

Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemiyle Adsorban Geliştirilmesi ve Uygulamaları

Aynur Boylu

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz 2021

Development and Applications of Adsorbent by Hydrothermal Carbonization Method

Aynur Boylu

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

July 2021

Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemiyle Adsorban Geliştirilmesi ve Uygulamaları

Aynur Boylu

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Fatma Tümsek

Temmuz 2021

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Fatma TÜMSEK danışmanlığında hazırlamış olduğum “Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemiyle Adsorban Geliştirilmesi ve Uygulamaları” başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 28/06/2021

Aynur BOYLU

ÖZET

Günümüzde çevre kirliliğinden kaynaklı olarak meydana gelen su kirliliği nüfus artışı, sanayi ve tarımsal faaliyetler sonucu giderek artmakta ve canlı yaşamını tehdit etmektedir. Su kirliliğinin en önemli kaynaklarından birisi de ağır metal kirliliğidir. Son yıllarda düşük maliyetli bitkisel atıklar kullanılarak ağır metallerin kirli sulardan uzaklaştırılması çalışmaları oldukça hız kazanmıştır. Hidrotermal karbonizasyon metodu tarımsal atıklar gibi çeşitli biyolojik materyallerden hidrochar üretim prosesi olarak son yıllarda ilgi çekmektedir. Bu çalışmada; fındık kabuklarından hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle elde edilen hidrocharın ve bu hidrocharın KOH ile aktivasyonu ve sonrasında borusal reaktör ve mikrodalga ile yapılan karbonizasyon işlemleri sonucunda elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden Cr(VI) ve Cu(II) giderimi için adsorban olarak kullanımı amaçlanmıştır. Bu amaçla fındık kabukları bir otoklav içinde 220 °C de 24 saat hidrotermal karbonizasyona tabi tutularak karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve ham hidrochar (HTC-H) elde edilmiştir. Elde edilen hidrochar KOH ile muamele edilerek bir kısmı borusal reaktörde azot akışı altında 700°C'de karbonizasyona tabi tutularak HTC-K aktif karbonu, bir kısmı ise mikrodalga ile muamele edilerek HTC-M aktif karbonu elde edilmiştir. Elde edilen katıların SEM, BET, FTIR analizleriyle karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu adsorbanlar kullanılarak atık sulardan Cr(VI) ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonla giderimi incelenmiştir. Elde edilen adsorpsiyon verileri Freundlich ve Langmuir izotermine uygulanarak her iki izoterme ait sabitler hesaplanmıştır. Langmuir izotermine göre; HTC-H için Cr(VI) maksimum adsorpsiyon kapasitesi 42,81 mg/g, HTC-K ve HTC-M için Cu(II) maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 33,12 mg/g ve 56,59 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca yapılan kinetik çalışmalar da göz önünde bulundurulduğunda adsorpsiyonun sözde ikinci dereceden kinetik modele uyduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak ham hidrocharın her iki yöntemle elde edilen aktif karbona göre Cr(VI) için en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu, Cu(II) için de mikrodalga yöntemiyle elde edilen aktif karbonun en iyi adsorpsiyon kapasitesini sağladığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrotermal karbonizasyon (HTC), fındık kabuğu, mikrodalga enerjisi, adsorpsiyon, ağır metal

SUMMARY

Today, water pollution caused by environmental pollution is increasing as a result of population growth, industrial and agricultural activities and threatens living life. One of the most important sources of water pollution is heavy metal pollution. In recent years, efforts to remove heavy metals from polluted water by using low-cost plant wastes have gained momentum. Hydrothermal carbonization method has attracted attention in recent years as a hydrochar production process from various biological materials such as agricultural wastes. In this study, it is aimed to use the hydrochar obtained from hazelnut shells by hydrothermal carbonization method and the activation of this hydrochar with KOH and then the activated carbons obtained as a result of carbonization processes with tubular reactor and microwave as adsorbent for the removal of Cr(VI) and Cu(II) from aqueous solutions. For this purpose, the hazelnut shells were subjected to hydrothermal carbonization in an autoclave at 220 °C for 24 hours, and the carbonization process was carried out and crude hydrochar (HTC-H) was obtained. The obtained hydrochar was treated with KOH and some of it was carbonized at 700°C under nitrogen flow in the tubular reactor, and HTC-K activated carbon was obtained, and some of it was treated with microwave to produce HTC-M activated carbon. The obtained solids were characterized by SEM, BET and FTIR analyzes. The removal of Cr(VI) and Cu(II) ions from wastewater by adsorption was investigated by using these adsorbents. The obtained adsorption data were applied to the Freundlich and Langmuir isotherms and the constants of both isotherms were calculated. According to the Langmuir isotherm; The maximum adsorption capacity of Cr(VI) for HTC-H was 42.81 mg/g, and the maximum adsorption capacity of Cu(II) for HTC-K and HTC-M was 33.12 mg/g and 56.59 mg/g, respectively. In addition, considering the kinetic studies, it was observed that the adsorption conformed to the so-called second-order kinetic model. As a result, it was determined that crude hydrochar had the highest adsorption capacity for Cr(VI) compared to the activated carbon obtained by both methods, and the activated carbon obtained by microwave method provided the best adsorption capacity for Cu(II).

Keywords: Hydrothermal carbonization (HTC), hazelnut shell, microwave energy, adsorption, heavy metal

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Atık Sularda Ağır Metal Kirliliği.....	3
2.1.1. Krom.....	5
2.1.2. Bakır.....	6
2.2. Atık Su Arıtım Yöntemleri.....	7
3. BİYOKÜTLE	8
3.1. Biyokütle Kaynakları.....	8
3.2. Biyokütlenin Karbonizasyon Süreci.....	9
3.2.1. Yakma.....	10
3.2.2. Gazlaştırma.....	11
3.2.3. Piroliz.....	11
3.2.4. Hidrotermal karbonizasyon (HTC).....	12
3.2.4.1. <u>HTC'nin avantajları</u>	13
3.2.4.2. <u>HTC'nin dezavantajları</u>	14
4. AKTİF KARBON	15
4.1. Aktif Karbonların Hazırlanması.....	15
4.1.1. Fiziksel aktivasyon.....	16
4.1.2. Kimyasal aktivasyon.....	16
5. ADSORPSİYON	17
5.1. Adsorpsiyon Türleri.....	18
5.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	18
5.1.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	18

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	19
5.2.1.. pH.....	19
5.2.2. Sıcaklık.....	19
5.2.3. Adsorban miktarı ve yüzey alanı.....	20
5.2.4. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri.....	20
5.2.5. Çözeltilinin derişimi.....	20
5.2.6. Karıştırma hızı.....	20
5.3. Adsorbanlar.....	21
5.3.1. Adsorban türleri.....	21
5.3.1.1. <u>Doğal adsorbanlar</u>	21
5.3.1.2. <u>Yapay adsorbanlar</u>	21
5.3.2. Adsorban özellikleri.....	22
5.4. Adsorbat Özellikleri.....	22
5.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	22
5.5.1. Langmuir izotermi.....	23
5.5.2. Freundlich izotermi.....	24
5.6. Adsorpsiyon Kinetiği.....	25
5.6.1. Sözde birinci derece kinetik model.....	25
5.6.2. Sözde ikinci derece kinetik model.....	26
5.7. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	27
6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	29
7. MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
7.1. Hammaddenin Hazırlanması.....	40
7.2. Aktif Karbon Üretimi.....	40
7.2.1. Hidrotermal karbonizasyonla hidrocharların hazırlanması.....	40
7.2.2. KOH aktivasyonu ile aktif karbon hazırlanması	40
7.2.2.1. <u>Borsal reaktör ile karbonizasyon</u>	41
7.2.2.2. <u>Mikrodalga ile karbonizasyon</u>	41
7.3. Karakterizasyon Çalışmaları.....	41
7.3.1. Azot adsorpsiyonu ile yüzey alanı ve gözenek özelliklerinin belirlenmesi..	41

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7.3.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM).....	42
7.3.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ölçümleri.....	42
7.4. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	42
7.4.1. Cr(VI) adsorpsiyonu.....	42
7.4.2. Cu (II) adsorpsiyonu.....	43
8. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	44
8.1. Karakterizasyon Sonuçları.....	44
8.1.1. Azot Adsorpsiyonu İle Yüzey Alanı Ve Gözenek Özelliklerinin Belirlenmesi.....	44
8.1.2. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM).....	46
8.1.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) Ölçümleri.....	48
8.2. Fındık Kabuğunun % HTC Verimi.....	50
8.3. Cr(VI) Adsorpsiyon Çalışmaları.....	50
8.3.1. Cr(VI) İçin Adsorban Seçimi.....	50
8.3.2. pH Etkisi.....	51
8.3.3. Adsorban miktarı ve verimi.....	52
8.3.4. Kinetik Çalışma.....	53
8.3.5. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi.....	56
8.3.6. Termodinamik hesaplamalar.....	60
8.4. Cu(II) Adsorpsiyon Çalışmaları.....	61
8.4.1. Cu(II) için adsorban seçimi.....	61
8.4.2. pH etkisi.....	62
8.4.3. Adsorban miktarı ve verimi.....	63
8.4.4. Kinetik çalışma.....	64
8.4.5. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi.....	67
8.4.6. Termodinamik hesaplamalar.....	71
9. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	74
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	79

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
EK AÇIKLAMALAR.....	91
Ek Açıklama – A: Krom(VI) Tayini için Difenilkarbazid Yöntemi	91
Ek Açıklama – B: Cu(II) Tayini için Karbamat Yöntemi	92



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Biyokütlenin elde edildiği kaynaklar.....	8
3.2. Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemleri.....	10
3.3. Hidrotermal karbonizasyon yöntemleri ve elde edilen ürünler.....	12
3.4. HTC uygulama yöntemine göre elde edilen ürünler ve uygulama alanları.....	13
5.1. Adsorpsiyonun temel kavramları.....	17
5.2. Langmuir izoterminin grafiksel gösterimi.....	23
5.3. Freundlich izoterminin grafiksel gösterimi.....	25
8.1. N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi a) HTC-H, b) HTC-K, c) HTC-M için.....	44
8.2. Gözenek boyut dağılımı a) HTC-H, b) HTC-K, c) HTC-M.....	45
8.3. Adsorpsiyon öncesi FE-SEM görüntüleri a) HTC-H, b) HTC-K, c) HTC-M.....	46
8.4 Adsorpsiyon sonrası FE-SEM görüntüleri a) Cr(VI) yüklü HTC-H, b) Cu(II) yüklü HTC-K, c) Cu(II) yüklü HTC-M.....	47
8.5. HTC-H, HTC-K ve HTC-M' nin FTIR spektrumları.....	49
8.6. Cr(VI) için adsorban seçimi.....	51
8.7. Adsorpsiyon kapasitesinin çözelti pH' ı ile değişimi.....	52
8.8 Adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde verimin adsorbent miktarıyla değişimi.....	53
8.9. HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonu kinetik çalışma grafiği.....	54
8.10. HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonu için sözde birinci derece kinetik model grafiği.....	55
8.11. HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonu için sözde ikinci derece kinetik model grafiği.....	55
8.12. HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	56
8.13. HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği (25 °C, 35 °C, 45 °C).....	57
8.14. HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği (25 °C, 35 °C, 45 °C).....	58
8.15. HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonunda 25°C-35°C-45°C sıcaklıklarda Van't Hoff grafiği.....	60

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
8.16. Cu(II) için adsorban seçimi.....	62
8.17. Cu(II) adsorpsiyonunda a(HTC-K), b(HTC-M) pH etkisi.....	63
8.18. Cu(II) adsorpsiyonunda a(HTC-K), b(HTC-M) adsorban miktarı ve verimi.....	64
8.19. Cu(II) adsorpsiyonu a(HTC-K), b(HTC-M) kinetik çalışma grafiği.....	65
8.20. Cu(II) adsorpsiyonunda a(HTC-K), b(HTC-M) sözde birinci derece kinetik model.....	65
8.21. Cu(II) adsorpsiyonunda a(HTC-K), b(HTC-M) sözde ikinci derece kinetik model.....	66
8.22. Cu(II) adsorpsiyonunda a(HTC-K) ve b(HTC-M) ile sıcaklığın etkisi.....	67
8.23. Cu(II) adsorpsiyonunda a(HTC-K) ve b(HTC-M) ile Langmuir izoterm grafiği..	68
8.24. Cu(II) adsorpsiyonunda a(HTC-K) ve b(HTC-M) ile Freundlich izoterm grafiği.	69
8.25. Cu(II) adsorpsiyonunda 25°C-35°C-45°C sıcaklıklarda a) (HTC-K), b) (HTC-M) Van't Hoff grafiği.....	72
A.1. Cr(VI) için kalibrasyon doğrusu.....	91
B.1. Cu(II) için kalibrasyon doğrusu.....	92

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Çeşitli kuruluşlara göre içme sularında bulunan bazı metaller için üst sınır değerleri (mg/L).....	4
2.2. Sanayi kollarına göre ağır metal kirlilikleri.....	5
8.1. HTC-H, HTC-K ve HTC-M'nin yüzey alanı ve gözenek boyutları.....	46
8.2. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası numunelerin EDS analiz sonuçları.....	48
8. 3. Literatürdeki HTC verimleri.....	50
8.4. HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonunda sözde birinci ve ikinci derece kinetik model ile elde edilen parametreler.....	56
8.5. HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm elde modellerinden elde edilen parametreler.....	58
8.6. HTC-H/Cr(VI) adsorpsiyonu için R_L sabitleri.....	59
8.7. Literatürdeki Cr(VI) adsorpsiyonuyla ilgili diğer çalışmalar.....	59
8.8. HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonundan elde edilen termodinamik parametreleri.....	60
8.9. HTC-K ve HTC-M ile Cu(II) adsorpsiyonunda sözde birinci ve ikinci derece kinetik model ile elde edilen parametreler.....	66
8.10. HTC-K ve HTC-M ile Cu(II) adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermmlerinden elde modellerinden elde edilen parametreler.....	70
8.11. Literatürdeki Cu(II) adsorpsiyonuyla ilgili diğer çalışmalar.....	71
8.12. HTC-K ve HTC-M ile Cu(II) adsorpsiyonundan elde edilen termodinamik parametreleri.....	73
A.1. Cr(V) için kalibrasyon doğrusu verileri.....	91
B.1. Cu(II) için kalibrasyon doğrusu verileri.....	92

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Cr	Krom
Cu	Bakır
N	Azot
ΔG°	Gibbs Serbest Enerji Değişimi
ΔH°	Entalpi Değişimi
ΔS°	Entropi Değişimi

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
BET	Brunauer, Emmet ve Teller
FE-SEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopu
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızıl Ötesi Spektroskopisi
HTC	Hidrotermal Karbonizasyon
HTC-H	Aktive olmamış ham HTC ürünü
HTC-K	Borsal reaktörle karbonize edilmiş HTC ürünü
HTC-M	Mikrodalga ile karbonize edilmiş HTC ürünü
UV	Ultraviyole

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde endüstrinin hızla gelişmesiyle birlikte çevre kirliliği gibi birçok sorun ortaya çıkmıştır. Bir çevre kirliliği çeşidi olan su kirliliği, akarsu ve nehirlerin çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerle, doğal yapısının ve görüntüsünün bozulmasıdır. Bu kirlenme, evsel atıklar ile çeşitli endüstriyel işlemler sonucu ortaya çıkan atık suların kaynaklanmaktadır (Erkut, 2008: Sülkü'den 2012). Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonrasında açığa çıkan atık sular bazen çok az miktarda bazen de oldukça yüksek derişimlerde ağır metal içermektedirler Sudaki yüksek derişimlere sahip olan ağır metaller zehir etkisi oluşturarak insan yaşamını ciddi anlamda tehdit etmektedir. Bu nedenle atık suların bulunan bu metallerin nasıl giderileceği konusunda dünya genelinde birçok çalışma ve araştırma yapılmıştır.

Endüstriyel atık su toksik ve kanserojen olarak karakterize edilen çeşitli inorganik bileşikler içerir. Atık suların içerisinde bulunan kirletici bileşenlerin giderimi fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üç farklı yöntemle yapılmaktadır(Kocaer vd., 2002).

Adsorpsiyon atık suların boyalı ve ağır metal gibi zararlı bileşiklerin gideriminde sıklıkla kullanılan bir temizleme yöntemidir. Bu yöntem yüksek temizleme verimliliği ve yüksek adsorpsiyon oranına sahip olması nedeniyle son yıllarda oldukça popüler hale gelmiştir. (Nanda vd., 2016 ; Rahbar vd.,2015). Adsorpsiyon ekonomik açıdan uygun bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar.

Adsorpsiyonda çeşitli kirleticilerin gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Bu yöntemin performansı kullanılan karbonun tipine ve atık suyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir. Ülkemizde yeterince değerlendirilemeyen ve büyük bir potansiyele sahip olan biyokütleden bu gereksinim karşılanabilmektedir. Bu nedenle günümüzde birçok biyokütleden çeşitli yöntemlerle aktif karbon üretilmektedir. Ağaç kırıntıları, uçucu kül+kömür karışımı, silika jeller, doğal killer, meyve ve kuruyemiş kabukları gibi malzemeler aktif karbon kaynağı olarak çeşitli kirleticilerin gideriminde

adsorban olarak kullanılabilir. Bunların ucuz ve kolay elde edilebilir oluşu ekonomik açıdan uygun olduğunu göstermektedir (Robinson vd., 2001).

Aktif karbon üretim teknikleri; piroliz, yakma ve hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle kömürleştirme olarak gruplara ayrılır. Aralarındaki fark ise buldukları ortam şartlarıdır. Piroliz, genel olarak 300 ile 800 arasındaki sıcaklıklarda bir inert azot akışı altında gerçekleştirilir. Nemli/ıslak hammaddelerin termokimyasal dönüşümlerindeki uygulama avantajlarından dolayı son on yılda geliştirilen ve artan bir ilgiyle takip edilen hidrotermal karbonizasyon (HTC) yöntemiyle ise; biyokütle örnekleri su içinde yüksek sıcaklığa ve basınca dayanıklı özel kaplar içinde tek basamakta termokimyasal dönüşümü gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde çalışma sıcaklığı olarak 180-250 °C aralığı kullanılmaktadır. HTC, biyokütlenin atmosfersiz bir ortamda termokimyasal bir ön işlem sürecidir (Titici, M.M., vd., 2008). Hidrotermal karbonizasyon daha düşük sıcaklıklarda daha düşük bir katı ürün ve daha yüksek bir sıvı yağ üretirken daha yüksek sıcaklıklarda ise daha yüksek miktarda bir katı ürün üretir. Hem piroliz hem de hidrotermal karbonizasyon yöntemleri biyokütleyi kararlı ve toksik olmayan adsorban olarak biyokömüre dönüştürebilir. Bu yöntemler kullanımı ve depolanması konusunda kolaylık sağlar (Zhu, vd. 2015).

Bu çalışmada; biyokütle olarak bitkisel bir atık olan fındık kabuklarından hidrotermal karbonizasyon yöntemi hidrochar elde edilecektir. Sonrasında elde edilen hidrocharın bir kısmına KOH ile kimyasal aktivasyon uygulanacaktır. Kimyasal aktivasyon uygulanan numunenin bir kısmının borusal reaktörle ve diğer kısmının ise mikrodalga ile karbonizasyonu yapılarak elde edilen adsorbanlar vasıtasıyla atık sudan Cr(VI) ve Cu(II) gibi ağır metallerin giderimi işleminin gerçekleştirilmesi hedeflenmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Atık Sularda Ağır Metal Kirliliği

Su kirliliği; “İnsandan kaynaklanan etkiler sonucunda ortaya çıkan, kullanımı kısıtlayan ya da engelleyen ekolojik dengeyi bozan nitelik değişimleri” olarak tanımlanmıştır. Çevre kirlenmesinden en çabuk, en kolay su etkilenir. Çünkü her çeşit kirlilik suyla yıkanarak temizlenir ve ayrıca ekolojik döngülerin bozulmasıyla da su kirliliği ortaya çıkar (Egemen, 2000).

Endüstriyel gelişmeler çevre ve su kirliliğini arttırarak doğaya ve ekolojik dengeye gün geçtikçe geri dönülmez zararlar vermektedir. Dünyada son yıllarda yapılmış olan birçok ankete göre kirlenmeye sebep olan en yaygın kirleticilerin ağır metaller olduğu sonucu ortaya çıkmıştır (Lin ve Juang, 2002). Ağır metaller, atom ağırlığı 50’den fazla veya özgül ağırlığı 5 g/cm³’ten fazla olan ve eksenindeki elektron dağılımı benzerlik gösteren metalik elementlerdir (Bat vd., 1998; 1999). Bu elementler çoğunlukla sülfür, oksit, silikat ve karbonat bileşikleri veya silikatlar içinde bulunmaktadır (Camelo vd., 1997).

Atık sularda bulunan bu ağır metallere (arsenik, antimon, alüminyum, baryum, bor, bakır, çinko, civa, demir, florür, kadmiyum, kurşun, krom, kobalt, kalay, klor, nikel, selenyum, gümüş, mangan) örnek verilebilir. Bu ağır metallerin etkisi altında kalan canlılarda kronik zehirlenmeler, balık türlerinde azalma, besin zincirlerine girme ve birikme şeklinde sonuçlar ortaya çıkar (Tabuman, 1995). Metaller diğer toksik bileşiklerden farklı özelliklere sahip olup insanlar tarafından kimyasal yöntemlerle sentezlenemez ve ortadan kaldırılamazlar. Bu yüzden atık sularda bulunan ağır metaller uygun ayırma yöntemleri kullanılarak uzaklaştırılmalıdır (Deliyanni vd., 2004; Liu vd., 2011; Nguyen vd., 2013).

Bazı kurum ve kuruluşlar içme sularında olabilecek maksimum ağır metal konsantrasyonlarını Çizelge 2.1’ de vermişlerdir.

Çizelge 2.1. Çeşitli kuruluşlara göre içme sularında bulunan bazı metaller için üst sınır değerleri (mg/L).

Metal	Sağlık Bakanlığı (Skoog, D. A., vd., 1998)	Türk Standartları Enstitüsü (Resmi gazete, 2005)	Avrupa Birliği (Türkman, A., vd., 1999)	Dünya Sağlık Örgütü (WHO) (Ewing, 1985)
Al	0,2	0,2	0,2	0,2
Cu	2	3	2	1,5
Ba	-	0,3	-	0,7
Zn	-	5	-	3
Fe	0,2	0,2	0,2	2
Cd	0,005	0,005	0,005	0,003
Cr	0,05	0,05	0,05	0,05
Pb	0,01	0,05	0,01	0,01
Ni	0,02	0,05	0,02	0,02

Atık sudan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kimyasal çöktürme, filtrasyon, kimyasal oksidasyon, iyon değiştirme, mikroorganizma kullanma, ters osmoz, flotasyon, aktif çamur sistemleri ve adsorpsiyon teknikler kullanılmıştır. Ağır metal atıklarını içeren sularda, geleneksel yöntemlerle oldukça kararlı olan kirleticilerin giderme verimi düşük ve maliyeti yüksektir. Bu sebepten dolayı adsorpsiyon yöntemi diğer yöntemlere göre daha fazla ilgi görmektedir.

Adsorpsiyon prosesi, metal adsorbent etkileşimi, adsorbentin yüzey alanı, tane boyutu, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi bir dizi faktörün etkisi altındadır (Juang, 1997).

Ağır metaller, erozyon ile taşınan kaya parçalarıyla, rüzgârların taşıdığı tozlarla, volkanik patlamalarla, ormanların yok olmasıyla sulara taşınmaktadır. Kimyasal atıklar aynı zamanda atmosfer ile birlikte de sulara karışmaktadır. (Tümen vd., 1992). Suların kirlenmesine sebep olan ağır metaller, otomotiv, elektrik, kâğıt, plastik, boya, kozmetik,

metal kaplama ve cam sanayi gibi çeşitli endüstri alanlarında ve tarımsal yapay gübrelerin bileşiminde kullanılmaktadır. Bu işlemler sonucunda ortaya çıkan metal içerikli atık sular kontrolsüz bir şekilde doğaya bırakılarak su kirliliğine sebep olmaktadır (Beyazıt ve Peker, 1998). Bu durum başta insan sağlığı olmak üzere bütün canlıların yaşamlarını olumsuz yönde etkilemektedir. Metaller ilgi duydukları dokulardaki özel organlara bağlanarak vücutta birikirler. Örneğin, Pb ve Ra kemikte, Hg böbrekte, Cu karaciğerde birirmektedir (Burgaz, 2000).

Sanayi kuruluşlarının sektörlere göre ortaya çıkardıkları ağır metal kirlilikleri Çizelge 2.2' de verilmiştir.

Çizelge 2. 2. Sanayi kollarına göre ağır metal kirlilikleri (Kahvecioğlu, Ö., vd., 2003).

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik San.	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Bu çalışmada kullanılan ağır metaller krom(VI) ve bakır(II) olarak seçilmiştir.

2.1.1. Krom

Krom doğada oldukça fazla bulunmaktadır ve ilk defa Fransız kimyacı Louis Vauquelin tarafından 1797 'de Sibirya'da bir kurşun filizi içinde bulunmuştur (Şahan, 2008) Krom bulunduğu bileşiklerde genellikle, +2, +3, +6 değerlidir. Fakat kromun +1, +4 ve +5 değerlik bulunduran bileşikleri de mevcuttur. Örneğin; CrClO_4 'de krom +1, CrF_4 , CrCl_4 , CrO_2 ve CrO_4 'de +4 ve CrF_5 , Na_3CrO_4 'de +5 oksidasyon basamağında bulunmaktadır. Buna rağmen krom türlerinden yalnızca Cr (III) ve Cr (VI) çevrede

bulunabilecek kararlılığa sahiptir (Mohan vd. 2006). Genel olarak canlı metabolizmasında önemli bir yeri olan krom genellikle Cr (III) formunda bulunur. Cr (VI) ise endüstriyel faaliyetler sonucunda ortaya çıkmaktadır. Krom (VI) akciğer kanserine, karaciğer böbrek ve mide hastalıklarına, gastrit ve epidermal rahatsızlıklara yol açmaktadır. Endüstriyel atık sularında Cr(VI) için olması gereken maksimum değer 0,05 mg/L'dir (Avcı, 2008).

Krom metali ısıya çok dayanıklıdır ve demirden daha yüksek sıcaklıklarda 1765°C' de erir. Çok sert bir metal olup aşınmaz ve havadaki oksijenle oksitlenmez, parlaklığını korur (Edebali, 2016).

Kromun çoğunlukla çelik üretiminde kullanılır. Demir, nikel, mangan gibi elementlerle alaşımlar yapar. Yüksek oranda ısıya dayanıklı olduğu için elektrik fırınlarının yapımında kullanılır. Paslanmaz çelik yapımında, deri sanayinde ve kaplamacılıkta yaygın bir şekilde kullanılır (Yalçın, 2004).

2.1.2. Bakır

Bakır, Taş devrinde işlenmeye başlanılan bir element olarak bilinmektedir. Doğada 200'den fazla bakır minerali bulunmasına rağmen sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir. Yılda 14 milyon ton civarında üretimi yapılmaktadır (Karadede, 1997). Endüstride bakır oldukça önemli bir yere sahiptir. Bunun nedeni ise; çeşitli alanlarda kullanılması ve çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyona direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri söylenebilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri elektrik ve elektronik vb.) değişik amaçlı kullanılmaktadır (Tisdale, vd., 1985).

Bakır, metal temizleme, kâğıt hamuru üretimi, gübre endüstrisi gibi birçok alanda kullanılmış olan atık suların içinde bulunmaktadır. İnsanlar çok fazla bakıra maruz kaldığında "Wilson Hastalığı"na yakalanabilmektedir. Bu hastalık karaciğer, deri ve beyinde yüksek miktarda Cu depolanmasından kaynaklanmaktadır (Shen, 2003). Dünya sağlık örgütü içme suyundaki kabul edilebilir bakır konsantrasyonunu 1,5 mg /L olarak belirlemiştir (Demirbaş, vd., 2009).

Toksik özelliği nedeniyle sulu ortamlardan uzaklaştırılması gereken bakır(II) iyonu, aynı zamanda sahip olduğu teknolojik önem nedeniyle deniz suyundan (0,01 ppm) geri kazanılma çalışmaları yapılması da gerekli olan bir ağır metaldir. Bu nedenlerle bakır(II) iyonun sulu ortamlardan uzaklaştırılması ve aynı zamanda geri kazanımı için günümüze kadar geliştirilmiş pek çok yöntem vardır. Bu yöntemlerden biri olan adsorpsiyon, diğer yöntemlere olan üstünlüğu nedeniyle en çok kullanılan yöntem haline gelmiştir (Asheh, 1999, Villescusa, vd., 2000).

2.2. Atık Su Arıtım Yöntemleri

İçerisinde ağır metal bulunduran atık suların arıtımı genellikle işletmenin kapasitesine, atık suyun debisine, arıtma tesisine ve kullanılan kimyasal maddelere bağlı olarak değişmektedir. Atık suyun arıtımında mekanik, biyolojik ve kimyasal olmak üzere üç yöntem kullanılır.

Mekanik yöntemler: Koagölasyon, flokülasyon, sedimentasyon, flotasyon gibi fiziksel olarak gerçekteştirilen işlemlerdir.

Biyolojik yöntemler: Mikroorganizmalar yardımı ile çözünmüş ve askıda kalan taneciklerin giderimi sağlanır. Mikroorganizmalar bu maddeleri oksijenli ve oksijensiz koşullarda besin ve enerji kaynağı olarak kullanmaktadır.

