

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DEMİR-ÇELİK ENDÜSTRİSİ CÜRUFUNDAN DEMİRİN ASİDİK LİÇ VE
TOREFİYE BİYOKÜTLE İLE GERİ KAZANIMI**

Ecem PORTAKAL

**Danışman
Doç. Dr. Emine SAYILGAN**

**II. Danışman
Öğr. Gör. Dr. Melda BAŞBUĞ ÇANCI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA- 2022**



© 2022 [Ecem PORTAKAL]

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜRLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç	1
1.2. Kapsam	2
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1. Demir-Çelik Endüstrisi Hakkında Genel Bilgiler	4
2.2. Demir-Çelik Endüstrisinin Dünya ve Türkiye’deki Durumu	4
2.3. Demir-Çelik Endüstrisi Hakkında Yönetmelik	5
2.4. Demir Hakkında Genel Bilgiler	6
2.4.1. Fiziksel, kimyasal özellikleri ve bileşikleri	6
2.4.2. Dünya genelinde demir üretimi ve rezervi	6
2.5. Demir-Çelik Endüstrisi Atıkları	9
2.5.1. Cüruf.....	9
2.5.2. Tufal.....	11
2.5.3. Baca tozları, çamur ve toz	11
2.6. Demir-Çelik Endüstrisi Atıklarının Kullanım Alanları	12
2.6.1. Karayolu inşaatında kullanımı	14
2.6.2. Çimento betonu agregası olarak kullanımı	14
2.6.3. Çimento üretiminde cüruf kullanımı	14
2.6.4. Demiryolu balast malzemesi olarak cüruf kullanımı.....	15
2.6.5. Deniz dolgusu ve liman inşaatında cüruf kullanımı	16
2.6.6. Gübre üretiminde cüruf kullanımı	16
2.6.7. Baca tozu ve çamuru kullanım alanları	16
2.7. Demir-Çelik Endüstrisi Atıklarından Demirin Geri kazanımı	17
2.7.1. Manyetik ayırma yöntemi.....	19
2.7.2. Asidik liç yöntemi.....	20
2.7.3. Karbotermik ayırma yöntemi.....	20
2.8. Demir Geri Kazanımı ile İlgili Yapılan Çalışmalar	21
2.9. Torefikasyon Hakkında Genel Bilgiler	23
2.10. Geri Kazanımda Adsorbent Olarak Kullanılan Biyokütleler	26
2.10. 1. Tez kapsamında biyokütle olarak kullanılan yeşil ceviz kabuğu .	27
2.10.2. Tez kapsamında biyokütle olarak kullanılan nar kabuğu ve nar	
çekirdeği	28
2.10.3. Tez kapsamında biyokütle olarak kullanılan çam iğnesi (yaprağı)	28
2.11. Torefiye Biyokütlelerin Adsorbent Olarak Kullanımı ile İlgili Yapılan	
Çalışmalar	29
3. MATERYAL VE METOT	32
3.1. Çalışmada Kullanılan Çelik Cürufu Temini ve Ön İşlemler	32
3.2. Çalışmada Biyokütle Olarak Kullanılan Atıklar ve Ön İşlemler	34
3.3. Torefikasyon Çalışmaları	37
3.3.1. Nem miktarı	39
3.3.2. Uçucu madde miktarı.....	39

3.3.3. Kül miktarı.....	40
3.3.4. Sabit karbon içeriği.....	40
3.4. Asidik Liç Deneyleri	40
3.5. Geri Kazanım Deneyleri.....	45
3.5.1. Gerçek liç solüsyonun torefiye adsorbentlerle geri kazanım deneyleri	45
3.5.2. Sentetik Fe solüsyonunun torefiye adsorbentlerle geri kazanım deneyleri	45
3.6. Analitik Metodlar	46
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	47
4.1. Karakterizasyon Sonuçları	47
4.2. Torefikasyon Sonuçları	50
4.2.1. Farklı çalışma sıcaklıklarında torefikasyon sonuçları	51
4.2.2. Farklı çalışma sürelerinde torefikasyon sonuçları	60
4.3. Ham ve Torefiye Biyokütlelerin Elementel Analiz Sonuçları	64
4.4. 2 ³ Tam Faktöriyel Analiz Liç Deneyleri Sonuçları.....	66
4.5. Geri Kazanım Deney Sonuçları.....	74
4.5.1. Sentetik solüsyon geri kazanım sonuçları.....	74
4.5.2. Gerçek liç solüsyonu geri kazanım sonuçları	76
4.6. Karakterizasyon Sonuçları	79
4.6.1. Geri kazanım sonrası SEM-EDS sonuçları	79
4.6.2. BET yüzey alanı sonuçları.....	82
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	84
KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ	113

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DEMİR-ÇELİK ENDÜSTRİSİ CÜRUFUNDAN DEMİRİN ASİDİK LİÇ VE TOREFİYE BİYOKÜTLE İLE GERİ KAZANIMI

Ecem PORTAKAL

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Emine SAYILGAN

II. Danışman: Öğr. Gör. Dr. Melda BAŞBUĞ ÇANCI

Bu tez çalışmasında, ülkemizde faaliyette bulunan bir demir-çelik endüstrisinden temin edilen atık cüruftan demir elementinin, farklı atık biyokütleler kullanılarak geri kazanılması amaçlanmıştır. Bu amaç ile demir-çelik endüstrisi kaynaklı atık cüruftan demirin nitrik asit ile liç edilerek, torefiye edilmiş atık biyokütle (çam iğnesi, yeşil ceviz kabuğu, nar çekirdeği) ile adsorpsiyon yöntemiyle geri kazanılması hedeflenmiştir. Demir-çelik atığı olan elektrik ark ocağı cürufu, 109730 mg/kg kalsiyum, 131300 mg/kg demir, 93900 mg/kg silisyum ve 37390 mg/kg mangan içermektedir. SEM-EDS sonuçları da cürufun % 30,98 Ca, % 5,45 Si, % 10,73 Fe, % 3,89 Mn, % 1,88 Mg, % 4,74 Al içerdiğini desteklemektedir. Tez çalışmasında kullanılan çam iğnesi, yeşil ceviz kabuğu, nar çekirdeği ve nar kabuğu biyokütlelerin tümü, orman ve tarım atıklarından oluşan odunsu biyokütlelerdir. Tez çalışmasında kullanılan biyokütleler 250 °C, 260 °C, 270 °C, 280 °C ve 290 °C’de torefiye edilmiş ve yaklaşık analizleri yapılmıştır. Çalışılan torefikasyon sıcaklıklarında çam iğnesi biyokütlesinin nem içeriği % 1,12-% 2,38 aralığında, UM içeriği % 72,18-% 75,74 aralığında, kül içeriği % 13,64-% 18,54, sabit karbon içeriği % 7,32-% 9,58 aralığında bulunmuştur. Yeşil ceviz kabuğu biyokütlesinin nem içeriği % 0,61-% 2,80 aralığında, UM içeriği % 55,34-% 62,08 aralığında, kül içeriği % 30,09-% 37,66, sabit karbon içeriği % 4,12-% 8,76 aralığında bulunmuştur. Nar çekirdeği biyokütlesinin nem içeriği % 0,24-% 1,31 aralığında, UM içeriği % 73,74-% 80,41 aralığında, kül içeriği % 14,39-% 20,05 aralığında, sabit karbon içeriği % 4,55-% 5,41 aralığındadır. Nar kabuğu biyokütlesinin nem içeriği % 1,15-% 2,18 aralığında, UM içeriği % 55,99-% 71,71 aralığında, kül içeriği % 17,43-% 31,22, sabit karbon içeriği % 5,30-% 9,71 aralığında bulunmuştur. Ham biyokütlelerin torefikasyon sonucunda nem içeriği azalmış karbon içerikleri artmıştır. 2³ tam faktöriyel dizayn esas alınarak oluşturulan deneylerde Fe liç veriminin % 38,5-% 140 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Fe elementinin cüruf numunesinden asidik liç ile solüsyona alınması amacıyla yapılan tam faktöriyel dizayn deneylerinde ana etkiler ve bağımsız faktörler arasındaki etkileşimler varyans analizi (ANOVA) ile belirlenmiş ve % 95 güven aralığındaki sonuçlar dikkate alınarak (P <0,05) regresyon eşitlikleri hesaplanarak Fe liç verimi sonuçları ile ilgili R² değeri 0,9994 olarak bulunmuştur. 270 °C 60 dakika bekleme süresinde torefiye edilen çam iğnesi, yeşil ceviz kabuğu ve nar çekirdeği biyokütleleri adsorbent olarak kullanılarak gerçek ve sentetik liç solüsyonları ile geri kazanım

alışmaları yapılmıştır. Sentetik liç solüsyonu pH'ı 2,51 ve 250 mg/L Fe konsantrasyonu ile 2 g/L torefiye biyokütle konsantrasyonu, 20 °C, 5-120 dakika deney süresi seçilerek TA (am iğnesi), TCE (yeşil ceviz kabuğu) ve TN (nar çekirdeği) biyokütleleri ile geri kazanım verimleri maksimum % 20 civarında çıkmıştır. Gerçek liç solüsyonunun pH'ı 0,60 ve Fe konsatrasyonu 3682 mg/L olarak ölçülmüş ve temas süresi ve biyokütle dozu etkisine bakılmıştır. 2 g/L torefiye biyokütle dozu, 20 °C, 150 rpm, 120 dk temas süresi sonunda TA, TCE, TN biyokütleleri ile sırasıyla % 87,94, % 89,22, % 87,09 Fe geri kazanımı elde edilmiştir. En yüksek Fe geri kazanımı TCE biyokütlesi ile elde edilmiştir. TA, TCE ve TN biyokütlelerinin Fe geri kazanımına biyokütle dozunun 0,5-5 g/L aralığında etkisi araştırılmıştır. Tüm torefiye biyokütlelerle yapılan geri kazanım deneylerinde biyokütle dozunun belirgin bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Yapılan alışamalar sonucunda demir elementi gerçek liç solüsyonundan torefiye biyokütleler ile etkili bir şekilde geri kazanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Biyokütle, elik Cürufu, Demir, Hidrometalurji, Torefikasyon.

2022, 113 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

RECOVERY OF IRON FROM IRON-STEEL INDUSTRY SLAG BY ACIDIC LEACHING AND TORREFIED BIOMASS

Ecem PORTAKAL

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering**

Supervisor: Assoc. Prof. Emine SAYILGAN

Co-Supervisor: Lecturer Dr. Melda BAŞBUĞ ÇANCI

In this study, it is aimed to recover iron from waste slag obtained from an iron and steel industry operating in our country by using different agricultural wastes. For this purpose, it is aimed to recover iron from waste slag originating from the iron and steel industry by leaching with nitric acid and by adsorption method with torrefied waste biomass (pine needle, green walnut shell, pomegranate seed). Electric arc furnace slag contains 109730 mg/kg calcium, 131300 mg/kg iron, 93900 mg/kg silicon, and 37390 mg/kg manganese. SEM-EDS results also support that the slag contains 30.98 % Ca, 5.45 % Si, 10.73 % Fe, 3.89 % Mn, 1.88 % Mg, and 4.74 % Al. Pine needle, green walnut shell, pomegranate seed and pomegranate peel biomass are all woody biomass consisting of tree and forest waste, agricultural wastes. The biomasses used in this thesis study were torrefied at 250 °C, 260 °C, 270 °C, 280 °C, and, 290 °C. At all torrefied temperatures, the moisture content of the pine needle sample was between 1.12 % and 2.38 %, the volatile matter (VM) content was between 72.18 % and 75.74 %, the ash content was between 13.64 %-18.54 %, and the fixed carbon content was varied between 7.32 % and 9.58.%. The moisture content of the green walnut shell sample was in the range of 0.61 %-2.80 %, the VM content was between 55.34 % and 62.08 %, the ash content was 30.09 %-37.66 %, the fixed carbon content was varied between 4.12 %-8.76 %. The moisture content of the pomegranate seed sample was between 0,24 %-1.31 %, the VM content was between 73.74 % and 80,41 %, and the ash content was between 14.39 %-20.05 %, the fixed carbon content was varied between 4.55 %-5.41 %. The moisture content of the pomegranate peel sample was between 1.15-2.18 %, VM content was between 55.99 %-71.71 %, ash content was between 17.43-31.22 %, fixed carbon content was varied between 5.30 %-9.71 %. In acidic leaching experiments, based on 2³ full factorial designs, HNO₃ concentration, experiment duration, and temperature were chosen as variables. As a result of acidic leaching studies, it was determined that the Fe leaching efficiency was obtained between 38.5 % and 140 %. The interactions between the main effects and independent factors were determined by analysis of variance (ANOVA) in the full factorial design experiments and considering the results in the 95 % confidence interval (P <0.05), the corresponding R² value was found to be 0.9994. Biomass of pine needles, green walnut shells, and pomegranate seeds were torrefied at 270 °C, for 60 minutes and then they were used as an adsorbent for recovery studies conducted with real and synthetic

leaching solutions. 2 g/L torrefied biomasses TCA (torrefied pine needle), TCE (torrefied green walnut shell) and TNC (torrefied pomegranate seed)) were used in a synthetic leach solution containing 250 mg/L Fe concentration (pH 2.51) at 20 °C, 5-120 minutes reaction time and a maximum Fe recovery efficiency of 20 % was obtained. In real leaching solution (Fe concentration 3682 mg/L, pH 0.60), the effect of contact time and adsorbent dose were investigated. The results showed that with 2 g/L torrefied biomass dose at 20 °C, 150 rpm mixing rate with 120 min contact time, 87.94 %, 89.22 %, 87.09 % Fe recovery was obtained with TCA, TCE, TNC biomasses, respectively. The effect of the adsorbent dose on the Fe recovery of TCA, TCE and TNC biomass in 0.5-5 g/L concentration ranges was investigated, and it was determined that the adsorbent dose did not have a significant effect on the Fe adsorption of all tested biomasses. As a result of the studies carried out in this thesis, it was concluded that Fe was effectively recovered with torrefied biomasses from the real leaching solution.

Keywords: Adsorption, Biomass, Hydrometallurgy, Iron, Steel Slag, Torrefication.

2022, 113 pages

TEŞEKKÜR

Tamamlamış olduğum yüksek lisans tez çalışmasının tüm aşamalarında beni destekleyen ve bana güvenen, sosyal ve akademik çalışma hayatında sahip olduğu tecrübe ve kişiliği ile kendisine büyük hürmet ve sevgi duyduğum değerli Danışman Hocalarım Doç. Dr. Emine SAYILGAN ve Öğr. Gör. Dr. Melda BAŞBUĞ ÇANCI' ya teşekkürlerimi sunarım.

FYL-2021-8426 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Tezimin tüm evresinde desteklerini ve ilgisini esirgemeyen, beni yalnız bırakmayan canım aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Ecem PORTAKAL
ISPARTA, 2022

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Demir geri kazanım aşamaları	3
Şekil 2.1. Lignoselülozik biyokütle yapısı ve termal arıtım sonrası	25
Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan endüstri atığı.....	32
Şekil 3.2. Merdaneli kırıcı.....	32
Şekil 3.3. Öğütülmüş cüruf	33
Şekil 3.4. Çam iğnesi	34
Şekil 3.5. Yeşil ceviz kabuğunun kurutulmuş hali.....	35
Şekil 3.6. Nar kabuğu.....	35
Şekil 3.7. Nar çekirdeği.....	35
Şekil 3.8. Öğütülmüş biyoküteller	36
Şekil 3.9. Elenmiş biyoküteller	36
Şekil 3.10. Krozede hazırlanan ve kül fırınında torefiye edilen numuneler	38
Şekil 3.11. Torefikasyon işleminde kullanılan kül fırını	38
Şekil 3.12. Asidik liç çalışmaları	42
Şekil 3.13. Çalkalamalı orbital inkübatör	43
Şekil 3.14. Liç solüsyonu	43
Şekil 3.15. Deneysel çalışmada kullanılan santrifüj	44
Şekil 3.16. Asidik liç çalışmaları sonucunda üretilen numuneler.....	44
Şekil 4.1. Ham ve öğütülmüş cürufun elek üstü kümülatif grafiği	49
Şekil 4.2. Cüruf numunesinin SEM-EDS görüntüsü	49
Şekil 4.3. Farklı çalışma sürelerinde torefiye çam iğnesi, yeşil ceviz kabuğu ve nar çekirdeği görüntüleri.....	64
Şekil 4.4. Fe liç verimi için ana etkiler	70
Şekil 4.5. Fe liç verimi için ikili etkileşim grafikleri	71
Şekil 4.6. Fe liç veriminde araştırılan standartlaştırılmış etkilerin Pareto grafliği	72
Şekil 4.7. Asidik liç işlemi sonrasında cüruf numunesinin SEM-EDS görüntüsü	74
Şekil 4.8. Sentetik solüsyondan farklı torefiye biyoküteller ile Fe geri kazanımı	75
Şekil 4.9. Gerçek liç solüsyondan torefiye biyoküteller (TÇA, TCE ve TNÇ) ile Fe geri kazanımına temas süresinin etkisi	77
Şekil 4.10. Gerçek liç solüsyondan torefiye biyoküteller (TÇA, TCE ve TNÇ) ile Fe geri kazanımına adsorbent dozunun etkisi.....	78
Şekil 4.11. Torefiye yeşil ceviz kabuğuna ait SEM (a), geri kazanım sonrası torefiye yeşil ceviz kabuğuna ait SEM (b) ve EDS (c) görüntüsü ...	79
Şekil 4.12. Torefiye çam iğnesine ait SEM (a), geri kazanım sonrası torefiye çam iğnesine ait SEM (b) ve EDS (c) görüntüsü	80
Şekil 4.13. Torefiye nar çekirdeğine ait SEM (a), geri kazanım sonrası torefiye nar çekirdeğine ait SEM (b) ve EDS (c) görüntüsü	81

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Dünyada çelik üretimi yapan ilk on ülke	5
Çizelge 2.2. Dünya ülkelerinde demir cevheri üretimi ve rezervleri	7
Çizelge 2.3. Demir-çelik endüstrisi cürufunun kimyasal özellikleri	10
Çizelge 2.4. Demir-çelik atıklarının uygulama alanları	13
Çizelge 3. 1. Biyoküteller ile ilgili kısaltmalar	37
Çizelge 3.2. Asidik liç çalışmalarında uygulanan deney şartları	41
Çizelge 3.3. Asidik liç çalışmalarında uygulanan 2 ³ tam faktöriyel dizayn deney tasarımına göre yürütülen deneyler	42
Çizelge 4.1. Çelik cürufu element içerikleri	47
Çizelge 4.2. Cüruf numunesinin elek analizi sonucu	48
Çizelge 4.3. Çam iğnesi biyokütlesinin ham ve farklı çalışma sıcaklıklarındaki yaklaşık analizi sonuçları	51
Çizelge 4.4. Yeşil ceviz kabuğu biyokütlesinin ham ve farklı çalışma sıcaklıklarındaki yaklaşık analizi sonuçları	54
Çizelge 4.5. Nar kabuğu biyokütlesinin ham ve farklı çalışma sıcaklıklarındaki yaklaşık analizi sonuçları	57
Çizelge 4.6. Nar çekirdeği biyokütlesinin farklı çalışma sıcaklıklarındaki yaklaşık analizi sonuçları	58
Çizelge 4.7. 270 °C’de farklı sürelerde torefiye edilen yeşil ceviz kabuğu biyokütlesine ait yaklaşık analizi sonuçları	61
Çizelge 4.8. 270 °C’de farklı sürelerde torefiye edilen çam iğnesi biyokütlesine ait yaklaşık analizi sonuçları	62
Çizelge 4.9. 270 °C’de farklı sürelerde torefiye edilen nar çekirdeği biyokütlesine ait yaklaşık analizi sonuçları	63
Çizelge 4. 10. Ham ve torefiye biyokütellerin elementel analizi	65
Çizelge 4.11. 2 ³ tam faktöriyel dizayn test şartları ve demir liç verimi	67
Çizelge 4.12. 2 ³ tam faktöriyel dizayn ile ilgili istatistiksel parametreler	73
Çizelge 4.13. Fe liçi verimi için varyans analizi (ANOVA)	73
Çizelge 4.14. Ham ve torefiye biyokütellerin pH değerleri	76
Çizelge 4.15. Torefie çam iğnesi ait BET yüzey analizi	82

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ABD	Amerika Birleşik Devletler
Al	Alüminyum
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
BOF	Bazık oksijen fırını cürufu
Ca	Kalsiyum
CaO	Kalsiyum oksit
CO ₂	Karbondioksit
Cr	Krom
Dk	Dakika
DSÖ	Dünya Sağlık Örgütü
EAO	Elektrik ark fırın cürufu
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
Fe	Demir
FeO	Demir oksit
GAE	Gallik asit eşdeğerliği
GBS	Granüle yüksek fırın cürufu
USGS	Amerika Birleşik Devletleri Jeoloji Araştırmaları Kurumu
HCl	Hidroklorik asit
HÇA	Ham çam iğnesi
HF	Hidrojen florür
HN	Numunelerin ilk tartım ağırlığı
H ₃ BO ₃	Borik asit
HNÇ	Ham nar çekirdeği
HNK	Ham nar kabuğu
HNO ₃	Nitrik asit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometre
KN	Numunelerin 600 °C’de ısıtma sonrası ağırlığı
M	Molar
MB	Metilen blue
MgO	Magnezyum oksit
Mn	Mangan
MnO	Mangan oksit
M.Ö.	Milattan önce
Mtoe	Milyon ton petrol eşdeğeri
N	Azot
NN	Numunelerin 103 °C’de kurutulmasından sonraki (kuru) ağırlığı
O	Oksijen
P	Fosfor
Pb	Kurşun
PC	Piroliz ile elde edilmiş karbon
P ₂ O ₅	Fosfor pentoksit
S	Kükürt
SDÜ	Süleyman Demirel Üniversitesi
SEM-EDS	Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
Si	Silisyum
SiO ₂	Silisyum dioksit
TC	Torefikasyon ile elde edilmiş karbon

TCE	Torefiye yeşil ceviz kabuğu
TA	Torefiye am iğnesi
TN	Torefiye nar ekirdeği
TNK	Torefiye nar kabuğu
Ti	Titanyum
TUAM	Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
U	Uranyum
UN	Numunelerin 950 �C’de ısıtma sonrası ağırlığı
YETEM	Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi
Zn	inko
�m	Mikrometre



1. GİRİŞ

1.1. Amaç

Son yıllarda teknolojinin hızla gelişmesine paralel olarak endüstriyel faaliyetlerde artış meydana gelmektedir. Malzeme üretim proseslerinde yüksek enerji harcayarak üretim yapan ve büyük miktarda üretim prosesi atıklarına sahip endüstrilerden biri demir-çelik endüstrisidir. Demir-çelik üretimi sonucu oluşan atık cüruf yan ürün olarak depolama alanlarında bekletilmekte, demir-çelik üreten fabrikalar ve çevre için büyük bir sorun oluşturmaktadır. Doğal kaynakların korunmasında ve döngüsel ekonomi kapsamında, atık uzaklaştırmadan ziyade atığı kaynağında değerlendirme yaklaşımları hem çevresel hem de ekonomik boyutları ile öne çıkmaktadır.

Tarımsal faaliyetler, endüstriyel faaliyetler ve ormancılık faaliyetleri sonucunda atık olarak ortaya çıkan biyokütleler, karbon nötr özelliğiyle, iyi bir yenilenebilir enerji kaynağı niteliği taşıyan organik maddelerdir. Bazı tarımsal ve endüstriyel faaliyetlerin dönemsel olması, biyokütlenin kısa süreli oluşması ve süreklilik arz etmemesi nedeniyle bu tür biyokütlelerin yararlı kullanım alanlarının araştırılması hem çevresel hem ekonomik anlamda sürdürülebilir bir etki oluşturacaktır.

Bu tez çalışmasında, ülkemizde faaliyette bulunan bir demir-çelik endüstrisinden kaynaklı atık cürufun, farklı biyo atıklar kullanılarak geri kazanılması amaçlanmıştır. Bu amaç ile demir-çelik endüstrisi kaynaklı atık cüruftan demirin hidrometalurjik yöntemlerle liç edilerek, torefiye edilmiş atık biyokütle (çam iğnesi, yeşil ceviz kabuğu, nar kabuğu, nar çekirdeği) ile adsorpsiyon yöntemiyle geri kazanılması hedeflenmiştir. Bu ana hedef doğrultusunda yürütülen tezin spesifik amaçları aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Demir-çelik endüstrisinden cüruf numunesinin temin edilmesi
- Orijinal cüruf numunesinin öğütülüp, 105 °C’de 24 saat kurutulması ve homojen tanecik boyutunu sağlamak üzere elenmesi
- Ön işlemlerden geçirilen numunenin metal içeriği yönünden karakterizasyonunun yapılması

- HNO_3 ile asidik liç işleminin 2³ tam faktöriyel deney yöntemi esas alınarak uygulanması
- Asidik liç çalışmaları sonrasında elde edilen en iyi liç şartlarında, deneysel çalışmalarda kullanılacak miktarda liç solüsyonu üretilmesi
- Ormancılık ve tarımsal faaliyet atıkları olan, çam iğnesi, yeşil ceviz kabuğu, nar kabuğu ve nar çekirdeği biyokütlelerinin temin edilmesi, öğütülüp, elenerek farklı sıcaklıklarda (250-290 °C) torefikasyonunun gerçekleştirilmesi ve karbonlaşmanın yüksek olduğu sıcaklıkta adsorbent üretimi
- Torefiye edilmiş biyokütle ile Fe geri kazanımına yönelik adsorpsiyon çalışmalarının yapılması
- Deneysel çalışmalar sonrasında karakterizasyon çalışmalarının yapılması

1.2. Kapsam

Endüstriler, ekonomik kalkınmanın temelini oluşturmalarına rağmen, önemli bir kirletici kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır. Demir-çelik endüstrileri de oldukça yoğun atık üreten tesislerdir. Yoğun hava kirletici oluşturmalarının yanı sıra yüksek oranda fırın cürufu, çelikhane cürufu, baca tozu, filtre tozu ve çelikhane çamuru gibi çeşitli katı atıklar da oluşmaktadır. Oluşan bu atıkların bir kısmı çeşitli işlemlerden geçirilerek tekrar piyasaya kazandırılırken; bir kısmı işletmelerde depolanmaktadır. Bu atıkların çevre dostu yöntemlerle geri kazanılması gerekmektedir.

Dünya genelindeki birçok ülkelerde olduğu gibi ülkemizde de biyokütle oluşum potansiyeli oldukça yüksektir. Biyokütller karbon nötr bir enerji içeriğine sahip olmalarına rağmen ülkemizde ve pek çok ülkede yeterli ölçüde yararlanılamamakta ve atık niteliğinde kalmaktadır. Özellikle dönemsel oluşan tarımsal biyokütlenin değerlendirilerek, enerji içeriğini kaybetmeden iyileştirilmesi için torefikasyon etkili bir proses olarak öne çıkmaktadır. Torefikasyon prosesiyle, piroliz gibi yüksek sıcaklıklarda yürütülen proseslere kıyasla daha az enerji ile biyokömür üretilebilir. Bu amaçla bu tez çalışmasında, atığın atıkla adsorpsiyonu hedeflenerek, geri kazanılacak olan demirin hem atıktan uzaklaştırılması hem ekonomik girdi sağlanması hem de atık biyokütllerin çevre dostu kullanımı hedeflenmiştir.

Bu tez çalışmasında demir çelik endüstrisinden temin edilen cürufun karakterizasyonu, asidik liç işlemi ile demir elementinin solüsyona alınması, çam iğnesi, yeşil ceviz kabuğu, nar kabuğu ve nar çekirdeği biyokütlelerinin torefikasyonu, torefiye edilen biyokütleler ile demir geri kazanımı üzerine adsorpsiyona etki eden parametrelerin belirlenmesi (temas süresi, biyokütle dozu) gibi kapsamlı çalışma adımlarını içermektedir. Tüm bu kapsamlar doğrultusunda, endüstriyel atıktan, atık biyokütlenin torefikasyonu ile elde edilecek olan biyokömür ile demir geri kazanımı çevre dostu bir yöntem olarak akademik camiada yer bulacaktır.

Bu tez çalışmasında, Fe geri kazanımı için gerçekleştirilen tüm deney aşamaları Şekil 1.1’de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Demir geri kazanım aşamaları

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Demir-Çelik Endüstrisi Hakkında Genel Bilgiler

Dünyada demirin ilk kullanımı M.Ö. 4000 yıllarda Mısır ve Sümerlere kadar dayanmaktadır. Sadece askeri amaçla kullanılan demir 1782-1808 yılları arasında demir ve demire şekil vererek demir-çelik sektörünün büyük ustası olarak bilinen John Wilkinson yaptığı köprüler, gemiler, kubbeler, makineler ile birçok farklı amaç ve araçlar için kullanılmaya başlamıştır (Tuncel vd., 2017).

Türkiye’de demir-çelik üretimi ilk kez Cumhuriyet döneminde başlamış ve 1932 yılında Kırıkkale’de ilk tesis kurulmuştur. Kömür cevherlerine yakınlığı avantajı sayesinde Karabük, demir-çelik sektörünün doğuş yeri olarak seçilmiş ve halen aktif olarak faaliyet göstermektedir. Türk demir-çelik endüstrisi, ortaya çıkışından günümüze kadar büyük gelişmeler göstererek kapasite ve kalite açısından büyük aşamalar katetmiştir (Ateş, 2015).

Demir-çelik sektörleri, demir cevherlerinin ve hurdaların yüksek fırınlarda veya ark ocaklarında eritilmesiyle elde edilen demir parçalarının farklı işlemlerden geçirilmesini müteakip, aranan fiziksel ve kimyasal özellikleri içerisinde bulunduran ürünleri üreten bir sektördür (DAKA, 2021). Öncelikle otomotiv, inşaat, beyaz eşya ve demiryolu olmak üzere birçok endüstrinin hammaddesi veya katkı maddesi olarak kullanılarak birçok endüstriyel yapı malzemesinin üretimine doğrudan katkısı bulunmakla birlikte hammadde tedarikçisi konumundadır (Duman, 2008).

2.2. Demir-Çelik Endüstrisinin Dünya ve Türkiye’deki Durumu

Türkiye demir-çelik endüstrisi sınıfında dünyada 8. Sırada ve Avrupa’da ki çelik sanayi sektörü arasında Almanya’dan sonra 2. Sırada yer almaktadır. 33,7 milyon ton sıvı çelik üretimi kapasitesi ile Avrupa’nın en büyük çelik üretimi konumunu 2019 yılında da korumuştur (Demir Çelik Sektör Raporu, 2020).

Tüm dünyayı etkileyen COVID-19 salgını üretim ve tüketim hızını değiştirmiş ve Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) tarafından pandemi adı altında ilan edilen süreç tüm dünyayı olumsuz etkilemiş ve dünya ekonomisine büyük zarar vermiştir (Demir Çelik Sektör Raporu, 2020). Demir-çelik endüstrisi birçok endüstri sektörüne ham madde sağlayan sektör olmasına karşın, pandemi sürecinden etkilenen diğer sektörlerle kıyasla büyük başarı elde etmiş ve pandemi sürecinden etkilenmemiştir. Türk çelik sektörü 2020 yılı verileriyle yaklaşık 36 milyon ton sıvı çelik üretimi (Çizelge 2.1) ve % 67'nin üstünde kapasite kullanım oranı ile Avrupa'da 1. Sıraya, dünyadaki çelik üreticileri listesinde 7. Sıraya adını yazmıştır (Demir Çelik Sektör Raporu, 2021).

Çizelge 2.1. Dünyada çelik üretimi yapan ilk on ülke (Demir-Çelik Sektör Raporu, 2021)

Sıra	Ülke	2020 (Mt)
1	Çin	1052,9
2	Hindistan	99,6
3	Japonya	83,2
4	Rusya	73,4
5	ABD	72,7
6	Güney Kore	67,1
7	Türkiye	35,8
8	Almanya	35,7
9	Brezilya	30,9
10	İran	29,0

2.3. Demir-Çelik Endüstrisi Hakkında Yönetmelik

Demir-çelik endüstrileri üretim prosesleri sonucu oluşan atıklardan 120102 kodlu demir dışı metal toz ve parçacıkları ile 100210 kodlu haddeleme tufalı tehlikesiz atık türüne girmektedir. Bu atıklar 02.04.2015 tarihinde yürürlüğe girmiş ve 29314 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan "Atık Yönetimi Yönetmeliğine göre, tesiste geçici atık depolama alanında depolanmakta ve ilgili lisanslı firmalara verilmektedir (ÇŞB, 2022). Demir-çelik endüstrisinde üretim esnasında proses kaynaklı metal atık oluşumu söz konusu değildir. Fakat ambalajlamadan kaynaklı atık oluşması durumunda 02.04.2015 tarihinde yürürlüğe girmiş ve 29314 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan "Atık Yönetimi Yönetmeliği" hükümlerine uyulmaktadır (AYY, 2022; ÇŞB, 2022).

Demir-elik endüstrisi enerjinin çok kullanıldığı bir sanayi dalıdır. elik üretimi esnasında CO₂ oluşumu çok fazladır (Ren vd., 2021). Demir-elik endüstrisi emisyon oluşumları, ısıtma kazanlarından, tavlama fırınından, sıcak haddelemeden ve indüksiyon ocağından kaynaklanmaktadır (ÇŞB, 2022). Endüstride üretim prosesleri sonucu oluşan emisyonlar 03.07.2009 tarihli 27277 sayılı Resmî Gazete’de yayımlanan, sonrasında değişikliğe uğrayarak 20/12/2014 tarih 29211 sayılı Resmî Gazete’de tekrar güncellenen “Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği” sınır değerlerine ve hükümlerine uyulmaktadır (SKHKKY, 2022; ÇŞB, 2022).

2.4. Demir Hakkında Genel Bilgiler

2.4.1. Fiziksel, kimyasal özellikleri ve bileşikleri

Demir, dünyada en yaygın kullanılan dördüncü mineral ve yerkabuğunda en çok bulunan metaldir. Periyodik cetvelin sekizinci sütunun başında yer alan demir, simgesi Fe, atom numarası 26 olan kimyasal elementtir. Geçiş metalleri olarak da adlandırılan demirin yoğunluğu 7,874 gr/cm³, ergime sıcaklığı 1535 °C, kaynama noktası 2750 °C’dir (Kesik, 2020). Demir cevherlerinden elde edilen demir doğada, hematit (Fe₂O₃), limonit (Fe₂O₃H₂O), manyetit (Fe₃O₄), siderit (FeCO₃) ve pirit (FeS₂) bileşikleri şeklinde bulunurlar (Britannica, 2021). Demir, dünya genelinde bulunan metallerin kütlece % 95’ini oluşturur (Yellishetty vd., 2010). Yüksek direnç ve dayanıklılık özelliklerine sahip olması ve elik sanayinin vazgeçilmez ham maddesi olan demir; inşaat sektörü, otomotiv sektörü, gemi sanayisi vb. sektörlerde kullanılmakta olup, ayrıca elektronik malzemelerin üretimi ve binaların yapımında da tercih edilmektedir (Tuncel vd., 2017).

2.4.2. Dünya genelinde demir üretimi ve rezervi

Genel olarak, demir cevherinin ekonomik olarak geri kazanılabilir olması için en az % 25 demir içermesi gerekir (Weiss, 1985; Yellishetty vd., 2010). Çoğunlukla demir cevheri, dünyadaki açık maden ocaklarından çıkarılır ve başta Asya ve Avrupa olmak üzere dünyanın her bir yanındaki elik fabrikalarına gönderilir (Yellishetty vd., 2010).

Amerika Birleşik Devletleri Jeoloji Araştırmaları Kurumu (USGS) aracılığıyla yayınlanan veriler gereğince dünya genelinde yaklaşık 180 milyar tona yakın işlenmemiş demir kaynakları havzası bulunmaktadır (USGS, 2022).

Dünyada en büyük demir rezervlerine sahip ülkeler arasında Brezilya, Çin, Rusya, Avustralya, Kanada, Ukrayna ve Hindistan yer almaktadır (Mineral Commodity Summaries, 2022). Dünya üzerindeki en büyük demir üreticisi olan bu ülkeler yapı malzemeleri üretmek için kullanılan demir cevheri ihtiyaçlarını karşılamakla birlikte, diğer ülkelerin de demir cevheri ihtiyaçlarını karşılamaktadırlar (Tuncel vd., 2017). Dünyada genelinde demir üretimi yapan ve demir rezervine sahip ülkelerin üretim ve rezerv miktarları Çizelge 2.2’de görülmektedir (Mineral Commodity Summaries, 2022).

Çizelge 2.2. Dünya ülkelerinde demir cevheri üretimi ve rezervleri (Mineral Commodity Summaries, 2022).

	Üretim (milyon ton)		Rezerv (milyon ton)	
	2019	2020	Ham cevher	Demir içeriği
ABD	46.900	37.000	3.000	1.000
Avustralya	919.000	900.00	50.000	24.000
Brezilya	405.000	400.000	34.000	15.000
Kanada	58.500	57.000	6.000	2.300
Şili	13.100	13.000	NA	NA
Çin	351.00	340.000	20.000	6.900
Hindistan	238.000	230.000	5.500	3.400
İran	33.100	32.000	2.700	1.500
Kazakistan	22.000	21.000	2.500	900
Peru	15.100	15.000	NA	1.500
Rusya	97.500	95.000	25.000	14.000
Güney Afrika	72.400	71.000	1.000	640
İsveç	35.700	35.000	1.300	600
Türkiye	16.400	16.000	NA	NA
Ukrayna	63.200	62.000	6.500	2.300
Diğer Ülkeler	67.700	75.000	18.000	9.500
Toplam	2.450.000	2.400.000	180.000	84.000

NA: mevcut değil.

Çizelge 2.2'deki verilere bakıldığında kapasite olarak en büyük demir rezervine sahip olan ülke, 50 milyar ton ile Avustralya iken; 34 milyar ton demir rezervine sahip olan Brezilya ikinci sırada yer almaktadır. Ardından Rusya, Çin, Ukrayna ve Kanada listede yer almaktadır. Aynı zamanda en büyük kapasiteyi mevcut bulundurmalarına karşın en büyük üretici oldukları da görülmektedir. Çizelge 2.2'de yer alan ülkelerin demir rezervleri ve üretim miktarları dikkate alındığında, İsveç ve Güney Afrika'nın rezervine karşılık gelen demir üretim miktarından daha yüksek miktarda cevher işlenmiş olduğu görülmektedir. 2020 yılı demir üretim miktarının 2019 yılına göre düşüş gösterdiği görülmektedir.

Ülkemizde Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü'nün yürüttüğü arama çalışmaları neticesinde bulunan demir rezervleri ise çoğunlukla Sivas, Malatya, Bingöl, Adana, Kayseri bölgelerinde bulunmaktadır. Ayrıca farklı kapasitelerde Ankara, Balıkesir ve Adapazarı bölgelerinde de demir cevheri rezervleri bulunmakta olup, işlenen demir cevheri çimento üretim fabrikalarında kullanılmaktadır (DPT, 2022). Demir, makro değere sahip metal kaynakları arasında yer almaktadır. Kısmen 124,6 milyon ton işlenebilen cevherin Fe içeriği % 50-62 civarında olup, mevcut bir zenginleştirme işlemi gerektirmeden, küçük parçalara ayrılıp boyutları belirlendikten sonra üretim prosesinde kullanıma hazır duruma gelmektedir (Tuncel vd., 2017; DPT, 2022). Ülkemizde iyileştirilip zenginleştirilmesi gereken cevher yataklarının Fe tenörleri % 9-54 arasında değişmektedir (MMO, 2022). Ülkemizde Fe cevheri üretimi yılda yaklaşık 5 Milyon ton civarındadır ve üretilen Fe cevherlerinin büyük bir çoğunluğu Erdemir, İsdemir ve Kardemir fabrikaları tarafından işlenmektedir (DAKA, 2022).

