



T.C.

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ÇAM KOZALAĞININ PİROLİZİ İLE ELDE EDİLEN
BİYOKÖMÜRÜN KARAKTERİZASYONU VE SULU
ÇÖZELTİLERDEN KONGO KIRMIZISININ GİDERİMİNDE
ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Ceren ALTUNCAN KESEN

Çorum- 2022

**ÇAM KOZALAĞININ PİROLİZİ İLE ELDE EDİLEN BİYOKÖMÜRÜN
KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİLERDEN KONGO
KIRMIZISININ GİDERİMİNDE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Ceren ALTUNCAN KESEN

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Yüksek Lisans Tezi

TEZ DANIŞMANI

Doç. Dr. Nihan KAYA

Çorum 2022

Ceren ALTUNCAN KESEN tarafından hazırlanan “Çam Kozalağının Pirolyzisi ile Elde Edilen Biyokömürün Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Kongo Kırmızısının Gideriminde Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 25/01/2022 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Feza GEYİKÇİ

.....

Doç. Dr. Nihan KAYA

.....

Doç. Dr. Çetin ÇAKANYILDIRIM

.....

Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../2022 tarih ve sayılı kararı ile Ceren ALTUNCAN KESEN’ in Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Prof. Dr. Muhammed Asif YOLDAŞ

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Ceren ALTUNCAN KESEN



**ÇAM KOZALAĞININ PİROLİZİ İLE ELDE EDİLEN BİYOKÖMÜRÜN KARAKTERİZASYONU
VE SULU ÇÖZELTİLERDEN KONGO KIRMIZISININ GİDERİMİNDE ADSORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ceren ALTUNCAN KESEN

ORCID: 0000-0001-7265-6584

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Yüksek Lisans Tezi

Ocak 2022

ÖZET

Boyaların çoğu toksik, mutajenik ve hatta kanserojen özelliklerinden dolayı çeşitli çevre ve sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Bu nedenle, boya atıkları uzaklaştırmak için çeşitli arıtma yöntemleri kullanılır. Adsorpsiyon, kolay uygulanması ve yüksek verimliliği nedeniyle en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Bu çalışmanın amacı, KOH ile aktive olan çam kozalağı biyokömürünü (ÇKB) hazırlamak, karakterize etmek ve anyonik diazo boyasının, Kongo kırmızısının (KK) sulu çözeltiden uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanmaktır. pH, temas süresi, sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorban dozu gibi çeşitli çalışma parametreleri kesikli adsorpsiyon sisteminde optimize edilmiştir. Deneysel sonuçlar, hazırlanan aktif çam kozalağı biyokömürünün 1.714,5 m²/g yüzey alanına sahip olduğunu ve 2 g/L' lik bir adsorban dozajında %94,62 Kongo kırmızısı giderme verimliliğine ulaşıldığını göstermiştir. Adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımı için Freundlich, Langmuir ve Temkin adsorpsiyon modelleri kullanılmıştır. Deneysel veriler Freundlich izotermi ile en iyi uyumluluğu göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiğini incelemek için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerine ait mekanizmaların varsayımına dayanan adsorpsiyon modelleri deneysel verilere uygulanmıştır. Kinetik veriler, yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha iyi uyum göstermiştir. Hesaplanan termodinamik parametreler, Kongo kırmızısı adsorpsiyonunun kendiliğinden, endotermik ve artan rastgelelik doğasını göstermiştir. Adsorpsiyon işleminden

sonra aktif çam kozalağı biyokömürünün yapısal ve morfolojik değişimleri, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi kullanılarak belirlenmiştir.

Anahtar Kavramlar: Adsorpsiyon, Kongo kırmızısı, çam kozalağı, piroliz, KOH ile aktive edilmiş biyokömür.

Bilim Kodu: 91204



**CHARACTERIZATION OF THE BIOCHAR OBTAINED BY PYROLYSIS OF PINE CONES AND
INVESTIGATION OF ADSORPTION PROPERTIES IN THE REMOVAL OF CONGO RED FROM
AQUEOUS SOLUTIONS**

Ceren ALTUNCAN KESEN

ORCID: 0000-0001-7265-6584

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL

Master of Science Thesis

January 2022

ABSTRACT

Most of dyes cause various environmental and health problems due to their toxic, mutagenic and even carcinogenic properties. Therefore, several treatment methods are used to remove dyes from wastewater. Adsorption is one of the most preferred methods due to its easy application and high efficiency. The aim of this study is to prepare and characterize KOH-activated pine cone biochar (PCB) and use it as adsorbent for removal of anionic diazo dye, Congo red (CR) from aqueous solution. The various operating parameters such as pH, contact time, temperature, initial dye concentration and adsorbent dosage are optimized in batch adsorption system. Experimental results showed that the prepared APC biochar has a surface area of 1,714.5 m²/g and was achieved 94.62% CR removal efficiency at an adsorbent dosage of 2 g/L. The Freundlich, Langmuir and Temkin adsorption models were used for the mathematical description of the adsorption equilibrium. Experimental data showed the best compatibility with the Freundlich isotherm. Batch adsorption models, based on the assumption of the pseudo first order, pseudo second order and intra particle diffusion mechanism, were applied to examine the kinetics of the adsorption. Kinetic data fitted the pseudo second order kinetic model. Calculated thermodynamic parameters indicated the spontaneous, endothermic and the increased randomness nature of CR adsorption. Structural and morphological changes of APC biochar after adsorption process were determined by

using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Scanning Electron Microscope (SEM) analysis.

Key Terms: Adsorption, Congo red, pine cone, pyrolysis, KOH activated biochar.

Science Code: 91204



TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden her zaman yararlandığım değerli danışman hocam Doç. Dr. Nihan KAYA'ya teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren, desteklerini esirgemeyen tüm değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Aktifleştirilmiş biyokömür ürününün hazırlanmasında vermiş olduğu değerli katkılardan dolayı Doç. Dr. Yunus ÖNAL' a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen babam Metin ALTUNCAN, annem Şirin ALTUNCAN, kardeşlerim Kerem ALTUNCAN ve Ecem ALTUNCAN UĞUR'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında her zaman yanımda olan, desteğini esirgemeyen ve beraber yeni bir hayata adım attığım sevgili eşim İ. Utku KESEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ceren ALTUNCAN KESEN

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
TABLolar DİZİNİ.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
RESİMLER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM KURAMSAL BİLGİLER

1.1. Suyun Kalitesi ve Su Kirliliği.....	3
1.1.1. Su kirliliği.....	3
1.1.2. Su kalitesi.....	3
1.2. Sulardaki Kirleticilerin Doğası.....	4
1.2.1. İnorganik kirleticiler.....	4
1.2.2. Organik kirleticiler.....	4
1.2.3. Biyolojik Kirleticiler.....	4
1.3. Sularda Boyarmadde Kirliliği.....	5
1.3.1. Anyonik (Asidik) boyarmaddeler.....	6
1.4. Atık Su Arıtma Teknolojileri.....	8
1.5. Adsorpsiyon.....	9
1.5.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	10
1.5.2. Adsorplayıcı katılar.....	11
1.5.3. Adsorpsiyon izotermeleri.....	11
1.5.4. Adsorpsiyon kinetiği.....	17
1.6. Biyokütle.....	18
1.6.1. Biyokütle olarak çam kozalağı.....	19
1.6.2. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümü.....	19
1.7. Piroliz.....	21
1.7.1. Hızlı piroliz.....	22
1.7.2. Yavaş piroliz.....	22
1.8. Biyokömür.....	23

1.8.1.	Biyokömür hammaddeleri.....	23
1.8.2.	Biyokömür üretim süreci	24
1.8.3.	Biyokömürün yüzey alanı ve gözenekliliği	24
1.8.4.	Biyokömürün pH' ı ve yüzey yükü.....	25
1.8.5.	Biyokömürdeki fonksiyonel gruplar, aromatiklik ve polaritellik.....	25
1.8.6.	Biyokömürdeki mineral bileşenler.....	26
1.8.7.	Biyokömürün aktivasyonu.....	26
1.8.8.	Biyokömürün adsorban olarak kullanımı.....	27
1.9.	Literatür Araştırması.....	28
1.9.1.	Çam kozalağının adsorban olarak kullanılmasıyla sulu çözeltilerden boyarmadde giderimi.....	28
1.9.2.	Biyokütlenin adsorban olarak kullanılmasıyla sulu çözeltilerden Kongo kırmızısının giderimi.....	31

2. BÖLÜM MATERYAL VE YÖNTEM

2.1.	Çam Kozalağının Hazırlanması.....	36
2.2.	Ham Çam Kozalağının Karakterizasyonu.....	36
2.2.1.	Kısmi ve elementel analiz.....	36
2.2.2.	TG/DTG analizi	36
2.3.	Piroliz İşlemleri ve Aktif Çam Kozalağı (AÇK) Biyokömürünün Hazırlanması	36
2.4.	Aktif Çam Kozalağı (AÇK) Biyokömürün Karakterizasyonu	37
2.4.1.	BET analizi.....	37
2.4.2.	FT-IR analizi.....	38
2.4.3.	SEM analizi	38
2.4.4.	Aktif çam kozalağı biyokömürünün sıfır yük noktasının (pH_{pzc}) belirlenmesi	38
2.5.	Kongo Kırmızısının Sulu Çözeltiden Uzaklaştırılmasında Aktif Çam Kozalağı Biyokömürünün Etkinliğinin Belirlenmesi	38

3. BÖLÜM ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1.	Ham Çam Kozalağının Karakterizasyonu.....	41
3.2.	Aktif Çam Kozalağı Biyokömürünün Verimi ve Yapısal Karakterizasyonu.....	42
3.3.	Kongo Kırmızısının Aktif Çam Kozalağı Biyokömürü Üzerine Adsorpsiyonu.....	45
3.3.1.	Çözelti pH'ının etkisi	45
3.3.2.	Sıcaklık etkisi.....	46
3.3.3.	Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun ve adsorban dozajının etkisi	48
3.3.4.	Temas süresinin etkisi.....	50

3.3.5. Adsorpsiyon izoterm modeli.....	52
3.3.6. Adsorpsiyon kinetiği ve termodinamik alıřmalar.....	54
3.4. Aktif am Kozalağı Biyokömürünün Yüzey zellikleri (Kongo Kırmızııı Adsorpsiyonundan önce ve Sonra).....	58
3.5. Aktif am Kozalağı Biyokömürünün Yeniden Kullanılabilirliği.....	62
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	64
KAYNAKLAR.....	68



TABLULAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
Tablo 1.1. Atık suya geçen boyarmadde miktarı ve atık su karakteristiği	6
Tablo 1.2. Kongo kırmızısının fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	8
Tablo 1.3. Piroliz, gazlaştırma ve hidrotermal karbonizasyon işlemlerinde işletme koşulları ve biyokömür verimi (IBI, 2013).....	24
Tablo 2.1. Kongo kırmızısı boyarmaddesine ait karakteristik özellikler	39
Tablo 3.1. Çam kozalağının yaklaşık ve elementel analizi.....	41
Tablo 3.2. Farklı biyokömürler kullanılarak KK boyasının sulu çözeltilerden giderimi için ulaşılan maksimum adsorpsiyon verimliliği değerleri (%).....	52
Tablo 3.3. KK boyasının aktif çam kozalağı biyokömürü üzerine adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri.....	54
Tablo 3.4. Aktif çam kozalağı biyokömürü üzerine KK adsorpsiyonu için korelasyon katsayıları ve yalancı birinci merteye, yalancı ikinci merteye ve partikül içi difüzyon kinetik modellerinin hız sabitleri.....	57
Tablo 3.5. Farklı sıcaklıklarda aktif çam kozalağı biyokömürü üzerine KK adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Kongo kırmızısının molekül yapısı.....	8
Şekil 1.2. Adsorpsiyon sürecinin ve mekanizmasının şematik gösterimi (Barakat, 2011).....	10
Şekil 1.3. Lineer dağılım katsayısı.....	13
Şekil 1.4. Freundlich izoterm örneği (Stumm, 1992).....	15
Şekil 1.5. Selüloz, hemiselüloz ve lignin için TGA eğrisi (Yang ve ark., 2007).....	21
Şekil 1.6. Van Krevelen diyagramı (Prins, 2005); (Van der Stelt ve ark., 2011).....	24
Şekil 2.1. Piroliz sisteminin şematik gösterimi.....	37
Şekil 3.1. Ham çam kozalağının 20 °C/dk ısıtma hızında TG ve DTG eğrileri.....	42
Şekil 3.2. a) N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği ve b) Aktif çam kozalağı biyokömürünün gözenek boyutu dağılım grafiği.....	44
Şekil 3.3. KK boyasının sulu çözeltilerden farklı pH değerlerinde uzaklaştırılmasında elde edilen adsorpsiyon verimleri (%).....	46
Şekil 3.4. a) KK boyasının sulu çözeltilerden farklı sıcaklıklarda uzaklaştırılmasında elde edilen adsorpsiyon verimleri (%) (C ₀ = 25 mg/L; Adsorban dozu = 0,5 g/250 mL çözelti; pH = 4), b) AÇK biyokömürünün adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık ile değişimi.....	47
Şekil 3.5. Farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonları için adsorpsiyon verimi (%) ve adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) değerleri.....	49
Şekil 3.6. KK boyasının sulu çözeltilerden farklı adsorban dozajında uzaklaştırılmasında elde edilen adsorpsiyon verimleri (%) ve adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g).....	50
Şekil 3.7. Temas süresinin ve başlangıç konsantrasyonunun KK boyasının aktif çam kozalağı biyokömürü üzerine adsorpsiyonuna etkisi.....	51
Şekil 3.8. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen kinetik model eğrileri a) sözde birinci mertebeden kinetik model, b) sözde ikinci mertebeden kinetik model, c) parçacık içi difüzyon kinetik modeli.....	57
Şekil 3.9. Aktif çam kozalağı biyokömürünün FT-IR spektrumları (a) Kongo kırmızısı adsorpsiyonundan önce, (b) Kongo kırmızısı adsorpsiyonundan sonra.....	60
Şekil 3.10. Aktive edilmiş çam kozalağı biyokömür ürününün rejenerasyon verimliliği.....	63

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 1.1. Kongo kırmızısı.....	7
Resim 1.2. Çam kozalağının ilk hali (Anonim, 2020).....	20
Resim 3.1. Kongo kırmızısının aktif çam kozalağı biyokömürü üzerine adsorpsiyon mekanizmasının şematik diyagramı.....	60
Resim 3.2. Aktive edilmiş çam kozalağı biyokömür ürününe ait SEM görüntüleri (a) KK adsorpsiyonundan önce, (b) KK adsorpsiyonundan sonra.....	62



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	Kayma sabiti
A_e	Arrhenius sabiti
B	Eğim sabiti
B_T	Temkin izoterm sabiti
C	Konsantrasyon
C_0	Başlangıç çözelti konsantrasyonu
C_e	Denge anında çözelti konsantrasyonu
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad derece
E_d	Aktivasyon enerjisi
k	Freundlich sabiti
K_T	Denge sabiti
K_f	Freundlich izoterm sabiti
K_L	Langmuir adsorpsiyon sabiti
k_a	Adsorpsiyon hız sabiti
k_b	Boltzman sabiti
k_d	Desorpsiyon hız sabiti
k_{id}	Partikül içi difüzyon hız sabiti
k_1	Yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabiti
k_2	Yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti
L	Litre
$m_{i(\text{ads})}$	Katı yüzeye adsorplanan maddenin konsantrasyonu (mol/L)
$m_{i(\text{soln})}$	Çözelti fazında kalan maddenin konsantrasyonu (mol/L)
n	Freundlich sabiti
n_k	Korların oluşması için adsorplanan madde miktarı
ppm	Milyonda bir birim

P	Denge basıncı
P^0	Doygun buhar basıncı
P_K	Kritik basınç
pm	pikometre
r	Yarıçap
r_a	Adsorpsiyon hızı
r_d	Desorpsiyon hızı
rpm	Dakikadaki devir sayısı
R	İdeal gaz sabiti
R_L	Boyutsuz ayırma faktörü sabiti
S_o	Moleküllerin yüzeyde tutunma olasılığı
t	Zaman
$t_{1/2}$	Yarılanma süresi
T	Sıcaklık
q_e	Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı
q_{iz}	İzosterik adsorpsiyon ısısı
q_t	t anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı
v_a	Adsorpsiyon hızı
v_d	Desorpsiyon hızı
ϵ	Maksimum iş
θ	Yüzey kesri
$1 - \theta$	Çıplak yüzey kesri
ΔG^o	Gibbs serbest enerjisi değişimi
ΔH^o	Entalpi değişimi
ΔS^o	Entropi değişimi
τ	İndirgenmiş sıcaklık
σ	Yüzey gerilimi

$\alpha_{i(\text{soln})}$	Çözeltide kalan maddenin konsantrasyon aktivitesi
μ_a	Adsorplanmış fazın kimyasal potansiyeli

Kısaltmalar

AÇKB	Aktif Çam Kozalağı Biyokömürü
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AK	Aktif Karbon
AKM	Askıda Katı Madde
AM7	Asit Mavi 7
AS26	Asit Siyah 26
AY25	Asit Yeşil 25
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BY	Brillant Yeşili
ÇK	Çam Kozalağı
ÇKB	Çam Kozalağı Biyokömürü
DTG	Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
EAC	Ekstrude Aktif Karbon
EDX	Elektron Dispersiyonlu X-Işını
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HÇ	Hurma Çekirdeği
IR	Infrared Spektroskopisi
KK	Kongo Kırmızısı
MB	Metilen Mavisi
MEO	Mono Azo Metil Turuncu
MM	Metilen Mavisi
PET	Polietilentereftalat
pH _{pzc}	Sıfır Yük Noktası

S	Safran
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
TT	Testere Tozu
XRD	X Işını Difraktometresi
YID	Yüksek Isıl Değer



GİRİŞ

Su, yeryüzündeki tüm canlı yaşam için birincil ihtiyaçtır ve ekosistemlerin korunmasında kilit bir rol oynar. Ancak yirmi birinci yüzyılda temiz suya güvenilir erişim, büyük bir küresel sorun haline gelmiştir. Hızlı nüfus artışı, gelişen sanayi, gıda talebini karşılamak için tarımsal faaliyetlerin artması, diğer jeolojik, çevresel ve küresel değişiklikler, su kaynaklarını sürekli olarak kirleten kirletici madde çeşitliliğinin ve hacminin artmasına katkıda bulunmuştur. Sonuç olarak, endüstriyel, tarımsal ve insani tüketim amaçlı kullanılan su kaynaklarının kalitesi küresel olarak her geçen yıl daha da bozulmuştur. Bu nedenle, su kalitesinin korunması ve iyileştirilmesi için bilim insanları, su kaynaklarını düzenleme/koruma otoriteleri ve devlet kurumları ciddi çalışmalar yürütmektedir.

Çevre kirliliğini arttıran ve ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan endüstri kuruluşlarının başında tekstil, kağıt, kozmetik, boya, ilaç, plastik ve deri gibi endüstri kolları gelmektedir. Bu endüstrilerin atık sularında yüksek oranda bulunan ve biyolojik parçalanmaya karşı oldukça dayanıklı olan organik kökenli kirleticilerden birisi de boyarmaddelerdir. Etkili bir arıtım yapılmaması durumunda boyarmadde içeren bu atık suların göl, nehir, deniz, okyanus gibi alıcı ortamlara deşarj edilmesi, suda yaşayan ve bu suyu kullanan tüm canlılar için oldukça toksik olmaktadır.

Son yıllarda, literatürde atık suların arıtılması ve kullanılmış suların geri dönüşümü için çeşitli teknolojiler rapor edilmektedir. Bu teknolojiler fiziksel, kimyasal, biyolojik, termal ve elektriksel prensipleri bakımından birbirinden farklılıklar göstermektedir. En önemli su arıtma teknolojileri arasında koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, biyolojik arıtma, oksidasyon, ters osmoz, iyon değişimi, elektrokimyasal yöntemler, adsorpsiyon vb. bulunmaktadır. Bu saflaştırma teknikleri arasında adsorpsiyon işlemi, evrenselliği, düşük işletim ve bakım maliyeti ve kullanım kolaylığı nedeniyle en popüler arıtma yöntemi haline gelmiştir. İnorganik, organik ve biyolojik karakterde her türlü kirleticinin adsorpsiyon yoluyla atık sulardan uzaklaştırılma verimliliği oldukça yüksektir.

Adsorpsiyon işleminde prosesin verimliliğini belirleyen en önemli özellik kullanılan adsorbanın gözenekliliği, gözenek boyut dağılımı ve yüzey alanıdır. Günümüzde adsorpsiyon işleminde yaygın olarak kullanılan adsorbanların başında killer, aktif alümina, silika jel, aktif karbon, zeolitler, kitosan vb. malzemeler gelmektedir. Bunların arasında aktif karbon en yaygın kullanılan adsorbandır. Ancak bu malzemenin maliyeti oldukça yüksektir. Günümüzde genellikle atık malzemelerden özellikle biyokütle kökenli malzemelerden elde edilen ve çeşitli aktivasyon işlemleri ile yüzey özellikleri iyileştirilen biyokömürler atık su arıtımında aktif karbonlara alternatif olarak kullanılmaktadır. Bu şekilde hem ekonomik olarak hem de sürdürülebilirlik açısından büyük fayda sağlanmaktadır.

Biyokömür, biyokütleden oksijenin sınırlı olduğu bir ortamda termokimyasal dönüşümler sonucu elde edilen karbonca zengin katı bir materyal olarak tanımlanmaktadır ve son yıllarda

da çevre yönetimini geliştirebilecek önemli bir araç olarak kabul edilmiştir. Tarımsal, endüstriyel, kentsel ve evsel katı atık gibi birçok organik kökenli atık, biyokömür üretmek için hammadde olarak kullanılabilir. Bu tez çalışmasında, ülkemizde bol miktarda bulunan orman atıklarından biri olan çam kozalağının biyokütle kaynağı olarak kullanılması hedeflenmiştir.

Tez çalışmasında amaç, çam kozalağının pirolizi ile üretilen ve KOH ile yüzey aktivasyonu gerçekleştirilen biyokömürün, sulu çözeltilerden Kongo kırmızısı boyarmaddesinin gideriminde adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesidir. Bu amaçla öncelikle gerek hammaddenin gerekse üretilen biyokömürün kimyasal, termal ve yüzey özellikleri belirlenerek karakterizasyon çalışmaları tamamlanmış, sonrasında ise farklı koşullarda gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneyleri ile belirtilen boyarmaddenin sulu çözeltilerden etkin bir şekilde giderimi için adsorpsiyon parametrelerinin (başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, adsorban miktarı, pH ve temas süresi) etkisi incelenerek, optimum şartlar belirlenmiştir. Bununla birlikte adsorpsiyon işlemine ait kinetik ve termodinamik çalışmalar da yapılmıştır.

1. BÖLÜM

KURAMSAL BİLGİLER

1.1. Suyun Kalitesi ve Su Kirliliği

1.1.1. Su kirliliği

Suyun kalitesini ve kullanımını bozacak düzeyde, organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif maddelerin suya karışması suyun ekolojik yapısını bozmaktadır. Su kirliliği, genellikle insan kaynaklı etkiler neticesinde ortaya çıkmakta olup, suyun kullanımı kısıtlanmakta veya engellenmektedir. Özellikle gelişen teknoloji, insanoğlunun su döngüsüne yaptığı müdahaleleri artırmış, bu müdahaleler kaynakların sürdürülebilirliğini olumsuz etkileyecek boyutlara ulaşmıştır.

İnsanlar, yaşamsal ve ekonomik gereksinimlerini karşılamak amacıyla suyu, döngüsünden alarak kullanır. Kullandıktan sonra tekrar su döngüsüne bırakılan atık su, süreçler esnasında kendine karışan maddelerle fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak kirlenmektedir. Su döngüsünde karşılaşılan sorunların yanı sıra, endüstriyel, kentsel ve tarımsal faaliyetler sonunda ortaya çıkan atıklar/artıklar kaynaklardaki kirliliği daha da belirgin hale getirir (Demirel, 2016).

Sucul ortamlar çoğunlukla insan faaliyetleri sonucu ortaya çıkan etmenler nedeniyle kirlenmekte ve kirlilik tehdidi günden güne artış göstermeye devam etmektedir. Kirlenen sulardaki canlıların yaşamsal faaliyetleri de doğrudan veya dolaylı olarak etkilenmektedir. Diğer taraftan yağmur suları atmosferi temizlerken, çözünmüş asitleri, organik bileşikleri ve bakır, kurşun, cıva vb. ağır metalleri de bünyesine alabilmektedir. Dolayısıyla yağmur sularının biriktiği nehirler, akarsular ve göller gibi su kaynakları doğal yollarla da kirlenebilmektedir. Yeryüzünde bulunan sulara göre daha filtre halde ve daha az kirletici içeren yer altı suları ise topraktaki toksik maddeler ve toprak ve sudaki kimyasal reaksiyonlar sonucu kirlenebilmektedir (Çiçek ve Kutoğlu, 2014).

1.1.2. Su kalitesi

Suyun kalitesi hemen hemen bütün canlılar için önem taşımaktadır. Birçok canlı sudaki kirliliğe bağlı olarak varlıklarını sürdüremez hale gelmekte, belirli bir su kütlelerinde zamanla yok olma tehdidi ile karşı karşıya kalmaktadır. Ya da bazı su yosunu türleri su kirliliği sonucunda seçici olarak üremektedir (Güler ve Çobanoğlu, 1997). Suların kalitesi yer altı depolama tanklarında meydana gelen sızıntılar, tarımsal akıntılar, uygun olmayan endüstriyel uygulamalar, madencilik işlemleri, atık kimyasalların yer altına enjeksiyonu ve korozif karakterde sular nedeniyle büyük oranda etkilenmektedir (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

1.2. Sulardaki Kirleticilerin Doğası

Sularda bulunan başlıca kirleticilerin hem nitelik hem de nicelik olarak doğası hakkında fikre sahip olmak oldukça önemlidir. Atık suda bulunan kirleticilerin niteliği ve miktarı tarımsal, endüstriyel ve belediye deşarjı gibi kaynaklara göre değişiklik göstermektedir. Bu kirleticilerin toksiditesi, yalnızca izin verilen sınırı aştıklarında gözlemlenir. Genel olarak atık su kirleticileri organik, inorganik ve biyolojik kirleticiler olmak üzere üç kategoriye ayrılır. Bu su kirleticileri, suda kolloidal, çözünmüş ya da askıda katı halde bulunabilir (Gupta ve Ark., 2009).

1.2.1. İnorganik kirleticiler

İnorganik kirleticilerin başında, endüstriyel proses suları, nehir tortuları, maden drenajı ve elektronik endüstrisi gibi çeşitli kaynaklardan çıkan atık suların içerisindeki ağır metaller gelmektedir (Hoque ve Philip, 2011). Eser miktarlarda bile zararlı olabilen bu maddeler arasında kurşun, çinko, bakır, demir, kobalt, kadmiyum, krom, nikel, arsenik, cıva ve gümüş gibi elementler bulunmaktadır. Bununla birlikte nitrat, sülfat, fosfat, florür, klorür ve oksalat anyonları da yaygın olarak bilinen diğer inorganik su kirleticileridir (Hutson ve Roberts, 1990).

1.2.2. Organik kirleticiler

Organik kirleticiler, kimyasal yapılarında bir veya daha fazla sayıda halkalı yapı ve farklı halojen grupları bulundurması nedeniyle ve bununla birlikte yapılarında polar fonksiyonel gruplar bulunmaması nedeniyle su kaynaklarında bulunan, oldukça kararlı yapıya sahip kirletici grubudur (Ali ve ark., 2012). Oksik karakterli bu organik kirleticilerin başında; boyarmaddeler, pestisitler (böcek öldürücüler, mantar öldürücüler, herbisitler), fenoller, gübreler, plastikleştiriciler, bifeniller, polibromlu bifeniller, formaldehit, gresler, deterjanlar, hidrokarbonlar, yağlar, farmasötikler vb. gelmektedir (DZ, 1990). Bu kirletici grubunun en önemli kaynağı tarım ve kimya endüstrisidir.

1.2.3. Biyolojik Kirleticiler

Virüsler, bakteriler, algler, mantarlar, amipler ve diğer solucanlar gibi çeşitli biyolojik ajanlar da suyu kirletmekte ve farklı hastalık türlerine neden olmaktadır (Hutson ve Roberts, 1990).

Organik, inorganik ve biyolojik kökenli tüm bu kirleticileri içeren atık sular arıtılmadan doğrudan çevreye bırakıldığı zaman başta sağlık ve çevre kirliliği problemlerine neden olmaktadır. Özellikle böbrek hasarı, romatoid artrit, kronik astım, sinir sistemi hastalıkları, dolaşım sistemi ve ekstrem durumlarda ölüm gibi ciddi sağlık sorunları ortaya çıkabilmektedir (Barakat, 2011). Bununla birlikte kirlenmiş suyu belirli amaçlar için kullanılabilir hale getirmek için arıtma maliyetinin artışı ise ayrıca ekonomik problemlere de neden olmaktadır (Anonim, 2011).

1.3. Sularda Boyarmadde Kirliliği

Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm kazanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere 'boya' denir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boyanan yüzey, yağın kuruması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Cisimlerin (kumaş, elyaf vb.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise 'boyarmadde' denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar (Tatlı, 2003).

Genellikle boya olarak isimlendirilen maddeler anorganik, tekstilde kullanılan boyarmaddeler ise organik yapıdadır. Anorganik doğal boyalara örnek olarak Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS, grafit vb. maddeleri gösterilebilir. Boyarmaddeler ise doğal kökenli olanların yanında büyük çoğunlukla sentetiktir. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyve gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilirler (Tatlı, 2003).

1. Nitroso grubu: $-NO$ (veya $=N-OH$)

2. Nitro grubu: $-NO_2$ (veya $=NO.OH$)

3. Azo grubu: $N=N$

4. Etilen grubu: $C=C$

5. Karbonil grubu: $R-C=O$

6. Karbon-azot grubu: $C=NH$ ve $-CH=N$

7. Kükürt grubu: $C=S$ ve $C-S-S-C$

Bu gibi gruplar görünür spektrumda absorpsiyon bantlarının ortaya çıkmasına neden olarak, basit aromatik yapıya renk kazandırır (Çelikpaça, 2003).

Boyarmaddeler tekstil, baskı, boyama, gıda ve kağıt endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Tablo 1.1'de çeşitli boyarmaddeleri içeren atık suların karakteristiği ve içerdiği boyarmadde miktarları verilmiştir. Boyarmadde içeren atık suların akarsulara ve nehirlere boşaltılması her zaman ciddi bir problem olmuştur. Çünkü boyarmaddeler sucul yaşam için toksiktir ve çevrenin estetik doğasını kötü bir şekilde engeller. Pek çok farklı ileri arıtma tekniği kullanılarak, atık sulardan boyarmaddelerin giderimi mümkün olsa da bu teknikler genellikle zaman alıcı ve oldukça maliyetlidir (Xu ve ark., 2011; Qiu ve ark., 2009).