Kimyasal yöntemler: Mekanik olarak çöktürülememiş maddelerin kimyasallarla çökmeleri sağlanır. Bu yönteme adsorpsiyon, iyon değişimi, ters osmoz, elektrodializ örnek verilebilir (Celeya, R., vd., 2000; Say, R., vd., 2001).

Ağır metallerin atık sulardan giderimi için kullanılan bu yöntemler tesis, ekipman ve malzeme ağısından genellikle pahalı oldukları ve yan ürün olarak zararlı maddeler oluşması gibi durumlar söz konusu olduğundan dolayı en uygun proses olarak adsorpsiyon prosesi sečilmiřtir (Yetiř, vd., 2000).

3. BİYOKÜTLE

Biyokütle, elektrik veya ısı üretmek için yakıt olarak kullanılan biyolojik kökenli fosil olmayan bitki veya hayvan malzemesidir. Bitkilerin fotosentez sonucunda su ve karbondioksiti kimyasal enerjiye dönüştürmesiyle biyoküteller meydana gelmektedir. Biyokütle kaynakları, fosil yakıtlarla kıyaslandığında yakıldıkları zaman atmosferde daha az CO₂ artışına neden olduğu ve sera gazı salınımını da azalttığı için çevre dostu olarak doğada genellikle hazır olarak bulunmaktadır (Koçer vd., 2010).

3.1. Biyokütle Kaynakları

Ülkemizdeki başlıca biyokütle kaynakları; bitkisel kaynaklar, hayvansal atıklar, şehir ve endüstri atıklar şeklinde sınıflandırılabilir (Şekil 3.1)



Şekil 3.1. Biyokütlenin elde edildiği kaynaklar (Anonim, 2016).

Bitkisel kaynaklar: Tarım ürünleri, su bitkileri, şeker kamışı, mısır, fındık ve ceviz gibi bitkiler örnek olarak verilebilir. Bu bitkisel kaynaklar çeşitli karbonizasyon süreçlerine

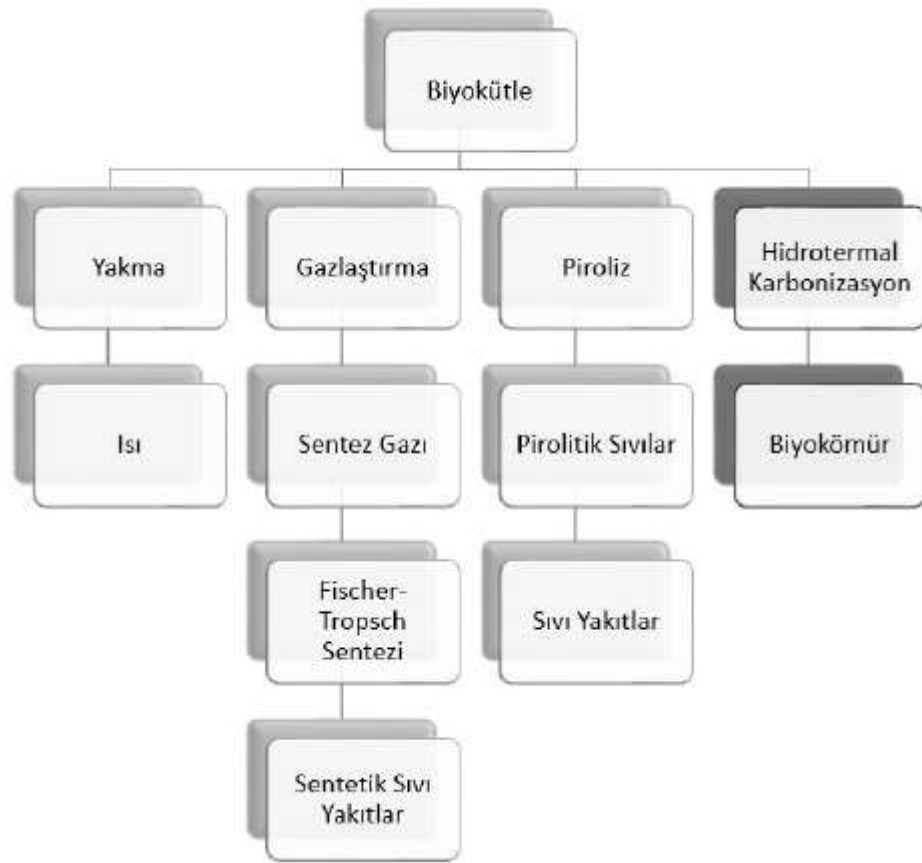
tabii tutularak aktif karbonlara dönüştürülebilmektedir. Biyokütlelerin yakılması sonucunda kalan ürünün kül ve kükürt içeriği kömüre kıyasla daha azdır. Odun ve bitki artıkları ülkemizde uzun yıllar ısınma amaçlı olarak kullanılmıştır. Ancak günümüzde gelişmiş ülkeler tükenme tehlikesi olan fosil yakıtlara alternatif olarak, yenilenebilir enerji türlerinden biri olan biyokütle ile enerji üretimi üzerinde geniş araştırmalar yürütmektedir.(

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

Endüstri atıkları: Bu atıklar her türlü evsel ve sanayide fabrikasyona uğramış organik atıkları kapsamaktadır. Geçmişte pek fazla önemsenmeyen bu atıklar son zamanlarda artarak önemli çevresel problemlere yol açabilmektedir (Kurtuluş, 2017).

3.2 Biyokütlenin Karbonizasyon Süreci

Biyokütlenin karbonizasyon sürecinden elde edilen birincil ürünler, dönüşüm sürecine bağlı olarak gaz, sıvı veya katı olabilir. Bu birincil ürünler doğrudan kullanılabilir ya da daha yüksek kalite ve değerde yakıt veya kimyasal ürünler elde etmek üzere kimyasal işlemlere tabii tutulabilirler. Karbonizasyon işlemleri ortam şartlarına bağlı olarak; yakma, gazlaştırma, piroliz ve hidrotermal karbonizasyon olmak üzere şekil 3.2’de 4 gruba ayrılmıştır.



Şekil 3.2. Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemleri (Yumak, 2016).

3.2.1. Yakma

Yanma işlem yakıt malzemesinin içinde bulunan yanıcı maddelerle havadaki oksijenin kimyasal tepkimeye girmesiyle ısı ortaya çıkması olarak tanımlanır. Yakıtın içinde bulunan bu maddeler karbon, hidrojen ve sülfürdür (Çubuk ve Heperkan, 1999).

Yanma için gerekli oksijen kaynağı olan havanın içerisinde hacimsel olarak %21 oksijen, %79 azot gazı bulunmaktadır (Telli, 1996).

3.2.2. Gazlaştırma

Katı malzemeler yüksek sıcaklıkta bozundurularak gaz elde edilir. Bu işlemde yakıt hücresine gönderilen hava ile biyokütle yakılır. Oluşan ürünler hidrojen, metan, CO₂, CO ve N₂ gazlarıdır. Elde edilen bu gazlar kazanlarda, motorlarda, türbinlerde ısı ve güç üretilmek üzere kullanılmaktadır (Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü, 2013).

3.2.3. Piroliz

Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılmasıyla gaz, katı ve sıvı ürünlere bozundurulması işlemidir. Isıl bozundurma işlemi genellikle katı yakıt açısından değerlendirildiğinde “karbonizasyon”, sıvı ve gaz yakıt açısından değerlendirildiğinde ise “piroliz” olarak adlandırılır (Anonim 2013).

Piroliz, piroliz yağı adı verilen koyu renkli bir sıvı, sentez gazı adı verilen sentetik bir gaz ve biyokömür adı verilen katı bir kalıntı üretir. Bu bileşenlerin tümü enerji için kullanılabilir.

Piroliz yağı: Biyo-yağ veya biyokütle olarak da adlandırılan bir tür katrandır. Elektrik üretmek için yakılabilir ve ayrıca diğer yakıt ve plastiklerde bir bileşen olarak kullanılır.

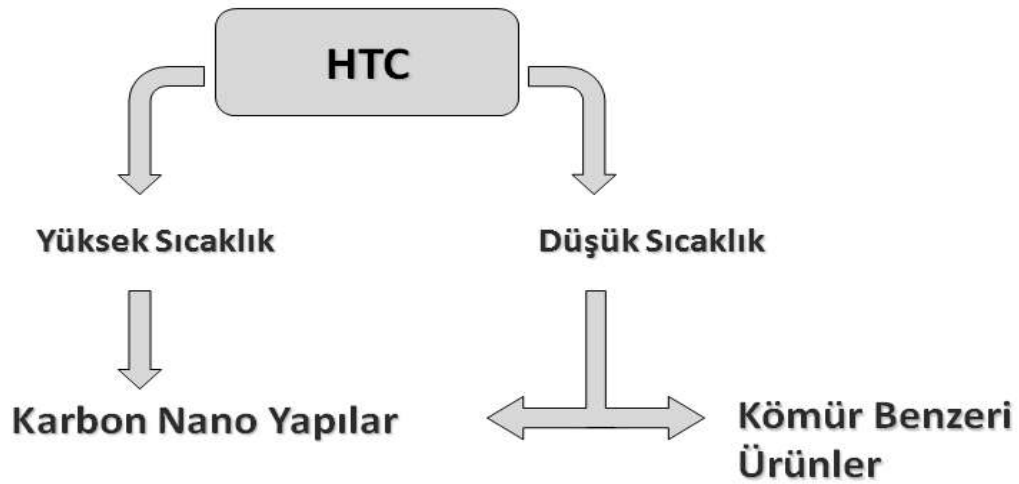
Sentez gazı: Yakıt (sentetik doğal gaz gibi) dönüştürülebilir. Ayrıca metana dönüştürülebilir ve doğal gaz yerine kullanılabilir.

Biochar: Bir tür odun kömürüdür. Biochar, özellikle tarımda yararlı olan karbon açısından zengin bir katıdır. Biochar ayrıca mükemmel bir karbon tutucusudur. Karbon tutucular sera gazları dahil karbon içeren kimyasallar için rezervuarlardır.

3.2.4. Hidrotermal karbonizasyon (HTC)

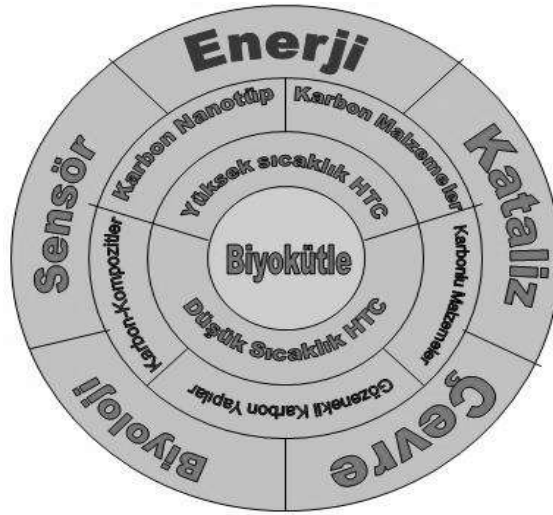
HTC yöntemi; atık biyokütleden değerli karbon malzemelerin sentezlenmesinde kullanılan güçlü bir uygulamadır. HTC süreci çevre dostu bir teknolojidir. Çeşitli biyokütle hammaddelerini termal olarak yüksek karbon içerikli, dumansız katı yakıtlara dönüştürür (Sun, vd. 2002). Temel olarak biyokütle pirolizine benzeyen HTC işlemi ile karbon nanotüpler, grafit ve aktif karbon malzemeler yüksek sıcaklık ve basınç altında sentezlenebilir (Aydıncak, 2012). HTC sürecinde organik atıkların karbonu neredeyse tamamen biyokömüre dönüştürülür; yani, bu işlemin karbon verimliliği neredeyse % 100'dür.

HTC sulu biyokütlenin daha değerli bir materyale dönüştürüldüğü bir tekniktir. İşlem yüksek basınç altında 200-250°C'ye kadar bir su çözeltisi içinde gerçekleşir. pH ayarlaması için asitler alkaliler veya katalizörler kullanılabilir (Mäkelä vd., 2016; Demir' den 2018). Hidrotermal karbonizasyonla elde edilen ürünler şekil 3.3' te gösterilmektedir (Aydıncak, 2012).



Şekil 3.3. Hidrotermal karbonizasyon yöntemleri ve elde edilen ürünler (Aydıncak, 2012).

Hidrotermal karbonizasyonun suların temizlenmesi ve CO₂ tutulması, ilaç taşınımı, biyogörüntüleme, Li-iyon bataryalar, karbon yakıt hücreleri gibi birçok alanda kullanımı mevcuttur. Hidrotermal karbonizasyonla elde edilen ürünler ve uygulama alanları şekil 3.4 te gösterilmektedir.



Şekil 3.4. HTC uygulama yöntemine göre elde edilen ürünler ve uygulama alanları (Hu vd., 2008).

3.2.4.1. HTC'nin avantajları

- Enerji bakımından tasarrufludur.
- Sulu fazda sentez yapılmaktadır ve zehirli çözücülere ihtiyaç duyulmaz.
- Karbon kaynağı olarak biyokütle kullanılmaktadır.
- Giriş maddesi olarak kullanılan malzemelerin ucuz olması ve işletim maliyetlerinin düşük olması sebebiyle mali açıdan ucuz bir yöntemdir.
- Tek basamakta gerçekleşen bir işlemdir.
- Sentezlenen ürünler kullanılacak alana göre istenilen şekilde işlevsel hale getirilebilir ya da başka malzemelerle birlikte kullanılabilir.
- Elde edilen karbon malzemeler için, ileri bir saflaştırma işlemine ihtiyaç duyulmaz.
- Büyük ve küçük ölçekte uygulanmaya elverişlidir.
- Sentez sırasında ilave bir soğutma sistemine ihtiyaç duyulmaz (Aydıncak, 2012).
- Ekzotermiktir.
- Ayrıca, içerdiği mineral maddeler suda çözülmüş halde kalır ve izole edilerek daha sonra gübre olarak kullanılabilir (Krylova ve Zaitchenko, 2017).

3.2.4.2. HTC'nin dezavantajları

- Biyokütleden hidrochar üretiminde en büyük sorun, hidrotermal proses yönetimi sırasında meydana gelen katran oluşumudur.
- Bir biyokütle bulamacı, süper kritik koşullar altında 400°C'de ve en az 221,2 bar (kritik suyun sıcaklığı 374°C) basınç altında CO₂ ve H₂'ye ayrıştırılmalıdır ki; bu da yüksek enerji girdisi gerektirir.
- Uygun bir süreç yönetimi ve biriken biyokütlenin toplanması, taşınması ve depolanmasındaki oluşan problemler (Anonim, 2020).



4. AKTİF KARBON

Karbon malzemelerin sentezi ve uygulamaları çok uzun bir geçmişe sahiptir. Yakıtların yanması sonucu elde edilen karbon siyahı; mürekkep, pigmentler ve dövmele uzun yıllardır kullanılmaktadır (Suh vd., 2009). Fullerenlerin ve karbon nanotüplerin keşfi ile karbonlu malzemeler önemli hale gelmiştir (Kroto vd., 1985). Karbon malzemelerin kullanım alanları olan kataliz, adsorban, gaz depolama, elektrot, ve karbon yakıt hücreleri olarak sayılabilmektedir (Hu vd., 2010).

Aktif karbon yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon süreci ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi gelişmiş malzemeler olarak tanımlanır. Aktif karbonun genişletilmiş yüzey alanı, mikro gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi soğurgan olarak kullanılmasını sağlar (Uzun, 2008).

Taneli veya toz halde bulunan aktif karbonlar yüksek giderim kapasitesinde dolayı organik bileşiklerin gideriminde adsorban olarak kullanılmaktadır. Atık sulardaki kirleticilerin uzaklaştırılmasında aktif karbondan başka kil, bentonit, kliniptilolit, zeolit, doğal demir ve alüminyum oksitler kullanılmaktadır (Alyüz ve Veli, 2005; Babel ve Kurniawan, 2013).

Aktif karbon kullanımı renk giderimi, hava kirliliğini arıtma, çözelti geri kazanımı, atık arıtım gibi pek çok alanda mevcuttur. Aktif karbon; turba, linyit, kömür, mangal kömürü ve fındık, ceviz gibi maddelerin kabuklarından çeşitli karbonizasyon işlemleri sonucu hazırlanır (Seydioğlu, 2009).

4.1. Aktif Karbonların Hazırlanması

Aktif karbon hazırlanmasında en önemli adım aktivasyon prosesidir. Bu prosesin yardımıyla, belirlenen hammaddeler oldukça yüksek sıcaklıklarda aktivasyon işlemine tabi tutulduktan sonra daha büyük gözenek hacmine sahip aktif karbonlar elde edilmektedir. Bu gözenekler sayesinde aktif karbonların iç kısmındaki yüzey alanı artırılmaktadır (Mc Dougall, 1991).

Aktif karbonun üretim aşamasında iki metot bulunmaktadır. Bu metotlar, kimyasal aktivasyon ve fiziksel aktivasyon yöntemleridir (Güneş, 2016; Aygün, 2002).

4.1.1. Fiziksel aktivasyon

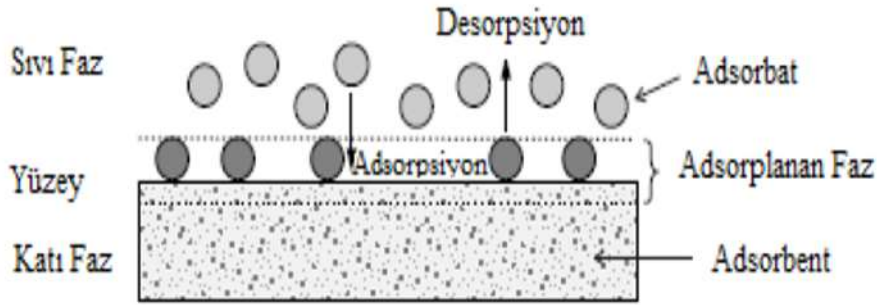
Fiziksel aktivasyon kendi içinde iki aşamadan meydana gelmektedir. Bunlar; başlangıç maddesinin karbonizasyonu ve kömürleşmiş malzemenin aktivasyonudur. Karbonizasyon esnasında oksijen ve hidrojen gibi elementler hammaddeden uzaklaşır ve gözenekli yapıya sahip bir karbon iskeleti oluşur. Aktivasyon sırasında ise kömürleşmiş malzemenin havasız bir ortamda işlem görmesi sonucunda karbonun yanmasıyla ortaya çıkan uçucu maddelerin oksijenle birleşerek ortamdan uzaklaşması gözenek hacmi ve yüzey alanının büyümesine neden olur. Karbonizasyon işlemi inert atmosfer kullanılarak genellikle 600-650 °C'de gerçekleştirilmektedir. Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktive edici maddeler genellikle su buharı, CO₂ veya yanma gazı ürünleridir (Orbak, 2002).

4.1.2. Kimyasal aktivasyon

Başlangıç maddesi ile kimyasal maddenin 500-900 °C sıcaklık aralığında tepkimeye girmesiyle gerçekleşen işlem kimyasal aktivasyon işlemidir. Kimyasal aktivasyon işlemi tek aşamada meydana gelmektedir. Kimyasal aktivasyon sürecinde NaCl, ZnCl₂, K₂CO₃, KOH, , H₂SO₄, gibi farklı kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Kimyasal aktivasyon uygulanırken; kullanılacak olan numune ile kimyasal çözeltisi belirli bir oranda karıştırılarak belirli bir sıcaklıkta ve inert bir ortamda aktivasyon işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra kullanılan kimyasal son üründen yıkanarak uzaklaştırılır (Güneş, 2016).

5. ADSORPSİYON

Çeşitli moleküllerin temas halinde bulunduğu yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak katı yüzeye tutunmasına adsorpsiyon denir (Choy vd., 1999; Yağız, 2016). Katının gözeneklerine tutunan moleküllerin yüzeyden tekrar ayrılmasına ise desorpsiyon denilmektedir. Adsorplanan maddeye adsorbat, bünyesinde tutan katıya da adsorban (adsorbent) adı verilmektedir. Adsorpsiyon prosesi, gaz ve sıvı karışımlarını ayırmak ve saflaştırmak için kimyasal, biyokimyasal ve petrol gibi birçok farklı endüstrilerde uygulanmaktadır (Kotdawala, 2007). Adsorpsiyonun temel kavramları şekil 5 te gösterilmektedir.



Şekil 5.1. Adsorpsiyonun temel kavramları (Güneş, 2016).

Katı yüzeydeki adsorpsiyon, katı yüzeydeki moleküllerin veya atomların dengesiz kuvvetler nedeniyle yüzey enerjisine sahip olmasıdır. Bazı maddeler katı yüzeyle çarpıştığında bu dengesiz kuvvetler tarafından çekilirler ve katı yüzeyde kalırlar. Farklı adsorpsiyon kuvvetlerine göre, adsorpsiyon işlemi üç kategoriye ayrılabilir. Bunlar; fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyondur (Haidong, 2020).

5.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon işleminde atom veya moleküllerin yüzeye bağlanması iki farklı şekilde olur. Bunlar; fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyondur.

5.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

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

5.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyonun aksine adsorbat ve adsorban arasındaki kuvvetli bağlar sonucu oluşmaktadır (Abdullah vd., 2011). Kimyasal adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile artmaktadır ve adsorplanmış tabaka monomoleküler bir tabaka şeklindedir (Hatay, 2006).

Kimyasal adsorpsiyon enerjisi fiziksel adsorpsiyon enerjisine kıyasla daha yüksektir. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilirler ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda tepkime hızla gelişir (Üstün, 2005). Kimyasal adsorpsiyon özellikle kimyasal reaksiyonlardaki katı katalizör uygulamalarında karşımıza çıkmaktadır.

5.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon prosesine birçok parametre etki etmektedir. Adsorpsiyon için yapılan çalışmalarda adsorban seçiminde ve sonrasında seçilen adsorbanın optimum çalışma koşullarının belirlenmesinde hangi parametrelerin ne şekilde etkili olduğunun bilinmesi oldukça önemlidir.

Adsorpsiyon işlemini etkileyen faktörler; çözeltinin pH'ı, sıcaklık, adsorban miktarı, çözünen maddenin cinsi çözeltinin başlangıç derişimi, karıştırma hızı ve denge zamanıdır.

5.2.1. pH

pH ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonlarının fonksiyonudur. Adsorbanın yüzey yüklerine bağlı olarak hidronyum ve hidroksil iyonları adsorplanarak, çözeltideki diğer iyonların adsorpsiyonunu engellerler (Ekici, 2007).

Ortamin pH değeri adsorplanan maddenin oksidasyon halini belirlediği ve yüzey ile ilişkisini etkilediği için belirli bir nokta ya da aralık değerinde etkin sonuç elde edilebilmektedir (Fırat, 2007). Asidik pH'larda adsorban yüzeyinin pozitif yüklenme ihtimali artar ve böylece yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun hale gelir. Yüksek pH'larda ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir (Ekici, 2007).

5.2.2. Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime olarak gerçekleşir. Bu yüzden sıcaklığın azalmasıyla adsorpsiyon artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma ya da kristalizasyon ısıları seviyesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısı seviyesinde olduğu bilinmektedir (Fırat, 2007).

5.2.3. Adsorban miktarı ve yüzey alanı

Adsorpsiyon prosesinde adsorban tarafından tutulan madde miktarı adsorbanın hem kütlesiyle hem de yüzey alanıyla doğru orantılıdır. Adsorpsiyon da bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır (Fırat, 2007).

Adsorbanın partikül boyutunun küçük, yüzey alanının büyük ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Bu nedenle yüzey alanını arttırmak için genellikle asit veya bazlarla yüzey aktiveleme işlemi uygulanır (Keskinhan, vd., 2003).

5.2.4. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu “Lundelius” kuralıdır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır. Genellikle, bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça suda çözünürlüğü azalır. Çünkü, karbon sayısının artması bileşiğin daha çok hidrokarbona benzemesine sebep olur. Bu durum çözünen maddenin cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir (Traube Kuralı). Çözünürlük-adsorplama ilişkilerinde, adsorplama olayı meydana gelmeden önce çözünen madde ile çözücü arasındaki bağların kırılması gerekmektedir (Keleş, 2008).

5.2.5. Çözeltinin derişimi

Adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplanma oranında artış meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyonda, tek tabaka kaplandıktan sonra daha fazla adsorplama olmayacağından belirli bir derişim üzerinde adsorplanan madde miktarı da sabit kalmaktadır.

5.2.6. Karıştırma hızı

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak artış göstermektedir. Karıştırma hızı film difüzyonu ya da gözenek difüzyonu ile kontrol edilir. Düşük

kariştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olur ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etken olur. Eğer sistemde yeterli karişım sağlanırsa, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran bir etken olarak gözenek difüzyon noktasına doğru artar. Çoğunlukla gözenek difüzyonu yüksek olan sistemlerde adsorpsiyon hızı sınırlayıcı etmen olabilmektedir (Ekici, 2007).

5.3. Adsorbanlar

Adsorpsiyon işleminde adsorplanan maddenin (adsorbatın) yüzeyine tutunduğu maddeye adsorban (adsorbent) denir. Adsorbanlar; zehirsiz, ucuz, kolay elde edilebilir ve geri kazanılabilir olmalıdır. Adsorbanlar doğal ve yapay olmak üzere iki gruba ayrılır.

5.3.1. Adsorban türleri

Adsorbanlar doğal ve yapay adsorban olmak üzere iki farklı gruba ayrılırlar.

5.3.1.1. Doğal adsorbanlar

Doğal adsorbanlar; doğadan kolayca elde edilirler ve herhangi bir ön işleme tabi tutulmazlar. Düşük maliyetli, çevre dostu ve atıklarının az olması sebebi ile yapay adsorbanlara göre avantajlıdır. Tek olumsuzluğu ise her malzemeye uygulanamayışıdır. Doğal adsorban örnekleri; zeolit, kil, perlit, selüloz, kitosan, ağaç kabukları, talaş, reçine, sert meyve kabuk ve çekirdek posaları, çay ve kahve posaları, tarımsal kabuk atıkları (meyve ve sebzeler: portakal, limon, muz, karpuz, kavun) şeklinde sıralanabilir (Demir ve Yalçın, 2014).

5.3.1.2. Yapay adsorbanlar

Bu adsorbanlar fabrikalarda üretilirler. Üretimi zor ve oldukça maliyetlidir. Zehirli olabilirler ve sağlık açısından zararlıdırlar. Tek avantajları ise istenilen özellikte oluşturulabilirler. Son yıllarda çevre ile uyumlu çok daha ucuz yapay adsorbanlar üretilmektedir. Yapay adsorbanlara örnek olarak endüstriyel atıklar(atık çamur, ocak

cürufu, kül), tarımsal atıklar (ağaç ve bitki kabukları) ve aktif karbonlar verilebilir (Abas, 2013; Mohan, 2014).

5.3.2. Adsorban özellikleri

Adsorpsiyon işlemi aktif karbonun yüzeyinde gerçekleşmektedir. Bu nedenle yüzey alanının artmasıyla, maksimum adsorpsiyon miktarı da artmaktadır. Spesifik yüzey alanı ise, toplam yüzey alanının, adsorpsiyon işleminde kullanılabilir kısmını ifade etmektedir. Ancak son zamanlarda yapılan çalışmalar, adsorpsiyon miktarının, sadece yüzey alanı ile ilgili olmadığını, yüzey kimyası ve adsorbanın fiziksel yapısına göre değiştiğini de göstermektedir (Arslan, 2009).

5.4. Adsorbat Özellikleri

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden birisi de adsorplanan maddenin yapısıyla ilgilidir. Genellikle hidrofobik ve suda az çözünebilir adsorbatlarda, çözünürlük ile adsorpsiyon arasında ters orantı vardır. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorbatlar, adsorpsiyon anında adsorbanın gözenegini tıkayarak adsorpsiyon kapasitesini düşürmektedir (Bandosz, 2006).

5.5. Adsorpsiyon İzotermi

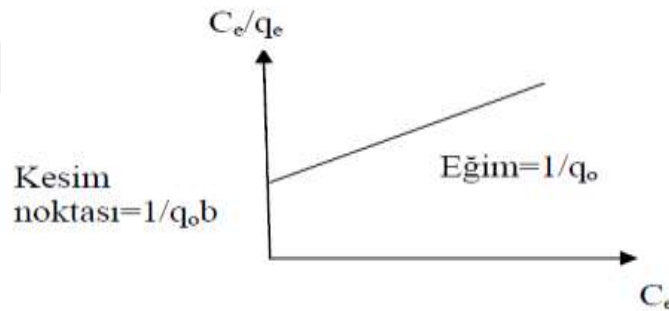
Adsorpsiyon bir denge reaksiyonuna benzer. Çözelti belirli miktardaki adsorban ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin derişimi, adsorban yüzeyindekilerle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalır. Genellikle, adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin bir fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta, denge halinde çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorban ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir. Bunların en önemlileri Langmuir ve Freundlich izotermidir.

5.5.1. Langmuir izotermi

1916 yılında Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir (Ayrancı ve Hoda, 2005)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{C_e}{q_0} \quad (5.1)$$

Burada C_e , çözünen maddenin denge derişimi (mg/L); q_e , dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g); q_0 , adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve b adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir. C_e 'ye karşı C_e/q_e lineer grafiği Langmuir izotermini tanımlar. Langmuir izotermi adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu gösterir. Bu izotermin grafiksel gösterimi Şekil 5.2'de gösterilmiştir (Güneş, 2016).



Şekil 5.2. Langmuir izoterminin grafiksel gösterimi.

Langmuir izotermi öncelikle gaz-katı faz adsorpsiyonunu açıklamak için tasarlanırken aynı zamanda çeşitli adsorbanlarla adsorpsiyon kapasitesini ölçmek ve karşılaştırmak için kullanılır (Elmorsi, 2011).