Ülkemizde var olan işlenebilen Fe kaynakları kapasitesi ihtiyaç hızına paralel olarak önümüzdeki 20 yıl içerisinde tükeneyeceği tahmin edilmektedir. Fe içeriği düşük rezervler ile sorunlu cevher yataklarının işletilebilmesi zorunlu bir hal almaktadır. Demir cevherleri üzerinde rezerv, verimlilik, kalite ve maliyetler konusunda zenginleştirme ve iyileştirme işlemleri yapılmadığı sürece demir-çelik endüstrisinin hammaddesi olan demir cevherinde dışa bağımlılık süreklilik haline gelecektir. Bu sebeple demir kaynaklarının kullanılabilirliği ile alakalı ülkemiz çıkarları doğrultusunda ülkemiz demir cevherlerinin işletilebilmesi için gerekli tedbirlerin uygulanması ve gerekli işlemlerin yapılması gerekmektedir (Boyrazlı, 2008).

2.5. Demir-Çelik Endüstrisi Atıkları

Demir-çelik endüstrisi üretim prosesleri sonucunda meydana gelen atıklar cüruf, toz, çamur ve tufal olarak sınıflandırılmaktadır. Bir ton üretim başına yüksek fırın-bazık oksijen fırını için 400 kg ve elektrikli ark ocağı için yaklaşık 200 kg miktarında çeşitli katı atıklar meydana gelmektedir (Mahmouda vd., 2020).

Atıkların yaklaşık % 90'ı cürufa ait iken, kalan % 10'luk kısmı yüksek fırın tozları, sinter fabrikaları tozları, pota metalürji proses tozları, ark ocağı tozları, yağlı ve haddehane tufalleri, çelikhane tozları, yüksek fırın çamurları ve çelikhane çamurlarını içermektedir (Tuna Kayılı vd., 2016; Worldsteel, 2021; Schoeman, 2021).

2.5.1. Cüruf

Cüruf, metal içeriğine sahip cevherlerin veya doğrudan metal parçalarının eritildikten sonra oluşan ve özkütle farkı sebebiyle yüzeyde toplanan, metallere daha hafif olan oksitler ve silikatlar kompleksidir. Koyu gri renkte, köşeli bir yapıya sahip ve yüzey alanı tırtıklı bir görünümündedir (Ünal vd., 2014). Demir-çelik endüstrisinin çelik üretimi işlemi sonucu oluşan cüruf, yıllık üretimin % 20'sini kapsamaktadır (Lui vd., 2021).

Çeşitli endüstrilerden kaynaklı oldukça farklı cüruflar ortaya çıkmaktadır. Atık cüruflar, işlenen kaynağa bağlı olarak metal oksitler/sülfidlerin ve silisyum dioksit karışımından oluşabilmekte, camsı, donuk bir görüntüde olabilmektedir. Cüruflar önemli ölçüde metal içermekte ve metallerin ikincil kaynağı olarak bilinmektedir. Cürufun kaynağına bağlı olarak, cüruflar tehlikeli ve ağır metaller içerebilmekte ve cürufları işlemek, geri kazanmak çevresel durumlar bakımından gerekli olmaktadır (Saeed vd., 2017; Safaei-Ghomi vd., 2017; Wu vd., 2017; Saeed vd., 2018; Indhumathi vd., 2018; Kumar vd., 2018; Habib vd., 2019; Shanmugalingam ve Murugesan, 2019).

Cüruflar farklı metal içeriklerine sahip olmaları bakımından, her cürufa özel olarak geri kazanma ve cürufun yeniden kullanım özellikleri farklılık göstermektedir. Demir içeren cüruflar değerli bileşen içermeleri sebebiyle yapı amaçlı alanlarda

kullanılabilmektedir. Bazı cüruflar kimyasal olarak inert yapıdadırlar ve çimento ile karıştırılarak demiryolu yataklarında, yollarda ve çatı kiremitlerinde kullanılabilmektedir. Çelik cürufu, % 45 oranında yol yapımında, % 17 oranında ara depolamada, % 14 oranında geri dönüşümde, % 3 oranında gübre üretiminde, % 3 oranında hidrolik mühendisliğinde ve % 3 oranında çimento üretiminde kullanılmaktadır (Gahan vd., 2009). Demir içeren cüruflar, pelletlerde demir üretiminde kullanılabilmektedir (Habib vd., 2019). Ayrıca cürufta bulunan bakır, silisyum ile birlikte altın ve gümüş gibi değerli elementler de geri kazanılabilmektedir (Sanchez vd., 2004).

Demir-çelik üretiminde iki ayrı yapıda cüruf meydana gelmektedir. Ortaya çıkan cüruflardan biri yüksek fırın cürufu, öteki ise bazik oksijen fırını cürufu, diğer adıyla çelikhane cürufudur (Uysal ve Bahar, 2018). Yüksek fırın cürufu, yüksek fırınlarda çelik üretimi esnasında cevherde bulunan demir dışındaki bileşenler ile eritme işlemi uygulamasında ilave edilen maddelerin sıcak maddeden ayrılan kısmıdır. Çelik cürufu, oksijen fırınlarında (BOF) çelik üretimi sırasında oluşmuş ergimiş cürufun soğuması ile elde edilen kısımdır (Ilıcalı, 1988). BOF, EAO ve çelik cürufunun kimyasal içerikleri yüzdelik olarak ağırlıkça Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Demir-çelik endüstrisi cürufunun kimyasal özellikleri (Radosavljevic vd., 1996; Yi vd., 2012; Karadağ vd., 2020).

Bileşik	BOF (%)	EAO (%)	Çelik Cürufu (%)
CaO	30-60	23-60	40-52
Al ₂ O ₃	0,5-6	2-10	1-3
SiO ₂	2-20	8-20	10-19
MgO	0,5-15	3,5-9,5	5-10
Fe ₂ O ₃	3-39	1-40	-
FeO	7-35	3-33	10-40
MnO	0-9	2-10	5-8
P ₂ O ₅	0-4	0-5	0,5-1
TiO ₂	0-2	0-0,8	-
Serbest CaO	0-10	0-4	-
S	-	-	<0,1
Fe	-	-	0,5-10

Çizelge 2.3’de görüldüğü gibi kimyasal içerikler birbirine benzerlik göstermekle birlikte her bir kimyasal bileşimin oranları, çelik hurdalarının özelliklerine göre değişim göstermektedir. Proses süreçlerindeki benzerlikler sebebiyle, BOF cürufu ve EAO cürufu, kalsiyum (Ca), demir (Fe) ve silisyum (Si) oksitler açısından zengin ve benzer kimyasal bileşimler sergilemektedir (Waligora vd., 2010). BOF ve EAO cürufları proses biçimine göre değişiklik göstermektedir (Radosavljevic vd., 1996; Yi vd., 2012). Proses yöntemi, cürufun kimyasal özelliğini belirleyen en önemli faktördür (Hainina vd., 2015; Karadağ vd., 2020).

Genel olarak çelik cürufunda bulunan bileşikler; CaO, SiO₂, FeO, MgO, MnO, Al₂O₃, Fe, S, P₂O₅’tir (Hainina vd., 2015). Çelik cürufunun yaklaşık % 90’ı CaO, MgO, SiO₂ ve FeO gibi oksitlerinden oluşurken, geri kalan kısmını ise Fe, Al₂O₃ ve eser miktarda S, P₂O₅ oluşturmaktadır (Yildirim ve Prezzi, 2011; Sas vd., 2015).

2.5.2. Tufal

Tufal, dökümhanelerde, haddehanelerde, yüksek ısı fırınlarından çıkan sıcak çelik parça ve tabaka yüzeylerinin soğutulması sırasında meydana gelen tepkime sonucu oluşan demir oksit katmanıdır (Işıkgül, 2012; Gündoğdu, 2013).

Türkiye’deki haddehanelerde yaklaşık olarak üretim prosesi sonucu oluşan çeliğin % 5 oranında tufal içerdiği kabul edilmektedir (Gündoğdu, 2013). Bunun yanısıra tufalde aktif karbon yoktur (Çevik, 2021).

2.5.3. Baca tozları, çamur ve toz

Çelik üretim proseslerinin çeşitli adımlarında ortaya çıkan baca tozlarının içeriğinde demir, karbon ve ağır metaller bulunmaktadır. Üretim prosesleri sonucu ortaya çıkan tozların içeriğinde bulunan bileşenler çinko, kurşun ve ağır hidrokarbonlardır (Schoeman, 2021). Çelik üretimi aşamasında yüksek fırın ve BOF gazlarından tozların ayrıştırılması işlemi uygulanmaktadır. Bu ayrıştırma sonucu toz ve çamurlar ortaya çıkmakta, yüksek fırında gerçekleşenler yüksek fırın baca tozu ve çamuru olarak, bazik oksijen fırınında oluşanlar ise BOF tozu ve çamuru olarak isimlendirilmektedir (Tuna Kayılı vd., 2018).

Çelik üretimi esnasında ortamda bulunan tozuşmaların fanlarla toplanması ile toplanan tozlara, tozsuzlaştırma tozları denir. Çelik üretimi sırasında ton ürün başına yaklaşık olarak 70 kg demir içerikli tozlar da ortaya çıkmaktadır (Çevik, 2021).

Yıkayıcılardan 1 ton işlenmemiş demir başına yaklaşık 10 kg yüksek fırın çamuru ortaya çıkarken, ince toz ayrıştırıcılardan ise yaklaşık 13 kg çamur açığa çıkmaktadır (Branca vd., 2020). Yüksek ısılı fırınlarında kaba toz tutucularda tutulan tozlar ile ince boyutta tutulan toz ve çamurların meydana gelme miktarları sırasıyla, 1 ton sıcak metal başına yaklaşık 6-17 kg ve 3-5 kg aralığında değişebilmektedir. Çelikhane kaynaklı BOF tozları ise 1 ton çelik başına 3-12 ve 9-15 kg gibi değişik oranlarda meydana gelmektedir (IPTS, 2010).

2.6. Demir-Çelik Endüstrisi Atıklarının Kullanım Alanları

Dünya genelinde; teknolojinin gelişmesi, sanayileşmenin artması, yaşam standartlarının yükselmesi sonucu artan üretim ve tüketime paralel olarak atık miktarı da artmaktadır. Çevre kirliliğine sebep olan endüstriyel atıklar listesinde yer alan demir-çelik sektöründe yüksek miktarda atık meydana gelmektedir (Khanna vd., 2021; Schoeman, 2021; Kumar vd., 2021). Kapasitesi azalan demir rezervleri ve madencilikle alakalı ekonomik şartlar ile çevresel koşullar göz önünde bulundurulduğunda, demir-çelik endüstrisi atıkları diğer endüstri sektörlerinde hammadde veya katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Sarkar ve Mazumder, 2015; Khanna vd., 2021).

Dünya Çelik Birliği'ne göre; BOF ve elektrikli ark ocağı cüruflarının bir bölümünün geri dönüştürülerek yüksek ısılı fırınlarda veya sinterlemede yeniden kullanılabilirdiği ve hemen hemen % 50 oranında geri kazanılmış cürufun inşaat uygulama alanlarında öncelikli olarak yol yapımında kullanıldığı bildirilmiştir (TOBB, 2022).

Dünya üzerindeki ülkelerde çelik cürufunun geri kazanım oranı yaklaşık % 80 oranının üzerinde iken, yüksek fırın cürufu yani diğer adıyla demir cürufu geri kazanım oranı hemen hemen % 100'dür (Worldsteel, 2022; TOBB, 2022). Dünya genelinde demir-çelik endüstri atıklarının kullanım alanları Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Demir-çelik atıklarının uygulama alanları (TOBB, 2022).

Atık Adı	Uygulamalar
Demir Cürufu	• Asfalt yapımı, beton yapımı • Cam yapımı • Çimento yapımı, yol yapımı • Isı ve ses yalıtımı sağlayan taş yünü yapımında • Gübre ve dolgu malzemesi olarak
Çelik Cürufu- (BOF)	• Asfalt yapımı • Demiryolu yapımı ve yol inşaatı yapımı (İstihkâm duvarı) • Çimento yapımı, cam yapımı • Atıksu arıtma sistemleri yapımı • Isı ve ses yalıtımı sağlayan taş yünü yapımı • Zemin boşluk oranının azaltılmasında, beton yapımı • Deniz ve okyanus kıyılarında dalga etkisini azaltma işleminde taş blok yapımı • İnşaat sektöründe gürültü koruma duvarlarının yapımı • Gübre ve dolgu malzemesi olarak,
Çelik Cürufu- (EAO)	• Gübre ve dolgu malzemesi olarak • Cam yapımı, çimento yapımı • Atıksu arıtma sistemleri yapımı • Asfalt yapımı, demiryolu yapımı • İnşaat sektöründe gürültü koruma duvarlarının yapımı • Isı ve ses yalıtımı sağlayan taş yünü yapımı • Yol inşaatı yapımı (İstihkâm duvarı) • Zemin boşluk oranının azaltılmasında ve zemin yüzeylerinin sızdırmazlık tabakasının yapımı • Beton yapımı • Deniz ve okyanus kıyılarında dalga etkisini azaltma işleminde taş blok yapımı
Baca tozu ve çamuru	• Arazi, yol yatağı dolgusu • Sinter üretimi, çimento üretimi • Lastik üretimi, kauçuk üretimi, kozmetik ürünlerin üretimi • Petrol ürünlerinin üretimi • Cam yapımı • Boyacılık, seramik sektörü, kaplama sektörleri

Demir-çelik endüstrisi atıklarının ham madde, katkı malzemesi vb. gibi yeniden geri kazanılarak kullanılması sayesinde doğal kaynakların kapasitesinin korunması, CO₂ emisyon miktarının azalması, üretim sürecine tekrar dahil edilerek atıklara olan ilginin artmasına ve ülke ekonomisine büyük katkı sağlamaktadır (Martins vd., 2021).

2.6.1. Karayolu inşaatında kullanımı

Üretim için gerekli ham madde ihtiyacının eksikliği alternatif seçenek olan endüstriyel atıkların değerlendirilmesi ve yol yapımı inşaatında agrega olarak kullanılmasına yol açmaktadır (Yellishetty vd., 2010; San-Jose vd., 2014; Wang vd., 2020). Birçok endüstriyel atık yol inşaatı yapımında kullanılan agrega görevini görmektedir (TOBB, 2022). Agrega olarak kullanılan bu atıklar içerisinde demir-çelik endüstrisi cürufları sert, ağır ve tırtıklı yüzey özellikleri sayesinde asfalt agregası olarak yol inşaatında kullanılmaktadır (Wang vd., 2020). Aynı zamanda yol temelinde, dolgu malzemesi, yol kaplamada, sızdırmazlık yüzeylerinin yapımında kullanılmaktadır (TOBB, 2022).

2.6.2. Çimento betonu agregası olarak kullanımı

Dünya genelinde beton yapım kolaylığı, dirençliliği ve sağlamlığı gibi özellikleri sayesinde inşaat sektörünün vazgeçilmez yapı malzemesi olarak bilinmektedir. Beton; su, çimento ve agreganın karışımı sonucu oluşmaktadır (Zareei vd., 2019). Taş ocaklarından elde edilen agregalar yerine kullanılan demir-çelik endüstrisi cürufu ekonomik açıdan maliyetlerin azalmasını sağlamaktadır (San-Jose vd., 2014). Fiziksel özellikleri açısından sert olmaları, uygulanan herhangi bir kuvvete karşı gösterdikleri dirençli yapısı sayesinde taş ocaklarından üretilen agregaların yerine kullanılabilecek kabiliyette olmaları beton üretiminde hammadde olarak kullanılmalarına olanak sağlamaktadır (Onoue vd., 2014).

2.6.3. Çimento üretiminde cüruf kullanımı

BOF cürufu ve elektrik ark ocak cürufu çimento üretimi aşamasında sıklıkla kullanılmaktadır. Demir-çelik endüstrisi atığı olan cüruf, boyut küçültme işlemleri sonrası yapısı içerisinde bulundurduğu kum büyüklüğünde cam parçacıklar sayesinde çimento yapımı sektörlerinde kum, kil gibi malzemelerin yerine kullanılan vazgeçilmez katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Savastanoo vd., 2001; Abdel-Ghani vd., 2018).

Çimento yapım aşamasında kullanılan demir-çelik cürufu; çimento üretiminde gerekli diğer bazı maddelerin gösterdikleri görevi üstlenerek diğer malzemelerin daha az kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Ayrıca kullanılan cüruf sayesinde çimento üretim fabrikalarının yol açtığı CO₂ emisyonun seviyesi de azalmakta ve doğal cevherlerin kapasitesinin tüketimi en aza indirilmektedir (Li vd., 2016). Çimento üretim sektöründe demir-çelik endüstrisi cürufu kullanımı üretim için gerekli enerji miktarını da azaltmaktadır.

Çünkü cüruf hidrolik bağlayıcılık gösterebilme özelliği kazanan silisyum ve alüminyum bileşikleri bünyesinde bulundurmaktadır. Cüruf öğütme işleminden hemen sonra direk çimento üretim malzemesi olarak kullanılabilir. Bu da üretim için harcanan enerjiden tasarruf edilmesini sağlamaktadır (Caijun ve Jueshi, 2000).

2.6.4. Demiryolu balast malzemesi olarak cüruf kullanımı

Demiryolu platformunun yüzeyine döşenen ve taşıdığı çapraz geçiş yüküne göre belli bir katman kalınlığı olan köşeli ve kenarlı kırma taşlara balast denir. Demiryolu yapımında balastları; çapraz geçiş yüklerine dayanıklılık sağlamak, bağlantı yüklerini taşımak, yağmur ve kar suyunun boşaltılmasını kolaylaştırmak ve demiryolu raylarına zemin oluşturma görevi görmektedir (Jing vd., 2020).

Endüstriyel atıkların birçok sanayi dalında alternatif ham madde olarak kullanımı gelişen teknoloji sayesinde gün geçtikçe artmaktadır (Delgado vd., 2021). Demiryolu balast yapımında da çeşitli endüstriyel atıkların kullanılması hem ülke ekonomisine hem de çevre kirliliğine sebep olan endüstriyel atık miktarlarının azalmasına olanak sağlamaktadır (Paixão ve Fortunato, 2021). Demiryolu balast için kullanılacak olan demir-çelik endüstrisi atığı olan cürufa kırma testi, sertlik testi, dayanıklılık testi gibi birçok gerekli analizler uygulanmış ve analiz sonuçları cürufun balast yerine kullanılabilirliğini ortaya koymuştur (Jia vd., 2021).

2.6.5. Deniz dolgusu ve liman inşaatında cüruf kullanımı

Dünya genelinde gelişmiş ülkelerin çoğunda atık bertarafında ve depolanmasında atık miktarlarını minimuma indirmek için üretim prosesi sonucu oluşan birçok atık yeniden kullanılmaktadır. Demir-çelik endüstrisi cürufu, çelik üretim prosesinde oluşan bir atıktır. Cürufların kimyası gereği sergiledikleri uyumluluk, aşınma direnci, sertlik, gözeneklilik, geniş yüzey alanı, düşük su emme kapasitesi ve yüksek sürtünme kabiliyeti gibi özelliklere sahiptir. Cürufun bu özelliklerinden dolayı atık azaltma bilinci güden gelişmiş ülkeler tarafından çoğunlukla inşaat sektörlerinde yol yapımı, asfalt yapımı, çimento katkı malzemesi, agrega, beton yapımı gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Shen vd., 2009; Brand ve Roesler, 2015; Costa vd., 2022).

Deniz kenarlarında aşınmaya karşı koruyucu, su kanallarının yapımı, kıyı dolgularında, deniz duvarı yapımında ve liman yenileme inşaatlarında demir-çelik endüstrisi cürufu kullanımı artmakta ve yenilenen teknoloji sayesinde gün geçtikçe gelişmektedir (Zhang vd., 2012; Horii vd., 2013; Fisher ve Barron, 2019).

2.6.6. Gübre üretiminde cüruf kullanımı

Dünya genelindeki gelişmiş ülkelerde atıkların yeniden kullanımı projeleri sayesinde ülke ekonomisi ve çevre kirliliği konusunda büyük faydalar sağlamaktadır (Caijun ve Jueshi, 2000). Demir-çelik endüstrisi cürufu içerdiği fosfor, kalsiyum oksit ve magnezyum oksit gibi bileşikler sayesinde uzun yıllardır tarım arazilerinde ürün yetiştirme ve büyüme alanlarında kullanılmaktadır. Ayrıca asitli topraklarda asit dengesini sağlamak amacıyla da kullanılmaktadır. (Wang vd., 2020; Wang vd., 2021).

2.6.7. Baca tozu ve çamuru kullanım alanları

Yaklaşık % 64 demir içeriği ve önemli miktarda CaO içeriği sayesinde demir-çelik endüstrisi tozları ve çamurlarının yeniden kullanım yöntemleri sayesinde birçok endüstriyel sektörün ham madde ihtiyacı karşılanmaktadır. Demir-çelik endüstrisi atığı olan tozlar ve çamurlar yüksek demir oksit içeriği ile sinter üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır (Singh vd.,2014; Wang vd., 2020).

Ayrıca arazi dolgusunda, yol inşaatı dolgusunda, çimento üretimi katkı malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Çamurun karbon içeriği sayesinde demir-çelik endüstrisi tozlarından çinkoyu geri kazanmak için absorban olarak kullanım alanı bulmaktadır. Çinkonun geri kazanılması sayesinde; kozmetik ürünlerin üretimi, boyacılık sektöründe, cam yapımı ve farklı kaplama sektörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Das vd., 2007; Wang vd., 2020).

2.7. Demir-Çelik Endüstrisi Atıklarından Demirin Geri kazanımı

Demir-çelik üretimi, küresel büyüme ve ekonomi üzerinde büyük etkisi olan en önemli sanayi sektörlerinden biridir. Çelik endüstrisi, üretim proseslerinden kaynaklı demir açısından zengin atıkların işlenmesi ve geri dönüştürülmesi oldukça zordur (Lorenzi vd., 2015). Demir-çelik endüstrisi atığı olan cürufu yaklaşık % 15-25 arasında demir içeriği bulunmaktadır (Radosavljevic vd., 1996). Demir, cüruflarda FeO formunda veya metalik demir olarak bulunmaktadır (Rashad, 2016). Yaklaşık olarak BOF cürufunda % 20 demir (Yi vd., 2012), % 7-38 FeO (Rashad, 2016) içeriği bulunurken, EAO cürufunda yaklaşık % 34 demir (Yi vd., 2012), % 10-40 oranında FeO (Rashad, 2016), yüksek fırın cürufu <% 10 FeO içermektedir. İnsinerasyon taban külü % 2,7–15 Fe/FeO içermektedir (Rashad, 2016).

Atıklardan elementlerin geri kazanımında genellikle pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler uygulanmaktadır. Pirometalurjik yöntemler, yüksek sıcaklıklarda redoks reaksiyonları sayesinde elementlerin kimyasal durumlarını değiştirir. Bununla birlikte, birden fazla elementin bulunduğu durumlarda, elementlerin geri kazanımında sınırlı kalmaktadır (Liu vd., 2021). Pirometalurjik yöntemlerin avantajları, ham materyaller ve enerji bakımından oldukça esnek oluşu, bilinen bir teknoloji olması, işletim ekipmanlarının bilinir olması olarak sıralanabilir. Bununla birlikte, komplike işletim prosesleri, büyük ilk yatırım maliyetleri, yüksek enerji tüketimleri ve eski bir teknoloji olması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Leclerc vd., 2002; Li vd., 2015; Luo vd., 2022). Pirometalurjik yöntemlerle karşılaştırıldığında, hidrometalurjik yöntemler daha düşük yatırım maliyetleri ve düşük enerji tüketimi, daha yüksek seçicilik ve daha az zararlı gaz emisyonları ile karakterize edilmeleri sebebiyle daha fazla çevresel faydalar sağlamaktadır (Luo vd., 2022).

Bu sebeple, çalışılacak olan atığın karakterizasyonuna bağlı olarak uygulanacak olan yöntemle karar verilmelidir. Çalışılacak olan atığın, geri kazanılacak olan elementlerin, çevresel etkilerin ve tekno-ekonomik yaklaşımların etkileri değerlendirilerek, en uygun yöntem belirlenmelidir. Cüruf içeriğinde bulunan demir, uygun bir şekilde geri kazanılırsa demir kaynağı olarak kullanılabilir. Cüruf bu anlamda önemli bir ikincil kaynaktır (Piatak vd., 2015; Habib vd., 2019). Demir içeriğinin geri kazanım yöntemleri arasında en yaygın olarak kullanılan yöntemler ise manyetik ve gravimetrik ayırma, kırma, öğütme, liç, pirometalurjik ve pirohidrometalurjik yöntemler ve indirgeme yöntemleri olarak sıralanmaktadır (Piatak vd., 2015; Habib vd., 2019; Das vd., 2021). Şekil 2.1’de cüruftan demir geri kazanım yöntemleri gösterilmiştir (Das vd., 2021).



Şekil 2.1. Demir geri kazanım yöntemleri (Das vd., 2021).

2.7.1. Manyetik ayırma yöntemi

Maden işleme ve üretimi endüstrilerinde ilk olarak tercih edilen, kazanılmak istenilen metallerin sıvılardan saflaştırılması yani ayrılmasına olanak sağlayan kapsamlı bir yöntemdir (Augusto vd., 2017). Bu yöntem; kırma-öğütme, eleme ve ardından manyetik ayırma gibi basit adımlardan oluşmaktadır. En çok kullanılan cihazlar, çapraz bantlı manyetik ayırıcı, tamburlu ayırıcı ve manyetik kasnak ayırıcıdır (Svoboda ve Fujita, 2003). Çapraz bant ayırıcıda, merkezi bir manyetik çekirdek etrafında dönen bir konventör yardımıyla besleme işlemi gerçekleşir, ardından manyetik parçacıklar çekirdeğe doğru çekilir. Böylelikle manyetik ve manyetik olmayan bileşenler birbirinden ayrılır ve manyetik olmayan bileşenler konventörden teğet olarak düşerek manyetik kısımdan ayrılmış olurlar. Benzer bir sistem bulunan tamburlu ayırıcılarda ise, dönen bir tambur sayesinde bileşenler birbirinden ayrılır. Manyetik kasnak ayırıcıda ise manyetik kabloların bir araya getirilerek oluşturulan küme gibi kasnak kullanılır. Ardından elektromanyetik ve elektromanyetik olmayan olmak üzere bileşenler birbirinden kolayca ayrılırlar (Svoboda ve Fujita, 2003; Poloko, 2019; Das vd., 2021). Manyetik ayırıcılar kuru veya ıslak olarak sınıflandırmakta olup, bunlarda kendi aralarında düşük yoğunluklu ve yüksek yoğunluklu manyetik ayırıcı olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır (Svoboda ve Fujita, 2003). Kuru düşük yoğunluklu manyetik ayırıcılar genellikle demir içerikli atıktan güçlü manyetik kirlilik uzaklaştırma veya değerli manyetik bileşenlerin geri kazanılması için kullanılırken, en fazla tercih edilen ıslak düşük yoğunluklu manyetik ayırıcılar ise manyetik veya ferrosilikon gibi bileşenlerin geri kazanılması için kullanılmaktadır (Svoboda ve Fujita, 2003; Yavuz vd., 2009). Teknolojinin gelişmesiyle manyetik ayırma yöntemlerinin geliştirilmesi sayesinde, daha fazla manyetik kuvvet üreten manyetik rulo ayırıcılar üretilmiştir (Yavuz vd., 2009; Poloko, 2019). Kuru yüksek yoğunluklu manyetik ayırıcıların daha küçük kütleye, boyuta sahip olmaları ve hava boşluğunun olmaması sayesinde büyük parçacıklarında işlenebilmesine ve bileşenlerin geri kazanılmasına olanak sağlamaktadır (Svoboda ve Fujita, 2003). Islak düşük yoğunluklu manyetik ayırıcı devresine eklenen yeni matris ile zayıf ve çok ince malzemelerden de geri kazanım gerçekleştirileceği savunulmuştur (Svoboda ve Fujita, 2003; Yavuz vd., 2009).

2.7.2. Asidik liç yöntemi

Asit liç yöntemi demir-çelik endüstrisi atıklarından demirin geri kazanımında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Asidik liç yönteminde kullanılan asit çözeltisi sayesinde metaller oksitlerden ve sülfürlerden kolayca çözülerek ayrılır. Kolay sistematik özelliği ve geniş spektrumlu uygulanabilirliği büyük avantaj sağlamaktadır. Asidik liç yönteminde, optimum konsantrasyonda hazırlanan asit çözeltisi ile optimum sıcaklık ve optimum süreler belirlenerek, işlenmiş cüruf çözeltiliye eklenerek liç deneyi gerçekleştirilir ve demir ekstratı elde edilmektedir. Liç yöntemleri her numune için farklılık göstermektedir ve sadece işlenmiş atığın türüne değil, aynı zamanda fiziksel, fiziko-kimyasal, kimyasal ve mineralojik özelliklere de bağlıdır (Trung vd., 2011).

Asidik liç genellikle yüksek fırın tozu, elektrik ark fırın tozundan elementlerin solüsyona alınmasında kullanılmaktadır. Bu anlamda kullanılan asitler H_2SO_4 (Lutandula ve Kashala, 2013), HCl (Langova vd., 2009; Wei vd., 2017), asetik asit (Dhoble ve Ahmed, 2018), HNO_3 (Ragipani vd., 2019) olarak sayılabilir. Asitler farklı elementler için iyi çözücü olmalarının yanında, yüksek asit konsantrasyonlarında çinko-demir ayrımı için zayıf seçicilik durumu ortaya çıkmaktadır. Sülfürik asit veya hidroklorik asit gibi farklı asit kullanımlarından bağımsız olarak, yüksek fırın tozunda bulunan çinkonun liç solüsyonuna alınması gerektiğinde, çinko ile birlikte yüksek miktarda demir de liç solüsyonuna geçmektedir. Böyle durumlarda seçici ayırmanın gözönüne alınması gerekmektedir (Luo vd., 2022).

2.7.3. Karbotermik ayırma yöntemi

Karbotermik ayırma yöntemi, metal cevherlerinin çoğunlukla oksitlerin karbon monoksit veya karbon dioksit indirgendiği, yüksek sıcaklıklarda karbon indirgeme ilkesine dayanır. Çoğu zaman mikrodalga ısıtma yardımıyla yaklaşık 1000-2000 °C aralığında yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen proses için kok, kömür, metalürjik kömür, pet kok ve grafit indirgeyici ajanlar olarak kullanılmaktadır (Liu vd., 2018). Bu tekniğin ana avantajlarından biri hem sürecin hızlı olması, hem de kullanılan sıcaklık sayesinde ısıyı tekrar kullanabilme özelliğidir (Agrawal ve Dhawan, 2020).

2.8. Demir Geri Kazanımı ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Menad vd. (2014), BOF cürufunun % 35 oranında demir içerdiğini ve cürufun manyetik ayırma yöntemi ile geri kazanımında 63 µm'den küçük taneciklerin düşük yoğunluklu manyetik ayırma sonrası ferromanyetik demir oksitler olarak geri kazanılabildiğini, paramanyetik partiküllerin yüksek yoğunluklu manyetik ayırma ile yoğunlukla manyetik olmayan kalsiyum silikatlar olarak geri kazanılabildiğini belirtmişlerdir.

Potgieter vd. (2006), farklı endüstriyel sektörlerde akışkanlaştırılmış bir yatakta gaz fazı ekstraksiyonu ile katı oksit bileşiklerinden değerli metallerin geri kazanılmasının mümkün olduğunu ve ferro-alaşım endüstrisinin atıklarından demirin asetilaseton ile sıvılaştırılmış bir yatakta ilgili katı oksitlerinden geri kazanılabildiğini, geri kazanım yüzdesinin % 75,2 civarında olduğunu, bu tekniğin endüstriyel ölçekte uygulanmasının ekonomik uygulanabilirliğinin bir göstergesi olabileceğini belirtmişlerdir.

Wang vd. (2012), çelik cürufunun büyük miktarda demir ve oksitlerini içerdiğini, demir geri kazanım oranı ile soğutma koşulları arasındaki ilişkileri incelemek için ıslak manyetik ayırma yöntemi kullanarak, sıvı cürufun soğuma hızının azaltıldığında, cam matris miktarının azaldığını, demir içeren minerallerin arttığını ve minerallerin tam kristalleştiğini, manyetik konsantredeki verim ve demir içeriğinin arttığını, endüstride cüruf soğutması sırasında daha düşük bir soğutma hızı kullanılarak demir içeren minerallerin tamamen zenginleştirilebileceğini belirtmişlerdir.

Li vd. (2010), atıklardaki demiri geri dönüştürmek için, manyetik ayırmanın ardından manyetize kavurma işlemi kullanılarak demir cevheri atıklarından demirin geri kazanımı incelemiş ve optimum reaksiyon süreçlerini; kömür/atık oranı: 1/100, 800 °C sıcaklıkta 30 dakika kavurma işlemi ardından 15 dakika öğütme işlemini seçerek manyetik olarak ayrılmış Fe konsantrasyonunun derecesinin % 61,3 olduğunu, Fe geri kazanım oranının % 88,2 oranına ulaştığını ve mıknatıslanarak kavurma sonrasında manyetik ayırma yönteminin sadece demir cevheri atıklarından demirin geri

kazanılması için olmadığını, bu teknolojinin demir içeren diğer atıklarda da geri kazanım yöntemi olarak kullanılabilirliğini ortaya koymuşlardır.

Morita vd. (2002), mikrodalga bozunmada hem sentezlenmiş hem de fabrika çeliği üretiminden kaynaklanan cürufun karbotermal indirgeme yöntemi ile Fe geri kazanımını incelemişler ve optimum koşullar altında, öncelikle cüruflar grafit tozu ile karıştırılarak yaklaşık 1873 K'den daha yüksek bir sıcaklıkta ısıtılarak 2-8 mm çapında bir Fe-C alaşımı yığınının oluşmasını sağlamışlar ve sentezlenmiş cürufta karbon eşdeğeri 1,5 iken, Fe geri kazanım oranının % 90 oranına ulaştığını, fabrika çeliği cürufunun karbon eşdeğerinin ise 2,5 iken Fe geri kazanım oranının yaklaşık % 70'e ulaştığını belirtmişlerdir.

Han vd. (2022), modifiye Ti içeren yüksek fırın cürufundan iki aşamalı bir oksidasyon-alkali liç-asit liç yöntemi ile demir, vanadyum ve titanyumun geri kazanılmasını hedeflemişler, bu doğrultuda cüruftan demir geri kazanımı için tek aşamalı oksidasyon süresini 40 saniye ve tutma süresi 8 dakika seçerek optimum deney koşullarında cüruftan % 89,93 Fe geri kazanım verimi elde etmişlerdir. Optimum deney koşullarında vanadyum ve titanyum geri kazanım oranlarının ise sırasıyla % 92,13 ve % 98,61 olduğunu belirtmişlerdir.

Mochizuki vd. (2020), çelik üretim cürufunun geri kazanımı için bir yöntem geliştirmeyi amaçlamış ve bu doğrultuda karbon indirgeme/klorlama kombinasyonu yöntemi ile cürufun kimyasal bileşenlerinin geri kazanılabilirliğini incelenmişlerdir. Cürufa 60 dakika boyunca 1000 °C'ye gelene kadar klorlama işlemi yapılmış, sonra karbon ilavesi ile karbon indirgeme/klorlama işlemine tabi tutulduğunda; Fe'in neredeyse tamamen uçucu hale geldiğini, diğer bileşenlerden olan P ve Ti'nin büyük bir kısmının, Mg'nin yaklaşık % 30'unun tutularak uçucu hale getirilebildiğini kanıtlamışlar ve karbon indirgeme/klorlama kombinasyonunun Fe, Ti ve P'nin çelik üretim cürufundan ayrılabilceğini ve geri kazanılabileceğini savunmuşlardır.

2.9. Torefikasyon Hakkında Genel Bilgiler

Dünya enerji gereksinimini öncelikli olarak fosil yakıtlardan karşılamaktadır (Safar vd., 2019). Fosil kaynaklı yakıtların kullanılması atmosfere yüksek miktarlarda sera gazlarının yayılmasına yol açmaktadır (Tumuluru vd., 2011; Acharya vd., 2015). Bu nedenle küresel olarak fosil kaynaklı yakıtlara alternatif sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarının arayışı her geçen gün artmaktadır. Sera gazlarının emisyonunu azaltmak için enerji üretiminde fosil kaynaklı olmayan ve CO₂ nötr hammaddelerin oranının artırılması gereklidir (Cahyanti vd., 2020). ‘Karbon nötr’ ya da ‘net sıfır’ ifadeleri insan aktiviteleri nedeniyle atmosfere salınan CO₂’in denk bir miktarının giderilmesi anlamına gelmektedir (International Energy Agency, 2020).

Biyokütle, yenilenebilir doğası ve CO₂’nin kapalı bir döngüde dolaşımı nedeniyle böyle bir malzemedir (Eia, 2020). Biyokütle, global enerjinin % 10-15’ini karşılamaktadır (Chandra vd., 2012; Siddiqui vd., 2019). Biyokütle, bitkilerden ve hayvanlardan elde edilen organik maddelerdir ve yenilebilir enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Bitkiler fotosentez prosesi ile güneşten aldıkları radyasyon enerjisini glikoz ya da şeker olarak kimyasal enerji olarak depolar. Biyokütle yakıldığında içerisindeki kimyasal enerji ısı olarak açığa çıkar. Biyokütle direkt yakılabildiği gibi sıvı biyoyakıt ya da biyogaza dönüştürülerek yakıt olarak kullanılabilir (Eia, 2020). Biyokütleden üretilen enerji karbon-nötr olarak kabul edilir, çünkü dönüşüm sırasında salınan karbondioksit, karbon döngüsünün bir parçasıdır (Cahyanti vd., 2020; Tumuluru vd., 2011).