Endüstri atık sularının içerdikleri çok çeşitli kimyasallardan ve özellikle boyarmaddelerden dolayı arıtılması zordur. Değişik organik madde, ağır metal, çözünmüş tuzlar, renk, bulanıklık içeren yüksek pH'larda 60-70 °C'ye varan sıcaklıklarda dış ortama verilen bu sular, birinci

derecede arıtıma ihtiyaç duyan atık sulardır. Türüne ve özelliklerine göre boyarmadde genelde uzun, birden daha fazla aromatik halka ve çift bağ ve değişik fonksiyonel grupları taşımaları nedeniyle biyolojik ayrışabilirlikleri az olan dayanıklı ve kalıcı çoğu zehirli kimyasal maddelerdir.

Endüstriyel atık sularda yer alan boyarmaddeler renk kirliliğinin yanı sıra ışık penetrasyonuna neden olarak sudaki yaşamın fotosentetik aktivitesini engeller. Bu boyarmaddelerin bir kısmı toksik olup bir kısmı da sadece suyun rengini değiştirir ve bu boyarmaddeler tat ve kokunun da bozulmasına neden olmaktadır. Bazı atık sular boyarmaddelere ilave olarak çeşitli ağır metal iyonlarını içermeleri nedeniyle de sudaki canlı yaşam olumsuz etkilenmektedir (Pekel, 2009).

Tablo 1.1. Atık suya geçen boyarmadde miktarı ve atık su karakteristiği

Boyarmadde Grubu	Atıksuya Geçen Boyarmadde Oranı (%)	Atıksu Karakteristiği
Katyonik	2	Zayıf asidik
Asit	2-5	Asidik, ağır metal tuzları olabilir
Metal Kompleks	2-5	Asidik karakterli metal tuzları
Direkt	20	Nötral, yüksek tuz derişimi, ağır metal tuzları veya formaldehit olabilir
Dispers	10	Nötral, çevre için zararlı taşıyıcı kimyasallar
Vat	5	Alkali, oksidasyon kimyasalları olabilir
Sülfür	40	Alkali, yüksek tuz derişimi, sülfür bileşikleri
Reaktif	5-50	Alkali, yüksek tuz derişimi

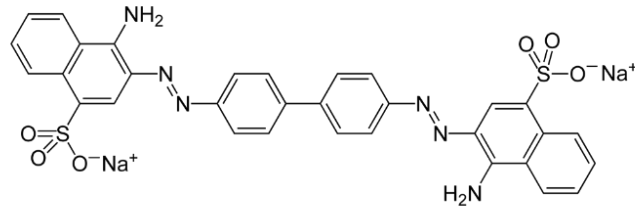
1.3.1. Anyonik (Asidik) boyarmaddeler

Anyonik boyarmaddeler özellikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyarmaddelere asidik boyarmaddeleri ismi de verilmektedir. Bunun nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları olmalarıdır. Asidik boyarmaddeler kimyasal açıdan anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Sülfonik asit grubu içeren, metal kompleks ve reaktif boyarmaddeler de anyonik yapıdadır. Asit boyarmaddeleri

suda çözünen, bir veya daha fazla anyonik grup içeren (genellikle $-SO_3H$), özellikle yün ve poliamidlere uygulanan boyalardır. Asit boyarmaddelerinin çoğu sülfonik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Moleküllerinde birden fazla sülfonik asit grubu bulunur. Asit boyaların yün ve poliamid fiberler tarafından adsorpsiyonu farklı pH değerlerinde bulunan polimerik fonksiyonel grupların türüne ve boyanın hidrofobik olma özelliğine bağlıdır. Asidik boyaların sorpsiyonunu karakterize etmek için Langmuir tipi izotermeler uygundur (Dizge ve ark., 2008).

1.3.1.1. Kongo kırmızısı

Asidik boyarmaddelerden biri olan Kongo kırmızısı, benzendiazo-bis-1, naftilamin-4-sülfonik asit denilen asidin sodyum tuzudur ve bir azo boyadır (Şekil 1.1). Kongo kırmızısı suda çözünebilir fakat etanol gibi organik çözücülerde çözünme oranı daha yüksek olan bir boyarmaddedir (Resim 1.1). Güçlü ve sert yapısı nedeniyle selüloz liflerine benzemektedir. 3,0-5,2 pH arasında renk değişimine uğraması sebebiyle bu madde bir asit-baz indikatörü olarak da kullanılır. Kongo kırmızısı, çözeltilerde kümeleşmeye yatkındır. Boyanın molekülleri arasındaki hidrofobik etkileşimler π (π) kümeleşmesine (bir tür kovalent bağ) neden olur. Bu kümeleşme derişik, yüksek tuzlu ve/veya düşük pH'lı Kongo kırmızısı çözeltilerinde daha çok görülür (Anonim, 2021). Kongo kırmızısının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1.2' de verilmektedir.



Şekil 1.1. Kongo kırmızısının molekül yapısı



Resim 1.1. Kongo kırmızısı

Tablo 1.2. Kongo kırmızısının fiziksel ve kimyasal özellikleri

<u>Moleküler formülü</u>	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
<u>Mol kütlesi</u>	696,665 g/mol
<u>Kaynama noktası</u>	>360 °C

1.4. Atık Su Arıtma Teknolojileri

Genel olarak, su arıtma işlemleri üç amaç için kullanılır; atık su arıtma, su kaynağındaki kirliliği azaltma ve geri dönüşüm. Atık su arıtımı, çeşitli kullanımlar sonucu oluşan atık suların deşarj edildikleri alıcı ortamın fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik proseslerin birini ya da birkaçını kapsamaktadır. Atık su arıtma teknolojileri (1) birincil, (2) ikincil ve (3) üçüncül yöntemler olmak üzere üç aşamada sınıflandırılmıştır.

Birincil arıtma ızgara-elekler, kum tutma, sedimentasyon-koagülasyon, flotasyon ve filtrasyon sistemlerini içerir. Bu teknikler, atık suda bulunan, biyolojik olarak parçalanamayan, yüzen ve çökebilir katı maddelerin veya tortuların uzaklaştırılması işlemlerini kapsayan fiziksel arıtma ünitelerini içerir. Bu vesileyle ekipmanlar ve su arıtma tesisi potansiyel hasar veya tıkanmalardan korunmuş olur (Latifossglu ve ark., 1997). Çünkü bu aşamada atık su içerisinde bulunan ve daha sonraki arıtma kademelerindeki işlemleri yavaşlatacak, engelleyecek ve ekipmanları bozacak özellikte, gözle görülür nitelikte kirleticiler giderilir.

İkincil arıtma organik/inorganik kökenli kirleticilerin gideriminde kullanılan biyolojik/kimyasal arıtma ünitelerini içerir. Fiziksel arıtmadan sonra gerçekleştirilen biyolojik arıtmada, farklı organik kökenli kirleticilerin uzaklaştırılması için farklı biyolojik mikroorganizmalar (genellikle bakteri, mantar, alg türleri) kullanılmaktadır (Zinkus ve ark., 1998). Bu mikroorganizmalar, organik kirleticilerle reaksiyona girdikten sonra su, karbondioksit ve amonyak gazı gibi farklı yan ürünler üretirler (Pendasteh ve ark., 2010; Joss ve ark., 2006). Böylece atık sular içinde çözülmüş olarak bulunan organik bileşiklerin ve askıdaki katı maddelerin bakteriler tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılmak suretiyle parçalanarak çökebilir maddelere dönüştürülmesi olayı gerçekleştirilmiş olur. Yani suda bulunan organik kirletici bileşikler biyokimyasal reaksiyonlar ile stabil bileşikler haline dönüştürülür. Kimyasal arıtmanın amacı ise suda çözülmüş halde bulunan kirleticilerin kimyasal reaksiyonlarla çözünürlüğü düşük bileşiklere dönüştürülmesi ya da koloidal ve askıdaki maddelerin yumaklar (floklar) oluşturarak çökeltmesi suretiyle giderilmesidir. Nötralizasyon, kimyasal oksidasyon-çökeltme, ozonlama, dezenfeksiyon ve koagülasyon-flokülasyon yöntemleri bu aşamada kullanılmaktadır.

Üçüncül aşama ileri arıtma kademesi olup, ikincil arıtmada giderilemeyen kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan prosesleri kapsar. İnsani tüketim amaçlı ve mevcut

standartları karşılayan bir su kalitesi elde etmek için çoğu zaman üçüncül su arıtma teknolojilerine ihtiyaç vardır. Bu aşamada; iyon değişimi, adsorpsiyon, ters osmoz, ileri oksidasyon prosesleri, membran prosesler, ultra/mikro/nano filtrasyon, UV ışını ile dezenfeksiyon vb. yöntemler yer almaktadır (Gupta ve ark., 2009).

Tüm su arıtma teknolojileri yeraltı suyu, yüzey suyu ve atık suları arıtma amacıyla uygulanmaktadır. Özellikle kontrolsüz endüstriyel deşarj nedeniyle, yeraltı suları sürekli olarak toksik metal katyonlar ve anyonlarla kirletilmektedir. Bu kirleticileri ortadan kaldırmak için üçüncül arıtma gereklidir. Öte yandan, organik ve inorganik kirleticiler tarafından kirlenmenin başladığı yüzey suları için de hem ikincil hem de üçüncül arıtma yöntemleri mutlaka gereklidir. Genel olarak, üçüncül su arıtma yöntemlerinin kullanımı, atık su doğasına, ekonomik fizibiliteye ve kirletici uzaklaştırma verimliliğine bağlı olarak değişir. Daha iyi su arıtımı için bu üç arıtma teknolojisinin iyi bir hibridizasyonu her zaman gereklidir (Gupta ve ark., 2009). Bu nedenle atık su arıtma yöntemleri birbirinden bağımsız olarak görülmemeli, bir bütünün birbirini tamamlayan parçaları olarak düşünülmelidir. Atık suyun özelliklerine ve alıcı ortam deşarj standartlarına bağlı olarak arıtma yöntemlerinden hangilerinin uygulanacağına ve arıtmanın hangi kademede sonlandırılacağına karar verilir.

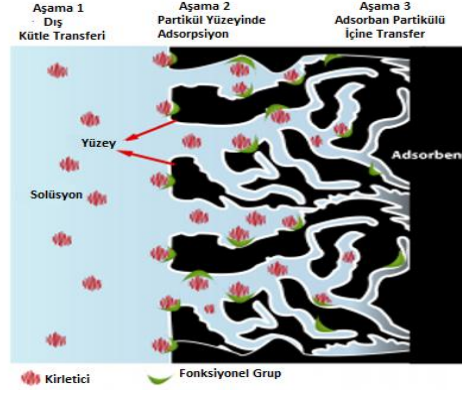
1.5. Adsorpsiyon

Ters osmoz, iyon değişimi ve kimyasal oksidasyon gibi yöntemler atık su arıtımı için yaygın olarak kullanılan teknolojilerdir. Ancak bu yöntemler, ekosisteme toksik karakterli ikincil kirleticiler getirerek, bu yöntemlerin endüstriyel düzeyde atık su arıtımında kullanımlarını sınırlandırmaktadır (Crini G. , 2005; Gaya ve Abdullah, 2008). Bu nedenle, kirleticileri ortadan kaldırmada etkili olan ve aynı zamanda ekonomik olan diğer alternatif tekniklerin araştırılmasına ihtiyaç vardır. Bilim insanları arasında her geçen yıl artan çevre bilinci ve endişe, su ve atık su kirleticilerinin giderilmesi için etkili olan adsorpsiyon tekniğinin geliştirilmesine yol açmıştır. Adsorpsiyon terimi ilk olarak 1881 yılında Kayser tarafından literatüre tanıtılmış ve adsorpsiyon süreci malzemelerin yüzeyinde birikim olarak ifade edilmiştir (Dabrowski, 2011). İlerleyen yıllarda tüm su arıtma yöntemleri arasında adsorpsiyon, atık su arıtımı için etkili, ekonomik ve çevre dostu bir teknik olması ile popülerlik kazanmıştır (Crini, 2006).

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorban yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüzeye tutunma olayıdır. Yüzeyde tutunan maddeye “adsorplanan madde” ve üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya “adsorban” adı verilmektedir (Singh ve Kaushal , 2013). Adsorpsiyon genel olarak üç aşamada meydana gelir (Şekil 1.2):

1. Adsorbanın yüzeyine tutunacak olan molekül ya da iyonların akışkan fazdan katı yüzeye taşınması (kütle transferi),
2. Taşınan iyon ya da moleküllerin adsorban gözeneklerine difüzyonu,

3. Gözeneklerin iç yüzeyinde iyon ya da moleküllerin tutunması.



Şekil 1.2. Adsorpsiyon sürecinin ve mekanizmasının şematik gösterimi (Barakat, 2011).

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan madde/tür arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmıştır. Adsorplanan maddenin adsorban yüzeyine herhangi bir kimyasal bağlanma olmaksızın fiziksel olarak bağlanması şeklinde tanımlanan yüzey olgusu, fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılmıştır. Fiziisorpsiyon olarak da isimlendirilen bu işlemde, moleküllerin yüzeye tutunması Van der Waals kuvvetleri, zayıf H-bağları, hidrofobiklik, dipol-dipol etkileşimi, π - π etkileşimi, polarite ve sterik etkiye bağlı olarak gerçekleşmekte olup, işlem tersinirdir ve işlem şartlarının değiştirilmesi ile adsorbe edilen madde kolaylıkla yüzeyden uzaklaştırılabilir (Ali ve ark., 2012). Öte yandan, kemisorpsiyon olarak adlandırılan adsorpsiyon sürecinde ise adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile (kimyasal bağ ile tutunmasıyla) adsorpsiyon meydana gelmekte olup, oluşan kimyasal bağların dayanıklılığı farklılık göstermekle birlikte, fiziksel adsorpsiyonda oluşan bağlardan daha kuvvetlidir. Dolayısıyla kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir (Yadla ve ark., 2012). İyonik adsorpsiyonda ise elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ard arda görülür.

1.5.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

- ✓ Adsorpsiyon ısı $20-40 \text{ kJmol}^{-1}$ arasında olan etkileşimler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, $>80 \text{ kJmol}^{-1}$ olan etkileşimler sonundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir.
- ✓ Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzey arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim

1.5.3.1. Lineer dağılım katsayısı

Lineer dağılım katsayısı ya da Lineer K_d , adsorpsiyon izotermelerinin en basitidir.

$$m_{i(ads)} = K_d m_{i(soln)} \quad (1.1)$$

Burada; $m_{i(ads)}$ katı yüzeye adsorplanan maddenin konsantrasyonu (mol/kg katı) olup, $m_{i(soln)}$ çözelti fazında kalan maddenin konsantrasyonunu (mol/L) ifade etmektedir. Böylece dağılım katsayısı birimi L/kg olur. Bu birim diğer sistemlerde de kullanılabilir olup, K_d aktivitesiyle yakından ilişkilidir.

$$m_{i(ads)} = K_d a_{i(soln)} \quad (1.2)$$

$a_{i(soln)}$ çözeltide kalan maddenin konsantrasyonundan ziyade onun aktivitesini temsil eder.

Lineer K_d bazı kimyasal taşınımaları içeren hidrolojik modellerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Lineer K_d 'nin doğrusal olması ve ilgilenilen türlerin konsantrasyonundan başka hiçbir değişkeni içermemesi, onu hesaplama açısından basitleştirir. Dağılım katsayısının sayısal değeri, katı adsorbanın yüzey özelliklerinin ve çözelti ortamının kimyasal kompozisyonunun bir fonksiyonudur. Bu değer çalışılan her bir adsorpsiyon sistemi için ayrı ayrı deneysel olarak belirlenebilecek olup, bir sistemden diğerine kolay kolay dönüştürülüp, uyarlanamamaktadır (Stumm, 1992).



Şekil 1.3. Lineer dağılım katsayısı

1.5.3.2. Langmuir Denklemi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel Kimya Ödülü alan Amerikalı bilim insanı Irving Langmuir (1881 - 1957), 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için basit bir izoterm denklemi türetmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir (Anonim, 2018).

Çalışılan herhangi bir sistemde, adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşitlenerek, Langmuir denklemine kolaylıkla geçilebilmektedir.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları sırasıyla;

$$r_a = k_a(1 - \theta)P = s_0(2\pi k_B T)^{-1/2} (1 - \theta)P = A_e \exp(-E_a/RT) \quad (1.3)$$

$$r_d = k_d \theta = [(ln2)/t_{1/2}] = [A_d \exp(-E_d/RT)] \theta = (ln2/\tau_0)[\exp(-E_d/RT)] \theta \quad (1.4)$$

şeklinde yazılır.

Adsorpsiyon hız ifadesinde, k_a adsorpsiyon hız sabitini, $(1 - \theta)$ çıplak yüzey kesrini, s_0 çıplak ve temiz yüzeye çarpan moleküllerin yüzeyde tutunma olasılığını, k_B Boltzman sabitini, P gazın basıncını, A_e Arrhenius sabitini, E_a adsorpsiyon için aktivasyon enerjisini, R evrensel gaz sabitini ve T ise mutlak sıcaklığı göstermektedir (Sarıkaya, 2011).

Desorpsiyon hız ifadesinde ise k_d desorpsiyon hız sabitini, θ örtülü yüzey kesrini, A_d desorpsiyon için Arrhenius sabitini, E_d aktivasyon enerjisini vermektedir. $t_{1/2}$ birinci dereceden bir kimyasal tepkime gibi yürüyen desorpsiyon için yarılanma süresini ve $1/\tau_0$ ise adsorplanan tanecik ile katı yüzeyi arasında kurulmuş olan bağların titreşim frekansı ile hemen hemen aynı olan bir niceliği göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyonlar için $\tau_0 \approx 10^{-14}$ s olarak verilmektedir.

Adsorpsiyonun hızı, gaz veya sıvı fazdaki moleküllerin konsantrasyonları (A) ve kaplanmayan yüzeyin kesri $(1 - \theta)$ ile orantılıdır. Buna göre k_a , T sıcaklığındaki adsorpsiyon hız sabiti olmak üzere adsorpsiyon hızı v_a aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Sarıkaya, 2011).

$$v_a = k_a[A](1 - \theta) \quad (1.5)$$

Desorpsiyon hızı sadece yüzeye tutunan molekül sayısı ile doğru orantılıdır. k_d desorpsiyon için T sıcaklığındaki desorpsiyon hız sabitidir. Buna göre desorpsiyon hızı v_d aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$v_d = k_d \theta \quad (1.6)$$

Denge halinde adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olduğundan;

$$v_a = v_d \quad (1.7)$$

$$k_a[A](1 - \theta) = k_d \theta \quad (1.8)$$

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = \frac{k_a}{k_d} [A] \quad (1.9)$$

eşitlikleri elde edilir. Burada $\frac{k_a}{k_d}$ yerine denge sabiti K yazılıp, eşitlik tekrar düzenlenirse;

$$\theta = \frac{K[A]}{1 + K[A]} \quad (1.10)$$

bağıntısı elde edilir. Bu eşitliğin tersi alındığında,

$$\frac{1}{\theta} = 1 + \frac{1}{K[A]} \quad (1.11)$$

elde edilir (Sarıkaya, 2011).

1.5.3.3. Freundlich izotermi

Langmuir denkleminin türetilmesinde kabul edilen ideal olarak temiz ve homojen yüzeylerin aksine homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyon için Alman fizikokimyacı Helbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından

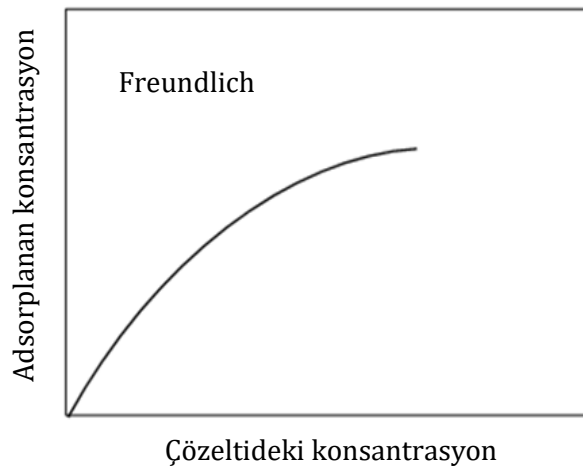
$$n=ac^b \quad (1.12)$$

eşitliği önerilmiştir. Deneysel çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich denkleminin logaritması grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kayma ve eğiminden sırasıyla a ve b sabitleri bulunur. Çözeltilerden adsorpsiyon için türetilen bu denklemde derişim yerine basınç yazılarak, gaz ya da buhar fazından adsorpsiyon için de aynı eşitlik kullanılabilir.

İyonik katılardaki adsorpsiyonlarda gözleendiği gibi fiziksel adsorpsiyon, nicel olarak tamamlanan iyon değişimi gibi bir kimyasal olaydan sonra başlar. Çözeltinin derişimini sıfırlayarak yürüyen ve nicel olarak tamamlanan kimyasal adsorpsiyonda tutunan madde miktarı n_k , çözeltinin derişimine paralel olarak artan fiziksel adsorpsiyonda ise tutunan madde miktarı $n = n_k + A$ olacaktır. Bu durumda Freundlich denklemini

$$\ln(n - n_k) = \ln a + b \ln c \quad (1.13)$$

şeklinde yazılabilir (Sarıkaya, 2011).



Şekil 1.4 Freundlich izoterm örneği (Stumm, 1992)

1.5.3.4. Sips denklemi

Sips izotermi, Langmuir ve Freundlich izotermilerinin kombinasyonudur ve denge veya termodinamik yaklaşım kullanılarak türetilmiştir.

$$q_e = \frac{q_{m,s} \cdot (a_s \cdot C_e)^{n_s}}{1 + (a_t \cdot C_e)^{n_2}} \quad (1.14)$$

Burada a_s , a_t ve n izoterm sabitleridir. Sips izoterm sabitleri, sıcaklık artışı ve partikül boyutu küçülmesiyle artar.

1.5.3.5. Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen bu denklem,

$$\frac{P/P^0}{n(1 - \frac{P}{P^0})} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c - 1}{n_m c} \frac{P}{P^0} \quad (1.15)$$

şeklinde yazılabilir. Bağıl denge basıncı P/P^0 yerine bağıl denge derişimi c/c^0 alınarak çözümlenerek adsorpsiyon için de kullanılabilir. Deney verileri bu denkleme göre grafiğe geçirildiğinde $0,05 < P/P^0 < 0,35$ aralığında bir doğru elde edilmektedir. Bu doğrunun eğim ve kayması sırasıyla $(c - 1)/n_m c$ ve $1/n_m c$ niceliklerine eşitlenerek bulunan iki denklemin ortak çözümünden n_m tek tabaka kapasitesi ile c sabiti bulunur. Tek tabaka kapasitesi (1.15) eşitliğinde yerine konularak özgül yüzey alanına geçilir. Adsorplama gücünün bir ölçüsü olan c sabiti;

$$c = \exp \left[\frac{q_1 - q_L}{RT} \right] \quad (1.16)$$

olarak verilmektedir. Buradaki q_1 birinci tabakanın adsorpsiyon ısını, q_L adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısını, $q_1 - q_L = q$ net adsorpsiyon ısını göstermektedir. Yoğunlaşma ısı belli olduğundan c sabitinden son bağıntı yardımıyla birinci tabakanın q_1 adsorpsiyon ısı bulunur. Yüzeyin adsorplama gücü yüksek olduğunda q_1 çok büyük olacak ve q_L sabit olduğuna göre son bağıntı uyarınca c sabiti de çok yüksek olacaktır. Bu durumda BET denkleminde göre çizilen doğru merkezden geçer ve bu doğrultunun eğimi $1/n_m$ olur.

1.5.3.6. Temkin denklemi

Temkin izotermi, adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün Freundlich denkleminde olduğu gibi üstel olmayıp, doğrusal olduğu varsayımı yapılarak türetilmiş olup, şu şekilde ifade edilmektedir.

$$B = \frac{RT}{b} \quad (1.17)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_t C_e \quad (1.18)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_t + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (1.19)$$

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (1.20)$$

Burada; B_T Temkin izoterm sabiti ve K_T ise denge sabitidir (L/g).

1.5.3.7. Polonyi denklemi

Polonyi, adsorplanan fazın sıvı özelliğinde olduğunu ve bu sıvının buhar basıncının aynı sıcaklıktaki yığın sıvının buhar basıncına eşit olduğunu ileri sürmüştür. Basıncı P denge basıncına eşit olan buhar fazından basıncı P^0 olan adsorplanmış faza bir mol maddenin tersinir olarak aktarımı sırasındaki serbest entalpi değişimine eşit olan maksimum iş Polonyi tarafından adsorpsiyon potansiyeli olarak tanımlanmış ve

$$\epsilon \equiv w \equiv \Delta G = RT \ln \left(\frac{P^0}{P} \right) \quad (1.21)$$

şeklinde gösterilmiştir. Buhar yerine gazların adsorpsiyonu söz konusu olduğunda P^0 yerine $P_K \tau^2$, yani kritik basınç ile indirgenmiş sıcaklığın karesinin çarpımı alınmaktadır. Basınçlar yerine derişimler alınarak aynı eşitlik çözümlerden adsorpsiyon için de kullanılabilir. Adsorplanan ve adsorplayıcı değişmedikçe Polonyi potansiyeli sıcaklıkla değişmemektedir.

Adsorplanan madde miktarı $n/\text{mol g}^{-1}$ olarak alındığında sıvı olduğu varsayılan adsorplanmış fazın hacmi (Sarıkaya, 2011)

$$v/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} = nV_s \quad (1.22)$$

eşitliğinden bulunur. Bu hacim de sıcaklıkla değişmemektedir. Adsorpsiyon izotermi kullanılarak son iki bağıntıdan bulunan niceliklere göre çizilen $\epsilon-v$ grafiğine Polonyi karakteristik eğrisi denir. Adsorplayıcı ve adsorplanan değişmedikçe ϵ ve v sıcaklıkla değişmeyeceğinden karakteristik eğri de sıcaklıkla değişmez.

1.5.4. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon prosesine ait kinetik çalışmalar, adsorpsiyonun hızını etkileyen ve dolayısıyla makul bir süre içinde dengeye ulaşmaya yardımcı olan deneysel koşulların dikkatli bir şekilde izlenmesini içerir. Bu tür çalışmalar, olası adsorpsiyon mekanizması ve nihai adsorbat-adsorban etkileşimi hakkında bilgi verir ve etkileşimleri tanımlamak için uygun matematiksel modellerin geliştirilmesine yardımcı olur.

Adsorpsiyon kinetiği, adsorbatın adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu esnasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını belirtmek için kullanılmaktadır. Bu kapsamda literatürde ileri sürülen çeşitli kinetik modeller vardır. Bu modellerden en yaygın kullanılanları; yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi difüzyon modelidir.

1.5.4.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model

Yalancı birinci dereceden kinetik model denklemi, Lagergren tarafından ortaya konulmuş olup, şu şekilde verilir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_f(q_e - q_t) \quad (1.23)$$

burada q_t (mg/g) t zamanında birim adsorban miktarı başına adsorbe edilen madde miktarıdır, q_e (mg/g) dengede adsorpsiyon kapasitesidir, k_f (dk⁻¹) sözde birinci dereceden hız sabitidir ve t temas süresidir (dk). t=0' da $q_t=0$ başlangıç koşulu ile denklem 1.23' ün integrasyonu ile aşağıdaki denklem elde edilir (Kaur ve ark., 2012).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_f}{2,303}t \quad (1.24)$$

$\log(q_e - q_t)$ 'nin t'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden k_f hız sabiti, grafiğin kayma noktasından ise q_e değeri hesaplanır.

1.5.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model şu şekilde ifade edilebilir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_s(q_e - q_t)^2 \quad (1.25)$$

Burada, k_s sözde ikinci dereceden hız sabitidir (g mg⁻¹ dk⁻¹).

Denklem 1.25 'in integrali alınarak, aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_s q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.26)$$

Dengede adsorpsiyon kapasitesi q_e çizilen grafiğin eğiminden elde edilirken, k_s doğrusal grafiğin kesişim noktasından bulunur.

1.5.4.3. Partikül içi difüzyon modeli

Çoğu adsorpsiyon işleminde ortak olan ve deneysel olarak bulunan bir fonksiyonel ilişki, adsorpsiyonun neredeyse $t_{1/2}$ ile orantılı olarak değiştiğini göstermektedir. Temas süresi yerine Eşitlik 1.27'ye göre Weber-Morris grafiği yani q_t 'ye karşı $t_{1/2}$ grafiği çizildiğinde,

$$q_t = k_{id} t_{1/2} + C \quad (1.27)$$

grafiğin kesişim değeri (C), sınır tabakasının kalınlığı hakkında bir fikir verir, yani kesişim ne kadar büyükse, sınır tabakası etkisi o kadar büyüktür. Burada k_{id} parçacık içi difüzyon hız sabitidir (Kaur ve ark., 2012).

1.6. Biyokütle

Biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan organik madde kaynaklarıdır. Ana bileşenleri, karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji kaynağı, bu kaynaklardan elde edilen enerji ise, biyokütle enerjisi olarak tanımlanır. Diğer bir ifadeyle, yüzyıllık dönemden daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan atıkları, besin endüstrisi ve orman ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik maddeler olarak tanımlanabilir (Anonim, 2011).

Biyokütlenin ana bileşeni yüksek mol kütlesine sahip karbonhidrat polimerleri ve oligomerler (%65–75) ile lignindir (%18–35). Ayrıca yapısında düşük mol kütlesine sahip çoğunlukla organik ekstraktifler ve inorganik maddeler de (%4–10) bulunmaktadır. Diğer bir ifadeyle biyokütleyi esas oluşturan bileşenler; selüloz, hemiselüloz, lignin, organik ekstraktifler ve inorganik maddelerdir. Selüloz, hemiselüloz ve ligninin biyokütle içerisindeki ağırlık yüzdeleri biyokütlenin türüne göre farklılıklar göstermektedir.

Biyokütle kaynaklarını dört başlık altında incelemek mümkündür. Bunlar;

- Odunsu ve otsu bitkilerden oluşan odun endüstrisi artıkları ile ormansal artıklar,
- Tarım alanlarında üretilen yağlı tohum bitkileri, şekerli bitkiler (yüksek nem içerikli bitkiler) ve nişastalı bitkiler ile hayvansal atıklar,

- Deniz ve göllerde bulunan ve yüksek nem içeriğine ve büyüme hızına sahip olan deniz otları, yosunlar, saz bitkileri ve bazı mikroorganizmalar,
- Gıda ve endüstriyel amaçlar için kullanılan endüstriyel kaynaklı ham madde atıkları ve kentsel atıklardır.