Langmuir adsorpsiyon izoterminin uygun olup olmadığını belirlemek için boyutsuz ayırma faktörü (R_L) terimi aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır:

$$R_L = \frac{1}{(1+bC_0)} \quad (5.2)$$

Burada C_0 başlangıç konsantrasyonu, R_L değeri adsorpsiyonun $R_L > 1$ ise elverişli olmadığını, $R_L = 1$ ise doğrusal, $0 < R_L < 1$ ise elverişli ve $R_L = 0$ ise tersinmez olduğunu gösterir (Dada vd., 2012).

Langmuir, bir gazın bir katı yüzeyi tarafından adsorpsiyonunun tek tabakadan öteye gidemeyeceğini öne sürmüştür. Adsorpsiyonda birbirine ters iki etki varsayılabilir:

- 1- Gazın yüzeyde tutulması.
- 2- Yüzeyde tutulan gaz moleküllerinin yüzeyden uzaklaşması.

Bu iki olayın hızı eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi kurulur (Kavak, 2004).

Langmuir izotermi ideal adsorpsiyon tiplerine karşılık gelmektedir. Langmuir adsorpsiyon izotermi homojen yüzeyler üzerindeki adsorpsiyona uygulanmakta ve adsorban üzerinde aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif yüzey bulunması ile adsorpsiyon enerjisinin sabit olması varsayımlarına dayanmaktadır. Langmuir izotermi, adsorpsiyonun tek tabaka olduğu hallerde geçerli olduğundan adsorpsiyon kapasitesinin maksimuma erişmesi beklenir (Keleş, 2008).

5.5.2. Freundlich izotermi

Freundlich izoterm denklemini, temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından verilmiştir (Sarıkaya, 2005). Freundlich izoterminin denkleminde eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak denklem doğrusal hale getirilmiştir. Bu denklem aşağıdaki gibidir (Boparai ve Joseph, 2011).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5.3)$$

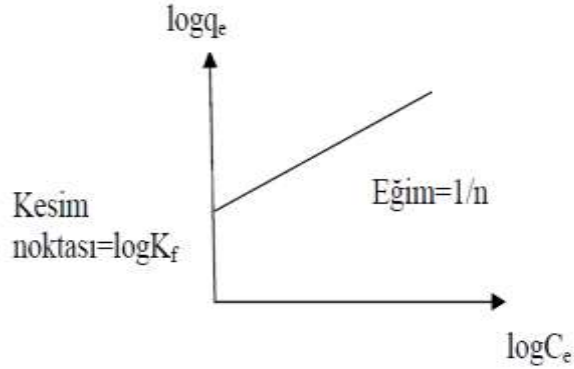
C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan derişim, mg / L

q_e : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı, mg / g

K_F : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabiti, L / g

n : Adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili sabit

Freundlich izoterm modelinin grafiksel gösterimi şekil 5.3'te gösterilmiştir (Güneş, 2016).



Şekil 5.3. Freundlich izoterminin grafiksel gösterimi.

5.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği deneysel olarak elde edilen verileri farklı kinetik modellere uydurmak, adsorpsiyon hızını, prosesin modelini ve adsorbent/adsorbat arasındaki etkileşimin fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğu hakkında tahmini bilgileri incelememizi sağlar (Elmorsi vd., 2014). Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili hesaplamalarda yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe olmak üzere iki farklı kinetik model kullanılmıştır.

5.6.1. Sözde birinci derece kinetik model

Sözde birinci derece kinetik model eşitliği, adsorpsiyon prosesinin hız sabitini bulmak için Langergren ve Svenska tarafından verilmiştir (Eşitlik 4).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (5.4)$$

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

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (5.5)$$

q_e : dengede durumunda adsorbanın birim miktarı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
 q_t : herhangi bir t zamanında adsorbanın birim miktarı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
 k_1 : sözde birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})

Bu eşitliğe göre $\log(q_e - q_t)$ değerleri t değerlerine karşı grafiğe geçirildiği zaman oluşan doğrunun eğiminden k_1 , kesme noktasından ise adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değeri elde edilmektedir (Güneş, 2016).

5.6.2. Sözde ikinci derece kinetik model

Adsorpsiyon işleminde kinetik verilerin analizinde uygulanan diğer yöntem sözde ikinci derece kinetik model yöntemidir.

Bu yöntem aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5.6)$$

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

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (5.7)$$

Elde edilen denklemde gerekli düzenlemeler yapıldığında aşağıdaki denklem elde edilir;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5.8)$$

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

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

k_2 : sözde ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (gmg/dk)

Elde edilen eşitlikten yararlanarak (t/q_t) ye karşı t grafiği çizilirse elde edilen doğrunun eğiminden denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e), kesme noktasından ise k_2 değeri hesaplanabilmektedir (Güneş, 2016).

5.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon prosesini belirlemek için kullanılan bazı parametreler bulunmaktadır. Bunlar;

Standart Entalpi Değişimi (ΔH°), Standart Entropi Değişimi (ΔS°) ve Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimi (ΔG°)' dir. Hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon, standart gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) içeren termodinamik parametreler aracılığıyla ayırt edilebilir (Abdullah vd., 2011).

ΔG° , bir prosesin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğini belirlemek için kritik bir faktördür. ($\Delta G^\circ < 0$) olduğu durumlarda proses kendiliğinden gerçekleşir (Ammendola ve Raganati, 2017).

Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi için;

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (5.9)$$

Denkleminde ΔG° değerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir.

ΔG° : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

Gibbs serbest enerjisini bulmak için;

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (5.10)$$

K_d : Denge sabiti

q_e : Adsorbanın birim kütlede tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltide kalan madde derisimi (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımıyla K_d değeri hesaplanır ve buradan ΔG° değeri aşağıdaki denklem vasıtasıyla hesaplanır (Dakiky, 2002);

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (5.11)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R.T} \quad (5.12)$$

$\ln K_d$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ΔH° ve kesim noktası da ΔS° değerini verir (Nollet, 2003).



6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Tang, J. ve arkadaşları tarafından bu çalışmada kullanılmış ağartma toprağından manyetik karboksil işlevli atapulgit / karbon nanokompozitleri imal etmek için hidrotermal karbonizasyon yöntemi kullanılmıştır. $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ve $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ deiyonize su içinde çözülmüştür. Daha sonra sodyum sitrat farklı derişimlerde 30 dakika boyunca manyetik olarak karıştırılmıştır. SBE 30 dakika boyunca yukarıdaki dispersiyona ultrasonik olarak dağıtılmıştır. Karışım teflon astarlı paslanmaz çelik otoklavda 12 saat boyunca $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tutularak elde edilen katı ürün deiyonize su ile yıkanıp etanol vakumlu bir fırında $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 saat süreyle kurutulmuştur. Sodyum sitrat çözeltisi içerisinde atapulgit yüzeyindeki karboksil grupları ile Fe (III) arasında hidrotermal redoks reaksiyonları gerçekleşmiştir. Elde edilen adsorbanlar hızlı adsorpsiyon kinetiğine ve maksimum adsorpsiyona sahiptir. 0,6 M sodyum sitrat derişimine bağı olarak MB ve Pb (II) 'ye karşı kapasite sırasıyla 254,83 mg / g ve 312,73 mg / g'ye ulaşmıştır. Altı kez uygulanan adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra adsorpsiyon kapasitesinde hafif bir azalma olmuştur. Tüm bilgiler karboksil ile fonksiyonelleştirilmiş atapulgit/karbon nanokompozitlerinin gelecekte pratik kullanımda kirletici maddelerin atık sudan yüksek verimli bir şekilde uzaklaştırılması için umut verici bir adaydır (Tang, J. vd., 2017).

Zhou vd. nin yaptığı bu çalışmada hidrotermal karbonizasyon hammaddesi olarak taze ve kuru muz kabukları kullanılmıştır. Taze muz kabuğı 50 ml hacimce % 20 lik H_3PO_4 çözeltisi içerisinde içi çelik otoklavda 2 saat $230\text{ }^\circ\text{C}$ de ısıtılmıştır. Daha sonra elde edilen ürün vakumla süzölmüş ve birkaç kez damıtık su ile yıkanmıştır. Son olarak hazırlanan örnek bir gece boyunca $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de fırında kurutulmuş ve elde edilen taze muz kabuğı bazlı biochar FBPB olarak adlandırılmıştır. Diğer bir aşamada ise muz kabukları vakumlu fırında belirli bir sıcaklıkta 24 saat boyunca kurutulmuştur. HTC işleminden önce kuru muz kabukları toz haline getirilmiştir. Taze muz kabuklarına uygulanan HTC işleminin aynısı burada da uygulanmış ve kuru muz kabuğı bazlı biochar DBPB olarak adlandırılmıştır. Hazırlanan iki biocharın oksijen içeriğinin elementel oranı yaklaşık % 20 dir. Kurutulmuş ve taze muz kabukları için kurşun temizleme yeteneğı sırasıyla 359 mg/g ve 193 mg/g'dır. Dehidrasyon, toz haline getirme ön işlemi ve fosforik asit ilavesi ile

uygulanan hidrotermal karbonizasyon biyokütleyi transfer etmek için umut verici bir yöntem olabilir (Zhou vd., 2017).

Parshetti ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada kentsel gıda atıklarının hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen hidrochar kirlenmiş sudan akridin, turuncu ve rhodamine 6G boya larını gidermek için kullanılmıştır. HTC işlemi için gıda atığı, 500 mL lik basınçlı kesikli reaktörde 20 dakika boyunca farklı sıcaklıklarda reaktörde ısıtılmıştır. Oluşan hidrochar deiyonize su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Elde edilen hidrochar reaksiyon sıcaklıklarına göre farklı şekillerde adlandırılmıştır. Toplu adsorpsiyon deneyleri sonucunda daha düşük karbonizasyon derecesine sahip hidrokarbonların adsorpsiyonda daha verimli olduğunu ortaya koymuştur. pH ve sıcaklık gibi operasyonel parametrelerin boya giderimi üzerinde güçlü bir etkisi vardır. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir izotermine mükemmel uyum gösterdi. Sözde ikinci dereceden kinetik model, deneysel kinetik veriler için daha iyi bir korelasyon sağlamıştır. Termodinamik araştırmalar boyanın kendiliğinden ve endotermik olduğunu ortaya koyar. Boya çıkarma mekanizması yapay sinir ağı (YSA) tabanlı modelleme ile de daha da ileriye taşındı. Bu sayede hidrokarbonların boya adsorpsiyon kapasitesini tahmin etmek daha kolay hale gelmiştir (Parshetti, vd.,2014).

Diaz ve Manzano hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle 20 g kurutulmuş üzüm çekirdeği (GS) su kullanarak 100 ml lik reaktöre yerleştirmişlerdir. 16 saat boyunca 180–300°C'ye kadar ısıtılmış ve daha sonra hidrochar süzülerek damıtılmış su ile yıkanmıştır. Daha sonra karbonizasyon sıcaklığı ve karışımdaki kuru GS yüzdesi izlenmiştir. Hazırlanan hidrochar 200 °C'den yüksek sıcaklıklarda oldukça benzer analizler vermiştir. Ancak ısıtma değeri (24,5–31,4 MJ /kg), enerji yoğunluğu (1,04-1,33) ve sıcaklıkları 180 ila 300°C arasındadır. Aktif karbonlar KOH, FeCl₃ ve H₃PO₄ ile kimyasal aktivasyon yoluyla hazırlanmıştır. Hidrokarbonların KOH ile aktivasyonu (750°C aktive edici ajanın hidrocharta oranı 3: 1) 2200 m² yüzey alanına sahip oldukça gözenekli karbon yapıların oluşumuna yol açarken FeCl₃ (321–417 m²/g) ve H₃PO₄ (590-654 m²/g) ile aktivasyonunda ise daha düşük mezo gözenekli karbon yapılar oluşmuştur. Elde edilen malzemeler sulu çözeltilerde sülfametoksazol adsorpsiyonda test edilmiş ve adsorpsiyon denge verileri (20°C) de Langmuir denklemine oldukça iyi uyum göstermiştir (Diaz ve Manzano, 2019).

Han ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada mısır koçanının hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen HDPC (hidrochar türevi piroliz kömürü) sulu çözeltiden 1-butanol geri kazanımı için kullanılmıştır. HTC işlemi kısaca şu şekilde yapılmıştır; hammadde ve deiyonize su karışımı bir otoklav içine yerleştirilmiş ve reaktör sıcaklığı 24 saat boyunca 200 derecede tutulmuştur. Reaksiyondan sonra hidrochar ürünleri süzülüp damıtılmış su ile yıkanıp kurutulmuş ve daha sonra elenip öğütülmüştür. Hidrochar farklı sıcaklıklarda sabit bir N₂ gazı akışı altında belirli bir ısıtma hızında 2 saat süreyle termal olarak işleminden geçirilmiştir. Pirolizin etkileri adsorbanların özellikleri üzerindeki sıcaklık sistematik olarak araştırılmıştır. Genel olarak 1-butanol adsorpsiyon kapasitesi, polaritede azalma ve HDPC numunelerinin yüzey alanında ve gözenek hacminde bir artış söz konusudur. Bununla birlikte farklı piroliz sıcaklığında 1-butanol adsorpsiyonunun artmasına neden olan faktörler değişkendir. Sonuçlar 1-butanol adsorpsiyon işleminde partikül içi difüzyonun ana hız kontrolü olduğunu göstermiştir (Han vd., 2017).

Ghada M. Mohamed ve arkadaşları hidrotermal karbonizasyon yoluyla selüloz ve pirinç samanından hidrokarbon adsorbanlar hazırlamıştır. Karbonlu hidrocharların hazırlanması şu şekildedir; NaOH çözeltisine selüloz lifi veya lignin tozu ilave edilmiş ve yarım saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra karışım paslanmaz çelik bir reaktör içerisinde 20 saat boyunca belirli bir sıcaklıkta ısıtılmıştır. Üretilen hidrochar otoklavdan çıkarılmış ve daha sonra herhangi bir harici gaz akışı olmadan belirli bir sıcaklıkta dikey bir paslanmaz tüp içinde ısıtılmıştır. Selüloz ve ligninden elde edilen numuneler sırasıyla RC-C ve RL-C olarak adlandırılmıştır. Kirletici bileşik olarak sanayi atık suyu için model bileşik olarak metilen mavisi (MB) boya kullanılmıştır. RC-C ve RL-C nin MB boyasına karşı adsorplama kapasitesi sırasıyla 100 ve 40 mg/g 'a ulaşmış ve elde edilen kinetik ve Langmuir izoterm modelleri sonucunda tek tabakalı adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Bu bulgulara dayanarak, pirinç samanının düşük maliyetli ve atık sudan boya kirletici maddelerin uzaklaştırılması için iyi bir adsorban olabileceği öngörülmüştür (Mohamed vd., 2017).

Liu vd.' nin yaptığı bu çalışmada atık sudan naftalin giderimi için hidrotermal karbonizasyon yoluyla nişastadan elde edilen karbon malzeme kullanılmıştır. Nişasta ve deiyonize su hidrotermal reaktörde karıştırılmış ve sülfürik asit ile çözelti pH'sı ayarlanıp bir fırında 24 saat boyunca ısıtılmıştır. Elde edilen ürün HC olarak kaydedilmiş ve daha

sonra HC bir mikrodalgada KOH tarafından tekrar aktive edilmiştir. Aktive edilen örnekler toplanıp hidroklorik asit ile yıkandıktan sonra pH değişene kadar damıtılmış su ile yıkanmıştır. Oluşan ürün HMAC olarak kaydedilmiştir. Örneklerin karakterizasyonu için BET analizi Fourier transforme kızılötesi spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, element analizi ve tarama elektron mikroskobu kullanılmıştır. HC ve HMAC denge adsorpsiyon miktarına bakıldığında HMAC naftalin giderimi için daha yüksek kapasiteye sahiptir. Kinetik veriler örnekler üzerinde naftalin adsorpsiyonu için denge süresinin 40 dakikada elde edildiğini ortaya koymuştur. Naftalin için HC ve HMAC adsorpsiyon işlemi, her ikisi için de sahte ikinci derecedendir. Naftalinin HC ve HMAC üzerine artan bir adsorpsiyon miktarı gözlenmiştir. Bu çalışma hidrotermal sentezle elde edilen HMAC'nin mikrodalga destekli aktivasyon ile birleştirildiğinde naftalin giderimi alanında ümit verici bir uygulama olduğunu öngörmüştür (Liu vd., 2019).

Kaewtrakulchai ve arkadaşları hidrotermal karbonizasyon ile at gübresinden manyetik karbon nanofiberler sentezlemiştir. At gübresi deiyonize su ile karıştırılarak çelik bir otoklav içinde bir gün boyunca belli bir sıcaklıkta ısıtılmıştır. Daha sonra oluşan ürünün manyetik özelliğini optimize etmek için demir nitrat ve demir oksit ile empenye edilmiştir. Oluşan örnekler karbonizasyondan önce gece boyunca belirli bir sıcaklıkta kurutulmuş ve tübüler fırın sisteminde karbonizasyon gerçekleştirilmiştir. Safsızlıkların giderimi için deiyonize su ile yıkanıp kurutulmuştur. Sentezlenmiş manyetik sorbentler metilen mavisi gideriminde kullanılmış ve yüksek performans sergilemiştir (Kaewtrakulchai vd., 2019).

Yeni bir tür olan Attapulgit kil @ karbon (ATP @ C) nanokompozit Chen ve arkadaşları tarafından hidrotermal karbonizasyon yoluyla sentezlenmiştir. ATP kili glikoz çözeltisi ile kuvvetli bir manyetik karıştırma altında homojen bir oda sıcaklığında tutulmuştur. Daha sonra teflon kaplı paslanmaz çelik otoklavda 48 saat belirli bir sıcaklık altında tutulmuştur. Oluşan ürün filtreden geçirilerek durulanıp kurutulmuştur. Karbon bazlı malzemelerle karşılaştırıldığında, bu yeni ATP @ C nanokompozit atık sudan Cr (VI) ve Pb (II) iyonları giderimi için yüksek adsorpsiyon kabiliyeti sergilemiştir. Bu durum nanokompozitin düşük maliyetli, sürdürülebilir ve etkili bir adsorban olarak son derece ümit verici bir aday olduğunu göstermektedir (Chen vd., 2011).

Tarımsal bir atık olan şeker kamışı Rattanachueskul ve arkadaşları tarafından hidrotermal karbonizasyon yoluyla başarıyla yeni manyetik karbon kompozitlerine dönüştürülmüştür. Şeker kamışı küspesi bir fırında kurutulduktan sonra parçalar halinde kesilerek şekerinden arındırılması için belirli bir sıcaklıkta NaOH ile karıştırılarak bir süre bekletilmiştir. Daha sonra damıtılmış su ile yıkanıp kurutulmuştur. Elde edilen malzemeye belirli miktarda demir iyonları ilave edilmiştir. Daha sonra bu çözeltiye NaOH çözeltisi eklenmiş ve teflon astarlı otoklav içinde belirli bir sıcaklıkta 24 saat bekletilmiştir. Oluşan ürün aseton ve deiyonize su ile yıkandıktan sonra kurutulup bir miktarda yardımcıyla toplanmıştır. Manyetik kompozitlerin adsorpsiyon kinetiği ve izotermi tetrasiklin (TC) adsorbe edebilme kapasitesi araştırılmıştır. Manyetik karbon kompozit TC üzerinde maksimum adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Şeker endüstrisinden gelen atık şeker kamışı küspesinin verimli bir şekilde manyetik hale dönüştürülebileceğini ve çevre dostu bir yöntemle TC'nin uzaklaştırılması için iyi bir adsorban olabileceğini göstermiştir (Rattanachueskul vd.,2016).

Fernandez ve arkadaşları portakal kabuklarının hidrotermal karbonizasyonundan elde edilen hidrocharları çeşitli termokimyasal işlemlerle ortaya çıkan kirleticiler için adsorban olarak kullanmışlardır. Portakal kabukları fırında kurutulduktan sonra öğütülüp elenmiş ve oluşan ürün damıtılmış su ile teflon kaplı çelik otoklavda belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Daha sonra ürün otoklavdan çıkarılıp yıkanıp kurutulmuştur. Elde edilen hidrochar termal olarak iki farklı sıcaklıkta CO₂ akışı altında aktive edilmiştir. Oluşan hidrocharların benzer şekilde kimyasal aktivasyonları da yapılmıştır. Hidrocharların özellikleri analiz edilmiş ve adsorplama kabiliyetleri üç farmasötik (diklofenak sodyum, salisilik asit ve flurbiprofen) üzerinde test edilmiştir. Aktivasyon koşullarından bağımsız olarak, aktif hale getirilen tüm hidrokarbonlar ana hidrochara kıyasla gözeneklilik ve spesifik yüzeyde daha fazla gelişme göstermiştir (Fernandez vd., 2015).

Roman ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışmada karbonizasyon hammaddesi olarak ceviz kabuğu, ayçiçeği sapı ve zeytin çekirdeği kullanılmıştır. Biyokütle deiyonize su ile birlikte paslanmaz çelik otoklav içerisine yerleştirilmiş, belirli bir zaman ve sıcaklığa bağlı olarak bekletilmiştir. Daha sonra ürün otoklavdan çıkarılmış ve soğutulup damıtılmış su ile yıkanarak bir fırında kurutulmuştur. Aktif karbonların hazırlanması ise hava ve karbondioksit aktivasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Magnoselülozik biyokütlenin

(ceviz kabuğu, ayçiçeği sapı ve zeytin çekirdeği) geleneksel piroliz ile karşılaştırıldığında daha yüksek enerji tasarruflu bir yöntem olduğu görülmüştür. Üretilen aktif karbonlar, daha yüksek gözeneklilik gelişimi göstermiştir (Román vd., 2012).

Organofilik paligorskit / karbon kompozitleri Wu ve arkadaşları tarafından hidrotermal karbonizasyon yoluyla hazırlanarak fenolün sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Ham madde olarak paligorskit kil ve selüloz kullanılmıştır. Selüloz ve poligorskit kil damıtılmış su içinde karıştırılarak teflon astarlı paslanmaz çelik otoklav içine aktarılıp belirli bir sıcaklıkta bekletilmiştir. Elde edilen ürün santrifüjlenmiş ve daha sonra üç kez çift damıtılmış su ve etanol ile yıkanarak bir fırında kurutulmuştur. Fourier dönüşümü kızılötesi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisinden elde edilen sonuçlara göre paligorskit/karbon kompozitlerinin CH dahil olmak üzere organik gruplar içerdiğini göstermiştir. Fenolün sulu çözeltiden uzaklaştırılma oranı zaman ve sıcaklığa bağlı olarak artmıştır (Wu vd., 2014).

Bir çalışmada Cr (VI) 'yı uzaklaştırmak için yeni bir montmorillonit destekli karbon nanosfer adsorbanı (Mt-spC) Tie Li vd. (2014) tarafından başarıyla üretilmiştir. Na⁺-Mt, deiyonize su ile karıştırılmıştır. Kısım A yı oluşturmak için oluşan karışımın içinde 1 saat sonikasyon ile bir miktar glukoz çözündürülmüştür. Kısım B'yi oluşturmak için Na + -Mt ve deiyonize su karıştırılmıştır. Daha sonra kısım A ve kısım B karıştırılarak 30 dakika manyetik karıştırmada bırakılmıştır. Karışım bir otoklav içine konularak belirli sıcaklıkta 24 saat ısıtılmıştır. Daha sonra otoklavdan çıkan ürün saf su ile yıkanarak kurutulmuştur. Adsorpsiyon denge süresi 60 dk ve optimum adsorpsiyon pH'ı 2 olarak belirlenmiştir. Bu yeni Mt-spC adsorbanı Cr (VI) 'nın uzaklaştırılması için mükemmel performans sergilemiştir. Kinetik ve izoterm çalışmalarında tek tabakalı adsorpsiyon meydana gelmiştir. Bu nedenle Mt-spC nanokompozit, Cr (VI) 'yı atık sudan çıkarmak için iyi bir aday olabilir ve bu araştırma yeni çevresel iyileştirme nanomalzemelerinin geliştirilmesi için yeni bir yol sunmaktadır (Tie Li vd., 2014).

Islam ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışmada hindistancevizi kabuğu atıklarından elde edilen hidrocharı metilen mavisi gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Hindistancevizi kabukları oda sıcaklığında kurutulduktan sonra elektrikli öğütücü kullanarak ezilmiştir. Ezilen numune damıtılmış su ile birlikte paslanmaz çelik bir

reaktörde belli bir sıcaklıkta 2 saat bekletilmiştir. Daha sonra numune soğutularak deiyonize su ile yıkanarak kurutulmuştur. Elde edilen ürüne belli oranlarda NaOH emdirilmiştir. Fırında yapılan kurutma işleminden sonra ürün yatay boru şekilli paslanmaz çelik reaktörde belirli derecede ısıtılarak N₂ gazı akışı altında aktive edilmiştir. Elde edilen malzeme metilen mavisi (MB) için optimum adsorpsiyon sergilemiştir. Yapılan çalışmalar Langmuir izoterminin daha iyi uygulanabileceğini göstermiştir. Elde edilen veriler sözde ikinci derece (PSO) kinetik modele uymaktadır. Bu sonuçlar düşük maliyetle hazırlanan hindistancevizi kabuğunun katyonik boyaların uzaklaştırılması için daha iyi bir adsorban olduğunu göstermiştir (Islam vd, 2017a).

Nata'nın yaptığı bu çalışmada manyetik karbonlu nanopartiküller Pb (II) gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Manyetik karbonlu nanoparçacıkların (MNP) hazırlanması ise şu şekildedir; MNP'ler sonikasyon banyosu ile glikoz çözeltisi içinde dağıtılmıştır. Askıda kalan MNP çözeltisi, paslanmaz çelik otoklavda belirli sıcaklıkta 3 saat bekletilmiştir. Hidrotermal karbonizasyondan sonra kahverengimsi bir süspansiyon elde edilmiştir. Çökelti bir mıknatıs kullanılarak toplanmış damıtılmış su ve etanol ile yıkanarak hidrochar elde edilmiştir. Hidrocharın yüzeyinin işlevselleştirilmesi için heksanediamin kullanılmıştır. Hem sade hem de amin işlevli MNP'ler karbon içinde etkili bir şekilde kapsüllenmiş ve glukoz çözeltisi içinde hidrotermal muamele ile karbonlu kabuk oluşturulmuştur. Heksanediaminle işlevselleştirmiş MNP ler sade olana göre daha fazla Pb (II) adsorplama kapasitesine sahiptir (Nata, 2010).

Islam ve arkadaşları bu çalışmada metilen mavisi giderimi için rattan mobilya atıklarının hidrotermal karbonizasyonu ile hazırlanan adsorbanlar kullanılmıştır. Rattan sapları oda sıcaklığında kurutularak öğütülüp elenmiştir. Karbonizasyon ise şu şekilde gerçekleştirilmiştir; Rattan ile damıtılmış su paslanmaz çelik otoklavda hidrotermal işleminden geçirilmiştir. Reaktör 5 saat boyunca belli bir sıcaklığa kadar ısıtılmış ve daha sonra soğumaya bırakılmıştır. Hidrochar, süzme ile ayrılarak damıtılmış su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Elde edilen ürün HAC olarak adlandırılmıştır. HAC nin aktivasyonu NaOH ile gerçekleştirilmiştir. HAC'nin metilen mavisi (MB) boyasına karşı adsorpsiyon performansı kinetik ve izoterm verileri değerlendirilmiştir. İzoterm verileri Langmuir denkleminde uyum sağlarken, kinetik verilere göre adsorpsiyon sahte ikinci derecedendir. Yaygın adsorpsiyon değişkenlerinin performans üzerine etkileri % 96'lık bir verim ile

sonuçlanmıştır. Yüksek yüzey alanına sahip olarak hazırlanan HAC atık sularındaki sentetik boyaların gideriminde etkili bir adsorban olabilir (Islam vd., 2017b).

Wang ve arkadaşları bu çalışmada yüzeylerinde amino grupları olan karbon küreleri hazırlamak için hidrotermal karbonizasyon yöntemini kullanmıştır. Glikoz damıtılmış su içerisinde çözülmüş ve daha sonra belirli bir miktarda amonyak glikoz çözeltisine ilave edilmiştir. Oluşan çözeltiye daha sonra damıtılmış su ilave edilerek hacim 50 ml'ye ayarlanmıştır. Daha sonra çözelti kapalı bir teflon içinde 10 saat boyunca belli bir sıcaklıkta tutulmuştur. Oda sıcaklığına kadar soğutulan ürün süzülerek damıtılmış su ve alkol ile yıkandıktan sonra bir vakum altında kurutulmuştur. Karşılaştırma için ürünler amonyak eklenmeden de hazırlanmıştır. Elde edilen ürünler homojen boyutlu karbon kürelerden oluşur. Prekürsör çözeltisine amonyak ilavesinin kürelerin yüzeyindeki amino grupları ile bileşiminin modifikasyona yol açacağı bulunmuştur. Karbon amino gruplarına sahip küreler Cr (VI) anyonlarını çıkarmada mükemmel bir adsorpsiyon performansı göstermiştir. Bu çalışma sadece su arıtımı için karbon kürelerin adsorpsiyon davranışını anlama konusunda derinlemesine bilgi verir (Wang vd., 2016).

