 4.11' de gösterildiği gibi birçok işlevsel grup ya farklı frekanslara kaymış ya da kaybolmuştur. MM adsorpsiyonundan sonra AC üzerindeki farklı fonksiyonel grupların kayması ve kaybolması, bu işlevsel bölgelerin MM iyonlarının alınması için muhtemel etkileşiminden kaynaklanmaktadır (Islam vd., 2015a).

4.2.4. Termogravimetrik Analiz



Şekil 4.12. Fındık küspesi biyokütle ve adsorbanlarının TGA eğrileri

Fındık küspesi biyokütle ve adsorbanlarının dinamik kuru hava atmosferinde (20 mL/dk) kaydedilen termogravimetrik analiz (TGA) eğrileri Şekil 4.12'de gösterilmektedir. TGA analizi için 5-10 mg arasındaki örnekler platin krozeyle konularak 20C/dk ısıtma hızıyla 110 °C'ye kadar ısıtılmış ve bünyelerindeki nemin uzaklaşması için bu sıcaklık değerinde 20 dk bekletilmiş, ardından yine aynı ısıtma hızıyla saf kuru hava atmosferinde 1000 °C'ye kadar ısıtılmıştır.

Eğriler incelendiğinde fındık küspesi biyokütlesinin ilk basamaktaki adsorbe neminin uzaklaşmasının ardından 162-682 °C aralığında iki alt basamakta bozunduğu ve kuru madde üzerinden %5,56'lık kül içeriğine sahip olduğu görülmektedir. HTC işlemi sonrası ele geçen hidrokokun termik bozunması 165-593 °C aralığında tamamlanmakta ve geriye kuru madde üzerinden %9,34'lük kül kalmaktadır. Hidrokok'un NaOH aktivasyonu ve aktif karbon eldesi işlemlerinin ardından genel olarak aktif karbonların termik kararlılığının yükseldiği, küçük farklılıklarla birlikte nemin uzaklaşmasının ardından gerçekleşen tek basamaklı bozunmasının 320-650 °C aralığında gerçekleştiği ve kül içeriğinin kademeli olarak arttığı görülmektedir. Artan NaOH miktarına göre (1:1, 1:2 ve 1:3) aktif karbonların kül içeriği kuru madde üzerinden sırasıyla %18,26, %21,65 ve % 37,48 olarak tespit

edilmiştir. Aktif karbonlar, hidrokokların inert atmosferde yüksek sıcaklıkta uzun süre (600 °C’de 1 saat) bekletilmesiyle elde edilmektedir ve bu işlem esnasında yapılarından uçucu organik bileşenlerin uzaklaşması nedeniyle külün bağıl bileşiminin artması sonucuyla karşılaşılmaktadır. Artan NaOH ilavesine bağılı olarak kül bileşiminin artmasının, SEM analizinin anlatıldığı bölümde NaOH’ın etkisini açıklayan mekanizmaya uygun olarak inorganik bileşimin artmasıyla açıklanabileceği düşünülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Biyokütle çevre dostu tükenmez ve yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Biyokütlelerden çeşitli yöntemlerle elde edilen biyoyakıtlar günümüzde hali hazırda farklı alanlarda kullanılmaktadır. Biyoyakıtlar ve biyokütlelerden elde edilen malzemelerde en önemli sorun, tarım alanlarının biyoyakıt üretimi için üretilecek bitkiler ve buna bağlı olarak gıda için kullanılacak bitkilerin ekim alanlarının azalmasıdır ve nihayetinde gıda fiyatlarının yükselmesidir. Bu nedenle bu tür malzemelerin üretilmesinde atık biyokütlelerin değerlendirilmesi ön plana çıkmıştır.