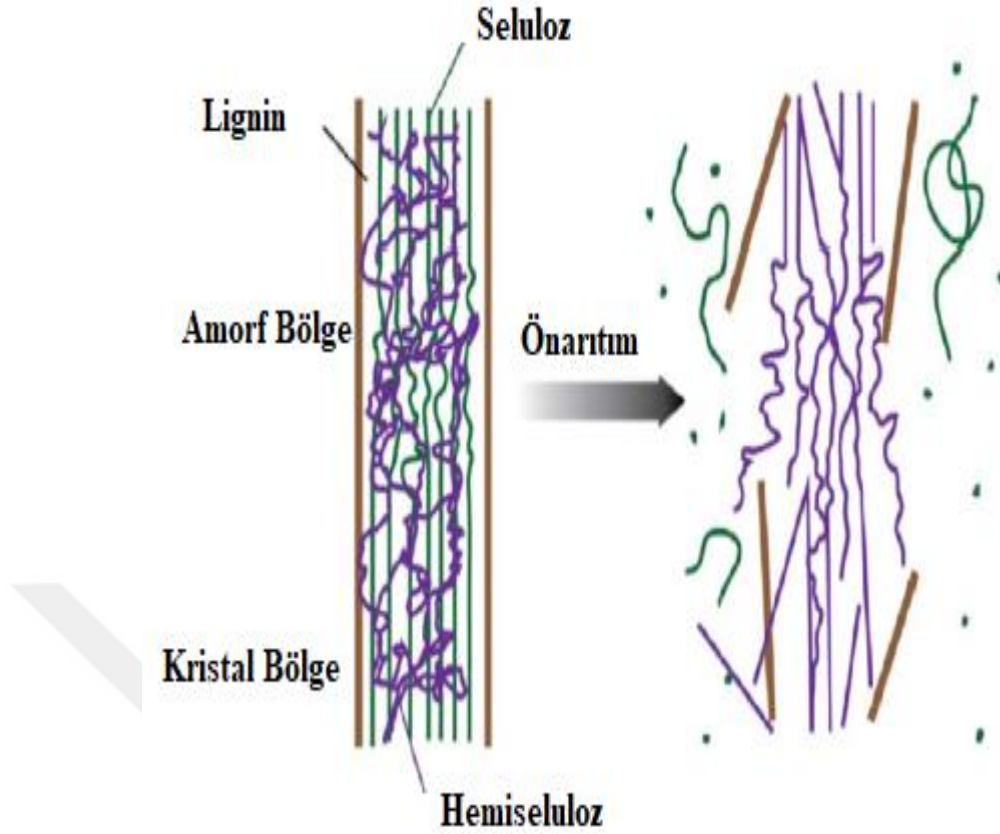
Biyokütlenin yapısında bulunan karbonun kaynağı, bitkinin yaşamı süresince atmosferden adsorpladığı karbondioksittir. Ancak, ham haldeki biyokütle katı fosil kaynaklı yakıtların aksine daha düşük yoğunluğa ve daha yüksek nem içeriğine sahiptir. Hidrofilik bir yapısı vardır ve kalorifik değeri düşüktür (Kung vd 2020). Bu özellikler, taşıma, depolama ve enerji maliyetinde artış gibi sorunlar oluşturması nedeniyle yaygın kullanımını sınırlamaktadır (Niu vd., 2019). Biyokütlenin sınırlayıcı özellikleri torefikasyon ile giderilebilir.

Torefikasyon 200-300 °C aralığında inert bir ortamda 15-60 dakika süreyle yürütülen, biyokütlenin termokimyasal dönüşümünü sağlayan bir ön arıtım metodudur. Bu metotla, biyokütle kalitesi artırılırken fiziksel ve kimyasal sorunlar önlenmiş olur (Bates ve Ghoniem, 2012). Torefiye biyokütle ham biyokütle ile karşılaştırıldığında daha parlak, kırılkan, öğütülmesi daha kolay ve az enerji gerektiren hidrofobik bir yapıya ulaşır ve daha iyi bir yakıt karakteristiği sergiler. Bu özellikleri ile ham biyokütlenin aksine depolanması ve taşınması kolaylaşmaktadır (Btg, 2020). Biyokömürler, karbon ve azot içeriğinin yüksek olması sebebiyle toprak veriminin artmasına katkıda bulunurlar ve sulardan inorganik bileşenlerin giderilmesinde de kullanılmaktadırlar (Jung vd., 2016; Siddiqui vd., 2019). Yaş ve kuru torefikasyon lignoselülozik ve lignoselülozik olmayan biyokütlelere uygulanabilir.

Lignoselülozik biyokütller hemiselüloz, selüloz, lignin, sulu ekstraktlar ve kül içerir. Bu tür biyokütller örnek olarak tarımsal atıklar, orman ürünleri, biyolojik katı atıklar verilebilir.

Lignoselülozik olmayan biyokütller ise yağ asitleri ve protein içerir. Bu tür biyokütller örnek olarak hayvan gübreleri, hayvansal yağlar ve arıtma çamurları verilebilir.

Lignoselülozik biyokütllerle kıyasla lignoselülozik olmayan biyokütller çok daha az hemiselüloz, selüloz ve lignin içerir. Selüloz ve hemiselüloz polisakkarittir, lignin polyose (hemiselüloz) içerir. Tüm lignoselülozik biyokütller Şekil 2.2’de görüldüğü gibi benzer hücre duvarı yapısına sahiptir ancak her türün bileşiminde ve kalınlığında farklılıklar olabilir. Lignoselülozik biyokütllerin çoğu, kuru bazda yaklaşık % 80 uçucu madde ve % 20 sabit karbondan oluşur (Tumurulu vd., 2011; Acharya vd., 2015).



Şekil 2.1. Lignoselülozik biyokütle yapısı ve termal arıtım sonrası (Thomas, 1997; Mohan vd., 2006; Tumorulu vd., 2011; Acharya vd., 2015)

Biyokütlede bulunan hemiselüloz, selüloz ve lignin miktarları, termokimyasal proseslerin işleyişini etkilemektedir. Pirolitik atmosfer altında, ağırlıklı olarak hemiselüloz CO_2 salınımına, selüloz CO salınımına, lignin ise CH_4 ve H_2 salınımına katkıda bulunmaktadır (Tchapda ve Pisupati, 2014). Odunsu bitki dokuları için, pirolitik atmosfer altında, hemiselüloz $180\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, selüloz $300\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, lignin ise $300\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bozunmaktadır (Carrier vd., 2011; Kartal ve Özveren, 2021).

Torefikasyon prosesinde lignoselülozik malzemelerin ilk ısıtılması sırasında,

- 160 ile $180\text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanan su uzaklaştırılır ve CO_2 oluşur.
- $180\text{--}270\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda, reaksiyon daha ekzotermiktir ve hemiselülozun bozulması devam eder. Bu sıcaklıklarda, biyokütle kahverengileşmeye başlar; nem, CO_2 ve büyük miktarlarda asetik asit, düşük enerji değerlerine sahip bazı fenoller açığa çıkarır.
- Torefikasyon sırasında, ana ayrışma reaksiyonları, hemiselülozu etkiler.

- Lignin ve selüloz torefikasyon işleminin normal olarak gerçekleştirildiği sıcaklık aralığında, daha az ayrışır.
- Torefiye biyokütle, enerjisinin çoğunu korur ve aynı anda higroskopik (havadan nem absorplama özelliği) özelliklerini kaybeder.
- Yaklaşık 280 °C’de, reaksiyon tamamen ekzotermiktir, gaz üretimi artar, karbon monoksit, fenoller ve kresoller gibi hidrokarbonlar ve diğer ürünler oluşur.
- Torefikasyon için, 300 °C’nin üzerindeki işlem sıcaklıkları, piroliz işleminin başlaması nedeniyle biyokütlenin aşırı derecede buharlaşmasına yol açabileceğinden tavsiye edilmez (Tumuluru vd., 2011).

Özetle, 100 °C civarında su kaybı sebebiyle ağırlık kaybı olmakta ve 220 °C civarında selüloz, hemiselüloz ve lignin bozunmaya başlamaktadır. Son olarak meydana gelen ağırlık kaybı, karbonlu bileşenlerin yanmasından kaynaklanmaktadır (Abo Omar ve Abdallah, 2019).

Türkiye’nin kullanılabilir biyokütle potansiyeli miktarı yaklaşık 17 Mtoe’dır. (Toklu, 2017). Bazı tarımsal ve endüstriyel faaliyetlerin dönemsel oluşu biyokütlenin kısa süreli oluşması, süreklilik arz etmemesi ve bunun yanında miktarın dönemsel olarak yüksek olması, biyokütlenin yakıt olarak kullanımını sınırlamaktadır. Bu tür biyokütleler torefikasyon sonrasında adsorbent olarak pek çok alanda kullanılabilir.

2.10. Geri Kazanımda Adsorbent Olarak Kullanılan Biyokütleler

Gül, lavanta gibi esansiyel yağ bitkilerinin distilasyon sonrası atık posaları, nar, portakal gibi meyvelerin çeşitli endüstriyel faaliyetlerle ürüne dönüştürüldükten sonra oluşan kabukları ve posaları, ceviz, badem, fındık gibi kuruyemiş üretiminde oluşan kabuklar ve çam iğneleri gibi orman atıkları hem biyokütle olarak hem de torefikasyon hammaddesi olarak kullanılabilir.

2.10. 1. Tez kapsamında biyokütle olarak kullanılan yeşil ceviz kabuğu

Ceviz (*Juglans regia* L.), *Juglandaceae* familyasında yer almaktadır (Kadiroğlu ve Ekici, 2018). Ceviz ağacının tek çekirdekli meyvesidir ve üç kısımdan oluşur; yeşil kabuk, ceviz kabuğu ve ceviz çekirdeğidir. Ceviz besin değerinin yanında ekonomik değeri ile de önemli sert kabuklu bir meyvedir (Esen, 2013). Birleşik Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) 2020 yılı verilerine göre Dünyanın en büyük ceviz üretici ülkeleri sırasıyla Çin (% 33,1), ABD (% 21,3), İran (% 10,7), Türkiye (% 8,6) ve Meksika (% 5,0)'dır.

Ülkemiz ceviz üretimi ve ekili alanları ile dünyada 4. sırada yer almaktadır (TOGM, 2022). TÜİK Bitkisel Üretim İstatistikleri verilerine göre ülkemizde 2021 yılı ceviz üretimi 325 bin ton olarak gerçekleşmiştir (TÜİK, 2022). Ceviz hasatı iklim şartlarına bağlı olarak ağustos ayında yeşil kabuklarının 1/3'ü çatladığında başlar ve Ekim ayı sonuna kadar devam eder. Hasadı yapılan meyveler yeşil kabuklarından ayrılır ve kurutulur (Erdem, 2010). Ceviz ağacının yan ürünleri; yeşil ceviz kabukları, çekirdekleri, iç kabuk ve yaprakları kozmetik ve ilaç sanayisinde kullanılabilmektedir ve bu yan ürünlerin fenolik içeriklere ve antimikrobiyal özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Yeşil ceviz kabuklarının su ile yapılan ekstraktlarında, en yüksek toplam fenolik madde miktarı 146,30 mg GAE/L olarak bulunmuştur (Kadiroğlu ve Ekici, 2018).

Ancak yeterince değerlendirilemeyen tonlarca yeşil ceviz kabuğu çoğu bölgelerde tarımsal atık olarak kabul edilmektedir.

Literatür çalışmalarında badem ve ceviz kabuğunun torefikasyonu ile ilgili birkaç çalışma bulunmaktadır (Arnsfeld vd., 2014; Chiou vd., 2016; Zhu vd., 2019). Bu çalışmalarda badem ve ceviz kabuğunun torefikasyon sonrası özellikleri incelenmiş ve torefikasyon proseslerini iyileştirmek için çalışmalar yapılmıştır. Badem ve ceviz kabuklarının torefikasyon sonrası, yüksek katı içeriğine ve enerji verimine sahip olduğu (Barskov vd., 2019); sülfür içeriğinin ise düşük olduğu bulunmuştur (McCaffrey vd., 2021).

2.10.2. Tez kapsamında biyokütle olarak kullanılan nar kabuğu ve nar çekirdeği

Nar; *Punicaceae* familyasına ait, *Punica granatum Linnaeus* türünde olan, sıcak ve ılıman iklimlerde sınırlı bir şekilde yetişebilen bir meyvedir (Ergin, 2019; Şahin, 2020). Nar içeriğinde bulunan fenolik maddeler, organik asitler, vitaminler, mineraller, antosiyaninler sayesinde kalp damar hastalıkları, şeker hastalıkları ve kansere karşı koruyucu etki göstermektedir (Ergin, 2019). Narın kabuk, meyve ve çekirdeğinde ihtiva ettiği önemli biyoaktif maddelerin farklılıklar göstermesi, narın hipolipidemik, antioksidan, anti diyabetik, anti neoplastik etkilerinin faydalı kullanım alanlarını artırmaktadır (Syed vd., 2007; Chandra vd., 2010; Yayla vd., 2018). Nar kabuğu, çekirdeği ve posası ile karşılaştırıldığında daha yüksek antioksidan aktiviteye sahiptir (Li vd., 2006; Ravikumar vd., 2019). Nar meyvesinin yaklaşık % 10'unu yağ yönünden zengin olan nar çekirdekleri oluşturmaktadır. Nar çekirdeğinin ağırlığının % 12-20'sini çekirdek yağı oluşturur (Ergin, 2019). Narın bilinen bu faydaları insanlar tarafından daha fazla tüketilmesine, narın ilaç ve gıda sanayinde daha çok talep görmesine ve üretiminin artmasına neden olmuştur.

Nar üretimi başlıca Hindistan, İran, Çin, Türkiye ve ABD'de yapılmaktadır (Şahin, 2020). TÜİK Bitkisel Üretim İstatistikleri verilerine göre ülkemizde 2021 yılı nar üretimi 647676 ton olarak gerçekleşmiştir (TÜİK, 2022). En fazla nar üretimi yapılan bölgelerimiz ise iklim özellikleri narın yetişmesine uygun olan Akdeniz, Ege ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi'dir (Şahin, 2020). Her geçen gün faydalı özellikleri nedeniyle nar ürünlerinin üretimi artmakta ve üretim sonrasında önemli oranda atık nar yan ürünleri oluşmaktadır (Okumuş, 2016).

2.10.3. Tez kapsamında biyokütle olarak kullanılan çam iğnesi (yaprağı)

Ülkemizin ormanlık alanın % 32'sini yapraklı ormanlar, % 48'ini iğne yapraklı ormanlar, % 20'sini ise iğneli ve yapraklı karışık ormanlar kaplamaktadır. Ülkemizin asli orman ağacı türlerinden iğneli ağaç türleri; Sarıçam, Gökmar, Ardiç, Sedir, Doğu ladini, Fıstık çamı, Servi ve Porsuk'tur (OGM, 2022).

Özellikle ilkbahar ve yaz aylarında orman tabanına düşen çam iğneleri üst toprak üzerinde bir örtü tabakası oluşturmakta, diğer ağaç ve bitki türlerinin büyümesini engelleyerek, flora ve fauna açısından biyolojik çeşitliliği olumsuz şekilde etkilemektedir. Bununla birlikte çam iğnelerinin en önemli sonuçlarından biri ise orman yangınlarının yayılmasını hızlandırmasıdır (Mohan, 2015). Bu tür orman atıkları toprak yüzeyinde bırakılmadıkça olumsuz çevresel etki sergilemez. Literatürde çam iğnelerinin biyokütle olarak kullanılarak enerji elde edilebilmesine yönelik iyileştirme çalışmaları yapılmıştır (Mohan, 2015; Dhaundiyal vd., 2020; Dhaundiyal vd., 2021).

2.11. Torefiye Biyokütlelerin Adsorbent Olarak Kullanımı ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Son yıllarda torefiye biyokarbonların adsorbent olarak kullanılmasına yönelik bilimsel çalışmalar artmıştır.

Doddapaneni vd. (2018), torefikasyon karışımından furfuralı adsorbe etmek için torefiye çam talaşını kullanmışlar ve 9000 mg/L furfural konsantrasyonunda ve 250 mg/L torefiye biyokütle dozajında karışımdan maksimum % 60 furfural giderildiğini bildirmişlerdir. Bu şekilde, karışımın anaerobik arıtım öncesinde mikrobiyal aktivite için daha az toksik olmasını amaçladıklarını belirtmişlerdir.

Salapa vd. (2018), Nobre ve Dinis (2016) ise torefiye biyokütlenin atıksu arıtma sistemlerinde düşük maliyetli bir adsorbent olabileceğini belirtmişlerdir. Salapa vd., 2018, torefiye saman kullanarak metilen mavisinin giderilmesini incelemişler ve gözlenen en yüksek adsorpsiyon kapasitesini (torefikasyon koşulları 220° C ve 20 dakika) 11,65 mg/g olarak bulmuşlardır.

Ciolkosz vd. (2019), torefiye çalı söğüdü (*Salix*) ve Çin kamışı (*Miscanthus giganteus*) biyokütlesi kullanılarak kontamine sulardan kurşun giderimini incelemişlerdir. Sonuçlar, torefikasyon şiddetinin artmasının, Çin kamışı biyokütlesinin sorpsiyon kapasitesini artırdığını göstermiştir.

Gan vd. (2018), biyodizel üretim atığı olan mikroalgleri kullanarak torefiye etmişler ve elde edilen biyokömürün yakıt ve adsorbent olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Li vd. (2019), piroliz ve torefikasyon ile elde edilmiş karbonun (mısır hasat atıklarından elde edilen) adsorpsiyon performanslarını karşılaştırdıkları çalışmalarında, TC (torefikasyon sonucu elde edilmiş karbon) ve PC'nin (piroliz sonucu elde edilmiş karbon) uranyum ve metilen blue (MB) adsorpsiyon kapasitelerini araştırmışlardır. Torefikasyonla elde ettikleri karbonun daha yüksek oksijen içerdiğini ve oksijen içeren fonksiyonel gruplarca daha zengin olduğunu belirtmişlerdir. TC'nin oksijen açısından zengin bir biyokömür olarak su kirliliği kontrolü için umut verici bir adsorbent olabileceğini belirtmişlerdir. PC ile U(VI) ve MB adsorpsiyon kapasitelerinin 56,21 mg/g ve 192,67 mg/g olarak; TC ile U(VI) ve MB adsorpsiyon kapasitelerini ise >100 ve >350 mg/g olarak bulmuşlardır.

Huang vd. (2019), farklı oranlarda karıştırdıkları, *Leucaena* ve arıtma çamurunu birlikte torefiye ederek elde ettikleri biyokütleyi CO₂ adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanmışlardır.

Silos Llamas vd. (2020), ağır metallerin *Carya illinoensis* biyokütlesinden elde edilen biyokömürler üzerine adsorpsiyonunu, moleküler simülasyon araçları kullanılarak incelenmiştir. En iyi performans gösteren biyokömürü elde etmek için deneysel koşulları, Taguchi metodunun bir L16 ortogonal dizisi kullanılarak ve yanıt değişkeni olarak ağır metallerin sudan uzaklaştırılmasını dikkate alarak belirlemişlerdir. Özellikle Al³⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺'nin sudan uzaklaştırılmasında oldukça verimli olan biyokömür örneklerinin, nispeten düşük karbonizasyon sıcaklıkları (200–350 °C) ve düşük işlem sürelerinde (20–50 dakika) elde edildiğini belirtmişlerdir. Elde edilen biyokömürlerin, ağır metallerin kompleksleşme ve iyon değişim mekanizmalarıyla sudan uzaklaştırılmasını destekleyen oksijen fonksiyonel grupları (karboksilik ve fenolik) bakımından zengin olduğunu belirtmişlerdir. Pb²⁺'nin daha etkin bir şekilde adsorbe edildiğini belirtmişlerdir.

Shen vd. (2021), amonyum persülfat ile ön işleme tabi tutulmuş bambunun (APBC olarak etiketlenmiştir) torefikasyonu ile biyokömür hazırlamış ve su çözeltilerinden Pb (II)'nin giderimi için uygulamışlardır. APBC'nin üzerinde bol miktarda N- ve O içeren gruplar belirmişlerdir. Adsorpsiyon deneylerinin, APBC'nin Pb (II) ye karşı yüksek çekim gücüne ve güçlü sorpsiyona sahip olduğunu ortaya çıkardığını belirtmişlerdir. Yüksek Pb (II) adsorplama yeteneği, APBC'nin N- ve O-içeren fonksiyonel gruplarının yüksek içeriğine bağlanmıştır. Amonyum persülfatla ön işleme tabi tutulmuş bambunun torefikasyonunun, endüstriyel atık su arıtımı için geçerli olan verimli biyokömür üretimi için umut verici bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir.

Literatür bilgilerinin ışığında biyokömürlerin adsorpsiyon kapasitelerinin yüzey alanından ziyade yüzey kimyasal özelliklerine ve oksijen fonksiyonel gruplarına bağlı olduğu ortaya çıkmıştır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Çalışmada Kullanılan Çelik Cürufu Temini ve Ön İşlemler

Çalışmada kullanılmış olan endüstri atığı, demir-çelik fabrikası üretim atığı olan cüruftur. Ülkemizde işletilmesi devam eden bir demir-çelik fabrikasından elektrikli ark ocağı cürufu 10 kilogram olarak temin edilmiştir. Demir-çelik fabrikasından temin edilen cürufa ait görsel Şekil 3.1’de verilmiştir. Temin edilen cüruf malzemesi, kayaç şeklinde, irili ufaklı sert bir malzemedir.



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan endüstri atığı

Deneyisel çalışmalarda kullanmak üzere temin edilen cüruf numunesi, kuru olmasına rağmen, nem içerebileceği göz önüne alınarak etüvde (FN 500, Nüve) 24 saat 105 °C’de kurutulmuştur. Kurutulan cüruf, Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama laboratuvarında merdaneli kırıcıdan (Şekil 3.2) geçirilerek öğütülmüştür.



Şekil 3.2. Merdaneli kırıcı

Öğütülen cürufun (Şekil 3.3) tane boyut dağılımını belirlemek üzere 500 g'lık temsili numune alınmış ve elek analizi yapılmıştır. Tane boyut dağılımı analizi, 4 mm, 2 mm, 1 mm, 500 μ m, 250 μ m, 125 μ m aralığında elekler (Retsch) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Literatür çalışmalarında farklı atıklardan asidik liç çalışmalarında <500 μ m tane boyutunda etkili liç verimleri elde edilmiştir (De Michelis vd., 2007; Sayılğan, 2009). Bu sebeple, bu tez çalışmasında asidik liç ve torefiye malzemeler ile geri kazanım deneylerinde <500 μ m tane boyutundaki cüruf ile çalışılmıştır.



Şekil 3.3. Öğütülmüş cüruf

Cüruf numunesinin pH değeri, numune saf su ile 1/5 oranında (Kılıç vd., 2011) ve 1/20 oranında (McCaffrey vd., 2021) seyreltildikten sonra pH metre (Hanna HI 221) ile ölçülmüştür. Cürufta element analizlerini yapmak üzere ön işlem olarak mikrodalga parçalama işlemi uygulanmıştır. Bu amaçla, 0,5 gr cüruf numunesi tartılarak, teflon numune kabına alınarak, üzerine 9 ml HNO₃ ve 3 ml HCl ilave edilmiştir. Mikrodalga cihazında 250 °C'de yakma işlemi yapılmıştır. Soğuyan numuneye 4 ml HF asit ilave edilmiştir. Mikrodalgada tekrar 250 °C'de yakma işlemi yapılmıştır. Soğuyan numuneye 20 mL doymuş H₃BO₃ (Borik asit) ilave edilerek tekrar mikrodalga cihazında 250 °C'de yakma işlemi yapılmıştır. Soğuyan numune 50 mL'lik kaba saf su ile alınmıştır. Mikrodalga parçalama işlemi ve parçalama sonrası elde edilen sıvı fazda element analizleri SDÜ Mühendislik Fakültesi Jeotermal Enerji, Yeraltısuyu ve Mineral Kaynakları Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan ICP-OES cihazı (Perkin Elmer, Optima 2100 DV) ile standart metot izlenerek gerçekleştirilmiştir (APHA, 2005).

3.2. Çalışmada Biyokütle Olarak Kullanılan Atıklar ve Ön İşlemler

Bu çalışmada biyokütle olarak kullanılan atıklar, çam iğneleri, yeşil ceviz kabuğu, nar kabuğu ve nar çekirdeğidir. Bu atıklardan, çam iğneleri iyi karbonlaşma eğilimi gösterebilmesi (Dhaundiyal vd., 2021) sebebiyle seçilmiştir. Bunun yanında Isparta İli ülkemizde meyve üretiminde önemli yer tutmaktadır. Ege ve Akdeniz bölgelerinde nar ve ceviz meyvelerinin yaygın olarak üretilmesi ve buna bağlı olarak yüksek miktarlarda atık yan ürünlerin ortaya çıkması sebebiyle, nar ve ceviz atıkları biyokütle olarak seçilmiştir. Bununla birlikte bu biyokütlelerin torefikasyon sonrası adsorbent olarak kullanımları ile ilgili literatür çalışmalarıyla karşılaşılmaması diğer bir sebeptir.

Çam iğneleri (Şekil 3.4) Isparta ilinde bulunan ormanlık arazide çam ağaçlarının yoğun olarak bulunduğu bir araziden kurumuş olarak temin edilmiştir.



Şekil 3.4. Çam iğnesi

Yeşil ceviz kabukları (Şekil 3.5) ise olgunlaşan cevizlerin hasat sezonunda yeşil kabuklarının temizleme işlemi sonrası biriktirilmiş ve doğal kurutma yöntemi sonrası, kuru olarak temin edilmiştir.

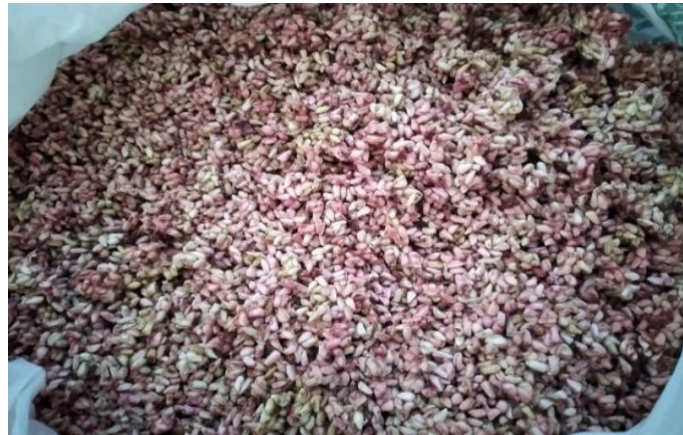


Şekil 3.5. Yeşil ceviz kabuğunun kurutulmuş hali

Nar kabuğu (Şekil 3.6) ve nar çekirdeği (Şekil 3.7) sezonunda toplanmış ekşi üretim sonucu, üreticilerden temin edilerek, laboratuvar ortamında doğal kurutmaya bırakılmıştır.



Şekil 3.6. Nar kabuğu



Şekil 3.7. Nar çekirdeği

Deneysel çalışmalarda kullanmak üzere temin edilen biyokütleler, Isparta il merkezinde bulunan değirmende öğütülmüştür. Öğütülen biyokütlelerden (Şekil 3.8) 500 g'lık temsili numuneler alınmış ve 500 µm elek (Retsch) ile elenmiştir (Viegas vd., 2021, Yu vd., 2021).



Şekil 3.8. Öğütülmüş biyokütleler

Elenen biyokütleler (Şekil 3.9) 500 mikron elek altında kalan kısım olup, kuru olmasına rağmen nem içerebileceği göz önüne alınarak etüvde (FN 500, Nüve) 60 °C'de 24 saat kurutulmuştur.



Şekil 3.9. Elenmiş biyokütleler

Biyoküteller ham ve torefiye edildikten sonra, tez boyunca kolaylıkla takip edilebilmesi adına bir kodlama sistemi oluşturulmuştur. Biyoküteller ve torefiye malzemeler ile ilgili kısaltmalar Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3. 1. Biyoküteller ile ilgili kısaltmalar

HNÇ	Ham nar çekirdeği (<500 µm)
HNK	Ham nar kabuğu (<500 µm)
HÇA	Ham çam iğnesi (<500 µm)
HCE	Ham yeşil ceviz kabuğu (<500 µm)
TNÇ	Torefiye nar çekirdeği
TNK	Torefiye nar kabuğu
TÇA	Torefiye çam iğnesi
TCE	Torefiye yeşil ceviz kabuğu

3.3. Torefikasyon Çalışmaları

HNÇ, HNK, HÇA ve HCE biyokütelleri için, öncelikle optimum torefikasyon sıcaklığının belirlenmesi amacıyla farklı sıcaklıklarda torefikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Torefikasyon çalışmalarında 50 cm³’lük kapaklı seramik krezeler kullanılmıştır. 2 gram HNÇ, HNK, HÇA ve HCE biyokütle numuneleri folyo içerisine sarılıp, krezelerin içine (Şekil 3.10) hava almayacak şekilde yerleştirilmiş ve krezelerin kapakları kapatılarak tekrardan folyoya sarılmıştır. Kül fırınına (MF 110, Nüve) (Şekil 3.11) yerleştirilerek torefikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.10. Krozede hazırlanan ve kül fırınında torefiye edilen biyokütleler



Şekil 3.11. Torefikasyon işleminde kullanılan kül fırını

Torefikasyon işlemi 60 dakika çalışma süresinde ve 250 °C, 260 °C, 270 °C, 280 °C ve 290 °C olmak üzere beş farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir (Gan vd., 2018). Farklı sıcaklıklarda torefikasyon işlemi sonrasında, TNÇ, TNK, TÇA ve TCE malzemelerinin karbon içerikleri değerlendirilerek 270 °C sıcaklıkta, torefikasyon süresinin etkisini belirlemek amacıyla 15 dk, 30 dk ve 60 dk sürelerde (Chen vd., 2015; Gan vd., 2018) torefikasyon yapılmıştır. Tüm torefikasyon çalışmaları üçlü olarak yürütülmüştür.

Torefiye edilen malzemeler, nem almaması için kilitli poşetlere konularak desikatörde saklanmıştır. Torefiye edilen tüm TNÇ, TNK, TÇA ve TCE malzemelerinin proksimit (yaklaşık, kısa) analizleri; nem analizi, uçucu madde analizi, kül analizi yapılarak ve karbon içeriği hesaplanarak belirlenmiştir. Analizler ile ilgili detaylar aşağıda verilmiştir.

3.3.1. Nem miktarı

Torefiye edilen biyokütlelerin nem içerikleri ASTM E-871-82 standardına göre yapılmıştır. Krozelere yaklaşık 2 gram numune konularak, numuneler 103±2 °C'ye getirilen etüvde 3 saat bekletilmiştir. 3 saatin sonunda krozeler çıkarılıp desikatörde soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan numunelerin tartımı yapıp, Denklem 3.1'den yararlanılarak nem miktarı hesaplanmıştır.

$$\% Nem = \frac{HN-NN}{HN} \times 100 \quad (3.1)$$

HN: Numunelerin ilk tartım ağırlığı (g)

NN: Numunelerin 103 °C'de kurutulmasından sonraki (kuru) ağırlığı (g)

3.3.2. Uçucu madde miktarı

Torefiye edilen biyokütlelerin uçucu madde içeriklerinin belirlenebilmesi için ASTM E-872 standardı kullanılmıştır. 2 g örnek alınarak üstü kapalı bir krozeye yerleştirildikten sonra 950 °C'de 7 dakika kül fırınında (Nüve, MF 140) tutulmuştur. İşlem süresinin sonunda çıkarılan numuneler desikatörde soğumaya bırakılmış, soğuma işlemi tamamlanmış numuneler tartılmıştır ve Denklem 3.2 kullanılarak uçucu madde miktarları belirlenmiştir.

$$\% Uçucu Madde = \frac{HN-UN}{HN} - \% nem \times 100 \quad (3.2)$$

HN: Numunelerin ilk tartım ağırlığı (g)

UN: Numunelerin 950 °C'de ısıtma sonrası ağırlığı (g)

3.3.3. Kül miktarı

Yaklaşık 2 g olarak tartılan numuneler ASTM D 1102-84 standardına göre 1 saat süresince 600 °C'de kül fırınında bekletilmiştir. İşlem sonrası numuneler desikatörde soğutulmuş, soğuma işlemi tamamlandıktan sonra tartım işlemi yapılarak, Denklem 3.3 yardımı ile numunelerin kül miktarları belirlenmiştir.

$$\% \text{ Kül} = \frac{HN-KN}{HN} \times 100 \quad (3.3)$$

HN: Numunelerin ilk tartım ağırlığı (g)

KN: Numunelerin 600 °C'de ısıtma sonrası ağırlığı (g)

3.3.4. Sabit karbon içeriği

Torefiye edilen biyokütlelerin sabit karbon içeriği (sabit C) Denklem 3.4 yardımıyla hesaplanmıştır (Taşar, 2021).

$$\text{sabit C (\%)} = 100 - [\% \text{ nem} + \% \text{ uçucu madde} + \text{kül}] \quad (3.4)$$

3.4. Asidik Liç Deneyleri

Demir-çelik endüstrisi elektrikli ark ocağı atığı olan cüruftan Fe elementinin sucul faza alınabilmesi için HNO₃ ile asidik liç çalışmaları yapılmıştır. Asidik liç ile atık malzemelerden istenilen elementlerin sucul faza alınması oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan inorganik asitler içerisinde HNO₃ yüksek liç verimleri sebebiyle öne çıkmaktadır (Khlopytskyi vd., 2022). Bu sebeple bu tez çalışmasında asidik liç çalışmaları HNO₃ ile yürütülmüştür. Deneysel çalışmalarda seçilen değişken konsantrasyonları literatür çalışmaları (Liu vd., 2014) ve ön çalışmalar dikkate alınarak belirlenmiştir. Deneyler 2³ tam faktöriyel dizayn deney tasarımına göre yürütülmüştür. 2³ tam faktöriyel dizayn deney tasarımına göre araştırılan deney şartları Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Asidik liç çalışmalarında uygulanan deney şartları

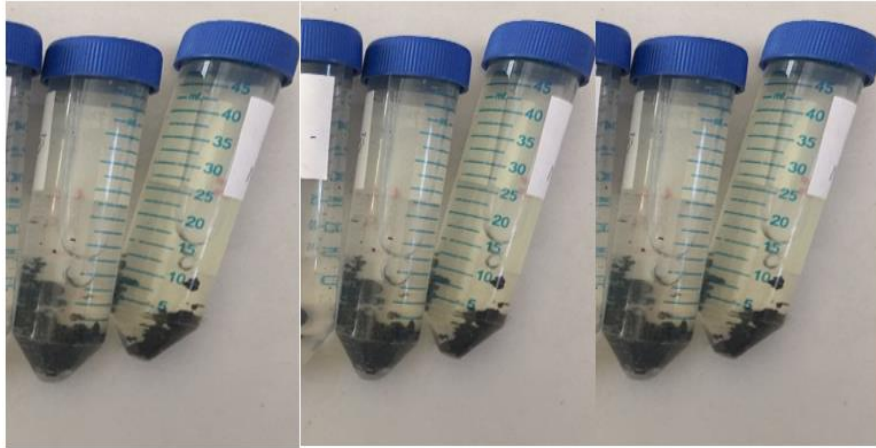
		Seviyeler			
Faktörler		Birim	-1	0	1
HNO ₃ konsantrasyonu	A	M	0,5	1,25	2
Deney Süresi	B	dk	30	105	180
Sıcaklık	C	°C	20	40	60

Çizelge 3.2’de gösterilen 2³ tam faktöriyel dizayn deney tasarım şartlarına göre, 3 farklı değişken ile 3 farklı seviyede çalışılmıştır. Deney tasarımında 8 adet deney ve 2 adet merkez nokta deneyleri ile birlikte toplam 10 adet deney yapılmıştır. 2³ tam faktöriyel tasarım deneylerinde merkez nokta (central point) deneyleri 1-3 arasında yapılır (Bakkal, 2012). Bu tez çalışmasında da asidik liç deneylerinde 8 adet deneye ek olarak, 2 adet merkez nokta deneyi yapılmıştır. Farklı değişkenlerin, farklı değerlerinde ortamdaki kirleticilerin giderimi istenildiğinde, çalışılacak olan deneysel şartların aralığını belirlemek açısından karışıklıklar olabilmektedir. Araştırmacılar, seçmiş oldukları çalışma aralıklarını yetersiz veya oldukça fazla sayıda seçebilmektedirler. Ayrıca seçmiş oldukları değişkenlerin, birbirlerini ile olan etkileşimini belirlemede zorluk çekebilirler. Tam faktöriyel dizayn uygulanan deneysel çalışmalarda farklı faktörlerin seviyeleri ile birlikte tüm kombinasyonların etkisi belirlenebilmektedir (Safa ve Bhatti, 2011; Özbay vd., 2013). Merkez nokta deneyleri, tüm deneysel seviyelerin 0 olduğu değerlerde, deneysel hatanın hesaplanması için yapılmaktadır. Merkez nokta deneylerinde, HNO₃ konsantrasyonu 1,25 M, deney süresi 105 dk ve sıcaklık 40 °C olarak belirlenmiştir. Test edilen değişkenlerden A: HNO₃ konsantrasyonunu, B: deney süresini, C: sıcaklığı belirtmektedir. Her bir faktör için gösterilen -1, 0 ve 1 değerleri ise sırasıyla, o çalışma şartlarındaki en düşük doz (asit konsantrasyonu ve/veya sıcaklık, deney süresi), orta doz (asit konsantrasyonu ve/veya sıcaklık, deney süresi) ve en yüksek dozu (asit konsantrasyonu ve/veya sıcaklık, deney süresi) temsil etmektedir. Çizelge 3.3’de asidik liç çalışmalarında uygulanan her bir deney şartını belirten çalışma koşulları gösterilmektedir.

Çizelge 3.3. Asidik liç çalışmalarında uygulanan 2^3 tam faktöriyel dizayn deney tasarımına göre yürütülen deneyler

Test No.	A (M) HNO ₃ konsantrasyonu	B (dk) Deney süresi	C (°C) Sıcaklık
1	-1 (0,5)	-1 (30)	-1 (20)
2	1 (2)	-1 (30)	-1 (20)
3	-1 (0,5)	1 (180)	-1 (20)
4	1 (2)	1 (180)	-1 (20)
5	-1 (0,5)	-1 (30)	1 (60)
6	1 (2)	-1 (30)	1 (60)
7	-1 (0,5)	1 (180)	1 (60)
8	1 (2)	1 (180)	1 (60)
9	0 (1,25)	0 (105)	0 (40)
10	0 (1,25)	0 (105)	0 (40)

Çizelge 3.3’de gösterilen 10 adet deney belirtilen şartlarda yürütülmüştür. Örneğin, 7 nolu deneyde, 0,5 M HNO₃ konsantrasyonunda, 180 dakika deney süresinde, 60 °C sıcaklıkta çalışılmıştır. Deneyler 50 mL’lik falkon tüplerde, her bir deney seti için faktöriyel dizaynda belirtilen şartlara göre yürütülmüştür. Deneysel çalışmalarla ilgili görüntüler Şekil 3.12’de gösterilmiştir.