Wang H.ve arkadaşları uranyum kaynaklarının sürdürülebilirliği için uranyumun seçici olarak ayrılması amacıyla yeni bir salisilidenimin fonksiyonlu hidrotermal-karbon bazlı katı faz ekstraktı geliştirilmiştir. Adsorpsiyon malzemesi hidrotermal karbonizasyonla uygun sıcaklıkta kalsinasyon yoluyla elde edilmiştir. Glikoz deiyonize su ile birlikte paslanmaz çelik otoklav içine doldurulmuş ve daha sonra ısıtılmıştır. Daha sonra otoklavdan çıkarılan ürün deiyonize su, etanol ve asetondan geçirilerek bir fırında kurutulmuştur. HTC tozları ayrıca bir mufla fırında 5 saat boyunca belli sıcaklıkta kalsine edilmiştir. Elde edilen ürüne etil asetat ilave edilerek karışım buz banyosuna konulmuştur. Daha sonra karışıma etilendiamin ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Elde edilen ürün deiyonize su, etanol ve asetondan geçirilerek kurutulmuştur. Kurutulan ürünün iyi dağılması için 30 dakika karıştırılmış ve içine salisilaldehid ilave edilmiştir. Birkaç damla asetik asit ilavesinden sonra malzeme filtrasyonla toplanarak etanol ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Ekstraktın uranyum (VI) üzerindeki adsorpsiyon davranışları araştırılmıştır. Mevcut adsorpsiyon işlemi sahte ikinci dereceden modele ve Langmuir'e uymuştur. Termodinamik parametreler adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermiştir. Kesikli adsorpsiyon testinin sonuçlarına göre adsorbanın Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} ,

Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , La^{3+} içeren simüle edilmiş nükleer endüstriyel atıklarda uranyum (VI) 'yı rakip iyonlardan ayırabildiğini göstermiştir. Yüksek seçicilik söz konusudur (Wang, H., vd., 2012).

Bir çalışmada Liu ve arkadaşları tarafından sulu çözülden bakır (II) ve fenol uzaklaştırılması için biyo-yağdan üretilen hidrotermal kömürün (HTC) üretimi araştırılmıştır. Hammadde olarak çam ağacı talaşı ve pirinç kabuğu kullanılmıştır. Çam ağacı talaşı, pirinç kabuğu ve deiyonize su otoklav içine yerleştirilerek belirli bir dereceye kadar ısıtılmıştır. Daha sonra malzeme kuvars bir tekneye yerleştirilerek ve azot gazı akışı altında yatay piroliz reaktöründe atmosfer basıncında bekletilmiştir. Fırın sıcaklığı son sıcaklığa ulaştı. Belirli bir akış hızında azot gazı ve daha sonra karbondioksit gazı verilmiştir. Karbonlar oda sıcaklığına soğutulmuş ve azot gazı atmosfer basıncı altında deiyonize su ile birkaç kez yıkanmış ve kurutulmuştur. Çam ağacı talaşı ve pirinç kabuğundan elde edilen karbonlar üzerinde farklı aktivasyon sıcaklıkları ve aktivasyon süreleri uygulanmıştır. Sonuçta ortaya çıkan HTC türevi gözenekli karbonlar sulu çözülden bakır (II) ve fenol uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Öncü olarak pirolitik kömür kullanılan gözenekli karbonlarla karşılaştırıldığında HTC'den türetilmiş gözenekli karbonların dar gözenek boyutu dağılımı, yüksek yüzey alanı ve büyük gözenek boyut özelliği göstermiştir. Çam ve pirinç kabuğundan elde edilen karbonlar yüksek adsorpsiyon özelliği sergilemiştir (Liu vd., 2016).

Tarımsal kalıntılardan dönüştürülen biyokömür, sulu çözümlerden ağır metallerin uzaklaştırılması için alternatif bir adsorban olarak kullanılabilir. Bu çalışmada Xue vd.. (2016) incelemek için deneysel ve modelleme araştırmaları yapılmıştır. H₂O₂ işleminin yer fıstığı gövdesinden hidrotermal olarak üretilen biyokömür (hidrochar) üzerindeki etkisi sulu ortamdan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Hammadde olarak kurutulmuş fıstık kabuğu deiyonize su ile paslanmaz çelik otoklava yerleştirilerek belirli bir sıcaklık ve zamanda bekletilmiştir. Reaktör daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutulmuş katı ürün (hidrochar) toplanmıştır. Fıstık kabuğu hidrocharı (PHHC) birkaç kez DI su ile durulandıktan sonra fırında kurutulmuş ve öğütülerek elenmiştir. Safsızlıkları gidermek için DI su ile birkaç kez yıkanarak tekrar kurutulmuştur. Elde edilen PHHC örneğinin bir kısmı ayrılmış ve bu ayrılan kısmı (mPHHC) yapmak için 20 mL% 10'luk H₂O₂ çözeltisine konulmuştur. Daha sonra damıtık su ile durulandıktan sonra kurutulmuştur.

Karakterizasyon ölçümleri H_2O_2 modifikasyonunun arttığını göstermiştir. Sonuç olarak, modifiye edilmiş hidrochar, sorpsiyon kapasitesi ile geliştirilmiş kurşun emme kabiliyeti göstermiştir. Çok metalli bir sistemde (Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Cd^{2+}) modifiye edilmiş hidrokarbon kurşunu etkili bir şekilde çıkarmıştır. Model sonuçlarına göre modifiye edilmiş hidrokarbonun ağır metal çıkarma kabiliyeti $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$ sırasını takip eder. Bu çalışmadan H_2O_2 ile modifiye edilmiş hidrokarbonun etkili, daha az maliyetli ve daha çevresel olabileceğini düşündürmektedir (Xue vd., 2016).

Wang ve arkadaşları doğal bal kullanarak yeni bir hidrotermal biyokömür (HHTB) hazırlamışlardır. Bir miktar susuz bal deiyonize su içeren bir behere ilave edilerek bir süre manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra bal çözeltisi Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklav içine alınarak belli bir sıcaklıkta 24 saat temperlenmiştir. Oluşan ürün soğutulduktan sonra filtrelenmiş ve deiyonize suyla birkaç kez yıkanarak vakumlu bir fırında kurutulmuştur. Elde edilen hidrotermal bal biyokömürü daha fazla karbonizasyon için bir kül fırınına yerleştirilerek 20 saat bekletilmiş ve HHTB elde edilmiştir. Hazırlanan HHTB sulu çözeltiden Pb^{2+} 'yı adsorbe etmek için kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi ve X-ışını ile HHTB karakterize edilmiştir. Alınan sonuçlara göre Pb^{2+} için adsorpsiyon kapasitesinin 133,2 mg/g olduğu ve Pb^{2+} 'nın HHTB üzerindeki adsorpsiyonunun ise sözde ikinci derece model ve Langmuir izoterm modeline uygun olduğu görülmüştür. Adsorban, Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} için büyük seçiciliğe sahiptir (Wang vd., 2020).

Bir çalışmada aktif karbon hammaddesi olarak nilüfer bitkisinin saplarını seçmişler ve sonrasında mikrodalga enerjisi ve geleneksel ısıtma yöntemiyle ürettikleri karbonlarla OTC (oksi tetra cycline) adsorpsiyonunu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla hazırlanan nilüfer saplarına H_3PO_4 ile 2:1 (H_3PO_4 /Hammadde) oranında emdirme yapılarak geleneksel yöntemle $450^\circ C$ 'de 1 saat, mikrodalga sisteminde ise 700 W 15 dk süre ile aktif karbon üretmişlerdir. Mikrodalga sistemi ve geleneksel yöntemle üretilen aktif karbonların BET yüzey alanları sırasıyla; 1434 m^2/g ve 1220 m^2/g olarak ölçülmüştür. Mikrodalga ve geleneksel yöntem için sırasıyla adsorpsiyon kapasitelerini 537 mg/g ve 564 mg/g şeklinde hesaplamışlardır. Geleneksel yöntemle üretilen aktif karbonların daha yüksek kapasiteye sahipken mikrodalga enerjisiyle zamandan ve enerjiden tasarruf elde edilmesi nedeniyle avantajlı bir yöntem olarak kabul edilebilir (Huang vd., 2011).

Bir çalışmada endüstriyel bir atık olan jankfruit meyvesinin kabuklarından NaOH emdirmesi ve sonrasında mikrodalga enerjisi ile aktif karbon üretimi yapılmıştır. Emdirme oranı NaOH/hammadde (0,25/1-1,50 /1) arasında farklı oranlarda çalışılmış ve en iyi sonucu 1,50/1 oranında elde etmişlerdir. Mikrodalga için 90-800 W ve 5-9 dk aralığında çalışılmış ve optimum koşullar 600W ile 7dk olarak belirlenmiştir. Yapılan analizlere göre BET yüzey alanı 1286,70 m²/g olarak bulunmuştur. Optimum üretim koşullarında adsorpsiyon kapasitesini 400,06 mg/g olarak hesaplamışlardır. Elde edilen sonuçlara göre mikrodalga enerjisi ile karbonizasyon yöntemi düşük maliyetli ve yüksek enerji tasarrufu nedeniyle elverişli bir yöntemdir (Foo ve Hameed ,2012).

Bir çalışmada pamuk bitkisinin atık kısımları kullanılarak fosforik asit aktivasyonu ve mikrodalga enerjisi ile aktif karbon üretilmiştir. 20 saat boyunca numuneye % 50 derişimde fosforik asit emdirmesi yapılmış ve sonrasında mikrodalga enerjisi ile 400 W güçte, 8 dk. sürede aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbonun BET yüzey alanı 652.82 m²/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için üretilen aktif karbona metilen mavisi adsorpsiyonu yapmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesi 245,70 mg/g olarak hesaplanmış ve adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür (Deng vd., 2010).

Abbas ve Ahmed'in yaptığı bir çalışmada hurma çekirdeklerine K₂CO₃ ile kimyasal aktivasyon uygulayarak ve sonrasında mikrodalga enerjisi ile aktif karbon üretmişlerdir. Üretilen aktif karbonla birlikte ham hurma çekirdeklerini metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanmışlardır. Yaptıkları deneysel çalışmada aktif karbon için en iyi üretim koşullarını mikrodalgada 8 dk süre, 660 W güç ve emdirme oranında ise 1,5/1 (K₂CO₃ /hammadde) olarak elde etmişlerdir. Karakterizasyon işlemi için gözenek boyut analizi, SEM ve FTIR analizleri yapılmıştır. Üretilen aktif karbonun BET yüzey alanı 1144,25 m²/g'dır. Adsorpsiyon kapasitesi ham hurma çekirdeğinde 256,15 mg/g iken mikrodalga ile üretilen aktif karbondaki 485,44 mg/g değerine ulaşmışlardır. Adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde; en uygun adsorpsiyon modelinin Langmuir modeli, en uygun kinetik modelin ise sözde ikinci derece kinetik model olduğu sonucuna ulaşmışlardır (Abbas ve Ahmed, 2016).

7. MATERYAL VE YÖNTEM

7.1. Hammaddenin Hazırlanması

Bu çalışmanın hammaddesi olarak seçilen fındık kabukları Giresun ilinden temin edilmiştir. Fındık kabukları bir havanla öğütülerek elekler yardımıyla 0.85-1.8 mm arası tane boyutuna getirildi. Elde edilen öğütülmüş fındık kabukları aktif karbon üretiminde kullanılmak üzere cam bir kavanozda saklandı.

7.2. Aktif Karbon Üretimi

Hammadde olarak hazırlanan fındık kabukları aşağıdaki yöntemlerle aktif karbona dönüştürülmüştür.

7.2.1. Hidrotermal karbonizasyonla hidrocharların hazırlanması

Biyokütle olarak kullanılan fındık kabukları 1 grama 35 mL olacak şekilde su ile karıştırılarak özel yapım paslanmaz çelik reaktöre (otoklav) konuldu. Ardından 220°C'de 24 saat HTC işlemine tabi tutuldu. HTC işlemi sonucu elde edilen ürün süzülde. Katı ürün (hidrochar) su ile yıkandı ve etüvde 100 °C'de 24 saat boyunca kurutuldu. Elde edilen hidrochar HTC-H olarak adlandırıldı.

7.2.2. KOH aktivasyonu ile aktif karbon hazırlanması

Hidrotermal karbonizasyonla elde edilen hidrocharlar KOH ile 1:3 oranında karıştırılarak 4 saat boyunca 60-70°C arasındaki sıcaklıkta emdirme işlemi gerçekleştirildi. KOH yüklü hidrochar süzülerek 100 °C'de 24 saat boyunca etüvde kurutuldu. Kurutulan hidrocharın borsal reaktör ve mikrodalga ile iki farklı şekilde karbonizasyonu gerçekleştirildi.

7.2.2.1. Borusal reaktör ile karbonizasyon

KOH ile yüklenmiş hidrochar borusal tip reaktörde 300 cm³/dk N₂ gazı akış hızı altında, 10 °C/dakika ısıtma hızında ve 700°C de 1 saat boyunca karbonize edildi. Daha sonra soğutulularak toplanan ürünler pH 7 olana kadar saf su ve ardından HCl ile yıkandı. Son olarak süzülerek 100°C de 24 saat kurutulan aktif karbonlar HTC-K olarak adlandırıldı.

7.2.2.2. Mikrodalga ile karbonizasyon

KOH ile yüklenmiş hidrochar 700 Watt ve 15 dakikada mikrodalgada karbonize edildi. Mikrodalgadan çıkarılan ürünler pH 7 olana kadar saf su ve ardından HCl ile yıkandı. Süzme işleminden sonra 100°C de 24 saat kurutulan aktif karbonlar HTC-M olarak adlandırıldı.

7.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Elde edilen ham hidrochar ve aktif karbonların azot adsorpsiyonu, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

7.3.1. Azot adsorpsiyonu ile yüzey alanı ve gözenek özelliklerinin belirlenmesi

Üretilen hidrochar ve aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımını belirlemek için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümündeki Quantachrome Autosorb cihazı ile -196 °C'de azot adsorpsiyonu yapılmıştır. Hidrochar ve aktif karbonlar 150 °C'de 12 saat boyunca vakum altında bırakılmış ve 0-1 bağıl basınç (P/P₀) aralığında azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi bulunmuştur. Adsorbanların yüzey alanı (S_{BET}) azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verilerinden Brunauer-Emmet-Teller (BET) yöntemi kullanılarak bulunmuştur. Dollimore-Heal (DH) yöntemi kullanılarak da gözenek boyut dağılımı belirlenmiştir. Toplam gözenek hacmi bağıl

basıncın 0,99 değerinde adsorplanan azot hacminden ve mikro gözenek hacmi Dubinin-Radushkevich (DR) metodu ile hesaplanmıştır.

7.3.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)

Hazırlanan numunelerin yüzey yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla FE-SEM analizi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde (ARUM) bulunan Hitachi Regulus 8230 FE-SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

7.3.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ölçümleri

HTC-H, HTC-K ve HTC-M numunelerinin molekül yapısında bulunan fonksiyonel bağların tanımlanabilmesi amacıyla Eskişehir Osmangazi Üniversitesi ARUM'da bulunan Perkin Elmer Spectrum Two cihazı (spektrum aralığı $4000-400\text{ cm}^{-1}$) kullanılarak FTIR ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

7.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında Cr(VI) ve Cu(II) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonu incelendi. Bu amaçla 1 g/L'lik metal iyonu içerecek şekilde Cr(VI) için $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ve Cu(II) için $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ kimyasalları kullanılarak stok çözeltiler hazırlandı ve bu çözeltiler istenilen oranda seyreltilerek deneylerde kullanıldı.

7.4.1. Cr(VI) adsorpsiyonu

Adsorban seçimi: 100 ppm Cr(VI) çözeltisinden 50' şer mL lik çözeltiler hazırlanıp 3 adet erlene alındı. Her birine 0,1 g (HTC-H, HTC-K, HTC-M) adsorbanları eklenerek 25 °C'lik su banyosunda 24 saat tutuldu ve çözeltilerden ne kadar Cr(VI)'un giderildiğini anlamak için difenil karbazit yöntemiyle spektrofotometrik olarak önceden hazırlanmış olan kalibrasyon doğrusu yardımı ile 540 nm dalga boyunda ölçüldü. (Difenil karbazit yöntemi Ek-A da ve Cr(VI) için kalibrasyon doğrusu Ek-A.1 'de açıklanmıştır).

pH etkisi: 100 ppm 50 mL Cr(VI) çözeltisi hazırlanarak HCl ve NaOH çözeltileri ile farklı pH değerlerine (pH; 2-10) ayarlandı. Her birine 0,1 g adsorban eklenerek 24 saat sonunda difenil karbazit yöntemiyle spektrofotometrik olarak ölçüldü.

Sıcaklığın etkisi: Değişen derişimlerde (20-120 ppm) Cr(VI) çözeltisinden erlenelere 50 mL alındı. Her birine 0,1 g adsorban eklenerek, değişen sıcaklıklarda (25°C-45°C) spektrofotometrik ölçümleri yapıldı.

Adsorban miktarı: 100 ppm 50 mL Cr(VI) çözeltisi farklı adsorban miktarlarıyla hazırlanarak (0,0-0,3 g) erlenelere alındı ve gerekli işlemler yapıldıktan sonra spektrofotometrik ölçümleri yapıldı.

Temas süresi: 100 ppm Cr(VI) çözeltisinden 200 mL çözelti hazırlanarak kapaklı erlene alındı ve üzerine 0,4 g adsorban eklendi. Karıştırılan çözeltilerden belirli zaman aralıklarında örnek alınarak derişimi belirlendi.

7.4.2. Cu (II) adsorpsiyonu

Adsorban seçimi: 100 ppm Cu(II) çözeltisinden 50' şer mL lik çözeltiler hazırlanıp 3 adet erlene alındı. Her birine 0,1 g (HTC-H, HTC-K, HTC-M) adsorbanları eklenerek 25 °C'lik su banyosunda 24 saat tutuldu. Adsorpsiyon sonrası çözeltideki Cu(II) derişimi bakırın sodyumdietiditiyokarbamat ile yaptığı sarımsı-kahverengi kompleks yardımıyla spektrofotometrik olarak 449 nm dalga boyunda tayin edildi (Karbamat yöntemi Ek-B' de ve Cu(II) için kalibrasyon doğrusu Ek-B.1' de açıklanmıştır).

Cu(II)'nin adsorpsiyonu üzerine pH, sıcaklık, adsorban miktarı ve temas süresi gibi parametrelerinin etkisi Cr(VI) adsorpsiyonundakine benzer şekilde çalışıldı.

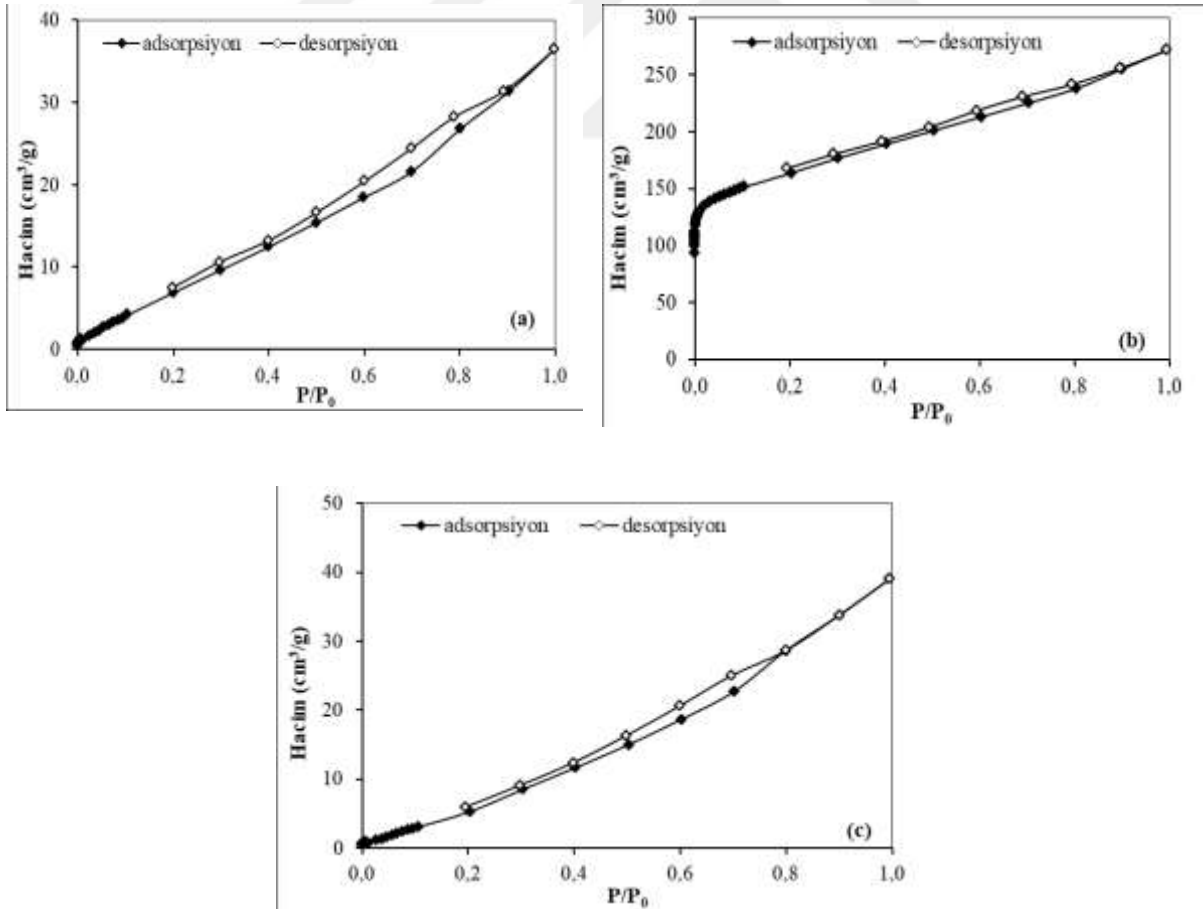
8. BULGULAR VE TARTIŞMA

8.1. Karakterizasyon Sonuçları

Burada HTC-H, HTC-K ve HTC-M için azot (N_2) adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, FTIR analizleri ve ayrıca HTC-H, HTC-K ve HTC-M için adsorpsiyon öncesi ve sonrası FE-SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlar verilmiştir.

8.1.1. Azot adsorpsiyonu ile yüzey alanı ve gözenek özelliklerinin belirlenmesi

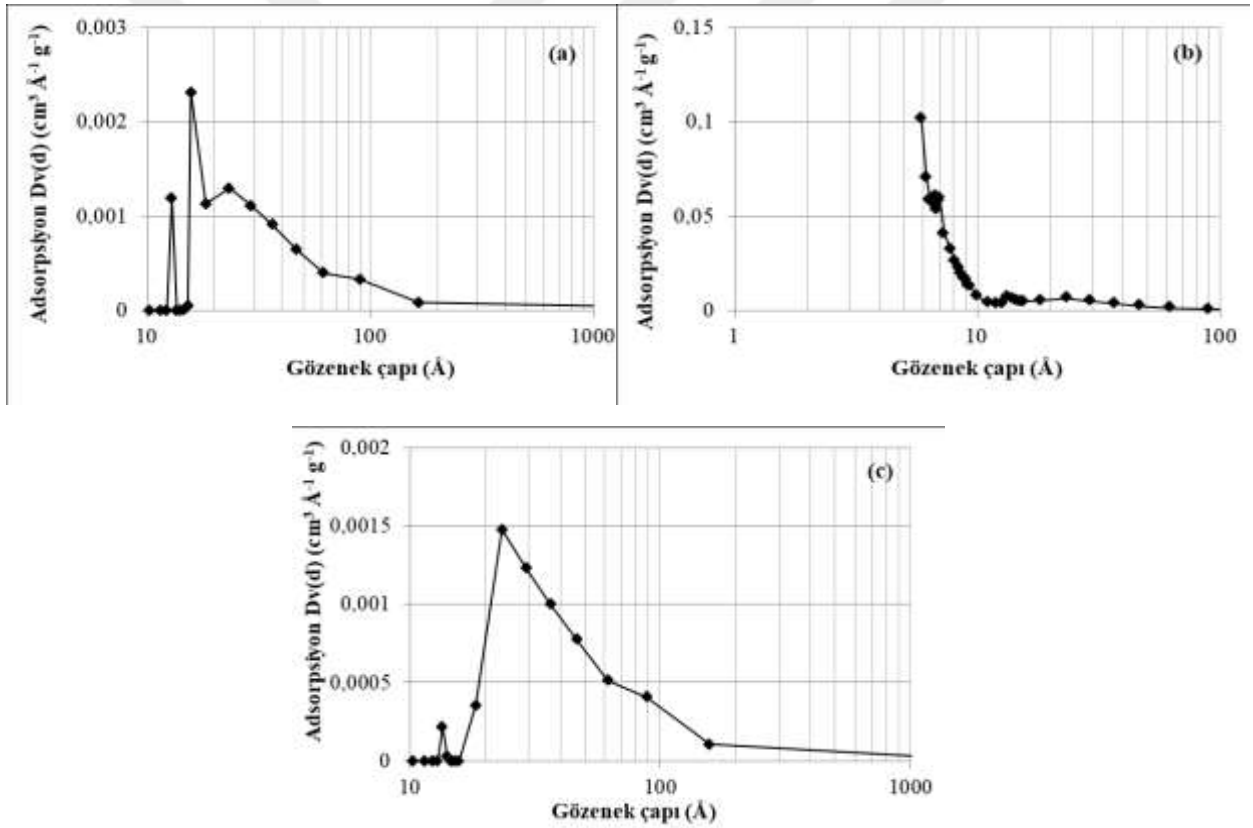
HTC-H, HTC-K ve HTC-M için 0-1 bağıl basınç (P/P_0) aralığında elde edilen N_2 adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi Şekil 8.1'de verilmiştir.



Şekil.8.1. N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi a) HTC-H, b) HTC-K, c) HTC-M.

N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi incelendiğinde HTC-H ve HTC-K numunelerinin (Şekil 8.1 a ve c) IUPAC sınıflandırmasına göre V. tipe benzeyen bir izoterme sahip olduğu görülmektedir. Bu tip izotermde düşük bağıl basınçlarda adsorplanan gaz hacmi çok düşüktür. Basınçtaki artışla birlikte adsorplanan gaz hacmi artmaktadır. HTC-K için adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi (Şekil 8.1 b) ise IV. tip izoterme benzer. Bu izotermde histerezis halkaları görülür. Ayrıca bu izoterm mezogözenekli katılarda gerçekleşen adsorpsiyonu gösterir. Buna ek olarak mikrogözenek oluşumu da mevcuttur. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyüktür ve bu sebepten dolayı kılcal yoğunlaşma oldukça fazladır (Bal, 2007).

HTC-H, HTC-K ve HTC-M için gözenek boyut dağılımı Şekil 8.2' de verilmiştir.



Şekil.8.2. Gözenek boyut dağılımı a) HTC-H, b) HTC-K, c) HTC-M.

HTC-H ve HTC-M için verilen gözenek boyut dağılımları (Şekil 8.2 a ve c) incelendiğinde gözeneklerin 2-10 nm arasında dağıldığı görülmektedir. HTC-K için gözenek boyut dağılımından ise bu aralıktaki gözenekler yanında 2 nm'nin altında gözeneklerin varlığı da görülmektedir. IUPAC sınıflandırmasına göre çapı 2-50 nm

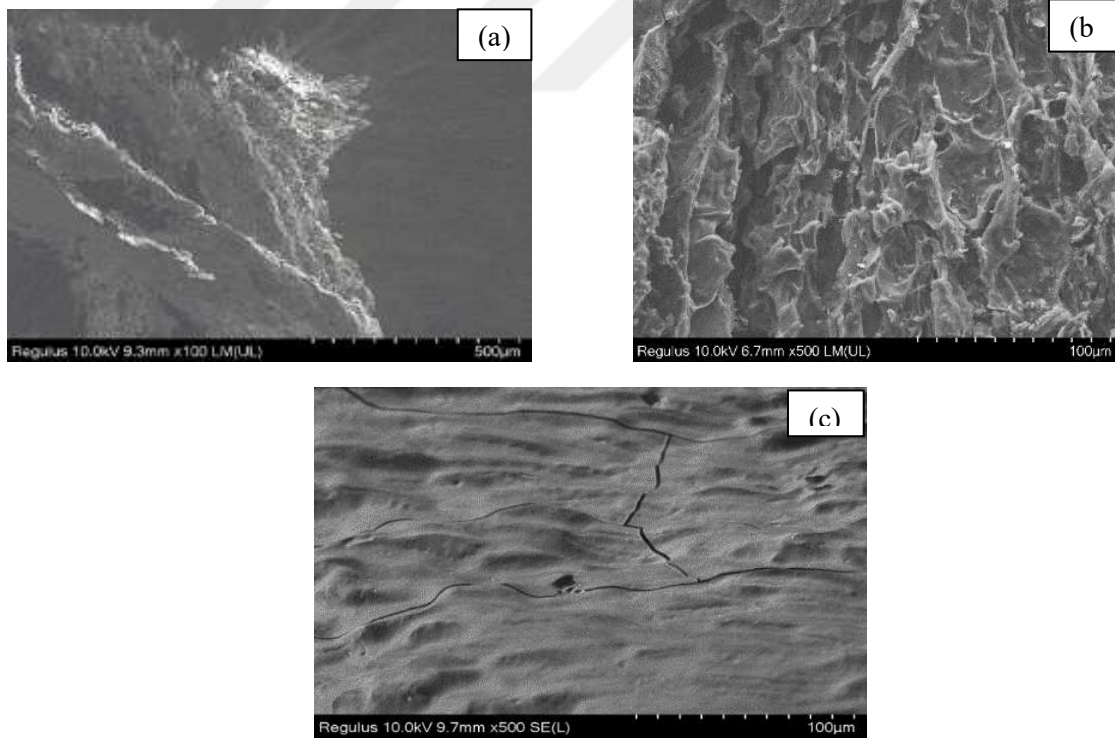
arasındaki gözenekler mezo, 2 nm'den küçük gözenekler mikro gözenek olarak adlandırılmaktadır. Bu durumda HTC-H ve HTC-M mezogözenekli bir yapı sunarken, HTC-K mezogözenekler yanında mikrogözenekler de içermektedir. Bu durum Çizelge 8.1'de verilen gözenek hacimlerinden de görülmektedir.