Özellikle tarımsal kalıntılar ve orman atıkları gibi odunsu biyokütleler, diğer hammaddelere kıyasla kolayca elde edilebilir olduğundan yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.6.1. Biyokütle olarak çam kozalağı

Kozalak çamın dişi çiçeğidir. Üstü, kiremit gibi üst üste sıralanmış, sert pullarla kaplıdır. Her pul, bir meyve yaprağıdır. Meyve yaprağının iki yanı açıktır. Bundan dolayı da çamlara ya da benzeri bitkilere açık tohumlular denir (Anonim, 2021). Kozalak, genellikle koni şeklindedir. Dişi üreme hücrelerini taşıyan koni daha büyüktür ve genellikle çam kozalağı olarak tanınır. Resim 1.2' de çam kozalağının ilk hali gösterilmiştir (Anonim, 2020). Çam kozalağının neredeyse tüm türlerinde olgunluğa erişmesi 2 yılı alır.

Çam kozalağı ormanlarda büyük miktarlarda atık olarak bulunmaktadır. Bileşimi esas olarak lignin, selüloz, hemiselüloz, reçine ve tanenden oluşan çam kozalağı ucuz ve bol bulunabilen bir orman ürünüdür.



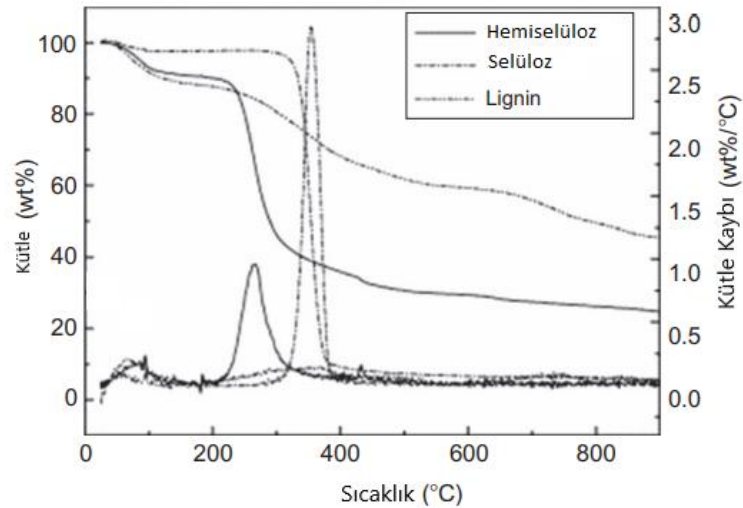
Resim 1.2. Çam kozalağının ilk hali (Anonim, 2020)

1.6.2. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümü

Termokimyasal dönüşüm yoluyla biyokütlenin katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi için çok sayıda teknoloji uygulanmaktadır. Bu yöntemler, piroliz (hızlı, yavaş, flaş, plazma), karbonizasyon (flaş, hidrotermal), gazlaştırma ve torrefaksiyon (ılımlı piroliz) şeklinde sınıflandırılabilir. Bu termokimyasal dönüşüm proseslerinden biri olan pirolizin tarihçesi oldukça eskiye dayanmaktadır. Petrol, kömür, doğalgaz, odun kömürü gibi enerji kaynaklarının oluşumu aslında bir tür pirolizdir. Piroliz işlemi sırasında pirolize maruz kalan

biyokütlenin kimyasal bağları oksijensiz ortamda ve yüksek sıcaklıkta termal olarak bozunur. Büyük hidrokarbon molekülleri daha basit moleküllere parçalanır. Genel olarak sıcaklık 500°C olup, basınç da atmosfer basıncıdır. Piroliz ile katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilir. Ürünlerin cinsi ve miktarı, biyokütlenin çeşidi, ısıtma hızı ve son sıcaklık gibi faktörlere bağlıdır. Elde edilen katı ürün biyokömür olarak adlandırılır ve bu ürünün kullanım alanı, performansı ve ekonomik değeri, termokimyasal dönüşüm koşulları yani ısıtma hızı, sıcaklık ve reaktör konfigürasyonları ile yakından ilgilidir. Oksijenin kısıtlı olduğu bu ortamda gerçekleşen termokimyasal süreçte yan ürün olarak sentez gazı (esas olarak hidrojen ve karbon monoksit) ve biyoyağ (katranlı yoğunlaşmayan uçucu maddeler) da açığa çıkmaktadır.

Biyokütle, büyük ölçüde selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşur. Dolayısıyla termokimyasal dönüşüm sürecinde sıcaklık arttıkça bu bileşenler çeşitli dönüşümlere uğrayarak bozunurlar. Biyokütle sıcaklığı yaklaşık 100 °C'ye yükseltildiğinde, ilk olarak yapıdaki serbest suyun buharlaşması nedeniyle biyokütlenin kütlesi azalır. Sıcaklık yaklaşık 160 °C'ye yükseldiğinde ise, yapıdaki bağlı su biyokütleden çıkarılır. Bu aşamadaki piroliz buharları ihmal edilebilir bir seviyededir. 180 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise kompleks yapıdaki selüloz, hemiselüloz ve lignin polimerleri bozunmaya başlar (Şekil 1.6) (Tumurulu ve ark., 2010). Bozunma işlemi yaklaşık 400-500 °C'ye kadar devam eder. Bu sıcaklıkta yüksek sabit karbon içeriğine ve düşük uçucu madde içeriğine sahip katı bir ürün elde edilir. 180 ila 270 °C arasında, reaksiyonlar endotermiktir, ancak 280 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ekzotermik hale geldiği görülmektedir.



Şekil 1.5. Selüloz, hemiselüloz ve lignin için TGA eğrisi (Yang ve ark., 2007)

Sıcaklık 600 °C'nin üzerine çıktıkça, gaz fazında bulunan yoğunlaşabilir bileşenler polimerizasyon reaksiyonlarına girerek biyoyağ veriminde bir düşüşe neden olur. Biyoyağ verimini en üst düzeye çıkarmayı amaçlayan hızlı piroliz, biyokütlenin 500 °C'ye yakın sıcaklıklara hızlı bir şekilde ısıtılması ve daha fazla polimerizasyonu önlemek için

yoğunlaşabilir buharların hızlı bir şekilde uzaklaştırılması (birkaç saniyelik buhar kalma süresi) ile gerçekleştirilir. Biyokütlenin hızlı bozunmasına ve ısının partikül içine hızlı bir şekilde nüfuz etmesine izin vermek için tipik olarak küçük partiküllere (<5 mm) ihtiyaç vardır. Maksimum katı ürün verimini amaçlayan yavaş piroliz ise, daha düşük ısıtma hızları veya daha uzun süre buharda kalmayı gerektirir. Piroliz sıcaklığı ve reaksiyon süresi, katı ürün verimi ve kalitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Araştırmalar, biyokömür içindeki sabit karbonun reaksiyon şiddetinden nispeten bağımsız olduğunu göstermektedir (Ok ve ark., 2019).

1.7. Piroliz

Biyokütlenin pirolizi, biyokömür üretmek için kullanılan başlıca tekniktir. Piroliz, biyokütleyi kontrollü bir ortamda yani sınırlı miktarda O₂ veya N₂ gibi inert bir gaz atmosferi altında yüksek sıcaklıklarda ısıtarak, termal olarak ayrıştıran bir süreçtir. Piroliz sırasında, biyokütledeki organik bileşenler termal olarak ayrışarak bir buhar fazı salınırken, geriye artık katı faz yani biyokömür kalır. Polar ve yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerden oluşan buhar fazı, sıvı faz yani biyoyağ üretmek için soğutulurken, düşük molekül ağırlıklı bileşikler yani H₂, CH₄, C₂H₂, CO ve CO₂ gaz fazı olarak kalır.

Piroliz işlemi, işletim parametrelerine (ısıtma hızı, kalma süresi ve sıcaklık) bağlı olarak, hızlı ve yavaş piroliz olarak sınıflandırılabilir. Kısa buhar kalma süresi (0,5 ila 10 saniye) için 300 °C/dk' dan yüksek ısıtma hızlarında 400–600 °C' de hızlı piroliz meydana gelir. Hızlı piroliz ile esas olarak biyoyağ üretilir, ancak ağırlıkça %15–30 verimle biyokömür üretmek de mümkündür. Biyokömür üretmek için çoğunlukla yavaş piroliz tercih edilir çünkü en yüksek katı ürün verimi yavaş pirolizle sağlanmaktadır (ağırlıkça %35-50) (Mohan ve ark., 2006). Bu işlem, 5–10 °C/dk ısıtma hızları ile 300 °C ila 800 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Yavaş pirolizde buharda kalma süresi bir kaç dakika ile bir kaç saat arasında değişir (Onay ve Kockar, 2003). Piroliz sırasında fiziksel değişiklikler ve kimyasal reaksiyonlar aynı anda meydana gelir ve bu işlemler büyük ölçüde reaktör koşullarına, işlem parametrelerine ve besleme stoğunun yapısına bağlıdır. Biyokömür verimi ve özellikleri bu tür değişkenlerle oldukça ilişkilidir. Örneğin, düşük bir piroliz sıcaklığı ve yavaş bir ısıtma hızı, yüksek katı ürün verimine yol açar (Karaosmanoğlu ve ark., 1999; Onay, 2007). Buna karşılık, yüksek piroliz sıcaklığı, yüksek ısıtma hızı ve uzun kalma süresi, elde edilen biyokömürün karbon yüzdesi başta olmak üzere yüzey alanı ve yüksek ısıl değeri (YID) üzerinde farklı etkilere sahiptir (Ronsse ve ark., 2013). Biyokömürdeki sabit karbon içeriği genellikle piroliz sıcaklığındaki artışla artar. Pirolizin erken aşamasında yani düşük sıcaklıklarda, CO, CO₂, C_xH_y, C_xH_yO_z, H₂O, HCN ve NH₃ gibi uçucu maddeler, biyokütle besleme stoğundan rastgele salınır. Uçucu maddenin rastgele salınması, biyokömürün verimini düşürür (Bedican ve ark., 2007). Piroliz sıcaklığındaki bir başka artış, karbon bakımından zengin bileşiklerin (C_xH_yO_z) açığa çıkmasını azaltırken, diğer uçucu bileşikler (CO, CO₂, HCN vb.) sürekli olarak salınır ve kalan biyokömürde sabit karbon içeriğinin artmasına neden olur. Biyokömür verimi ve sabit

karbon içeriğinin yanı sıra, biyokömürün doku özellikleri örneğin yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı piroliz sıcaklığından etkilenir. Örneğin, piroliz sıcaklığının artırılması, biyokütle yüzeyinden daha fazla uçucu maddenin salınmasıyla sonuçlanır, bu da daha büyük yüzey alanına ve daha fazla gözeneğe sahip bir biyokömür üretir. Piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızına ek olarak, yüksek basınçlarda yüksek nem içeriği örneğin%40-60 biyokömür verimini artırmaktadır (Manyâ, 2012). Biyokütlenin doğal kimyasal bileşimi yani selüloz, hemiselüloz, lignin ve inorganiklerin bileşimi biyokömür üretimi için bir başka önemli parametredir. Ladin ağacı ve çam ağacı gibi yüksek lignin içeriğine sahip biyokütleler, yüksek verimle ve yüksek sabit karbon içeriği ile biyokömür üretmesinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır (Antal ve Grúnli, 2003) Biyokütle içerisinde bulunan toprak alkali metaller gibi inorganik türler, biyokütlenin ayrışması ve kömür oluşumu üzerinde katalitik etkilere sahiptir. Mevcut literatür, hidrojen atmosferinde gerçekleştirilen farklı biyokütle örneklerinin (örneğin otsu biyokütle, odunsu biyokütle, kümes hayvanı altlığı, mikroalg) pirolizi için sıcaklıktaki artışın biyokömür verimini düşürdüğünü, ancak PAH içeriğini artırdığını göstermektedir. Örnekler arasında, otsu biyokütleden türetilmiş biyokömürün düşük karbon içeriğine ve yüksek PAH/toplam organik karbon oranlarına sahip olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, odunsu biyokütleden türetilmiş biyokömürün, düşük PAH/toplam organik karbon oranı, karbon içeriğinin artmasına sebep olmuştur.

1.7.1. Hızlı piroliz

Bu işlem genellikle biyoyağ üretmek için 100 °C/s hızlı ısıtma oranı ile 450-550 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Biyoyağ verimi ağırlıkça %60-70 arasındadır (Venderbosh ve Prins., 2010). Koyu kahverengi ya da siyah renkli elde edilen biyoyağın yoğunluğu yaklaşık 1200 kg/m³'dür. Viskozite aralığı 25-100 cP olup, formik asit, asetik asit gibi organik asitlerin varlığı nedeniyle genellikle asidik karakterdedir (2-4 pH aralığında) (Venderbosh ve Prins., 2010).

Katıdan ziyade sıvı bir ürünün elde edildiği hızlı piroliz işlemiyle biyoyağ üretmenin dışında sağlanan faydalar şunlardır; (Venderbosh ve Prins., 2010):

- ✓ Sıvı yakıt üretimi sırasında minerallerin ayrılabilmesi,
- ✓ Biyolojik karalılığın artması,
- ✓ Kazanlar, makineler, türbinler, enerji istasyonları ve gazlaştırıcılar için yenilenebilir yakıt kaynağı elde edilmesi,
- ✓ Ulaşım yakıtlarına, katkı maddelerine veya özel kimyasallara ikincil dönüşüm sağlanabilmesi.

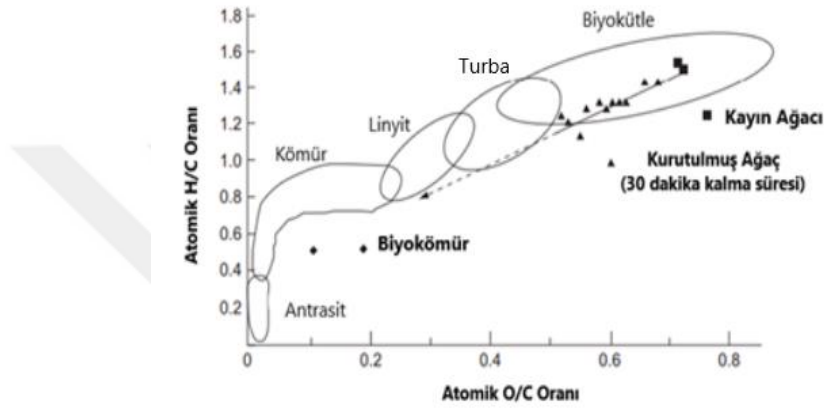
1.7.2. Yavaş piroliz

Biyokömür üretimini destekleyen bu proses, daha düşük bir ısıtma hızı (80 °C/dk) ile karakterize edilir. Sıcaklık aralığı 350-750 °C' dir. Geleneksel yavaş piroliz işlemleriyle

karşılaştırıldığında, düşük sıcaklıklarda (250-350 °C) yalnızca kısmi termokimyasal dönüşüm ve buharlaşma gerçekleşir.

Katı enerji taşıyıcıları olarak işlenmiş biyokütlenin ve biyokömürün faydaları, işlenmemiş biyokütle beslemesine kıyasla artan enerji yoğunluğu, hidrofobiklik, öğütme yeteneği ve azaltılmış biyolojik bozunmayı içerir.

Yavaş piroliz yoluyla elde edilen katı ürünün bileşimi, oksijen ve hidrojene kıyasla karbonca zengin hale gelerek, kömürün bileşimine yaklaşır. Bu yaklaşım Şekil 1.5' de Van Krevelen diyagramıyla gösterilmektedir



Şekil 1.6. Van Krevelen diyagramı (Prins, 2005; Van der Stelt ve ark., 2011)

Yavaş piroliz ile elde edilen biyokömür, endüstriyel bir adsorban olarak kullanılan aktif karbon elde etmek için daha fazla işlenebilir. Ayrıca elde edilen biyokömürün bir diğer kullanım alanı ise; toprak ıslah edici olarak doğrudan tarım arazileridir (Lehmann ve ark., 2006).

1.8. Biyokömür

Modern biyokömür endüstrisi kısmen yeni olsa da biyokömürün doğada oluşumu yüzyıllar boyunca kendiliğinden devam etmektedir. Bitkisel atıklar toprak altında kaldığında kendiliğinden oluşan ot yangınları ile çok uzun sürelerde karbonize olur ve biyokömür oluşur. Biyokömür saf karbon değildir, hidrojen ve oksijen gibi yan fonksiyonel grupları içeren organik kaynaşmış moleküllerin karışımıdır.

1.8.1. Biyokömür hammaddeleri

Üretim açısından bakıldığında, biyokömürün hammaddesini ve kullanılan üretim yöntemini, seçilen besleme stoğunun türüne (özellikle nemlilik derecesine) göre sınıflandırmak önemlidir. Biyokütlenin ilk nem içeriği, hammaddenin kuru veya ıslak olarak sınıflandırılabilmesini sağlar. Bazı odun türleri ve tarımsal kalıntılar gibi kuru biyoküteller, hasattan sonra düşük nem içeriğine (%30'dan az) sahiptirler (Knežević., 2009) Öte yandan, yüksek nem içeriğine (%30'dan fazla) sahip ıslak biyokütle tipik olarak kanalizasyon çamuru,

algler, sebze atıkları, hayvan atıkları vb. gibi taze hasat edilmiş biyokütleyi ifade eder (Knežević, 2009). Islak hammaddeler işlemde önce mutlaka kurutulmalıdır, ancak biyokütle kurutma işlemi yüksek enerji gerektirir ve bu nedenle işlemin ekonomik verimliliğini azaltır (Mani ve ark., 2006; Sokhansanj ve Fenton, 2006). Dolayısıyla kuru biyokütlelerden biyokömür üretmek daha avantajlıdır.

Biyokütle, amaca yönelik olarak yetiştirilen biyokütle (enerji bitkileri) ve atık biyokütle olarak da kategorize edilebilir (Lehmann ve ark., 2006). Atık biyokütle, gıda atıkları, kanalizasyon çamuru, tarımsal atıklar, orman atıkları ve hayvan gübresini içerir (Brick ve Lyutse., 2010).

1.8.2. Biyokömür üretim süreci

Biyokömür, termo-kimyasal işlemlerle yani piroliz, gazlaştırma ve hidrotermal karbonizasyon gibi işlemlerle biyokütlenin termokimyasal dönüşümü yoluyla üretilir. Biyokömür üretimi için uygun tekniği ve doğru çalışma koşullarını (örneğin, sıcaklık, kalma süresi, ısıtma hızı, reaksiyon ortamı) seçmek çok önemlidir (Tablo 1.3). Termokimyasal işlemler arasında flaş piroliz ve gazlaştırma, biyokömür üretmeye uygun değildir. (Rousset ve ark., 2012; Bach ve Tran, 2015). Özellikle gazlaştırma, pirolizden daha yüksek sıcaklıklarda (600–1200 °C), 10–20 saniye kalma süresi ile biyokütlenin kısmi yanma sürecidir (Mckendry, 2002; Brewer ve ark., 2009). Gazlaştırma işleminin birincil amacı, karbonlu hammaddelerin, örneğin sentez gazı gibi bir gaz karışımına (H₂, CO ve CO₂) dönüştürülmesidir. Bu nedenle, teknik olarak ideal bir gazlaştırma işlemi biyokömür üretmemelidir.

Tablo 1.3. Piroliz, gazlaştırma ve hidrotermal karbonizasyon işlemlerinde işletme koşulları ve biyokömür verimi (IBI, 2013)

Proses		İşlem sıcaklığı (°C)	Isıtma hızı (°C/dk)	Kalma süresi	Biyokömür verimi (ağırlıkça %)
Piroliz	Yavaş	300–800	5–7	>1 saat	35–50
	Hızlı	400–600	300–800	0,5–10 s	15–35
	Flaş	400–1000	~1000	<2 s	10–20
Gazlaştırma		600–1200	50–100 (°Cs ⁻¹)	10–20 s	<10
Hidrotermal Karbonizasyon		180–260	5–10	5 dk –12 saat	45–70

1.8.3. Biyokömürün yüzey alanı ve gözenekliliği

Yüzey alanı ve gözeneklilik, genellikle biyokömürlerin adsorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli fiziksel özelliklerdir. Biyokütlenin pirolizi sırasında selüloz, hemiselüloz ve lignin termal olarak parçalanır ve dehidrasyon sürecinde su kaybı nedeniyle biyokömür içinde

mikro gözenekler oluşur. Bu işlemle oluşturulan gözenekler büyük ölçüde değişkendir ve çap olarak nanometre ile mikrometre arasında değişebilir. Gözenek boyutu, kirletici adsorpsiyonu için önemlidir, çünkü küçük gözenek boyutlu yüklü biyokömür, büyük adsorbat moleküllerini yakalayamaz. Araştırmalar, yüksek sıcaklıkta pirolizin daha büyük gözenek boyutu ve nihayetinde daha büyük yüzey alanı oluşturduğunu göstermektedir. Literatürde çalışılan bir biyokütle türünde 500 ° C'den 900 °C'ye kademeli bir sıcaklık artışı için biyokömür gözenekliliğinin 0,056'dan 0,099 cm³g⁻¹'e yükseldiği ve yüzey alanında da 25,4'ten 67,6 m²g⁻¹'e bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Piroliz koşullarının yanı sıra, hammaddenin bileşimi de biyokömürün gözenekliliğine etki eden önemli bir parametredir. Örneğin, hindistan cevizi kabuğu ve bambu gibi lignin açısından zengin biyokütlenin pirolizi, makro gözenekli biyokömür üretir.

1.8.4. Biyokömürün pH' ı ve yüzey yükü

Biyokömürün pH' ı, piroliz sıcaklığına ve hammadde türüne bağlı olarak değişkenlik gösterir. Çoğu biyokömür, hammadde bileşimi nedeniyle bazı istisnalar dışında alkalidir. Biyokömür pH'ı piroliz sıcaklığı arttıkça artar. Yüksek piroliz sıcaklığı biyokömürde daha fazla kül içeriği verir ve -COOH gibi asidik fonksiyonel grupları ayrıştırır, bu da daha yüksek pH'a katkıda bulunur.

Yüzey yükü, inorganiklerin adsorpsiyonu için en önemli özelliktir. Biyokömür, inorganik iyonların ıslahı için sulu bir ortamda uygulandığında, yüzey yükü, çözeltinin pH'ından güçlü bir şekilde etkilenir. Sıfır yük noktası (pH_{PZC}), net yüzey yükünün sıfır olduğu çözelti pH'ı olarak tanımlanır. Bir çözeltinin pH'ı sıfır yük noktasından yüksek olduğunda, biyokömür yüzeyi negatif yüklü hale gelir ve metal iyonları adsorbe edilirken sıfır yük noktasından daha düşük pH'ta biyokömür pozitif olarak yüklenir ve oksianyonları bağlar. Artan piroliz sıcaklığı ile -COO, -OH vb. fonksiyonel grupları içeren çeşitli negatif yükler ortadan kalktığından, daha az negatif yüklü biyokömür oluşumu gözlemlenir.

1.8.5. Biyokömürdeki fonksiyonel gruplar, aromatiklik ve polarite

Biyokütlenin değişken sıcaklıklarda pirolizi, biyokömüre değişen O/C, H/C ve N/C oranlarını katarak farklı oranlarda C, H ve O elementlerinin miktarını azaltır. Bu oranlar, belirli bir biyokömürün aromatiklik ve polarite derecesine doğrudan karşılık gelir. Bu özellikler, π - π elektron verici etkileşimi, elektrofilik etkileşimi, hidrojen bağı ve hidrofobik etkileşimi teşvik ettiği için organik kirleticilerin giderilmesi için çok önemlidir. Örneğin, daha yüksek piroliz sıcaklığında sentezlenen biyokömürler, daha düşük piroliz sıcaklığında üretilenlerden daha düşük bir H/C ve O/C oranı sunar ve azalmış polaritenin eşlik ettiği artan aromatiklik gösterir.

1.8.6. Biyokömürdeki mineral bileşenler

Biyokömürdeki Ca, Mg, K ve P gibi mineral içerikleri sulu çözültiden metal iyonu giderimi için çok önemlidir. Bu minerallerin varlığı, katyonik değişimi ve hedeflenen kirleticilerin uzaklaştırılmasını teşvik eder. Diğer tüm fizikokimyasal özellikler gibi, biyokömürün mineral içeriği de besleme stoğu türü ve piroliz sıcaklığı tarafından kontrol edilir. Örneğin, kümes hayvanı ve küçükbaş hayvan gübresinden elde edilen biyokömürde K içeriği yüksekken, meşe odunundan elde edilen biyokömürde K içeriği düşüktür. Yani, piroliz sıcaklığı ve biyokütle türü, biyokömürün tüm fiziko-kimyasal özelliklerini yönetir. Yüksek piroliz sıcaklıkları, nispeten yüksek yüzey alanı, mikro gözeneklilik ve hidrofobikliğe sahip biyokömür ile sonuçlanır ve organik kirleticilerin gideriminde daha etkilidir (Rajapaksha ve ark., 2014; Kong ve ark., 2011b). Buna karşılık, düşük piroliz sıcaklığında üretilen biyokömür, yüksek oranda çözülmüş organik karbon içeriği, nispeten düşük gözeneklilik, düşük C/N oranı ve yüksek O-taşıyan fonksiyonel gruplardan oluşur. Öte yandan, piroliz sıcaklığının biyokömürün yüzey alanını önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Örneğin, odunsu biyokütle ve mahsul artıklarından elde edilen biyokömür, her ikisi de aynı piroliz sıcaklığında üretilen belediye katı atıklarından veya hayvan gübresinden elde edilenlerden daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Bu nedenle, bu iki parametre (biyokütle tipi ve piroliz sıcaklığı) biyokömürün özelliklerini etkileyen ve biyokömürü, adsorpsiyon sürecini içeren çeşitli uygulamalar için daha uygun hale getiren iyi bir kontrol parametresidir.

1.8.7. Biyokömürün aktivasyonu

Biyokömürün karbonizasyon işleminden sonra aktive edilmesi genel olarak biyokömür veya gözenekli karbonun gözenekliliğini daha da arttırmak için yapılan bir işlemdir, ancak bu işlem biyokömürün yüzey kimyasını da değiştirebilir. Aktivasyon işlemi genellikle biyokömür üretiminden sonra yapılır (piroliz gibi). Biyokömürü başarılı bir şekilde aktive etmek için birçok farklı aktivasyon yöntemi kullanılmakta olup, bu yöntemler en genel haliyle fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olmak üzere sınıflandırılabilirler. Her iki durumda da, malzeme bir aktifleştirici madde ortamında termal olarak muamele edilmektedir. Aktifleştirici maddenin tipi, yöntemin fiziksel mi kimyasal mı olduğunu belirlememize yardımcı olur. Kimyasal aktivasyon ile biyokömürü dehidrasyon ve oksidasyon reaksiyonları yoluyla aktive etmek için genellikle katı veya sıvı formda farklı kimyasal ajanlar kullanılır. Kimyasal aktivasyon, aktive edilmiş biyokömürü üretmek için doğrudan biyokütleyle veya pirolizden sonra biyokömüre uygulanabilir. Kimyasal aktivasyon, fiziksel aktivasyondan daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir ve daha pahalıdır, ancak daha yüksek yüzey alanı değerlerine sahip biyokömür ürünleri verir ve daha yüksek aktivasyon verimliliği elde edilir. Aktivasyon için kullanılan birçok kimyasal aktive edici ajan vardır. Bunlar arasında alkali özellikte olan KOH, NaOH, NH₃, K₂CO₃ ve ZnCl₂ ve asidik özellikte yer alan HNO₃, H₃PO₄ ve H₂SO₄ öne çıkmaktadır. Bunlar arasında, KOH özellikle mikro gözenekler oluşturmada ve spesifik yüzey alanını arttırmada oldukça etkilidir.

1.8.8. Biyokömürün adsorban olarak kullanımı

Geçtiğimiz yüzyılda sanayi, tarım ve günlük yaşam dahil olmak üzere her alanda insan faaliyetlerinin artması nedeniyle su kirliliği, günümüzün en büyük küresel sorunlarından biri haline gelmiştir (Ali ve Gupta., 2006). Sulardaki inorganik ve organik kirleticiler, insan sağlığına zarar vermekte, çevreyi kirletmekte ve su canlılarının yaşam koşullarını olumsuz etkilemektedir. Daha çok insan faaliyetleri ile ortaya çıkan bu kirlilikler biyokömür kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile giderilebilmektedir. Adsorpsiyon, düşük maliyeti ve çevre dostu yapısı nedeniyle sudan kirleticileri uzaklaştırmak için tercih edilen bir yaklaşımdır. Aktif karbon (AK) şu anda en yaygın kullanılan adsorbenttir, ancak yüksek maliyeti nedeniyle kullanımı sınırlıdır (Ma ve ark., 2012). Dolayısıyla aktif karbon öncü maddesi olarak biyokömür, aktif karbonun kullanıldığı alanlarda kullanılarak hem yerel kaynakların değerlendirilmesi hem de aktif karbona nazaran daha düşük maliyetlerde üretilmesi bakımından avantajlar sunmaktadır.

Oksijenin sınırlı olduğu bir ortamda biyokütlenin karbonizasyonu yoluyla sentezlenen, sabit karbon (C) bakımından zengin bir yan ürün olan biyokömür, son yıllarda araştırmacılar tarafından daha fazla ilgi görmektedir ve yüksek soğurma kabiliyeti nedeniyle çevresel uygulamalar için çok işlevli ve düşük maliyetli bir malzeme olarak kabul edilmektedir (Lehmann ve Joseph, 2015). Biyokömürün kirletici maddelerin uzaklaştırılmasındaki etkinliği, yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı, iyon değişim kapasitesi, yüzey yük yoğunluğu, yapısındaki fonksiyonel gruplar ve mineral içerikleri gibi özelliklerine bağlıdır.

400 ° C veya daha düşük sıcaklıkta üretilen biyokömürler, aromatik π sistemlerine sahip olup, elektronları çekebilen fonksiyonel gruplar içerir. Bunlar elektron eksikliğinden dolayı π -elektron alıcısı olarak hareket edebilir ve boyarmaddelerde bulunan elektron veren fonksiyonel gruplarla etkileşime girebilirler. Öte yandan, yüksek sıcaklıkta üretilen biyokömürler hem elektron çeken hem de veren fonksiyonel gruplar içerir ve bu nedenle boyarmaddenin yapısındaki hem elektron verici hem de elektron alıcı gruplarla etkileşime girebilir (Sun ve ark., 2012). Biyokömür ve organik boyarmaddeler arasındaki etkileşimin türü ve derecesi sulu ortamın pH'ından oldukça etkilenir. Daha yüksek pH'ta, biyokömür yüzeyinin fenolik -OH gruplarının etkisiyle net negatif yüzey yüküne sahip olduğu bilinirken, pH'da azalma ile birlikte π - π etkileşimlerinin arttığı söylenebilir (Li ve ark., 2016a; Xu ve ark., 2011). Ya da kuvvetli asitlerle yapılan aktivasyon işlemi, karbonize yüzey üzerinde elde edilen ilave aktif bölgeler ile katyon değişimini ve yüzey kompleksleşmesi yoluyla metal soğurma potansiyelini artıran asidik fonksiyonel grupların oluşumuna neden olabilmektedir. Sonuç olarak biyokömürün fizikokimyasal özelliklerindeki değişkenlik, onun hedeflenen uygulamalar için etkinliğinin maksimize edilmesini sağlar. Dolayısıyla biyokömür sadece su arıtımında değil sera gazlarının azaltılmasında ve toprağın iyileştirilmesinde de yararlı role sahip, düşük karbon ayak iziyle geliştirilebilen etkileyici, uygun maliyetli bir adsorbandır.