Bitkisel atıklar içerisinde çeşitli yağlı tohum bitkilerinden yağ alındıktan sonra kalan küspeler önemli bir kaynak oluşturmaktadır. Dünya genelinde, gerek yemeklik yağ gerekse diğer endüstriyel kullanım alanları için farklı yağlı tohum bitkileri yetiştirilmekte ve bu tohumlardan bitkisel yağ üretimlerinde yan ürün olarak küspe elde edilmektedir. Elde edilen bu küspe ise endüstriyel atık ve biyokütle kaynağıdır. Isıl dönüşüm süreçleri kullanılarak bu küspelerden de katı, sıvı ve gaz yakıt üretmek mümkündür. Bu çalışmada, biyokütle kaynakları arasında yer alan fındık küspesinin yem hammaddesi olarak kullanımı dışında alternatif bir enerji kaynağı da olabileceği düşünülerek hidrotermal karbonizasyon işlemi ile değerlendirilmesi hedeflenmektedir.

Bu bağlamda düşünüldüğünde hidrotermal karbonizasyon işlemi ile bu atık ürünlerin değerlendirilmesi ekonomik anlamda da bir potansiyel taşımaktadır. Hidrotermal karbonizasyon yöntemi biyokütleden ve özellikle değersiz atık biyokütleden değerli malzemelerin sentezlenmesinde güçlü bir teknik olarak fırsat sunmaktadır. Ayrıca HTC işleminde reaksiyon ortamının su olması, zehirli çözücülere ihtiyaç duyulmaması, çıkış maddesinin fiyatının ve işletme maliyetinin düşük olmasından dolayı prosesin ucuz ve ölçeklendirilebilir olması gibi ilâve avantajları mevcuttur. Hidrotermal karbonizasyonda da aktif karbon hazırlanmasında genel amaç biyokütlenin karbonca zengin formlara dönüştürülmesini sağlamaktır.

Gerçekleştirilen çalışma kapsamında HTC yöntemiyle 200 °C sıcaklıkta çalışılmış ve Hidrokok adı verilen katı dönüşüm ürünleri elde edilmiştir. Bu işlem için, biyokütle örnekleri katı miktarı ağırlıkça %5 olacak şekilde su ile karıştırılarak hazırlanmış ve bu biyokütle örnekleri 200 °C'de paslanmaz çelik otoklav içinde 5 saat tutularak hidrotermal karbonizasyonu (HTC) gerçekleştirilmiştir. HTC işlemi sonucu elde edilen katı ve sıvı ürün karışımı süzülüp, katı ürün su ile yıkanarak sıvı

kısımdan ayrılmış ve etüvde 105 °C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. HTC işleminden elde edilen hidrokok, NaOH ile 1:1, 1:2 ve 1:3 oranında karıştırılarak 600 °C'de borulu fırında inert atmosfer altında 1 saat bekletilerek aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sonucu elde edilen aktif karbonlar su ile pH 6,5-7 olana kadar yıkanmış ve etüvde 105 °C'de 24 saat bekletilerek kurutulması sağlanmıştır. Sırasıyla hidrokok:NaOH oranı 1:1, 1:2 ve 1:3 olan aktif karbonlar AC-FK1, AC-FK2 ve AC-FK3 olarak adlandırılmıştır. HTC ile üretilen hidrokok ve aktive edilmiş hidrokoklara metilen mavisi (MM) adsorpsiyonu model olarak uygulanmıştır. Değişik konsantrasyonlarda hazırlanan (25, 50, 100, 200, 300 ve 500 ppm) MM çözeltilerine ağırlıkça % 0,1 hidrokok/aktive edilmiş hidrokok eklenerek 30 °C'lik karıştırmalı su banyosunda 120 rpm'de izotermal halde tutulmuş ve 668 nm dalga boyunda UV-Vis. spektrometrede absorpsiyon değerleri ölçülmüştür.

Üretilen aktif karbonun elementel analiz sonuçları incelendiğinde karbon miktarının fındık küşesinde % 45,4 iken, hidrokokta % 57,2 , aktif karbondaki ise %72,9'a kadar yükseldiği görülmüştür. Hidrojen ve azot içeriklerinde de benzer şekilde düşüş gözlenmektedir. Hidrotermal karbonizasyonda da aktif karbon hazırlanmasında da genel amaç biyokütlenin karbonca zengin formlara dönüştürülmesini sağlamaktır. Bu amaca uygun olarak, literatürde Sevimli'nin çay çalısından elde ettiği aktif karbondaki karbon yüzdesi %30 oranında artmış, ve KOH aktivasyonu sonucu aktif karbonun yüzdesi %74,62 olarak rapor edilmiştir.