Çizelge 8.1. HTC-H, HTC-K ve HTC-M'nin yüzey alanı ve gözenek özellikleri.

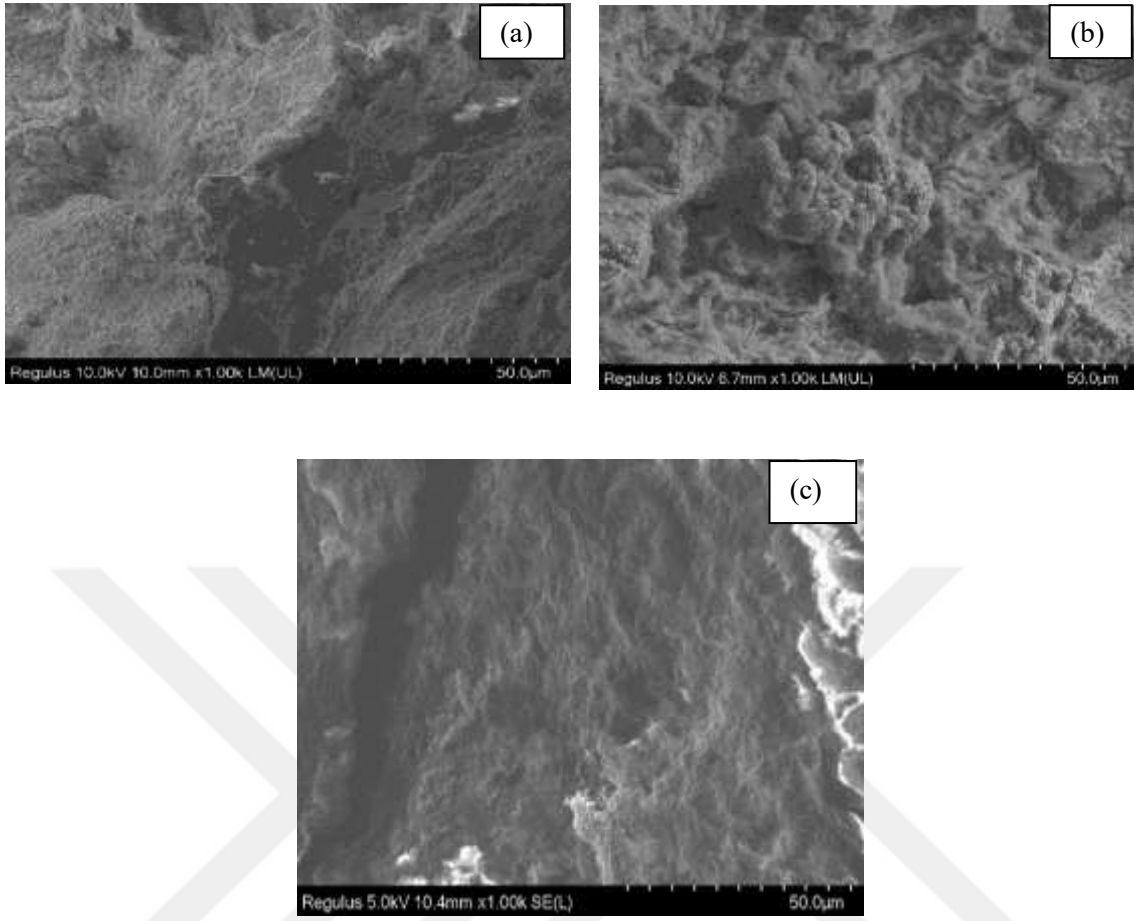
	S_{BET} (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	V_{mezo} (cm^3/g)	D_p (nm)
HTC-H	42,2	0,0566	0,00287	0,05373	5,36
HTC-K	595,6	0,422	0,2175	0,2045	2,83
HTC-M	45,3	0,0605	0,001873	0,058627	3,97

8.1.2. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası HTC-H, HTC-K ve HTC-M' nin FE-SEM görüntüleri Şekil 8.3-4 'de verilmiştir.



Şekil 8.3. Adsorpsiyon öncesi FE-SEM görüntüleri a) HTC-H, b) HTC-K, c) HTC-M.



Şekil.8.4. Adsorpsiyon sonrası FE-SEM görüntüleri a) Cr(VI) yüklü HTC-H, b) Cu(II) yüklü HTC-K, c) Cu(II) yüklü HTC-M.

HTC-H, HTC-K, HTC-M numunelerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey yapısını değerlendirmek amacıyla FE-SEM analizi yapılmıştır. HTC-K numunesinin yüzeyi diğerlerine göre daha pürüzlü bir görünümündedir. Adsorpsiyon sonrası FE-SEM görüntüleri incelendiğinde her bir numunenin yüzey morfolojisi değişmiştir. Bu durumun nedeni ise HTC-H için Cr(VI)'nın ve HTC-K ile HTC-M için ise Cu(II)'nin katı yüzeyine yapışmasından kaynaklıdır. Bu durum adsorpsiyonun gerçekleştiğinin bir göstergesidir. (Khan vd., 2016).

Katı malzemelerin EDS analizleri Çizelge8.2' de verilmiştir. EDS analizi sonuçlarına göre adsorpsiyon öncesi numunelerde HTC-K için karbon (C) oranı oldukça yüksektir. Bu durum HTC-K'nin karbonizasyon derecesinin oldukça yüksek olduğunu gösterir. HTC-K ve HTC-M için potasyum (K) varlığı ise KOH yüklemesinin bir sonucudur. Adsorpsiyon sonrası HTC-H' de bulunan Cr(VI) varlığı ve HTC-K ile HTC-M üzerindeki Cu(II) varlığı adsorpsiyon işleminin gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Malzeme

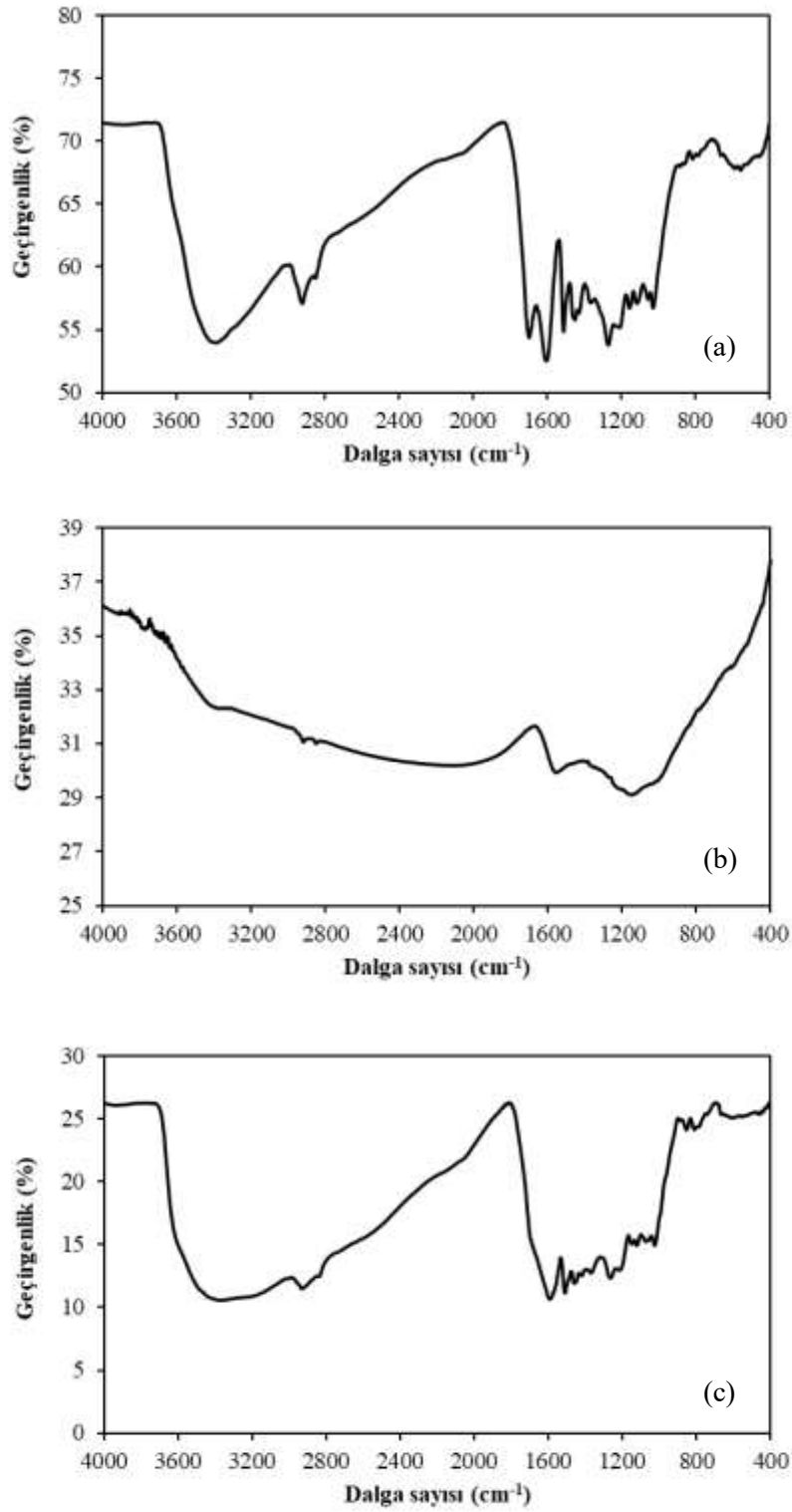
üzerindeki fonksiyonel gruplardan kaynaklanan bir oksijen içeriği de söz konusudur (Moreno-Tovar vd., 2014).

Çizelge 8.2. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası numunelerin EDS analiz sonuçları.

Element	%Wt					
	HTC-H	HTC-K	HTC-M	Adsorpsiyon sonrası HTC-H	Adsorpsiyon sonrası HTC-K	Adsorpsiyon sonrası HTC-M
C	64,56	81,32	60,97	71,89	53,36	59,89
O	35,44	11,96	31,83	26,08	21,70	34,34
K	-	6,72	7,19	-	-	0,86
Cr	-	-	-	2,03	-	-
Cu	-	-	-	-	24,93	4,90
Toplam	100	100	100	100	100	100

8.1.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) Ölçümleri

Ham hidrochar (HTC-H), ve (HTC-K, HTC-M) aktif karbonları için FTIR spektrumları Şekil 8.5' de verilmiştir. HTC-H ve HTC-M benzer pikler vermektedir. 2800-3200 cm^{-1} arasındaki pikler simetrik ve asimetrik alifatik C-H gerilme titreşimine karşılık gelir (Karaman, 2010b). Literatürde yer alan 1650-1550 cm^{-1} arasındaki C=O gerilmelerine ait olduğu bilinen piklerin burada da görülmesi HTC-H ve HTC-M' nin yapısında proteinin varlığını işaret eder (Sene, 1994). 1600 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise aromatik C=C gerilme bandını göstermektedir. 1535 cm^{-1} 'deki pik C-H gerilmesine karşılık gelir. HTC-K için spektrum incelendiğinde belirgin bir pik görülmemesine rağmen 1600-2000 arasında görülmüş küçük pik C=O gerilme titreşimlerine aittir.



Şekil 8.5. a) HTC-H, b) HTC-K ve c) HTC-M' nin FTIR spektrumları.

8.2. Fındık Kabuğunun % HTC Verimi

Biyokütleden hidrotermal karbonizasyon ile hidrochar elde etme verimi eşitlik 8.1 ile verilmiştir.

$$\% \text{ Verim} = \frac{W_{\text{hidrochar}}}{W_{\text{hammadde}}} * 100 \quad (8.1)$$

$W_{\text{Hidrochar}}$: HTC sonrası numune ağırlığı

W_{hammadde} : Ham fındık kabuğunun ağırlığı

Fındık kabuğundan hidrotermal karbonizasyon ile hidrochar (HTC-H) elde etme verimi 220°C de % 42 olarak hesaplanmıştır. Literatürdeki yapılan benzer çalışmalardan elde edilen HTC verimleri Çizelge 8.3' de verilmiştir.

Çizelge 8.3. Literatürdeki HTC verimleri.

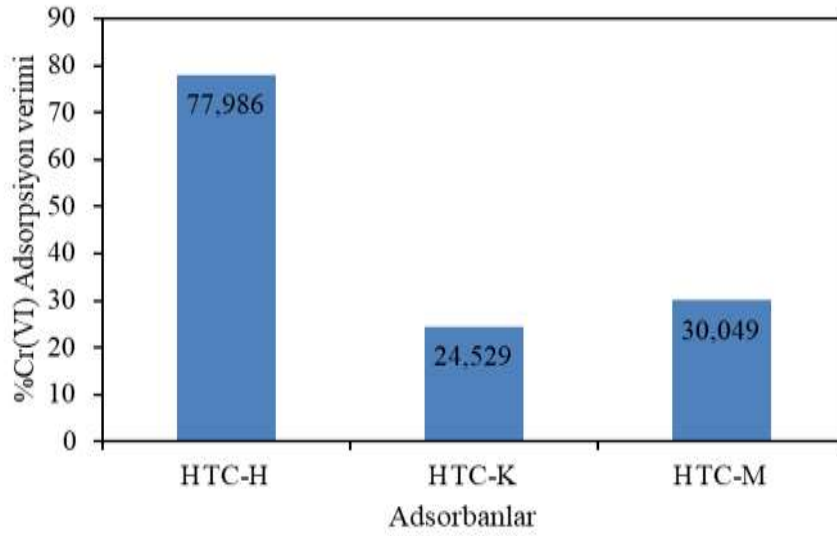
Hammadde	HTC koşulları	% Verim	Referans
Fındık kabuğu	220°C, 24 sa	42	Bu çalışma
Tapioca unu	250°C, 8 sa	39,78	(Pari vd., 2014)
Ayçiçeği küspesi	200°C, 5 sa	42	(Yiğit, H., 2017)
Saman sapı	190°C	57	(Funke et al., 2013)
Mısır slajı	250°C	35	(Mumme et al., 2011)

8.3. Cr(VI) Adsorpsiyon Çalışmaları

Cr(VI) adsorpsiyonunda yapılan çalışmaların sonuçları aşağıda verilmiştir.

8.3.1. Cr(VI) İçin Adsorban Seçimi

Sulu çözeltilerden Cr(VI)'nin giderimi için tüm adsorbanların potansiyel adsorpsiyon verimini belirlemek için bir dizi ön adsorpsiyon testi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 8.6' de verilmiştir.

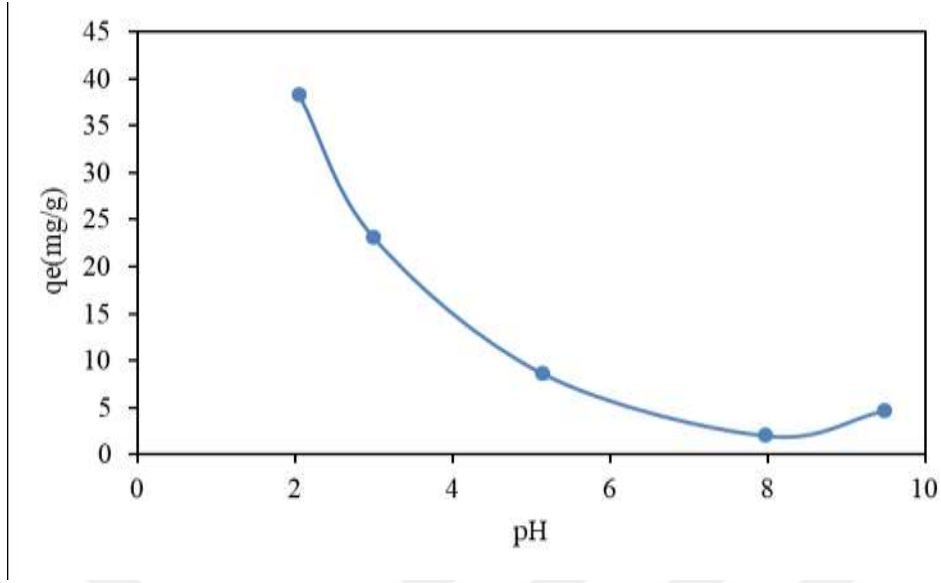


Şekil 8.6. Farklı adsorbanlar için Cr(VI) adsorpsiyon verimi

Şekil 8.6 incelendiğinde HTC-H'nin diğer adsorbanlarla karşılaştırıldığında sulu çözülden Cr(VI) gideriminde % 78 verimle en iyi performansı sergilediği görülmektedir. Bu nedenle HTC-H, Cr(VI) adsorpsiyonunun incelenmesi için adsorban olarak seçilmiştir.

8.3.2.pH Etkisi

Ortam pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için belirlenen pH'larda (2-10) hazırlanan 100 ppm 50 mL'lik Cr(VI) çözeltilerine HTC-H adsorbanı ilavesi ile yapılan çalışmada elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 8.7 'de verilmiştir.

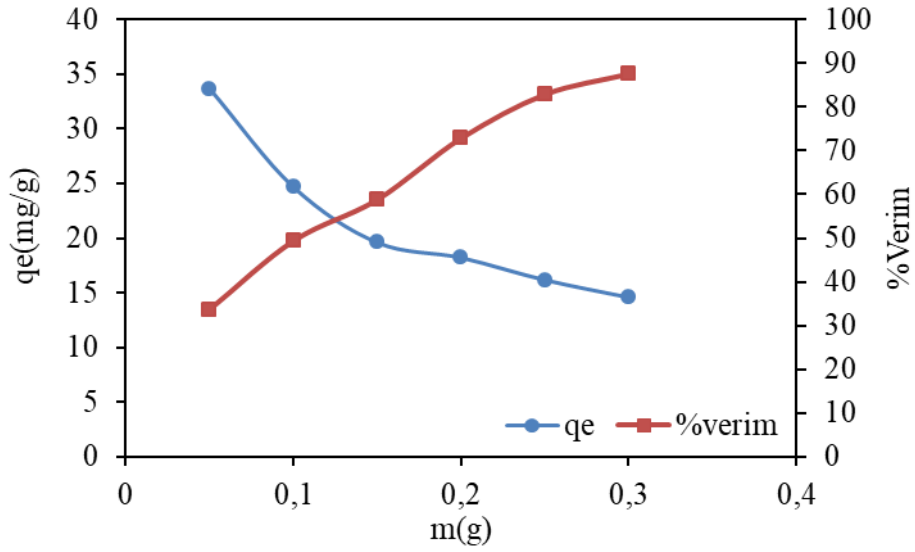


Şekil 8.7. Adsorpsiyon kapasitesinin çözelti pH' ı ile değişimi.

Adsorpsiyon işlemlerinde pH önemli bir parametredir. Ortamın pH' ı kirletici ile adsorbanın bağlanma noktalarına etki eder. Bu nedenle yüzey yükünü ve adsorplanan türleri etkiler. Adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler için metal iyonları ile hidrojen iyonları arasında bir yarışma söz konusu olduğu için ortamın asitliği metal tutunmasını oldukça etkilemektedir (Edebalı ve Kahraman, 2016). Şekil 8.7' den görüldüğü gibi, pH: 2,05'te Cr(VI) adsorpsiyonu maximum kapasiteyi göstermektedir. pH değeri arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Bu sonuç pH ile kapasite arasında ters orantı olduğunu göstermektedir. Bu durum, pH arttıkça çözelti ortamında fazla miktarda OH⁻ iyonunun bulunması ve adsorbanın katyonik bir yapı göstermesi ile ilişkilendirilebilir (Altun ve Pehlivan, 2012).

8.3.3. Adsorban miktarı ve verimi

Adsorpsiyon deneylerinde en uygun adsorban miktarının bulunması, prosesin verimini belirlemek açısından oldukça önemlidir. Çalışmanın bu kısmında, farklı adsorban miktarları ile (0,1-0,3 g) 100 ppm 50 mL'lik Cr(VI) çözeltilerinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve verimi Şekil 8.8'de gösterilmektedir.

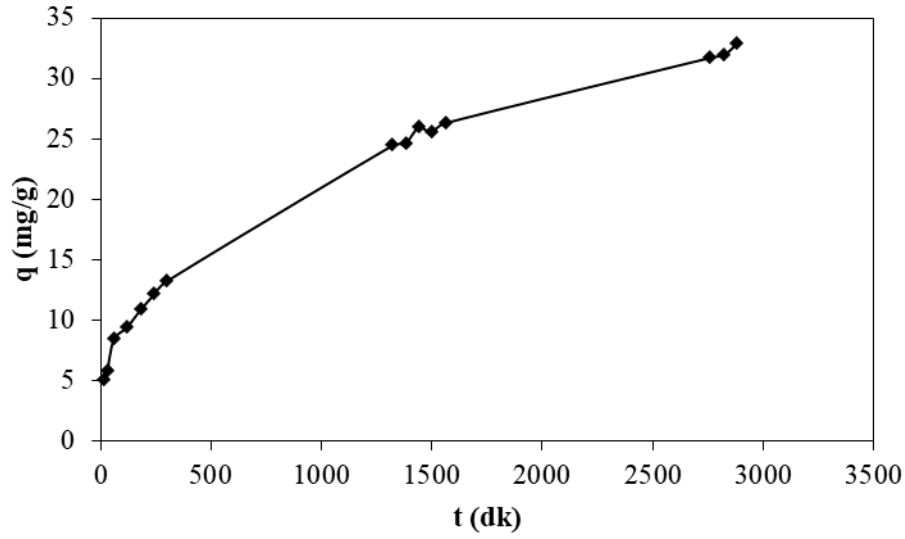


Şekil.8.8. Adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde verimin adsorban miktarıyla değişimi.

Şekil 8.8' deki grafikte adsorban miktarı arttıkça Cr(VI) adsorplama kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon verimi de doğru orantılı olarak artmıştır. 0,05 g adsorban kullanıldığında krom giderimi % 33,7 iken adsorban miktarı 0,3 grama çıkarıldığı zaman % 87,5'e yükselmiştir. Adsorban miktarı 0,15'ten sonra adsorpsiyon kapasitesinde fazla bir değişiklik olmamıştır. Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğu için adsorpsiyonun verimi de yüzey alanıyla doğrudan orantılıdır. (Edebalı, 2015; Pehlivan ve Kahraman 2012).

8.3.4. Kinetik Çalışma

HTC-H ile yapılan Cr(VI) adsorpsiyonunun dengeye ulaşma zamanını belirlemek için yapılan kinetik çalışma sonuçları Şekil 8.9' de verilmiştir.

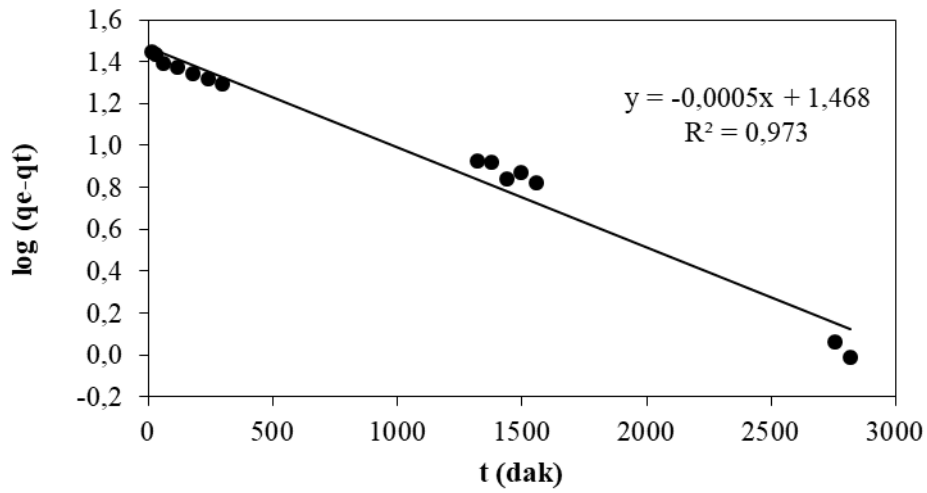


Şekil 8.9. HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonunda adsorplanan miktarın zamanla değişimi

Cr (VI) adsorpsiyon sürecinin dengeye ulaşma süresi yaklaşık olarak 48 saattir. Dengeye ulaşma süresi belirlendikten sonra kinetik çalışma verilerinden yararlanarak adsorpsiyon mekanizmasını tanımlayabilmek için sözde birinci derece kinetik model ve sözde ikinci derece kinetik model ile hesaplamalar yapılmıştır.

Sözde birinci derece kinetik modelde deney sırasında elde edilen kinetik veriler ve Eşitlik 5.5 yardımıyla t 'ye karşı $\log(q_e - q)$ grafiği çizilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden sözde birinci derece kinetik model hız sabiti (k_1) ve kesme noktasından denge adsorpsiyon kapasitesi (q_m) hesaplanmıştır.

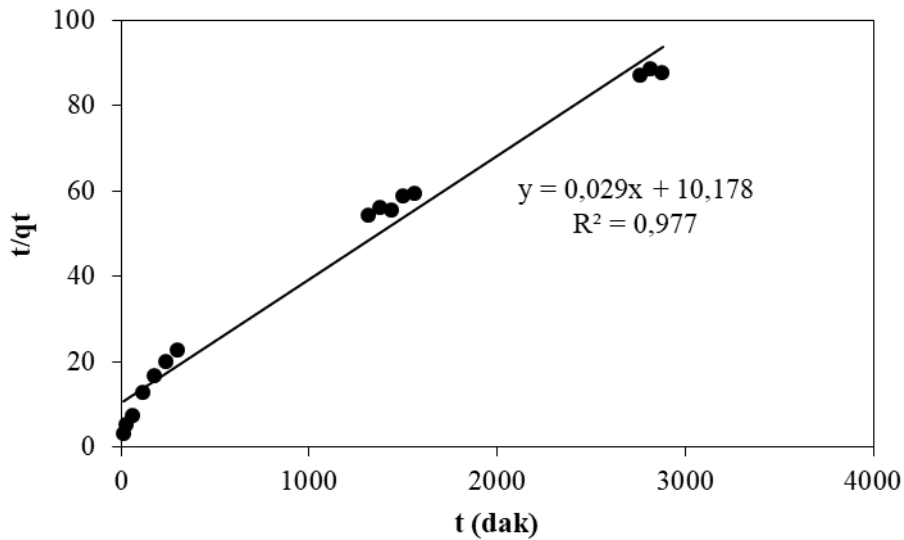
Sözde ikinci derece kinetik modelde; deney verileri ve Eşitlik 5.8'den yararlanarak t 'ye karşı t/q grafiği çizilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden denge adsorpsiyon kapasitesi (q_m) ve kesme noktasından sözde ikinci derece kinetik model hız sabiti (k_2) hesaplanmıştır. Sözde birinci derece kinetik model ve sözde ikinci derece kinetik model ile hesaplanan sonuçlar sırasıyla Şekil 8.10 ve Şekil 8.11'de verilmiştir.



Şekil 8.10. HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonu için sözde birinci derece kinetik model grafiği.

Sözde birinci derece kinetik model ve sözde ikinci derece kinetik model için hesaplanan sonuçlar Çizelge 8.4'de verilmiştir.

Sözde birinci derece kinetik model ile hesaplanan q_m ve kinetik çalışma verilerden elde edilen q_m (deneysel) bir birine yakın olmadığı için adsorpsiyon süreci sözde birinci derece kinetik modele uymaz.



Şekil 8.11. HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonu için sözde ikinci derece kinetik model grafiği.

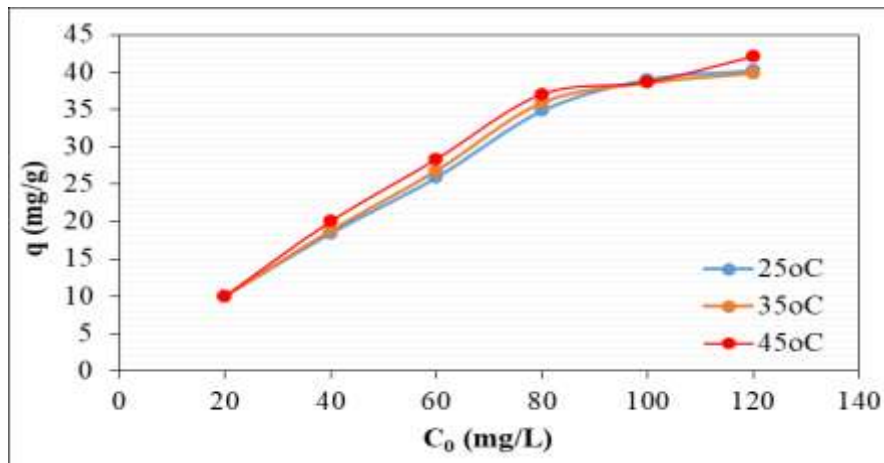
Çizelge 8.4. HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonunda sözde birinci ve ikinci derece kinetik model ile elde edilen parametreler.

Sözde birinci derece kinetik model			
q_m deneysel (mg/g)	q_m hesaplanan (mg/g)	k_1 (dak ⁻¹)	R^2
32,86	27,37	0,00110	0,9730
Sözde ikinci derece kinetik model			
q_m deneysel (mg/g)	q_m hesaplanan (mg/g)	k_2 (g/mg.dak)	R^2
32,86	34,50	8,25420	0,9770

Kinetik çalışma sonucunda elde edilen parametreler göz önüne alındığında R^2 değerleri birbirine çok yakın olmasına rağmen sözde ikinci derece kinetik model ile hesaplanan q_m ve kinetik çalışma verilerden elde edilen deneysel q_m değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bu durum adsorpsiyonun sözde ikinci derece kinetik modele uyduğunu gösterir.