1.9. Literatür Araştırması

1.9.1. Çam kozalağının adsorban olarak kullanılmasıyla sulu çözeltilerden boyarmadde giderimi

Dawood ve ark. (2011), Avustralya'da ormansal bir atık olan düşük maliyetli doğal bir çam kozalağını hidroklorik asitle modifiye ederek, adsorbent olarak potansiyel uygulamalarda kullanmışlardır. İşlem görmüş çam kozalağının kimyasal yapısını Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) kullanarak araştırmışlar ve taramalı elektron mikroskopuyla yüzey özelliklerini görüntülemişlerdir. Ham çam kozalağı ile asitle işlem görmüş çam kozalağını karşılaştırdıklarında, asitle işlem görmüş çam kozalağında özgül yüzey alanının ve ortalama gözenek boyutunun arttığını gözlemlemişlerdir. Bu malzeme ile adsorpsiyon çalışması sulu çözeltiden anyonik Kongo kırmızısı boyarmaddesini gidermek için yapılmıştır. Bu çalışmada, boyarmadde başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklığın artmasıyla ham çam kozalağının ve asitle modifiye edilmiş çam kozalağının Kongo kırmızısını adsorplama yeteneğinin arttığı fakat çözelti miktarının ve adsorban miktarının artmasıyla, adsorpsiyonun azaldığı görülmüştür. Yapılan kinetik çalışmalarda, boyarmadde adsorpsiyonunun yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modeli ile uyumluluğu araştırılmıştır. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri arasından, Freundlich izoterm modelinin deneysel verilerle daha iyi uyum gösterdiği görülmüştür. Adsorpsiyon verimliliğinin pH'a oldukça bağlı olduğu bu işlemde, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 20 ppm olan sulu çözeltide 3,55 pH'da, ham çam kozalağı için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 32,65 mg/g iken, asitle modifiye edilmiş çam kozalağının adsorpsiyon kapasitesi 40,19 mg/g olarak tespit edilmiştir. Prosese ait ΔG° , ΔH° ve ΔS° gibi termodinamik parametreler de hesaplanmıştır.

Dharmendra ve Rasma (2015), yaygın olarak kullanılan biyo atık malzemelerden biri olan çam kozalaklarından düşük maliyetli bir adsorban geliştirmişler ve çalışmalarında adsorbat olarak metilen mavisi kullanmışlardır. Bu çalışmada başlangıç konsantrasyonu, adsorbent miktarı, adsorbent partikül boyutu ve temas süresi gibi parametrelerin boyarmadde giderim verimliliği ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkilerini analiz etmişlerdir. Ayrıca adsorbent-adsorbat arasındaki etkileşim, FT-IR spektral analizi ile açıklanmaya çalışılmıştır. FT-IR analizi sonucu, metilen mavisi adsorpsiyonunun, adsorban yüzeyindeki -OH, C≡C, N=O gibi fonksiyonel gruplar ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada aktif karbonla geliştirilmiş çam kozalağının yüksek verimle sulu çözeltiden metilen mavisi giderdiği görülmüştür. En yüksek giderim verimi, 100 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip metilen mavisi sulu çözeltisinde 210 µm partikül boyutlu adsorban kullanılarak %96,85 olarak tespit edilmiştir. Adsorban miktarı 20 g/L' den 100 g/L' ye artarken, boyarmadde giderim veriminin %49,05' den %96,85' e yükseldiği ancak birim adsorbent kütlesi başına tutulan adsorbat miktarının 2,49 mg/g' dan 0,99 mg/g' a azaldığı tespit edilmiştir.

Debnath ve ark. (2016), β -siklodekstrinle modifiye edilmiş çam kozalağı kullanarak, sulu çözeltilerden safran, brillant yeşili ve metilen mavisi (S, BY, MM) boyarmadde karışımının adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Bu adsorpsiyon süreci, yalancı ikinci dereceden kinetik modeli takip etmiş olup, deneysel veriler Langmuir izoterm modeliyle uygunluk göstermiştir. Boyarmadde giderim işleminin, fizisorpsiyon ve elektrosatik etkileşimlerle gerçekleştiği ifade edilmiştir. Yapılan termodinamik çalışmalar adsorpsiyonun endotermik doğasını ve kendiliğinden oluştuğunu göstermiştir. Çalışılan bütün sıcaklıklarda adsorbanın performansı BY>S>MM şeklinde olduğu görülmüştür. Buna göre; brillant yeşilin adsorpsiyonunun bütün sıcaklıklarda kolaylıkla gerçekleşebileceği sonucuna varılmıştır.

Geçgel ve Kolanclar (2012), adsorban olarak aktif çam kozalağı kullanarak, sulu çözeltilerden remazol brillant mavi R boyarmaddesinin giderimini çalışmışlardır. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık, adsorban miktarı ve pH gibi çeşitli adsorpsiyon parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık ve adsorban miktarı arttığında, remazol brillant mavi R boyarmaddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılan miktarının arttığını, ancak pH arttığında bu miktarın azaldığını gözlemlemişlerdir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, aktive edilmiş çam kozalağının remazol brilliant mavi R'nin giderilmesi için uygun bir biyokütle olduğu sonucuna varılmıştır.

Deniz (2014), adsorban olarak ham Calabrian çam kozalağını kullanarak, sulu çözeltilerden azo boyarmaddelerden biri olan C.I. basit kırmızı 46 boyarmaddesinin biyosorpsiyonunu incelemiş ve bu prosesi Taguchi deneysel tasarım metodolojisiyle optimize etmeye çalışmıştır. $L_9 (3^3)$ dikey dizilişini kullanarak, biyosorbent partikül büyüklüğü, boyarmadde konsantrasyonu ve temas süresi gibi parametreleri değişken olarak seçmiştir. Bu deney sonucunda, Taguchi tasarımıyla optimize edilen biyosorpsiyon koşulları altında, çam kozalağı için öngörülen boyarmadde biyosorpsiyon kapasitesi $71,77 \text{ mg g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu deneysel tasarım yöntemi ile kullanılan biyosorbentin boyarmadde gideriminde tahmin edilebilir makul uzaklaştırma verimliliği ortaya konmuştur ($R^2:0,9961$). Bu sürecin devamında Langmuir ve Freundlich izotermeleri incelenmiş ve Langmuir modelinin deneysel verilerle, Freundlich modeline göre daha iyi uyum sağladığına karar verilmiştir. Biyosorpsiyon performansını etkileyen parametrelerin incelenmesi ve optimize edilmesi sonucu, çam kozalağının boyarmadde gideriminde etkili ve ekonomik olarak uygun bir biyosorbent olabileceği sonucuna varılmıştır.

Mahmoodi ve ark. (2010), çam kozalağı kullanarak sulu çözeltilerden asit siyah 26 (AS26), asit yeşil 25 (AY25) ve asit mavi 7 (AM7) boyarmaddelerinin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Öncelikle ham çam kozalağını, FT-IR ve SEM analizleri ile yapısal olarak karakterize etmişlerdir. Boyarmadde gideriminde adsorban miktarı, boyarmadde konsantrasyonu, inorganik anyon (tuz) miktarı, pH ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Deneysel verilerin partikül içi difüzyon modeli, yalancı birinci derece kinetik model ve yalancı ikinci derece kinetik model ile uyumluluğu araştırılmıştır. Ayrıca Langmuir, Freundlich ve

Temkin adsorpsiyon modelleri kullanılarak denklem izotermi analiz edilmiştir. Bu çalışmanın sonucuna göre; tüm boyarmaddelerin giderim süreci yalancı ikinci dereceden kinetik modele en iyi şekilde uyumluluk göstermiştir. AS26 ve AG25 boyarmaddeleri için deneysel veriler Langmuir izoterm modeli ile AB7 boyarmaddesi için de Freundlich izoterm modeli ile uyumluluk göstermiştir. Termodinamik veriler adsorpsiyonun endotermik bir süreç olduğunu göstermiştir. Boyarmadde desorpsiyon çalışma sonuçlarına göre sırasıyla AB26, AG25 ve AB7 için pH 12' de ulaşılan maksimum desorpsiyon verimleri %93, %97 ve %94,5 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar doğrultusunda, çam kozalağının belirtilen boyarmaddelerin sulu çözeltiden giderilmesi için etkili bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Duman ve ark. (2009), çam kozalağının pirolizi ve kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon hazırlamışlardır. Aktif karbonun yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek için Boehm titrasyonu ve FT-IR analizi, gözenek özelliklerini değerlendirmek için de N₂ adsorpsiyonu (77 K' de) yapmışlardır. Çinko klorür ile yapılan aktivasyon işlemi, fosforik asit aktivasyonu ile üretilen aktif karbona kıyasla daha yüksek yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi vermiştir. Kullanılan aktive edici ajan miktarının, gözenekli dokuyu güçlü bir şekilde etkilediğini; aktive edici ajan miktarının artışıyla mikro gözeneklilikte önemli bir kayıp olduğunu gözlemlemişlerdir. Üretilen aktif karbonun potansiyel uygulama alanı olarak, sulu çözeltiden fenol, metilen mavisi ve Cr(VI) gibi kirleticilerin giderimi çalışılmıştır. Yapıdaki yüzey fonksiyonel gruplarının, aktif karbonun çözeltiden farklı kirletici türlerini adsorbe etme yeteneği üzerine farklı etkileri olduğunu gözlemlemişlerdir. Özellikle fosforik asitle hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin, çinko klorür ile hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinden daha yüksek olduğu ortaya çıkmış ve çam kozalağından yapılan aktif karbonun mezo gözenekli bir yüzeye sahip olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak bu malzemenin sulu çözeltiden fenol, metilen mavisi ve Cr(IV) gibi farklı kirletici türlerini başarı ile giderebildiği sonucuna varılmıştır.

Dawood ve ark. (2017), çam kozalağını 500 °C' de yavaş piroliz işlemi ile biyokömüre dönüştürmüşler ve sulu çözeltiden metilen mavisi boyarmaddesiyle nikel metal iyonlarını (Ni(II)) gidermek için adsorban olarak kullanmışlardır. Değişen çözelti pH'ı, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, adsorban miktarı ve temas süresi koşullarında kesikli adsorpsiyon deneylerini yapmışlardır. Yapılan kinetik ve izoterm çalışmaları sonucunda Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesini metilen mavisi ve nikel iyonları için sırasıyla 106,4 mg/g ve 117,7 mg/g olarak bulmuşlardır. Hesaplanan termodinamik parametrelerin sonucuna göre, adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden olduğunu gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak, çam kozalağının sürdürülebilir, düşük maliyetli, çevre dostu biyokömür üretimi için ucuz bir hammadde olduğunu ve sulu ortamdan çeşitli kirleticilerin gideriminde etkin bir şekilde kullanılabileceğini tespit etmişlerdir.

Samarghandi ve ark. (2009), çam kozalağından ürettikleri aktif karbonla sulu çözeltiden mono azo yapıda metil turuncu (MO) boyarmaddesinin giderimini çalışmışlardır. Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushevic, Temkin, Halsey, Jovanovic ve Hurkins-Jura gibi 7 farklı ikili parametre izoterm modellerinin deneysel verilerle olan uyumunu incelemişlerdir. Deneysel sonuçların izoterm modellerine uyumluluğunu, Jovanovic > Langmuir > Dubinin-Radushevic > Temkin > Freundlich > Halsey > Hurkins-Jura olarak sıralamışlardır. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları, boyarmaddenin aktif karbon yüzeyi ile etkileşiminin lokalize tek tabakalı adsorpsiyon şeklinde olduğunu göstermiştir. Yalancı ikinci dereceden model, Elovich ve Lagergren kinetik modelleri karşılaştırıldığında, Lagergren birinci dereceden modelin deneysel verilerle daha iyi uyumlu olduğu görülmüştür. En uygun izoterm ve kinetik modelleri belirlemek için, verilerin değerlendirilmesinde iki farklı hata analiz yöntemi kullanılmıştır.

Zulu ve ark. (2017), boya endüstrisi atıklarının deşarjına bağlı olarak çeşitli kirleticilerin doğal su kaynaklarına karışması ile insan sağlığı ve ekosistemin olumsuz etkilendiği ve bu nedenle su kirliliğinin günümüzde en önemli çevresel sorunlardan biri olduğunu belirterek, polianilin ile modifiye edilmiş düşük maliyetli çam kozalağıyla sulu çözeltiden direkt turuncu 26 (DO26) boyarmaddesinin giderimini çalışmışlardır. Bu çalışmada öncelikle FT-IR, SEM, XRD ve BET gibi çeşitli karakterizasyon teknikleriyle adsorbanın fizikokimyasal özellikleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Adsorbanın boyarmadde giderimi üzerindeki etkinliğini belirlemek ve çeşitli operasyonel parametrelerin adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisini incelemek için kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH' nın artmasıyla, boyarmadde giderim oranı artmıştır. Adsorpsiyon verimliliğinin sıcaklıktaki artışla artması adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermiştir. pH 4,17' de, adsorban miktarı 0,1 g ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 50 mg/L iken maksimum boyarmadde giderim oranının %99,98 olduğunu gözlemlemişlerdir. Adsorpsiyon işlemi dengeye ulaşma süresi sırasıyla 50 mg/L, 100 mg/L ve 150 mg/L' lik başlangıç boyarmadde konsantrasyonları için 90, 180 ve 240 dakikada olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak elde edilen yüksek uzaklaştırma verimliliği nedeniyle polianilin ile modifiye edilmiş çam kozalağının sulu çözeltiden boyarmadde gideriminde etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

1.9.2. Biyokütlenin adsorban olarak kullanılmasıyla sulu çözeltilerden Kongo kırmızısının giderimi

Nguyen ve ark. (2021), tarımsal atıklardan elde edilen ve metal tuzları ile modifiye edilmiş biyokömür ile etkili bir şekilde sulu çözeltiden Kongo kırmızısını gidermeye çalışmışlardır. Anyonik Kongo kırmızısı (KK) boyası, geleneksel adsorbanlar ile etkin bir şekilde uzaklaştırılmamaktadır. Tarımsal atıklardan (*Acacia auriculiformis*) türetilen ve FeCl₃, AlCl₃ ve CaCl₂ metal tuzları ile 500°C' de piroliz edilerek hazırlanan modifiye üç yeni biyokömür, sulu çözeltiden KK giderimini geliştirmek için araştırılmıştır. 2 M tuz konsantrasyonuna sahip çözeltiler kullanılarak hazırlanan AlCl₃-biyokömür ve FeCl₃-biyokömür için %96,8 ve CaCl₂-

biyokömür için %70,8'lik en yüksek KK giderimi elde edilmiştir. Modifiye edilmiş biyokömürlerin, normal biyokömüre ($393,15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) kıyasla spesifik yüzey alanları ($137,25\text{-}380,78 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) daha düşük olsa da, yüzeylerinde metal oksitleri başarılı bir şekilde entegre ettiği anlaşılmıştır. KK giderimi, düşük pH'da ve 25 mg L^{-1} lik bir başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda artan adsorban miktarı ile artış göstermiştir. FeCl_3 -biyokömür, CaCl_2 -biyokömür ve AlCl_3 -biyokömür için maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri sırasıyla 130, 44,86 ve $30,8 \text{ mg/g}$ olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak, çözültiden kolayca ayrılan ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlayan manyetik özellikteki biyokömürün (FeCl_3 -biyokömür), KK gideriminde tercih edilebilecek en iyi biyokömür olduğuna karar verilmiştir.

Iqbal ve ark. (2021), nano-sıfır değerli manganez/biyokömür kompozitiyle sulu çözültülerden adsorptif ve oksidatif olarak Kongo kırmızısını uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Tekstil ürünlerinin öncüsü ve çevresel açıdan büyük endişe yaratan bir kirletici olan Kongo kırmızısı (KK), sucul ortamlar için önemli bir organik kirleticidir. Bu araştırmada öncelikle mezo gözenekli nano-sıfır değerlikli manganez (nZVMn) sentezlenmiş sonrasında ise Phoenix dactylifera ile kompozit biyokömür (PBK) hazırlanarak, KK'nın sudan uzaklaştırılması için kullanılmıştır. $0,5 \text{ g/L}$ adsorban dozajında nZVMn/PBC kullanılarak 20 mg/L başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda $117,647 \text{ mg/g}$ KK adsorbe edilmiştir. Adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonu ile birlikte pH' da, KK'nın adsorpsiyonunu etkilemiştir. Freundlich adsorpsiyon izotermi ve yalancı birinci dereceden kinetik model deneysel verilerle en iyi uyumluluğu göstermiştir. Çalışmaların devamında adsorpsiyon ortamında nZVMn/PBK ile H_2O_2 eşleşmesi, muhtemelen hidroksil radikalinin (OH) oluşumu nedeniyle KK'nın giderimini desteklemiş ve tek başına nZVMn/PBK kullanımı ile %77'ye karşılık gelen KK giderim verimi %95'e yükselmiştir. Desorpsiyon çalışmaları nZVMn/PBK'nın yeniden kullanılabilirliğini ve KK'nın verimli bir şekilde tekrar giderilebileceğini göstermiştir. Deneysel sonuçlar nZVMn'nin biyokömürün performansını, termal kararlılığını ve yeniden kullanılabilirliğini iyileştirdiğini ortaya koymaktadır. Çalışma kapsamında üretilmiş bu yeni adsorbanın KK'nın çıkarılmasında yüksek potansiyele sahip olduğu anlaşılmıştır.

El Messaoudi ve ark. (2021), Phoenix dactylifera hurma çekirdeğinden (HÇ) ve Ziziphus nilüfer hünnap kabuklarından (HK) hazırladıkları yeni adsorbanlar ile adsorbe ettikleri Kongo kırmızısının desorpsiyonunu araştırmışlardır. Farklı içerikte çözültüler, çözülti hacmi ve konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık gibi çalışma parametrelerinin HT-KK ve HK-KK'dan KK desorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneysel sonuçlar NaOH çözültisinin HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , KOH, NaHCO_3 , Na_2CO_3 , H_2O , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ve $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 'dan daha iyi desorbe edebilme yeteneğine sahip olduğunu göstermiştir. Desorpsiyon verimliliğinin, çözültinin hacmi ve konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık arttıkça arttığı görülmüştür. HT-KK ve HK-KK'dan KK'nın maksimum desorpsiyon verimliliği sırasıyla %92,89 ve %86,27 idi. Deneysel sonuçlar, hazırlanan biyosorbentlerin, NaOH çözültisi kullanılarak kolayca rejenere edilebildiğini ve KK'nın sulu çözültiden yüksek oranda uzaklaştırılması için dört ardışık biyosorpsiyon/desorpsiyon döngüsü için boya sorpsiyonu

işleminde yeniden kullanılabilirliğini, bunun da tekstil endüstrisine ve su arıtma amacına yönelik uygulanabilir bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Yu ve ark. (2021), sulu çözeltilerden katyonik metilen mavisi (MM) ve anyonik Kongo kırmızısı (KK) boyaların, ıslak-işlem görmüş mikroalg biyokömürü kullanılarak adsorpsiyonla uzaklaştırılması ve bu işlemin denge, kinetik ve termodinamik modellemesini incelemiştir. Islak öğütülmüş mikroalg biyokömür, 2 nm'den küçük gözenek çapına sahip mikro gözenekli bir yapı sergilemektedir. MM ve KK boyalarının uzaklaştırılması için ıslak-işlem görmüş mikroalg biyokömürün optimum dozajı sırasıyla 1 g/L ve 2 g/L olarak belirlenmiştir. MM ve KK için belirlenen denge temas süreleri sırasıyla 12 saat ve 4 saat olmuştur. Denge modellemesine dayalı olarak sonuçlar, ıslak-işlem görmüş mikroalg biyokömür kullanılarak hem MM hem de KK adsorpsiyon prosesleri için en yüksek R² katsayısına dayalı olarak Langmuir izoterminin en iyi model uyumunu gösterdiğini ortaya koymuştur, bu da tek tabakalı adsorpsiyonun baskın olduğunu göstermiştir. Modelleme çalışmalarından, MM ve KK için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 113,00 mg/g ve 164,35 mg/g olarak tespit edilmiştir. Kinetik modelleme çalışmaları her iki boyanın adsorpsiyon işleminde adsorplanma hızını ve mekanizmasını göstermiş; bu, gelecekteki modelleme ve ıslak-işlem görmüş mikroalg biyokömürün uygulanması için çok önemli bir temel oluşturmuştur. Deneysel sonuçlar, mikroalg biyorefineri yaklaşımının sonucunda katma değeri yüksek ürünler elde edilebileceğini ve bu ürünlerin sucul ortamdan toksik boyaların uzaklaştırılması için kullanılacak etkili bir adsorban olabileceğini göstermiş olup, ıslak-işlem görmüş mikroalg biyokömür üretiminde mikroalglerin değerlendirilmesinin mümkün olabileceği sonucuna varılmıştır.

Adebayo ve ark. (2020), elma tohumu-bentonit kompoziti hazırlayarak, sulu çözeltilerden Kongo kırmızısı ve malahit yeşilinin giderimini incelemiştir. Öncelikle elma tohumu SEM, FT-IR, X-ışını kırınımı ve porozimetri teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Kinetik ve denge verileri, sırasıyla, genel merteye kinetik ve Liu modeli ile düzgün bir şekilde tanımlanmıştır. Liu modelinden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, Kongo kırmızısı ve malahit yeşili için sırasıyla 1.439,9 mg g⁻¹ ve 706,72 mg g⁻¹'dir. Her iki boyanın adsorpsiyonu kendiliğinden ve ekzotermiktir. Aseton, her iki boyayı adsorban yüzeyinden desorbe etmeyi başarmıştır. Elma tohumu-bentonit kompozitinin, Kongo kırmızısı ve malahit yeşili içeren kirlenmiş suyun arıtılması için alternatif bir adsorban olarak kullanılabilirliği sonucuna varılmıştır.

Namasivayam ve Kavitha (2002), Kongo kırmızısının hindistan cevizi kabuğu ile adsorpsiyonu üzerine, çalkalama süresi, boyarmadde konsantrasyonu, adsorban miktarı, pH ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkisini araştırmışlardır. Denge adsorpsiyon verileri hem Langmuir hem de Freundlich izotermi ile uyumluluk göstermiştir. Adsorpsiyon, yalnızca ikinci dereceden kinetik modele uygunluk göstermiş olup, adsorpsiyon kapasitesi 6,7 mg/g

olarak tespit edilmiştir. Asidik ortamın yani düşük pH' ın, Kongo kırmızısının adsorpsiyonu için elverişli olduğuna karar verilmiştir.

Venkat ve Vijay (2012), öğütülmüş okaliptüs ağacı ile testere tozunu/artığını karıştırarak hazırladıkları bir adsorbanın, sulu çözeltilerden Kongo kırmızısının uzaklaştırılmasında ne kadar etkin olduğunu araştırmışlar ve adsorpsiyon kapasitesini iyileştirmek için sodyum hidroksit kullanarak adsorbanı aktive etmişlerdir. Sodyum hidroksit kullanılarak aktive edilen karışım, SEM, FT-IR, TGA ve XRD analizleriyle incelenmiştir. The Brunauer–Emmett–Teller (BET) analizi ile aktif tozun; yüzey alanı 0,3742 m²/g, gözenek hacmi 0,00836 cm³/g, ortalama gözenek çapı 834 Å, ortalama partikül boyutu 182,8 µm, kütle yoğunluğu 212 kg/m³, gözenekliliği ise 0,3 olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işlemi üzerine başlangıç pH'ı, temas süresi, adsorban miktarı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi belirlenerek, Kongo kırmızısı giderimi için denge ve kinetik adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kongo kırmızısı adsorpsiyonunun, çeşitli izoterm modellerine uyum sağladığı görülmüş olup, özellikle en iyi uyum Redlich-Peterson (R-P) modelinde olmuştur. Deneysel sonuçlara göre, optimum pH 7 olup, adsorpsiyon kinetiği aktif toz üzerindeki Kongo kırmızısı adsorpsiyonunun 4 saatte yarı dengeye ulaştığını ve kademeli bir süreç olduğunu göstermiştir. Ayrıca deneysel verilerin yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve Weber-Morris denklemleri ile uyumluluğu araştırılmış ve en iyi sonucun yalancı ikinci dereceden denklem ile elde edildiği görülmüştür. Serbest enerji, entalpi ve entropi değişimi gibi termodinamik parametreler de hesaplanmıştır. Bu çalışmaların sonucunda, Kongo kırmızısı giderimi için adsorpsiyon işleminin etkili ve ekonomik bir yöntem olduğu kanısına varılmıştır.

Abbas ve Trari (2015), H₃PO₄ ile aktifleştirilmiş kayısı çekirdeğinden aktif karbon hazırlamışlar ve tekstil endüstrisinde sulu ortamda kullanılan asidik Kongo kırmızısını (KK) gidermeye çalışmışlardır. FT-IR spektroskopisi kullanarak, kayısı çekirdeği ile Kongo kırmızısı arasındaki adsorban-adsorbat ilişkisini incelemişler ve proses değişkenlerinin etkisini belirlemek için bir dizi kesikli adsorpsiyon deneyleri yapmışlardır. Elde edilen deneysel sonuçlardan kayısı çekirdeği ile kongo kırmızısı boyarmaddesinin gideriminin başarılı olduğunu görmüşlerdir. Çalışmanın devamında, adsorpsiyon kinetiği modelleme çalışması yapılmış ve iki kinetik model arasından yalancı ikinci dereceden modelin daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır. Kongo kırmızısının kayısı çekirdeği üzerine adsorpsiyon verileri çeşitli izoterm denklemleri ile incelenmiş, Langmuir ve Dubinin–Radushkevich modelleri için elde edilen eğriler en iyi uyumun olduğunu göstermiştir. Kayısı çekirdeğinin tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi sonuçları, pH 13' de 25 °C' de 32,85 mg g⁻¹ iken 65 °C' de 23,42 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Termodinamik parametreler, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir.

Chan ve ark. (2015), lignoselülozik bir kalıntı olan ananas kabuğuyla katyonik basit mavi 3 ve anyonik Kongo kırmızısı boyarmaddelerini gidermeye çalışmışlardır. Bu çalışmada, pH, temas

süresi, çalkalama hızı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve adsorban miktarı gibi farklı değişken parametreler incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde, adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modelle uyum sağladığı görülmüştür. Hız sınırlayıcı adımı belirlemek için sınır tabakası etkisi ve parçacık içi difüzyon modelleri de uygulanmıştır. İzoterm verilerine göre; basit mavi 3 boyasının giderimi Freundlich ($R^2=0,998$) ile en iyi uyumu sağlarken, Kongo kırmızısının gideriminin Langmuir ($R^2=0,999$) izotermi ile en iyi uyum sağladığı anlaşılmıştır. Basit mavi 3 ve Kongo kırmızısının ananas kabuğu üzerine adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 59,983 mg/g ve 11,966 mg/g olarak bulunmuştur. Her iki boyarmadde gideriminde adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğu ve ananas kabuğunun katyonik boya üzerinde anyonik boyadan daha yüksek afiniteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Son olarak ananas kabuğunun asit kullanarak gerçekleştirilen rejenerasyonunda yüksek desorpsiyon verimlerine ulaşılması bu malzemenin özellikle basit mavi 3 boyarmaddesi için gelecek vaat eden potansiyel bir biyosorbent olduğunu göstermiştir.

Kannan ve Meenakshisundaram (2001), bambu tozu, hindistan cevizi kabuğu, yarfıstığı kabuğu, pirinç kabuğu ve saman gibi ham biyokütlelerden yerli aktif karbon elde etmiş ve Kongo kırmızısı boyarmaddesini sulu ortamdan gidermeye çalışmışlardır. $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de kesikli adsorpsiyon tekniği uygulanarak çeşitli deneysel parametrelerin etkisini araştırmışlardır. Bu sonuçlara göre; sulu ortamdaki boyarmadde çözeltisinin pH'ı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve aktif karbonun partikül büyüklüğü azaldığında ve bununla birlikte temas süresi ve adsorban miktarı arttığında boyarmadde gideriminin arttığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon verileri, Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi ile modellenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin partikül içi difüzyon ile yalancı birinci derece kinetik model ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlardan, ham malzemelerden elde edilen aktif karbonun boyarmadde giderimi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Lafi ve ark. (2019), kahve atıklarından hazırladıkları aktif karbonla Kongo kırmızısını sulu çözeltiden gidermeye çalışmışlardır. Kahve atıklarından hazırlanan aktif karbonun içerdiği oksijen ihtiva eden gruplar, boya moleküllerinin adsorpsiyonunda önemli bir rol oynamıştır. Hazırlanan aktif karbon SEM ve FT-IR analizleri ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri farklı temas süreleri, pH ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarında kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Kongo kırmızısı adsorpsiyonunda dengeye ulaşmak için 120 dakikalık bir temas süresine ihtiyaç olduğu görülmüştür ve boyanın giderilmesi asidik çözeltilerde bazik çözeltilere göre daha iyi sonuç vermiştir. Boyarmadde adsorpsiyonu, artan başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ile artmıştır. Denge verileri incelendiğinde, Kongo kırmızısı gideriminde Langmuir modelinin daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarında %90'dan fazla boyanın desorbe olabildiği görülmüştür. Ayrıca, termodinamik çalışmalar sonucunda adsorpsiyon işleminin kendiliğinden ve ekzotermik olduğu anlaşılmıştır. Kinetik çalışmalar ise deneysel verilerin yalancı ikinci derece kinetik modelle daha iyi uyum sergilediğini göstermiştir.

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Çam Kozalağının Hazırlanması

Bu çalışmada orman atıklarından biri olan çam kozalakları biyokütle kaynağı olarak kullanılmıştır. Çam kozalakları Ankara ilinden toplanmış ve birkaç gün boyunca açık havada kurutulmuştur. Kurutulmuş numuneler, bir paslanmaz çelik bıçak değirmeninden (Waring, ABD) geçirilerek boyutları küçültülmüştür. Boyut küçültme işlemi sonucunda elde edilen hammadde elek analizine tabi tutulduktan sonra, partikül boyutu 250 µm' den küçük olanlar piroliz işlemi ile çam kozalağı biyokömürünün hazırlanmasında kullanılmıştır.

2.2. Ham Çam Kozalağının Karakterizasyonu

2.2.1. Kısmi ve elementel analiz

Hammaddenin yaklaşık analizi bir kül fırını (Protherm, PLF120/5) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Uçucu madde tayini için 1,00 g numune bir potaya yerleştirilmiş ve 950±5° C sıcaklıkta bir kül fırınında 8-10 dakika bekletilmiştir. Numunelerin kül analizi için 800 °C sıcaklıktaki kül fırınında potaya 1,00 g numune konulmuş ve 60 dk bekletilmiştir. Biyokütlenin nem içeriğini belirlemek için, 1,00 g numune bir potaya yerleştirilmiş ve numune 24 saat boyunca 70 °C'de bekletilmiştir. İşlemler sonunda soğutulan potalar tartılmış ve uçucu madde, kül ve nem miktarı hesaplanmıştır.