Aktif karbon, son yıllarda etkin olarak kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle de belli bir gözenek boyutuna sahip aktif karbonlar tercih edilmektedir. Üretilen aktif karbonların SEM görüntüleri incelendiğinde AC-FK3'ün daha gözenekli bir yapısı olduğu görülmektedir. Ayrıca, AC-FK3 yüzeyindeki bu heterojen gözeneklerin varlığı yapının son derece gözenekli olduğunu, gözeneklerin yer yer düzgün ve homojen bir şekilde dağıldığını ve düzenli ve sünger andıran bu açık gözenek yapısına sahip aktif karbonun iç yüzeylerde de boşluklarının ve gözenekliliğinin olduğunu açıkça göstermektedir ve bu durum çalışmanın esasına uygun olarak MM'nin büyük moleküllerinin adsorpsiyonunu sağlamaktadır.

Dikkat çekici adsorplayıcı özelliklere sahip mikro-gözenekli aktif karbon, hidrokoktan NaOH aktivasyonu ile başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Hidrokok ve NaOH oranının aktif karbonun yüzey yapısında morfolojik özellikleri üzerinde önemli role sahip olduğu tespit edildi. Bu çalışmada, hidrokok ve NaOH için (AC-

FK3) 1:3 oranı, diğerlerinin yanı sıra çeşitli fonksiyonel gruplar ile en iyi dokusal özellikleri sağladı.

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. Hazırlanan aktif karbon 928,1 m²/g gibi nispeten yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir. Literatürde benzer şekilde hidrokoktan yola çıkılarak elde edilen aktif karbon çalışmaları arasında bu değerlerin başarılı sonuçlar olduğu belirlendi. Morato-Valer ve arkadaşlarının (2004) biyokütleden doğrudan aktif karbon üretimi esasına dayanarak yürüttüğü çalışmalarda odundan ve kömürden üretilen aktif karbonun, Sevimli'nin (2017) çay çalısını KOH'la aktive ederek elde ettiği aktif karbonun yüzey alanlarıyla kıyaslandığında fındık küspesinden elde edilen aktif karbonun yüzey alanının; odun, kömür ve çay çalısından elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarından daha büyük olduğu gözlemlenmiştir.

FTIR analizinin sonuçları, biyokütleden hidrokoka geçişte beklendiği şekilde –OH ve C=O gerilme titreşimlerinin azaldığı, dolayısıyla HTC işleminin başarıyla gerçekleştiği tespit edilmiştir. 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.

Termogravimetrik analiz çalışmalarında fındık küspesi biyokütlesinin yapısından nemin uzaklaşmasının ardından 162-682 °C aralığında iki alt basamakta bozunduğu ve kuru madde üzerinden %5,56'lık kül bileşimine sahip olduğu tespit edilmiştir. Hidrokok'un termik bozunmasının biyokütle ile yaklaşık aynı sıcaklık değerinden başlamasına rağmen 590 °C gibi daha düşük sıcaklıkta tamamlandığı, aktif karbonların ise termik kararlılıklarının yaklaşık 320 °C'ye yükseldiği ve eklenen NaOH miktarına bağlı olarak kül bileşimlerinin arttığı belirlendi.

Üretilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin araştırılması için, boyar madde olarak sanayide sıkça kullanılan, metilen mavisi ile adsorpsiyon işlemi seçilerek devam edilmiştir. Derişimleri farklı olarak hazırlanan MM çözeltileri üzerinde öncesinde hidrotermal karbonizasyon işlemine tabi tutulan fındık küspesinin NaOH ile aktivasyonundan elde edilen aktif karbonun adsorplama

kapasitesi araştırılmış ve çözelti derişimi arttıkça adsorplanan MM çözeltisi miktarının arttığı sonucu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon üzerine konsantrasyonun önemli derecede etkili olduğu yapılan çalışmalarda görülmektedir.