8.3.5. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi ve adsorpsiyon izotermi

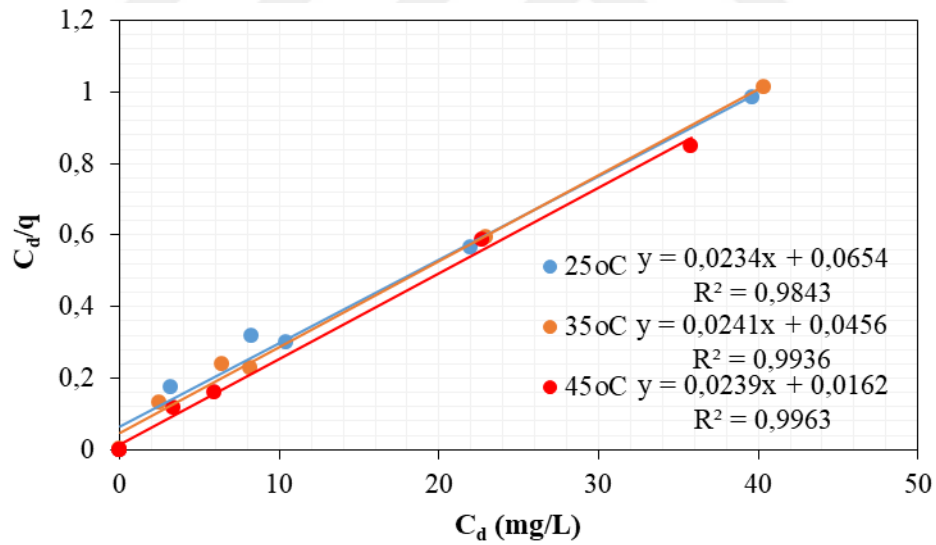
Sıcaklığın adsorpsiyon süreci üzerine etkisini görebilmek için 25 °C, 35 °C, 45 °C’de HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonunu gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 8.12’de verilmiştir.



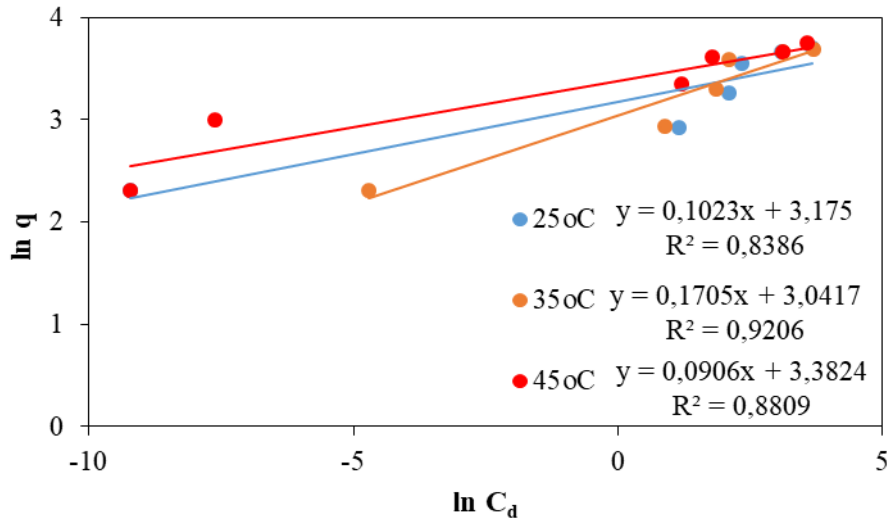
Şekil 8.12. HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

Adsorpsiyon sürecine sıcaklığın etkisi Cr(VI) başlangıç derişimi 20-120 mg/L arasındaki farklı değerlerde incelenmiştir. Çıkan sonuçlar başlangıç derişiminin 80 mg/L'ye kadar olan değerleri için adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık arttıkça çok az artış gösterdiğini, 80-120 mg/L arasında ise kapasitenin çok fazla değişmediğini göstermiştir.

Her bir sıcaklıktaki izoterm verilerinden yararlanarak Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile hesaplamalar yapılmıştır. Langmuir izoterm modelinde; Eşitlik 5.1 kullanılarak C_d 'ye karşı C_d/q grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (q_m) ve kesim noktasından Langmuir denge sabiti (b) hesaplanmıştır. Freundlich izoterm modelinde; deney verileri ve Denklem 5.3 kullanılarak $\ln C_d$ 'ye karşı $\ln q$ grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden ve kesim noktasından Freundlich sabitleri (n ve K_F) hesaplanmıştır. Freundlich ve Langmuir izoterm modeli için grafikler sırasıyla Şekil 8.13 ve Şekil 14'de, hesaplanan izoterm parametreleri Çizelge 8.5'de verilmiştir.



Şekil 8.13. HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.



Şekil 8.14. HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.

Çizelge 8.5. HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri.

T(K)	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	b (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	$K_F, (mg/g)(L/mg)^{1/n}$	n	R^2
298	0,35737	42,81	0,9843	23,9256	9,7796	0,8386
308	0,52748	41,55	0,9935	20,941	5,8663	0,9205
318	1,47712	41,87	0,9963	29,4411	1,041	0,8809

Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri incelendiği zaman en iyi R^2 değerleri her bir sıcaklık için Langmuir izoterm modelinden elde edilmiştir. Bu durum adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğunu gösterir.

Artan sıcaklık ile q_m değerinde çok fazla bir değişiklik olmamıştır. Bu durum adsorpsiyon sürecinin sıcaklıktan çok etkilenmediğini gösterir. Langmuir izotermine temel özellikleri, ayırma faktörü olarak adlandırılan boyutsuz bir sabit olan R_L ile ifade edilebilir. Eşitlik 5.2 kullanılarak tüm sıcaklıklar için hesaplanan R_L değerleri Çizelge 8.6'da verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi R_L değerleri 0-1 aralığındadır bu da Cr(VI)'nın HTC-H ile adsorpsiyonunun elverişli olduğunu gösterir (Dada, 2012).

Çizelge 8.6. HTC-H/Cr(VI) adsorpsiyonu için R_L sabitleri

C_0 (mg/L)	R_L		
	25°C	35°C	45°C
20	0,1227	0,0866	0,0327
40	0,0654	0,0453	0,0166
60	0,0446	0,0306	0,0112
80	0,0338	0,0231	0,0084
100	0,0272	0,0186	0,0067
120	0,0228	0,0156	0,0056

Literatürde benzer şekilde yapılan Cr(VI) adsorpsiyonundan elde edilen adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması Çizelge 8.7' de verilmiştir.

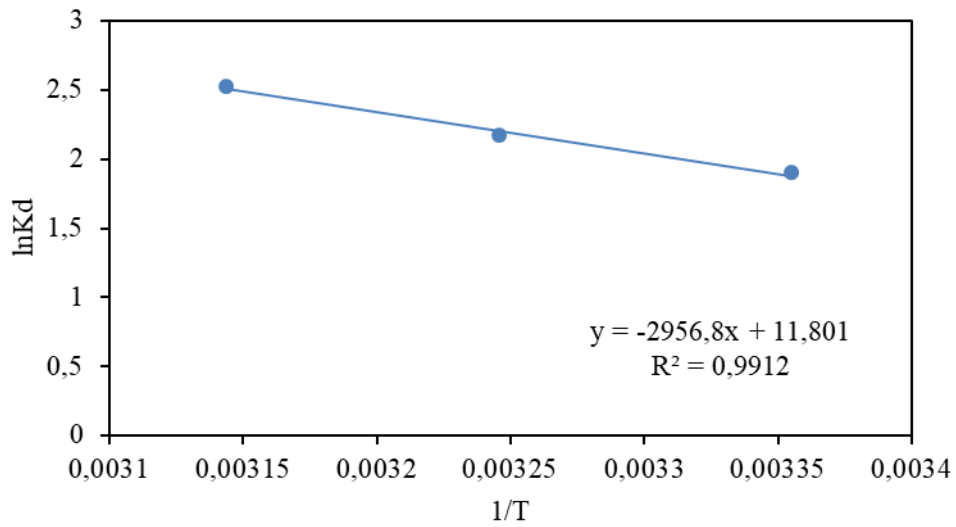
Cr(VI) adsorpsiyonu için literatürdeki çalışmalar bu çalışma ile karşılaştırıldığında adsorpsiyon kapasitesi açısından benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu durum yapılan bu çalışmanın uygun olduğunu göstermektedir.

Çizelge 8.7. Literatürdeki Cr(VI) adsorpsiyonuyla çalışmaların karşılaştırılması.

Hammadde	Hazırlama tekniği	Yüzey alanı (m^2/g)	Adsorpsiyon koşulları	Q_{max} (mg/g)	Referanslar
Zencefil tozu	Eleme, kurutma	-	0,1 g. 1 sa. 25°C, pH:2	10,68	(Öter, 2021)
Şeker pancarı küspesi	Kurutma, öğütme	-	4,5 g. 24 sa. 25°C, pH:2	66,8	(Karlı, 2019)
Muz kabuğu	Kitosan kaplama- Asetik asit	-	2 g. 1 sa. 25°C, pH:2.0	102	(Parlayıcı, Ş.,2018)
Şabazit	Aktivasyon yok	322,80	2 g. 2 sa. 25°C, pH:3.0	8,74	(Aysan, H., 2014)
Styrax officinalis L.	KOH ile aktivasyon	188,61	0,05 g, 1 sa, 25°C Ph: 2.0	6,28	(Kar, 2010)
Ceviz ağacı talaşı	Kurutma, öğütme	-	2 g, 2 sa,40°C Ph: 2.0	7,46	(Çakır vd., 2013)
Fındık kabuğu	HTC- Aktivasyon yok	42	0,1 g, 24 sa, 25°C Ph: 2.05	42,81	Bu çalışma

8.3.6. Termodinamik hesaplamalar

Adsorpsiyon süreci hakkında bilgi edinmek için Cr(VI) adsorpsiyonu için 80 ppm başlangıç derişiminde termodinamik parametreler; Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişikliği (ΔS°) hesaplamaları yapılmıştır. Sıcaklık verileri ve Eşitlik 5.10'dan yararlanarak her bir sıcaklık için K_d hesaplanmıştır. Hesaplanan K_d değerlerinden yararlanarak her bir sıcaklık için ΔG° Eşitlik 5.11 kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 8.15. HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonunda 25°C-35°C-45°C sıcaklıklarda Van't Hoff grafiği.

.lnKd'ye karşı 1/T grafiğe geçirildiğinde Şekil 8.15'den elde edilen doğrunun eğiminden ΔH° ve kesim noktasından ΔS° hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 8.8'de verilmiştir.

Çizelge 8.8. HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonundan elde edilen termodinamik parametreler.

T(K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/K.mol)
298	-4,699	24,582	98,113
308	-5,554		
318	-6,667		

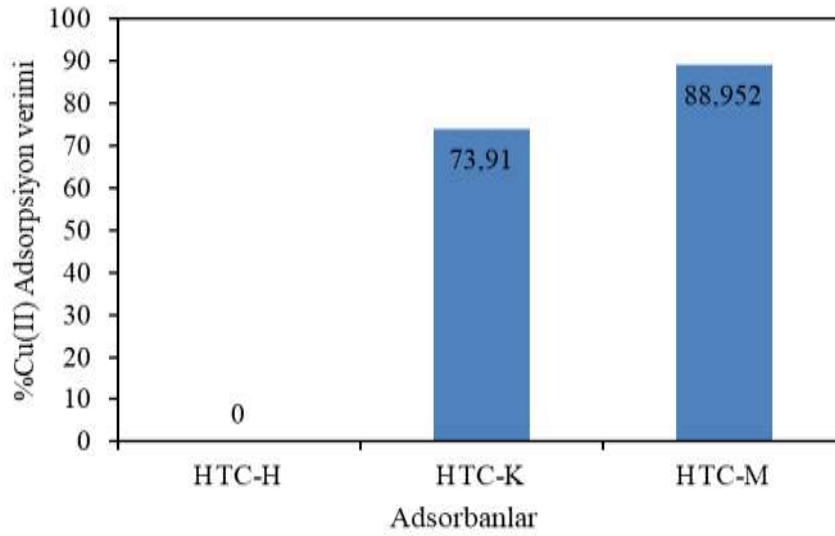
Her bir sıcaklık için hesaplanmış olan ΔG° değerlerinin negatif olması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Pozitif ΔH° değeri ise adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir. Aynı zamanda pozitif ΔS° değeri ise adsorpsiyon işlemi sırasında sistemin katı/çözelti arayüzünde bir rastgelelik artışı olduğunu göstermektedir (Demiral vd., 2008). ΔH° değerinin (5–40 kJ/mol) gibi düşük bir aralıkta bulunması fiziksel adsorpsiyon için, ΔH° değerinin (40-800 kJ / mol) gibi yüksek bir aralıkta olması ise kimyasal adsorpsiyon için karakteristik bir özelliktir. Bu durumda HTC-H ile yapılan Cr(VI) adsorpsiyonunda ΔH° değeri (24,582 kJ/mol) olarak hesaplanmıştır. Bu sonuca göre HTC-H ile Cr(VI) iyonları arasında görülen adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu söylenebilir (Nollet vd., 2003). Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşen yüksek hızlı ve tersinir bir süreçtir. İçerdiği zayıf kuvvetler ve tersinir oluşu sebebiyle fiziksel adsorpsiyonda desorpsiyon meydana gelir (Keçili ve Hussain, 2018).

8.4. Cu(II) Adsorpsiyon Çalışmaları

Cu(II) adsorpsiyonu için yapılan çalışmaların sonuçları aşağıda verilmiştir.

8.4.1. Cu(II) için adsorban seçimi

Sulu çözeltilerden Cu(II)'nin giderimi için tüm adsorbanların potansiyel adsorpsiyon verimini belirlemek için bir dizi ön adsorpsiyon testi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 8.16' de verilmiştir.

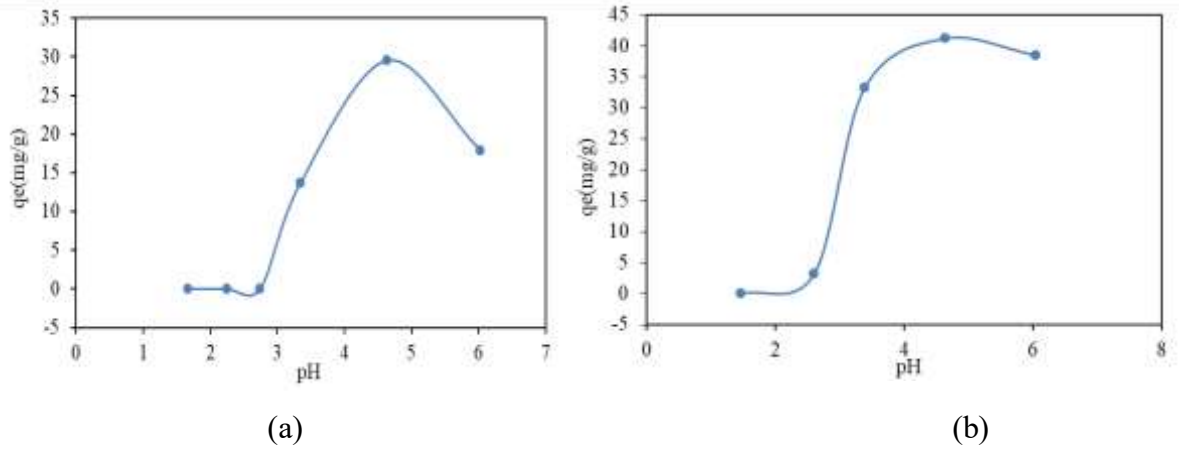


Şekil 8.16. Cu(II) için adsorban seçimi.

Sulu çözeltilerden Cu(II)'nin adsorpsiyonu için tüm adsorbanların adsorpsiyon verimleri incelendiğinde ham hidrochar (HTC-H) nin Cu(II) gideriminde hiçbir etkisi olmamıştır. Yani % verim 0'dır. Kullanılan diğer iki adsorban olan HTC-K'nin verimi %73,91 ve HTC-M'nin verimi ise % 88,952'dir. Elde edilen verilere göre HTC-K ve HTC-M bu çalışmada Cu(II) adsorpsiyonu için en iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorbanlar olarak seçilmiştir.

8.4.2. pH etkisi

Cu(II) adsorpsiyonunda pH etkisini incelemek için farklı pH'larda (1-7) hazırlanan 100 ppm derişimindeki Cu(II) çözeltilerine HTC-K ve HTC-M adsorbanları eklenerek yapılan çalışmada elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 8.17 'de verilmiştir.

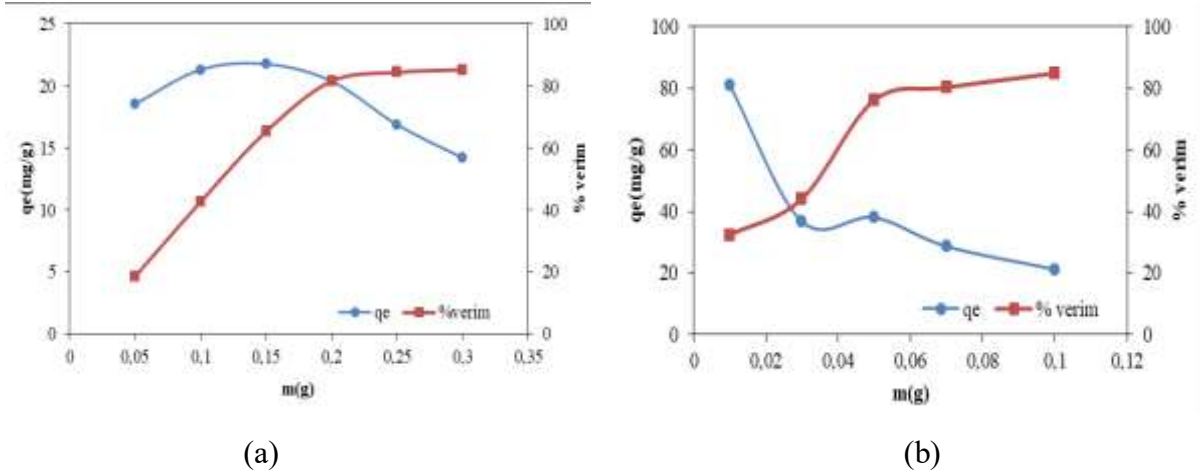


Şekil 8.17. Cu(II) adsorpsiyonunda a(HTC-K), b(HTC-M) pH etkisi.

HTC-K ve HTC-M ile yapılan Cu(II) adsorpsiyonunda pH etkisi incelendiğinde her iki adsorban için de pH 2,5' ten sonra adsorpsiyon kapasitesi artış göstermeye başlamıştır. Bu artış Cu(II) çözeltisinin orijinal pH' sı olan 4,64 değerine kadar devam ederek sonrasındaki pH'larda kapasite azalmaya başlamıştır. Çözeltinin pH'ı azaldıkça daha asidik bir çözelti oluşur. Bu durumda aktif karbonların yüzeyinde hidrojen iyonlarının daha fazla tutulması söz konusu olabilir ve pozitif yüklü bakır iyonlarının adsorplanma kapasitesinin azalmasına yol açabilir (Tosun vd., 2016).

8.4.3. Adsorban miktarı ve verimi

Adsorban miktarının Cu(II) adsorpsiyonu üzerindeki etkisini görebilmek için farklı adsorban miktarlarında çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaya ilişkin sonuçlar Şekil 8.18' de verilmiştir.

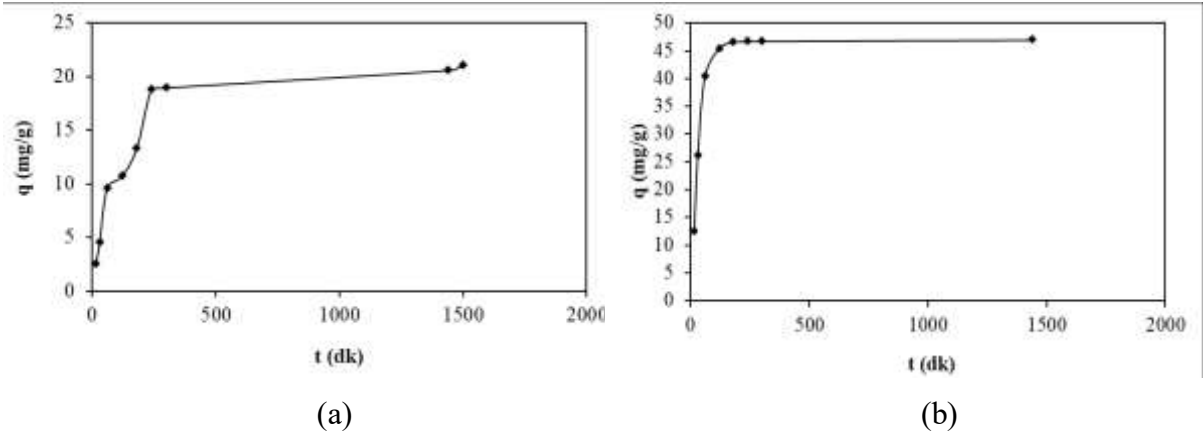


Şekil 8.18. Cu(II) adsorpsiyonunda a(HTC-K), b(HTC-M) adsorban miktarı ve verimi.

Şekil 8.18' den görüldüğü gibi HTC-K için maksimum kapasiteyi gösteren adsorban miktarı 0,15 g'dır. Aynı durum HTC-M için 0,01 olarak görülmüştür. Bununla birlikte adsorpsiyon verimleri incelendiğinde (0,05- 0,2 g) aralığında HTC-K adsorbanı için verim düzenli bir artış göstermiştir. (0,2-0,3 g) aralığında ise adsorpsiyon veriminde çok fazla bir değişim olmamıştır. HTC-M için aynı koşullar incelendiğinde (0,01-0,05 g) aralığında adsorpsiyon verimi giderek artmış (0,05-0,1 g) arasında ise verimde ciddi bir artış gözlenmemiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak HTC-K için adsorpsiyon veriminin 0,3 gram için % 85,228, HTC-M'nin 0,1 gramı için ise % 84,847 olduğu görülmüştür. Her iki adsorban birbiriyle kıyaslandığında HTC-M adsorbanının HTC-K adsorbanına göre çok daha az miktarıyla yüksek verim elde ettiği görülmüştür.

8.4.4. Kinetik çalışma

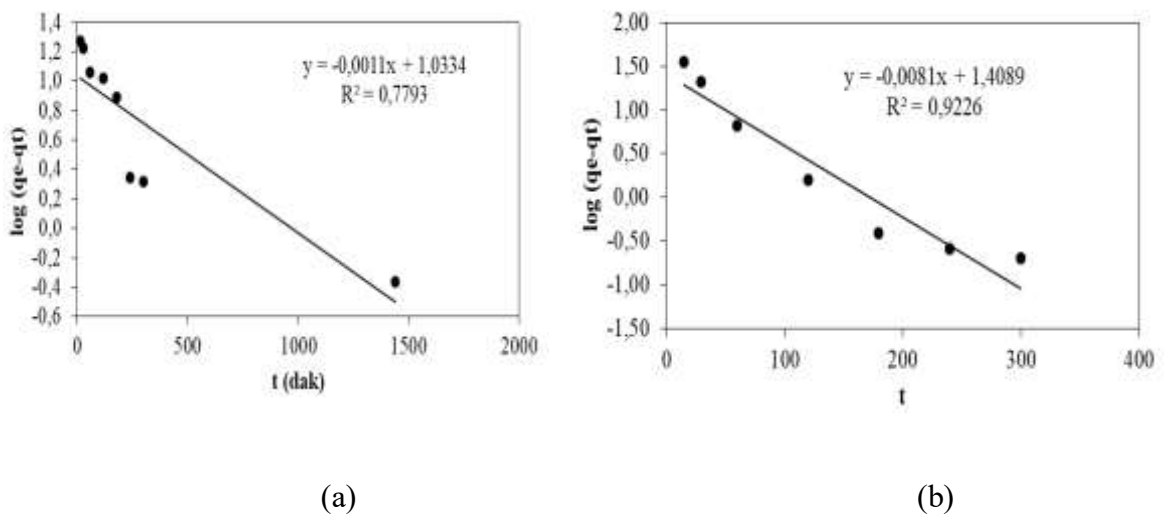
Cu(II) adsorpsiyonunda HTC-K ve HTC-M ile dengeye gelme zamanını belirlemek için yapılan kinetik çalışmalar Şekil 8.19'de verilmiştir.



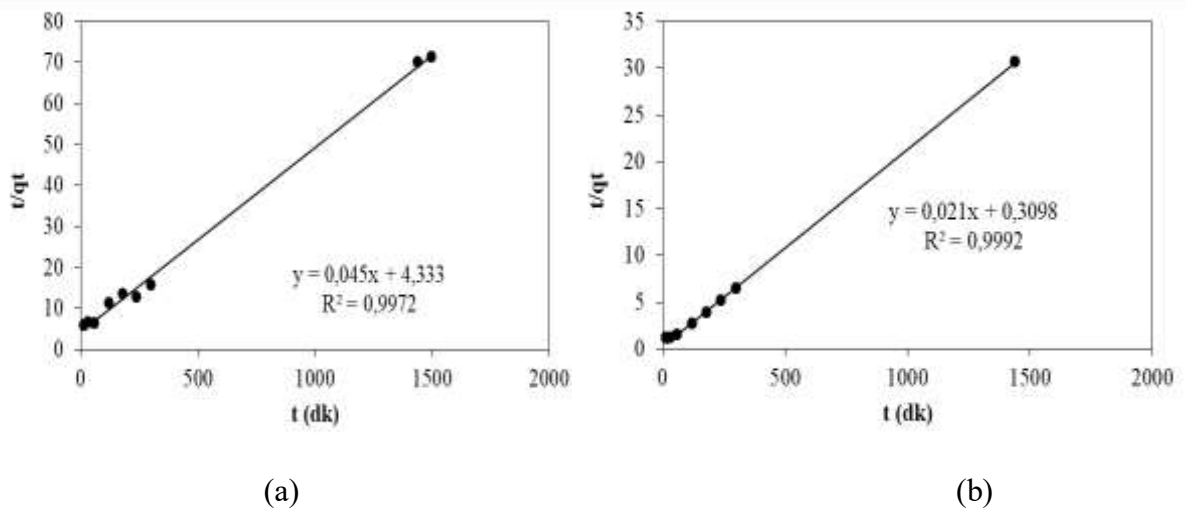
Şekil 8.19. Cu(II) adsorpsiyonu a(HTC-K), b(HTC-M) kinetik çalışma grafiği.

Cu(II) adsorpsiyonunda HTC-K ve HTC-M için sürecinin dengeye ulaşma zamanı yaklaşık 4 saattir. Buna göre Cu(II)'nin başlangıçta adsorban tarafından hızlı bir şekilde adsorbe edildiğini göstermektedir. Daha sonra adsorpsiyon hızı yavaşlamakta ve denge seviyesine gelmektedir. Cu(II) iyonları için adsorpsiyonun başlangıcında adsorbanlarda çok sayıda gözenek mevcuttur. Daha sonra adsorpsiyon için olan merkezlerin azalması sonucu buna bağlı olarak adsorpsiyon olayı gecikmektedir.

HTC-K ve HTC-M adsorbanları ile Cu(II) adsorpsiyonundan elde edilen sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik modelleri Şekil 8.20-21' de gösterilmektedir.



Şekil 8.20. Cu(II) adsorpsiyonunda a(HTC-K), b(HTC-M) sözde birinci derece kinetik model.



Şekil 8.21. Cu(II) adsorpsiyonunda a(HTC-K), b(HTC-M) sözde ikinci derece kinetik model.

Sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik modellere ait parametreler eşitlik 5.5 ve 5.8 yardımıyla hesaplanmış olup elde edilen sonuçlar Çizelge 8.9' de verilmiştir.