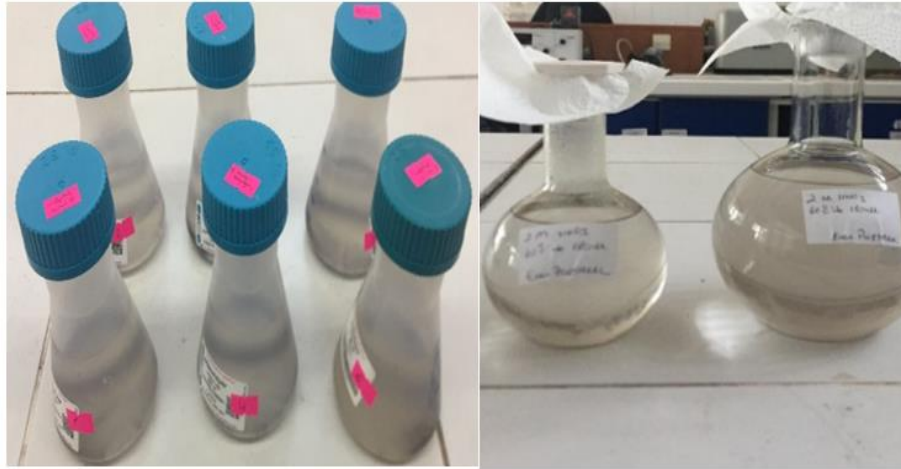
Şekil 3.12. Asidik liç çalışmaları

Liç deneylerinde 0,1 g/L cüruf, deney planında belirlenen şartlarda, belirlenen HNO₃ konsantrasyonunda, belirlenen deney süresi ve sıcaklıklarda çalkalamalı orbital inkübatörde (Gallenkamp) 150 rpm’de asidik liç çalışmaları yapılmıştır. Asidik liç

alışmalarının yürütüldüğü orbital inkübatör Şekil 3.13’de, üretilen asidik liç solüsyonlarına ait görüntüler Şekil 3.14’de gösterilmiştir.



Şekil 3.113. Çalkalamalı orbital inkübatör

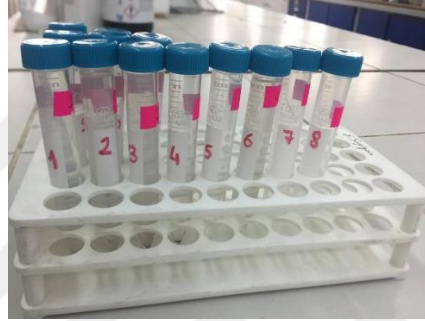


Şekil 3.14. Liç solüsyonu

Deney planında belirlenen deney süreleri sonunda asidik liç solüsyonları 6000 rpm’de 5 dk boyunca santrifüj (Rotofix, 32) edilerek (Şekil 3.15), sıvı faz katı fazdan ayrılmıştır. Sıvı faz, 15 mL’lik tüplere aktarılarak Fe analizini ölçmek üzere saklanmıştır (Şekil 3.16). Katı faz ise 60 °C’de 3 saat kurutma sonrası, karakterizasyon analizleri için saklanmıştır.



Şekil 3.15. Deneysel çalışmada kullanılan santrifüj



Şekil 3.16. Asidik liç çalışmaları sonucunda üretilen numuneler

15 mL'lik falkon tüplerine alınan numunelerin Fe içerikleri konsantrasyonu hizmet alımı kapsamında ICP-OES cihazı (Perkin Elmer 2100 DV) ile SDÜ Jeotermal Araştırma Merkezi'nde ölçümü gerçekleştirmiştir. 2^3 faktöriyel dizayn esasına göre yürütülen deneysel çalışma verileri Minitab 14 programı kullanılarak değerlendirilmiştir. Asidik liç çalışmaları sonucunda, 8 nolu deney şartlarında (2 M HNO_3 , 180 dk, 60 °C) 2 L asidik liç solüsyonu üretilmiş ve üretilen bu liç solüsyonu torefiye malzemelerle geri kazanım deneylerinde kullanılmıştır.

Ayrıca geri kazanım deneyleri, gerçek liç solüsyonundan ve sentetik liç solüsyonundan Fe geri kazanımı karşılaştırmak amacıyla sentetik liç solüsyonu ile de yürütülmüştür. Sentetik liç solüsyonu için seçilen Fe konsantrasyonu, literatürde çelik cürufunun içerdiği Fe konsantrasyonları dikkate alınarak kabul edilmiştir. Sentetik liç solüsyonu, gerçek liç solüsyonunu temsil etmesi bakımından 250 mg/L Fe konsantrasyonu olacak şekilde, demir (III) klorür (anhidrus) (TEKKİM, UN 1773) kimyasalının saf suda çözündürülmesiyle elde edilmiştir.

3.5. Geri Kazanım Deneyleri

Geri kazanım deneyleri hem sentetik hem de gerçek liç solüsyonları ile yürütülmüştür. Geri kazanım deneylerinde farklı torefiye malzemelerin Fe geri kazanımına olan etkileri incelenmiştir.

3.5.1. Gerçek liç solüsyonun torefiye adsorbentlerle geri kazanım deneyleri

Üretilen liç solüsyonundan, torefiye adsorbentlerle Fe elementinin geri kazanım deneyleri iki aşamada yürütülmüştür.

Birinci aşamada, orijinal liç solüsyonu pH'sında (pH: 0,60), 120 dk deney süresinde adsorbent dozunun Fe geri kazanımına etkisini belirlemek amacıyla farklı torefiye adsorbent konsantrasyonlarında (0,5-1-2-3-5 g/L) çalışılmıştır. Geri kazanım deneylerinde TÇA, TCE ve TNÇ adsorbentleri ile çalışılmıştır. Deneyler, çalkalamalı orbital inkübatörde 150 rpm karıştırma hızında, 20 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. 120 dk deney süresi sonunda orbital inkübatörden alınan numuneler 6000 rpm'de 5 dk santrifüj edilerek, sıvı fazda ICP-OES cihazında Fe analizleri yapılmıştır. İkinci aşamada, orijinal liç solüsyonu pH'sında, 20 °C sıcaklıkta, TÇA, TCE ve TNÇ adsorbentleri ile temas süresinin Fe geri kazanımına etkisini belirlemek için farklı deney sürelerinde (5-10-30-60-120-240-360 dk) (Shen vd., 2021) geri kazanım deneyleri yürütülmüştür. Belirtilen deney süreleri sonunda orbital inkübatörden alınan numuneler 6000 rpm'de 5 dk santrifüj edilerek, sıvı fazda ICP-OES cihazında Fe analizleri yapılmıştır.

3.5.2. Sentetik Fe solüsyonunun torefiye adsorbentlerle geri kazanım deneyleri

250 mg/L Fe konsantrasyonu içerecek şekilde hazırlanan sentetik liç solüsyonu, 50 mL'lik falkon tüplere alınarak 2 g/L konsantrasyonunda torefiye edilen adsorbentler (TÇA, TCE ve TNÇ) eklenmiştir. Çalkalamalı orbital inkübatörde 150 rpm karıştırma hızında, 20 °C sıcaklıkta karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. 5, 10, 30, 60 ve 120 dk deney süreleri sonunda orbital inkübatörden alınan numuneler 6000 rpm'de 5 dk santrifüj edilerek, sıvı fazda ICP-OES cihazında Fe analizleri yapılmıştır.

3.6. Analitik Metodlar

Ham cüruf numunesindeki elementlerin konsantrasyonları ve deneysel çalışmalar sonrasında sıvı fazdaki Fe analizleri SDÜ Mühendislik Fakültesi Jeotermal Enerji, Yeraltısuyu ve Mineral Kaynakları Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan ICP-OES cihazı (Perkin Elmer, Optima 2100 DV) ile ölçülmüştür. Ham cüruf numunesinin, ham biyokütlelerin, torefikasyon sonrası numunelerin, asidik liç çalışması sonrası ve geri kazanım deneyleri sonrası katı numunelerin karakterizasyonunu tespit etmek ve atomik elementleri tanımlayıp kantifiye etmek amacıyla SEM-EDS analizleri, SEM-EDS (enerji dispersif x-ışınli spektrometre) (Philips CM 10) cihazı ile yapılmıştır. SEM-EDS analizinde işletim durumları: 15.0 kV ve büyütme 350-5000'dir. SEM-EDS analizleri Süleyman Demirel Üniversitesi Yaşam Boyu Eğitim Merkezi (YETEM) laboratuvarlarında yapılmıştır. 270 °C'de torefiye edilen çam numunesinin BET yüzey alanı ölçüm analizi (Micromeritics Gemini VII 2390t) cihazı ile Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) laboratuvarlarında yapılmıştır. Ham biyokütlelerin (HNÇ, HNK, HÇA ve HCE) ve 270 °C'de torefiye edilen biyokütlelerin (TNÇ, TNK, TÇA ve TCE) elementel analizi Leco TruSpec Micro cihazı ile Antalya Büyükşehir Belediyesi Hava Kirliliği Laboratuvarı ve Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda (MERLAB) yapılmıştır.

Deneylerde kullanılan kimyasallar, HNO₃ (Merck), demir (III) klorür (anhidrus) (TEKKİM, UN 1773), analitik saflıkta temin edilmiştir. Deneylerde distile deiyonize saf su (Nüve, ND 12) kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Karakterizasyon Sonuçları

Demir-çelik cürufunun pH değeri 1/5 katı/sıvı oranında 10,41 olarak, 1/20 katı/sıvı oranında ise 9,55 olarak belirlenmiştir. Çelik cürufları, yüksek kalsiyum içerikleri sebebiyle genellikle orta derecede alkali özelliktedir, pH değeri 8-10 arasındadır (Uysal ve Bahar, 2018; FHWA, 2022) ve sucul mineral karbonizasyon adımıyla karbondioksit ayırma ve kullanımı için potansiyel bir besleme stoğu olarak görülmektedir (Ragipani vd., 2020). Çelik cürufunun sızıntı suyunun pH değerinin 11 civarında olabildiği ve cürufu ile temas sonucunda alüminyum ve galvaniz borulara korozyon etki yapabileceği bilinmektedir (Uysal ve Bahar, 2018; FHWA, 2022).

Çizelge 4.1’de temin edilen cürufun element içerikleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Çelik cürufu element içerikleri

Elementler	Konsantrasyon (mg/kg kuru madde)	Elementler	Konsantrasyon (mg/kg kuru madde)
Ca	109730	Mn	37390
Mg	11347	Ti	1869
Fe	131300	P	1024
Si	93900	Zn	569,4
Al	8220	Cr	4823

Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere, demir-çelik atığı olan elektrik ark ocağı cürufu, 109730 mg/kg kalsiyum, 131300 mg/kg demir, 93900 mg/kg silisyum ve 37390 mg/kg mangan içermektedir. Diğer elementler ise Fe, Ca, Si, ve Mn göre düşük konsantrasyonda olup magnezyum 11347 mg/kg, alüminyum 8220 mg/kg, krom 4823 mg/kg, titanyum 1869 mg/kg, fosfor 1024 mg/kg ve çinko 569,4 mg/kg olarak cüruf içeriğinde bulunmaktadır. Das vd. (2007)’nin yapmış olduğu çalışmada, demir-çelik endüstrisi atığı olan cürufunun % 30–35 silisyum dioksit, % 28–35 kalsiyum oksit, % 1–6 magnezyum oksit ve % 18–25,8 Al_2O_3/Fe_2O_3 gibi inorganik bileşenler içerdiğini tespit etmişlerdir. Yapılan çalışmalar ve bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar

doğrultusunda, demir-çelik atığı olan cürufta başlıca demir, silisyum, kalsiyum, magnezyum, mangan elementlerini içerdiğini göstermektedir.

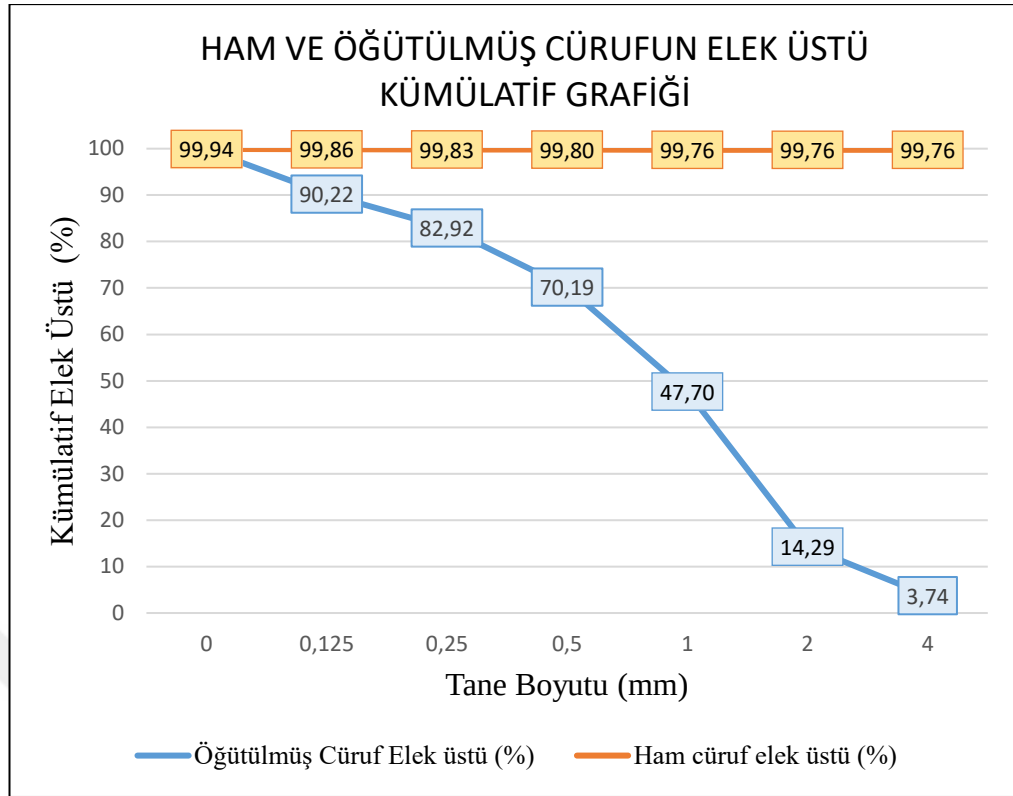
Cüruf numunesine deneysel aşamalara geçilmeden önce ön işlemler yapılmıştır. Bu amaçla, ham ve öğütülen cüruf numunesine öğütme işlemi öncesi ve sonrası elek analizi uygulanmıştır. Elek analizi sonuçları Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Cüruf numunesinin elek analizi sonucu

Tane boyutu (µm)	Ham cüruf elek üstü (%)	Ham cüruf kümülatif (%)	Öğütülmüş cüruf elek üstü (%)	Öğütülmüş cüruf kümülatif (%)
>4 mm	99,76	99,76	3,74	3,74
4-2 mm	0,00	99,76	10,55	14,29
2-1 mm	0,01	99,76	33,41	47,70
1-0,5 mm	0,04	99,80	22,49	70,19
0,5-0,25 mm	0,02	99,83	12,73	82,92
0,25-0,125 mm	0,03	99,86	7,30	90,22
<0,125 mm	0,08	99,94	9,60	99,82

Çizelge 4.2’de görüldüğü üzere ham cürufun hemen hemen tüm miktarının >4 mm elek üstünde kaldığı, öğütülmüş cürufun ise % 3,74 oranında >4 mm elek üstünde kaldığı görülmektedir. Öğütülmüş numunenin yaklaşık % 70’i 0,25 mm-2 mm aralığındadır.

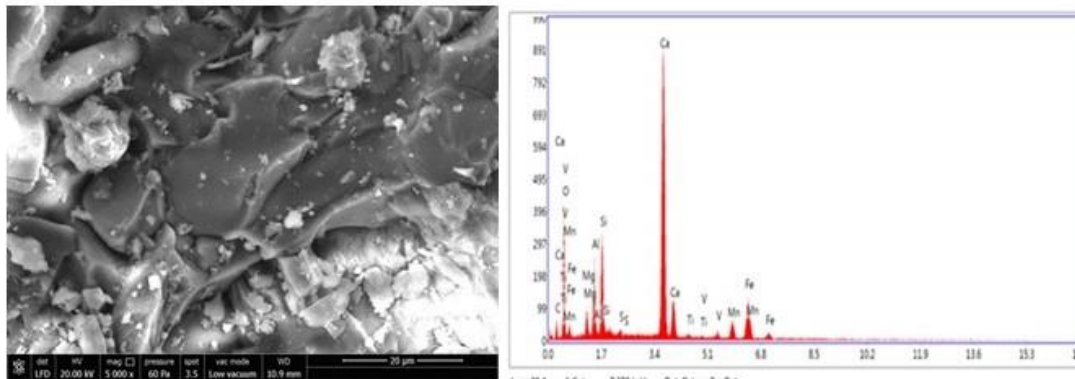
Şekil 4.1’de ham cürufun ve öğütülmüş cürufun kümülatif elek üstü sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.1. Ham ve öğütülmüş cürufun elek üstü kümülatif grafiği

Şekil 4.1’de görüldüğü üzere ham cürufun hemen hemen hepsinin >4 mm elek üstünde kaldığı, öğütülmüş cürufun ise her boyut dağılımında yer aldığı görülmektedir. Bu sonuçlar, cüruf numunesinden geri kazanım çalışmaları yapılacağına, öğütme, kırma, eleme gibi ön işlemlerin yapılması gerektiğini göstermektedir. Ham cüruf numuneleri, >4 mm boyutunda kayaç formundadır.

Şekil 4.2’de öğütülmüş ham cürufa (<500 μ m) ait SEM-EDS görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.2. Cüruf numunesinin SEM-EDS görüntüsü

Şekil 4.2’de SEM görüntüsünde görülen açık renkli alanlar çoğunlukla Fe, Mn, Mg ve Al elementlerini içerirken, gölgeli alanlar çoğunlukla Ca ve Si içermektedir (Lim vd., 2016). SEM görüntüsünde gölgeli alanların daha yoğunlukta olması, bu tez çalışmasında kullanılan cüruf numunesinin Ca ve Si içeriğinin, Fe, Mn, Mg ve Al elementlerine göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. EDS piklerinde de Ca içeriğinin daha yüksek olduğu görülmektedir. EDS sonuçları incelendiğinde, % 30,98 Ca, % 5,45 Si, % 10,73 Fe, % 3,89 Mn, % 1,88 Mg, % 4,74 Al içerdiği belirlenmiştir (Çizelge verilmemiştir). Köşeli, hegzagonal şekilli yapılar demir oksit varlığını göstermektedir (Pettinato vd., 2015).

4.2. Torefikasyon Sonuçları

Farklı biyokütlelere uygulanan torefikasyon işlemleri sonrasında malzemeler farklı alanlarda kullanılabilir. Torefikasyon işlemi sonrasında malzemelerin yoğunluk, kalorifik değeri, nem içeriği, öğütülebilirlik ve karbon içeriği gibi özellikleri kullanım alanına göre araştırılıp, değerlendirilebilir. Torefiye biyokütlelerin fizikokimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla, sıcaklık ve torefiye süresi gibi termal proses koşulları araştırılabilir veya torefiye edilmesi istenen farklı özelliklerde biyokütleler dikkate alınabilir (McCaffrey vd., 2021). Bu amaçla bu tez çalışmasında, 4 farklı biyokütlenin farklı çalışma sıcaklıklarında torefikasyonu değerlendirilmiştir. Daha sonra seçilen çam iğnesi, yeşil ceviz kabuğu ve nar çekirdeği biyokütlelerin torefikasyonunda farklı torefiye sürelerinin etkisi değerlendirilmiştir.

Çalışılan tüm HNÇ, HNK, HÇA ve HCE biyokütleleri ile yapılan torefikasyon deneylerinde nem içerikleri % 3-10 aralığında değişmekte olup, oldukça düşük nem içeriklerine sahiptir. Tez çalışmasında kullanılan HNÇ, HNK, HÇA ve HCE biyokütlelerin tümü, ağaç ve orman atığı, tarım atıklarından oluşan odunsu biyokütlelerdir (Yang vd., 2016; Leng vd., 2021). Odunsu biyokütlelerin düşük nem içeriği, yüksek yoğunluk ve yüksek kalorifik değerlerine sahip oldukları bilinmektedir (Danish ve Ahmad, 2018). Biyokütlelerin düşük nem içeriklerine sahip olması, biyokarbon üretimi için daha az enerji ve daha az süre gerektirmesi sebebiyle avantaj oluşturmaktadır (Amalina vd., 2022). Tarım atıkları ve lignoselülozik malzemelerin karbon içerikleri, antrasit, kömür ve turba gibi malzemelere oranlara daha düşüktür.

Bu sebeple, bu biyokütlelerin aktif karbona göre daha düşük verime sahip olması beklenmektedir. Bununla birlikte, düşük maliyet, düşük verimden daha fazla önem arz etmektedir (Malik vd., 2006; Yahya vd., 2015).

4.2.1. Farklı çalışma sıcaklıklarında torefikasyon sonuçları

Torefikasyon özellikleri, biyokütle bileşenleri ve türü, torefikasyon sıcaklığı ve torefikasyon süresi gibi etkenlere bağlı olarak değişmektedir (Niu vd., 2019). Bu tez çalışmasında bu amaçla farklı biyokütlelerin, farklı sıcaklıklarda torefikasyonu sonucu biyosorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Tüm biyokütleler için, torefikasyon işlemi 60 dakika çalışma süresinde ve 250 °C, 260 °C, 270 °C, 280 °C ve 290 °C olmak üzere beş farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir (Gan vd., 2018). Ham biyokütlelere ait yaklaşık analizler de yapılarak, torefikasyon işleminin biyokütlelerin yapısal içeriğine etkisi olup olmadığı değerlendirilmiştir.

Çizelgelerde ham biyokütlelerin yaklaşık analizleri ve farklı torefikasyon sıcaklıkları sonrasında torefiye biyokütlelerin yaklaşık analizleri birlikte verilmiştir. Ham çam iğnesinin ve farklı sıcaklıklardaki torefikasyon işlemi sonrasındaki çam iğnesi biyokütlelerinin yaklaşık analiz sonuçları Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Çam iğnesi biyokütlesinin ham ve farklı çalışma sıcaklıklarındaki yaklaşık analizi sonuçları

Çam iğnesi				
	Nem (%)	Uçucu madde (%)	Kül (%)	Sabit karbon (%)
Ham	7,77	77,73	11,32	3,17
	7,70	77,44	11,43	3,43
	7,99	78,09	10,76	3,16
Ortalama	7,82±0,15	77,75±0,32	11,17±0,36	3,26±0,15
250 °C	1,36	72,30	17,73	8,62
	1,14	71,57	19,00	8,29
	0,85	72,68	18,88	7,58
Ortalama	1,12±0,25	72,18±0,56	18,54±0,70	8,16±0,53
260 °C	1,59	69,97	21,57	6,86
	2,88	76,31	12,81	8,00
	2,69	75,46	12,19	9,66
Ortalama	2,38±0,69	73,91±3,44	15,53±5,25	8,17±1,41

Çizelge 4.3. Çam iğnesi biyokütlesinin ham ve farklı çalışma sıcaklıklarındaki yaklaşık analizi sonuçları (Devamı)

Çam iğnesi				
	Nem (%)	Uçucu madde (%)	Kül (%)	Sabit karbon (%)
270 °C	1,29	71,87	19,60	7,24
	2,63	73,54	16,23	7,59
	2,72	73,27	16,87	7,13
Ortalama	2,22±0,80	72,90±0,90	17,57±1,79	7,32±0,24
280 °C	1,14	78,14	12,92	7,80
	1,24	74,81	16,67	7,29
	2,16	74,26	15,74	7,84
Ortalama	1,51±0,56	75,74±2,10	15,11±1,95	7,64±1,31
290 °C	2,13	74,11	14,41	9,34
	2,32	72,99	14,81	9,88
	2,12	75,86	11,70	10,32
Ortalama	2,19±0,11	74,32±1,45	13,64±1,70	9,58±0,49

Ham çam iğnesinin nem içeriği % 7,82, UM içeriği % 77,75 kül içeriği % 11,17 ve sabit karbon içeriği % 3,26 olarak bulunmuştur. Elde edilen veriler literatür ile uyumludur. Dhaundiyal vd., (2021) iki farklı cins; *Pinus Nigra* ve *Pinus Roxburghii*, çam iğnesi ile yaptıkları çalışmada yaş haldeki iki farklı biyokütlenin yapılarının farklı olduğu sonucuna ulaşmışlardır. *Pinus Nigra* cinsi çam iğnesinin % 7,620 nem, % 89,92 UM, % 2,926 kül ve % 7,154 sabit karbon içeriğine, *Pinus Roxburghii* cinsi çam iğnesinin ise % 3,610 nem, % 81,4 UM, % 2,30 kül ve % 16,2 sabit karbon içeriğine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Aynı koşullarda yürütülen deneylerde iki farklı çam iğnesinin yapısal farklılığının nedeninin deniz seviyelerine olan kot farklarından kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir. Literatürde çam iğnesi ile ilgili yapılan başka bir çalışmada, deniz çamı biyokütlesinin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri, ağaç bileşenlerinin gövde, tepe, dal ve iğnelerinde yaklaşık, nihai ve kül analizlerini dikkate alarak değerlendirilerek, çam iğnelerine kuru biyokütle bazında yapılan yaklaşık analiz sonuçlarında % 1,97 kül, % 79,4 UM ve % 18,7 sabit karbon içeriği belirlenmiştir (Santos Viana vd., 2018). Biyokütle bileşenlerinin ve küllerinin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin hammaddenin termokimyasal dönüşümünde belirleyici olduğunu, biyokütlenin, bitkinin büyüme süreçleri ve yetiştirme koşulları ile ilgili olarak, nem, yapısal ve inorganik bileşenler ile ilgili oldukça değişken kimyasal bileşim ve özellikler göstereceğini belirtmişlerdir. Bu bağlamda değerlendirildiğinde çam ağaçlarının yetiştiği bölgesel iklim, rakım vb., faktörler çam iğnelerinin kimyasal içeriklerini etkileyebilmektedir. Literatürde yapılan diğer benzer

biyokütle çalışmalarında ise, ham çam kozalağı numunesinin % 7,1 nem, % 71,8 UM, % 1,9 kül ve % 19,2 oranında sabit karbon; ham çam talaşının ise % 5,3 nem, % 80,1 UM, % 0,5 kül ve % 14,1 oranında sabit karbon içerdiği belirtilmektedir. UM içeriklerinin özellikle çam talaşı numunesinde yüksek çıktığı belirtilmiştir (Duranay ve Yılgin, 2018).

Bu tez çalışmasında, özellikle torefiye edilen biyokütlelerin karbon içerikleri ve geri kazanıma olan etkileri üzerinde durulmuş olmasına rağmen, literatür çalışmaları UM konsantrasyonunun arttıkça üst ısı değerinin arttığını, biyokütlenin kısa analiz verilerinden üst ısı değerinin tahmin edilmesi durumunda UM oranının tek başına yeterli olabileceğini belirtmektedir (Duranay ve Yılgin, 2018). Kızıl meşe kullanılarak 220-280 °C aralığındaki sıcaklıklarda yapılan torefikasyon çalışmalarında, sabit karbon içeriğinin % 19-25, uçucu madde içeriğinin %70-80 aralığında değiştiği belirtilmiştir (Batur, 2017). Çizelge 4.3’de araştırılan torefikasyon sıcaklıklarında çam iğnesi numunesinin nem içeriğinin % 1,12-% 2,38 aralığında, UM içeriğinin % 72,18-% 75,74 aralığında, kül içeriğinin % 13,64-% 18,54, sabit karbon içeriğinin % 7,32-% 9,58 aralığında değiştiği görülmektedir. Artan torefikasyon sıcaklığı ile çam iğnesi numunesinin nem içeriğinde düzenli bir düşüş eğilimi, sabit karbon içeriğinde düzenli bir artış eğilimi görülememiştir. Bunun sebebi olarak, çalışılan torefikasyon sıcaklıkları arasında 10 °C’lik derece artışı ile çalışılması sebebiyle, artışların net bir şekilde gözlenememesi düşünülebilir. Bununla birlikte 290 °C torefikasyon sıcaklığında sabit karbon değeri en yüksek (% 9,58) olarak elde edilmiştir. Ham ve torefiye çam iğnesi biyokütlelerin yaklaşık analiz sonuçları karşılaştırıldığında nem içeriğinin % 7,82’den 250 °C’de torefikasyon sonrası % 1,12’ye, UM içeriğinin ise % 77,75’den % 72,18’e düştüğü görülmektedir. Çalışılan diğer sıcaklıklarda elde edilen torefiye çam iğnelerinin UM içeriğinin ise genel olarak daha yüksek bir eğilimde olduğu ancak ham biyokütleye oranla azaldığı görülmektedir. Kül içeriğinin, ham çam iğnesi biyokütlesine oranla çalışılan tüm sıcaklıklardaki torefiye biyokütlelerde yüzdesel olarak artmış olduğu görülmektedir. Sabit karbon değerlerinin ise % 3,26’dan 290 °C’de torefikasyon sonrası % 9,58’e çıkarak tüm torefikasyon sıcaklıklarında en yüksek değere ulaştığı görülmektedir. Çizelge 4.3’deki sonuçlar literatür çalışmaları ile karşılaştırıldığında, benzer sonuçlar elde edildiği, ancak sabit karbon içeriğinin literatür çalışmalarından daha düşük olduğu görülmektedir.

Mohan (2015), yakıt olarak çam iğnelerinin kalorifik değerler, termal bozunma davranışını (Termo-Gravimetrik Analiz kullanılarak) incelemiştir. Gerçekçi ısı ve kütle transferi modları altında, torefiye ve ham çam iğnelerinin bu özellikleri hakkında çalışmıştır. Kütle verimlerinin sıcaklık ve sürenin artışıyla azaldığını, sıcaklığın süreden daha etkili olduğunu belirtmiştir. Sıcaklığın 230 °C ile 290 °C aralığında artışı ile daha yüksek sıcaklıklarda hemiseluloz daha hızlı ayrılmıştır. 230 °C’de hemiselulozun buharlaşma hızının düşük, 270 °C’de ilk 30 dk da hemiselulozun buharlaşma hızının çok yüksek olduğunu, ileri sıcaklık artışlarında ise buharlaşma hızının yavaşlamaya başladığını belirtmiştir. Çam iğnelerinin ilk nem içeriğinin kuru ağırlık bazında % 25 iken, kül içeriğini % 11,73, sabit karbon içeriğini ise % 20,68 olarak tespit etmişlerdir. Çam iğnesini 230 °C (% 13,3 kül, % 23,8 SK), 250 °C (% 14,4 kül; % 26,3 SK), 270 °C (% 15,3 kül, % 25,6 SK) ve 290 °C (% 17,7 kül, % 31,2 SK) sıcaklıklarda 45 dk torefiye etmiş ve sıcaklık artışı ile sabit karbon ve kül içeriğinin arttığı sonucuna ulaşmıştır. Bu çalışmada elde edilen kül içeriklerinin Çizelge 4.3 ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Ham yeşil ceviz kabuğu ve farklı sıcaklıklardaki torefikasyon işlemi sonrasındaki yeşil ceviz kabuğu numunelerinin yaklaşık analiz sonuçları Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Yeşil ceviz kabuğu biyokütlesinin ham ve farklı çalışma sıcaklıklarındaki yaklaşık analizi sonuçları

Yeşil Ceviz Kabuğu				
	Nem (%)	Uçucu madde (%)	Kül (%)	Sabit karbon (%)
Ham	9,06	66,79	22,59	1,56
	9,00	60,67	26,65	3,67
	9,87	59,91	25,88	4,34
Ortalama	9,31±0,72	62,46±3,77	25,04±2,16	3,19±1,45
250 °C	3,18	65,20	26,68	4,94
	3,36	63,85	27,18	5,61
	1,86	57,20	36,41	4,53
Ortalama	2,80±1,27	62,08±4,28	30,09±5,48	5,03±0,55
260 °C	0,43	55,86	34,63	9,08
	0,60	54,80	35,63	8,96
	0,79	55,37	35,59	8,25
Ortalama	0,61±0,18	55,34±0,53	35,28±0,57	8,76±0,45

Çizelge 4.4. Yeşil ceviz kabuğu biyokütlesinin ham ve farklı çalışma sıcaklıklarındaki yaklaşık analizi sonuçları (Devamı)

Yeşil Ceviz Kabuğu				
	Nem (%)	Uçucu madde (%)	Kül (%)	Sabit karbon (%)
270 °C	0,69	58,31	31,62	9,37
	0,87	57,62	33,63	7,87
	1,19	58,12	32,27	8,42
Ortalama	0,92±0,48	58,02±0,36	32,51±1,02	8,55±0,76
280 °C	0,50	58,53	36,05	4,92
	0,80	56,98	38,74	3,48
	0,84	56,98	38,21	3,96
Ortalama	0,72±0,49	57,50±0,89	37,66±1,43	4,12±0,73
290 °C	1,02	56,86	35,18	6,94
	1,20	55,90	36,56	6,34
	1,23	54,98	37,32	6,46
Ortalama	1,15±0,70	55,91±0,94	36,36±1,09	6,58±0,32

Ham yeşil ceviz kabuğunun yaş ağırlıkça nem içeriği % 78,32'dir (çizelgede verilmemiştir). Ham yeşil ceviz kabuğu % 9,31 nem, % 62,46 UM, % 25,04 kül ve % 3,19 sabit karbon içermektedir (Çizelge 4.4). Literatürde yeşil ceviz kabuğu ile yapılmış torefikasyon çalışmasına rastlanamamıştır. Ancak ceviz kabuğu ile yapılan çalışmalardan elde edilen nem içerikleri (Ghasemi vd., 2015; McCaffrey vd., 2021; Noszczyk vd., 2021) ile karşılaştırıldığında ham yeşil ceviz kabuğunun daha yüksek nem içeriğine sahip olduğu söylenebilir.

Ghasemi vd., (2015) ham ceviz kabuğunun yaklaşık analizinde nem içeriğini % 2,2, kül içeriğini % 2,6 bulmuşlardır. Bu tez çalışmasında, ham yeşil ceviz kabuğu kül içeriğinin de (% 25,04) literatürde ceviz kabuğu ile yapılmış çalışmaların yaklaşık analiz sonuçlarından daha yüksek olduğu görülmektedir. Ham yeşil ceviz kabuğunun sabit karbon değeri (% 3,19) ise yapılan çalışmalara kıyasla daha düşüktür. Yapılan bir çalışmada ham ceviz kabuğunun sabit karbon değeri % 13,14, UM içeriği % 81,42 ve kül içeriği % 1,10 olarak bulunmuştur (Noszczyk vd., 2021). Başka bir çalışmada, nem içeriği % 3,42, kül içeriği % 0,53, uçucu madde içeriği % 78,44, sabit karbon içeriği % 17,61 olarak bulunmuştur (Yang ve Qui, 2010). Benzer şekilde, Uzun ve Yaman (2017) yapmış oldukları çalışmada ham ceviz kabuğunun nem içeriğini % 8,06, kül içeriğini % 0,33, uçucu madde içeriğini % 76,38, sabit karbon içeriğini % 15,21 olarak tespit etmişlerdir.

Çizelge 4.4’de araştırılan farklı torefikasyon sıcaklıklarında yeşil ceviz kabuğu numunesinin nem içeriğinin % 0,61-% 2,80 aralığında, UM içeriğinin % 55,34-% 62,08 aralığında, kül içeriğinin % 30,09-% 37,66, sabit karbon içeriğinin % 4,12-% 8,76 aralığında değiştiği görülmektedir. Torefiye biyokütleler ile ham yeşil ceviz kabuğunun yaklaşık analiz sonuçları karşılaştırıldığında, nem içeriğinin % 9,31’den 260 °C’de torefikasyon sonrası % 0,61’e, UM içeriğinin ise % 62,46’dan % 55,34’e düştüğü görülmektedir. Çalışılan diğer sıcaklıklarda elde edilen torefiye yeşil ceviz kabukları UM içeriğinin ise ham biyokütleye oranla azaldığı ancak farklı sıcaklıklarda artış ya da azalma olarak genel bir eğilimde olmadığı görülmektedir. Kül içeriğinin ise çalışılan tüm sıcaklıklardaki torefiye biyokütlelerde yüzdesel olarak artmış olduğu görülmektedir. Sabit karbon değerlerinin ise % 3,19’dan 260 °C’de torefikasyon sonrası % 8,76’a çıktığı, 260 °C’de tüm torefikasyon sıcaklıklarında en yüksek değere ulaştığı görülmektedir. Düzenli bir azalma eğiliminde olmasa da, ilk torefikasyon sıcaklığına kıyasla sonraki ham biyokütleye oranla tüm sıcaklıklarda nem ve UM içeriklerinin azaldığı, kül içeriğinin ise arttığı görülmektedir. Bu sonuçlar, sıcaklık artışının nem içeriğini azalttığı, UM salınımını artırdığı ve buna bağlı olarak UM içeriğinin azaldığı şeklinde yorumlanabilir. Katı madde içeriğinde oranların değişmesinin ise kül miktarının artışına neden olduğu düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar literatürle de benzerlik göstermektedir.

Dyjakon vd., (2019) torefikasyon sıcaklığı arttıkça UM içeriğinin azaldığını, yüksek sıcaklıklarda uçucu madde salınımlarının arttığını, bu nedenle katı madde konsantrasyonunun değişiminden dolayı yakıt içerisindeki kül miktarının arttığını belirtmiştir. 200 °C-300 °C aralığında torefiye edilen ceviz kabuğunun UM içeriğinin % 81,4 den % 45 seviyelerine düştüğünü, kül içeriğinin ise % 0,86’dan % 2,15’e yükseldiğini belirtmiştir.

Ham biyokütleye uygulanan torefikasyon işlemi termal bir iyileştirme sağlayarak nem içeriğinin azalmasını karbon oranının artmasını sağlamıştır. En yüksek sabit karbon değeri 260 °C sıcaklıkta % 8,76 bulunmuştur. Literatürle kıyaslandığında sabit karbon değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Dyjakon ve Noszczyk (2020), 200-300 °C torefikasyon sıcaklığı aralığında yapılan yaklaşık analiz sonuçlarında, at kestanesi,

meşe palamudu ve ladin kozalakları için sabit karbon içeriğinin sırasıyla % 18,1-% 44,7, % 14,9-% 35,5 ve % 28,1-% 42,5 aralığında değiştiğini belirtmişlerdir.

Ham nar kabuğu ve farklı sıcaklıklardaki torefikasyon işlemi sonrasındaki nar kabuğu numunelerinin yaklaşık analiz sonuçları Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Nar kabuğu biyokütlesinin ham ve farklı çalışma sıcaklıklarındaki yaklaşık analizi sonuçları

Nar Kabuğu				
	Nem (%)	Uçucu madde (%)	Kül (%)	Sabit karbon (%)
Ham	8,97	66,92	18,71	5,41
	8,92	66,97	16,80	7,32
	7,43	68,99	17,81	5,76
Ortalama	8,44±0,48	67,63±1,18	17,77±0,96	6,16±1,02
250 °C	1,63	58,77	22,65	16,94
	1,85	57,43	36,31	4,41
	1,78	58,42	34,69	5,11
Ortalama	1,75±0,46	58,21±0,69	31,22±7,46	8,82±7,04
260 °C	1,11	57,10	26,68	15,11
	1,30	55,36	25,37	17,96
	1,59	55,50	29,58	13,33
Ortalama	1,34±0,66	55,99±0,97	27,21±2,15	15,47±2,34
270 °C	0,84	75,65	14,47	9,04
	1,25	66,93	20,83	10,98
	1,35	72,56	16,97	9,12
Ortalama	1,15±0,49	71,71±4,42	17,43±3,20	9,71±1,10
280 °C	0,96	62,85	30,65	5,53
	1,68	67,45	25,97	4,90
	1,78	60,75	31,99	5,48
Ortalama	1,47±0,47	63,69±3,43	29,54±3,16	5,30±0,35
290 °C	1,87	64,89	24,10	9,14
	2,04	63,70	25,30	8,96
	2,62	60,31	29,19	7,88
Ortalama	2,18±0,59	62,96±2,38	26,20±2,66	8,66±0,68

Ham nar kabuğunun yaş ağırlıkça nem içeriği % 61,42’dir (çizelgede verilmemiştir). Sharma vd. (2018) çalışmalarında yaş ağırlıkça nar kabuğunun % 69,7 nem, % 5,6 kül içerdiğini belirtmişlerdir. Ham nar kabuğunun kuru ağırlıkça nem içeriği % 8,44, UM içeriği % 67,63, kül içeriği % 17,77 ve sabit karbon içeriği % 6,16 olarak bulunmuştur. Elde edilen veriler literatür ile uyumludur. Rowayshed vd. (2013), nar kabuğunun yaklaşık analizinde kuru ağırlıkça nem içeriğini % 13,70, kül içeriğini % 3,30 bulmuştur. Literatür verileri ile kıyasla nar kabuğunun sabit karbon değeri daha düşük

bulunmuştur. Siddiqui vd. (2019)'nin yapmış olduğu çalışmada, ham nar kabuğu biyokütlesinin sabit karbon içeriği % 25,37 olarak bulunmuştur.