Aktif karbonun MM adsorpsiyonunun çözeltinin pH değerine de önemli ölçüde bağlı olduğu, pH= 3'te en düşük ve pH 9-13 arasında en yüksek değerde olduğu ve neredeyse sabit olduğu belirlendi. MM'nin katyonik karakteri ve hazırlanan aktif karbonların NaOH aktivasyonu nedeniyle anyonik karakterde adsorpsiyon sitelerine sahip oluşu nedeniyle bu sonucun gözlemlendiği düşünülmektedir Azharul Islam ve arkadaşları fabrika atığı olan çayın NaOH ile yaptıkları aktif karbon çalışmalarında da pH=8-13 arası optimum değer olarak rapor edilmiştir.

Üretilen aktif karbon, MM boyar maddesine ilişkin olarak elde edilen izoterm verilerinin Freundlich izotermine kıyasla Langmuir izotermine daha iyi uyduğu belirlenmiştir. Langmuir denge modeli ile elde edilen sabitler incelendiğinde, adsorpsiyon prosesinin verimli olduğunu yorumlanmıştır. Langmuir izotermine göre çizilen grafikten hesaplanan korelasyon faktörü R^2 'nin 0,9886 gibi bir değere sahip olduğu görülmüştür ve bu değer yüksek bir verimlilik göstergesi olarak düşünülmüştür.

MM boyarmaddeleri için farklı derişimlerde aktif karbon üzerine adsorplanan miktarın zamana bağlı olarak değişiminden faydalanılarak, sistemin adsorpsiyon hız ifadelerine uygunluğu incelenmiştir.. Yalancı 2. Derece kinetik model verileriyle hesaplanan korelasyon faktörü R^2 'nin, diğer kinetik model verileriyle hesaplanan R^2 'lerden daha büyük olduğu görülmektedir. Kinetik incelemelere göre, aktif karbon üzerine MM adsorpsiyonunun en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, bu çalışma biyokütleden doğrudan aktif karbon üretimine dayanan klasik yöntemler yerine HTC işlemiyle Hidrokok üretilen ardından NaOH aktivasyonu ile fındık küspesinden aktif karbon hazırlanması yaklaşımı kullanılmıştır. Hidrotermal karbonizasyon işlemi sonucu elde edilen koklaşmış malzeme hidrofilik yapıda ve yüksek derecede reaktif fonksiyonel gruplara sahip olduğundan HTC yönteminin adsorbanlar üretimi için daha çevreci ve umut verici bir yol olduğu rapor edilmektedir. Elde edilen aktif karbonun diğer boyar maddeleri adsorpsiyonu için de alternatif bir adsorban olarak kullanılabileceği söylenebilir. Aktivasyon işlemlerinde KOH (Sevimli, 2017), $ZnCl_2$ (Çetinkaya, 2015), H_3PO_4

(Akbulut, 2015) gibi farklı kimyasallar kullanılarak da aktif karbonun etkisi incelenebilir. Bu boyarmaddeler için adsorpsiyon çalışmaları farklılaştırılıp, karıştırma hızı, sıcaklık ve adsorpsiyon sürelerinde değişikliğe gidilerek çalışmalar yapılabilir.

Ülkemiz için önemli bir tarım endüstrisi atığı olan fındık küspesinin şu ana kadar rapor edilmeyen bir alanda kullanımına ilişkin çalışmalar yapılmış olup, bu önemli biyokütle kaynağının başta enerji ve çevre olmak üzere endüstriyel ölçekte kullanımına yönelik ileri çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- ABAK, H. (2008). Sulu çözeltilerden metilen mavisinin fındık kabuğu yüzeyine adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiği. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, 99, Balıkesir.
- Akbulut, M.E. (2015). Linyit ve biyokütle karışımından aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi , Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 133, Ankara.
- Akçay, T. (2014). Trakya bölgesinde çeltik sapının biyokütle potansiyeli ve enerji değerlerinin saptanması. Yüksek Lisans Tezi , Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyosistem Mühendisliği Bölümü, 58, Tekirdağ.
- Anonim (2012) Türkiye’de Fındık, www.ftg.org.tr/turk-findigi-turkiyede-findik.html (Erişim tarihi: 16 Haziran 2017).
- Anonim (2011) Diffusion of Methylene Blue in Phantoms of Agar Using Optical Absorption Techniques, <https://www.intechopen.com>, (Erişim tarihi: 14 Temmuz 2017)
- Arslanoğlu Işık, H. (2012) Çeşitli yöntemlerle tarımsal atıklardan üretilen aktif karbonların karakterizasyonu ve kesikli sistemde boyar madde giderimine uygulanması. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, 255, Elazığ.
- 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 biyokütlelerden 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
- Benk A., Delibaş, A., Özkan, M., Çoban, A. (2003) “Bitki atıklarının katı yakıt olarak değerlendirilmesi”, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı, TMMOB Yayınları, 259-265, Kayseri.
- Bridgwater, A.V. and Grassi, G. 1991. Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization, Elsevier, 11-33, Luxemburg.