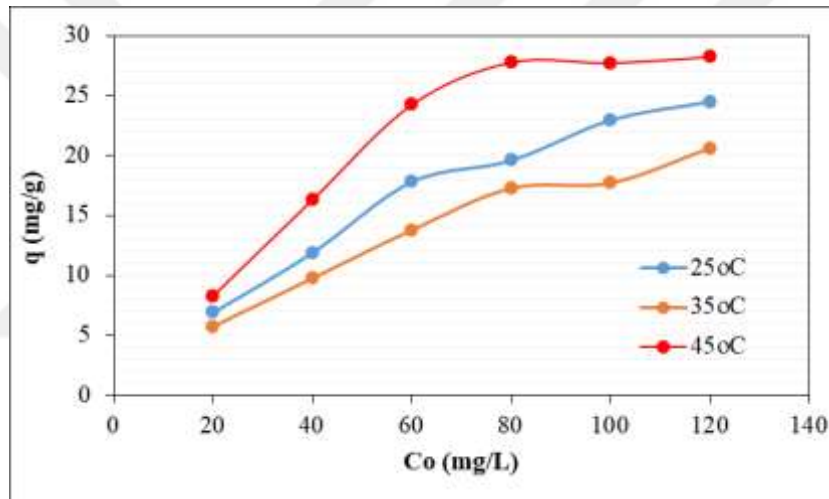
Çizelge 8.9. HTC-K ve HTC-M ile Cu(II) adsorpsiyonunda sözde birinci ve ikinci derece kinetik model ile elde edilen parametreler

	Sözde birinci derece kinetik model			
	q_m deneysel (mg/g)	q_m hesaplanan (mg/g)	k_1 (dak ⁻¹)	R^2
HTC-K	21,01	10,80	0,00244	0,7793
	Sözde ikinci derece kinetik model			
	q_m deneysel (mg/g)	q_m hesaplanan (mg/g)	k_2 (g/mg.dak)	R^2
	21,01	22,45	0,00046	0,9971
HTC-M	Sözde birinci derece kinetik model			
	q_m deneysel (mg/g)	q_m hesaplanan (mg/g)	k_1 (dak ⁻¹)	R^2
	46,91	25,64	0,01876	0,9226
	Sözde ikinci derece kinetik model			
	q_m deneysel (mg/g)	q_m hesaplanan (mg/g)	k_2 (g/mg.dak)	R^2
46,91	47,56	0,00142	0,9991	

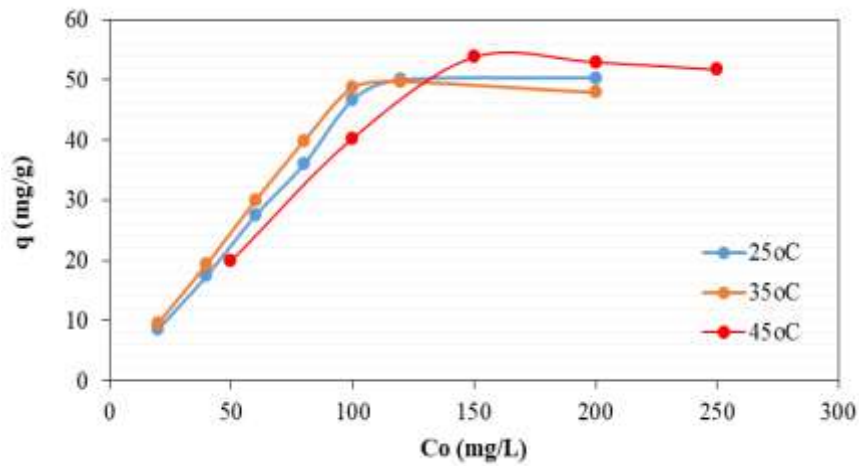
Cu(II) adsorpsiyonu için uygulanan iki kinetik modelden elde edilen hesaplama sonuçları incelendiğinde yapılan çalışmaya en uygun modelin sözde ikinci derece kinetik model olduğu görülmektedir. R2 değerlerinin yüksek oluşu ve hesaplanan q_m değerinin deneysel q_m ile birbirine yakın olması da bu durumu desteklemektedir.

8.4.5. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi

Adsorpsiyon sürecinde sıcaklığın etkisini inceleyebilmek için 25 °C, 35 °C, 45 °C’de HTC-K ve HTC-M ile Cu(II) adsorpsiyonu gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 8.22’ de verilmiştir.



(a)



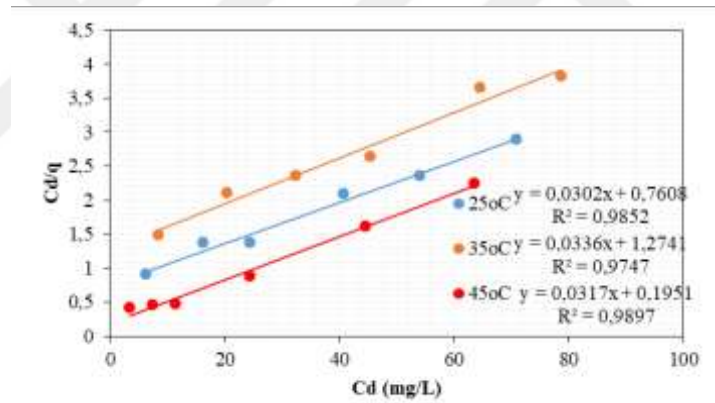
(b)

Şekil 8.22. Cu(II) adsorpsiyonunda a(HTC-K) ve b(HTC-M) ile sıcaklığın etkisi.

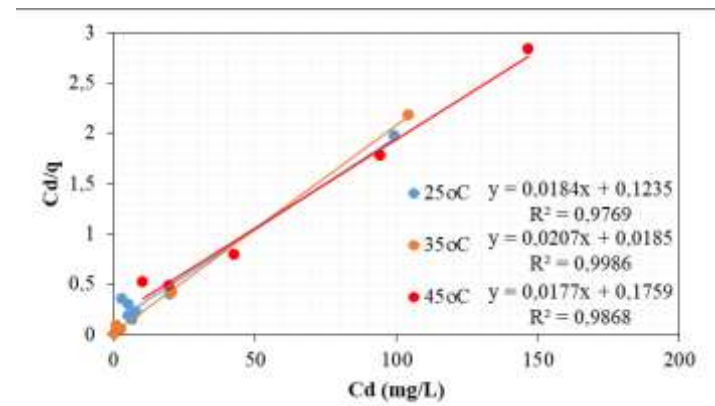
Şekil 8.22’de HTC-K ile Cu(II) adsorpsiyonundan farklı başlangıç derişimlerinde (20-120 mg/L) elde edilen Cd-q grafiğine göre sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 80 ppm değerine kadar belli bir miktar kapasitede artış meydana gelmiş sonrasında derişimlerde ise kapasitede çok fazla bir değişiklik olmamıştır.

HTC-M ile Cu(II)’nin adsorpsiyon sürecine sıcaklığın etkisi Şekil’de incelenmiştir. Çıkan sonuçlar adsorpsiyon kapasitesinin 100 ppm derişimine kadar hızlı artış gösterdiğini sonraki derişimlerde ise kapasitede artış gözlemlenmemiştir. Her iki adsorban için sıcaklık etkisi incelendiğinde adsorpsiyon prosesinin sıcaklıktan çok fazla etkilenmediği görülmektedir.

Her bir sıcaklıktaki izoterm verilerinden yararlanarak HTC-K ve HTC-M ile Cu(II) adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri ile hesaplamalar yapılmıştır. Şekil 8.23-24’de Langmuir ve Freundlich modeline ait grafikler verilmiştir.

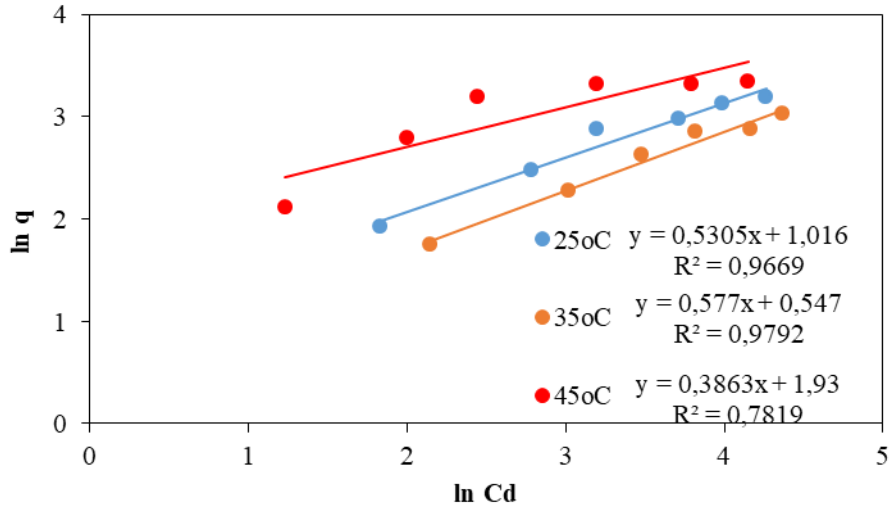


(a)

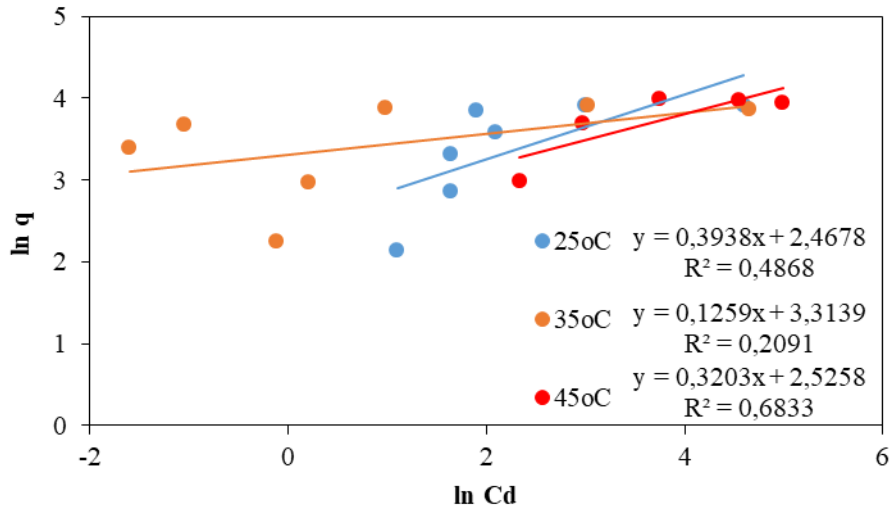


(b)

Şekil 8.23. Cu(II) adsorpsiyonunda a(HTC-K) ve b(HTC-M) ile Langmuir izoterm grafiği.



(a)



(b)

Şekil 8.24. Cu(II) adsorpsiyonunda a(HTC-K) ve b(HTC-M) ile Freundlich izoterm grafiği.

Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri incelendiği zaman en iyi R^2 değerleri her bir sıcaklık için Langmuir izoterm modelinden elde edilmiştir. Bu adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğunu gösterir. Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 8.10'de verilmiştir.

Çizelge 8.10. HTC-K ve HTC-M ile Cu(II) adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermelerinden elde edilen parametreler.

	Langmuir izotermi				Freundlich izotermi		
	T(K)	b	q _m , mg/g	R ²	K _F ,(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n	R ²
HTC-K	298	0,0397	33,12	0,9851	2,762	1,885	0,9665
	308	0,0263	29,79	0,9746	1,722	1,733	0,9791
	318	0,1626	31,54	0,9897	6,889	2,588	0,7819
	Langmuir izotermi				Freundlich izotermi		
	T(K)	b	q _m , mg/g	R ²	K _F ,(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n	R ²
HTC-M	298	0,1491	54,30	0,9769	11,7966	2,539	0,4867
	308	1,1152	48,41	0,9986	27,4914	7,945	0,2091
	318	0,1005	56,59	0,9868	12,5012	3,122	0,6832

Çizelgedeki sonuçlar HTC-K ve HTC-M açısından incelendiğinde her iki adsorban için de adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmüştür. Q_m değerlerinin birbirine yakın çıkması nedeniyle adsorpsiyon olayının sıcaklıktan çok fazla etkilenmediği görülmüştür. Cu(II) gideriminde HTC-K ve HTC-M adsorbanları birbiri ile kıyaslandığında mikrodalga yöntemiyle karbonize edilen HTC-M adsorbanının çok daha yüksek bir giderim sağladığı görülmektedir.

Literatürde Cu(II) adsorpsiyonuyla ilgili yapılmış benzer çalışmaların sonuçları Çizelge 8.11' de verilmiştir.

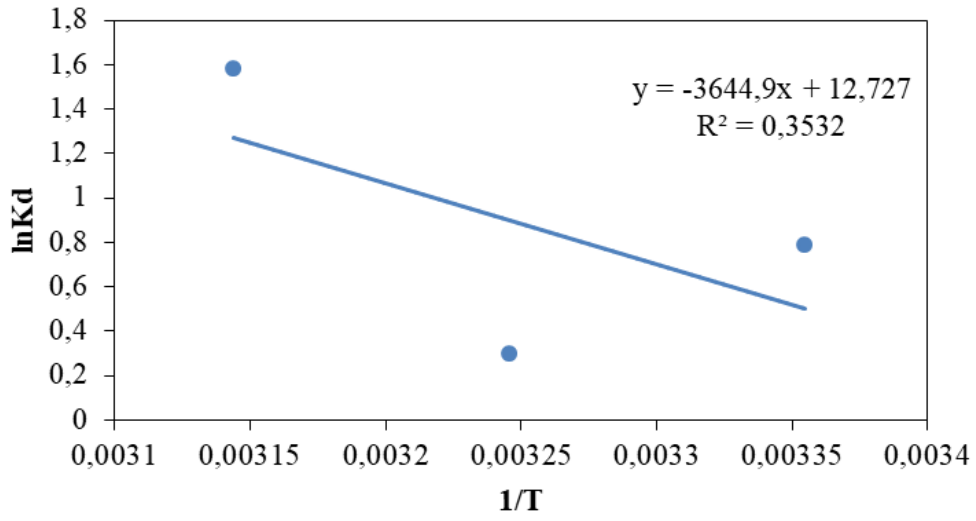
Çoğunluğu fındık kabukları ile yapılmış olan Çizelge 8.10' de yer alan literatürdeki çalışmalarda Cu(II) adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Literatürdeki sonuçlarla bu çalışmadan elde edilen sonuçların benzer olduğu görülmüştür. Bu durum bu çalışmanın uygulanabilirliği konusunda umut vericidir.

Çizelge 8.11. Literatürdeki Cu(II) adsorpsiyonuyla ilgili diğer çalışmalar.

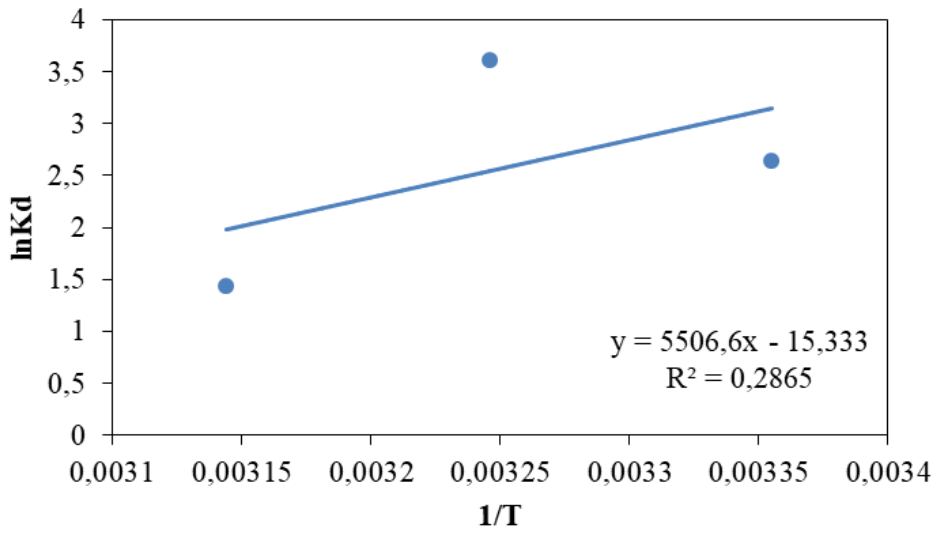
Hammadde	Hazırlama tekniği	Yüzey alanı (m ² /g)	Adsorpsiyon koşulları	Q _{max} (mg/g)	Referanslar
Mermer atığı	Aktivasyon yok	-	10 g, 24 sa, 25°C, pH:4.3	208,33	(Arslanoğlu, H., 2016)
Limon kabuğu	Kurutma, öğütme	-	0,04 g, 2 sa, 25°C Ph: 7	111,1	(Topal vd., 2011)
Fındık cürufu	ZnCl ₂	1092	0,3 g, 1 sa, 18°C Ph: 6.7	6,64	(Tekir, 2006)
Fındık kabuğu	H ₂ SO ₄ ile aktivasyon	-	3 g, 24 sa, 20°C Ph: 5.0	30	(Ekinci ve Kurtbaş, 2016)
Fındık kabuğu	HTC-KOH-Karbonizasyon	595,61	0,1 g, 24 sa, 25°C Ph: 4.74	33,12	Bu çalışma
Fındık kabuğu	HTC-KOH-Mikrodalga	45	0,1 g, 24 sa, 45°C Ph: 4.74	56,59	Bu çalışma

8.4.6. Termodinamik hesaplamalar

Cu(II) adsorpsiyonunda HTC-K için 20 ppm ve HTC-M için ise 100 ppm başlangıç derişiminde termodinamik parametreler; Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişikliği (ΔS°) hesaplamaları yapılmıştır. Her bir sıcaklık için $\ln K_d$ Hesaplanarak $1/T'$ ye karşı $\ln K_d$ Şekil 8.25' te grafiğe geçirilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 8.25. Cu(II) adsorpsiyonunda 25°C-35°C-45°C sıcaklıklarda a(HTC-K), b(HTC-M) Van't Hoff grafiği.

Şekil 8.25' e göre hesaplananan termodinamik parametreler Çizelge 8.12' de verilmiştir.

Çizelge 8.12. HTC-K ve HTC-M ile Cu(II) adsorpsiyonundan elde edilen termodinamik parametreleri.

	T(°K)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/K.mol)
HTC-K	298	-1,954	30,30	105,81
	308	-0,755		
	318	-4,171		
HTC-M	298	-6,516	-4,5781	-127,47
	308	-9,218		
	318	-3,788		

Çizelgedeki hesaplama sonuçlarına göre HTC-K ve HTC-M için ΔG° değerlerinin negatif olması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Pozitif ΔH° değeri adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir. Aynı zamanda pozitif ΔS° değeri ise adsorpsiyon işlemi sırasında sistemin katı/çözelti arayüzünde bir düzensizliğin artışı olduğunu göstermektedir.

HTC-M ile elde edilen ΔH° değerinin negatif olması prosesin ısı veren (ekzotermik) bir proses olduğunu gösterir. ΔS° değerinin negatif olması ise Cu(II)'nin aktif karbona adsorpsiyonu ile daha düzenli bir yapıya geçtiğini gösterir (Nalcaci ve Ovez, 2012).

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada fındık kabuklarından hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle elde edilen hidrocharın KOH ile aktivasyonu ve sonrasında borusal reaktör ve mikrodalga ile yapılan karbonizasyon işlemleri sonucunda elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden Cr(VI) ve Cu(II) giderimi yapılmıştır. Elde edilen hidrocharın ve aktif karbonların azot adsorpsiyonu ile yüzey alanı ve gözenek özelliklerinin belirlenmesi için BET, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM) ve fourier dönüşümü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri ile karakterizasyonu sağlanmıştır. Cr(VI) ve Cu(II) adsorpsiyonuna başlangıç derişimi, çözelti pH'ı, sıcaklık etkisi, temas süresi ve adsorban miktarının etkileri incelenmiştir.

Adsorbanların karakterizasyonu;

HTC-H, HTC-K ve HTC-M adsorbanlarının gözenek boyutu ve yüzey alanları incelendiğinde gözenek çaplarının 2-50 nm arasında olması sebebiyle adsorban yüzeyleri mezo gözeneklidir. Yüzey alanları ise HTC-H için 42 m²/g, HTC-K için 595 m²/g ve HTC-M için 45 m²/g olarak bulunmuştur. Mikrodalga yöntemi ile karbonize edilen HTC-M adsorbanının yüzey alanı ham HTC-H ile çok yakın çıkmıştır. Bunun nedeni mikrodalga yönteminde ani ve yüksek ısınmaya bağlı olarak gözeneklerin genişlemesi ve yanması ile aktif karbonun yüzeyindeki diğer fazla maddeler gözenekleri tutar ve böylece yüzey alanında azalma meydana gelir.

HTC-H, HTC-K ve HTC-M katı numunelerinin hem adsorpsiyon öncesi hemde adsorpsiyon sonrası FE-SEM analizleri incelendiğinde adsorpsiyon öncesi her bir örneğin yüzey morfolojisinin değiştiği görülmüştür. Adsorpsiyon sonrası yüzey özelliklerine bakıldığında hem FE-SEM hem de EDS analiz sonuçlarına göre numunelerin yüzeyinde gözlemlenen Cr(VI) ve Cu(II) varlığı adsorpsiyon işleminin gerçekleştiğinin bir sonucudur. EDS analizinde HTC-H için karbon varlığı %81,32 olarak görülmüştür.

Ham hidrochar ve aktif karbonlar için FTIR spektrumları incelendiğinde HTC-H ve HTC-M benzer pikler göstermiş olup bu malzemelerin yüzeyinde C-H, C=C, C=O gerilme bantlarının oluştuğu ve simetrik asimetrik alifatik C-H gerilme titreşimlerinin oluştuğu görülmüştür. Buna ek olarak HTC-K yüzeyinde ise C=O gerilme titreşimleri mevcuttur.

Cr(VI) adsorpsiyonu

Cr(VI) için adsorban seçimi deneylerinde HTC-H, HTC-K ve HTC-M adsorbanlarıyla yapılan çalışmada en uygun adsorban olarak HTC-H seçilmiştir. HTC-K ve HTC-M adsorbanlarında Cr(VI) giderimi çok düşüktür. Bunun nedeni HTC-K ve HTC-M adsorbanlarının KOH ile aktive edilmesi sonucu pozitif olan hidrochar yüzeyinin negatif yüklü hale gelmesi ve Cr(VI) iyonlarının da negatif yüklü olmasından dolayı yüzeye iyon arasında yeterli etkileşim olamamasıdır.

Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu hız, kapasite ve performans açısından değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon süreci için gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

Cr(VI) adsorpsiyonunda pH'ın etkisi incelendiğinde sonuç pH=2,05'de sağlanmıştır. Ortamın asitliği arttığı için H⁺ iyonları ile birlikte yüzeyin pozitifliği de artmış ve böylece Cr(VI) iyonları daha kolay adsorbe olmuştur.

HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonunda adsorban miktarı ve adsorpsiyon verimi incelendiğinde en yüksek kapasitenin 0.05 grama denk gelen kapasite olduğu görülmüştür. En yüksek Cr(VI) giderime verimi ise % 87,51 olarak bulunmuştur HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonu için en uygun HTC-H miktarı 0,05 g olarak bulunmuştur.

Sıcaklığın, HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonu üzerine etkisi (25, 35 ve 45 °C) için incelenmiştir. Sıcaklığın artması ile adsorpsiyon kapasitelerinde çok fazla bir değişim olmadığı için adsorpsiyon prosesi sıcaklıktan etkilenmemiştir.

Adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için adsorpsiyon izotermeleri kullanılmıştır. HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonu için denge çalışması Freundlich ve Langmuir izotermeleri ile modellenmiştir. Her iki model için R² değerleri incelendiğinde

HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonunu Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmüştür. HTC-H için maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m) 25 °C'de 42,81 mg/g olarak bulunmuştur. Langmuir denkleminde elde edilen Langmuir denge sabiti (b) kullanılarak boyutsuz sabit olan denge parametresi R_L hesaplanmıştır. R_L tüm sıcaklıklar için 0 ile 1 arasında hesaplanmıştır. Bu durum adsorpsiyon prosesinin elverişli olduğunu gösterir.

HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonunun denge süresini belirlemek için kinetik çalışma yapılmıştır. Adsorpsiyon sürecinin 48 saatte dengeye ulaştığı görülmüştür. Adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik model ile hesaplamalar yapılmıştır. Kinetik modellerin hesaplamalarından elde edilen veriler ve R^2 değerleri incelendiğinde HTC-H üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun sözde ikinci derece kinetik modele uyduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon süreci hakkında bilgi edinmek için termodinamik parametreler termodinamik denge sabiti K_d boyutsuz sayısından yararlanarak hesaplanmıştır. Her üç sıcaklık için (25°C, 35°C 45°C) negatif çıkan ΔG° değerleri adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğinin göstergesidir. ΔH° (24,582 kJ/mol) değeri HTC-H ile Cr(VI) adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğunu ve ΔS° 'nin pozitif çıkması adsorpsiyon sırasında düzensizliğin arttığını gösterir.

Cu(II) adsorpsiyonu

Cu(II) için adsorban seçimi deneylerinde HTC-H, HTC-K ve HTC-M adsorbanlarıyla çalışılmış olup HTC-H ile hiçbir şekilde giderim olmamıştır. Bu durumun nedeni ise Cr(VI) adsorpsiyonunda gerçekleşen olayın tam tersidir. Cu(II) iyonları pozitif yüklüdür ve bu yüzden KOH yüklemesi yapılan yüzeye daha iyi tutunmuştur. Bu sebeple yapılan bu çalışmaya en uygun adsorbanlar olarak HTC-K ve HTC-M seçilmiştir.

Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda pH etkisi incelendiğinde her iki adsorban için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 4,64 olduğu görülmüştür. Bu pH aynı zamanda çözeltinin orijinal pH'ıdır. Çözeltini pH'ı azaldıkça daha asidik bir çözelti oluşur. Bu durumda aktif karbonların yüzeyinde hidrojen iyonlarının daha fazla tutulması söz konusu olabilir ve bu da kapasiteyi azaltır.

HTC-K ve HTC-M ile Cu(II) adsorpsiyonunda adsorban miktarı ve adsorpsiyon verimi incelendiğinde HTC-K için en yüksek kapasitenin 0,15 grama denk gelen kapasite olduğu ve % verimin 85,228 olduğu görülürken HTC-M için ise 0,01 grama denk gelen kapasite ve % verim 84,874 olarak görülmüştür.

Sıcaklığın, HTC-K ve HTC-M ile Cu(II) adsorpsiyonu üzerine etkisi (25, 35 ve 45 °C) için incelenmiştir. Sıcaklığın artması ile her iki adsorban içinde kapasitede önemli bir değişiklik olmaması sebebiyle adsorpsiyon prosesi sıcaklıktan etkilenmemiştir.

HTC-K ve HTC-M için adsorpsiyon izoterm modeli Langmuir izotermi olarak bulunmuştur. HTC-K için maksimum kapasite 33,12 mg/g ve HTC-M için ise 56,59 mg/g'dır. Bu kapasitelere bakıldığında mikrodalga yöntemiyle karbonize edilmiş olan (HTC-M) aktif karbonun HTC-K'ya göre zaman ve enerji tasarrufu da göz önüne alındığında daha avantajlı bir yöntem olduğunu gösterir.

HTC-K ve HTC-M ile Cu(II) adsorpsiyonunun denge süresini belirlemek için yapılan kinetik çalışmada her iki adsorban içinde Cu(II) adsorpsiyonunda dengeye gelme süresi yaklaşık 4 saat olarak bulunmuştur.. Sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik modellerin hesaplamalarından elde edilen veriler ve R^2 değerleri incelendiğinde HTC-K ve HTC-M üzerine Cu(II) adsorpsiyonunun sözde ikinci derece kinetik modele uyduğu görülmüştür.

HTC-K ve HTC-M için termodinamik parametreler incelendiğinde üç farklı sıcaklık için (25°C, 35°C 45°C) ΔG° değerleri negatif çıkmıştır. HTC-K için ΔH° (30,30 kJ/mol) ΔS° değeri ise (105,81 J/mol.K) olarak hesaplanmıştır. Pozitif ΔH° tepkimenin endotermik olduğunu, pozitif ΔS° ise adsorpsiyon işlemi sırasında sistemin katı/çözelti arayüzünde bir düzensizliğin artışı olduğunu göstermektedir. HTC-M için ΔH° (-4,5781 kJ/mol) ΔS° değeri ise (-127,47 J/mol.K) olarak hesaplanmıştır. HTC-M ile elde edilen ΔH° değerinin negatif olması prosesin ısı veren (ekzotermik) bir proses olduğunu gösterir. ΔS° değerinin negatif olması ise Cu(II)'nin aktif karbona adsorpsiyonu ile daha düzenli bir yapıya geçtiğini gösterir.

Öneriler

Tarımsal bir atık olan fındık kabukları ile yapılan bu çalışmada yüzey özellikleri ve adsorpsiyon özelliklerinin uygunluğu göz önüne alındığında fındık kabuğu çevreyi kirleten zararlı ve zehirli maddeleri uzaklaştırmak için adsorban olarak kullanılabilir.

Hazırlanan hidrochar ve aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri gerçek bir atık su kullanılarak yapılacak adsorpsiyon çalışmalarıyla tespit edilebilir.

Elde edilen hidrocharın kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktivasyonu farklı kimyasallar kullanılarak yüzey alanı ve gözeneklilik gibi özellikleri iyileştirilebilir ve yüzey özellikleri geliştirilebilir.

Bu çalışmada kullanılan mikrodalga enerjisi yöntemi geleneksel karbonizasyon yöntemlerine göre zaman ve enerji tasarrufu bakımından elverişli olması sebebi ile tercih edilebilir.