Farklı torefikasyon sıcaklıklarında nar kabuğu numunesinin nem içeriğinin % 1,15-% 2,18 aralığında, UM içeriğinin % 55,99-% 62,96 aralığında, kül içeriğinin % 17,43-% 31,22 ve sabit karbon içeriğinin % 5,30-% 15,47 aralığında değiştiği görülmektedir. Yaklaşık analiz sonuçlarından elde edilen verilerde sıcaklığa bağlı olarak artış ya da azalışla ilgili bir eğilim yoktur. Literatürde nar kabuğunun torefikasyonu ile ilgili bir çalışmaya rastlanamamıştır.

Torefikasyon sonrasında nem içeriğinin oldukça azaldığı Çizelge 4.5 'de görülmektedir. Ham ve torefiye biyokütlelerin yaklaşık analiz sonuçları karşılaştırıldığında nem içeriğinin % 8,44'den 270 °C'de torefikasyon sonrası % 1,15'e düştüğü görülmektedir. % 67,63 olan UM içeriği ise çalışılan sıcaklıklarda büyük oranda azalma eğilimi göstermiştir. Kül içeriği, ham nar kabuğu biyokütlesine oranla artmıştır. Sabit karbon değerlerinin ise % 6,16'dan 260 °C'de torefikasyon sonrası % 15,47 çıkarak, 260 °C'de en yüksek değere ulaştığı görülmektedir.

Ham nar çekirdeği ve farklı sıcaklıklardaki torefikasyon işlemi sonrasındaki nar çekirdeği numunelerinin yaklaşık analiz sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Nar çekirdeği biyokütlesinin farklı çalışma sıcaklıklarındaki yaklaşık analizi sonuçları

Nar Çekirdeği				
	Nem (%)	Uçucu madde (%)	Kül (%)	Sabit karbon (%)
Ham	3,79	81,31	13,15	1,75
	3,83	81,74	12,82	1,60
	3,74	81,10	12,25	2,91
Ortalama	3,79±0,60	81,38±0,33	12,74±0,45	2,09±0,71
250 °C	0,27	80,50	14,40	4,83
	0,43	79,89	15,20	4,48
	0,06	80,83	14,78	4,33
Ortalama	0,25±0,14	80,41±0,48	14,79±0,40	4,55±0,26
260 °C	0,52	80,09	14,04	5,35
	0,64	79,34	14,99	5,03
	0,82	79,29	15,39	4,51
Ortalama	0,66±0,18	79,57±0,45	14,81±0,69	4,96±0,43

Çizelge 4.6. Nar çekirdeği biyokütlesinin farklı çalışma sıcaklıklarındaki yaklaşık analizi sonuçları (Devamı)

Nar Çekirdeği				
	Nem (%)	Uçucu madde (%)	Kül (%)	Sabit karbon (%)
270 °C	0,17	80,16	13,79	5,88
	0,32	79,70	13,96	6,02
	0,22	80,03	15,42	4,33
Ortalama	0,24±0,25	79,96±0,24	14,39±0,89	5,41±0,94
280 °C	0,68	75,36	18,38	5,57
	0,81	75,19	18,44	5,55
	0,92	74,62	19,35	5,10
Ortalama	0,81±0,19	75,06±0,38	18,73±0,57	5,41±0,27
290 °C	1,14	74,48	18,76	5,62
	1,34	73,28	21,10	4,28
	1,46	73,44	20,29	4,80
Ortalama	1,31±0,12	73,74±0,65	20,05±1,19	4,90±0,67

Ham nar çekirdeğinin yaş ağırlıkça nem içeriği % 66,45'dir (çizelgede verilmemiştir). Ham nar çekirdeğinin kuru ağırlıkça nem içeriği % 3,79, UM içeriği % 81,38, kül içeriği % 12,74 ve sabit karbon içeriği % 2,09 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.6). Kuru ağırlık bazında nem içeriği yaş ağırlığa oranla % 94,3 azalmıştır. Elde edilen veriler literatür ile uyumludur. Sharma vd. (2018) çalışmalarında yaş ağırlıkça nar kabuğunun % 20,8 nem, % 5,3 kül içerdiğini belirtmişlerdir. Rowayshed vd. (2013), nar çekirdeğinin yaklaşık analizinde kuru ağırlıkça nem içeriğini % 5,82, kül içeriğini % 1,49 olarak bulmuşlardır. Literatür de yapılan başka bir çalışmada ham nar çekirdeğinin nem içeriği % 5,38, UM içeriği % 78,71, kül içeriği % 1,83, sabit karbon içeriği % 14,08 bulunmuştur (Uçar ve Karagöz, 2009).

Çizelge 4.6'da araştırılan torefikasyon sıcaklıklarında nar çekirdeğinin % 0,24-1,31 aralığında nem, % 73,74-80,41 aralığında UM, % 14,39-20,05 kül ve % 4,55-5,41 sabit karbon içerdiği görülmektedir. Ham nar çekirdeği biyokütlesinin nem içeriği çalışılan diğer biyokütlelere kıyasla daha düşük, UM içeriği ise daha yüksektir. Nar çekirdeği, nar kabuğundan ve meyvesinden çok daha yüksek yağ ve protein içerir (Sharma vd., 2018).

Nar çekirdeğinin yaklaşık analiz sonuçlarından elde edilen yüksek UM içeriğinin yapısında bulunan uçucu yağ asitlerinden kaynakladığı düşünülmektedir. Çalışılan torefikasyon sıcaklıklarında UM içeriği ham biyokütleyle oranla azalmıştır.

Biyokütlelerdeki yüksek uçucu madde içeriği, malzemelerin daha gözenekli yapıda olması bakımından önemlidir (Lua vd., 2006; Yahya vd., 2015). Biyokütle içeriğindeki UM miktarının azalmasına bağlı olarak değişen kütsel bileşimin bir sonucu olarak kül miktarları artan sıcaklıklarla nispeten artmıştır. Literatürde benzer şekilde meyve posaları ve çekirdekleri ile yapılan bir çalışmada 200 °C-300 °C aralığında torefikasyon sonucunda kabak çekirdeği kül içeriğinin % 13,8'den % 22,39'a yükseldiği belirtilmiştir (Dyjakon vd., 2019). Sabit karbon değerleri 250-280 °C aralığında artış göstermiştir ve % 5,41 değerine ulaşmıştır.

Ham nar çekirdeği ve torefikasyon sonrası nar çekirdeği numuneleri karşılaştırıldığında, nem içeriğinin % 3,79'dan % 0,24'e düştüğü görülmektedir. Ham nar çekirdeği UM içeriği % 81,38 iken 290 °C sıcaklıkta % 73,74'e düşmüştür. Kül içeriği % 12,74 iken 250 °C-290 °C aralığında torefikasyon sonrası % 14,39'dan % 20,05'e yükselmiştir. Ham biyokütlenin yaklaşık analiz sonucu sabit karbon değeri % 2,09 iken 280 °C ve 290°C sıcaklıklarda torefikasyon sonrası % 5,41 olmuştur.

4.2.2. Farklı çalışma sürelerinde torefikasyon sonuçları

Torefikasyon verimini belirlemede yardımcı olan parametrelerden birisi temas süresidir (Parikh vd., 2007). Genellikle torefikasyon çalışmaları için literatürde tercih edilen farklı süreler mevcuttur (Chen vd., 2015; Wang vd., 2018; Yek vd., 2021). Bu süreler 15 dakika, 30 dakika ve 60 dakika olabileceği gibi çalışmanın türüne bağlı olarak daha uzun sürelerde tercih edilebilmektedir (Parikh vd., 2007; Tumöluru vd., 2011). Sıcaklık ve farklı torefikasyon çalışma sürelerinin biyokütlenin enerji verimini arttırdığı bilinmesine karşın, biyokütle türlerinin çeşitliliği ve farklı çalışma koşulları sebebiyle torefiye edilmiş biyokütlenin enerji içeriğini doğrudan tahmin edebilmek oldukça zordur (Parikh vd., 2007; Tumöluru vd., 2011; Kartal ve Özveren, 2022).

Literatür çalışmalarında biyokütlenin belirli süre ısıya maruz kalması sonucunda, UM içeriği ve sabit karbon içeriğinin kül içeriğine göre daha fazla oranlarda açığa çıktığı görülmektedir (Chen vd., 2022).

Bu tez çalışmasında, 270 °C sabit sıcaklıkta farklı temas sürelerinde yeşil ceviz kabuğu (Çizelge 4.7), çam iğneleri (Çizelge 4.8), nar çekirdeği (Çizelge 4.9) torefiye edilmiştir ve yaklaşık analiz sonuçları aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Çizelge 4.7. 270 °C’de farklı sürelerde torefiye edilen yeşil ceviz kabuğu biyokütlesine ait yaklaşık analizi sonuçları

Yeşil Ceviz Kabuğu, 270 °C				
	Nem (%)	Uçucu madde (%)	Kül (%)	Sabit karbon (%)
15 dk	0,52	63,54	23,18	12,77
	0,67	64,19	22,97	12,18
	0,52	63,78	23,17	12,53
Ortalama	0,57±0,09	63,83±0,33	23,10±0,39	12,49±0,30
30 dk	0,40	65,85	23,49	10,26
	0,76	64,67	24,33	10,25
	0,42	65,60	23,72	10,26
Ortalama	0,53±0,20	65,37±0,62	23,85±0,12	10,26±0,01
60 dk	1,29	57,74	26,86	14,11
	1,40	56,73	28,79	13,08
	1,31	57,79	26,86	14,04
Ortalama	1,33±0,06	57,42±0,60	27,50±1,12	13,74±0,54

Çizelge 4.7’de görüldüğü üzere yeşil ceviz kabuğunun torefikasyon çalışma süresinin giderek artması kül içeriğinin artmasına sebep olmuşken, UM ve sabit karbon içeriği için bir artış trendi gözlenmemiştir. Sabit karbon içeriği ilk 15 dakika ortalama % 12,49 iken, 60 dakika sonunda ortalama % 13,74 oranına yükselmiştir. Temas sürelerinin birbirine yakın aralıklarda olmasından dolayı sabit karbon içeriğinin ve UM içeriğinin yükseliş ve azalış göstermiş olabileceği düşünülmektedir. Artan sıcaklıkla UM ve sabit karbon içeriklerinin bir trend izlemediği ile ilgili literatür çalışmaları da mevcuttur (Yek vd., 2021).

Yek vd. (2021)’nin yapmış oldukları çalışmada, palm (hurma) çekirdeği kabuğunun sabit sıcaklıkta farklı temas sürelerinde UM içeriğinin azaldığını, bunun yanı sıra sabit karbon içeriğinin temas süresi arttıkça dalgalanmalar olabileceği görülmüştür. Yaklaşık analiz sonuçlarına göre, 280 °C ve 30 dakika süre sonunda sabit karbon içeriği % 21,3 oranında, 60 dakika sonunda ise sabit karbon içeriğini % 20,5 oranına azaldığını belirlemişlerdir. Aynı şekilde 260 °C’de 60 dakika sonunda sabit karbon içeriği % 20,8 iken, 90 dakika süre sonunda % 20,7 oranına düşüş sergilemiştir. Nem içeriği ise, 280 °C’de 30 dakika süre sonrası % 0,9 iken, 60 dakika süre sonunda % 0,7

iken, 260 °C sabit sıcaklıkta 60 ve 90 dakika süre sonunda nem içeriği oranını korumuştur.

Çizelge 4.8. 270 °C’de farklı sürelerde torefiye edilen çam iğnesi biyokütlesine ait yaklaşık analizi sonuçları

Çam İğnesi, 270 °C				
	Nem (%)	Uçucu madde (%)	Kül (%)	Sabit karbon (%)
15 dk	1,10	77,68	9,81	11,41
	1,14	76,04	11,22	11,60
	1,12	77,87	9,72	11,30
Ortalama	1,12±0,02	77,20±1,00	10,25±0,84	11,43±0,15
30 dk	0,10	79,83	7,70	12,37
	0,09	79,60	8,25	12,06
	0,10	79,22	8,46	12,23
Ortalama	0,10±0,01	79,55±0,31	8,13±0,39	12,22±0,16
60 dk	1,27	68,23	17,45	13,06
	1,12	69,97	16,87	12,03
	1,24	70,35	15,41	13,01
Ortalama	1,21±0,08	69,51±1,13	16,58±1,05	12,70±0,58

Çizelge 4.8’de, çam iğnelerinin 270 °C sabit sıcaklıkta farklı temas sürelerinde torefiye edilmesi sonucunda, çam iğnelerinin sabit karbon içeriği giderek artmıştır. 15 dakika süre sonunda sabit karbon içeriği ortalama % 11,43 iken, 60 dakika sonunda % 12,70 oranına yükseldiği sonucuna ulaşılmıştır.

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar dikkate alındığında, sabit karbon içeriği açısından Gong vd. (2016)’nın sonuçlarına benzerlik göstermektedir. Gong vd. (2016), 260 °C sabit sıcaklıkta 30 dakika ve 60 dakika olmak üzere iki farklı temas sürelerinde çam talaşını torefiye ederek yaklaşık analiz çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonuçlarına göre, temas süresi arttıkça sabit karbon içeriğinin arttığını 30 dakika süre sonunda sabit karbon içeriğinin % 18,01 oranında iken, 60 dakika süre sonunda ise sabit karbon içeriğinin % 19,22 oranına yükseldiğini bulmuşlardır. Chen vd. (2022)’nin çam ağacının farklı temas sürelerinde yapmış oldukları torefikasyon çalışmasında, 250 °C sabit sıcaklıkta farklı temas sürelerinde sabit karbon içeriği giderek artmış, UM içeriği temas süresi arttıkça azalmıştır. Sabit sıcaklıkta, 15 dakika süre sonunda sabit karbon içeriği % 37 iken, 45 dakika sonunda sabit karbon içeriği % 41,3 olarak bulmuşlardır.

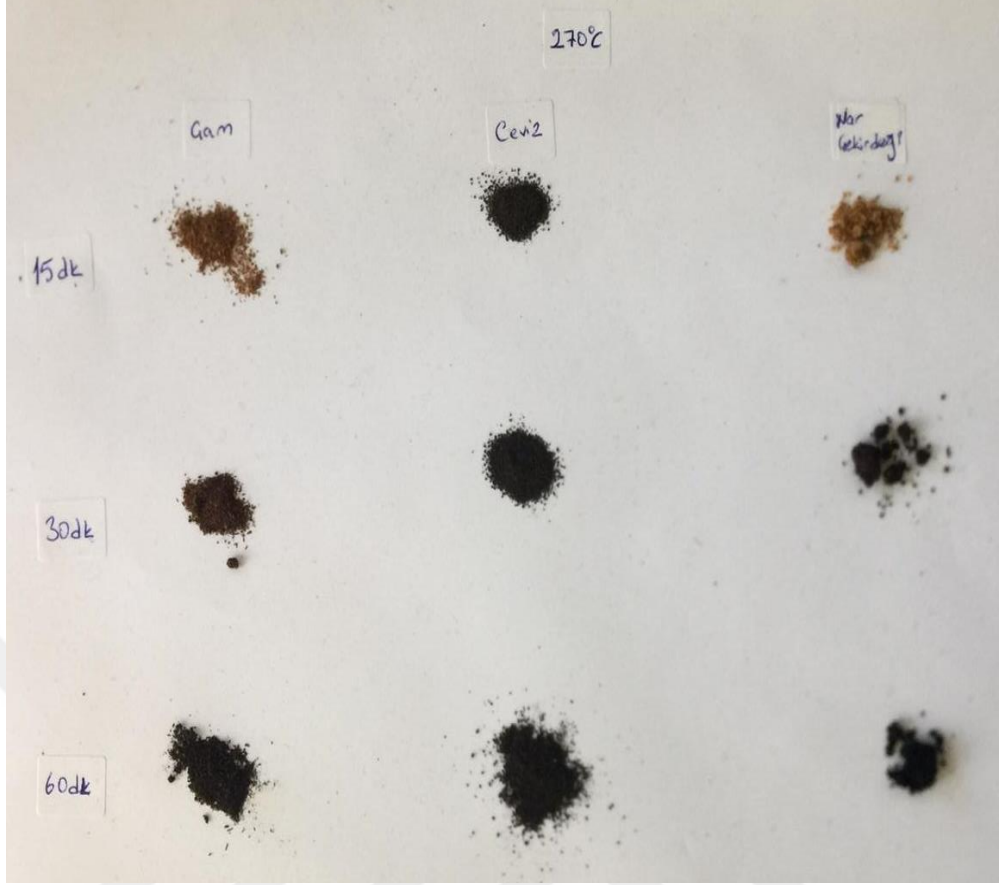
Çizelge 4.9. 270 °C’de farklı sürelerde torefiye edilen nar çekirdeği biyokütlesine ait yaklaşık analizi sonuçları

Nar Çekirdeği, 270 °C				
	Nem (%)	Uçucu madde (%)	Kül (%)	Sabit karbon (%)
15 dk	0,02	82,96	5,89	11,13
	0,01	80,71	6,77	12,51
	0,03	83,16	5,55	11,26
Ortalama	0,02±0,01	82,28±1,36	6,07±0,63	11,64±0,76
30 dk	0,08	79,24	10,35	10,32
	0,03	79,24	11,10	9,63
	0,09	80,46	8,41	11,04
Ortalama	0,07±0,03	79,65±0,70	9,95±1,39	10,33±0,71
60 dk	0,48	82,06	5,24	12,22
	0,35	82,15	5,56	11,94
	0,52	82,59	5,23	11,65
Ortalama	0,45±0,09	82,27±0,29	5,34±0,19	11,94±0,28

Çizelge 4.9’da görüldüğü üzere, torefiye süresi arttıkça kül içeriği, UM içeriği ve sabit karbon içeriğinde dalgalanmalar meydana gelmiştir, artma veya azalma yönünde bir trend izlenmemiştir. Sabit karbon içeriği 30 dakika sonunda ortalama % 10,33 iken, torefiye süresinin 60 dakika olduğu durumda, sabit karbon içeriği ortalama % 11,94 oranına yükselmiştir. İlk 15 dakika süre sonunda UM içeriği % 82,28 oranında iken, 30 dakika sonra UM içeriği % 79,65 oranına düşüş göstermiştir. Bu durumun biyokütlenin farklı fiziko-kimyasal özellikleri ve ısıya karşı gösterdiği tepkimelerin farklılık göstermesinden dolayı olabileceği düşünülmektedir.

Literatür çalışmalarında farklı temas sürelerinde torefikasyon prosesi gerçekleştirilmiş biyokütlenin fiziko-kimyasal özelliklerinin farklılık göstermesinden dolayı torefikasyon verimini etkileyen değişkenler ile temas süreleri arasında doğrusal bir bağlantı olduğu kanıtlanamamakla birlikte farklı çalışma sürelerinin torefikasyon verimi üzerine etkisinin hala daha araştırmaya açık halde olduğu belirtilmiştir (Kartal ve Özveren, 2022).

Şekil 4.3’de 270 °C 15, 30 ve 60 dakika temas sürelerinde torefiye edilen çam iğnesi, yeşil ceviz kabuğu ve nar çekirdeğinin görüntüleri gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı çalışma sürelerinde torefiye çam iğnesi, yeşil ceviz kabuğu ve nar çekirdeği görüntüleri

Şekil 4.3’de torefiye süresi arttıkça her üç biyokütlede (çam iğnesi, yeşil ceviz kabuğu ve nar çekirdeği) karbonlaşma sebebiyle renk değişimi gözlenmiştir.

4.3. Ham ve Torefiye Biyokütlelerin Elementel Analiz Sonuçları

Çizelge 4.10’da çam iğnesi, yeşil ceviz kabuğu, nar kabuğu ve nar çekirdeği biyokütlelerin ham ve 270 °C 60 dk çalışma süresinde torefikasyon işlemi sonrası elementel analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.10. Ham ve torefiye biyokütlelerin elementel analizi

Numune	Azot (%)	Karbon (%)	Hidrojen (%)	Kükürt (%)	Oksijen*
HÇA	0,72	37,35	5,92	0,08	44,75
TÇA	0,46	43,05	5,76	0,07	32,81
HCE	0,71	28,25	4,78	0,03	41,18
TCE	1,03	34,62	4,65	0,05	27,13
HNK	0,25	41,35	4,57	-	36,05
TNK	0,51	53,27	3,67	-	25,11
HNC	4,19	42,47	7,10	0,34	33,15
TNC	4,46	50,52	6,82	0,19	23,60

* Oksijen miktarı, 100-(Azot+Karbon+Hidrojen+Kükürt+Kül) farkından hesaplanmıştır.

Çizelge 4.10’da verilen elementel analiz sonuçlarında tüm biyokütlelerin torefikasyon sonrasında karbon içeriklerinin arttığı, hidrojen ve oksijen içeriklerinin azaldığı görülmektedir. Biyokütleyi oluşturan lignin, selüloz ve hemiselüloz, iskelet ana molekülünde hidroksil gruplarında bağlı büyük miktarda oksijene sahiptir. Bu gruplar, malzeme ısıtıldığında ayrışır ve oksijen içeren karboksilik asitler, özellikle formik asit ve asetik asit oluşturur, bunlar daha yüksek sıcaklıklarda su ve karbondioksit ayrışır (Arnsfeld vd., 2014).

Torefikasyon sonrasında ham çam iğnesinin karbon içeriği % 37,35’den % 43,05’e, ham yeşil ceviz kabuğunun karbon içeriği % 28,25’den % 34,62’ye, ham nar kabuğu karbon içeriği % 41,35’den % 53,27’ye, ham nar çekirdeği karbon içeriği ise % 42,47’den % 50,52’ye yükselmiştir (Çizelge 4.10). Tüm biyokütlelerin torefikasyon sonrasında karbon içerikleri artarken hidrojen ve oksijen içerikleri azalmıştır. Ham biyokütlelerin yapılarında bulunan oksijen miktarları, torefikasyon sonrasında oluşan oksijen oranını etkileyen en temel nedendir. Oksijen içeriği artan sıcaklıkla büyük ölçüde tükenir (Dhaundiyal vd., 2021). Ham çam iğnesi biyokütlesinin azot içeriği 0,72’den 0,46’ya düşmüş, diğer biyokütlelerin azot içeriği ise torefikasyon sonrasında artmıştır. Biyokütlelerin kükürt içeriklerinde düzenli bir artış ya da azalma eğilimi görülmemiştir. Torefikasyon sonrasında elde edilen elementel içerikler literatürde yapılan çalışmalarla da uyumludur.

Noszczyk vd., (2021), kuruyemiş kabuklarının elementel analiz sonucuna göre karbon içeriklerini ceviz kabuğu, fındık kabuğu, fıstık kabuğu, çam fıstığı kabuğu için sırasıyla % 48, % 49, % 49, % 44 olarak belirtmişlerdir. Bu biyokütlelere ait diğer elementler; kükürt % 0,014-% 0,083, hidrojen % 7,8-% 8, azot % 1,2-% 0,2 aralığında değişmiştir.

Arnsfeld vd. (2014), 220-250-300 °C sıcaklıklarda yaptıkları torefikasyon çalışmasında odunsu biyokütleleri ve kabukları kullanmışlardır. Torefiye biyokütlelere ait elementel analiz sonuçlarında 300 °C sıcaklıkta çam ağacı, kayın ağacı, çam çekirdeği kabuğu, palm çekirdeği kabuğu ve badem kabuğuna ait karbon içeriklerinin sırasıyla % 53,4, % 56,1, % 59,8, % 62,9, % 60,9 olduğunu belirtmişlerdir. Kuru ağırlık bazında ceviz kabuğunun elementel analiz sonuçlarında karbon, hidrojen ve azot içeriği sırasıyla % 66,3, % 4,74 % 0,435'dir (Ghasemi vd., 2015).

Dhaundiyl vd., 2021, iki farklı çam türüne ait (*Pinus Nigra*, *Pinus Roxburghii*) çam iğnelerinin yaş ağırlık bazında elementel içeriğini % 49,69-% 54,05 karbon, % 5,987-% 5,34 hidrojen, % 0,522-% 0,56 azot, % 0,097-% 0,19 kükürt, % 33,380-% 32,58 bulmuşlardır.

Ham nar posası % 1,75 azot, % 48,80 karbon, % 6,96 hidrojen, % 42,49 oksijen içerir (Pehlivan, 2017). Ham ve torefiye biyokütlelerin tüm elementel içerikleri benzer biyokütlelerle yapılan analiz sonuçlarıyla uyumludur. Ham çam iğnesi, ham yeşil ceviz kabuğu, ham nar kabuğu ve ham nar çekirdeği biyokütlelerinin karbon oranları torefikasyon işlemi ile artmıştır.

4.4. 2³ Tam Faktöriyel Analiz Liç Deneyleri Sonuçları

2³ tam faktöriyel dizayn esas alınarak oluşturulan deney şartları ve Fe liç verimleri Çizelge 4.11'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.11. 2³ tam faktöriyel dizayn test şartları ve demir liç verimi

Test No.	A (M) HNO ₃ kons.	B (dk) deney süresi	C (°C) sıcaklık	Fe (%) liç verimi
1	0,5	30	20	38,5
2	2	30	20	75,1
3	0,5	180	20	69,9
4	2	180	20	123,9
5	0,5	30	60	44,5
6	2	30	60	130,5
7	0,5	180	60	86,2
8	2	180	60	140,1
9	1,25	105	40	143,2
10	1,25	105	40	139,1

Çizelge 4.11’de cüruftan Fe elementinin asidik liç çalışmalarında, Fe liç veriminin % 38,5-% 140 aralığında değiştiği görülmektedir. Asidik liç veriminin bazı deney şartlarında % 100’ün üzerinde olduğu görülmektedir.

Deneyssel çalışmalarda ülkemizde bulunan bir tesisten temin edilen gerçek çelik cürufu ile çalışılması sebebiyle temsili numune alımındaki hatalar veya ölçüm hataları kaynaklı olabilir. Katı cüruf numunesine mikrodalga bozunma uygulanmış ve sıvı faza alınarak ICP-OES cihazında Fe ölçümü yapılmıştır. Asidik liç deneylerinden sonra ise direkt solüsyonda Fe ölçümü yapılmıştır. Liç verimleri katı fazda bulunan Fe konsantrasyonu dikkate alınarak hesaplandığından, bazı deneyssel şartlarda % 100’ün üzerinde liç verimi elde edilmiş olabilir.

Deney şartları irdelendiğinde, 1 nolu deney şartlarında (0,5 M HNO₃, 30 dk deney süresi, 20 °C) Fe liç verimi % 38,5 olarak bulunmuştur. Deney süresi ve sıcaklığın aynı olup, HNO₃ konsantrasyonunun 2 M olduğu 2 nolu deney şartlarında Fe liç verimi yaklaşık olarak 2 katına çıkarak % 75 olarak bulunmuştur. Deney süresinin Fe liç verimine olan etkisini karşılaştırmak amacıyla, 1 ve 3 nolu deney şartları dikkate alındığında Fe liç veriminin % 38,5’den % 70’e çıktığı görülmüştür. Asit konsantrasyonu ve deney süresi, Fe liç verimine pozitif etki de bulunmuştur. Sıcaklık etkisini değerlendirmek üzere 1 ve 5 nolu deney şartları karşılaştırıldığında, Fe liç verimi % 38,5’den % 44,5’a yükselmiştir. Sıcaklık artışı Fe liç verimini önemli ölçüde arttırmamıştır.

Lim vd. (2018)'in 1,18 mm partikül boyutundaki EAF çelik cürufunun HCl ile asidik liç çalışmalarında, optimum liç koşullarının 3,0 M HCl, 2,5 saat ve 90 °C sıcaklıkta elde edildiğini tespit etmişlerdir. Fe liç verimi 0,5 M HCl varlığında yaklaşık olarak % 60, 2 M HCl varlığında yaklaşık olarak % 69 ve 4 M HCl varlığında yaklaşık olarak % 77 olarak bulmuşlardır (Lim vd., 2018). Bu sonuçlar, bu tez çalışmasında kullanılan aynı inorganik asit ile çalışılmamış olmasına rağmen, elde edilen Fe giderim verimleri ve artan konsantrasyon ile Fe gideriminin artması bakımından tutarlılık göstermektedir.

Hong vd. (2021)'in yapmış olduğu çalışmada demir-çelik cürufundan HNO₃ ile pH 3'de 2 saat liç işlemi gerçekleştirmişlerdir. Çalışılan demir-çelik cürufun tanecik boyutu 54-200 µm aralığındadır. Liç sıcaklığı 25 °C'den 40 °C'ye arttığında Al, Mg, Fe, Si ve Ca elementlerinin tümünün ekstraksiyon etkinliğinin arttığı; bununla birlikte artış oranının elementlerin türüne göre farklılık gösterdiği görülmüştür. Ham çelik cürufu %17 gibi yüksek oranda Fe içermesine rağmen, Fe liç verimi yaklaşık %10 dolaylarında, diğer elementler ise %32-92 oranında ekstrakte edilebilmiştir. Aktivasyon enerjileri hesaplandığında, en yüksek aktivasyon enerjisine Fe elementinin (37,5 kJ/mol) sahip olduğu, dolayısıyla bağlanma enerjisinin fazla olmasıyla düşük giderim verimliliği elde edilmiştir.

Hong vd. (2021)'nin yapmış olduğu çalışmada, 1 M HNO₃ kullanıldığı durumlarda (pH 0,065) 25 °C'de, Fe liç verimini % 31 olarak elde etmişlerdir. Bu sonuçlar bu tez çalışmasında elde ettiğimiz sonuçlarla tutarlılık göstermektedir. Zulkifilli vd. (2022), yapmış oldukları çalışmada sülfürik asidin hidroklorik aside göre daha etkili olduğunu ve optimum Fe giderim veriminin 5 M H₂SO₄ ile 50 °C'de elde edildiğini belirtmişlerdir.

2³ tam faktöriyel dizayn esasına göre yürütülen asidik liç çalışması sonuçları ve istatistiksel parametreler, grafikler Minitab 14 istatistik programı kullanılarak değerlendirilmiştir. Fe elementinin cüruf numunesinden asidik liç ile solüsyona alınması amacıyla yapılan tam faktöriyel dizayn deneylerinde ana etkiler ve bağımsız faktörler arasındaki etkileşimler varyans analizi (ANOVA) ile belirlenmiştir ve % 95

güven aralığındaki sonuçlar dikkate alınarak ($P < 0,05$) regresyon eşitlikleri geliştirilmiştir.

2^3 tam faktöriyel dizayn esasına yönelik genel bir amprik model aşağıdaki eşitlikteki gibi tanımlanabilir:

$$Y = X_0 + X_1A + X_2 B + X_3C + X_4 AB + X_5AC + X_6BC + X_7ABC \quad (4.1)$$

Burada:

Y: liç edilen Fe yüzdesini; X_0 : ortalama değeri a: amprik model katsayısını; X_i : ana etki ve etkileşimlere ait regresyon katsayılarını; A: HNO_3 konsantrasyonunu (M), B: deney süresini (dk), C: sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) göstermektedir.

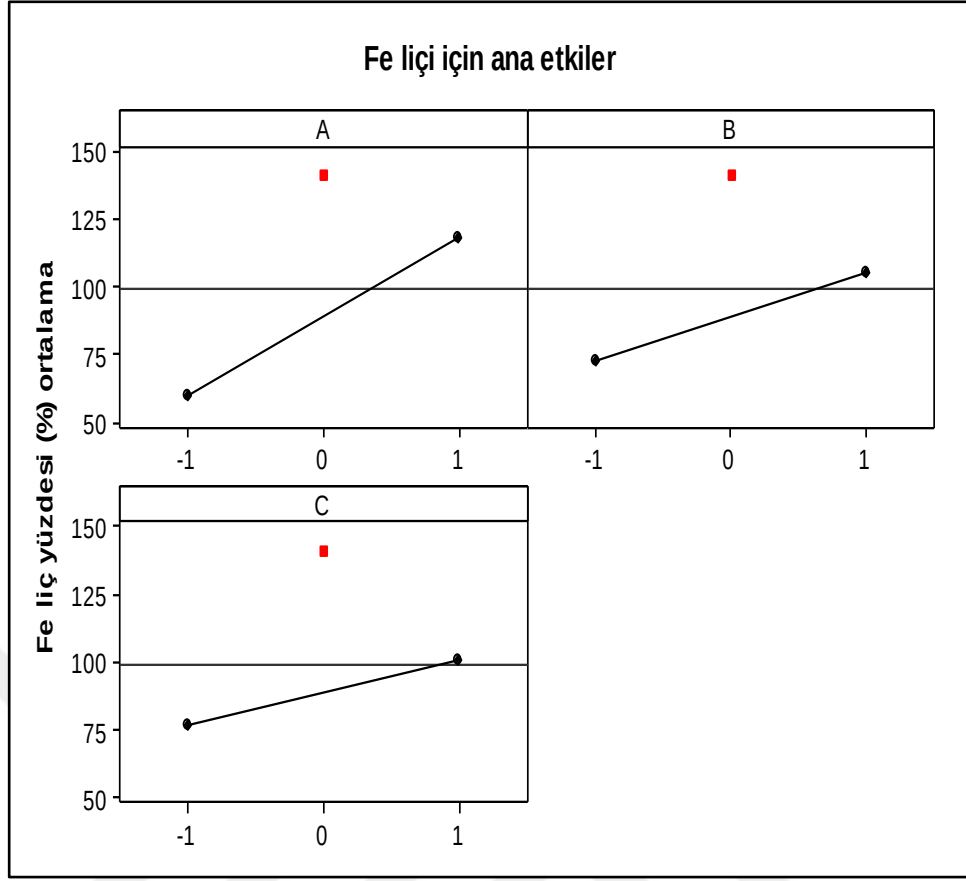
Kodlanmış ve gerçek değerler arasındaki bağıntılar aşağıda gösterilmiştir.

$$A = \frac{\text{HNO}_3 \text{ kons} - 1,25}{0,75} \quad (4.2)$$

$$B = \frac{\text{Reaksiyon süresi} - 105}{75} \quad (4.3)$$

$$C = \frac{\text{Sıcaklık} - 40}{20} \quad (4.4)$$

Şekil 4.4’de üç faktörün (A, B, C) Fe liç verimine olan ana etkileri gösterilmektedir.

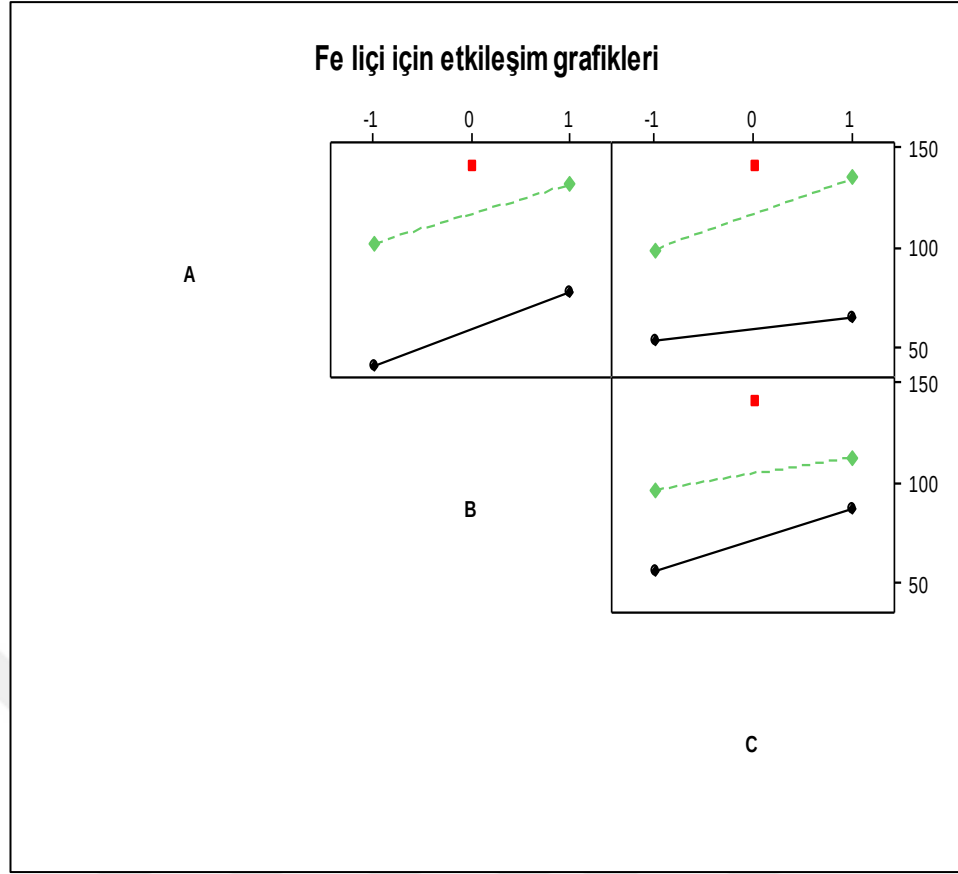


Şekil 4. 4. Fe liçi verimi için ana etkiler

Şekil 4.4'e göre, her bir parametre için daha dik olan çizgi o parametreye ait etkilerin daha önemli olduğunu gösterirken, daha düz bir çizgi o parametreye ait etkilerin öneminin daha düşük olduğunu göstermektedir. Önem faktörü de grafiklerin daha dik veya daha düz olmasıyla direkt ilgilidir (Bingöl vd., 2010; Özbay vd., 2013).

Şekil 4.4'de ana etkiler incelendiğinde, A parametresi için -1 çalışma seviyesinden +1 çalışma seviyesine doğru artışın daha belirgin olduğu, Fe liçi veriminin -1 seviyesinde % 60'larda iken, +1 seviyesinde % 120 civarına çıktığı görülmektedir. B parametresi için de çalışılan aralıklarda etkinin nispeten dikkate değer olduğu görülürken; C parametresinin Fe liçi verimine olan etkisi daha önemsiz görünmektedir.

Şekil 4.5'de üç faktörün (AB, AC, BC) Fe liçi verimine olan ikili etkileşim etkileri gösterilmektedir.