- Çetinkaya, M. Ş. (2015) Badem kabuğu ve çam fıstığı kabuğundan kimyasal yöntem ile aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Bilim Dalı, 91, Kahramanmaraş.
- Cheremisinoff, P.N., Ellerbusch F. 1978. Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science Publisher, Inc., 152s, New York.
- Çağlar, E. (2016). Glikoz esaslı yapıların fonksiyonlaştırma yolu ile adsorpsiyon özelliklerinin iyileştirilmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 110, Ankara
- Demir, E. Yalçın, H. (2014) Adsorbentler: Sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 7(2), 70-79.
- Dinçyürek, Ö. (2006). Termik santral uçucu kül tiplerinin atık sulardaki fenolün adsorpsiyon yöntemi ile giderim etkinliklerinin karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 109, Adana
- Donar, Y.O., Çağlar, E., Sınağ, A. (2016), Preparation and characterization of agricultural waste biomass based hydrochars. Fuel, 183, 366-372.
- Faix, O. (1992). "Fourier transform infrared spectroscopy", in *Methods in Lignin Chemistry*, eds S.Y. Lin and C.W. Dence (Berlin: Springer Verlag), 89-109. doi: 10.1007/978-3-642-74065-7_16
- Freundlich, H., 1906. Adsorption in solutions. Phys. Chem., 57: 384-410.
- Gündoğdu, A. (2010) Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 217, Trabzon.
- 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
- Ioannidou O., Zabaniotou A. 2007. Agricultural Residues as Precursors for Activated Carbon Production. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 11 (9): 1966-2005.
- Islam, Md. A. Tan, I.A.W. Benhouria, A. Asif, M. 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. 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

- Kabadayı, A.(2016) Investigation Of Reusability Of Process Water In The Hydrothermal Carbonization Of Biomass, Ege University Institute Of Natural And Applied Sciences, Izmir.
- Karaçetin, G. (2011) Fındık çotanağından çinkoklorür ile hazırlanan aktif karbon ile metilen mavisinin adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı , 86s, Sakarya.
- Karayılmazlar, S., Saraçoğlu, N., Çabuk, Y. ve Kurt, R. 2011. Biyokütlenin Türkiye’de enerji üretiminde değerlendirilmesi. Bartın Orman Fakültesi Dergisi, 13; 19.
- Kroschwitz, J.I.(Ed) 1992. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. John Wiley&Sons, 4th Ed., 4; 1015-1035.
- Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskaps akademien, Handlingar, pp. 1-39.
- Langmuir, I., 1918. Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc., 40: 1361–1403.
- Lussier, M. G., Shull, J. C., Miller, D.J. 1994. Activated Carbon from Cherry Stones, Carbon (32): 1493-1498.
- Martinez, M. L., Torres M. M., Guzman C. A., Maestri D.M. 2006. Preparation and Characteristics of Activated Carbon from Olive Stones and Walnut Shells. Industrial Crops and Products, 23: 23–28.
- Mckendry, P., “Energy production from biomass (part 1): overview of biomass”, Bioresouce Tech., 83,37-46, 2002.
- Monolina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F. 2004. Role of Chemical Activation in the Deveelopment of Carbon Porosity. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Aspects of Food Engineering and Processing, 241 (1–3): 15–25.
- Morato-Valer, M., Zhang, Y. and Miller, B. 2004. Development of activated carbons from coal and biomass combustion and gasification chars. Fuel, 49(2); 691.
- Oğuz, A. (2013) Harran Ovasında yaygın olarak üretilen pamuk ve mısır sapından aktif karbon üretilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 66s, Şanlıurfa.
- Oliveira, I., Blöhse, D., Ramke, H. (2013), Hydrothermal carbonization of agricultural residues. Bioresource Technology, 142, 138-146.
- Özer, A., Özer, D., Özer, A., 2004. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. Process Biochemistry, 39: 2183–2191
- Pari, G. Darmawan, S. ve Prihandoko. 2014. Porous carbon spheres from hydrothermal carbonization and koh activation on cassava and tapioca flour raw material. Procedia Environmental Sciences, 20:342-351
- Parikka, M. 2004. Global Biomass Fuel Resources, Biomass and Bioenergy, Vol.27; pp.613-620.