HTC-M adsorbanının karbonizasyon işleminde kullanılan mikrodalga fırını azot akışı olmayan mutfak tipi bir fırındır. Bundan kaynaklı olarak sıcaklık ayarı yapılamamaktadır ve numunede meydana gelen yanma kaynaklı kütle kaybı azot akışı olan daha gelişmiş bir mikrodalga ile azaltılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abas, S.N.A., Ismail, M.H.S., Kamal, M.L. and Shamsul Izhar, S., 2013. Adsorption Process of Heavy Metals by Low-Cost Adsorbent: A Review. *World Applied Sciences Journal*, 28, s. 1518–1530.
- Abbas, A.F. ve Ahmed, M.J. 2016, Mesoporous activated carbon from date stones (*Phoenix dactylifera* L.) by one-step microwave assisted K₂CO₃ pyrolysis. *Journal of Water Process Engineering*, 9, s. 201-207.
- Abdullah, M. O., Tan, I. A. W., Lim, L. S., 2011, Automobile adsorption airconditioning system using oil palm biomass-based activated carbon: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (4), s. 2061-2072.
- Al-Asheh, S., F. Banat, F. Mohai., 1999, “Sorption of Cu and Ni by Spent Animal Bones”, *Chemosphere*, 139(12) pp. 2087-2096.
- Altun, T., Pehlivan, E., 2012, “Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Modified Walnut Shells”, *Food Chemistry*, Vol. 132(2), pp. 693-700.
- Alyüz, B., Veli, S., 2005, “Low-Cost Adsorbans Used In Heavy Metal Contaminated Waste Water Treatment”, *Journal of Engineering and Natural Sciences* 3, s. 94-105.
- Ammendola P., Raganati F., Chirone R., 2017, CO₂ Adsorption on a fine activated carbon in a sound assisted fluidized bed: Thermodynamics and Kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 322, s. 302-313.
- Anonim, 2020, Biyokütle Enerjisi Nedir, <https://www.enerjiportali.com/biyokutle-enerjisi-nedir/#:~:text=5346%20say%C4%B1%C4%B1%20Yenilenebilir%20Enerji%20Kaynaklar%C4%B1n%C4%B1n,%C3%BCr%C3%BCnlerin%20i%5%9Flenmesi%20sonucu%20ortaya%20%A7%C4%B1kan,eri%C5%9Fim%20tarihi:27.12.2020>.
- Anonim, 2016, Biyokütle Enerjisi, [http:// Eng.Harran.Edu.Tr/~Ccetiner/ Biyokutle Enerjisi 6.Pdf](http://Eng.Harran.Edu.Tr/~Ccetiner/BiyokutleEnerjisi6.Pdf), erişim tarihi:27.04.2016.
- Anonim, 2013, Ömrünü Tamamlamış Lastik-Naylon, Plastik ve Polimer Atıklarının Geri Kazanımı ve Elektrik Üretim Tesisi Çed Başvuru Raporu [http ://www.csb.gov.tr/db/ced/editordosya/otl%20naylon%20plastik%20ve%20polimer%20atıkların%20geri%20kazanımı.pdf](http://www.csb.gov.tr/db/ced/editordosya/otl%20naylon%20plastik%20ve%20polimer%20atıkların%20geri%20kazanımı.pdf)., erişim Tarihi: 27.08.2013.
- Arslan, S., 2009, Bitkisel Kaynaklı Aktif Karbon ile Pestisit Giderimi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Arslanoğlu H., 2016, Atık Sudan Ağır Metal Giderimi, Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Elazığ , pp 1-10.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ata A, Nalcaci OO, Ovez B., 2012, "Macro algae *Gracilaria verrucosa* as a biosorbent: A study of sorption mechanisms". *Algal Research*, 1(2), 194-204.
- Avcı, A.Ö., 2008, Kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden Krom (VI) giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, s. 32-35.
- Aydıncak, K., 2012, Hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle gerçek ve model biyokütlelerden karbon nanoküre sentezi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Aygün, A., 2002, Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalürji Ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, 125, İstanbul.
- Ayrancı E., Hoda, N., 2005, Adsorption Kinetics And Isotherms Of Pesticides Onto Activated Carbon-Cloth. *Chemosphere*, 60 (11), s. 1600-1607.
- Aysan H., 2014, Doğal Mineral (Şabazit) Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemi İle Sudan Krom (VI) Ve Nikel Giderimi, Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, pp 1-95.
- Babel S., Kurniawan T.A., 2013, "Low- cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water", *Journal of Hazardous Material*, 9, s. 219-243.
- Bal, S., 2007, Isıl işlem görmüş kömürlere MTBE' nin adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, s. 16.
- Bandosz, T. J., 2006, *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, 1st Edition, New York.
- Bat, L., Gündoğdu, A. ve Öztürk, M., 1998;1999, Ağır metaller, Süleyman Demirel Üniversitesi Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi, 6,s. 166-175.
- Beyazıt N, Peker İ., 1998. Atık Sularda Ağır Metal Kirliliği ve Giderim Yöntemleri. 1. Atık Su Sempozyumu, 22-24 Haziran 1998, Kayseri.
- Boparai, H., Joseph, M., Carroll, D., 2011, "Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles," *Journal of Hazardous Materials*, 186, no. 1, pp. 458–465.
- Burgaz, S., 2000, Ağır metal zehirlenmeleri ve kullanılan antidotlar, *Farmakoloji Ders Kitabı*, Gazi Kitabevi, Ankara, 105.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Camelo, L.G.L., Miguez, S.R. ve Marban, L.,1997, Heavy metals input with phosphatic fertilizers used in Argentina, *Journal of The Science of the Total Environment*, Elsevier, 204, UK, s. 245-250.
- Celeya,R.J., Noriega, J.A., Yeomans, J.H., Ortega, L.J., Ruiz-Manriquez, A. 2000, Biosorption of Zn (II) by *Thiobacillus ferrooxidans*, *Bioproc. Eng.*, 22, s. 539-542.
- Chen, L., Liang, H., Lu, Y., Cui, C., Yu, S., 2011, Synthesis of an Attapulgite Clay@Carbon Nanocomposite Adsorbent by a Hydrothermal Carbonization Process and Their Application in the Removal of Toxic Metal Ions from Water, *Division of Nanomaterials and Chemistry*, 230026, PR China.
- Choy, K. K. H., McKay, G. and Porter, J. F., 1999, Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources, Conservation And Recycling*, s. 27:57-71.
- Çubuk, H., Heperkan, H., 1999, Kömür Yakma sistemlerinde SO₂ emisyon etkisinin yakma şartlarında değerlendirilmesi, 6. Uluslararası Yanma Sempozyumu, İstanbul, s. 74-78.
- Çakır, E., Tosunoğlu, V., Bayhan, Y., 2013, Ceviz ağacı talaşı (*Juglans Regia L.*)'nin Krom (VI) adsorpsiyonu üzerine etkileri, Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum, s. 12-19.
- Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., Dada, O., 2012, Langmuir, Freundlich, Temkin and Debinin-Radushkevich Isotherms studies of equilibrium sorption of Zn⁺² unto phosphoric acid modified rice husk, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3, s. 38-45.
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., 2002, Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, *Advances in Environ. Res.*, 6, s. 533-540.
- Deliyanni, E.A., Lazaridis, N.K., Peleka, E.N. ve Matis, K.A., 2004, Metals Removal from Aqueous Solution by Iron-Based Bonding Agents. *Environmental Science and Pollution Research*, 11(1), s. 18-21.
- Demir E., Yalçın H., 2014, Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* 7 (2), s. 70-79.
- Demiral, H., Demiral, İ., Tümsük, F., Karabacakoğlu, B., 2008, Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models, *Chemical Engineering Journal* 144, s. 188-196

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Demirbaş E, Dizge N, Sulak MT, Kobya M, 2009, Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. Chem. Eng J., 148, s. 480- 487.
- Deng, H., Zhang, G., Xu, Tao, X., Dai, J. 2010. Optimization of preparation of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted phosphoric acid chemical activation. Journal of Hazardous Materials, 182, s. 217-224.
- Diaz, E., Manzano, F., Villamil, J., Rodriguez, J., 2019, Low-Cost Activated Grape Seed-Derived Hydrochar through Hydrothermal Carbonization and Chemical Activation for Sulfamethoxazole Adsorption, Chemical Engineering Department, Universidad Autonoma de Madrid, C/Francisco Tomás y Valiente 7, 28049 ,Madrid.
- Edebalı S., Kahraman H. T., 2016, “Yeşil Sentez Yöntemiyle Üretilmiş Gümüş Nanotanecik Yüklü Aktif Karbonun Cr(VI) Giderimindeki Performansının Değerlendirilmesi”, Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi, 4(3) , s. 247
- Edebalı, S., 2015, “Alternative Composite Nanosorbents Based on Turkish Perlite for the Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution”, Journal of Nanomaterials, Article ID 697026, s.7.
- Egemen, Ö., 2000, Çevre ve Su Kirliliği, 3. Baskı, Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayınları, 42, İzmir.
- Ekici H., 2007, Kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbonla sulardan fosfat ve bakır(II) Giderimi Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 74 s.
- Ekinci, Z. ve Kurtbaş, A., 2016, Fındık kabuğundan aktif karbon üretiminin optimizasyonu ve sulu çözeltiden Cu+2 adsorpsiyonu, Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Dergisi, 6, s.85-93.
- Elmorsi, T., 2011, “Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of methylene blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent,” Journal of Environmental Protection, 2, no. 6, pp. 817–827.
- Erkut, E., 2008, Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Ewing, G.W., 1985, Instrumental Methods Of Chemical Analysis, Fifth Edition, Mc Graw Hill Book Company, New York.
- Fernandez, M., Ledesma, B., Roman, S., Bonelli, P., Cukierman, A., 2015, Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants, 183, s. 221-228.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fırat B., 2007, Atık sulardan kurşun (II) ve bakır(II) iyonlarının yumurta kabuğu ile uzaklaştırılması ve optimum koşulların belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, 134 s.
- Foo, K.Y. ve Hameed, B.H. 2012, Potential of jackfruit peel as precursor for activated carbon prepared by microwave induced NaOH activation. *Bioresource Technology*, 112, 143-150.
- Funke, A., Mumme, J., Koon, M. and Diakite, M., 2013, Cascaded production of biogas and hydrochar from wheat straw: Energetic potential and recovery of carbon and plant nutrients, *Biomass and Bioenergy* 58 (232): 229-237pp.
- Güneş, S., 2016, Portakal (*Citrus Sinensis L.*) Küşpesinden üretilen aktif karbonun sulu çözeltilerden reaktif boyar madde adsorpsiyonunda kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 143, Sakarya.
- Haidong, H., Ke, Xu., 2020 , *Physicochemical technologies for HRP and risk control*, Chapter 8, s. 169-207.
- Han, M., Jiang, K., Jiao, P., Ji, Y., Zhou, J., 2017, Bio-butanol sorption performance on novel porous-carbon adsorbents from corncob prepared via hydrothermal carbonization and post-pyrolysis method, *Scientific Reports*, s. 1-11.
- Hatay, G., 2006, Bazı organik maddelerin inorganik destekler üzerine immobilizasyonu ve adsorban olarak uygulamaları, Selçuk Üniversitesi, KONYA.
- Hu, B., Wang, K., Wu, L., Yu, S.H., Antonietti, M. and Titirici, M.M., 2010, Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. *Adv. Mater.*,22(7); pp.813-828.
- Hu, B., Yu, S.H., Wang, K., Liu, L and Xu, X.W., 2008, Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process. *Dalton Transactions*, 40, pp.5414-5423.
- Huang, L., Sun, Y., Wang, W., Yue, Q., Yang, T., 2011, Comparative study on characterization of activated carbons prepared by microwave and conventional heating methods and application in removal of oxytetracycline (OTC). *Chemical Engineering Journal*, 171, s. 1446-1453.
- Islam, M., Ahmed, M., Khanday, W., Asif, M., Hameed, B., 2017a, Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption, 203, s. 237-244.
- Islam, M., Ahmed, M., Khanday, W., Asif, M., Hameed, B., 2017b, Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal, 138, S. 279-285.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Juang, R.S. Wu, F.C., Tseng R.L., 1997, "The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions" *Environmental Technology*, 18:5, s. 25-531.
- Kaewtrakulchai, N., Putta, A., Pasee, W., Fuangnawakij, K., Panomsuwan, G., Eiad-ua, E, 2019, Magnetic Carbon Nanofibers from Horse Manure via Hydrothermal Carbonization for Methylene Blue Adsorption, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand.
- Kahvecioğlu Ö., Kartal G., Güven A., Timur S., 2003, Metallerin Çevresel Etkileri-1, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Metalurji Dergisi Cilt 136, s. 47-53.
- Kar, 2010, *Styrax Officinalis L. Maki Bitkisi Tohumlarından Aktif Karbon Üretimi Ve Cr (VI) İyonu Sorpsiyonunun İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.
- Karadede, H., 1997, Atatürk Baraj Gölü'nde su, sediment ve balık türlerinde ağır me-tal birikiminin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 10-72.
- Karaman, İ., 2010a, Soma linyitinin fiziksel aktivastonu ve aktifleştirilmiş ürüne boyar madde adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 134, Ankara.
- Karaman, İ., 2010b, Soma linyitinin fiziksel aktivastonu ve aktifleştirilmiş ürüne boyar madde adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, s. 89, Ankara.
- Karslı, U., 2019, Yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentle Cr(VI) iyon adsorpsiyonunun kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, s. 1-119.
- Kavak, D., 2004, Adsorpsiyonla bor giderimini etkileyen parametrelerin ve optimum değerlerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, s. 116.
- Keçili, R., Hussain, C.M., 2018, Mechanism of adsorption on nanomaterials, nanomaterials in chromatography, Chapter 4 , p.89-115.
- Keleş, E., 2008, Kimyasal bileşimi farklı üç fosfat kayası ile kurşun(II) iyonunun adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 74 s.
- Keskinhan, O., Göksu, M.Z.L., Yüceer, A., BaĞıbüyük, M., Forster, C.F., 2003. Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*). *Process Biochemistry*, 39 (2), 179-183.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Khan, T., Isa, M.H., Mustafa, M.R.U., Yeek-Chia, H., Baloo, L., Manan, T.S.B.A., Saeed, M.O., 2016, Cr(VI) adsorption from aqueous solution by an agricultural waste based carbon, RSC Advances, 6, 56365-56374.
- Kocaer F., Alkan U., 2002, Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1.
- Kotdawala, R. R., 2007, Adsorption Studies of Hazardous Air Pollutants in Microporous Adsorbents using Statistical Mechanical and Molecular Simulation Techniques, Worcester Polytechnic Institute, Worcester.
- Kroto, H.W., Heath, J.R., Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E., 1985, C60: Buckminster fullerene. Nature, 318, pp.162-163.
- Krylova A., Zaitchenko V., 2017, Hydrothermal carbonization of biomass: A Review, Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences (JIHT RAS)
- Kurt, G., ve Koçer, N., 2010, Malatya ilinin biyokütle potansiyeli ve enerji üretimi, 26, Bilim ve Teknoloji Dergisi, İstanbul, p.240-247.
- Kurtuluş, M., 2017, Biyokütlenin çözündürülmesi ve atmosferik koşullarda gazlaştırılması. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 145, Adana.
- Li, T., J Shen, J., Huang, S., Li, N., Ye, M., 2014, Hydrothermal carbonization synthesis of a novel montmorillonite supported carbon nanosphere adsorbent for removal of Cr (VI) from waste water, 94, s. 48-55.
- Lin, S. H. and Juang, R. S., 2002, Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite, Journal of Hazardous Materials B92, 315–326 pp.
- Liu, D., Sun, D., Li. Y., 2011, Removal of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by polyaniline on sawdust. Separation Science and Technology, 46(2), s. 321-29.
- Liu, P., Wu, Z., Yang, X., 2019, Hydrothermal synthesis and microwave-assisted activation of starch-derived carbons as an effective adsorbent for naphthalene removal, Royal Society of Chemistry, 9, pp. 1-11.
- Liu, Z., ve Zhang, F., 2011., Removal of copper (II) and phenol from aqueous solution using porous carbons derived from hydrothermal chars, 267, s. 101-106.
- Mäkelä, M., Benavente, V., Fullana, A., 2016, "Hydrothermal carbonization of industrial mixed sludge from a pulp and paper mill", Bioresour. Technol., Elsevier Ltd; 200, s. 444–450.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mc Dougall, G. J., 1991, The physical nature and manufacture of activated carbon, *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 91 (4), s.109-120.
- Mohamed, G., El-Shafey, O., Fathy, N., 2017, Preparation of carbonaceous hydrochar adsorbents from cellulose and lignin derived from rice straw, *Physical Chemistry Department, National Research Centre*, 60, pp. 793 – 804.
- Mohan, D., Pitman Jr.Charles, U., 2006, Activated Carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water, *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2), s. 762-811.
- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S. and Pittman, Jr.C.U., 2014.,Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent: A critical review. *Bioresource Technology*, 160, s. 191–202.
- Moreno-Tovar, R., Terrés, E., Rangel-Mendez, J.R., 2014, Oxidation and EDX elemental mapping characterization of an ordered mesoporous carbon: Pb(II) and Cd(II) removal, *Applied Surface Science*303, 373-380.
- Mumme, J., Eckervogt, L., Pielert, J., Diakite, M., Rupp, F. and Kern, J., 2011, Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage, *Bioresource Technology* 102 (9257): 9255-9260 pp.
- Nanda, S., Dalai, A.K., Berruti, F., Kozinski, J.A., 2016, Biochar as an exceptional bioresource for energy, agronomy, carbon sequestration, activated carbon and specialty materials, *Waste Biomass Valorization*,7, s. 201–235.
- Nata, I., Salim, G., Lee, C., 2010, Facile preparation of magnetic carbonaceous nanoparticles for Pb²⁺ ions removal, 183, s. 853-858.
- Nguyen, N.V., Jeong, J., ve Lee, J.C., 2013, Removal of chromium(VI) from the leachate of electronic scrap using non-ionic Amberlite XAD-7HP resin. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 88(6), s. 1014-22.
- Nollet H, Roels M, Lutgen P, Van der Meeren P, Verstraete W., 2003, Removal of PCBs from wastewater using fly ash *Chemosphere*, 53, s. 655–665.
- Orbak, İ., 2002, Tunçbilek linyitinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 97, İstanbul.
- Öter, Ç., 2021, Kromun zencefil tozu üzerine adsorpsiyon ile atık sulardan uzaklaştırılması, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 9, s.480-492.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pari, G., Darmawan, S. and Prihandoko, B., 2014. Porous carbon spheres from hydrothermal carbonization and koh activation on cassava and tapioca flour raw material. *Procedia Environmental Sciences*, 20:342-351.
- Parlayıcı Ş., 2018, ' Kitosan Kaplı Muz Kabuğu Boncukları ile Sulu Çözeltilerden Krom(VI) Giderimi', Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya, 2018, s. 40-48.
- Parshetti, G., Chowdhury, S., Balasubramanian, R., 2014, Hydrothermal conversion of urban food waste to chars for removal of textile dyes from contaminated waters, 161, s. 310-319.
- Pehlivan, E., Kahraman, H.T., 2012, "Hexavalent Chromium Removal by Osage Orange", *Food Chemistry*, 133(4), pp. 1478-1484.
- Rahbar, N., Ramezani, Z., Mashhadizadeh, Z., 2015, One step in-situ formed magnetic chitosan nanoparticles as an efficient sorbent for removal of mercury ions from petrochemical waste water: batch and column study. *Jundishapur J. Health Sci.*, 7, s. 159–195.
- Rattanachueskul, N., Saning, A., Kaowphong, S., Chumha, N., Chuenchom, L., 2017, Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process, 226, s.164-17.
- Resmi Gazete, 2005,İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, Tarih: 17.02.2005, Sayı: 25730.
- Robinson, T. McMullan, G. Marchant, R. and Nigam, P. (2001) Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*, 77, s.247-255.
- Román, S., Valente Nabais, J., Ledesma, B., González, J., Laginhas, C., Titirici, M., 2013, Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes, 165, s. 121-133.
- Saka, C., 2012, BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 21-24.
- Say, R., Denizli, A., Arıca, M.Y., 2001, Biosorption of Cadmium (II), Lead (II) and Copper(II) with the filamentous fungus *P. chrysosporium*, *Biores.Technol.*, 76s. 67-70.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sene, B., Mc Cann, C., Wilson, H., Grinter, R., 1994. Fourier transform raman and fourier transform infrared spectroscopy; an investigation of five higher plant cell walls and their components. *Plant Physiology*, 106, s. 1623–1631.
- Seydioğlu, G., 2009, Bitkisel atıkların granül aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 114 s.
- Shen, J., 2003, “Biosorption of cupric and cadmium ions by corncob particles” Master Thesis, Ottawa Üniversitesi, Kanada.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998, Principles Of Instrumental Analysis, Fifth Edition, Saunders Golden Sunburst Series, Philadelphia.
- Suh, W.H., Suslick, G.D. ve Suh, Y.H., 2009, Nanotechnology, nanotoxicology, and neuroscience. *Progress in Neurobiology*, 87(3); pp.133-170.
- Sun, Y., Cheng, J., 2002, An overview of the effect of processing parameters hydrothermal carbonization of biomass, *Bioresour Technol*, 83, s. 1–11.
- Sülcü, A., 2012, Atıksulardan boyarmaddelerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sayfa 11, Erişim Tarihi: 13.12.2020.
- Şahan, T., 2008, Atık sularda bulunan bazı ağır metallerin biyosorpsiyon ile uzaklaştırılması ve biyosorpsiyon koşullarının optimizasyonu, Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, s. 1-7.
- Tabuman, F. C., 1995, Endüstriyel, Evsel Atıksuların ve Alıcı Ortamların İzlenmesi, İller Bankası Genel Müdürlüğü Yayını, 48.
- Tang, J., Mu, B., Zong, L., Zheng, M., 2016, Facile and green fabrication of magnetically recyclable carboxyl-functionalized attapulgite/karbon nanocomposites derived from spent bleaching earth for wastewater treatment, 322, s.102–114.
- Tekir, O., 2006, Fındık zurufundan aktif karbon eldesi ve bazı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sakarya, s. 1-79.
- Telli, K., 1996, Yakıtlar ve yanma. Süleyman Demirel Üniversitesi Yayınları, 139 s, Isparta
- Tisdale, S.L., Nelson, W.L., and Beaton, L.D., 1985, Soil Fertility and Fertilizers. New York MacMillan, p. 492.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Titirici, M.M., Antonietti, M., Baccile, N., 2008, Hydrothermal carbon from biomass:a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses. *Green Chem.* 10, s. 1204–1212.
- Topal, M., Topal, E., Aslan, S., 2011, Limon kabuğu kullanarak sulu çözeltilerden Cu(II) giderimi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 27(3), s. 265-270.
- Tosun, E., Tanaydın, M., Özdemir, G., Demirkıran, N., 2016, Sulu çözeltilerden Lewatit S-108 katyon değişim reçinesiyle bakır iyonlarının adsorpsiyonu, *Adıyaman Üniversitesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 5, s. 77-87.
- Tümen, F., Bildik, M., Baybay, M., Cici, M., Solman, B., 1992, “Ergani Bakır İşlet-mesi Katı Atıklarının Kirlilik Potansiyeli”. *Doga Tr. J. Of Engineering and Environmental Sciences.* 16, s. 43-53.
- Türkman, A., Tokgöz, S., Sarptaş, H., 1999, İçme Suyu Standartları ve Güvenilir İçme Suyu. 3. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Uzun, I., 2008, 'Kavak ağacı artıklarından aktif karbon üretimi', *Eskisehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir*, 99 s.
- Üstün, N., 2005, Uçucu küllerin peletlenmesi ve çinko(II), bakır(I) ve krom(III) adsorpsiyonunda kullanılması, *Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*
- Villaescusa, I., Martinez, M., Miralles, N., 2000, “Heavy Metal Uptake from Aqueous Solutions by Cork and Yohimbe Bark Wastes”, *J.Che. Tech. Biotech*, s. 812-816.
- Wang, H., Ma, L., Cao, K., Geng, J., Liu, J., Song, Q., Yang, X., Li, S., 2012, Selective solid-phase extraction of uranium by salicylideneimine-functionalized hydrothermal carbon, 229, s.321-329.
- Wang, B., Yu, J., Liao, H., Zhu, W., Ding, P., Zhou, J., 2020, Adsorption of lead (II) from aqueous solution with high efficiency by hydrothermal biochar derived from honey, *International Journal of Environmental Resarch and Public Health*, s. 1-13.
- Wang, X., Liu, J., Xu, W., 2012, One-step hydrothermal preparation of amino-functionalized carbon spheres at low temperature and their enhanced adsorption performance towards Cr(VI) for water purification, 415, s. 288-294.
- Xue, Y., Gao, B., Yao, Y., Inyang, M., Zhang, M., Zimmerman, A., Ro.,K., 2012, Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests, 200-202, s. 673-680.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yağız, A., 2016, Yüksek Lisans Tezi, Kivi kabuğu (Ordu) kullanılarak sulu çözeltilerden tekstil boyarmaddelerin adsorpsiyonu. Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 90, Ordu.
- Yalçın, S., 2004, “Doğal ve Sentetik Çözeltilerden Krom (III) ve Krom (VI) Giderilmesi, Önderiştirilmesi ve Türülenmesi”, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü, 2013, Biyokütle. http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/biyo_gazlastirme.aspx, erişim tarihi: 07.08.2013.
- Yetiş, Ü., Dölek, A., Dilek, F.B., Özcengiz, G., 2000, The removal of Pb(II) by *Phanerochaeta chrysosporium*, *Water Res.*, 34, s. 4090-4100.
- Yiğit, H., 2017. Ayçiçeği Küspesinden Hidrotermal Karbonizasyon Ve Naoh Aktivasyonu ile Aktif Karbon Üretimi Ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 34, Samsun.
- Yumak, T., 2016, Çeşitli biyokütlelerden hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile biyokömür eldesi ve karakterizasyonu, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, s. 17.
- Zhou, N., Chen, H., Xi, J., Yao, D., 2017, Biochars with excellent Pb(II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization, 232, s. 204–210. Xueping Wu, X., Gao, P., Zhang, X., Jin, G., Xu, Y., 2014, Synthesis of clay/carbon adsorbent through hydrothermal carbonization of cellulose on palygorskite, 95, s. 60-66
- Zhu, X., Liu, Y., Qian, F., Zhang, S., Chen, J., 2015, Investigation on the physical and chemical properties of hydrochar and Its derived pyrolysis chars for their potential application: Influence of hydrothermal carbonization conditions. *Energy Fuels*, 29(8), s. 5222-5230.

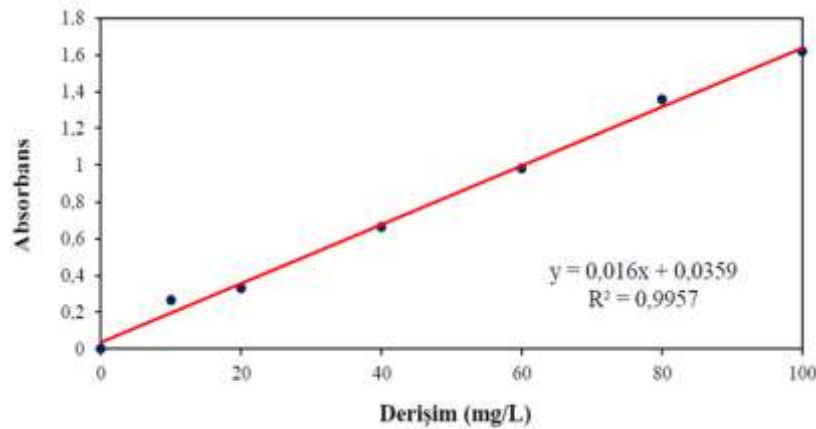
EK AÇIKLAMALAR

Ek Açıklama – A: Krom(VI) Tayini için Difenilkarbazid Yöntemi

0,25 g 1,5-difenilkarbazid 50 mL aseton içerisinde çözündürülür ve Cr(VI) ile birlikte asidik bir ortamda kırmızımsı-eflatun rengini alır. Cr(VI) içeren çözeltilerden 1 mL alınır ve 50 mL'lik balon jöjeye koyulur. Üzerine 1 mL, 0,2 N H₂SO₄ ve 1 mL difenilkarbazid çözeltisi eklenip deiyonize su ile 50 mL'ye tamamlanır. Bu çözeltinin derişimi, UV-Vis spektrofotometre kullanılarak 540 nm dalga boyunda ölçüm yapılır ve kalibrasyon doğrusu çizilir (Şekil A.1). Çizelge A.1'de kalibrasyon doğrusu için kullanılan değerler verilmiştir.

Çizelge A.1. Cr(V) için kalibrasyon doğrusu verileri.

Derişim (mg/L)	Absorbans
0	0,0004
10	0,2654
20	0,3296
40	0,6632
60	0,982
80	1,3572
100	1,6174



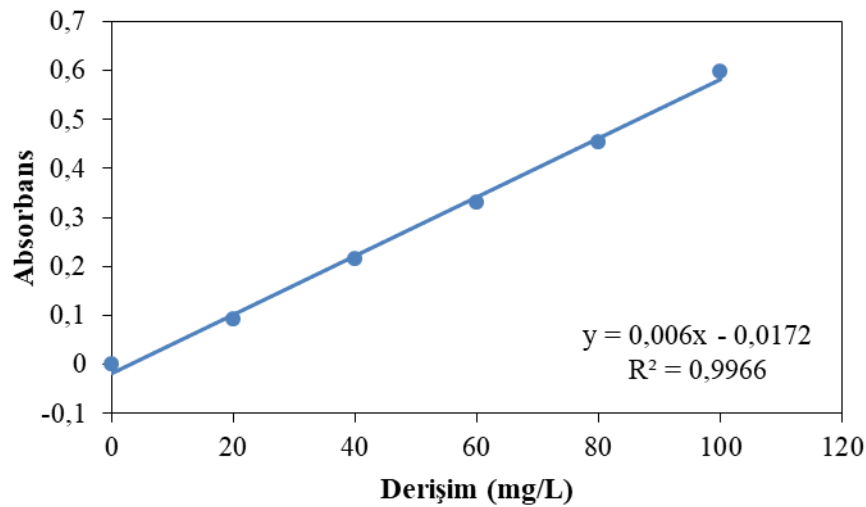
Şekil A.1. Cr(VI) için kalibrasyon doğrusu.

Ek Açıklama – B: Cu(II) Tayini için Karbamat Yöntemi

1 g. sodyumdietilditiyokarbamat 100 mL su içinde çözündürülür. Cu(II) çözeltisi içerisinde karıştırıldığında hafif bazik ortamda kahverengimsi sarı rengini alır. Cu(II) içeren çözeltiden 1 mL alınır ve 25 mL'lik balon jöjeye koyulur. Üzerine 20 mL 1,5 N NH₃ ve 0,2 mL sodyumdietilditiyokarbamat çözeltisi eklenip deiyonize su ile 25 mL'ye tamamlanır. Bu çözeltinin derişimi, UV-Vis spektrofotometre kullanılarak 449 nm dalga boyunda ölçüm yapılır ve kalibrasyon doğrusu çizilir (Şekil B.1). Çizelge B.1'de kalibrasyon doğrusu için kullanılan değerler verilmiştir.

Çizelge B.1. Cu(II) için kalibrasyon doğrusu verileri.

Derişim (mg/L)	Absorbans
0	0,0000
20	0,0924
40	0,2158
60	0,3315
80	0,4538
100	0,5971



Şekil B.1. Cu(II) için kalibrasyon doğrusu.