Ham biyokütlenin elementel analizi ise Leco marka CHNS-932 model analizör kullanılarak yapılmış ve C, N, H ve S miktarları aynı anda ölçülmüştür.

2.2.2. TG/DTG analizi

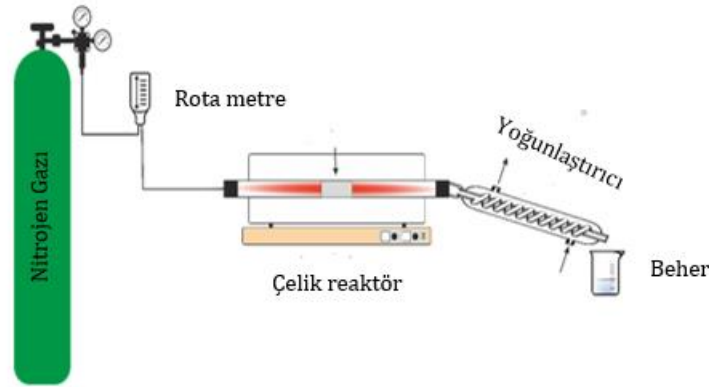
Ham çam kozalağının termal davranışı termogravimetrik analizörde (TA, DMAQ800) belirlenmiştir. Aluminadan yapılmış numune kabına yaklaşık 10 mg numune yerleştirilmiş ve cihaza yüklenmiştir. Deneyler, 100 mL/dk gaz akış hızı kullanılarak inert azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık daha sonra 20 °C/dk ısıtma hızında 800 °C'ye yükseltilmiş ve numunelerin kütle kayıpları sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak bilgisayara kaydedilmiştir.

2.3. Piroliz İşlemleri ve Aktif Çam Kozalağı (AÇK) Biyokömürünün Hazırlanması

Piroliz işlemi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, en yüksek yüzey alanını veren piroliz sıcaklığını belirlemek için, ham çam kozalaklarının karbonizasyonu, yaklaşık 40 g numune kullanılarak, 1 saat boyunca 400-700 °C sıcaklık aralığında elektrikle ısıtılan sabit yataklı bir piroliz reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Paslanmaz çelikten imal edilen reaktörün sıcaklığı reaktöre yerleştirilen termoçift ile kontrol edilmiştir. İşlem sırasında, inert azot gazı akış hızı 100 mL/dk ve ısıtma hızı 10 °C/dk olarak ayarlanmıştır. Dört farklı sıcaklıkta elde edilen biyokömür ürünlerinin Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanları ölçülmüş ve

ham çam kozalakları için karbonizasyon sıcaklığı olarak en yüksek yüzey alanını (259,74 m²/g) veren sıcaklık (600 °C) belirlenmiştir.

Piroliz işleminin ikinci aşamasında, deneylerde kullanılacak yüksek gözeneklilik ve yüksek yüzey alanına sahip çam kozalağı biyokömürünün sentezlenmesi için gerekli olan karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilen silindirik fırında gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon işlemi için, yaklaşık 550 g öğütülmüş ham çam kozalağı kullanılmış olup, karbonizasyon işlemi üç homojen bölgeye sahip silindirik bir fırında 600 °C sıcaklıkta, 10 °C/dk ısıtma hızında ve 100 mL/dk azot akış hızında gerçekleştirilmiş ve çam kozalağı pirolize edilmiştir. İşlem sonunda elde edilen karbonize katı ürün, konsantre KOH çözeltisi kullanılarak aktive edilmiştir. Emprenye (emdirme) oranı (karbonize numunenin ağırlığı /emprenye reaktifinin ağırlığı) ¼ olarak alınmıştır. Aktivasyon, emprenye edilmiş çam kozalağı biyokömürü kullanılarak, 10 °C/dk ısıtma hızında, 100 mL/dk azot akış hızında ve 1 saat boyunca maksimum 800 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda elde edilen aktive edilmiş çam kozalağı biyokömürü, seyreltik HCl çözeltisi kullanılarak nötralize edilmiştir. Filtrasyonla ayrılan aktif biyokömür, klorür reaksiyonu oluşmayana kadar gümüş nitrat çözeltisi ile yıkanmıştır. Son olarak aktif çam kozalağı biyokömürü 110 °C' de 24 saat kurutulmuş ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere plastik şişelerde saklanmıştır.



Şekil 2.1. Piroliz sisteminin şematik gösterimi

2.4. Aktif Çam Kozalağı (AÇK) Biyokömürün Karakterizasyonu

2.4.1. BET analizi

Aktif çam kozalağı biyokömürünün yüzey alanı, Micromeritics/Tristar II 3030 Yüzey Alanı Analizörü kullanılarak 77 K' de azot adsorpsiyon analizlerinden elde edilmiştir. Gaz adsorpsiyon ölçümünden önce, numune 12 saat boyunca vakum altında 200 ° C'de gazdan arındırılmıştır. N₂ adsorpsiyon verileri 10⁻² ile 0,99 arasında bağıl basınç (P/P⁰) aralığında elde edilmiştir. Yüzey alanı, Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi kullanılarak N₂

adsorpsiyon izotermelerinden hesaplanmıştır. Toplam gözenek hacmi, 0,95 nispi basınçta adsorbe edilen N₂ miktarından hesaplanmıştır. Mezo/makro gözenek hacmini hesaplamak ve AÇK biyokömürün gözenek büyüklüğü dağılımını belirlemek için BJH yöntemi kullanılmıştır.

2.4.2. FT-IR analizi

Adsorpsiyon işleminden önce ve sonra aktif çam kozalağı biyokömürünün yüzey fonksiyonel grupları FT-IR spektroskopisi ile incelenmiştir (Perkin Elmer, Spectrum Two, ABD). FT-IR spektrumları KBr ile yapılan peletler kullanılarak 600 cm⁻¹ ile 4000 cm⁻¹ arasında kaydedilmiştir.

2.4.3. SEM analizi

Adsorpsiyon işleminden önce ve sonra aktif çam kozalağı biyokömürünün yüzey özelliklerini ve mikroyapı morfolojisini incelemek için ZEİSS/LEO EVO 40 marka SEM cihazı ile numune yüzeyinin topografik görüntüleri alınmış ve yapısal değişiklikler belirlenmiştir.

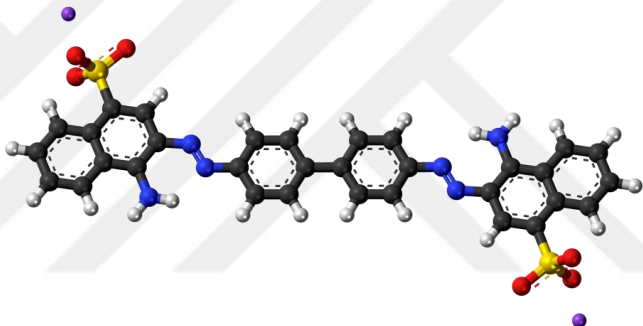
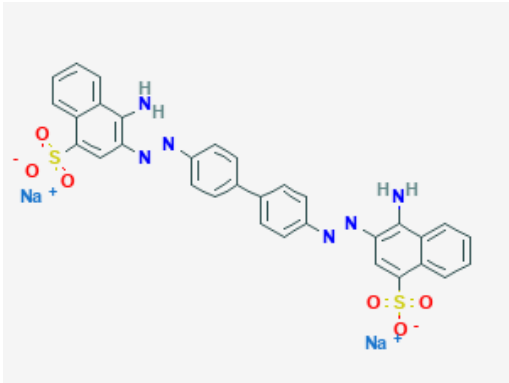
2.4.4. Aktif çam kozalağı biyokömürünün sıfır yük noktasının (pH_{pzc}) belirlenmesi

pH_{pzc} değeri basit bir elektrokimyasal yöntemle belirlenmiştir. Hazırlanan NaCl çözeltileri (0,01 M, 50 mL) farklı beherlere alınmış ve başlangıç pH'ları 0,1 M HCl veya 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak 2 ile 12 arasında ayarlanmıştır. Daha sonra her bir behere 0,15 g aktif çam kozalağı biyokömürü ilave edilmiş ve süspansiyonlar, son pH'ı belirlemek için 25 °C' de 48 saat boyunca dengelenmeye bırakılmıştır. Ölçülen son pH değerlerinin, başlangıç pH'ına karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen eğride, pH_{başlangıç} = pH_{son} olduğu nokta pH_{pzc} değeri olarak belirlenmiştir (Uzunkavak ve Özdemir, 2019).

2.5. Kongo Kırmızısının Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılmasında Aktif Çam Kozalağı Biyokömürünün Etkinliğinin Belirlenmesi

Anyonik boyarmaddelerden biri olan Kongo kırmızısı, bozunma ve metabolik dönüşüm sırasında kanserojen aminlerin oluşması nedeniyle canlılarda toksisiteye neden olabilmektedir (Sponza ve Işık, 2005). Dolayısıyla bu çalışmada Kongo kırmızısı (KK) boyarmaddesi, çevre için taşıdığı potansiyel riski nedeniyle tipik bir model kirletici olarak seçilmiştir. Sigma-Aldrich firmasından ticari olarak temin edilen KK analitik saflıkta olup, daha fazla saflaştırılmadan çalışmalarda kullanılmıştır. Boyarmaddenin detaylı bilgileri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Kongo kırmızısı boyarmaddesine ait karakteristik özellikler

Boyarmadde	Direkt Kırmızı 28
IUPAC Adı	Disodium 4-amino-3-[4-[4-(1-amino-4-sulfonato-naphthalen-2-yl) diazenylphenyl] phenyl] diazenyl-naphthalene-1-sulfonate
Ticari Adı	Kongo kırmızısı
CAS Numarası	573-58-0
Görünüm	Kahverengimsi kırmızı toz
Ampirik Formül	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Molekül Ağırlığı	696,665 g/mol
3D Moleküler Yapı	
Kimyasal Yapı	
λ_{max}	pH=3 (Mavi) → 497 nm pH=5 (Kırmızı) → 488 nm

İlk olarak 1.000 mg/L konsantrasyonda stok Kongo kırmızısı çözeltisi hazırlanmıştır. Stok çözelti seyreltilerek, 25-100 mg/L aralığında farklı konsantrasyonlarda test çözeltileri elde edilmiştir. Test çözeltisinin başlangıç pH değeri yaklaşık 6,12'dir. Farklı koşullar altında gerçekleştirilen her bir kesikli adsorpsiyon deneyinde, hazırlanan bu test çözeltilerinden 250 mL kullanılmıştır. Kesikli sistemde pH (2-10), adsorban dozu (0,1-0,5 g/250 mL çözelti),

başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (25-100 mg/L) ve sıcaklık (25-45 °C) gibi adsorpsiyon işlemini etkileyen bazı parametreler incelenmiştir. pH, HCl (1 M) ve NaOH (1 M) çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, 150 rpm'de sabit çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla sabit sıcaklık çalkalamalı su banyosu kullanılmıştır. Dengeye ulaşılmasını sağlamak için deneyler 400 dakika boyunca devam ettirilmiştir. Numuneler önceden belirlenmiş zaman aralıklarında toplanmış ve adsorpsiyon işlemi boyunca çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonu UV-Görünür Spektrofotometre (DR2400, Hach Company, ABD) cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Spektrofotometrik ölçümler, test çözeltilerinin rengine uygun bir dalga boyunda (λ_{max}) gerçekleştirilmiştir (Tablo 2.1). Çünkü özellikle asit ilavesiyle pH ayarlama işlemi sırasında test çözeltilerinin rengi kırmızıdan maviye değişmiştir. Çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonu, çalışmanın başında farklı konsantrasyonlarda hazırlanan kalibrasyon çözeltileri için ölçülen absorbans değerleri kullanılarak çizilen kalibrasyon grafiği yardımıyla hesaplanmıştır. Denge adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe edilen Kongo kırmızısı miktarı (q_e) aşağıda verilen Denklem 2.1' e göre hesaplanmış olup, sulu çözeltiden uzaklaştırılan Kongo kırmızısı yüzdesi ise Denklem 2.2 kullanılarak belirlenmiştir (Saha ve ark, 2010).

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (2.1)$$

$$\text{KK boyarmadde giderimi (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2.2)$$

Burada, q_e dengede adsorbanın gramı başına adsorbe edilen boyarmadde miktarını (mg/g), C_0 ve C_e sırasıyla çözelti fazındaki başlangıç ve son boyarmadde konsantrasyonunu (mg/L), V boyarmadde çözeltilerinin hacmini (L) ve m adsorbanın ağırlığını (g) göstermektedir.

3. BÖLÜM

ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1. Ham Çam Kozalağının Karakterizasyonu

Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak kullanılan ham çam kozalağının (ÇK) yaklaşık ve elementel analiz sonuçları Tablo 3.1'de sunulmaktadır. Analiz sonuçlarından görüldüğü üzere, ÇK yüksek uçucu madde içeriğine sahiptir (%72). Piroliz işlemi, hammaddenin yapısında bulunan bu yüksek miktardaki uçucu maddeler, sıcaklığın etkisiyle ortamdan uzaklaşır ve geriye biyokömürün ana bileşeni olan sabit karbon kalır. Bununla birlikte, piroliz işlemi biyokütlenin içerdiği kül miktarı da çok önemlidir. Literatürde yüksek kül içeriğinin piroliz reaktörde kontaminasyona ve agregasyona neden olduğu bildirilmektedir. Dolayısıyla biyokütlerdeki kül miktarı piroliz kalitesini etkileyebileceği gibi işletme maliyetlerinde de artışa neden olabilir. Bu çalışmada kullanılan çam kozalağı biyokütlesinin kül değeri (%3,2) literatürde bildirilen diğer biyokütle türlerine göre yüksek çıkmıştır (Martin-Lara ve ark, 2016).

Tablo 3.1. Çam kozalağının yaklaşık ve elementel analizi

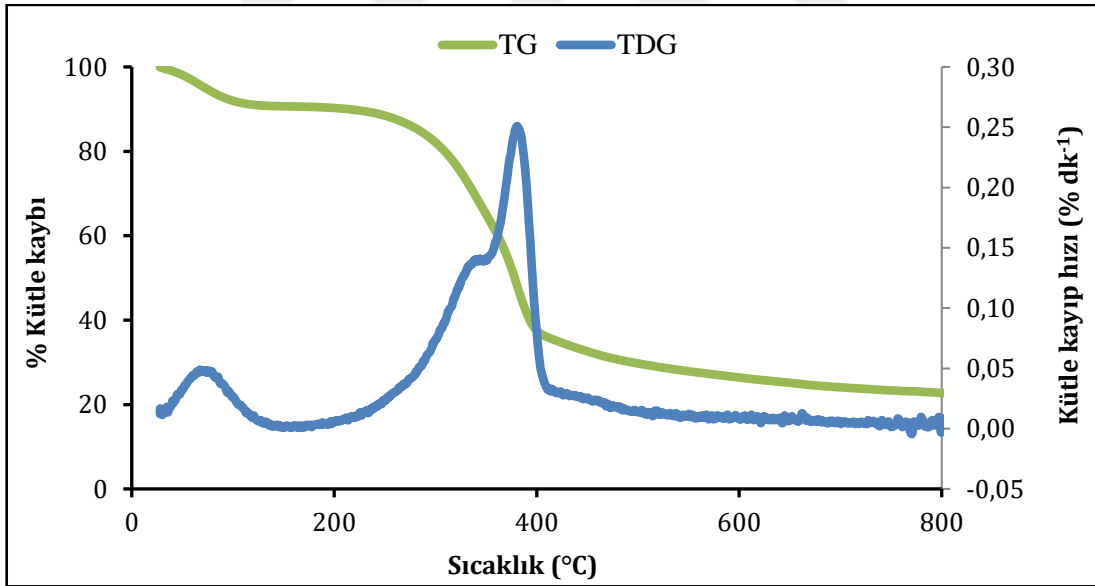
	% ağı.
Yaklaşık analiz	
Uçucu madde	72
Kül	3,2
Sabit Karbon ^a	24,8
Elementel analiz	
C	44,75
H	5,37
N	0,59
S	0,02
O ^a	49,27
Yüksek ısı değeri (MJ/kg)	14,09

^a Fark alınarak hesaplanmıştır.

Biyokütlenin ana elementi karbon (C) olmasına rağmen, aynı zamanda yapısında hidrojen (H), oksijen (O), az miktarda azot (N) ve kükürt (S) de bulunmaktadır. Biyokömürün elementel bileşimi de kullanılan ham biyokütlenin türüne ve piroliz koşullarına bağlı olarak değişim göstermektedir (Cha ve ark, 2016). Elementel analiz sonuçlarına göre çam kozalağı biyokütlesinde ana element olan C miktarı (%44,75) oldukça yüksektir. Bununla birlikte ÇK oldukça düşük kükürt içeriğine (%0,02) sahiptir. S içeriği, biyokütlenin yakıt olarak kullanılması halinde SO₂ gazı emisyonları ve asit yağmurları gibi çevresel sorunlar yaratması nedeniyle kritik öneme sahiptir. Ayrıca, biyokütlerdeki düşük azot içeriği (%0,59), yine biyokütlenin yanması sırasında daha az toksik azot oksit (NO_x) emisyonu anlamına

gelmektedir. Bu çalışmada kullanılan ÇK' nın azot ve kükürt içeriği literatürde bildirilen diğer biyokütle türlerine göre oldukça düşüktür (Martin-Lara ve ark, 2016). Yapıda yer alan özellikle yüksek karbon miktarı ve yüksek uçucu madde içeriği dikkate alındığında, çam kozalağının biyokömür üretmek için uygun bir hammadde olduğu söylenebilir.

Şekil 3.1, inert azot atmosferi altında 20 °C/dk ısıtma hızı ile ÇK' nın 800 °C son sıcaklığa kadar ısıtılması sırasında elde edilen termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) eğrileri göstermektedir. TG ve DTG eğrileri analiz edildiğinde, çam kozalağının sıcaklık etkisiyle ayrışmasının iki adımda gerçekleştiği görülmektedir. İlk bozunma 27 °C' de başlamış ve 113 °C' de sona ermiştir. Bu aşamada yüzeydeki nem ve düşük molekül ağırlıklı maddeler yapıdan uzaklaşmıştır. Çam kozalağının ana bozunması ise 205 °C' de başlamış ve 428 °C' de sona ermiştir. Bu aşamada kütle kaybı oldukça yüksektir ve bu yapıdaki hemiselüloz, selüloz ve ligninin ayrıştığını göstermektedir. ÇK gibi lignoselülozik biyokütller hemiselüloz, selüloz ve ligninden oluşur. Literatürde hemiselüloz, selüloz ve ligninin ayrışma sıcaklık aralıkları sırasıyla 210-325 °C, 310-400 °C ve 160-900 °C olarak rapor edilmiştir. Dolayısıyla bu çalışmada kullanılan çam kozalağının termogravimetrik analiz eğrileri, diğer lignoselülozik biyokütle türleri ile karşılaştırıldığında literatürle uyumlu bulunmuştur (Uzun ve ark, 2016).



Şekil 3.1. Ham çam kozalağının 20 °C/dk ısıtma hızında TG ve DTG eğrileri

3.2. Aktif Çam Kozalağı Biyokömürünün Verimi ve Yapısal Karakterizasyonu

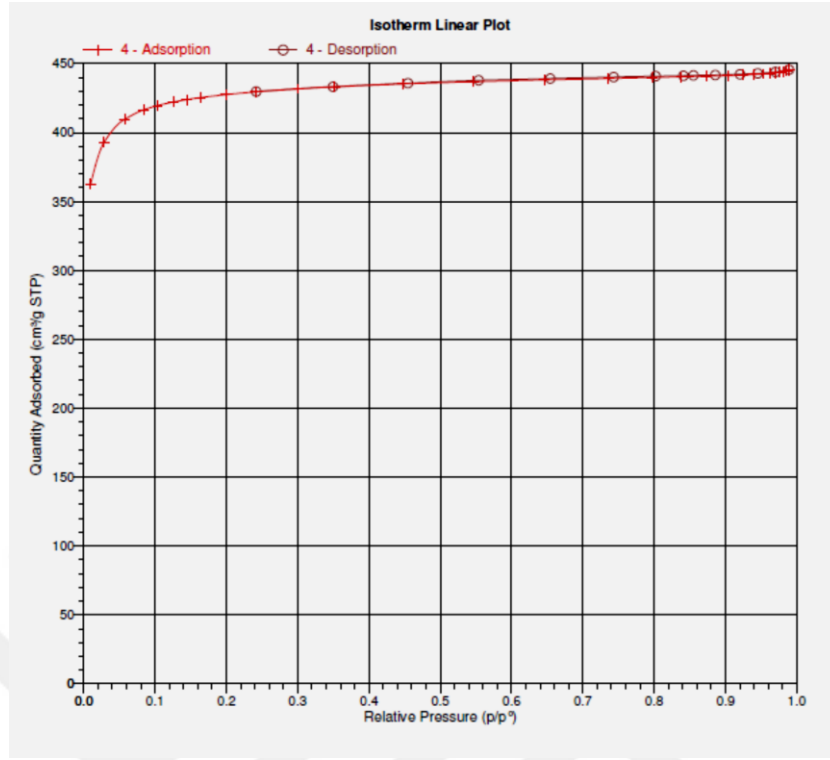
Biyokütleden elde edilen biyokömür ürünleri, maliyet sorunlarının yanı sıra birçok çevre sorununu da ortadan kaldırmaktadır. Ancak bu noktada biyokömür ürününü karakterize etmek çok önemlidir. Çünkü karakterizasyonları endüstri ve çevre alanlarındaki uygulamalarının belirlenmesinde rol oynar (Kambo ve Dutta, 2015). Yüksek yüzey alanına ve

yüksek gözenekliliğe sahip biyokömür ürünleri, çeşitli yüzey fonksiyonel grupları nedeniyle adsorpsiyon işlemi sırasında sudaki boyarmaddeler gibi organik kirleticilerle daha kolay etkileşime girer. Bu nedenle, biyokömür ürünlerinin adsorban özellikleri, yüzey alanının büyüklüğüne, gözenek yapısına ve fonksiyonel grupların zenginliğine bağlı olarak değişim gösterir (Hopkins ve Hawboldt, 2020). Özellikle yüzey alanı yüksek olan biyokömürler kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilebilmekte ve bu işlemde kimyasal oran veya emdirmeye (emdirme) oranı arttıkça yüzey alanının arttığı bilinmektedir. Bununla birlikte, emdirme oranı yüzey alanını arttırırken, biyokömürün gözenek yapısını da değiştirir. Düşük emdirme oranlarında elde edilen aktive edilmiş biyokömür mikro gözenekli bir yapıya sahipken, emdirilen madde miktarı arttıkça aktive edilmiş biyokömürler ağırlıklı olarak mezo gözenekli hale gelir. Bunlara ek olarak, aktive edilmiş biyokömür ürününün verimi de emdirme oranından etkilenir (Duman ve ark, 2009).

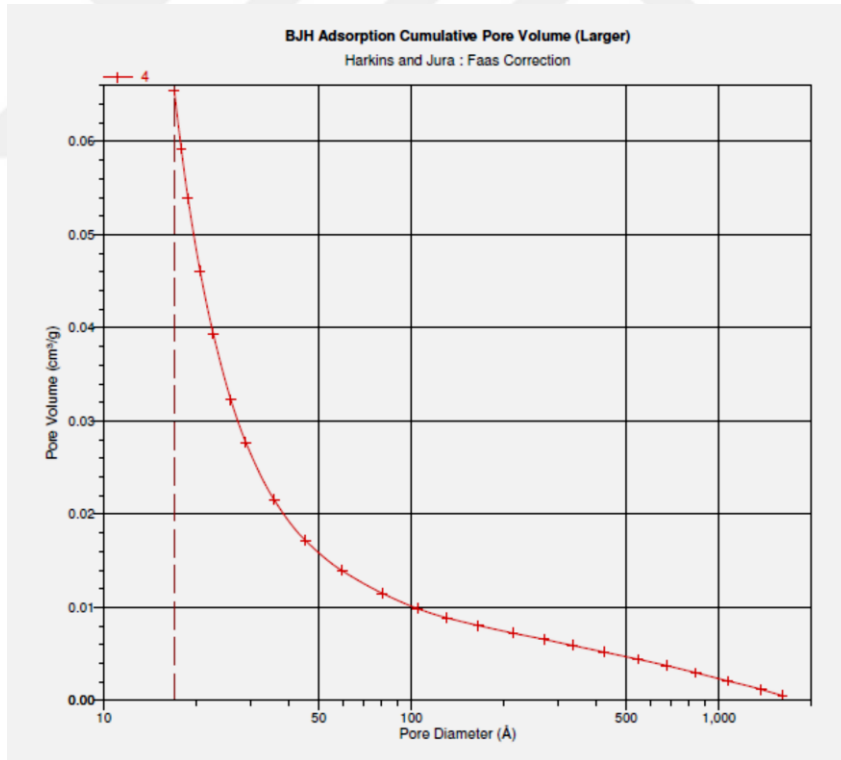
Bu çalışmada lignoselülozik hammaddenin (ÇK) 600 °C karbonizasyon sıcaklığında pirolizi ile %30 verimle katı bir ürün yani biyokömür elde edilmiştir. Elde edilen bu ürünün yüzey alanını arttırmak için 1:4 emdirme oranı ve KOH çözeltisi kullanılarak 800 °C' de aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemde aktivasyon ajanı olarak kullanılan KOH, katran ve uçucu maddelerin oluşumunu engelleyerek aktive edilmiş biyokömür ürününün verimini arttırmıştır (%42,5) (Duman ve ark, 2009). Bu sonuç literatürde aktif biyokömür üreten benzer çalışmaların sonuçları ile uyumludur (Girgis ve ark, 2002; Suarez-Garcia ve ark^{a,b}, 2002; Jagtoyen ve ark, 1998).

Hazırlanan aktif çam kozalağı biyokömürünün yüzey alanı, BET denklemi kullanılarak 77 K' de N₂ adsorpsiyonu ile belirlenmiştir. Ayrıca, bu ürünün gözenek boyut dağılımı ise BJH yöntemi ile belirlenmiştir. Aktif çam kozalağı biyokömürünün adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği ve gözenek boyut dağılımı Şekil 3.2' de verilmektedir. Aktive edilen ÇK biyokömür ürününün BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri sırasıyla 1.714,5 m²/g ve 0,684 cm³/g olarak ölçülmüştür. Bu çalışmada kimyasal aktivasyon işleminin yüzey alanında önemli bir artışa neden olduğu gözlemlenmiştir. Çünkü 600 °C' de piroliz edilen ancak aktivasyon yapılmayan çam kozalağı biyokömürünün yüzey alanı 259,74 m²/g (Kaya ve Yıldız, 2020) iken kimyasal aktivasyon işlemi sonucunda bu değer yaklaşık 6,6 kat artmıştır. Aynı zamanda bu çalışma aktivasyon işleminde kullanılan KOH' in çok etkili bir kimyasal aktivasyon ajanı olduğunu göstermektedir. Çünkü Biswas ve ark. (2020), çam kozalağından elde edilen ve H₃PO₄ ile aktive edilen biyokömürün yüzey alanı değerini 171,85 m²/g olarak bildirmişlerdir (Biswas ve ark, 2020). Dolayısıyla bu tez çalışmasında çam kozalağından üretilen ve KOH ile aktive edilen biyokömürün yüzey alanı değeri, literatürde özellikle su arıtma amacıyla kullanılan birçok biyokömüre göre oldukça yüksek çıkmıştır. Yüksek yüzey alanı beraberinde gözenekli bir yapıyı da getirmiş olup, Şekil 3.2-b' de görüldüğü gibi çoğunlukla mezo ve makro gözeneklerden oluşan bir adsorban elde edilmiştir. Bu sonuç, aktive edilmiş ÇK biyokömürünün çevresel kirleticilerin uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılabilir iyi bir karbon bazlı malzeme olabileceğini düşündürmektedir.

(a)



(b)



Şekil 3.2. a) N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği ve b) Aktif çam kozalağı biyokömürünün gözenek boyutu dağılım grafiği

3.3. Kongo Kırmızısının Aktif Çam Kozalağı Biyokömürü Üzerine Adsorpsiyonu

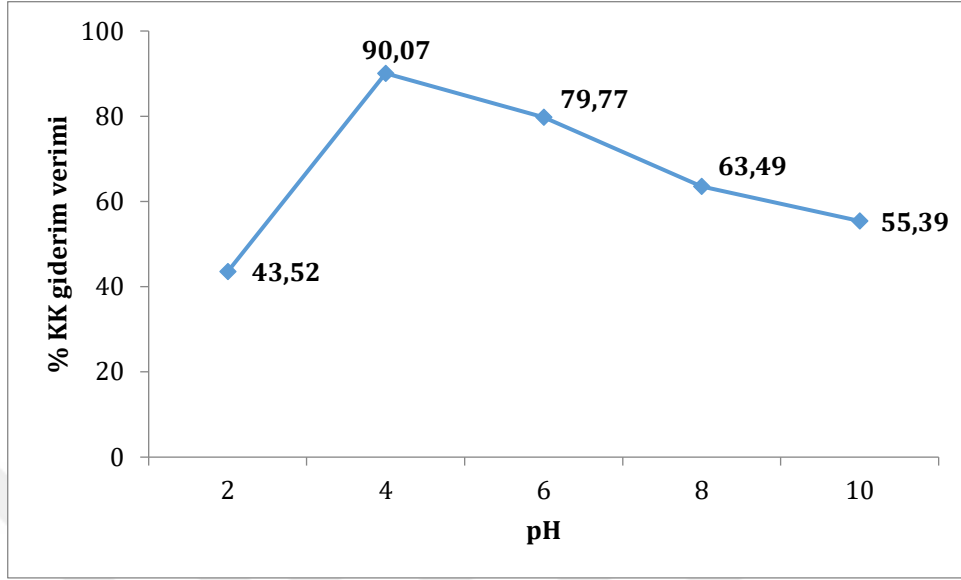
Bu tez çalışmasında üretilen aktif çam kozalağı biyokömürünün adsorpsiyon kapasitesi, Kongo kırmızısının sulu çözeltiden uzaklaştırılması için test edilmiştir. Sulu çözeltinin pH'ı, boya çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu, temas süresi, adsorban dozu ve sıcaklık gibi farklı adsorpsiyon parametrelerinin, Kongo kırmızısının aktif çam kozalağı biyokömürü üzerine adsorpsiyonu işlemine etkisi araştırılmış ve kesikli deney sisteminde adsorpsiyon koşulları optimize edilmiştir. Adsorpsiyon dengesi Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak modellenmiştir. Adsorpsiyon verilerini test etmek için yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri kullanılmıştır. Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropi gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir.