- 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.
- Probstein, R.F. ve Hicks, R.E., *Synthetic Fuels*, Mc Graw Hill, New York, 96- 100, 381-400, 1983.
- Pruksakit, W., Patumsawad, S. (2016), Hydrothermal Carbonization (HTC) of Sugarcane Stranded: Effect of Operation Condition to Hydrochar Production. *Energy Procedia*, 100, 223-226.
- 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*.
- Reza, M.T., Rottler, E., Herklotz, L., Wirth, B. (2015), Hydrothermal carbonization (HTC) of wheat straw: Influence of feedwater pH prepared by acetic acid and potassium hydroxide. *Bioresource Technology*, 182, 336-344.
- 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
- Séné, 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 wall and their components. *Plant Physiol*. 106, 1623–1631. doi:10.1104/pp.106.4.1623
- Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y. 1990. Çevre mühendisliğinde fiziksel kimyasal termal işlemler ve süreçler. DEÜ Müh. Fak. Basım Ünitesi, 211, İzmir.
- 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.
- Titirici, M.M., Thomas, A. and Antonietti, M. 2007. Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problems *New Journal of Chemistry*, Vol.31; pp.787-789.
- Türe, E. (2000) “Elektrik enerjisi depolamanın önemi ve yeni gelişmeler”, Ulusal Enerji Verimliliği Kongresi, 269-277, Ankara.
- 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. Akgül, G. 2010. Biyokütle teknolojisi. *Yekarum Dergi*, 1(1):3-11
- Varol, Apaydın, E., (2007). Farklı biyokütlelere değişik ısıl işlemler uygulanması ve elde edilen ürünün özelliklerinin belirlenmesi. Doktora Tezi, Anadolu

Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, XX, Eskisehir.

- Wang,L., Shang, H.,Liu, Y.,Zheng, M.,Wu, R.,Phillips, J.,et al. (2009).A role for a cell wall localized glycine-rich protein in dehydration and rehydration of the resurrection plant *Boeahygrometrica*. *PlantBiol.* 11, 837–848.doi: 10.1111/j.1438-8677.2008.00187.x
- Weber, W.J. and Morris, J.C. 1964. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. San. Engt. Div.*, 89; 31-39.
- Xiaojun Zuo, Zhengang Liu, Mindong Chen, (2016) Effect of H₂O₂ concentrations on copper removal using the modified hydrothermal biochar, *Bioresource Technology* 207.Baskı, 262–267
- Yıldırım, Ö., (2016) Metilen yeşilinin sulu çözeltiden adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi ,İstanbul Üniversitesi ,Fen Bilimleri Enstitüsü , 86, İstanbul.
- Y. Xue, B. Gao, Y. Yao, M. Inyang, M. Zhang, A. R. Zimmerman, K. S. Ro, 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

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı: Meltem BATTAL
Doğum Yeri : Gürgentepe/ORDU
Doğum Yılı : 08.03.1989
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum / Kurumlar)

Lise: Ordu Anadolu Lisesi (2002-2006)

Lisans: Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği (2007-2011)

Yüksek Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (2014-2017)

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Çalıştığı Kurum

Ordu Çalışma ve İş Kurumu İl Müdürlüğü (2013-halen)

İletişim Bilgileri

Adres: Bahçelievler Mah. Adnan Kahveci Cad. No:19 Altınordu/ORDU

e-posta: meltem.battal@hotmail.com

Tel No: 0536 618 81 44