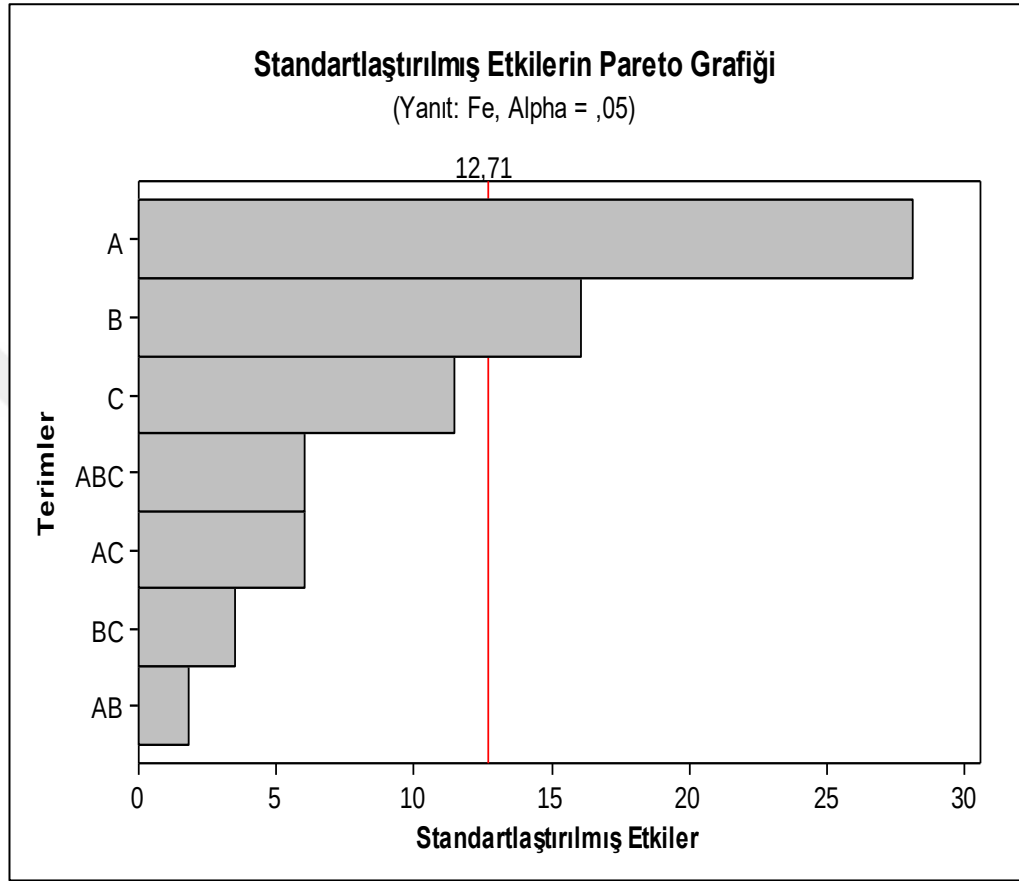
Şekil 4. 5. Fe liç verimi için ikili etkileşim grafikleri (siyah çizgiler -1 seviyesini, yeşil çizgiler +1 seviyesini göstermektedir)

Şekil 4.5’de siyah renkli çizgiler -1 çalışma seviyesini, yeşil renkli çizgiler ise +1 çalışma seviyesini göstermektedir. Şekil 4.5’de ikili etkileşim grafikleri sırasıyla AB, AC ve BC etkileşimlerini göstermektedir. Faktörler arasındaki etkileşim çizgileri birbirine paralel ise faktörler arasında etkileşim olmadığı, çizgiler birbirleriyle çakışıyor ise faktörlerin birbirleri ile etkileşimde olduğu (Arslan, 2013) düşünülür.

Tez çalışmasında, çalışılan asidik liç şartlarında faktörler arasında ikili etkileşim bulunmamaktadır. ABC üçlü etkileşimde istatistiksel değerlendirmeler sonucunda önemsiz bulunmuştur. Model eşitliğinde sadece önemli olan etkiler ($P < 0,05$) dikkate alınmıştır. Fe liç verimi ile ilgili etkili bulunan parametreler ve bulunan model eşitliği şu şekildedir:

$$Y = 88,58 + 28,81A + 16,43B \quad (4.5)$$

Eşitlik (4.5)'de, A ve B parametrelerinin Fe liç verimine pozitif etkileri olduğu, C parametresi ile diğer tüm ikili etkileşim ve üçlü etkileşimlerin önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir. Eşitlikte elde edilen bağıntılar Pareto grafiği (Şekil 4.6.) ile de doğrulanmıştır.



Şekil 4. 6. Fe liç veriminde araştırılan standartlaştırılmış etkilerin Pareto grafiği

Hesaplanan etkilerin önemli derecede etkili olduğunu belirlemek amacıyla Student's t testi uygulanmakta ve her bir etkiyi belirlemek üzere yatay kolonlarla Pareto grafiği oluşturulmaktadır. Bu tez çalışmasındaki test sayıları dikkate alınarak, % 95 güven aralığında ve 7 serbestlik derecesinde (DF) t değeri 12,71'e eşittir (Özbay vd., 2013).

Şekil 4.6'da görüldüğü üzere, Pareto grafiklerinde, terimleri dik kesen çizginin (12,71) sağında kalan parametreler, istatistiksel olarak önemlidir. Pareto grafiğinden görüldüğü üzere, A ve B parametrelerinin standartlaştırılmış etki değerleri 12,71'den büyük olduğu için A ve B parametreleri istatistiksel olarak önemlidir.

2³ tam faktöriyel dizayn ile ilgili programda oluşturulan her bir parametre ile ilgili istatistiksel parametreler Çizelge 4.12’de, ana etkiler, ikili ve üçlü etkileşimler ile ilgili varyans analizi ise Çizelge 4.13’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.12. 2³ tam faktöriyel dizaynı ile ilgili istatistiksel parametreler

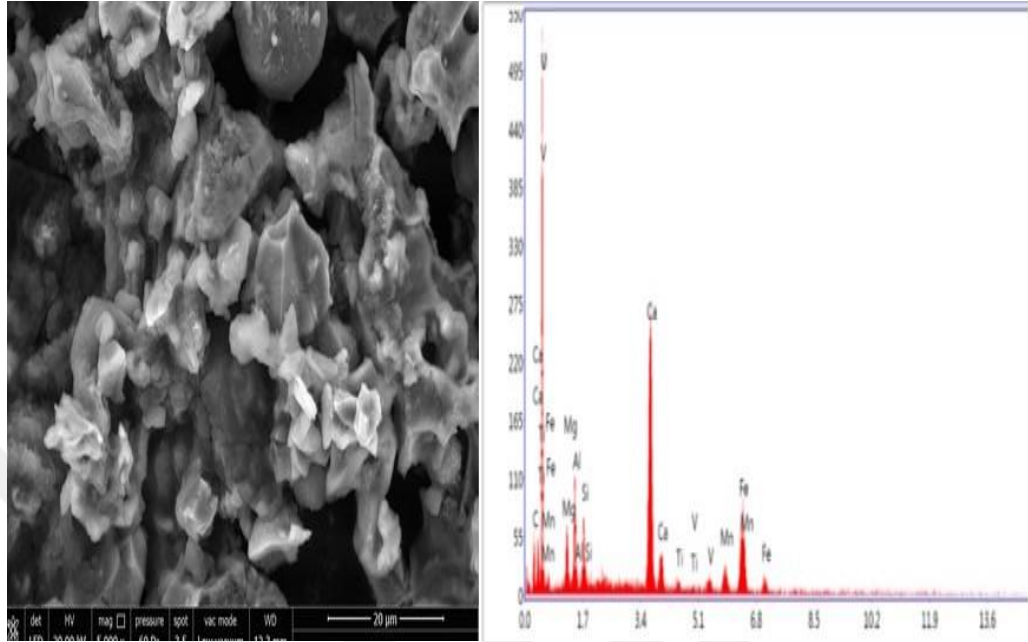
Terimler	Etki	Katsayı	T	P
Sabit		88,588	86,43	0.007
A	57,625	28,812	28,11	0,023
B	32,875	16,437	16,04	0,040
C	23,475	11,738	11,45	0,055
A*B	-3,675	-1,837	-1,79	0,324
A*C	12,325	6,163	6,01	0,105
B*C	-7,225	-3,613	-3,52	0,176
A*B*C	-12,375	-6,188	-6,04	0,105
R ²	0,9994			
AdjR ²	0,995			

Çizelge 4.13. Fe liçi verimi için varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Serbestlik derecesi (DF)	Kareler toplamı (SS)	F	P
Ana etkiler	3	9905,0	392,82	0,037
İkili etkileşimler	3	435,2	17,26	0,175
Üçlü etkileşimler	1	306,3	36,44	0,105
Eğrilik (Curvature)	1	4420,5	525,94	0,028
Artık hata (Residual)	1	8,4		
Toplam	9	15075,4		

Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13’de, % 95 güven aralığında $P < 0,05$ olan değerler, istatistiksel olarak anlamlıdır. Bu bakımdan, araştırılan deney şartları altında asidik liç çalışmaları ile Fe gideriminde A ve B parametrelerinin pozitif olarak etkili olduğu, C parametresi ile ikili ve üçlü diğer etkileşimlerin önemsiz olduğu görülmektedir. Fe liç verimi sonuçları ile ilgili R² değeri 0,9994 olarak hesaplanmış olup, veriler arasında oldukça yüksek korelasyon bulunmaktadır.

Şekil 4.7’de 2 M HNO₃ ile asidik liç işlemi sonrasında, santrifüj işleminden sonra kalan katı cüruf örneğinin SEM-EDS sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 4. 7. Asidik liç işlemi sonrasında cüruf numunesinin SEM-EDS görüntüsü

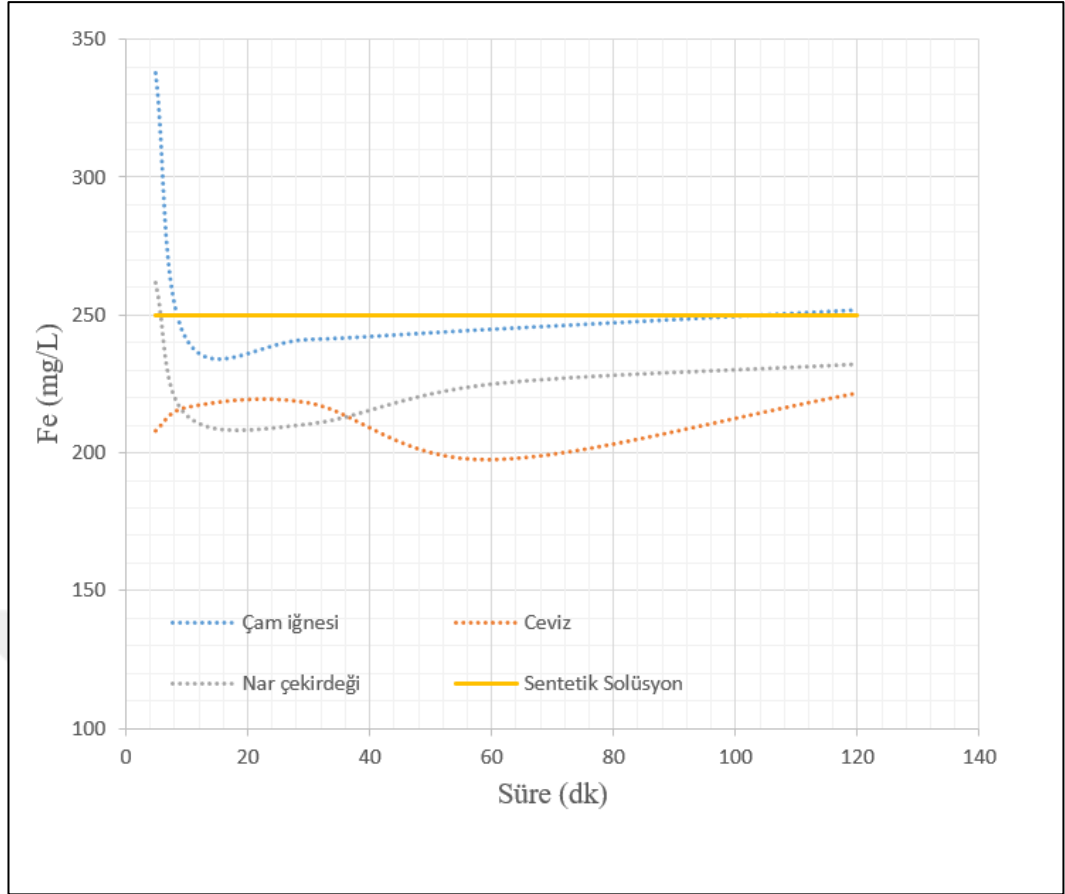
Şekil 4.7’de SEM görüntüsünde, ham cürufta elde edilen SEM görüntüsüne göre açık renkli alanların daha belirgin olduğu görülmektedir. Bu durum, asidik liç işlemi sonrasında cüruf numunesindeki Ca ve Si içeriğinin azaldığını, Fe, Mn, Mg ve Al içeriklerinin ise daha fazla olduğunu göstermektedir.

Bu durum, EDS sonuçları ile de desteklenmektedir. EDS sonuçları incelendiğinde, % 16,58 Ca, % 1,92 Si, % 14,16 Fe, % 3,01 Mn, % 2,53 Mg, % 3,84 Al içerdiği belirlenmiştir (Çizelge verilmemiştir).

4.5. Geri Kazanım Deney Sonuçları

4.5.1. Sentetik solüsyon geri kazanım sonuçları

270 °C’de torefiye edilen çam iğnesi, ceviz ve nar çekirdeği biyokütlelerin, sentetik Fe solüsyonundan, Fe geri kazanımına olan etkilerini incelemek üzere yapılan deneysel çalışmaların sonuçları Şekil 4.8’de gösterilmektedir.



Şekil 4. 8. Sentetik solüsyondan farklı torefiye biyokütleler ile Fe geri kazanımı

Demir-çelik endüstrisinden temin edilen cürufun liç işlemi sonrası elde edilen solüsyon, cürufun kompleks yapısından dolayı Fe elementi dışında diğer elementleri de içermektedir. Dolayısıyla, gerçek liç solüsyonunda bulunması muhtemel elementlerin girişim yapabileceği düşüncesiyle, sentetik Fe solüsyonu da hazırlanarak (250 mg/L) (Şekil 4.7.) torefiye biyokütlelerin etkisi araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, sentetik Fe solüsyonundan, Fe geri kazanımında çalışılan deneysel şartlar altında (2 g/L torefiye biyokütle konsantrasyonu, 20 °C, 5-120 dk deney süresi) TÇA (çam iğnesi), TCE (yeşil ceviz kabuğu) ve TNÇ (nar çekirdeği) biyokütlelerinin etkili olmadığını, geri kazanım verimlerinin maksimum % 20 civarında olduğunu göstermiştir. Bunun sebebi olarak demirin Fe^{+3} halinde pH 1-3 arasında çökmesi gösterilebilir (Scholz ve Kahlert, 2015). Sentetik liç solüsyonunda herhangi bir pH ayarlaması yapılmamış olup, solüsyon pH'ı 2,51 olarak ölçülmüştür. TÇA, TCE ve TNÇ biyokütlelerinin Fe geri kazanımına etkisi değerlendirildiğinde, araştırılan torefiye biyokütleler arasında önemli bir geri kazanım etkisi gözlenmezken, TCE ve TNÇ biyokütleleri (% 5-20 Fe geri kazanımı) ile TÇA biyokütlesine göre (% 4 Fe geri

kazanımı) daha en iyi geri kazanımı elde edilebilmiştir. Bu durum, TÇA, TCE, TNÇ biyokütlelerin SEM-EDS sonuçları ile de örtüşmektedir. SEM-EDS sonuçlarından TÇA biyokütlesinin % 43 C, TCE biyokütlesinin % 47 C, TNÇ biyokütlesinin ise % 79 C içerdiği görülmektedir (çizelgeler gösterilmemiştir).

4.5.2. Gerçek liç solüsyonu geri kazanım sonuçları

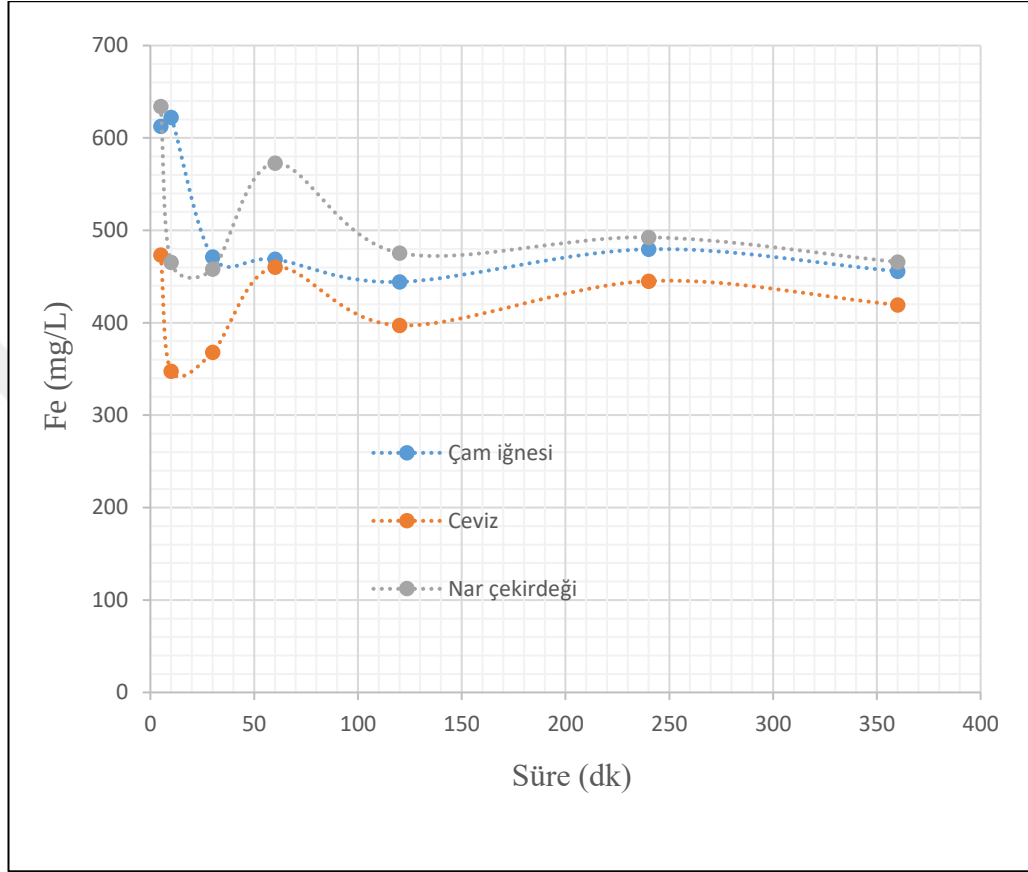
Demir-çelik endüstrisinden temin edilen cürufun liç edilmesi ile elde edilen solüsyondan, Fe elementinin adsorpsiyon prosesi ile geri kazanımı için, 270 °C’de torefiye edilen çam iğnesi (TÇA), yeşil ceviz kabuğu (TCE) ve nar çekirdeği (TNÇ) biyokütleleri adsorbent olarak kullanılmıştır. Liç solüsyonunun orijinal pH değerinde (pH 0,60) yürütülen deneylerde temas süresinin ve adsorbent dozunun Fe geri kazanımına etkisi belirlenmiştir. Liç solüsyonunun başlangıç Fe konsatrasyonu 3682 mg/L’dir. Biyokütlelerin saf su ile 1/20 katı/sıvı oranında karıştırıldıktan sonra (McCaffrey vd., 2021) ölçülen pH değerleri Çizelge 4. 14’de verilmiştir.

Çizelge 4. 14. Ham ve torefiye biyokütlelerin pH değerleri

Biyokütle	pH	
	Ham	Torefiye
Yeşil ceviz kabuğu	7,5	7,57
Çam iğnesi	4,53	5,58
Nar çekirdeği	4,13	6,25
Nar kabuğu	3,75	5,94

Torefikasyon sonrasında yeşil ceviz kabuğunun pH değerinde önemli bir değişiklik olmazken çam iğnesi, nar kabuğu ve nar çekirdeği biyokütlelerinin pH değerleri artmıştır. Bunun torefikasyon neticesinde UM kaybından kaynaklandığı düşünülmektedir. Asit aktivasyonu, adsorpsiyon özelliklerini, yüzey kristallliğini, işlevsellikleri, spesifik yüzey alanını ve farklı adsorbatlar için seçiciliği geliştirmek için adsorbentin kısmi çözünmesini sağlamayı amaçlayan bir modifikasyon tekniğidir (Shattar vd., 2020). Gerçek liç solüsyonunun asidik olması nedeniyle torefiye biyokütlelerin adsorbent özelliklerini artırmak amacıyla herhangi bir asit aktivasyonu uygulanmamıştır.

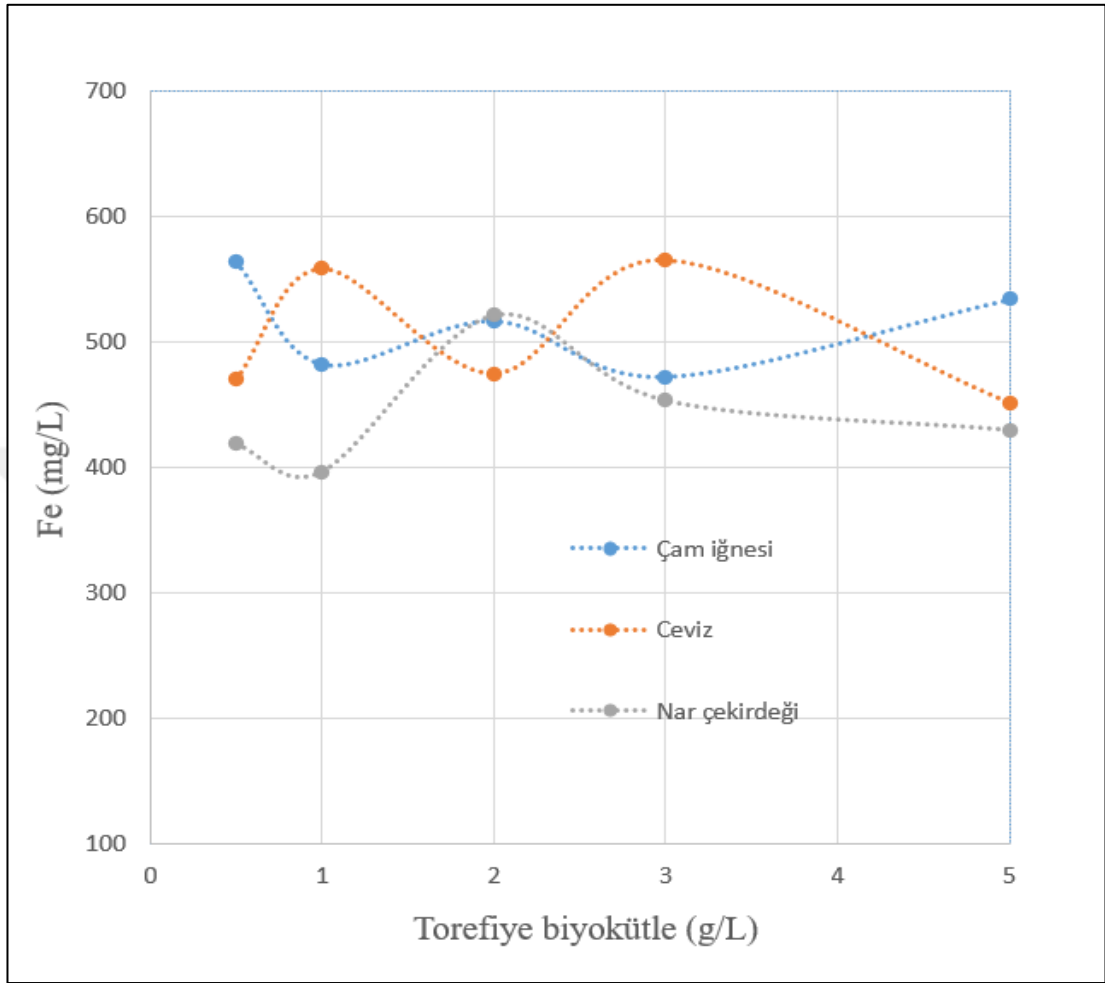
Torefiye biyokütlelerin adsorpsiyon kapasitesi, temas süresi, ortam pH'ı ve adsorbent dozuna bağlıdır (Gan vd., 2018). Yürütülen deneysel koşullarda (2 g/L torefiye biyokütle dozu, 20 °C, 150 rpm) TÇA, TCE, TNÇ biyokütleleri ile Fe geri kazanımına temas süresinin etkisi Şekil 4.9.'da verilmiştir.



Şekil 4. 9. Gerçek liç solüsyondan torefiye biyokütleler (TÇA, TCE ve TNÇ) ile Fe geri kazanımına temas süresinin etkisi

TÇA, TCE ve TNÇ biyokütlelerinin ilk 30 dk içerisinde hızlı adsorpsiyon sergilediği, 120. dk da dengeye ulaştığı, bu süreden sonra temas süresinin artması ile Fe geri kazanımının önemli ölçüde değişmediği görülmektedir (Şekil 4.9). Buna adsorbent yüzeyi üzerindeki adsorplayıcı bölgelerin doygunluğa ulaşmasının neden olduğu düşünülmektedir (Yu vd., 2021). Adsorpsiyonun ilk aşamasında, Fe'in bağlanması için çok sayıda aktif bölge vardır, bu nedenle yüksek adsorpsiyon oranları gözlenmiştir. Temas süresi arttıkça, boş reaktif alanların sayısı azalmakta, dolayısıyla adsorpsiyon hızı düşmektedir (Saman vd., 2015). 120 dk temas süresi sonunda TÇA, TCE, TNÇ biyokütleleri ile sırasıyla % 87,94, % 89,22, % 87,09 Fe geri kazanımı elde edilmiştir.

Yürütülen deneysel şartlarda (120 dk, 20 °C, 150 rpm) TÇA, TCE, TNÇ biyokütleleri ile Fe geri kazanımına, adsorbent dozunun etkisi Şekil 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.10. Gerçek liç solüsyondan torefiye biyokütleler (TÇA, TCE ve TNÇ) ile Fe geri kazanımına adsorbent dozunun etkisi

TÇA, TCE ve TNÇ biyokütlelerinin Fe adsorpsiyonuna adsorbent dozunun etkisi 0,5-5 g/L konsantrasyonu aralığında araştırılmıştır. Araştırılan tüm torefiye biyokütlelerinin Fe adsorpsiyonuna, adsorbent dozunun belirgin bir etkisi olmamıştır.

TÇA biyokütlesinin en yüksek Ce değerine 1 g/L adsorbent dozunda ulaştığı, ileri doz artışlarının, Fe adsorpsiyonunu artırmadığı görülmektedir (Şekil 4.9). TCE biyokütlesinin 0,5-2-5 g/L, adsorbent dozlarında birbirine yakın Ce değerine sahip olduğu, adsorbent dozunun artırılmasının Fe adsorpsiyonunda önemli bir değişime neden olmadığı görülmektedir. TNÇ biyokütlesi ise en yüksek Ce değerine 1 g/L adsorbent dozunda ulaşmıştır. İleri doz artışları adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine

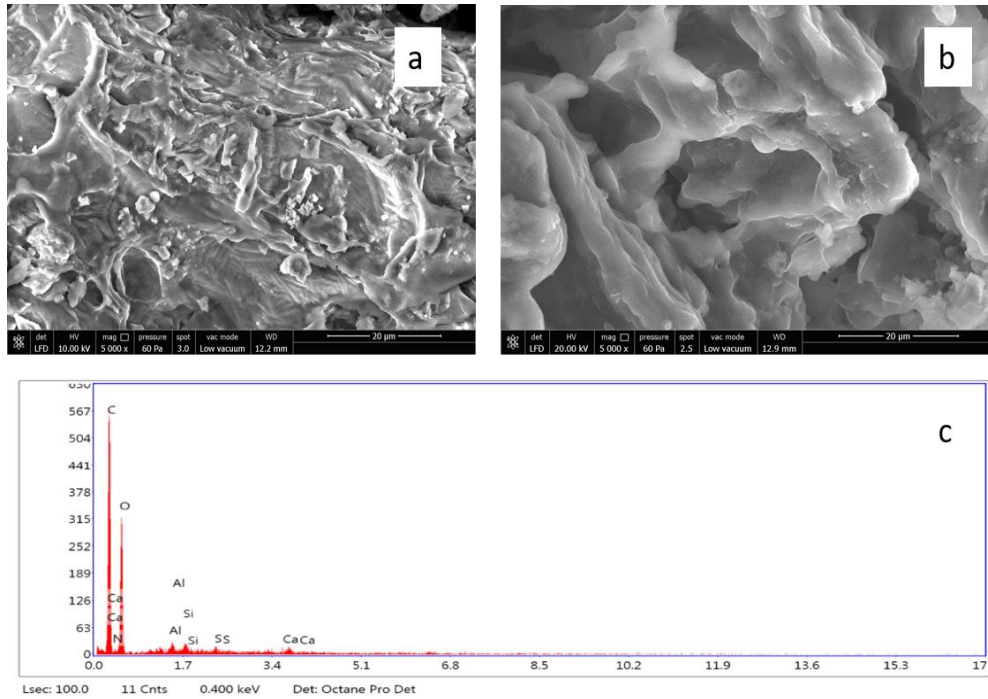
neden olmuştur. Adsorbent dozunun artması ile birlikte adsorplayıcı alanların miktarı da artar, buna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi de artar.

Ancak optimum adsorbent dozunun üstündeki dozlarda, adsorpsiyon hızı düşer (Anwar vd., 2009; Gan vd., 2018). 2 g/L adsorbent dozunda TÇA, TCE, TNÇ biyokütleleri ile sırasıyla % 85,96, % 87,10, % 85,84 Fe geri kazanımı elde edilmiştir. Gerçek liç solüsyonu ile yürütülen adsorpsiyon çalışmalarında, cürufun Fe elementinden başka elementleri de içermesinin adsorpsiyon mekanizmasını etkilediği, bu nedenle doz çalışmalarında literatüre uygun sonuçların elde edilmediği düşünülmektedir.

4.6. Karakterizasyon Sonuçları

4.6.1. Geri kazanım sonrası SEM-EDS sonuçları

Şekil 4.11'de torefikasyon sonrası ve geri kazanım sonrası yeşil ceviz kabuğu biyokütlesine ait SEM-EDS görüntüleri verilmiştir.

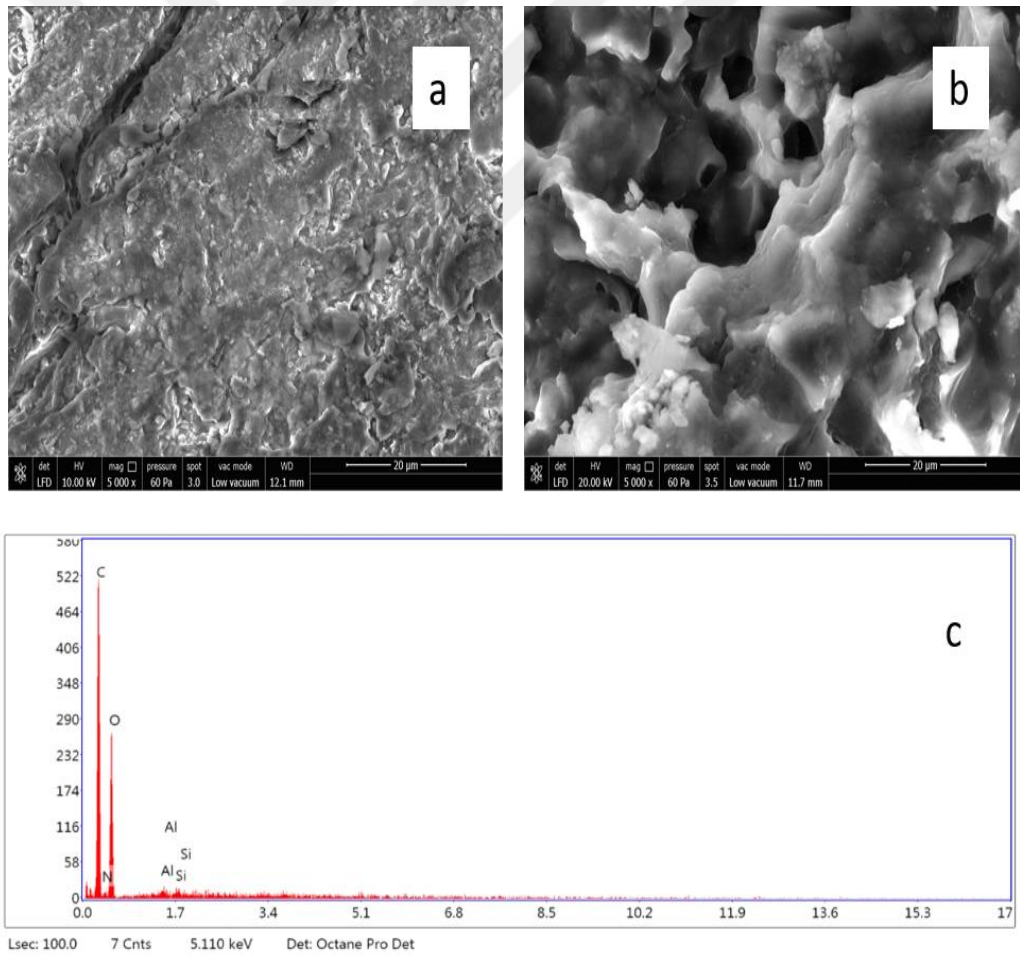


Şekil 4. 11. Torefiye yeşil ceviz kabuğuna ait SEM (a), geri kazanım sonrası torefiye yeşil ceviz kabuğuna ait SEM (b) ve EDS (c) görüntüsü

Torefikasyon prosesi, biyokütle yapısında değişikliğe sebep olmaktadır. SEM görüntüsündeki (Şekil 4.11) parlak noktalar, ısıtılma işlem görmüş numunelerde kül içeriğinin artması ile inorganik bileşenlerin varlığını göstermektedir (Bilgiç, 2014). Benzer sonuçlar, Bilgiç (2014)'ün yapmış olduğu tez çalışmasında torefiye edilen fındık kabuğu numunesi ile de elde edilmiştir.

Bu tez çalışmasında torefiye yeşil ceviz kabuğu numunesinin C içeriği % 47,12 olarak bulunmuştur (çizelge verilmemiştir). Geri kazanım sonrası EDS görüntülerinde Ca, Si ve Al pikleri gözlenmiştir.

Şekil 4.12'de torefikasyon sonrası ve geri kazanım sonrası çam iğnesi biyokütlesine ait SEM-EDS görüntüleri verilmiştir.

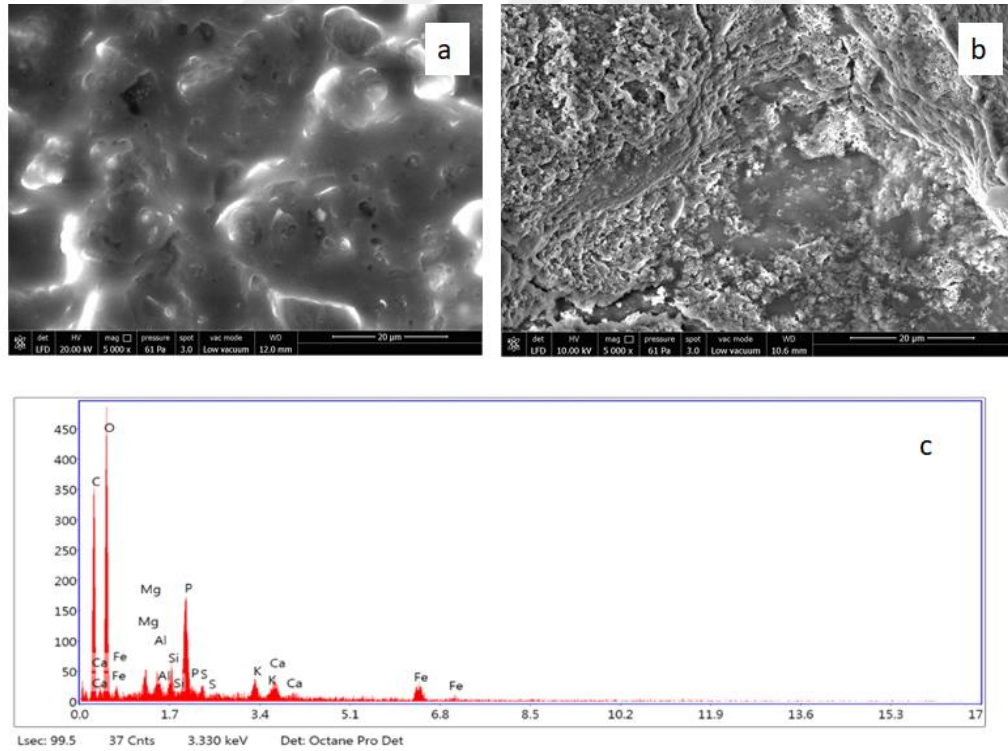


Şekil 4. 12. Torefiye çam iğnesine ait SEM (a), geri kazanım sonrası torefiye çam iğnesine ait SEM (b) ve EDS (c) görüntüsü

SEM görüntülerinde parlaklık veya koyuluk Ca, Si, Mg ve Al gibi litofil elementlerin varlığını ve oksijen gibi kalkofil elementlerle ilişkilendirilir (Shakirullah vd., 2006). Geri kazanım sonrası torefiye çam iğnesi numunesi EDS görüntüsünde (Şekil 4.12) bu elementlerin pikleri görülmektedir. Bununla birlikte, EDS görüntüsündeki C ve O elementleri torefiye çam iğnesi numunesinin elementel içeriği ile de tutarlıdır. Torefiye edilen çam iğnesi numunesinin içeriğinde az miktarda Si, Al, Ca, Mg (EDS görüntüsü verilmemiştir) elementlerinin bulunması yüksek sıcaklıklarda, oluşacak olan kül miktarının da az olacağını göstermektedir (Sahu vd., 2010).

Tez çalışmasında araştırılan biyokütller arasında, çam iğnesinin kül içeriğinin diğer biyokütllere göre daha az olması bu bilgiyi desteklemektedir. Literatür çalışmalarında da şeker kamışı ile yapılan torefikasyon çalışmasında benzer sonuçlar elde edilmiştir (Anukam vd., 2016).

Şekil 4.13’de nar çekirdeği biyokütlesinin torefikasyon ve geri kazanım sonrasına ait SEM-EDS görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4. 13. Torefiye nar çekirdeğine ait SEM (a), geri kazanım sonrası torefiye nar çekirdeğine ait SEM (b) ve EDS (c) görüntüsü

Torefiye nar çekirdeği (Şekil 4.13.(a)) pürüzlü yüzeylere sahip, düzensiz, az gözenekli bir yapı sergilemektedir. TNÇ ağırlıkça % 79,24 C, % 18,60 O içermektedir. Bu sonuçlar başarılı bir torefikasyon sürecinin gerçekleştiğini göstermektedir. Bununla birlikte, geri kazanım sonrasında liç solüsyonun düşük pH değerinin asit aktivasyon etkisi göstererek (Şekil 4.13.(b)) mikro yapıli gözeneklerin oluşmasını sağladığı görölmektedir.