3.3.1. Çözelti pH'ının etkisi

pH, çözeltideki hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının adsorban yüzeyine kuvvetli bir şekilde bağlanma olasılığı nedeniyle adsorpsiyon işlemini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Bu nedenle, çözelti pH'ının Kongo kırmızısı (KK) boyasının aktif çam kozalağı biyokömürü üzerine adsorpsiyonu üzerindeki etkisi 2-10 pH aralığında incelenmiştir. pH etkisi belirlenirken, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (25 mg/L), adsorban dozu (0,5 g/250 mL çözelti) ve sıcaklık (25 °C) gibi diğer tüm proses değişkenleri sabit tutulmuştur. pH'ın KK boyarmaddesinin aktif çam kozalağı biyokömürüne adsorpsiyonu üzerindeki etkisi Şekil 3.3' te gösterilmektedir. pH 2,0' da KK giderme verimi %43,52 iken, çözelti pH'sının 4,0'a yükselmesi sırasında bu değer hızla artmış ve maksimum değerine (%90,07) ulaşmıştır. Bununla birlikte, elde edilen deneysel sonuçlar, çözeltinin başlangıç pH'sının daha da artmasıyla, adsorpsiyon işleminde KK giderme verimliliğinin önemli ölçüde azaldığını ve pH 10'da yaklaşık %55'e düştüğünü göstermiştir. Bilindiği gibi, çözeltideki hidroksil iyonlarının yüksek pH değerlerinde artan konsantrasyonu, adsorbanın net yüzey yükünün negatif olmasına neden olur. Bu nedenle sulu çözelti içinde negatif yüklü iyonlar halinde bulunan anyonik KK boyası, boya molekülleri ile adsorban yüzeyi arasında yüksek pH değerlerinde elektrostatik etkileşimin olmaması nedeniyle adsorban yüzeyine yeterince yapışmamıştır (Saha ve ark, 2010).

Bununla birlikte, yüksek pH seviyelerinde boyarmaddeler gibi organik bileşiklerin iyonlaşma derecesi önemli ölçüde azalır. Bu durum, KK boya molekülü ile adsorban arasındaki etkileşimde bir azalmaya ve dolayısıyla düşük uzaklaştırma verimliliğine neden olmuş olabilir (Günay ve ark, 2014). Adsorbanın yüzey yükünün düşük pH değerlerinde pozitif olmasına ve bu nedenle KK giderme veriminin artmasına rağmen, aşırı asidik ortamlarda (pH 2,0 civarında) adsorpsiyon veriminde azalma gözlenmiştir. Bu sonuç, çözeltideki H^+ iyonlarının, KK boya moleküllerine kıyasla adsorban yüzeyine daha fazla tutunmasıyla açıklanabilir. Bu nedenle, bu durum, KK boya moleküllerinin adsorban yüzeyine bağlanabileceği aktif bağlanma merkezlerinin sayısında bir azalmaya neden olmuştur. Test numunelerinde başlangıçta KK boyası içeren sulu çözeltilerin doğal pH'ı 6,3 olduğundan, bu

çalışmadan elde edilen sonuçlar KK boyasının aktif çam kozalağı biyokömürü üzerine adsorpsiyonunda pH ayarlamasının önemini ve gerekliliğini ortaya koymuştur.



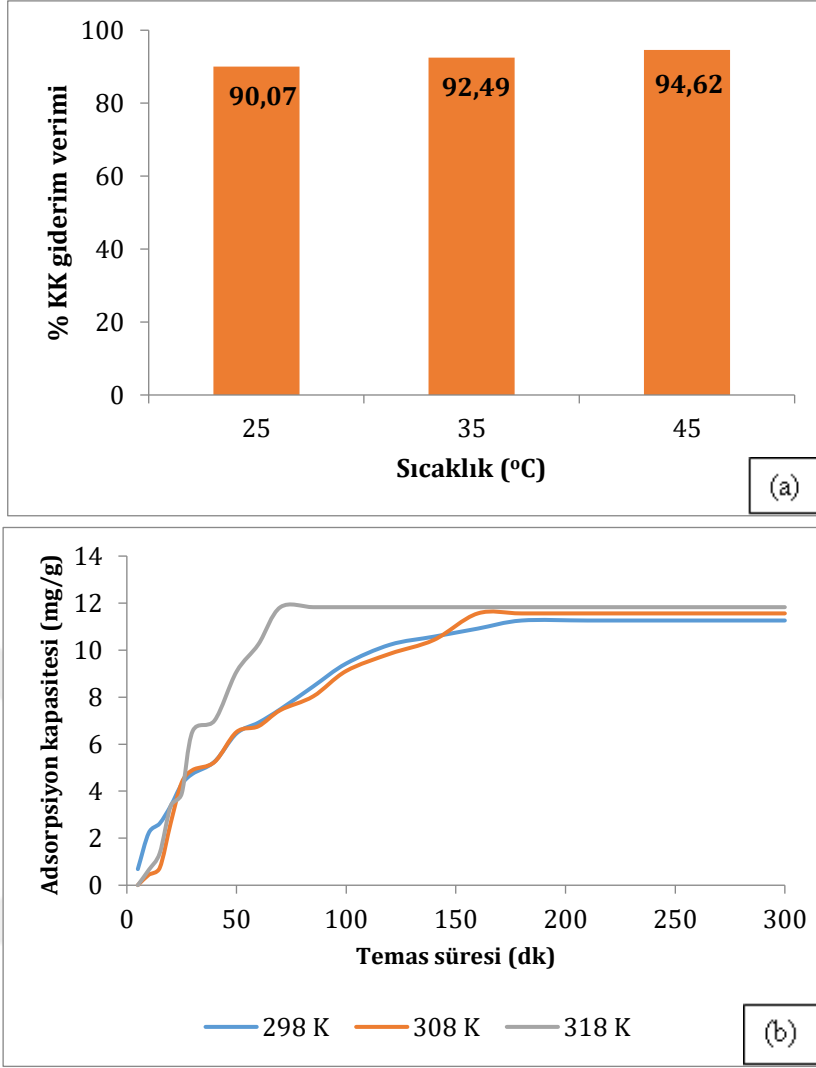
Şekil 3.3. KK boyasının sulu çözeltilerden farklı pH değerlerinde uzaklaştırılmasında elde edilen adsorpsiyon verimleri (%)

($C_0 = 25 \text{ mg/L}$; Adsorban dozu = $0,5 \text{ g/250 mL}$ çözelti; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Sıfır yük noktası (pH_{pzc}), adsorban yüzeyin adsorpsiyon kabiliyetini belirleyen önemli bir faktördür ve adsorbanın net yüzey yükünün sıfıra eşit olduğu pH'dır. $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ olduğunda, adsorban yüzey deprotonlanır ve negatif bir yüke sahip olur. Bu nedenle, bu durumda katyonik boya adsorpsiyonu tercih edilir (Chham ve ark, 2018). Bu çalışmada adsorpsiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılması için pH_{pzc} değeri belirlenmiştir. Aktif çam kozalağı biyokömürünün pH_{pzc} değeri 5,2 olarak tespit edilmiş olup, bu sonuç adsorban yüzeyin pH 5,2'nin altındaki pH'larda pozitif yüklü olduğu anlamına gelmektedir. Diğer bir ifadeyle, anyonik bir boya olan negatif yüklü KK boya moleküllerinin, 5,2'nin altındaki pH'da protonlanmış adsorban yüzeyine elektrostatik olarak çekildiğini göstermektedir. Böylece, KK molekülleri ile AÇK biyokömür yüzeyi arasındaki güçlü iyonik etkileşim nedeniyle giderim verimliliği artmış ve KK adsorpsiyonu esas olarak yüzeyde elektrostatik kuvvetler yoluyla meydana gelmiştir (Taher ve ark, 2021). Dolayısıyla, ortam pH'ına bağlı olarak aktif çam kozalağı biyokömürünün yüzeyinde KK boya moleküllerinin nasıl tutunduğu bu gerçeklik ile açıklanmıştır.

3.3.2. Sıcaklık etkisi

Çözeltinin pH'ından sonra adsorpsiyon işlemini etkileyen bir diğer önemli parametre şüphesiz sıcaklıktır. Bu nedenle, kesikli adsorpsiyon deneyleri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ile $45 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında değişen farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Deneysel veriler Şekil 3.4'te sunulmaktadır.



Şekil 3.4. a) KK boyasının sulu çözeltilerden farklı sıcaklıklarda uzaklaştırılmasında elde edilen adsorpsiyon verimleri (%) ($C_0 = 25$ mg/L; Adsorban dozu = 0,5 g/250 mL çözelti; pH = 4), b) AÇK biyokömürünün adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık ile değişimi

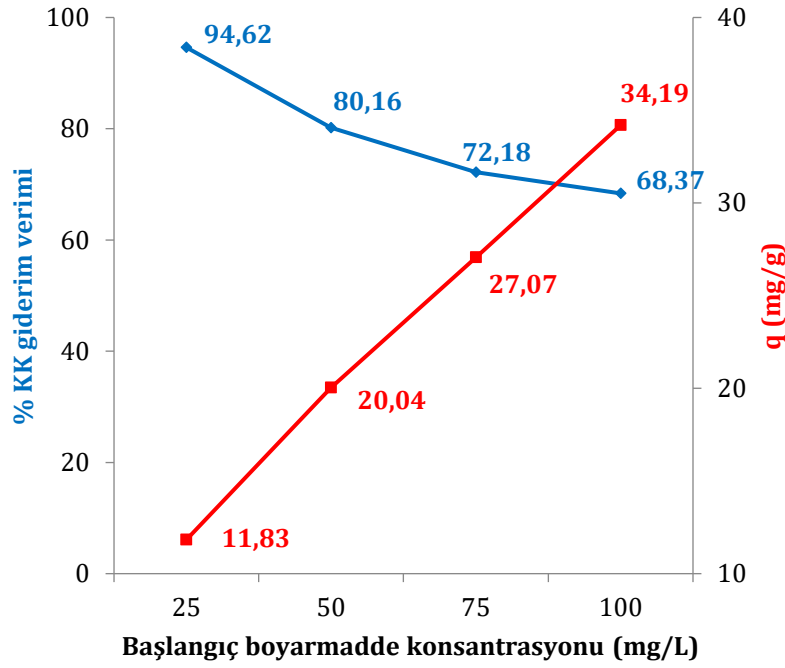
Deneysel sonuçlar, sulu çözeltilerden KK uzaklaştırma verimliliğinin artan sıcaklıkla arttığını, dolayısıyla adsorpsiyon işleminin kimyasal olduğunu göstermiştir (Şekil 3.4-a). Sıcaklığın 25 °C' den 45 °C' ye artışı, KK gideriminde yaklaşık %5 gibi düşük oranda verimlilik artışına neden olsa da, adsorpsiyon işleminde dengeye ulaşma süresi yüksek sıcaklıkta önemli ölçüde azalmıştır. KK boyasının adsorpsiyonu 25 °C'de 180 dakika içinde tamamlanırken, adsorpsiyon 45 °C' de gerçekleştirildiğinde 60 dakika içinde sona ermiş ve maksimum uzaklaştırma değeri (%94,62) elde edilmiştir (Şekil 3.4-b). Bu nedenle, sıcaklık artışı, giderim verimliliğindeki artıştan ziyade adsorpsiyon işleminin dengeye gelme süresini önemli ölçüde azaltmıştır. Bu sonuç, KK boya moleküllerinin yüksek sıcaklıkta daha iyi hareket edebilmesi nedeniyle çözeltilerden adsorban yüzeye difüzyon hızlarının arttığı anlamına gelmektedir (İleri, 2019). Ancak sıcaklık artışı AÇK biyokömürünün adsorpsiyon kapasitesi değerlerinde kayda değer bir değişiklik yaratmamıştır (Şekil 3.4-b). Ayrıca deneysel sonuçlar, KK boyasının sulu

çözeltiden uzaklaştırılması için yapılan bu adsorpsiyon işleminin doğada endotermik olduğunu göstermiştir.

3.3.3. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun ve adsorban dozajının etkisi

Adsorpsiyon genellikle üç aşamada gerçekleşir. İlk aşamada, kirletici çözeltiden adsorbanın katı yüzeyine (yüzey sınır tabakasına) taşınır. Bu doğal olaya “film difüzyonu” denir. İkinci aşamada, sınır tabakasına gelen kirletici, adsorban yüzeyindeki makro ve mikro gözeneklere dağılır. Bu doğal olaya “gözenek difüzyonu” denir. Son aşamada ise gözeneklerin iç yüzeyinde kirleticinin adsorban yüzeyine tutunması meydana gelir. Bu nedenle, bu işlem temel olarak bir difüzyon işlemidir ve en yoğun mekanizma sıvı fazdan katı faza kütle transferidir. Bu nedenle, bu süreçteki itici güç hiç şüphesiz konsantrasyon farkıdır. Başlangıç konsantrasyonu, sulu çözelti ile katı faz arasında, tüm moleküllerin kütle transfer direncinin üstesinden gelmesi için önemli bir itici güç sağlar (Ho ve ark, 2005, Doğan ve ark, 2006).

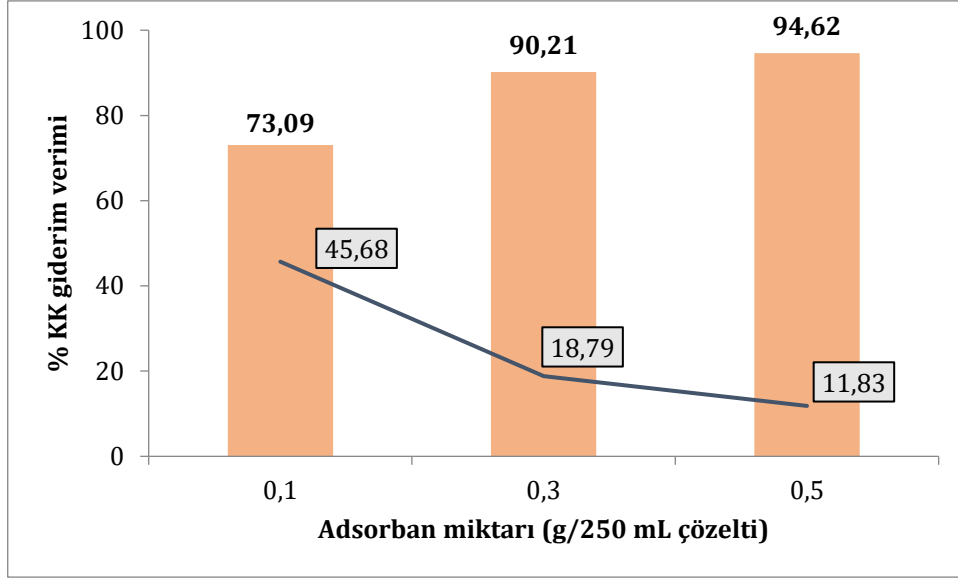
Çam kozalağından elde edilen aktive edilmiş biyokömürün adsorban olarak kullanıldığı bu tez çalışmasında, farklı başlangıç KK konsantrasyonlarının adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri üzerindeki etkisi Şekil 3.5'te gösterilmektedir. Deneysel sonuçlar, KK boya çözeltisinin başlangıç konsantrasyonunun 25-100 mg/L aralığında değiştirildiğinde, adsorpsiyon verimliliğinin azaldığını ancak adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin ise arttığını göstermiştir. Çözeltideki tüm KK boya molekülleri, özellikle düşük konsantrasyonlarda, adsorbanın yüzeyindeki aktif bağlanma bölgeleriyle etkileşime girerek yüksek uzaklaştırma verimliliği elde edilmesine neden olmuştur. Ancak, adsorbanın yüzeyinde sınırlı sayıda bağlanma bölgesi olduğu düşünüldüğünde, adsorpsiyon, düşük başlangıç konsantrasyonuna kıyasla yüksek konsantrasyonda daha verimsiz bir şekilde meydana gelmiştir (Chowdhur ve ark, 2011). Dolayısıyla başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça KK giderim verimliliğindeki bu azalma, aktif çam kozalağı biyokömürünün sulu çözeltiden yüksek miktarda KK boyasını gidermek için etkili olmadığı anlamına gelmemektedir. Bu sonuç, yüksek başlangıç konsantrasyonlarında yüksek boya giderme verimi elde etmek için kullanılan adsorban miktarının artırılması gerektiğini ortaya koymaktadır. Öte yandan, artan başlangıç konsantrasyonu denge adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir artışa neden olmuştur. KK boya çözeltisinin başlangıç konsantrasyonunun 25 ila 100 mg/L arasında artması, aktif çam kozalağı biyokömürünün adsorpsiyon kapasitesinin 11,83 mg/g' dan 34,19 mg/g' a yükselmesine neden olmuştur. Çünkü katı yüzeyde tutulacak boya moleküllerinin kütle transfer direnci için gereken itici güç konsantrasyon artışı ile arttırılmıştır. Dolayısıyla bu durum adsorpsiyon kapasitesi değerlerini arttırmıştır. Kaur ve ark. tarafından yapılan çalışmada da benzer sonuçlar gözlenmiştir (Kaur ve ark, 2013).



Şekil 3.5. Farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonları için adsorpsiyon verimi (%) ve adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) değerleri

(T = 45 °C; Adsorban dozu = 0,5 g/250 mL çözelti; pH = 4)

Adsorpsiyon işleminde yüzey alanı oldukça önemlidir. Özellikle küçük partikül boyutuna ve geniş yüzey alanına sahip karbon bazlı adsorbanların sulu çözeltilerden boyarmadde uzaklaştırılmasında çok etkili olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada hazırlanan aktif çam kozalağı biyokömürü, farklı dozajlarda (0,1–0,5g) KK boya içeren 250 mL'lik test çözeltilerine ilave edilmiştir. Adsorbanın homojen dağılımı, adsorpsiyon işlemi tamamlanincaya kadar bu çözeltilerin sabit sıcaklıkta bir su banyosunda çalkalanmasıyla sağlanmıştır. Şekil 3.6' da görüldüğü gibi, adsorban miktarındaki artış adsorpsiyon sürecini olumlu yönde etkilemiş, 0,5 g adsorban miktarında en yüksek KK uzaklaştırma yüzdesi (%94,62) elde edilmiştir. Adsorban olarak kullanılan aktif çam kozalağı biyokömürünün, çok geniş yüzey alanı ve oldukça gözenekli yapısı nedeniyle çok küçük miktarlarda kullanıldığında bile, yüksek oranda KK uzaklaştırma verimliliği elde edilmiştir. Ayrıca, farklı adsorban miktarlarında hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri de Şekil 3.6'da görülmektedir. Adsorpsiyon işleminde ulaşılan maksimum kapasite değeri 0,1 g adsorban dozu için 45,68 mg/g olarak belirlenmiştir.

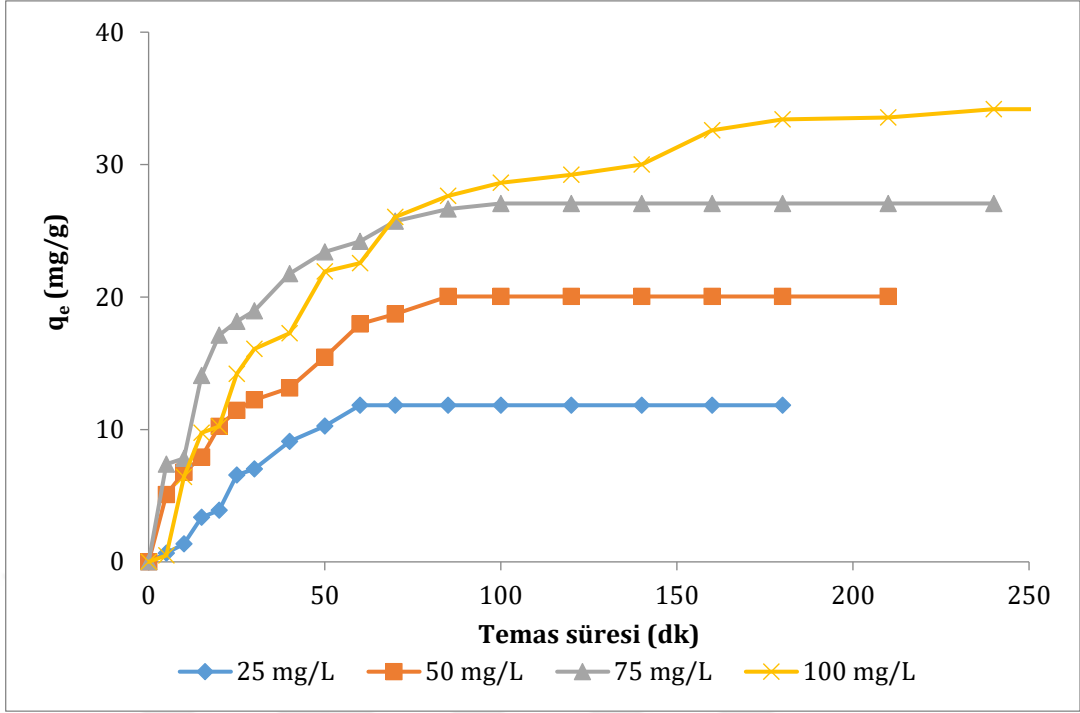


Şekil 3.6. KK boyasının sulu çözeltilerden farklı adsorban dozajında uzaklaştırılmasında elde edilen adsorpsiyon verimleri (%) ve adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g)

(T = 45 °C; pH = 4; C₀ = 25 mg/L)

3.3.4. Temas süresinin etkisi

Hızlı adsorpsiyon ve dengeye ulaşma için kısa temas süresi, su arıtımında kullanılacak adsorbanların etkinliğini gösteren önemli bir parametredir. Şekil 3.7, KK boyasının sulu çözeltilerden optimum koşullarda ve farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında uzaklaştırılmasında denge anında adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe edilen boya miktarlarını ve optimum temas süresini vermektedir. Deneysel sonuçlardan, aktif çam kozalağı biyokömürünün üzerinde KK boya adsorpsiyonunun çok hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Sulu çözeltilerden KK boya moleküllerinin uzaklaştırılması işlemi büyük oranda ilk 60 dakika içinde gerçekleşmiştir. İşlemin ilk aşamasında adsorpsiyon hızının yüksek oluşu, başlangıçta biyokömür yüzeyinde çok sayıda boş aktif alanların bulunması ile açıklanabilmektedir (Ojo ve ark, 2019). Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi incelendiğinde; temas süresi arttırılarak adsorbe edilen boya moleküllerinin miktarının arttığı ve dengeye ulaşma süresinin sırasıyla 25, 50, 75 ve 100 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında 60, 85, 100 ve 240 dk olduğu görülmektedir. Dengeye ulaşıldığında ise, adsorpsiyon kapasitelerinde herhangi bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir. Deneysel sonuçlar, başlangıçtaki KK boya konsantrasyonunun artmasıyla dengeye gelme süresinin arttığını göstermiştir. Aynı zamanda, sulu çözeltideki KK boya moleküllerinin konsantrasyonlarının artması, zaman içinde adsorpsiyon kapasitesinde de bir artışa neden olmuştur.



Şekil 3.7. Temas süresinin ve başlangıç konsantrasyonunun KK boyasının aktif çam kozalağı biyokömürü üzerine adsorpsiyonuna etkisi

(pH = 4, T = 45 °C, Adsorban dozu = 0,5 mg/250 mL çözelti)

Sonuç olarak, aktif çam kozalağı biyokömürünün, literatürde bildirilen diğer bazı adsorbanlara kıyasla, KK giderme verimliliği değerinin oldukça yüksek olması nedeniyle, Kongo kırmızısının sulu çözeltiden uzaklaştırılması için kullanılabilir üstün bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır (Tablo 3.2). Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar, yüksek KK giderme verimliliği elde etmek için adsorban olarak kullanılan biyokömürün fiziksel veya kimyasal yöntemlerden biri kullanılarak aktive edilmesi gerektiğini göstermektedir. Özellikle kimyasal aktivasyon ile asidik ortamda kısa sürede yüksek uzaklaştırma değerleri elde etmek mümkündür. Aynı zamanda, Tablo 3.2'den, çam kozalaklarından elde edilen biyokömürün H₃PO₄ yerine KOH ile aktive edilmesiyle KK giderme verimliliğinin %81'den yaklaşık %95'e yükseldiği açıkça görülmektedir.

Tablo 3.2. Farklı biyokömürler kullanılarak KK boyasının sulu çözeltilerden giderimi için ulaşılan maksimum adsorpsiyon verimliliği değerleri (%)

Hammadd e	Aktivasyon yöntemi	pH	Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)	Adsorban miktarı (g/L)	Temas süresi	KK giderim verimi (%)	Kaynak
Çam kozalağı	KOH	4	25	2,0	60 dk	94,62	Bu çalışma
Sığır gübresi	Fe ⁺³ ile modifiye	---	100	2,5	60 dk	92,00	(Zhu ve ark, 2020)
Portakal kabuğu atıkları	CO ₂	2-3	500	3,0	24 saat	89,00	(Yeka ve ark, 2020)
Portakal kabuğu atıkları	Buhar	2-3	500	3,0	24 saat	93,00	(Yeka ve ark, 2020)
Mısır koçanı	Amino aşılı biyokömür	---	---	2,0	60 dk	98,40	(Faheem ve ark, 2019)
Çam kozalağı	H ₃ PO ₄	3,5	20	0,6	10 dk	81,00	(Dawood ve ark, 2014)
Hindistan cevizi kabuğu	Aktivasyon yok	2	20	4,0	40 dk	50,00	(Namasiva y ve ark, 2002)

3.3.5. Adsorpsiyon izoterm modeli

Sabit sıcaklıkta dengede çözelti içinde kalan çözünen madde konsantrasyonu ile adsorbanın birim ağırlığı başına adsorbe edilen çözünen madde miktarı arasındaki ilişki, "adsorpsiyon izotermi" adı verilen sonuç fonksiyonu ile belirlenebilir. Bununla birlikte, adsorpsiyon izotermi genellikle adsorban kapasitesi, adsorpsiyon enerjisi ve mekanizması hakkında bazı önemli bilgiler sağlar. Bu amaçla, bazıları ampirik olan birçok izoterm modeli geliştirilmiştir. Bu izotermi bilinmeyen parametre sayısına göre iki parametre ve üç parametre olarak iki grupta incelemek mümkündür. Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich ve Temkin modelleri iki parametrelidir ve daha yaygın olarak kullanılırlar. Redlich-Peterson, Sips, Khan ve Toth modelleri üç parametrelidir ve daha az kullanılırlar (Günay ve ark, 2014).

Bu tez çalışmasında, adsorban olarak aktif çam kozalağı biyokömürü kullanılarak KK boyasının sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında adsorpsiyon işlem mekanizmasının araştırılması için iyi bilinen üç izoterm modeli (Freundlich, Langmuir ve Temkin) kullanılmış ve deneysel verilerin bu modellere uyumluluğu araştırılmıştır. Freundlich izoterm modeli, heterojen bir yüzey üzerinde homojen olmayan bir dağılımı ifade eder. Bu modele göre, bir adsorbanın yüzeyindeki adsorpsiyon alanları heterojendir, yani yüzey farklı adsorpsiyon alanlarından oluşur. Buna karşılık, Langmuir izoterm modeline göre, adsorbe edilen moleküller adsorbanın yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluşturur ve adsorbe edilen moleküller stabildir ve adsorban yüzeyinde hareket etmez. Ayrıca, adsorpsiyon hızı, adsorbe edilen maddenin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Temkin izoterm modeli ise çözeltideki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiştir. Bu modelde, adsorpsiyon ısısındaki azalma doğrusal ve bağlanma enerjisi homojen olarak kabul edilir. Langmuir (Eşitlik 3.1), Freundlich (Eşitlik 3.2) ve Temkin (Eşitlik 3.3) izoterm denklemlerinin doğrusallaştırılmış hali genel olarak şu şekilde verilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \left(\frac{1}{q_{\max}K_L} \right) \quad (3.1)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.2)$$

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (3.3)$$

Burada; C_e (mg/L) çözülmüş maddenin denge konsantrasyonu, q_e (mg/g) dengede adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan çözünen madde miktarı, q_{\max} (mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesi, K_L (L/mg) adsorpsiyon serbest enerjisi ile ilgili sabit, K_f [(mg/g(L/mg)^{1/n}] Freundlich sabiti, $1/n$ sistemin heterojenlik faktörü, A Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/g) ve B sorpsiyon ısısıyla ilgili sabittir (J/mol) (Dada ve ark, 2012). Deneysel olarak elde edilen sonuçların Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygulanmasıyla C_e/q_e 'ye karşı C_e , $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$, q_e 'ye karşı $\ln C_e$ doğrusal izoterm grafikleri çizilmiş ve bu grafiklerden hesaplanan model parametreleri Tablo 3.3'te verilmiştir.

Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri birlikte değerlendirildiğinde, deneysel sonuçların en yüksek korelasyon katsayısı nedeniyle Freundlich izoterm modeli ile daha uyumlu olduğu görülmüştür. Tablo 3.3'te görüldüğü gibi, adsorpsiyon işlemi, $1/n$ değerlerinin 1'den küçük olması nedeniyle kimyasal bir işlemdir. Bu sonuç, adsorpsiyon modelini karakterize etmek için sıcaklığın adsorpsiyon işlemi üzerine etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçla tutarlıdır.

Tablo 3.3. KK boyasının aktif çam kozalağı biyokömürü üzerine adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri

Boyarmadde	İzoterm modeli	Parametreler	Sıcaklık (°C)			
			25	35	45	
Kongo kırmızısı		$q_{exp.}$ (mg/g)	11,26	11,56	11,83	
		q_{max} (mg/g)	6,238	5,817	5,605	
		Langmuir	K_L (L/mg)	0,637	0,491	0,461
			R^2	0,818	0,855	0,898
		Freundlich	K_f [mg/g (L/mg) ^{1/n}]	67,61	42,47	54,83
			$1/n$	0,964	0,771	0,895
		Temkin	R^2	0,963	0,951	0,926
			R^2	0,942	0,936	0,919
			A	0,028	0,032	0,034
			B	5,287	5,959	6,099

3.3.6. Adsorpsiyon kinetiği ve termodinamik çalışmalar

Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi, etkili adsorbat-adsorban temas süresini belirlemek için oldukça önemlidir. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği, bu işlemin hızını etkileyen adsorpsiyon adımlarını anlamada önemli bir yere sahiptir. Adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon derecelerini belirlemek için birçok farklı kinetik model kullanılabilir. Yaygın olarak kullanılan kinetik model, Lagergren tarafından geliştirilen birinci dereceden bir reaksiyon denklemdir. Bunun dışında, adsorpsiyon hızının adsorbat konsantrasyonundan bağımsız olduğunu, sadece katı fazın adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlı olduğunu belirten sözde ikinci mertebeden kinetik model denklemi de kullanılabilir. Ya da kademeli denge sistemlerinde hız değişimini açıklamak için bir hız denklemi veya parçacık içi difüzyon modeli de kullanılabilir. Bu model, adsorpsiyonda hangi mekanizmanın etkili olduğunu belirlemede özellikle önemlidir (Mohammadi ve Karimi, 2017).

Bu tez çalışmasında, adsorpsiyon sürecinin mekanizmasını belirleyebilmek amacıyla, kinetik deneysel verilerin, sözde birinci mertebeye, sözde ikinci mertebeye ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. Yalancı birinci mertebeye, yalancı ikinci

mertebe ve parçacık içi difüzyon modellerine ait denklemlerin doğrusal formları sırasıyla Eşitlik 3.4, 3.5 ve 3.6' da verilmektedir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (3.4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.5)$$

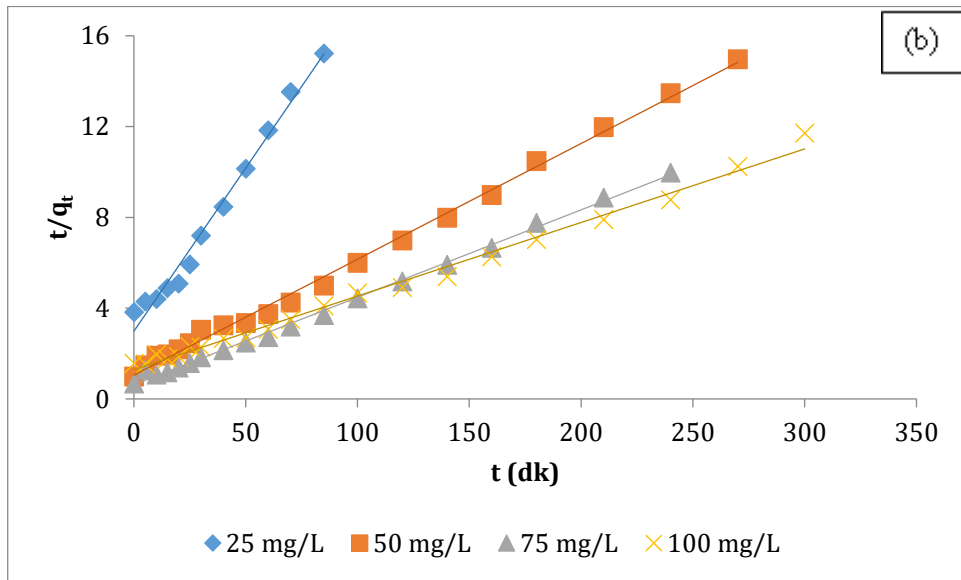
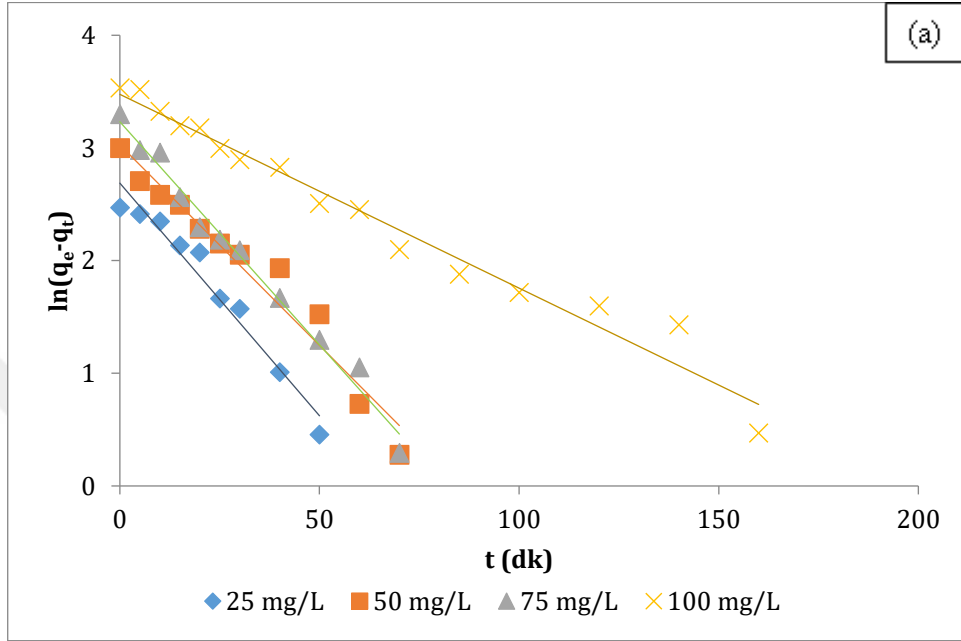
$$q_t = k_1 \cdot t^{1/2} + C \quad (3.6)$$

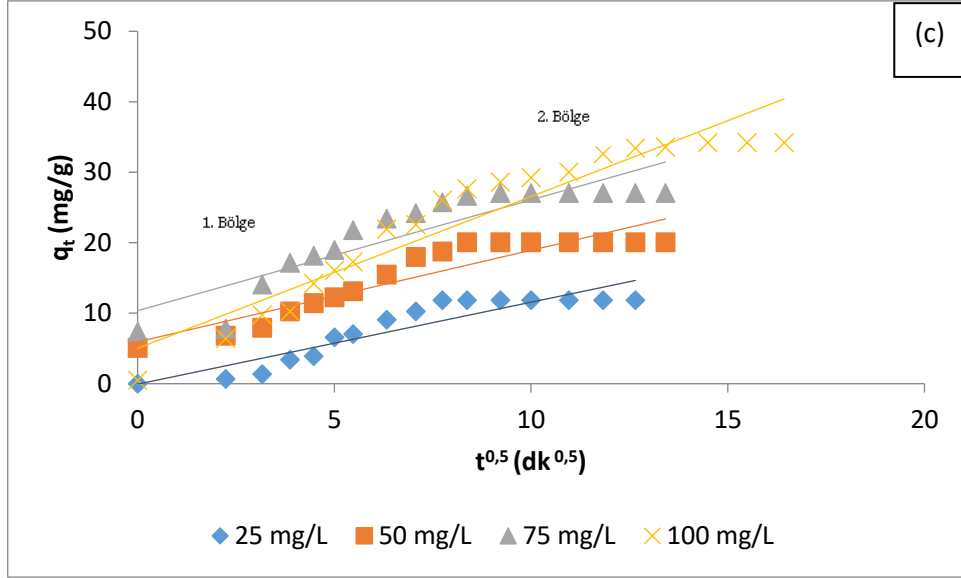
Burada, q_t ve q_e sırasıyla belirli bir zamanda ve dengede sorpsiyon kapasitesini (mg/g) göstermektedir. k_1 sözde birinci mertebeden hız sabitidir (dk^{-1}), k_2 sözde ikinci mertebeden hız sabitidir ($g \text{ mg}^{-1} dk^{-1}$), k_1 parçacık içi difüzyon modeline ait hız sabitidir ($mg/g dk^{0.5}$), C partikül içi difüzyon modeline ait bir sabit ve t zamandır (dk) (Doğan ve ark, 2009). $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t , t/q_t 'ye karşı t ve q_t 'ye karşı $t^{0.5}$ doğrusal grafikleri çizilerek, Şekil 3.8' de verilmiştir. Doğrusal hız denklemlerine ait kinetik parametrelerin sayısal değerleri ise (üç modelin hız sabiti, korelasyon katsayıları ve teorik adsorpsiyon kapasitesi değerleri) Tablo 3.4'te verilmektedir.

Tablo 3.4'ten görülebileceği gibi, aktif çam kozalağı biyokömürünün üzerine KK adsorpsiyonu, korelasyon katsayıları değerlerinin 1'e en yakın olması nedeniyle yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha uyumludur. Ayrıca deneysel olarak elde edilen $q_{e(\text{deney.})}$ (mg/g) değerleri ile model denklemlerinden elde edilen $q_{e(\text{hesap.})}$ (mg/g) değerleri birbirine çok yakındır. Başlangıç adsorbat konsantrasyonu arttıkça $q_{e(\text{hesap.})}$ ve $q_{e(\text{deney.})}$ değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Bu sonuç, başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça, adsorbe edilen KK moleküllerinin miktarının arttığını göstermiştir. Bununla birlikte, başlangıçtaki boya konsantrasyonunun artmasıyla hız sabiti (k_2) azalmıştır. Bu sonuç, başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça, büyük ölçüde adsorpsiyonun meydana geldiğini, ancak daha düşük konsantrasyonlara göre daha yavaş yürüdüğünü göstermiştir. Deneysel sonuçlar incelendiğinde, 25 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltide adsorpsiyon işleminin 60 dakikada tamamlandığı ve dengeye ulaşıldığı görülmektedir. Bu süre 100 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltide 240 dakikaya yükselmiştir. Dolayısıyla bu sonuç, artan KK konsantrasyonu ile adsorpsiyon hızının yavaşladığının ve dolayısıyla reaksiyon hız sabitinin azaldığının bir göstergesidir.

Yalancı ikinci dereceden kinetik model, adsorpsiyon için kesin bir mekanizma önermediğinden, sonuçlar partikül içi difüzyon modeli kullanılarak da analiz edilmiştir. Şekil 3.8'de görüldüğü gibi adsorpsiyon işlemi iki bölge oluşturarak gerçekleşmiştir. 1. bölge yüzey adsorpsiyonunu, 2. bölge ise partikül içi difüzyonu temsil etmektedir. KK boya molekülleri ilk aşamada film tabakasına gelmiş ve daha sonra adsorbanın mezo ve makro gözenek boşluklarında hareket ederek, ikinci aşamada gözeneklerin yüzeyine tutunmuştur. Bu sonuç, adsorpsiyon işleminin tek adımla kontrol edilmediğini, hızlı yüzey adsorpsiyonu ve partikül

içi difüzyon aşamasının birlikte gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Ayrıca KK boyasının başlangıç konsantrasyonu arttıkça, hız sabiti (k_i) artmış ve bu nedenle daha yüksek başlangıç konsantrasyonlarında adsorpsiyonun daha hızlı gerçekleştiği anlaşılmıştır.





Şekil 3.8. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen kinetik model eğrileri a) sözde birinci mertebeden kinetik model, b) sözde ikinci mertebeden kinetik model, c) parçacık içi difüzyon kinetik modeli

Tablo 3.4. Aktif çam kozalağı biyokömürü üzerine KK adsorpsiyonu için korelasyon katsayıları ve yalancı birinci mertebeye, yalancı ikinci mertebeye ve partikül içi difüzyon kinetik modellerinin hız sabitleri

		C_0 (mg/L)			
		25	50	75	100
Kinetik model	q_e (deney.) (mg/g)	11,83	20,04	27,07	34,19
	q_e (hesap.) (mg/g)	14,70	20,64	25,33	32,32
Yalancı birinci dereceden	k_1 (dk ⁻¹)	0,0413	0,0396	0,0356	0,0172
	R^2	0,961	0,955	0,985	0,972
	q_e (hesap.) (mg/g)	6,96	19,61	25,97	30,86
Yalancı ikinci dereceden	k_2 (g/mg.dk)	0,0069	0,0025	0,0024	0,00081
	R^2	0,985	0,996	0,997	0,993
	k_i (mg/g.dk ^{0,5})	1,163	1,299	1,573	2,153
Partikül içi difüzyon	C	0,069	5,942	10,360	5,018
	R^2	0,850	0,867	0,816	0,909

Adsorpsiyon işleminin termodinamik olarak incelenmesi ise, işlemin uygulanabilirliği açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla belirlenen termodinamik parametreler (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) farklı sıcaklıklar için belirlenen adsorpsiyon denge sabiti değerleri (K_c) kullanılarak, sırasıyla Eşitlik 3.7 ve 3.8 yardımıyla hesaplanır.

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (3.7)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (3.8)$$

$$K_c = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (3.9)$$

Burada; R (8,314 J/mol K) evrensel gaz sabitidir, T (K) mutlak çözelti sıcaklığıdır, C_{ads} dengede adsorbe edilen KK boya konsantrasyonudur ve C_e dengede çözültide kalan KK boya konsantrasyonudur (Zamouche ve Hamdaoui, 2012). ΔH° ve ΔS° değerleri, $\ln K_c$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden ve kesişiminden belirlenmektedir. Tez çalışması kapsamında KK adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 3.5'te verilmiştir.

Tablo 3.5'te görülebileceği gibi, işlemin negatif Gibbs serbest enerjisi, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Başka bir deyişle, adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği negatif Gibbs serbest enerjisi ile anlaşılmıştır. ΔH° 'in pozitif değeri adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterirken, ΔS° 'in pozitif değeri katı/çözelti arayüzeyinde rastgeleliğin arttığını göstermiştir. Özellikle, yüksek pozitif entropi değeri, KK boya moleküllerinin arayüzeyde daha iyi tutulduğunu ve kullanılan adsorbana büyük ilgi gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Tablo 3.5. Farklı sıcaklıklarda aktif çam kozalağı biyokömürü üzerine KK adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

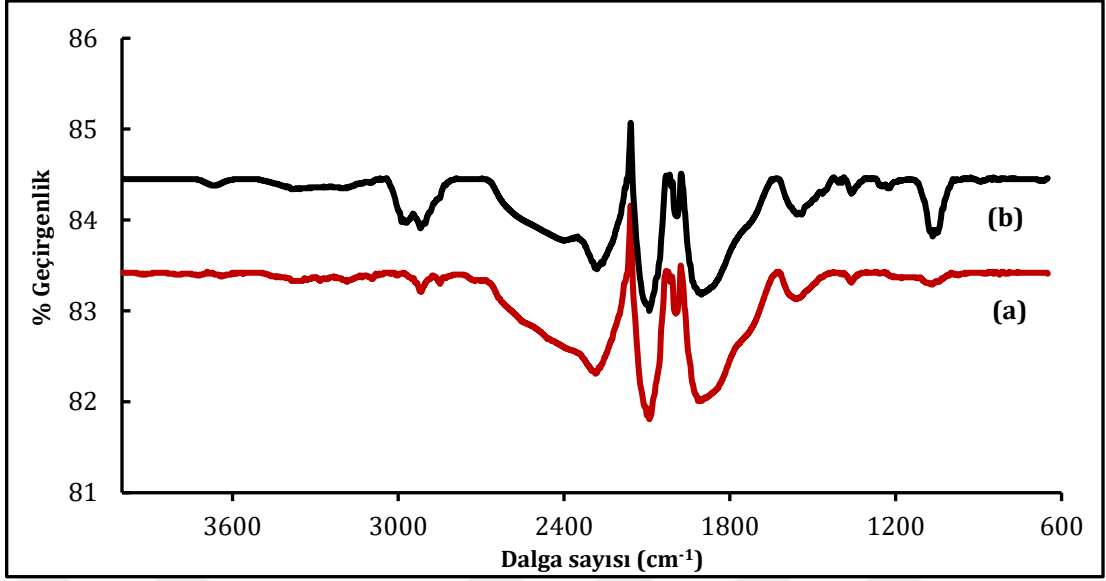
Boyarmadde	T (°C)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔG° (kJ/mol)
Kongo	25			-5,464
kırmızısı	35	24,94	106,01	-6,430
	45			-7,578

3.4. Aktif Çam Kozalağı Biyokömürünün Yüzey Özellikleri (Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonundan Önce ve Sonra)

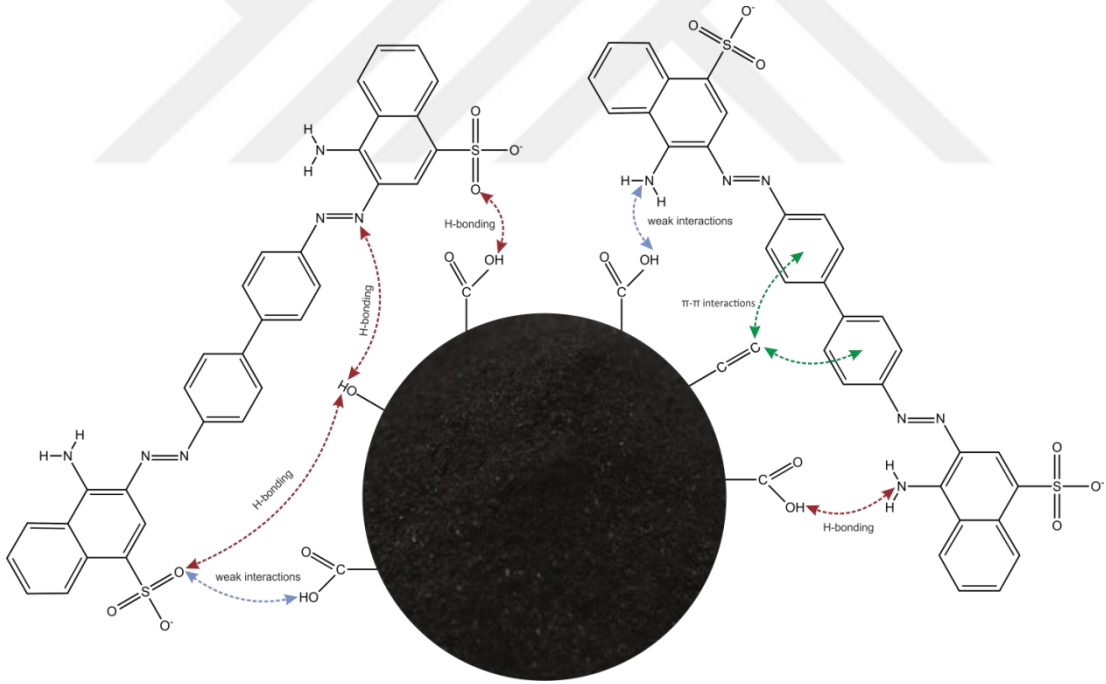
Bu çalışmada adsorpsiyon işleminden sonra aktif çam kozalağı biyokömürünün yapısındaki değişim FT-IR analizi ile belirlenmiştir. Adsorpsiyondan önce elde edilen spektrum ile

karşılaştırıldığında, yapıdaki değişim, özellikle yüzey fonksiyonel grupları tarafından verilen piklerin yoğunluğundaki değişim ile belirlenmiştir. KK adsorpsiyonundan önceki ve sonraki FT-IR spektrumları Şekil 3.9'da verilmektedir. Aktif çam kozalağı biyokömürünün FT-IR spektrumu incelendiğinde, yaklaşık 2200 ve 2300 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar $\text{C}\equiv\text{N}$ ve $\text{C}\equiv\text{C}$ germe titreşimlerine karşılık gelmektedir. 3000 cm^{-1} 'deki zirveler, alifatik hidrokarbonların neden olduğu C-H germe titreşimleridir. Adsorpsiyon işleminden sonra aromatik C-H streslerinin daha yoğun olduğu görülmüş ve 3000 ile 2950 cm^{-1} arasında gözlenmiştir. C=C aromatik gerilme titreşimine ait pik 1590 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 3705 cm^{-1} 'deki tepe, amin grubu bileşiklerinin neden olduğu N-H germe titreşimleridir. Bu tepe, amin gruplarına sahip bileşiklerin yapıdaki varlığını göstermiştir. Bunun nedeni, Kongo kırmızısı boyasının kimyasal yapısındaki azot içeren gruplara bağlanabilir (Yang ve ark, 2020; Lorenc ve Grabowska, 2007) Literatürde bu gruplar sayesinde aktive olmuş biyokömür ve boya molekülleri arasında hidrojen bağlarının oluştuğu belirtilmiştir (Achour ve ark, 2021; Niu ve ark, 2016; Ahmad ve Kumar, 2010; Yang ve ark, 2020; Wang ve Wang, 2008; Bernstein ve ark, 1997). Her iki spektrumda da yaklaşık 1000-1500 cm^{-1} 'de C-O, C-N ve C-C gerilme titreşimlerine ait bantlar gözlemlenmiştir. Özellikle, 1100 cm^{-1} 'deki bant, alkol, eter veya hidroksil grubundan kaynaklanan C-O gerilmesine atfedilmiştir. 1285 cm^{-1} 'deki tepe, Kongo kırmızısı yapısındaki S=O germe grubuna aittir. Sonuç olarak, aktif çam kozalağı biyokömürünün yüzeyinde bulunan N-H, C-O ve C-N grupları gibi fonksiyonel gruplar, Kongo kırmızısı boya moleküllerinin biyokömür yüzeyine bağlanmasında önemli bir rol oynamıştır (Phuong ve ark, 2019; Ceylan ve Goldfarb, 2015; Liu ve ark, 2015; Niu ve ark, 2016; Odeh, 2015). Ayrıca, Kongo kırmızısı yapısındaki NH_2 , $-\text{N}=\text{N}-$ ve $-\text{SO}_3$ gruplarının adsorpsiyon sürecine dahil olduğu söylenebilir (Ahmad ve Kumar, 2010; Wang ve Wang, 2008).

Kongo kırmızısı boyasının aktif çam kozalağı biyokömürünün üzerine adsorpsiyon mekanizmasını açıklığa kavuşturmak için, adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşim FT-IR analizinden elde edilen destekleyici veriler ile açıklanmıştır. KK molekülleri ile karbon yüzey arasındaki etkileşim mekanizmalarını görselleştirmek için hazırlanan şematik gösterim Resim 3.1' de sunulmuştur. Şekilde görüldüğü gibi, aktive edilmiş çam kozalağı biyokömür ürünü C=C, C=O, O-H gibi potansiyel adsorpsiyon bölgelerine sahiptir. Aktive edilmiş biyokömür yüzeyinde KK boyasının adsorpsiyon mekanizmasının iki farklı etkileşim tipiyle gerçekleştiği söylenebilir. Bunlardan biri hidrojen bağı iken, diğeri zayıf etkileşimlerdir (Van der Waals kuvveti, π - π etkileşimleri vb.) (Shao ve ark, 2021; Achour ve ark, 2021).

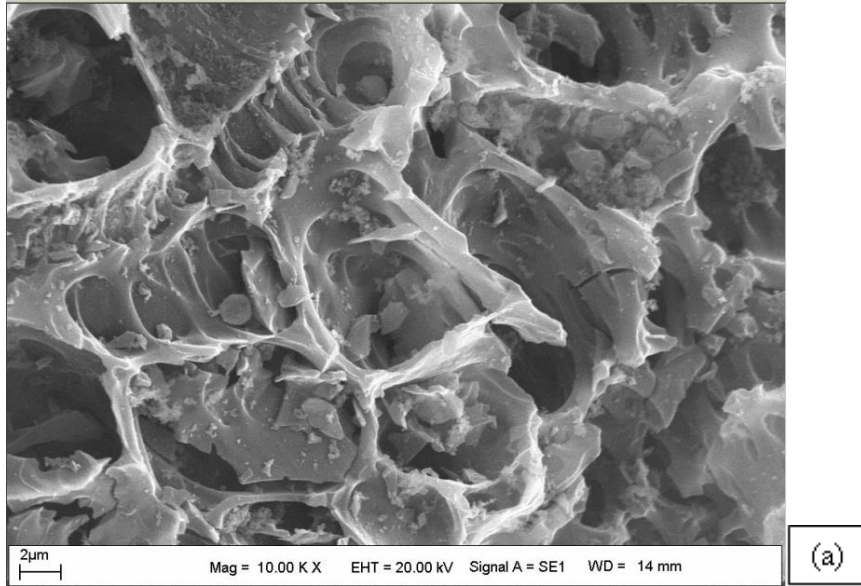


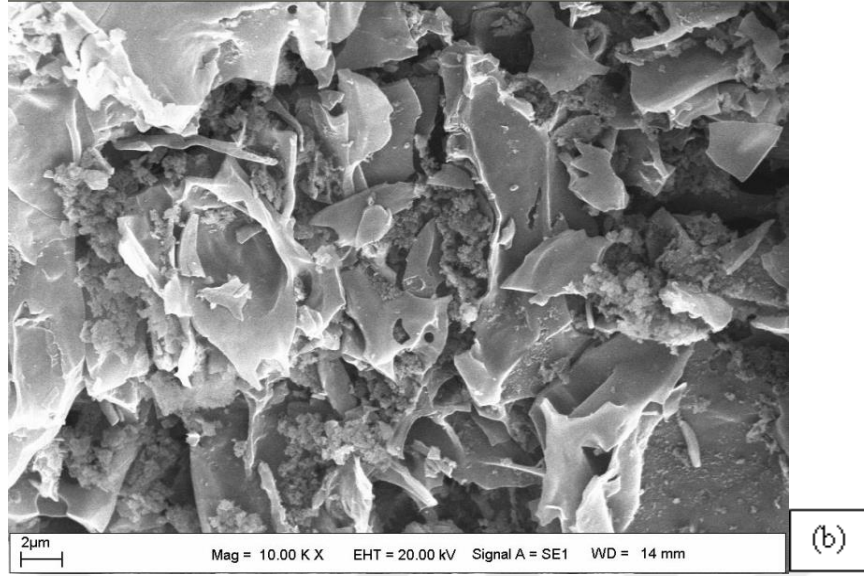
Şekil 3.9. Aktif çam kozalağı biyokömürünün FT-IR spektrumları (a) Kongo kırmızısı adsorpsiyonundan önce, (b) Kongo kırmızısı adsorpsiyonundan sonra



Resim 3.1. Kongo kırmızısının aktif çam kozalağı biyokömürü üzerine adsorpsiyon mekanizmasının şematik diyagramı

Bu tez çalışmasında aktive edilmiş çam kozalağı biyokömür ürününün adsorpsiyon işleminden önce ve sonra topografik görüntüleri alınmış ve adsorbanın morfolojik değişimi araştırılmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında çekilen SEM fotoğrafları Resim 3.2'de verilmektedir. SEM fotoğrafları incelendiğinde genellikle aktif olmayan karbonize numunelerde görülen düşük gözenekliliğin KOH aktivasyonu sonucu geliştiği ve oldukça belirgin yüksek gözenekli yapı elde edildiği görülmektedir. Her biyokütle tipinin KOH ile etkileşim mekanizması farklı olsa da, çam kozalağındaki bu etkileşim hem yüzey alanı hem de gözenek boyut dağılımında çok olumlu sonuçlar vermiştir. Bu nedenle piroliz ve aktivasyon işlemlerinin birlikte uygulanmasıyla adsorpsiyon işlemi için çok uygun gözenek yapısı elde edilmiştir. Fotoğraflardan bu gözeneklerin adsorpsiyondan önce boş olduğu görülmektedir. Adsorpsiyondan sonra çekilen yüzey görüntüleri, adsorbanın yüzeyinin işlemden sonra önemli ölçüde değiştiğini ve işlem sırasında sulu çözeltiden çıkarılması istenen Kongo kırmızısı boya moleküllerinin gözenekler tarafından önemli ölçüde tutulduğunu açıkça göstermiştir. Sonuç olarak, adsorpsiyon işleminin başarıyla gerçekleştirildiği ve çok yüksek KK giderme değerlerine ulaşıldığı yüzey görüntüleri ile desteklenmiştir. Ayrıca elde edilen yüksek yüzey alanı numunedeki yüksek gözenekliliğe bağlanmış ve bu sonuç SEM görüntüleri ile desteklenmiştir. Yani SEM analizinden elde edilen sonuçlarla aktif çam kozalağı biyokömürünün yüzeyinin heterojen ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu ve bu yapı sayesinde Kongo kırmızısı boya moleküllerinin adsorban yüzeyindeki farklı bölgelere bağlanabildiği görsel olarak kanıtlanmıştır.





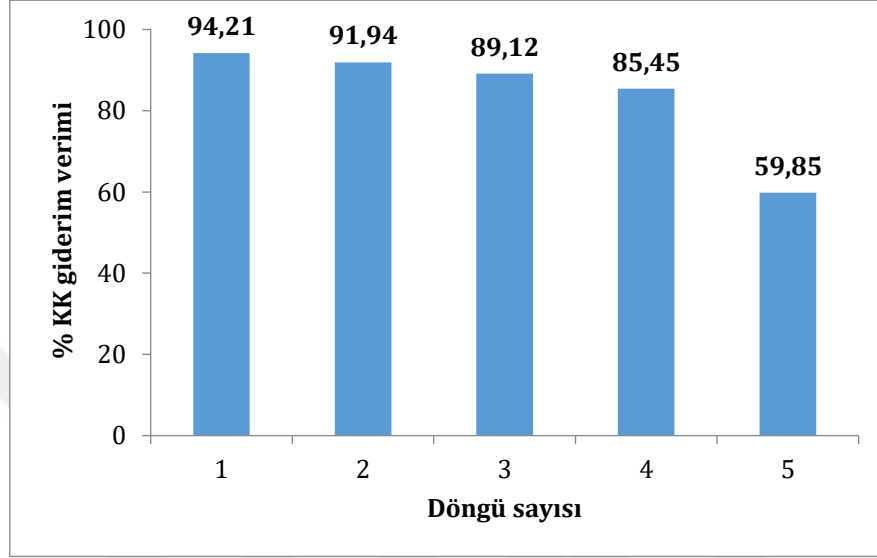
Resim 3.2. Aktive edilmiş çam kozalağı biyokömür ürününe ait SEM görüntüleri (a) KK adsorpsiyonundan önce, (b) KK adsorpsiyonundan sonra

3.5. Aktif Çam Kozalağı Biyokömürünün Yeniden Kullanılabilirliği

Bir adsorbanda aranan en önemli özelliklerden biri de yüksek desorpsiyon kapasitesi ve tekrar kullanılabilirliğidir. Çünkü arıtma işlemlerinde adsorban tüketimine bağlı olarak arıtma verimliliğinin maliyeti değişecektir. Bu amaçla, aktive edilmiş çam kozalağı biyokömür ürününün etkinliğini belirlemek için yeniden kullanılabilirlik analizi yapılmıştır. Adsorbanın rejenerasyonu için, adsorpsiyon işlemi kullanılan 0,5 g boya yüklü aktif çam kozalağı biyokömürü, yüzeyinde tutulan boyayı desorbe etmesi ve dengelenmesi için 1 saat boyunca 50 mL mutlak etanolde bekletilmiştir (Khan ve ark, 2018). Desorbe edilen kongo kırmızısı miktarı spektrofotometrik olarak %99 olarak belirlenmiştir. Çözücü ortamının değişmesi veya konjugasyonun giderilmesi nedeniyle kromofor grubun absorpsiyonunun daha uzun bir dalga boyuna kaymasına “batokromik etki” denir. Rejenerasyon sürecinde batokromik etki gözlenmiştir çünkü Kongo kırmızısı boyasının su yerine etanol içinde çözünmesiyle elde edilen çözeltiler kullanılarak spektrofotometrik ölçümler yapılmıştır. Kongo kırmızısı boyasının etanol içinde çözünmesi, maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyunu 560 nm’ye çıkarmıştır. Bu nedenle, rejenerasyon işlemi spektrofotometrik ölçümler bu dalga boyunda yapılmıştır. İşlemin sonunda elde edilen rejenere adsorban, daha sonra tekrar KK adsorpsiyon işlemi için kullanılmıştır.