Şekil 4.13.(c)'de geri kazanıma bağıli olarak Fe (% 2,92 w/w) içerdii görölmektedir. Ayrıca, Mg (% 1,16 w/w), Ca (% 1,58 w/w) gibi elementlerinde torefiye biyokütle tarafından adsorplandığı görölmektedir.

4.6.2. BET yüzey alanı sonuçları

Çizelge 4.15'de 270 °C sıcaklıkta 60 dk süreyle torefiye edilen çam iğnesine ait BET analiz sonuçları verilmiştir. Çam iğnesinden elde edilen torefiye adsorbentin yüzey alanı 0,4838 m²/g, gözenek çapı 0,006298 cm³/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri karşılaştırıldığında desorpsiyon sonrası gözenek hacminin azaldığı ve mezoporoz gözeneklere sahip olduğu görölmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda da benzer şekilde düşük yüzey alanına sahip torefiye biyokütlelerin olduğu görölmüştür (Doddapaneni vd., 2018; Li vd., 2019; Yu vd., 2021). Yu vd., ıslak-torefiye mikroalgal biyokömürün BET yüzey alanının 2.66 m²/g olduğunu belirtmişlerdir.

Çizelge 4.15. Torefiye çam iğnesi ait BET yüzey analizi

BET yüzey alanı	Gözenek çapı	Gözenek hacmi
	Adsorpsiyon	Desorpsiyon
0,4838 m ² /g	0,006298 cm ³ /g	520,764 Å

Doddapaneni vd., (2018) biyokütle olarak çam odununu kullanarak 225 °C, 275 °C ve 300 °C sıcaklıklarda torefiye etmiş ve torefikasyon kondensatından furfural gidermek için adsorbent olarak kullanmışlardır. 225 °C sıcaklıkta spesifik yüzey alanının ve por çapının belirlenemediğini, 275 °C sıcaklıkta ise spesifik yüzey alanının 1.47 m²/g olduğunu belirtmişlerdir. 300 °C sıcaklıkta torefiye edilen biyokütlenin ise spesifik

yüzey alanının $1.10 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğunu, $275 \text{ }^\circ\text{C}$ üzerindeki sıcaklık artışının spesifik yüzey alanında düşüşe neden olduğunu belirtmişlerdir. Li vd., (2019), $200\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta havalı ortamda ve N_2 ortamında iki farklı torefiye karbon ve $500 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta N_2 ortamında piroliz edilmiş karbon kullanarak Uranyum (U(VI)) ve metilen blue (MB) adsorpsiyon performanslarını incelemişlerdir. Düşük sıcaklıkta havalı ortamda üretilen torefiye karbonun N_2 ortamında üretilen torefiye karbondan ve piroliz edilmiş karbondan daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunu belirtmiştir. Ancak ortalama gözenek hacminin ham biyokütleyle kıyasla artmadığını belirtmişlerdir. Sulu sistemlerde, bazı düşük poroziteli adsorbentlerin de çok iyi adsorpsiyon performansı gösterdiklerini (Dai vd., 2018) ve bu nedenle çözeltilerdeki kirliliklerin adsorplanması için porozitenin belirleyici bir kontrol faktörü olmayabileceğini belirtmişlerdir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Son yıllarda teknolojinin hızla gelişmesine paralel olarak demir-çelik endüstrisi ürünlerine de talep artmakta ve kullanım alanları giderek yaygınlaşmaktadır. Tüketicinin hızla artması atık üretiminin de artmasına sebep olmaktadır. Demir-çelik endüstrisi faaliyetleri sonucunda 1 ton çelik üretimi başına 400 kg çeşitli katı atık ortaya çıkabilmektedir. Bu atıklar; yüksek fırın cürufu, çelikhane cürufu, yüksek fırın çamuru, çelikhane çamuru, yüksek fırın baca tozu, çelikhane tozu, pota fırın ve kimyasal ısıtma tesisi tozları, kireç fabrikası filtre tozu, kimyasal arıtma çamuru, servis suyu arıtma çamuru, tufal, demir oksit, sinter fabrikası elektro filtre tozu gibi katı atıklardır. Demir-çelik endüstrisi üretim süreçlerinde oluşan bu atıklar demir-çelik üreticileri ve çevre için büyük bir sorun teşkil etmektedir. Döngüsel ekonomi kapsamında, atık uzaklaştırmadan ziyade, atığı kaynağında değerlendirme yaklaşımları hem çevresel hem de ekonomik boyutları ile öne çıkmaktadır.

Bu tez çalışmasında ülkemizde bulunan bir demir-çelik endüstrisinden temin edilen atık cüruftan demirin, tarımsal faaliyetler sonucu oluşan atıklar kullanılarak torefiye biyokütle eldesi ile geri kazanılmıştır. Bu yaklaşımla bu tez çalışmasının döngüsel ekonomi, sürdürülebilir kalkınma ve çevre dostu bir yöntem olarak gelecekte yapılacak benzer çalışmalara ışık tutması beklenmektedir. Demir-çelik endüstrisinden temin edilen cürufun karakterizasyonu, hidrometalurjik yöntem olan asidik liç işlemi ile demir elementinin solüsyona alınması, tarımsal faaliyetler sonucu oluşan dört farklı atığın (çam iğnesi, yeşil ceviz kabuğu, nar çekirdeği ve nar kabuğu) biyokütle olarak seçilerek torefiye edilmesi, torefiye edilen biyokütlelerden üç tanesi ile (çam iğnesi, yeşil ceviz kabuğu ve nar çekirdeği) adsorpsiyon yöntemiyle demir geri kazanımı gibi kapsamlı deneysel çalışma adımları izlenmiştir.

Tez çalışmasında ilk olarak, temin edilen cüruf numunesi öğütülüp, elenerek 500 mikron altı boyuta getirilerek karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Karakterizasyon sonuçlarına göre cüruf numunesi 109730 mg/kg kalsiyum, 93900 mg/kg silisyum ve 37390 mg/kg mangan içermektedir. Cüruf numunesinin demir içeriği ise 131300 mg/kg olarak bulunmuştur. Yüksek değerde metal içeren atıklardan değerli metallerin geri kazanılması hem çevresel hem ekonomik açıdan büyük öneme sahiptir. Atıklardan

metallerin geri kazanılması için kullanılan yöntemlerden birisi hidrometalurjik yöntemlerdir. Hidrometalurjik yöntemler cevher ve/veya konsantrelerdeki değerli minerallerin sulu ortamda uygun bir çözücü reaktif kullanılarak seçimli olarak çözeltiye alınması (liç) ve daha sonra da çeşitli arıtma ve geri kazanma teknikleri kullanılarak saf bileşik veya metal eldesine dayanmaktadır. Karakterizasyonu yapılan cüruf numunesinin HNO_3 ile asidik liç çalışması sonucunda, Fe elementi solüsyona alınmıştır. Bu amaçla 2^3 tam faktöriyel dizayn esas alınarak oluşturulan deney tasarımı, değişken olarak HNO_3 konsantrasyonu, deney süresi ve sıcaklık seçilmiştir. 2^3 tam faktöriyel dizayn esas alınarak oluşturulan deneylerde Fe liç veriminin % 38,5-% 140 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Fe elementinin cüruf numunesinden asidik liç ile solüsyona alınması amacıyla yapılan tam faktöriyel dizayn deneylerinde ana etkiler ve bağımsız faktörler arasındaki etkileşimler varyans analizi (ANOVA) ile belirlenmiş ve % 95 güven aralığındaki sonuçlar dikkate alınarak ($P < 0,05$) regresyon eşitlikleri hesaplanmıştır. Fe gideriminde HNO_3 konsantrasyonu ve deney süresinin etkili olduğu, sıcaklık ile ikili ve üçlü diğer etkileşimlerin önemsiz olduğu kanısına varılmıştır. Fe liç verimi sonuçları ile ilgili R^2 değeri 0,9994 olarak hesaplanmış olup, veriler arasında oldukça yüksek korelasyon bulunmaktadır. Asidik liç çalışması sonucunda, solüsyona Fe elementinin alınmasından sonra geri kazanım aşamasına geçilmiştir. Bu amaçla öncelikle farklı tarım atıkları ile torefikasyon çalışmaları yapılmıştır.

Tarımsal ve endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atık biyokütleler, torefikasyon prosesi sonrasında adsorbent olarak pek çok alanda kullanılabilir. Ham çam iğnesi, nar kabuğu, nar çekirdeği ve yeşil ceviz kabuğu ile yapılan torefikasyon deneylerinde ortalama nem içerikleri % 3-10 aralığında iken, ortalama sabit karbon içerikleri ise % 5-12 aralığında çıkmıştır. Seçilen tüm biyokütleler için, torefikasyon işlemi 60 dakika çalışma süresinde ve 250 °C, 260 °C, 270 °C, 280 °C ve 290 °C olmak üzere beş farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Çam iğnesinin beş farklı sıcaklıkta torefiye edildikten sonra yaklaşık analiz sonuçlarına göre ortalama sabit karbon içeriği sırasıyla % 8,16, % 8,17, % 7,32, % 7,64 ve % 9,58 olarak bulunmuştur. Nar kabuğunun beş farklı sıcaklıkta torefiye edilmesinden sonra sabit karbon içeriği sırasıyla % 8,82, % 15,47, % 9,71, % 5,30 ve % 8,66 olarak tespit edilirken, nar çekirdeğinin beş farklı sıcaklıkta sabit çalışma süresinde sabit karbon içerikleri sırasıyla % 4,55, % 4,96, % 5,41, % 5,41

ve % 4,90 olarak bulunmuştur. Yeşil ceviz kabuğunun sabit karbon içerikleri ise sırasıyla % 5,03, % 8,76, % 8,55, % 4,12 ve % 6,58 olarak bulunmuştur. Torefikasyon çalışması sonrası deneysel hatanın az olduğu ve yüksek karbonlaşmanın gerçekleştiği sıcaklık 270 °C olarak belirlenmiştir. Bu amaçla bu tez kapsamında torefiye sonrası nar çekirdeği, çam iğnesi, ceviz kabuğu biyokütleleri ile 270 °C’de torefikasyon çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca, farklı çalışma sürelerinin torefikasyon üzerine etkisini belirlemek üzere 270 °C sıcaklıkta 15, 30 ve 60 dakika çalışma sürelerinde de torefikasyon çalışmaları yapılmıştır. Nar çekirdeği, çam iğnesi ve yeşil ceviz kabuğu, sabit 270 °C sıcaklıkta farklı 15, 30 ve 60 dakika çalışma sürelerinde torefiye edilerek sabit karbon, uçucu madde ve nem içerikleri belirlenmiştir. Biyokütlelerin ortalama nem içerikleri % 0-1,5 aralığında iken ortalama uçucu madde içerikleri ise, % 55-85 aralığında çıkmıştır. Nar çekirdeğinin 15, 30 ve 60 dakika sonunda ortalama sabit karbon içerikleri sırasıyla % 11,64, % 10,33 ve % 11,94 olarak bulunmuştur. Çam iğnesinin 15, 30 ve 60 dakika sonunda ortalama sabit karbon içerikleri sırasıyla % 11,43, % 12,22 ve % 12,70 olarak bulunurken, yeşil ceviz kabuğunun 15, 30 ve 60 dakika sonunda ortalama sabit karbon içeriği sırasıyla % 12,49, % 10,26 ve % 13,74 olarak tespit edilmiştir.

Geri kazanım çalışmalarında, 270 °C 60 dakika bekleme süresinde torefiye edilen çam iğnesi, ceviz ve nar çekirdeği biyokütleleri kullanılmıştır. Geri kazanım çalışmalarında kullanılan liç solüsyonları gerçek ve sentetik liç solüsyonlarıdır. Deneysel sonuçlar, sentetik liç solüsyonundan (250 mg/L Fe konsantrasyonu) Fe geri kazanımında çalışılan deneysel şartlar altında (2 g/L torefiye biyokütle konsantrasyonu, 20 °C, 5-120 dk deney süresi) TÇA (çam iğnesi), TCE (yeşil ceviz kabuğu) ve TNÇ (nar çekirdeği) biyokütleleri ile geri kazanım verimleri maksimum % 20 civarındadır. Sentetik liç solüsyonunda herhangi bir pH ayarlaması yapılmamış olup, solüsyon pH’ı 2,51 olarak ölçülmüştür. Bu sebeple, sentetik liç solüsyonu ile yapılan geri kazanım çalışmalarında demir geri kazanım verimi düşük olabilir. Gerçek liç solüsyonu ile orijinal pH değerinde (pH 0,60) temas süresinin ve adsorbent dozunun Fe geri kazanımına etkisi belirlemek üzere deneyler yürütülmüştür. Liç solüsyonunun başlangıç Fe konsantrasyonu 3682 mg/L’dir. Biyokütlelerin 1/20 oranında seyreltilerek ölçülen pH değerleri çam iğnesinin 5,58, nar çekirdeğin 6,25 iken, yeşil ceviz kabuğunun ise 7,57 olarak ölçülmüştür. Gerçek liç solüsyonunun asidik olması

nedeniyle torefiye biyokütlelerin adsorbent özelliklerini artırmak amacıyla herhangi bir asit aktivasyonu uygulanmamıştır. Yürütülen deneysel koşullarda (2 g/L torefiye biyokütle dozu, 20 °C, 150 rpm) 120 dk temas süresi sonunda TÇA, TCE, TNÇ biyokütleleri ile sırasıyla % 87,94, % 89,22, % 87,09 Fe geri kazanımı elde edilmiştir. En yüksek Fe geri kazanımı TCE biyokütlesi ile elde edilmiştir. Yürütülen deneysel koşullarda (120 dk, pH 0,60, 20 °C, 150 rpm) TÇA, TCE ve TNÇ biyokütlelerinin Fe adsorpsiyonuna adsorbent dozunun (0,5-5 g/L) etkisi de araştırılmıştır. Tüm torefiye biyokütlelerle yapılan geri kazanım deneylerinde biyokütle dozunun belirgin bir etkisi olmadığı belirlenmiştir.

Ayrıca, yapılan deneysel çalışmaların sonuçları SEM-EDS ve BET analizleri ile de değerlendirilmiştir. SEM görüntüleri sonuçlarına göre ham cürufun Ca ve Si içeriğinin, Fe, Mn, Mg ve Al elementlerine göre daha yüksek olduğu ve EDS sonuçları incelendiğinde, % 30,98 Ca, % 5,45 Si, % 10,73 Fe, % 3,89 Mn, % 1,88 Mg, % 4,74 Al içerdiği görülmüştür. Asidik liç işlemi sonrasında ise cüruf numunesindeki Ca ve Si içeriğinin azaldığı, Fe, Mn, Mg ve Al içeriklerinin ise daha fazla olduğunu görülmüştür. SEM-EDS sonuçlarından TÇA biyokütlesinin % 43 C, TCE biyokütlesinin % 47,12 C içeriğine sahip olduğu bulunmuş olup, geri kazanım sonrası EDS görüntülerinde Ca, Si ve Al pikleri gözlenmiştir. TNÇ biyokütlesinin ise ağırlıkça % 79,24 C içeriğine ve % 18,60 O içeriğine sahip olduğu bulunmuştur. BET yüzey alanı sonuçlarına göre çam iğnesinden elde edilen torefiye adsorbentin yüzey alanı 0,4838 m²/g, gözenek çapı 0,006298 cm³/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri karşılaştırıldığında desorpsiyon sonrası gözenek hacminin azaldığı ve mezoporoz gözeneklere sahip olduğu görülmüştür.

Tez çalışmasında yapılan ve elde edilen sonuçlar ışığında, torefiye biyokütleler ile demir-çelik endüstrisi cürufundan Fe elementi etkili bir şekilde geri kazanılabilmektedir. Bununla birlikte bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, diğer çalışmalarda değerlendirmek üzere şu hususlara dikkat edilmelidir. Bu tez çalışmasında olduğu gibi, gerçek atık ile çalışılması durumunda atığın türüne bağlı olmakla birlikte birçok atık, geri kazanılması istenilen yüksek konsantrasyonda element içeriğinin yanı sıra yine oldukça yüksek konsantrasyonda diğer elementleri de içerebilmektedir. Bu gibi durumlarda, ilk olarak atık detaylı bir

şekilde karakterize edilmeli ve daha sonra atığın durumuna göre geri kazanılması istenilen element ile diğer elementlerin mümkünse seçici ayrımı ön işlemler ile sağlanmalıdır. Etkili liç verimlerini sağlayabilecek, en çevre dostu yaklaşım ile liç çalışmaları yapılmalıdır. Bu amaçla kullanılan liç solüsyonları tekrar kullanılabilir. Torefikasyon çalışmalarında karbon içeriğini arttırmak amacıyla, farklı atıkların kombinasyonu araştırılabilir. Torefiye biyokütleler ile geri kazanım verimlerinin yanısıra mekanizmaların da belirlenebilmesi amacıyla biyokütlelerin detaylı karakterizasyonları, hemiselüloz, lignin içerikleri tespit edilebilir. Daha sonraki çalışmalarda adsorpsiyon desorpsiyon çalışmalarının optimizasyonu üzerine de çalışılabilir. Ayrıca geri kazanım çalışmaları sonucunda elde edilen demir bağlı karbonlar katalitik oksidasyon çalışmalarında ham madde olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Abdel-Ghani, N.T., El-Sayed, H.A., El-Habak, A.A., 2018. Utilization of By-Pass Cement Kiln Dust and Air-Cooled Blast-Furnace Steel Slag in The Production of Some “Green” Cement Products. *HBRC Journal*, 14(3), 408-414. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1687404817301098>
- Abo Omar, J., Abdallah, J., 2019. Performance of Assaf Lambs Fed Two Upgraded Agricultural Wastes. *Walailak Journal of Science and Technology*, 16(7), 455–461. <https://wjst.wu.ac.th/index.php/wjst/article/view/2711/1004>
- Acharya, B., Dutta, A., Minaret, J., 2015. Review on Comparative Study of Dry and Wet Torrefaction. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 12 (2015) 26–37. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S221313881500048X>
- Agrawal, S., Dhawan, N., 2020. Microwave Carbothermic Reduction of Low-Grade Iron Ore. *Metall Mater Trans B* 51, 1576–1586. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11663-020-01883-z>
- Amalina, F., Razak, A. S. A., Krishnan, S., Zularisam, A.W., Nasrullah, M., 2022. A Comprehensive Assessment of the Method for Producing Biochar, Its Characterization, Stability, and Potential Applications in Regenerative Economic Sustainability – A review. *Cleaner Materials*, 3, 100045. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772397622000053>
- Anukam, A. I., Mamphweli, S. N., Reddy, P., Okoh, O. O., 2016. Characterization and The Effect of Lignocellulosic Biomass Value Addition on Gasification Efficiency. *Energy Exploration & Exploitation*, 34(6), 865–880. <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0144598716665010>
- Anwar, J., Shafiquea, U., Salman, M., Zaman, W., Anwar, S., Anzano, J.M., 2009. Removal of Chromium (III) by Using Coal as Adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 797–801. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409009947>
- APHA, AWWA, WEF, 2005. *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater*. 21. Baskı, Washington, DC.
- Arnsfeld, S., Senk, D., Gudenau, H.-W., 2014. The Qualification of Torrefied Wooden Biomass and Agricultural Wastes Products for Gasification Processes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 133-141. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237014000370?via%3Dihub>

- Arslan, T., 2013. Değerli Metal İyonlarının Önderiştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 54s. <http://acikerisim.pau.edu.tr/xmlui/bitstream/handle/11499/1802/Tuba%20Arslan.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Ates, S.A., 2015. Energy Efficiency and CO₂ Mitigation Potential of the Turkish Iron and Steel Industry Using the LEAP (Long-Range Energy Alternatives Planning) System, Energy, 90(1), 417-428. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544215009548>
- Atık Yönetimi Yönetmeliği (AYY), 2022. Erişim Tarihi : 18.01.2022. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2015/04/20150402-2.htm>
- Augusto, P.A., Castelo-Grande, T., Estévez, A. M., Barbosa, D., Costa, P. M., 2017. Method to Evaluate and Prove-The-Concept of Magnetic Separation and/or Classification of Particles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 426, 405-414. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885316321011>
- Bakkal, C., 2012. Gıda Endüstrisi Atığından Üretilen Aktif Karbon ile Arsenik Adsorpsiyonunun Denge ve Kinetik Açısından İncelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 79s, İstanbul. https://acikbilim.yok.gov.tr/bitstream/handle/20.500.12812/386858/yokAcikBilim_436027.pdf?sequence=-1&isAllowed=y
- Barskov, S., Zappi, M., Buchireddy, P., Dufreche, S., Guillory, J., Gang, D., Hernandez, R., Bajpai, R., Baudier, J., Cooper, R., Sharp, R., 2019. Torrefaction of Biomass: a Review of Production Methods for Biocoal From Cultured and Waste Lignocellulosic Feedstocks. Renewable Energy, 142, 624-642. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096014811930552X>
- Bates, R. B., Ghoniem, A. F., 2012. Biomass Torrefaction: Modeling of Volatile and Solid Product Evolution Kinetics. Bioresource Technology, 124, 460–469. <https://www.semanticscholar.org/paper/Biomass-torrefaction%3A-modeling-of-volatile-and-Bates-Ghoniem/56ea36b29301999ce6e5b9e8b9ff2b98446222e5>
- Batur, T., 2017. Biyokömür Elde Edilmesine Yönelik Bir Karbonlaştırma Makinasının Tasarımı, İmalatı ve Denenmesi. Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ, 48s. http://acikerisim.nku.edu.tr:8080/xmlui/bitstream/handle/20.500.11776/2574/0052266_pdf.pdf?sequence=1&isAllowed=y

- Bilgiç, E., 2014. The Comparison of Effects of Torrefaction and Carbonization Treatments on Biomass. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 129s. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=kSIJ3Hri33G5Zk7RK5mOig&no=MobFWqi_2ynD2V8OcJWCEw
- Bingöl, D., Tekin, N., Alkan, M., 2010. Brilliant Yellow Dye Adsorption Onto Sepiolite Using A Full Factorial Design. *Applied Clay Science*, 50, 3, 315–321. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131710002553>
- Boyrızlı, M., 2008. Demir Cevheri İçerisindeki Safsızlıkların Olumsuz Etkilerinin Giderilme Yollarının Araştırılması”, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1-34. <http://dspace.yildiz.edu.tr/xmlui/bitstream/handle/1/8272/0033869.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Branca TA, Colla V, Algermissen D, Granbom H, Martini U, Morillon A, Pietruck R, Rosendahl S., 2020. Reuse and Recycling of By-Products in the Steel Sector: Recent Achievements Paving The Way to Circular Economy and Industrial Symbiosis in Europe. *Metals*, 10(3), 345s. <https://www.mdpi.com/2075-4701/10/3/345>
- Brand, A.S., Roesler, J.R., 2015. Steel Furnace Slag Aggregate Expansion and Hardened Concrete Properties. *Cement and Concrete Composites*, 60, 1-9. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946515000554>
- Britannica, 2021. Erişim Tarihi: 14.11.2021. <https://www.britannica.com/science/iron-chemical-element>
- Btg, 2020. Erişim Tarihi: 19.11.2021. <https://www.btgworld.com/en/>
- Cahyanti, M. N., Doddapaneni, T.R. K. C., Kikas, T., 2020. Biomass Torrefaction: An Overview on Process Parameters, Economic and Environmental Aspects and Recent Advancements. *Bioresource Technology*, 301, 122737. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852420300067>
- Caijun S., Jueshi Q., 2000. High Performance Cementing Materials from Industrial Slags: a Review. *Resources, Conservation and Recycling*, 29(3), 195-207. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344999000609>
- Carrier, M., Loppinet-Serani, A., Denux, D., Lasnier, J.-. M., Ham-Pichavant, F., Cansell, F., Aymonier, C., 2011. Thermogravimetric Analysis As A New Method to Determine the Lignocellulosic Composition of Biomass. *Biomass and Bioenergy*, 35(1), 298–307. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953410003314>

- Chandra R, Jadhav VT, Shrama J., 2010. Global Scenario of Pomagranate (*Punica granatum* L.) Culture with Special Reference to India. *Fruit Veg Cereal Sci*, 4, 17–8.
[http://www.globalsciencebooks.info/Online/GSBOOnline/images/2010/FVCSB_4\(SI2\)/FVCSB_4\(SI2\)7-18o.pdf](http://www.globalsciencebooks.info/Online/GSBOOnline/images/2010/FVCSB_4(SI2)/FVCSB_4(SI2)7-18o.pdf)
- Chandra, R., Takeuchi, H., Hasegawa, T., 2012. Methane Production From Lignocellulosic Agricultural Crop Wastes: A Review in Context to Second Generation of Biofuel Production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(3), 1462-1476.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032111005818>
- Chen, D., Cen, K., Gan, Z., Zhuang, X., Ba, Y., 2022. Comparative Study of Electric-Heating Torrefaction and Solar-Driven Torrefaction of Biomass: Characterization of Property Variation and Energy Usage with Torrefaction Severity. *Applications in Energy and Combustion Science*, 9, 100051.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666352X21000315#tbl0002>
- Chen, W.H., Huang, M.Y., Chang, J.-S. Chen, C.-Y. 2015. Torrefaction Operation and Optimization of Microalga Residue for Energy Densification and Utilization. *Applied Energy*, 154, 622–630.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0306261915007011?via%3Dihub>
- Chen, W.-H., Liu, S.-H., Juang, T.-T., Tsai, C.-M., Zhuang, Y.-Q., 2015. Characterization of Solid and Liquid Products from Bamboo Torrefaction. *Applied Energy*, 160, 829-835.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261915003062>
- Chiou, B.-S., Valenzuela-Medina, D., Bilbao-Sainz, C., Klamczynski, A. P., Avena-Bustillos, R. J., Milczarek, R. R., Du, W.- X., Glenn, G. M., Orts, W. J., 2016. Torrefaction of Almond Shells: Effects of Torrefaction Conditions on Properties of Solid and Condensate Products. *Industrial Crops and Products*, 86, 40-48.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669016301765>
- Ciolkosz, D., Desplat, J., Schiffer, K., 2019. Raw, Torrefied, and Alkaline-Treated Biomass As A Sorbent for Lead in Water. *BioResources* 14, 8530–8542.
https://bioresources.cnr.ncsu.edu/wp-content/uploads/2019/09/BioRes_14_4_8530_Ciolkosz_DS_Raw_Torrefied_Alkali_Treated_Biomass_Sorbent_Lead_15473.pdf
- Costa, L.C.B., Nogueira, M.A., Andrade, H.D., Carvalho, J.M.F., Elói, Guilherme Jorge Brigolini, F.P.F., Peixoto, R.A.F., 2022. Mechanical and Durability Performance of Concretes Produced with Steel Slag Aggregate and Mineral Admixtures. *Construction and Building Materials*, 318, 126152.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061821038848>

- Çevik, E., 2021. Recovery of Iron from High-Iron Hot Rolled Mill Scales By Direct Reduction Technique. *Düzce University Journal of Science & Technology*, 9, 581-590. <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/1450923>
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı (ÇŞB) 2022. Sektörel Atık Klavuzları, Demir Çelik Sanayi. Erişim Tarihi : 18.01.2022. https://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/editordosya/Demir_celik_Sanayi_Kilavuzu.pdf
- Dai, L., Zhu, W., He, L., Tan, F., Zhu, N., Zhou, Q., He, M., Hu, G., 2018. Calcium-Rich Biochar from Crab Shell: an Unexpected Super Adsorbent for Dye Removal. *Bioresour Technology*, 267, 510–516. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852418310150?via%3Dihub>
- Danish, M., Ahmad, T., 2018. A review on Utilization of Wood Biomass As A Sustainable Precursor for Activated Carbon Production and Application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 87, 1-21. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032118300236>
- Das, B., Prakash, S., Reddy, P.S.R., Misra, V.N. 2007. An Overview of Utilization of Slag and Sludge from Steel Industries. *Resources, Conservation and Recycling*, 50(1), 40-57. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344906001297>
- Das, P., Upadhyay, S., Dubey, S., Singh, K.K., 2021. Waste to Wealth: Recovery of Value-Added Products from Steel Slag. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105640. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343721006175?casa_token=ifH4U7C39VkAAAAA:t5bD_dMzzxJuhzi1zgJNkCTRhgURdEG1uiVlvkOBWLWGAH9LLo47dnDsBdv8XWkmcCVcSJl6CcY
- David, E., Kopac, J., Armeanu, A., Niculescu, V., Sandru, C., Badescu, V., 2019. Biomass- Alternative Renewable Energy Source and Its Conversion for Hydrogen Rich Gas Production. *Conference on Renewable Energy and Environment Engineering (REEE 2019)*, 122, 01001, 5. https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/pdf/2019/48/e3sconf_reee2019_01001.pdf
- De Michelis, I., Ferella, F., Karakaya, E., Beolchini, F., Veglió, F., 2007. Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc–carbon spent batteries. *Journal of Power Sources*, 172, 975–983. https://www.researchgate.net/publication/245107171_Recovery_of_zinc_and_manganese_from_alkaline_and_zinc-carbon_spent_batteries
- Delgado, B.G., Fonseca, A.V., Fortunato, E., Paixão, A., Alves, R., 2021. Geomechanical Assessment of an Inert Steel Slag Aggregate as an Alternative Ballast Material for Heavy Haul Rail Tracks. *Construction and Building Materials*, 279, 122438. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061821001987>

- Demirbaş, A., 2001. Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42, 11 July, 1357-1378.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890400001370>
- Devlet Planlama Teşkilatı (DPT), 2022. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Demir Çalışma Grubu Raporu, Ankara, 2001. Erişim Tarihi: 13.01.2022.
https://www.sbb.gov.tr/wp-content/uploads/2018/11/08_Madencilik_MetalMadenler_Demir.pdf
- Dhaundiyal, A., Bercesi, G., Bacskai, I., 2020. The EFFECT of Torrefaction on the Thermo-Kinetics of Thermally Processed Black Pine. *Can J Chem Eng*, 99, 2241–2256.
https://www.researchgate.net/publication/346005002_The_effect_of_torrefaction_on_the_thermo-kinetics_of_thermally_processed_black_pine
- Dhaundiyal, A., Singh, S. B., Atsu, D., Toth, L., 2021. Comprehensive Analysis of Pre-Treated Austrian Pine. *Fuel*, 287, 119605.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236120326016>
- Dhoble, Y. N., Ahmed, S., 2018. Leaching of Heavy Metals from The Steel Slag Under Variable Conditions. *Global Journal of Engineering Science and Researches*, 187-195.
https://www.researchgate.net/publication/326837790_LEACHING_OF_HEAVY_METALS_FROM_THE_STEEL_SLAG_UNDER_VARIABLE_CONDITIONS
- Doddapaneni, T.R.K.C., Jain, R., Praveenkumar, R., Rintala, J., Romar, H., Konttinen, J., 2018. Adsorption of Furfural from Torrefaction Condensate Using Torrefied Biomass. *Chemical Engineering Journal*, 334, 558–568.
https://www.researchgate.net/publication/320369748_Adsorption_of_furfural_from_torrefaction_condensate_using_torrefied_biomass
- Duman, A., 2008. Cumhuriyet Döneminde Türkiye’de Demir Çelik Sanayi. Marmara Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 125s, İstanbul.
<https://www.proquest.com/docview/2545494005?pq-origsite=gscholar&fromopenview=true>
- Duranay, N., Yılgin, M., 2018. Kısa Analiz Verileri Kullanılarak Biyokütlenin Üst Isı Değerinin Hesaplanması. *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 6(2), 103-108.
<https://dergipark.org.tr/tr/pub/apjes/issue/38735/342951>
- Dyjakon, A., Noszczyk, T., M., 2019. The Influence of Torrefaction Temperature on Hydrophobic Properties of Waste Biomass from Food Processing. *Energies*, 12, 4609. <https://www.mdpi.com/1996-1073/12/24/4609>

- Dyjakon, A., Noszczyk, T., 2020. Alternative Fuels from Forestry Biomass Residue: Torrefaction Process of Horse Chestnuts, Oak Acorns, and Spruce Cones. *Energies*, 13, 2468. <https://www.mdpi.com/1996-1073/13/10/2468>
- Eia, 2020. Erişim Tarihi: 16. 09. 2020. <https://www.eia.gov/energyexplained/biomass/>
- Erdem E., 2010. *Juglans regia* L'nin Fitoterapideki Önemi. T.C. Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Farmakognozi Anabilim Dalı. Fitoterapi Programı Yüksek Lisans Tezi, 107s. <https://dspace.gazi.edu.tr/bitstream/handle/20.500.12602/214332/EBRUERDEM.pdf;jsessionid=CFBB2D5ECB559ADDA2005698A27D4133?sequence=1>
- Ergin S. Ö., 2019. Nar Meyvesi (*Punica Granatum L.*) ile Farklı Nar Ürünlerinin Antioksidan Özellikleri. *Akademik Gıda*, 17(2), 243-251. <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/797361>
- Esen, Ö. B., 2013. Health Related Properties of Different Parts of Walnut (*Juglans Regia L.*) and A Walnut Drink. Istanbul Technical University, Graduate School of Science Engineering and Technology, Department of Food Engineering Food Engineering Programme, M.Sc. Thesis, 85. <https://polen.itu.edu.tr:8443/server/api/core/bitstreams/01423d3b-774b-4873-8680-4458d4f35e2e/content>
- FHWA. U.S., 2022. Department of Transportation Federal Highway Administration, User Guidelines for Waste and Byproduct Materials in Pavement Construction, Steel Slag. Erişim Tarihi : 03.03.2022. <https://www.fhwa.dot.gov/publications/research/infrastructure/pavements/97148/059.cfm>
- Fisher, L.V., Barron, A.R., 2019. The Recycling and Reuse of Steelmaking Slags — A Review. *Resources, Conservation and Recycling*. 146, 244-255. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344919301168>
- Gahan, C. S., Cunha, M. L., Sandström, A., 2009. Comparative Study on Different Steel Slags as Neutralising Agent in Bioleaching. *Hydrometallurgy*, 95(3–4), 190-197. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304386X08002181>
- Gan, Y.Y., Ong, H. C., Show, P. L., Ling, T. C., Chen, W.H., Yu, K. L., Abdullah, R., 2018. Torrefaction of Microalgal Biochar as Potential Coal Fuel and Application as Bio-Adsorbent. *Energy Conversion and Management*, 165, 152–162. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0196890418302759?via%3Dihub>

- Ghasemi, M., Ghoreyshi, A. A., Younesi, H., Khoshhal S., 2015. Synthesis of a High Characteristics Activated Carbon from Walnut Shell for The Removal of Cr (VI) and Fe (II) From Aqueous Solution: Single and Binary Solutes Adsorption. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 12(4). http://www.ijche.com/article_11697_cd9243a5e5b63effca87f75f9cda007b.pdf
- Gong, C., Huang, J., Feng, C., Wang, G., Tabil, L., Wang, D., 2016. Effects and Mechanism of Ball Milling on Torrefaction of Pine Sawdust. *Bioresource Technology*, 214, 242-247. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852416305491>
- Gündoğdu, N., 2013. Demir-Çelik Tesislerinde Açığa Çıkan Tufalden Demirin Geri Kazanımı. *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi* 129s, İstanbul. <https://polen.itu.edu.tr/bitstream/11527/9184/1/13500.pdf>
- Habib, A., Bhatti, H., Iqbal, M., 2020. Metallurgical Processing Strategies for Metals Recovery from Industrial Slags. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 234(2), 201-231. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/zpch-2019-0001/html>
- Hainina, M. R., Aziza, Md. M. A., Alia, Z., Jayaa, R. P., El-Sergany, M. M., Yaacoba, H., 2015. Steel Slag As A Road Construction Material. *Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)*, 73(4), 33-38. [file:///C:/Users/ecem/Downloads/jt.v73.4282%20\(3\).pdf](file:///C:/Users/ecem/Downloads/jt.v73.4282%20(3).pdf)
- Han, J. Q., Zhang, J., Zhang, J. H., Chen, X., Zhang, L., Tu, G. F., 2022. Recovery of Fe, V, and Ti in Modified Ti-Bearing Blast Furnace Slag. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 32(1), 333-344. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003632622657984>
- Hong, S., Park, A-H.A., Park, Y., 2021. Evaluation of Elemental Leaching Behavior and Morphological Changes of Steel Slag in Both Acidic and Basic Conditions for Carbon Sequestration Potential. *The Korean Institute of Chemical Engineers*, 38, 2279-2285. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s11814-021-0874-5.pdf>
- Horii, K., Tsutsumi, N., Kitano, Y., Kato, Y., 2013. Processing and Reusing Technologies for Steelmaking Slag. *Nippon Steel Technical*. Erişim Tarihi: 24.01.2022. <https://www.nipponsteel.com/en/tech/report/nsc/pdf/104-20.pdf>
- Huang, Y. F., Chiueh P. T., Lo, S. L., 2019. CO₂ Adsorption on Biochar from Co-Torrefaction of Sewage Sludge and Leucaena Wood Using Microwave Heating. *10th International Conference on Applied Energy (ICAE2018)*, 22-25 August 2018, Hong Kong, China. *Energy Procedia*, 158, 4435-4440. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610219308100>

- Ilıcalı, M., 1988. Karayolu Üst Yapısında Erdemir Cürufunun Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 184s, İstanbul. <http://dspace.yildiz.edu.tr/xmlui/bitstream/handle/1/2212/0010399.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Indhumathi, P., Sathiyaraj, S., Koelmel, J., Shoba, S., Jayabalakrishnan, C., Saravanabhavan, M., 2018. The Efficient Removal of Heavy Metal Ions from Industry Effluents Using Waste Biomass As Low-Cost Adsorbent: Thermodynamic and Kinetic Models. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 232(4), 527-543. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/zpch-2016-0900/html>
- Işıkgül, O., 2012. Tufalin Demir Cevheri Konsantresi ile Karıştırılarak Pelet Üretiminde Kullanılabilirliğinin ve İndirgenebilirliğinin İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 99s, İstanbul. <https://polen.itu.edu.tr/bitstream/11527/9173/1/12954.pdf>
- Jawad, A.H., Abdulhameed, A. S., Hanafiah, M. A. K. M., AL Othman, Z. A., Khan, M. R., Surip, S. N., 2021. Numerical Desirability Function for Adsorption of Methylene Blue Dye by Sulfonated Pomegranate Peel Biochar: Modeling, Kinetic, Isotherm, Thermodynamic, and Mechanism Study. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 38(7), 1499-1509. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11814-021-0801-9>
- Jia, W., Markine, V.L., Jing, G., 2021. Analysis of Furnace Slag in Railway Sub-Ballast Based on Experimental Tests and Dem Simulations. *Construction and Building Materials*, 288, 123114. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061821008746>
- Jing, G., Wang, J., Wang, H., Siahkouhi, M., 2020. Numerical Investigation of the Behavior of Stone Ballast Mixed by Steel Slag in Ballasted Railway Track. *Construction and Building Materials*, 262, 120015. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820320201>
- Jung, K.-W., Jeong, T.-U., Kang, H.-J., Chang, J.-S., Ahn, K.-H., 2016. Preparation of Modified-Biochar from Laminaria Japonica: Simultaneous Optimization of Aluminum Electrode-Based Electro-Modification and Pyrolysis Processes and Its Application for Phosphate Removal. *Bioresource Technology*, 214, 548-557. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852416306459>
- Kadiroğlu, P., Ekici, H., 2018. Yeşil Ceviz Kabuklarının Biyoaktif Özelliklerinin FT-IR Spektroskopi Yöntemiyle Tahmin Edilmesi. *Akademik Gıda* 16(1), 20-26. <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/458423>
- Karadağ H., Fırat S. ve Işık N.S., 2020. Çelikhane Cürufunun Yol Temel ve Alt Temel Malzemesi Olarak Kullanılması. *Politeknik Dergisi*, 23(3), 799- 812. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/politeknik/issue/54737>

- Kartal, F., Özveren, U., 2022. Prediction of Torrefied Biomass Properties from Raw Biomass. *Renewable Energy*, 182, 578-591. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148121014993>
- Kartal, F., Özveren, U., 2021. An Improved Machine Learning Approach to Estimate Hemicellulose, Cellulose, and Lignin in Biomass. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2, 100148, 2666-8939. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S266689392100116X>
- Kesik, A. Ç., 2020. Çin Demir Cevheri İthalatının ve Demir Cevheri Fiyatlarının Dünya Gsyih Üzerindeki Etkisinin Belirlenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 119, İstanbul. <https://docplayer.biz.tr/225272251-Cin-demir-cevheri-ithalatinin-ve-demir-cevheri-fiyatlarinin-dunya-gsyih-uzerindeki-etkisinin-belirlenmesi-yuksek-lisans-tezi.html>
- Khanna, R., Konyukhov, Y.V., Ikram-ul-haq, M., Burmistrov, I., Cayumil, R., Belov, V.A., Rogachev, S.O., Leybo, D.V., Mukherjee, P.S., 2021. An Innovative Route for Valorising Iron and Aluminium Oxide Rich Industrial Wastes: Recovery of Multiple Metals. *Journal of Environmental Management*, 295, 113035. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479721010975>
- Khlopytskyi, A., Savenkov, A., Bliznjuk, I., Skiba, I., Vorobiova, V., Masalitina, N., 2022. Leaching of Feo and Cao By Nitric Acid From Ash-Slag Wastes of Thermal Power Plants. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 1, 95-99. <https://oaji.net/articles/2022/1954-1643271184.pdf>
- Kılıç, E., Font, J., Puig, R., Çolak, S., Çelik, D., 2011. Chromium Recovery from Tannery Sludge with Saponin and Oxidative Remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 456-462. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438941001215X?via%3Dihub>
- Kumar, M., Chauhan, H., Satpati, B., Deka, S., 2019. Yolk Type Asymmetric Ag–Cu2O Hybrid Nanoparticles on Graphene Substrate As Efficient Electrode Material for Hybrid Supercapacitors. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 233(1), 85-104. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/zpch-2017-1067/html>
- Kumar, N., Amritphale, S. S., Matthews, J. C., Lynam, J. G., Alam, S., Abdulkareem, O. A., 2021. Synergistic Utilization of Diverse Industrial Wastes for Reutilization in Steel Production and Their Geopolymerization Potential. *Waste Management*, 126, 728-736. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X21002063>

- Kung, K. S., Thengane, S. K., Ghoniem, A.F., 2020. Functional Mapping of Torrefied Product Characteristics with Index of Torrefaction. *Fuel Processing Technology*, 202, 106362. https://www.researchgate.net/publication/339127441_Functional_mapping_of_torrefied_product_characteristics_with_index_of_torrefaction
- Langova, S., Leško, J., Matýsek, D., 2009. Selective Leaching of Zinc from Zinc Ferrite with Hydrochloric Acid. *Hydrometallurgy*, 95(3–4), 179–182. https://www.academia.edu/6126269/Selective_leaching_of_zinc_from_zinc_ferrite_with_hydrochloric_acid
- Leclerc, N., Meux, E., Lecuire, J.M., 2002. Hydrometallurgical Recovery of Zinc and Lead from Electric Arc Furnace Dust Using Mononitritotriacetate Anion and Hexahydrated Ferric Chloride. *Journal of Hazardous Materials*, 91(1–3), 257–270. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/11900917/>
- Leng, L., Xiong, Q., Yang, L., Li, H., Zhou, Y., Zhang, W., Jiang, S., Li, H., Huang, H., 2021. An Overview on Engineering the Surface Area and Porosity of Biochar. *Science of The Total Environment*, 763. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720377354>
- Li, C., Sun, H., Bai, J., Li, L., 2010. Innovative Methodology for Comprehensive Utilization of Iron Ore Tailings: Part 1. The Recovery of Iron from Iron Ore Tailings Using Magnetic Separation After Magnetizing Roasting. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1–3), 71–77. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409014642>
- Li, S.X., Chen, C.Z., Li, M.F., Xiao, X., 2018. Torrefaction of Corncob to Produce Charcoal Under Nitrogen and Carbon Dioxide Atmospheres. *Bioresour. Technol.* 249, 348–353. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085241731845X?via%3Dihub>
- Li, Y., Liu, H., Peng, B., Min, X., Hu, M., Peng, N., Yuang, Y., Lei, J., 2015. Study on Separating of Zinc and Iron from Zinc Leaching Residues by Roasting with Ammonium Sulphate. *Hydrometallurgy*, 158, 42–48. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304386X15301092>
- Li, Y., Liu, Y., Gong, X., Nie, Z., Cui, S., Wang, Z., Chen, W., 2016. Environmental Impact Analysis of Blast Furnace Slag Applied to Ordinary Portland Cement Production. *Journal of Cleaner Production*, 120, 221–230. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965261501896X>
- Lim, J. W., Chew, L. H., Choong, T. S. Y., Tezara, C., Yazdi, M. H., 2015. Utilizing Steel Slag in Environmental Application an Overview. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 36, International Conference on Chemical and Bioprocess Engineering, 9–12 December, Kota Kinabalu, Malaysia. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/36/1/012067>

- Liu, P., Zhong, J., Zhang, M., Mo, L., Deng, M., 2021. Effect of CO₂ Treatment on the Microstructure and Properties of Steel Slag Supplementary Cementitious Materials. *Construction and Building Materials*, 309, 125171. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061821029159>
- Liu, Y., Lin, Q., Li, L., Fu, J., Zhu, Z., Wang, C., Qian, D., 2014. Study on Hydrometallurgical Process and Kinetics of Manganese Extraction from Low-Grade Manganese Carbonate Ores. *International Journal of Mining Science and Technology*, 24(4), 567-571. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095268614000950>
- Liu, Z., Bi, X., Gao, Z., Liu, W., 2018. Carbothermal Reduction of Iron Ore in Its Concentrate-Agricultural Waste Pellets. *Advances in Materials Science and Engineering*, 6. https://www.researchgate.net/publication/322565665_Carbothermal_Reduction_of_Iron_Ore_in_Its_Concentrate-Agricultural_Waste_Pellets
- Lorenzi, A., Rastelli, D., Biavati, A., Poncini, M., Alfieri, I., Albertini, F., Gombia, E., Romaniello, L., Montenero, A., 2015. Immobilization of Iron Rich Steel Industry Waste and Products Characterization. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 196-201. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343714002619>
- Lua, A.C., Lau, F.Y., Guo, J., 2006. Influence of Pyrolysis Conditions on Pore Development of Oil-Palm-Shell Activated Carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76, 96-102. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237005001610>
- Luo, X., Wang, C., Shi, X., Li, X., Wei, C., Li, M., Deng, Z., 2022. Selective Separation of Zinc and Iron/Carbon from Blast Furnace Dust Via A Hydrometallurgical Cooperative Leaching Method. *Waste Management*, 139, 116-123. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X21006528>
- Lutandula, M. S., ve Kashala, G. N., 2013. Zinc Oxide Production Through Reprocessing of the Electric Arc Furnace Flue Dusts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 600-603. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343713000894>
- Maden Mühendisleri Odası (MMO), 2022. Demir Çelik Raporu. Erişim Tarihi: 13.01.2022. https://www.maden.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=111&tipi=5&sube=0
- Mahmouda, M.M., Salehb, M.M., Zaki, M.M., Nabil, G.M., 2020. A Sustainable Nanocomposite for Removal of Heavy Metals from Water Based on Crosslinked Sodium Alginate with Iron Oxide Waste Material from Steel Industry. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 104015. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343720303638>

- Malik, R., Ramteke, D. S., Wate, S. R., 2006. Physico-Chemical and Surface Characterization of Adsorbent Prepared from Groundnut Shell by ZnCl_2 Activation and Its Ability to Adsorb Color. *Indian Journal of Chemical Technology*, 13(4), 319-328. <http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/7048/1/IJCT%2013%284%29%20319-328.pdf>
- Martins, A. C. P., Carvalho, J. M. F., Costa, L. C. B., Andrade, H. D., Melo, T. V., Ribeiro, J. C. L., Pedroti, L. G., Peixoto, R. A. F., 2021. Steel Slags in Cement-Based Composites: An Ultimate Review on Characterization, Applications and Performance. *Construction and Building Materials*, 291. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061821010254>
- McCaffrey Z., Torres L., Chiou B.-S., Ferreira S. R., Silva L. E., Wood D. F., Orts W. J., 2021. Torrefaction of Almond and Walnut Byproducts. *Frontiers in Energy Research*, 9. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenrg.2021.643306/full>
- Menad, N., Kanari, N., Save, M., 2014. Recovery of High Grade Iron Compounds from LD Slag by Enhanced Magnetic Separation Techniques. *International Journal of Mineral Processing*, 126, 1-9. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751613002020>
- Mineral Commodity Summaries, 2022. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021.pdf>
- Mochizuki, Y., Tsubouchi, N., Sugawara, K., 2020. Separation of Valuable Elements from Steel Making Slag by Chlorination. *Resources, Conservation and Recycling*, 158, 104815. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344920301361>
- Mohan D, Pittman CU, Steele PH., 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review. *Energy Fuels*, 20(3), 848–89. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef0502397>
- Mohan, V., 2015. Light Coal: Development of A Torrefaction Reactor and Business System for Himalayan India Reactor Testing, Pine Needle Fuel Evaluation, End User Value Propositions and Logistics System Design. Delft University of Technology, Sustainable Energy Technology, Master Thesis, July, 222. <https://fddocuments.net/document/vidyut-mohan-light-coal-development-of-a-torrefaction-reactor-and-business-system.html>
- Morita, K., Guo, M., Oka, N., Sano, N., 2002. Resurrection of The Iron and Phosphorus Resource in Steel-Making Slag. *J. Mater. Cycles Waste*, 93-101. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s10163-001-0067-6.pdf>
- Niu, Y., Lv, Y., Lei, Y., Liu, S., Liang, Y., Wang, D., Hui, S., 2019. Biomass Torrefaction: Properties, Applications, Challenges, and Economy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 115, 109395. <https://en.x-mol.com/paper/article/5862180>

- Nobre, C., Dinis, T.T., 2016. Using Torrefied Biomass Wastes As Low-Cost Adsorbents for Methylene Blue. Congr. Water, Waste Energy Manag., 499. https://www.researchgate.net/profile/Catarina-Nobre/publication/309534045_Using_torrefied_biomass_wastes_as_low-cost_adsorbents_for_methylene_blue/links/581508e008aedc7d8963f4c6/Using-torrefied-biomass-wastes-as-low-cost-adsorbents-for-methylene-blue.pdf
- Noszczyk, T., Dyjakon, A., Koziel, J.A., 2021. Kinetic Parameters of Nut Shells Pyrolysis. Agricultural and Biosystems Engineering, Publications, 1-28. <https://www.mdpi.com/1996-1073/14/3/682>
- Okumuş, G., 2016. Nar (punica granatum l.) Kabuk ve Çekirdeklerinin Antioksidan Kapasitelerinin Belirlenmesi. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi. Bursa. <https://acikerisim.uludag.edu.tr/bitstream/11452/10644/1/459171.pdf>
- Onoue, K., Tokitsu, M., Ohtsu, M., Bier, T.A., 2014. Fatigue Characteristics of Steel-Making Slag Concrete Under Compression in Submerged Condition. Construction and Building Materials, 70, 231-242. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814008691>
- Orman Genel Müdürlüğü (OGM), 2022. Erişim Tarihi: 01.03.2022. <https://www.ogm.gov.tr/tr/ormanlarimiz-sitesi/TurkiyeOrmanVarligi/Yayinlar/2020%20T%C3%BCrkiye%20Orman%20Varl%C4%B1%C4%9F%C4%B1.pdf>
- Özbay, N., Yargıç, A. Ş., Yarbay-Şahin, R. Z., Önal, E., 2013. "Full Factorial Experimental Design Analysis of Reactive Dye Removal by Carbon Adsorption". Journal of Chemistry, 234904, 13. <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2013/234904/>
- Paixão, A., Fortunato, E., 2021. Abrasion Evolution of Steel Furnace Slag Aggregate for Railway Ballast: 3D Morphology Analysis of Scanned Particles by Close-Range Photogrammetry. Construction and Building Materials, 267, 121225. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820332293>
- Parikh, J., Channiwala, S.A., Ghosal, G.K., 2007. A Correlation for Calculating Elemental Composition from Proximate Analysis of Biomass Materials. Fuel, 86(12-13), 1710-1719. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236107000294>
- Pehlivan, E., 2017. Meyvesuyu Endüstrisi Katı Atığından Üretilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerden Reaktif Kırmızı (Procion Red MX-5B) Adsorpsiyonu İçin Kullanımı. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilim Dergisi, 23(7), 912-918. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/pajes/issue/33120/379541>

- Pettinato, M., Mukherjee, D., Andreoli, S., Minardi, E. R., Calabro, V., Curcio, S., Chakraborty, S., 2015. Industrial Waste-An Economical Approach for Adsorption of Heavy Metals from Ground Water. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, 8(1), 48-56. <https://thescipub.com/pdf/ajeassp.2015.48.56.pdf>
- Piatak, N. M., Parsons, M. B., Seal, R. R., 2015. Characteristics and Environmental Aspects of Slag: A review. *Applied Geochemistry*, 57, 236-266. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0883292714000821>
- Poloko, N., 2019. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Mineral Engineering Conference. 641, 16–19 September , Kocierz, Beskid Mały, Poland. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/641/1/012023/pdf>
- Prospektif Teknologik Araştırmalar Enstitüsü (IPTS), 2010. Demir Çelik Üretimi İçin Mevcut En Uygun Teknikler (MET) Referans Belgesi. Endüstriyel Emisyon Direktifi 2010/75 / EU. <https://webdosya.csb.gov.tr/db/ippc/duyurular/dem-r-cel-k-uret-m--met-referans-dokumani-20190107131348.pdf>
- Potgieter, J.H., Kabemba, M.A., Teodorovic, A., Potgieter-Vermaak, S.S., Augustyn, W.G., 2006. An Investigation into the Feasibility of Recovering Valuable Metals from Solid Oxide Compounds by Gas Phase Extraction in a Fluidised Bed. *Minerals Engineering*, 19(2), 140-146. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687505002864>
- Radosavljevic, S., Milic, D., Gavrilovski, M., 1996. Mineral Processing of A Converter Slag and Its Use in Iron Ore Sintering. Magnetic and Electrical Separation, 7(4), 201-211. <https://downloads.hindawi.com/archive/1996/031471.pdf>
- Ragipani, R., Bhattacharya, S., Akkihebbal, S. K., 2020. Understanding Dissolution Characteristics of Steel Slag for Resource Recovery. *Waste Management*, 117, 179-187. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X20304402>
- Ragipani, R., Bhattacharya, S., Suresh, A. K., 2019. Kinetics of Steel Slag Dissolution: from experiments to Modelling. *Proceedings of The Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 475. <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.2018.0830>
- Rashad, A., 2016. Cementitious Materials and Agricultural Wastes As Natural Fine Aggregate Replacement in Conventional Mortar and Concrete. *Journal of Building Engineering*, 5, 119-141. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352710215300528>

- Ravikumar, K.V.G., Sudakaran, S.V., Ravichandran, K., Pulimi, M., Natarajan, C., Mukherjee, A., 2019. Green Synthesis of Ni, Fe Nano Particles Using Punica Granatum Peel Extract for Tetracycline Removal. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652618335121?via%3Dihub>
- Ren, L., Zhou, S., Peng, T., Ou, X., 2021. A Review of CO₂ Emissions Reduction Technologies and Low-Carbon Development in The Iron and Steel Industry Focusing on China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 143, 110846. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032121001404>
- Rowayshed, G., Salama, A., Abul-Fadl, M., Akila-Hamza, S., Emad, A. Mohamed, 2013. Nutritional and Chemical Evaluation for Pomegranate (*Punica Granatum L.*) Fruit Peel and Seeds Powders by Products. *Middle East Journal of Applied Sciences*, 3(4), 169-179. <https://www.curreweb.com/mejas/mejas/2013/169-179.pdf>
- Saeed, M., Mansha, A., Hamayun, M., Ahmad, A., Ulhaq, A., Ashfaq, M., 2018. Green Synthesis of CoFe₂O₄ and Investigation of Its Catalytic Efficiency for Degradation of Dyes in Aqueous Medium. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 232(3), 359-371. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/zpch-2017-1065/html>
- Saeed, M., Siddique, M., Usman, M., ul Haq, A., Khan, S. & Raoof, H., 2017. Synthesis and Characterization of Zinc Oxide and Evaluation of Its Catalytic Activities for Oxidative Degradation of Rhodamine B Dye in Aqueous Medium. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 231(9), 1559-1572. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/zpch-2016-0921/html>
- Safa, Y. Ve Bhatti, H.N., 2011. Biosorption of Direct Red-31 and Direct Orange-26 Dyes by Rice Husk: Application of Factorial Design Analysis. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(12), 2566-2574. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0263876211002279>
- Safaei-Ghomi, J., Nazemzadeh, S. & Shahbazi-Alavi, H., 2017. Nano-Colloidal Silica-Tethered Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes with Eight Branches of 3-Aminopropyltriethoxysilane As High-Performance Catalyst for The Preparation of Bis-Thiazolidinones Under Ultrasonic Conditions. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 72(12), 927-935. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/znb-2017-0091/html>
- Safar, M., Lin, B-J., Chen, W-H., Langauer, D., Raclavska, H., Petrissans, A., Petrissans, M., 2019. Effects of Impregnated Potassium on Biomass Torrefaction. *Energy Procedia*, 158, 55-60. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187661021930044X>
- Sahu S. G., Sarkar P., Chakraborty N., Adak, A.K., 2010. Thermogravimetric Assessment of Combustion Characteristics of Blends of A Coal with Different Biomass Chars. *Fuel Processing Technology* 91(3), 369–378. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037838200900349X>

- Sánchez, M., Parada, F., Parra, R., Marquez, F., Jara, R., Carrasco, J.C., Palacios, J., 2004. Management of Copper Pyrometallurgical Slags: Giving Additional Value to The Copper Mining Industry, in: VII Int. Conference on Molten Slags, Fluxes & Salts, Cape Town, South Africa, 543–550. <http://www.saimm.co.za/Conferences/MoltenSlags2004/543-Sanchez.pdf>
- Shakirullah, M., Ahmad, I., Khan, M.A., Ishaq, M., Rehman, H.U., Khan, U., 2006. Leaching of Minerals in Degari Coal. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 05, 131-142. <https://www.scirp.org/journal/paperinformation.aspx?paperid=20483>
- Shanmugalingam, A. ve Murugesan, A., 2018. Removal of Hexavalent Chromium by Adsorption on Microwave Assisted Activated Carbon Prepared from Stems of *Leucas Aspera*. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 232(4), 489-506. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/zpch-2017-0998/html>
- Sharma K, Akansha, Chauhan E.S., 2018. Comparative Studies of Proximate, Mineral and Phytochemical Compositions of Pomegranate (*Punica Granatum*) in Peel, Seed and Whole Fruit Powder. *International Journal of Food Science and Nutrition*, 3(2), 192-196. https://www.researchgate.net/publication/265052028_Proximate_Composition_Minerals_Content_Antibacterial_and_antifungal_Activity_Evaluation_of_Pomegranate_Punica_granatum_L_Peels_Powder
- Salapa, I., Haralampous, P., Giakoumakis, G., Nazos, A., Sidiras, D., 2018. Torrefaction of Barley Straw for The Co-Production of Energy and Adsorbent Materials. *Proceedings of The 4th World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering (MCM'18)*, 1–7. https://avestia.com/MCM2018_Proceedings/files/paper/ICCPE/ICCPE_108.pdf
- Saman, N., Aziz, A. A., Johari, K., Tien Song, S., Mat, H., 2015. Adsorptive Efficacy Analysis of Lignocellulosicwaste Carbonaceous Adsorbents Toward Differentmercury Species. *Process Safety and Environmental Protection*, 96, 33–42. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095758201500066X>
- Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği (SKHKKY), 2022. Erişim Tarihi : 18.01.2022. <https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=13184&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5>
- San-Jose, J.T., Vegas, I., Arribas, I., Marcos, I., 2014. The Performance of Steel-Making Slag Concretes in The Hardened State. *Materials & Design*, 60, 612-619. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306914002982>
- Santos Viana, H. F., Rodrigues, A.M., Godina, R., Oliveira Matias, J. C., Nunes, L. J. R., 2018. Evaluation of The Physical, Chemical and Thermal Operties of Portuguese Maritime Pine Biomass. *Sustainability*, 10, 2877. <https://www.mdpi.com/2071-1050/10/8/2877>

- Sara Budinis, 2020. Going Carbon Negative: What Are The Technology Options. International Energy Agency. <https://www.iea.org/commentaries/going-carbon-negative-what-are-the-technology-options>
- Sarıkaya, S. Demir Çelik Sanayi Sektör Raporu. Doğu Anadolu Kalkınma Ajansı (DAKA), Sektörel Analiz Raporu, 30s. <https://www.daka.org.tr/panel/files/files/yayinlar/Demir%20Celik%20Sanayi.pdf>
- Sarkar, S., Mazumder, D., 2015. Solid Wastes Generation in Steel Industry and Their Recycling Potential. Management & Utilisation of Wastes from Metal Processing Industries and Thermal Power Stations, March, Kalküta, 1–14. https://www.researchgate.net/profile/Sushovan-Sarkar/publication/275654751_Solid_wastes_generation_in_steel_industry_and_their_recycling_potential/links/56c9890e08ae1106370962c9/Solid-wastes-generation-in-steel-industry-and-their-recycling-potential.pdf
- Sas, W., Głuchowski, A., Radziemska, M., Dzieciol, J., Szymański, A., 2015. Environmental and Geotechnical Assessment of The Steel Slags As A Material for Road Structure. Materials, 8(8), 4857-4875. https://www.researchgate.net/publication/280567535_Environmental_and_Geotechnical_Assessment_of_the_Steel_Slags_as_a_Material_for_Road_Structure
- Savastano, H., Warden, P.G., Coutts, R.S.P., 2001. Ground Iron Blast Furnace Slag As A Matrix for Cellulose-Cement Materials. Cement and Concrete Composites, 23(4–5), 389-397. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946500000834>
- Sayılğan, E., 2009. Kullanılmış Pillerden Çinko ve Mangan Metallerinin Geri Kazanımı-Ekonomik Analiz ve Matematik Modelleme. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Isparta, 171.
- Schoeman, Y., Oberholster, P., Somerset, V., 2021. A decision-Support Framework for Industrial Waste Management in The Iron and Steel Industry: A Case Study in Southern Africa, Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 3. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666016421000190>
- Scholz, F., Kahlert, H., 2015. The Calculation of the Solubility of metal Hydroxides, Oxide-Hydroxides, and Oxides, and Their Visualisation in Logarithmic Diagrams. ChemTexts, 1, 7. <https://link.springer.com/article/10.1007/s40828-015-0006-0#citeas>
- Shen, Y., Guo, J.Z., Bai, L. Q., Chen, X. Q., Li. B., 2021. High Effective Adsorption of Pb (II) from Solution by Biochar Derived from Torrefaction of Ammonium Persulphate Pretreated Bamboo. Bioresource Technology, 323, 124616. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852420318903?via%3Dihub>

- Shen, W., Zhou, M., Ma, W., Hu, J., Cai, Z., 2009. Investigation on The Application of Steel Slag–Fly Ash–Phosphogypsum Solidified Material As Road Base Material. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 99-104. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408011746>
- Siddiqui, M.T.H., Nizamuddin, S., Mubarak, N.M., Shirin, K., Aijaz, M., Hussain, M., Baloch, H. A., 2019. Characterization and Process Optimization of Biochar Produced Using Novel Biomass, Waste Pomegranate Peel: A Response Surface Methodology Approach. *Waste Biomass Valor*, 10, 521–532. <https://link.springer.com/article/10.1007/s12649-017-0091-y>
- Silos-Llamas A.K., Durán-Jiménez, G., Hernández-Montoya, V., Montes-Morán, M.A., Rangel-Vázquez, N.A., 2020. Understanding the Adsorption of Heavy Metals on Oxygen-Rich Biochars by Using Molecular Simulation. *Journal of Molecular Liquids* 298, 112069. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732219344095>
- Singh, P.K., Katiyar, P.K., Kumar, A.L., Chaithnya, B., Pramanik, S., 2014. Effect of Sintering Performance of The Utilization of Blast Furnace Solid Wastes As Pellets. *Procedia Materials Science*, 5, 2468-2477. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812814008633>
- Svoboda, J., Fujita, T., 2003. Recent Developments in Magnetic Methods of Material Separation. *Minerals Engineering*, 16(9), 785-792. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687503002127#BIB8>
- Syed DN, Afaq F, Mukhtar H., 2007. Pomagranate Derived Products for Cancer Chemoprevention. *Semi. Cancer Biol*, 17, 377– 85. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1044579X07000302?via%3Dihub>
- Şahin A., 2020. Nar Yetiştiriciliği. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü. Antalya, Mayıs. <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/batem/Belgeler/Kutuphane/Teknik%20Bilgiler/Nar%20Yeti%C5%9Ftiricili%C4%9Fi.pdf>
- Tarım ve Orman Genel Müdürlüğü (TOGM), 2022. Erişim Tarihi: 31.03.2022. <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge/Belgeler/PDF%20Tar%C4%B1m%20%C3%9Cr%C3%BCnleri%20Piyasalar%C4%B1/2022-cak%20Tar%C4%B1m%20%C3%9Cr%C3%BCnleri%20Rapor%C4%B1/Ceviz,%20Ocak-2022%20Tar%C4%B1m%20%C3%9Cr%C3%BCnleri%20Piyasa%20Raporu%20--+.pdf>
- Taşar, Ş., 2021. Biyokütle Kaynaklarının Proximate Bileşimleri ile Üst Isı Değerleri Arasında Yeni Bir Denklem Geliştirilmesi ve Denklem Başıarısının Araştırılması. *Artvin Çoruh Üniversitesi, Orman Fakültesi Dergisi*, 22(1), 42-51. <http://ofd.artvin.edu.tr/tr/pub/issue/62326/744752>

- Tchapda, A. H., & Pisupati, S. V., 2014. A Review of Thermal Co-Conversion of Coal and Biomass/Waste. *Energies*, 7(3), 1098–1148. <https://www.mdpi.com/1996-1073/7/3/1098>
- Thomas R.J., 1977. Wood: Structure and Chemical Composition. In: Goldstein I, editor. *Wood Technology: Chemical Aspects*. ACS Symposium Series. Washington, DC: American Chemical Society, 1–23. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-1977-0043.ch001>
- Tumuluru, J. S., Sokhansanj, S., Hess, J. R., Wright, C. T., and Boardman R. D., 2011. A Review on Biomass Torrefaction Process and Product Properties for Energy Applications. *Industrial Biotechnology*, October, 7(5), 384-401. https://www.researchgate.net/publication/228083732_A_Review_on_Biomass_Torrefaction_Process_and_Product_Properties_for_Energy_Applications
- Tumöluru, J. S., Wright, C. T., Hess, J. R., Kenney, K. L., 2011. A Review of Biomass Densification Systems to Develop Uniform Feedstock Commodities for Bioenergy Application. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 5(6), 683-707. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbb.324>
- Tuna Kayılı M., Çelebi, G., Gültaş, A., 2016. Yapı Sektöründe Atık Kullanımına İlişkin Bir İnceleme; Demir Çelik Üretim Atıkları. *Uluslararası Malzeme Bilimi ve Teknolojisi Konferansı Kapadokya (IMSTEC'16)*, 6-8 Nisan, Nevşehir. https://www.researchgate.net/publication/304782572_Yapi_sektorunde_atik_kullanimina_iliskin_bir_inceleme_Demir-celik_uretim_atiklari
- Tuna Kayılı M., Çelebi, G., Gültaş, A., 2018. Sürdürülebilir Yapı Malzemesi Hedefiyle Demir Çelik ve Plastik Endüstrisi Atıklarının Geri Kazanımı Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 33(2), 33-44. <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/618999>
- Tuncel, S., Arı, N., Yoleri, B., Şahiner, M., (2017). Dünyada ve Türkiye’de Demir. *Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı*, Eylül, 2017. <https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/Demir.pdf>
- Toklu, E., 2017. Biomass Energy potential and Utilization in Turkey. *Renewable Energy*, 107, 235-244. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148117300861>
- Trung, Z., Kukurugya, F., Takacova, Z., Orac, D., Laubertova, M., Miskufova, A., Havlik, T., 2011. Acidic Leaching Both of Zinc and Iron from Basic Oxygen Furnace Sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 192(3), 1100-1107. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389411007783>
- Tumuluru, J. S., Sokhansanj, S., Hess, J. R., Wright, C. T., Boardman R. D., 2011. A Review on Biomass Torrefaction Process and Product Properties for Energy Applications. *Industrial Biotechnology*, October. <https://www.liebertpub.com/doi/epdf/10.1089/ind.2011.7.384>

- Türkiye İstatiksel Kurumu (TÜİK), 2022. Erişim Tarihi: 02.03.2022.
<https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Bitkisel-Uretim-Istatistikleri-2021-37249#:~:text=Buna%20g%C3%B6re%20%C3%BCretim%20miktarlar%C4%B1%202021,9%20milyon%20ton%20olarak%20ger%C3%A7ekle%C5%9Fti.>
- Türkiye Odalar ve Borsalar Birliği (TOBB), 2020. Türkiye Demir ve Demir Dışı Metaller Meclisi Raporu. Çelik Sanayi. Erişim Tarihi: 22.01.2022.
<https://www.tobb.org.tr/Documents/yayinlar/2021/d21/>
- T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı Demir Çelik Sektör Raporu, 2020.
<https://www.sanayi.gov.tr/assets/pdf/plan-program/Demir%C3%87elikSekt%C3%B6rRaporu2020.pdf>
- T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı Demir Çelik Sektör Raporu, 2021.
<https://www.sanayi.gov.tr/plan-program-raporlar-ve-yayinlar/sektor-raporlari/mu1406011405>
- Uçar, S., Karagöz, S., 2009. The Slow Pyrolysis of Pomegranateseeds: The Effect of Temperature on The Product Yields and Bio-Oilproperties. J Anal Appl Pyrolysis 84(2), 151–156.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237009000163>
- U.S. Geological Survey, 2021. Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey, 200p. <https://pubs.er.usgs.gov/publication/mcs2021>
- Uysal, F., Bahar, S., 2018. Cüruf Çeşitleri ve Kullanım Alanları, Trakya Üniversitesi Mühendislik Bilimler Dergisi, 19(1), 37-52.
<https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/501675>
- Uzun, B. B., Yaman, E., 2017. Pyrolysis Kinetics of Walnut Shell and Waste Polyolefins Using Thermogravimetric Analysis. Journal of The Energy Institute, 90(6), 825–837.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1743967116301337>
- Ünal, S., Yücel, O., Kurt, M., Gül S., 2014. Atık'tan Ürün'e Demir-Çelik Cürufu. İleri Teknolojiler IV. Çalıştayı, 14-15-16 Ekim, İstanbul, 141-149.
<https://docplayer.biz.tr/15968578-Ileri-teknolojiler-iv-calistayi-itc-2014-bildiri-kitabi-editor-m-oktay-alniak-prof-dr-yuk-muh.html>
- Viegas, C., Gouveia, L., Gonçalves M., 2021. Aquaculture Wastewater Treatment Through Microalgal. Biomass Potential Applications on Animal Feed, Agriculture, and Energy. Journal of Environmental Management, 286, 112187.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479721002498?via%3Dihub>

- Waligora, J., Bulteel, D., Degrugilliers, P., Damidot, D., Potdevin, J.L., Measson, M., 2010. Chemical and Mineralogical Characterizations of LD Converter Steel Slags: A multi-Analytical Techniques Approach. *Materials Characterization*, 61(1), 39-48. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580309003192>
- Wang, D., Jiang, M., Liu, Ç., Min, Y., Cui, Y., Liu, J., Zhang, Y., 2012. Enrichment of Fe-Containing Phases and Recovery of Iron and Its Oxides by Magnetic Separation from BOF Slags. *Erişim Tarihi: 15.03.2022.* <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/srin.201100216>
- Wang, L., Barta-Rajnai, E., Skreiberg, Q., Khalil, R., Czégény, Z., Jakab, E., Barta, Z., Grønli, M., 2018. Effect of Torrefaction on Physiochemical Characteristics and Grindability of Stem Wood, Stump and Bark. *Applied Energy*, 227, 137-148. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261917308930>
- Wang, R.Q., Jiang, L., Wang, Y.D., Roskilly, A.P., 2020. Energy Saving Technologies and Mass-Thermal Network Optimization for Decarbonized Iron and Steel Industry: A review. *Journal of Cleaner Production*, 274, 122997. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652620330420>
- Wang, X., Li, X., Yan, X., Tu, C., Yu, Z., 2021. Environmental Risks for Application of Iron and Steel Slags in Soils in China: A review. *Pedosphere*, 31(1), 28-42. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002016020600583?via%3Dihub>
- Wei, L. J., Haan, O. T., Yaw, T. C. S., Abdullah, L. C., Razak, M. A., Cionita, T., Toudehdeghhan, A., 2018. Heavy Metal Recovery from Electric Arc Furnace Steel Slag by Using Hydrochloric Acid Leaching. *E3S Web of Conferences* 34, 02007. https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/pdf/2018/09/e3sconf_cenviron2018_02007.pdf
- Weiss, 1985. N.L. Weiss (Ed.), *SME Mineral Processing Handbook*, (1-2), Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Inc., New York. https://books.google.com.tr/books?hl=tr&lr=&id=4hKGDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=SME+mineral+processing+handbook,+volumes+1+and+2&ots=1kvrXVDnNT&sig=aTHzNtW5IUUkgIkddxBaxd4aXQU&redir_esc=y#v=onepage&q=SME%20mineral%20processing%20handbook%2C%20volumes%201%20and%202&f=false
- Worldsteel, 2021. *Steel Industry Co-Products*. *Erişim Tarihi: 07.12.2021.* <https://www.worldsteel.org/publications/position-papers/co-product-position-paper.html>
- Worldsteel, 2022. *Steel Industry Co-Products*. *Erişim Tarihi: 22.01.2022.* <https://www.worldsteel.org/publications/position-papers/co-product-position-paper.html>

- Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., Zanariah Ngah, C.W., 2015. Agricultural Bio-Waste Materials As Potential Sustainable Precursors Used for Activated Carbon Production: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218-235. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115001392>
- Yang, H., Huan, B., Chen, Y., Gao, Y., Li, J., & Chen, H., 2016. Biomass-Based Pyrolytic Polygeneration System for Bamboo Industry Waste: Evolution of The Char Structure and The Pyrolysis Mechanism. *Energy & Fuels*, 30(8), 6430-6439. https://www.researchgate.net/publication/305363113_Biomass-Based_Pyrolytic_Polygeneration_System_for_Bamboo_Industry_Waste_Evolution_of_the_Char_Structure_and_the_Pyrolysis_Mechanism
- Yang, J., Qiu, K., 2010. Preparation of Activated Carbons from Walnut Shells Via Vacuum Chemical Activation and Their Application for Methylene Blue Removal. *Chemical Engineering Journal*, 165(1), 209–217. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710008491>
- Yavuz, C.T., Prakash, A., Mayo, J.T., Colvin, V. L., 2009. Magnetic Separations: from Steel Plants to Biotechnology. *Chemical Engineering Science*, 64(10), 2510-2521. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250908006477>
- Yayla, M., Çetin, D., Demirbağ, Ç., Kılıçle, P. A., 2018. Nar Kabuğu Ekstresinin Sıçanlarda Paklitakselle İndüklenen Primer Nöron Hasarına Karşı Koruyucu Etkisi. *Kafkas Journal of Medical Sciences*, 8(3), 149–157. <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/679674>
- Yek, P. N. Y., Cheng, Y. W., Liew, R. K., Mahari, R. K. H., Ong, C., Chen, W-H., Peng, W., Park, Y-K., Sonne, C., Kong, S. H., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Lam, S. S., 2021. Progress in The Torrefaction Technology for Upgrading Oil Palm Wastes to Energy-Dense Biochar: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 151. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032121009205>
- Yellishetty, M., Ranjith, P.G., Tharumarajah, A., 2010. Iron Ore and Steel Production Trends and Material Flows In The World: Is This Really Sustainable. *Resources, Conservation and Recycling*, 54(12), 1084-1094. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344910000674?casa_token=_SnYAIEX-wIAAAAAA:c9P7yLWqjst1M7c1yr5qd9PEoOTnv8ArBVATK8vkZxscEoSKEoyqo0cww2xl0p4rUNYXCjiXnLM#bib27
- Yıldırım, İ. P., Prezzi, M., 2011. Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag. *Advances in Civil Engineering*, 13. <https://www.hindawi.com/journals/ace/2011/463638/>
- Yi, H., Xu, G., Cheng, H., Wang, J., Wan, Y., Chen, H., 2012. An Overview of Utilization of Steel Slag. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 791-801. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878029612006469>

- Yu, K. L., Lee, X. J., Ong, H C., Chen, W.H., Chang, J.S., Lin, C.S., Show, P. L., Ling, T. C., 2021. Adsorptive Removal of Cationic Methylene Blue and Anionic Congo Red Dyes Using Wet-Torrefied Microalgal Biochar: Equilibrium, Kinetic and Mechanism Modeling. *Environmental Pollution* 272, 115986. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749120366756?via%3Dihub>
- Zareei, S.A., Ameri, F., Bahrami, N., Shoaee, P., Moosaei, H.R., Salemi, N., 2019. Performance of Sustainable High Strength Concrete with Basic Oxygen Steel-Making (BOS) Slag and Nano-Silica. *Journal of Building Engineering*, 25, 100791. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352710218311951>
- Zhang, Z., Yao, X., Wang, H., 2012. Potential Application of Geopolymers as Protection Coatings for Marine Concrete III. Field Experiment. *Applied Clay Science*, 67–68, 57-60. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131712001548>
- Zhu, X., Luo, Z., Diao, R., Zhu, X., 2019. Combining Torrefaction Pretreatment and Co-Pyrolysis to Upgrade Biochar Derived from Bio-Oil Distillation Residue and Walnut Shell. *Energy Conversion and Management*, 199. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890419309768>
- Zulkifili, F. S., Maarof, H. I., Nasuha, N., Puasa, S. W., 2022. Leaching of Electric Arc Furnace Slag for Selective Recovery of Iron: Effect of Temperature, H₂SO₄/HCl Acid, and Oxidant Concentration. *Pertanika Journal of Science & Technology*, 30(3), July. <http://www.pertanika.upm.edu.my/pjst/browse/regular-issue?article=JST-3336-2021>