Şekil 3.10, aktive edilmiş çam kozalağı biyokömür ürününün KK adsorpsiyonu için yeniden kullanılabilirliğini göstermektedir. KK uzaklaştırma verimliliği, beşinci döngüye kadar %94,21’den %85,45’e hafifçe düşmüştür. Ancak 5. döngüde, Kongo kırmızısının rejenere aktive edilmiş çam kozalağı biyokömür üzerine tutunma verimi yaklaşık %30 oranında

önemli ölçüde azalmıştır. Adsorpsiyon kapasitesindeki bu önemli kayıp esas olarak tamamlanmamış bir desorpsiyon işleminden kaynaklanıyor olabilir. Ancak yine de rejenere edilmiş aktif çam kozalağı biyokömürün, 3. rejenerasyondan sonra bile Kongo kırmızısı boya moleküllerinin uzaklaştırılması için iyi bir performans gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 3.10. Aktive edilmiş çam kozalağı biyokömür ürününün rejenerasyon verimliliği

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Boyarmaddeler tekstil, baskı, boyama, gıda ve kağıt endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan organik bileşiklerdir. Bu endüstri kollarında açığa çıkan ve boyarmadde içeren atık suların akarsulara ve nehirlere boşaltılması her zaman ciddi bir problem olmuştur. Çünkü boyarmaddeler sucul yaşam için toksiktir ve bozunmaya karşı oldukça dirençli olan bu bileşenlerin insan sağlığı üzerinde de olumsuz etkileri vardır. Bu nedenle toksik karakterli bu maddelerin sucul ortamdan uzaklaştırılması büyük önem arz etmektedir. Bu amaçla pek çok ileri arıtma teknikleri kullanılabilir de, bu yöntemler genellikle zaman alıcı, maliyetli ve arıtma konusunda tam olarak etkili değildir.

Adsorpsiyon yöntemi boyarmaddeler gibi kararlı organik kirleticilerin gideriminde kullanılabilecek bilinen en etkin ve çevre dostu bir yöntemdir. Bu arıtma işleminde çok çeşitli ticari adsorbanlar kullanılabilir de bunların yaygın kullanımı genellikle yüksek maliyet ve sınırlı erişilebilirlik nedeniyle kısıtlanmaktadır. Dolayısıyla aktif karbon gibi ticari olarak temin edilebilen ancak yüksek maliyetli bir malzeme yerine tarımsal veya endüstriyel atıkları kullanarak düşük maliyetli, verimli ve aktif karbona alternatif olabilecek adsorbanlar geliştirmek oldukça kıymetlidir.

Biyokömür, geniş yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, mikro gözenekliliği ve iyon değişim kapasitesi nedeniyle çeşitli kirleticilerin ıslahı için oldukça etkin, düşük maliyetli, çevre dostu bir adsorban olarak dünya çapında dikkat çekmektedir. Bu karbonlu malzemenin, su ve topraktan hem organik hem de inorganik kökenli kirletici maddelerin gideriminde etkin olarak kullanılabilmesi, onları aktif karbona alternatif olarak kullanılabilecek adsorban haline getirmiştir.

Bu tez çalışmasında, orman atıklarından biri olan lignoselülozik yapıda çam kozalağı biyokütlesi hammadde olarak kullanılarak, piroliz ve aktivasyon işlemlerinin bir arada gerçekleştirilmesiyle aktif çam kozalağı biyokömürü elde edilmiştir. Elde edilen ürün karakterize edilerek, sulu ortamdan Kongo kırmızısı boyasının gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. KOH ile aktive edilmiş bu biyokömür ürününün adsorpsiyon kapasitesi üzerine sıcaklık, pH, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, temas süresi ve adsorban dozajı gibi çeşitli adsorpsiyon parametrelerinin etkisi araştırılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında çam kozalağı biyokütlesi, 1 saat boyunca 600 ° C sıcaklıkta inert azot gazı atmosferinde karbonize edilerek, biyokömür üretilmiştir. İşlem sonunda elde edilen karbonize katı ürün, konsantre KOH çözeltisi kullanılarak emprenye edildikten sonra 10 °C/dk ısıtma hızında 1 saat boyunca azot atmosferinde maksimum 800 °C sıcaklıkta tekrar piroliz edilerek, aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif biyokömür ürününün karakterizasyonu yapılmış ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

✓ Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan KOH, katran ve uçucu maddelerin oluşumunu engelleyerek, biyokömür veriminin %30' dan %42,5'a yükselmesine vesile olmuştur.

✓ Kimyasal aktivasyon işlemi yüzey alanında önemli bir artışa sebep olmuş ve üretilen aktif çam kozalağı biyokömür ürününün BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri sırasıyla 1.714,5 m²/g ve 0,684 cm³/g olarak ölçülmüştür.

Bu sonuçlar, aktive edilmiş çam kozalağı biyokömürünün çevresel kirleticilerin gideriminde adsorban olarak kullanılmak üzere iyi bir karbon bazlı malzeme olabileceğini göstermiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında aktifleştirilmiş çam kozalağı biyokömürü kullanılarak, sulu çözeltilerden Kongo kırmızısı giderimi çalışılmıştır. Çeşitli proses değişkenlerinin adsorpsiyon işlemi üzerine etkileri belirlenerek, optimum adsorpsiyon koşulları tespit edilmiştir. Bu çalışmalar neticesinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

✓ pH 2,0'de KK giderme verimi %43,52 iken, çözelti pH'ının 4,0'e yükselmesi sırasında bu değer hızla artmış ve maksimum değerine (%90,07) ulaşmıştır. Bununla birlikte, elde edilen deneysel sonuçlar, çözeltinin başlangıç pH'ının daha da artmasıyla, adsorpsiyon işleminde uzaklaştırma verimliliğinin önemli ölçüde azaldığını ve pH 10'da yaklaşık %55'e düştüğünü göstermiştir.

✓ KK giderme verimliliği artan adsorpsiyon sıcaklığıyla artmış ve işleminin kimyasal olduğunu göstermiştir.

✓ Adsorban miktarındaki artış adsorpsiyon sürecini olumlu yönde etkilemiş, 0,5 g adsorban miktarında en yüksek uzaklaştırma yüzdesi (%94,62) elde edilmiştir.

✓ Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun 25 mg/L' den 100 mg/L' ye artması uzaklaştırma verimliliğini azaltırken, aktif çam kozalağı biyokömürünün adsorpsiyon kapasitesini artırmıştır.

✓ Temas süresi arttırılarak adsorbe edilen KK boya moleküllerinin miktarında artış gözlenmiştir. Dengeye ulaşma süresi çalışılan 25, 50, 75 ve 100 mg/L farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltilerde sırasıyla 60, 85, 100 ve 240 dk olarak belirlenmiştir.

✓ Sulu çözeltilerden KK giderimi için optimum adsorpsiyon koşulları pH = 4,0, T=45 °C, C₀=25 mg/L ve adsorban dozajı 0,5 g/250 mL çözelti olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda ulaşılan maksimum adsorpsiyon kapasitesi değeri 45,68 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Deneysel sonuçlar, aktif çam kozalağı biyokömürünün, literatürde bildirilen diğer bazı adsorbanlara kıyasla, sulu çözeltilerden KK giderme verimliliği değerinin oldukça yüksek olduğunu göstermiştir. Bu sonuç aktifleştirilmiş bu biyokömür ürününün KK giderimi için üstün bir adsorban olduğu sonucunu doğurmuştur.

Çalışmanın üçüncü aşamasında, adsorpsiyon işleminin kinetik ve termodinamik parametreleri belirlenmiş olup, aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- ✓ Deneysel sonuçların, en yüksek korelasyon katsayısı nedeniyle Freundlich izoterm modeli ve yalancı ikinci mertebe kinetik model ile daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir.
- ✓ Aktif çam kozalağı üzerine KK adsorpsiyonunda, Gibbs serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değişimi sırasıyla -7,578 kJ/mol (45 °C' de), 24,94 kJ/mol ve 106,01 J/molK olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, KK adsorpsiyonunun spontan, endotermik ve artan rastgelelik doğasını göstermiştir.

Çalışmanın son aşamasında adsorban olarak kullanılan aktif biyokömürün, adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzeylerinin topografik görüntüsü alınmış ve adsorbanın morfolojik değişimi incelenmiştir. Aynı zamanda aktif biyokömürün yüzey kimyası hakkında bilgi edinmek amacıyla, adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR analizi gerçekleştirilmiş ve şu sonuçlara ulaşılmıştır:

- ✓ SEM fotoğrafları incelendiğinde, genellikle aktive edilmeyen karbonize numunelerde görülen düşük gözenekliliğin KOH aktivasyonu sonucu geliştiği ve oldukça belirgin yüksek gözenekli yapı elde edildiği görülmüştür.
- ✓ Kongo kırmızısının gözeneklere önemli ölçüde tutunduğu yüzey görüntüleri ile desteklenmiştir.
- ✓ Aktif çam kozalağı biyokömürünün yüzeyinde bulunan N-H, C-O ve C-N grupları gibi fonksiyonel gruplar, Kongo kırmızısı boya moleküllerinin biyokömür yüzeyine bağlanmasında önemli bir rol oynamıştır.
- ✓ Aktive edilmiş çam kozalağı biyokömür ürünü C=C, C=O, O-H gibi potansiyel adsorpsiyon bölgelerine sahiptir. Dolayısıyla aktive edilmiş biyokömür yüzeyinde KK boyasının adsorpsiyon mekanizmasının hidrojen bağı, zayıf Van der Waals etkileşimi ve π - π etkileşimi ile gerçekleşmiş olabileceği düşünülmüştür.

Tez çalışması kapsamında elde edilen tüm sonuçlar bir arada değerlendirildiğinde, Kongo kırmızısı boyasının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için çevre dostu, ucuz ve etkin bir adsorbanın, çam kozalağı biyokütlesinin pirolizi ve kimyasal aktivasyonu ile hazırlanabileceği sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmanın aşağıda belirtilen öneriler kapsamında geliştirilmesi ile uygulanabilirlik açısından daha ileri seviyelere ulaştırılabileceği düşünülmektedir:

- ✓ Çam kozalağı biyokömürünün aktivasyonunda farklı bazik ya da asidik karakterde aktivasyon ajanları kullanılabilir. Bu vesileyle çam kozalağı biyokütlesi için en uygun aktivasyon ajanı, üretilen biyokömürlerin adsorpsiyon kapasitesi değerleri kıyaslanarak, belirlenebilir.
- ✓ Elde edilen biyokömürün fiziksel aktivasyon yöntemi ile de yüzey alanı ve gözeneklilik gibi önemli fizikokimyasal özellikleri iyileştirilerek, kimyasal ve fiziksel aktivasyonun bir birine göre avantajları ve dezavantajları belirlenebilir.

- ✓ Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan KOH ile aktive edilmiş biyokömür farklı yapıda örneğin, katyonik bir boyarmaddenin sulu çözeltiden uzaklaştırılması amacıyla kullanılabilir.
- ✓ Çam kozalağı biyokömürü son yıllarda popülaritesi artan bir diğer termokimyasal dönüşüm süreci olan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile de hazırlanabilir ve üretim yöntemine bağlı olarak hazırlanan adsorbantın fizikokimyasal özelliklerindeki değişim belirlenebilir.
- ✓ Gerçek atık su örneği kullanılarak yapılacak adsorpsiyon çalışmaları ile hazırlanan aktif biyokömürün adsorpsiyon kapasitesi tespit edilebilir.



KAYNAKLAR

- Abbasa, M. Trarib, M. (2015). Kinetic, equilibrium and thermodynamic study on the removal of Congo Red from aqueous solutions by adsorption onto apricot stone, *Process Safety and Environmental Protection*, 98, 424-436.
- Achour, Y. Bahsis, L. Abloud, E. H, Yazid H. Laamari, M. R, El Haddad M. (2021). Insight into Adsorption Mechanism of Congo Red Dye onto Bombax Buonopozense Bark Activated-Carbon Using Central Composite Design and DFT Studies, *Surfaces and Interfaces*, 23.
- Adebayo, M. I. Adebomi, J. Taiwo, A. Areo, F. (2020). Removal of aqueous Congo red and malachite green using ackee apple seed–bentonite composite. *Colloid and Interface Science Communications*, 38(12),100311.
- Ahmad, R. ve Kumar, R. (2010) . Adsorptive Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution Using Bael Shell Carbon, *Applied Surface Science*, 257, 1628–1633.
- Anonim, (2011). *Energy Efficiency& Renewable Energy*, U.S Department of Energy.
- Anonim, (2011). Wastewater Management UN-water analytical brief.
- Anonim, (2020). Pine cone, <http://www.pinetum.org/Lovett/pinecones.htm>
- Anonim,(2020). Kozalak nedir?, <https://www.lafsozluk.com/2014/07/kozalak-nedir-kozak-nedemektir.html>
- Anonim. (2021). NKFU. <https://www.nkfu.com/kozalak-nedir/>
- Anonim.(2021).KongoRed
https://tr.wikipedia.org/wiki/Kongo_k%C4%B1rm%C4%B1z%C4%B1s%C4%B1
- Antal, M. J. Jr. ve Grønli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Ind Eng Chem Res*, 42, 1619–1640.
- Bach, Q.-V. ve Tran, K. -Q. (2015). Dry and wet torrefaction of woody biomass—a comparative study on combustion kinetics. *Energy Procedia*, 75,150–155.
- Barakat, M. (2011). New Trends in Removing Heavy metals from Industrial Wastewater. *Arabian Journal of Chemi* Bernstein, M.P. Sandford, S.A. Allamandola L.J (1997). The Infrared Spectra of Nitriles and Related Compounds Frozen in Ar and H₂O, *The Astrophysical Journal*. 476,1997 932-942.
- Becidan, M. Skreiberg, Ø. Hustad, J.E. (2007). NO_x and N₂O precursors (NH₃ and HCN) in pyrolysis of biomass residues. *Energy Fuels*, 21,1173–1180.
- Bernstein, M.P. Sandford, S.A. Allamandola L.J (1997). The Infrared Spectra of Nitriles and Related Compounds Frozen in Ar and H₂O. *The Astrophysical Journal*, 476(1997), 932-942.
- Biswas, S. Siddiqi, H. Meikap, B.C. Sen, T.K. and Khiadani, M (2020). Preparation and Characterization of Raw and Inorganic Acid-Activated Pine Cone Biochar and Its Application in the Removal of Aqueous-Phase Pb²⁺ Metal Ions by Adsorption, *Water Air Soil Pollution*.

- Brewer, C. Rohr, K.S. Satrio, J. and Brown, R (2009). Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environ Prog Sustain Energy*, 28, 386–396.
- Brick, S. Lyutse, S (2010). Biochar: Assessing the Promise and Risks to Guide US Policy. *NRDC Issue Paper*, 4-8, USA.
- bSuarez-Garcia, F. Martinez-Alonso, A. Tascon, J.M.D. (2002). Pyrolysis of apple pulp: effect of operation conditions and chemical additives, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62(1), 93-109.
- Ceylan, S. Goldfarb, J.L (2015). Green Tide to Green Fuels: TG–FTIR Analysis and Kinetic Study of Ulva Prolifera Pyrolysis, *Energy Conversion and Management*, 101, 263–270.
- Cha, J.S. Park, S.H. Jung, S.C. Ryu, C. Jeon, J.K. Shin, M.C. Park, Y.K (2016). Production and utilization of biochar: A review (2016). *J Ind Eng Chem*, 40, 1–15.
- Chham, A. Khouya, E. Oumam, M. Abourriche, A. Gmouh, S. Larzek M., Mansouri S., Elhammoudi N., Hanafi N., Hannache H (2018). The Use of Insoluble Matter of Moroccan Oil Shale for Removal of Dyes from Aqueous Solution. *Chemistry International* 4(1) 67-76
- Chowdhury, S. Chakraborty, S. Saha, P (2011). Biosorption of Basic Green 4 from Aqueous Solution by Ananas Comosus (Pineapple) Leaf Powder. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 84 520–527
- Crini, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog Polym Sci* 30(1):38–70.
- Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour Technol* 97(9):1061–1085.
- Çelikpaça. (2003). ,Tekstil atıksularından boyarmaddelerin sepiyolit kullanılarak giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi. Balıkesir.
- Çiçek, E. ve Kutoğlu, S. (2014). Tatların Baraj gölündeki Su kirliliğinin Bazı cyprinodae türlerine genotoksik etkisinin mikronüeus testi ile belirlenmesi.
- Dabrowski, A. (2011). Adsorption—from theory to practice. *Adv CollInterface Sci* 93(1–3), 135–224.
- Dada, A.O. Olekan, A.P. Olatunya, A.M. Dada, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ onto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1) (2012), 38-45.
- Dawood, S. Sen, T.K. Phan, C. (2014). Synthesis and Characterisation of Novel-Activated Carbon from Waste Biomass Pine Cone and Its Application in the Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution by Adsorption. *Water Air Soil Pollut*, 225(2014), 1818.
- Dawood, S. ve Sen, T. (2011). Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design.
- Debnath, S. Ballav, N. Maity, A. Pillay, K. (2016). Competitive adsorption of ternary dye mixture using pine cone powder modified with β -cyclodextrin.

- Demirel, M. (2016). Su Kirliliği Önlemede bütünleşik Havza Yönetiminin Etkisi: Büyük Menderes Havzası Örneği .
- Deniz, F. (2014). Optimization of Biosorptive Removal of Dye from Aqueous System by Cone Shell of Calabrian Pine. *The Scientific World Journal*, 2014,138986.
- Dharmendra, D. ve Rasma, S. (2015). Dye removal on low cost adsorbent media developed from Pine cone. *Discovery*, 40, 190-200.
- Dizge, N. Aydiner, C. Demirbaş, E. Kobya, M. Kara, S. (2008). Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*.
- Doğan, M. Abak, H. Alkan, M. (2009). Adsorption of Methylene Blue onto Hazelnut Shell: Kinetic, Mechanism and Activation Parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2009), 172-181.
- Doğan, M. Alkan, M. Demirbaş, Ö. Özdemir, Y. Özmetin, C. (2006). Adsorption Kinetics of Methylene Blue GRL onto Sepiolite from Aqueous Solutions. *Chem Eng J*, 124, 89.
- Duman, G. Onal, Y. Okutucu, C. Onenc, S. Yanik, J. (2009). Production of Activated Carbon from Pine Cone and Evaluation of Its Physical, Chemical, and Adsorption Properties. *Energy & Fuels*, 23, 2197-2204.
- DZ, J. (1990). *Hand book of drinking water quality: standards and controls*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Faheem, D.J. Bao, J. Hassan, M.A. Irshad, S. Talib, M.A. (2019). Multi-functional Biochar Novel Surface Chemistry for Efficient Capture of Anionic Congo Red Dye: Behavior and Mechanism. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 12(2019), 1-10.
- Gaya, U.I. Abdullah, A.H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *J Photochem Photobiol C*, 9(1), 1-12.
- Geçgel, Ü. ve Kolancılar, H. (2012). Adsorption of Remazol Brilliant Blue R on activated carbon prepared from a pine cone. *Natural Product Research*, 26(7), 659-664.
- Girgis, B.S. El-Hendawy, A.-N. A (2002). Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous and Mesoporous Materials*, 52(2), 105-117.
- Gupta, V.K. ve Suhas, M. (2009). Application of low-cost adsorbent for dye removal-a review. *J. Environ Manag*, 90(8), 2313-2342.
- Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z. (1997). *Su Kalitesi*. Ankara: Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No,43.
- Günay, A. Dikmen, S. Ersoy, B. and Evcin, A (2014). Adsorption of Basic Blue-16 Dye onto Clay. *European Journal of Science and Technology*, 1(2), 29-38.
- Ho, Y.S. Chiang, T.H. Hsueh, Y.M. (2005). Removal of Basic Dye from Aqueous Solutions Using Tree Fern as a Biosorbent. *Process Biochem*, 40, 119.

- Hopkins, D. ve Hawboldt, K. (2020). Hopkins D., Hawboldt K., Biochar for the Removal of Metals from Solution: A Review of Lignocellulosic and Novel Marine Feedstocks. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(2020),103975.
- Hoque, M.E ve Philip, O.J. (2011). Biotechnological recovery of heavy metals, from secondary sources-an overview. *Mater Sci Eng C*, 31,57-66.
- Hutson, D.H. ve Roberts, T.R. (1990). Environmental fate of pesticides.. *Wiley*, vol7,New York.
- IBI, W.P. (2013). Pyrolysis and gasification of biosolids to producebiochar. *IBI White Paper*.
- Imran, A. Gupta, V. (2006). Advances in water treatment by adsorption technology. *Nat Protoc*, 2661–2667.
- Imran, A. Mohd, A. Tabrez, K. (2012). Low cost adsorbent for the removal of organic pollutants from wastewater. *J Environ Manag*, 113,170-183
- Iqbal, J. Shah, N.S. Sayed, M. Niazi, N.K. mran, M. Khan, J.A. Khan, Z.U.H. Hussien, A.G.S. Polychronopoulou, K. Howari, F. (2021). Nano-zerovalent manganese/biochar composite for the adsorptive and oxidative removal of Congo-red dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*.
- İleri, B. (2019). Removal of Methyl Red Dye by Adsorption Process using Modified Fly Ash with Ultrasound Process. *Dokuz Eylul University Faculty of Engineering Journal of Science and Engineering*. 21(61), 25-40.
- Jagtoyen, M. ve Derbyshire, F. (1998). Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation, *Carbon*. 36(7-8) 1085–1097.
- Joss, A. Zabczynski, S. Göbel, A. Hoffman, B. Löffler, D. Mcardell, C.S. Ternes, T. A. Thomsen, A. Siegrist, H. (2006). Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment:proposing a classification scheme. *Water Res*, 40(8),1686–1696.
- Kambo, H.S. ve Dutta, A. (2015). A Comparative Review of Biochar and Hydrochar in Terms of Production Physico-Chemical Properties and Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45,359–378.
- Kannan, N. ve Meenakshisundaram, M. (2001). Adsorption Of Congo Red On Various Activated Carbons.A Comparative Study Department Of Chemistry. *Ayya Nadar Janaki Ammal College (Autonomous)*, Sivakasi, India
- Karaosmanoğlu, F. Tetik, E. Göllü, E. (1999). Biofuel productionusing slow pyrolysis of the straw and stalk of the rapeseedplant. *Fuel Process Technol*, 59,1–12.
- Kaur, S. Rani, S. ve Mahajan, R.K. (2012). Adsorption kinetics for the removal of hazardous dye congo red by biowaste materials as adsorbent. *Scientific Reports*, 2020, 10,2928.
- Kaur, S. Rani, S. ve Mahajan, R.K. (2013). Adsorption Kinetics for the Removal of Hazardous Dye Congo Red by Biowaste Materials as Adsorbents. *J. Chem*, 1–12.

- Kaya, N. ve Yıldız, U.Z. (2020). Kaya N. and Yıldız Uzun Z., Investigation of Effectiveness of Pyrolysis Products on Removal of Alizarin Yellow GG from Aqueous Solution: A Comparative Study with Commercial Activated Carbon. *Water Science&Technology*, 81(6), 1191–1208.
- Khan, E.A. Shahjahan. ve Khan, T.A. (2018). Adsorption of Methyl Red on Activated Carbon Derived from Custard Apple (*Annona Squamosa*) Fruit Shell: Equilibrium Isotherm and Kinetic Studies. *Journal of Molecular Liquids*, 24 (2018), 1195-1211.
- Knežević, D. (2009). Hydrothermal Conversion of Biomass (Ph.D. thesis). University of Twente.
- Kong ,H. He, J. Gao, Y. Wu, H. ve Zhu, X. (2011b). Cosorption of phenanthrene and mercury(II) from aqueous solution by soybean stalk-basedbiochar. *J Agric Food Chem*, 59, 12116–12123.
- Lafi, R. Montasser, I. ve Amor, H. (2019). Adsorption of congo red dye from aqueous solutions by prepared activated carbon with oxygen-containing functional groups and its regeneration. *Sage journals*, 28.
- Latifosoglu, A.A. Sürücü, G. ve Evirgen, M. (1997). Improvements to the dewaterability of ferric sludge produced from chemical treatment of wastewaters. Transactions on Ecology and the Environment vol 14 (In: 4th international conference on water pollution). Middle East Technical University Environmental Engineering Department,. (pp 733–742), Ankara, Turkey.
- Lehmann, J. Gaunt, J. ve Rondon, M. (2006). Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems—a review In Mitigation and adaptation strategies for global change. *Springer*, 11, 395–419.
- Lehmann, J. ve Joseph, S. (2015). Biochar for Environmental Management. *Science, Technology and Implementation Routledge*. 976, London.
- Li, G. Zhu, W. Zhang, c. Zhang, S. Liu, L. Zhu, L. Zhao, W. (2016a). Effect of a magnetic field on the adsorptive removal of methylene blue onto wheat straw biochar. *Bioresour Technol*, 206, 16–22.
- Ling, C. S. Tan, Y.P. Abdullah, A.H. Ong, S.T (2015). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a new potential biosorbent for the removal of Basic Blue 3 and Congo Red dyes: Pineapple (*Ananas comosus*) plant stem. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 61,C, 306-315.
- Liu, S. Chen, X. Liu, A. Wang, L. ve Yu, G. (2015). Co-pyrolysis Characteristic of Biomass and Bituminous Coal. *Bioresour Technol*, 179(2015), 414–420.
- Lorenc-Grabowska, E. ve Gryglewicz, G. (2007) Adsorption Characteristics of Congo Red on Coal-Based Mesoporous Activated Carbon. *Dyes and Pigments*, 74(2007), 34-40.
- Ma, j. Qi, J. Yao, C. Cui, B. Zhang, T. Li, D. (2012). A novel bentonite based adsorbent for anionic pollutant removal from water. *ChemEng J*, 200,97–103.
- Mahmoodi, N.M. Hayati, B. Arami, M. Lan, C.Q. (2010). Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination*, 268(2011),117-125.
- Mane, V.S. ve Vijay Babu, P.V. (2012). Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) saw dust.

- Mani, S. Sokhansanj, S. Bi, X. ve Turhollow, A. (2006). Economics of producing fuel pellets from biomass. *Appl Eng Agric*, 22,421–426.
- Manyâ, J.J. (2012). Pyrolysis for biochar purposes: a review to establish current knowledge gaps and research needs. *EnvironSci Technol*, 2012,46,7939–7954.
- Martín-Lara, M.A. Blázquez, G. Ronda, A. Calero, M. (2016) Kinetic study of the pyrolysis of pine cone shell through non-isothermal thermogravimetry. Effect of heavy metals incorporated by biosorption. *Renew Energy*, 96, 613–624.
- Mckendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresour Technol*, 83,37–46.
- Messaoudi, E. Khomri, M.E. Chlif, N. Chegini, Z.G. Dbik, A. Bentahar, S. ve Lacherai, A. (2021). Desorption of Congo red from dye-loaded Phoenix dactylifera date stones and Ziziphus lotus jujube shells. *Groundwater for Sustainable Development*.
- Mohammadi, A. ve Karimi, A.A. (2017). Methylene Blue Removal Using Surface-Modified TiO₂ Nanoparticles: A Comparative Study on Adsorption and Photocatalytic Degradation. *J. Water Environ. Nanotechnol*, 2(2), 118-128.
- Mohan, D. Pittman Jr. C.U. Steele, P.H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels*. 20, 848–889.
- Namasivayam, C. ve Kavitha, D. (2002). Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pithan agricultural solid waste. *Environmental Chemistry Laboratory. Department of Environmental Sciences*, 641,046, India: Bharathiar University, Coimbatore.
- Nguyen, D.L.T. Binh, Q.A. Nguyen, X. C. Nguyen, T. T. H. Vo, Q. N. Nguen, T.D. Tran, T. C. P. Kim, S. Y. Nguyen, T. P. Bae, J. Kim, I. T. ve Le, Q. V. (2021). Metal salt-modified biochars derived from agro-waste for effective congo red dye removal. *Environmental Research*.
- Niu, Z. Liu, G. Yin, H. Wu, D. ve Zhou, C. (2016). Investigation of Mechanism and Kinetics of Non-Isothermal Low Temperature Pyrolysis of Perhydrous Bituminous Coal by In-Situ FTIR. *Fuel*, 172, 1–10.
- Odeh, A.O. (2015). Qualitative and Quantitative ATR-FTIR Analysis and Its Application to Coal Char of Different Ranks. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 43(2015), 129-137.
- Ojo, T. Ojedokun, A. ve Bello, O. (2019). Functionalization of Powdered Walnut Shell with Orthophosphoric Acid for Congo Red Dye Removal. *Part Sci Technol*, 37(1), 74-85.
- Onay, Ö. (2007). Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. *Fuel Process Technol*, 88, 523–531.
- Onay, Ö. ve Kockar, O.M. (2003). Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. *Renew Energy*, 2003,28,2417–2433.

- Pekel, L. C. (2009). Tezi, Çöktürme Yönteminin kullanıldığı boya atıksu arıtma sisteminin geliştirilmiş tahmin edici kontrol (GPC) ile pH kontrolü. *Ankara Üniversitesi: Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*.
- Pendasteh, A.R Razi, A.F. Chuah, T.G. Radiah, A.B.D. ve Zurina, Z.A. (2010). Biological treatment of produced water in a sequencing batch reactor by a consortium of isolated halophilic microorganisms. *Environ Technol* 31(11),1229–1239.
- Phuong, D.T.M. Loca, N.X. ve Miyanishi, T.(2019). Efficiency of Dye Adsorption by Biochars Produced from Residues of Two Rice Varieties, Japanese Koshihikari and Vietnamese IR50404. *Desalination and Water Treatment*, 165(2019), 333–351.
- Prins, M.J. (2005). Thermodynamic analysis of biomass gasification and torrefaction. *Tu/e Eindhoven University of Technology*, Citation for published version.
- Qui, Y. Zheng, Z. Zhou, Z. ve Sheng, G.D. (2009). Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar. *Bioresour Technol*, 100, 5348–5351.
- Ronsse, F. Hecke, S.V. Dickinson, D. Prins, W. (2013). Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. *GCB Bioenergy*, 5, 104–115.
- Rousset, P. Macedo, L. Commandre, J. M. Moreira, A.C.O. (2012). Biomass tor-refaction under different oxygen concentrations and its effect on the composition of the solid by-product. *J Anal Appl Pyrolysis*, 96, 86–91.
- Saha, P. Chowdhury, S. Gupta, S. and Kumar I.(2010). Insight into Adsorption Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics of Malachite Green onto Clayey Soil of Indian Origin. *Chemical Engineering Journal*, 165(2010), 874-882.
- Sarıkaya, Y. S. (2011). *Fizikokimya*, (ss 640-648)Ankara:Gazi Kitabevi.
- Shao, Q. Li, Y. Wang, Q. Niu, T. Li, S. Shen, W. (2021). Preparation of Copper Doped Walnut Shell-Based Biochar for Efficiently Removal of Organic Dyes from Aqueous Solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 336(2021), 116314.
- Singh ve Kaushal (2013). Treatment of wastewater with low cost adsorbent—a review. *VSRD Int J Tech Non-Tech Res*, 4,33–42.
- Sokhansanj, S. ve Fenton, J. (2006). Cost Benefit of Biomass Supply and PreProcessing. *BIOCAP Research Integration Program Synthesis Paper, Canada Foundation*.
- Sponza, D.T. ve Işık, M. (2005). Toxicity and intermediates of C.I Direct Red28 dye through sequential anaerobic/aerobic treatment. *Process Biochem*, 20, 2735–2744.
- Steenbergen, F. Haimanot, R.T. Sidelil, A. (2011). High fluoride, modest fluorosis: Investigation in drinking water supply in Halaba (SNNPR,Ethiopia). *J Water Resour Protect*, 3, 120–126.
- Stumm, W. (1992). Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems. *Chemistry of the solid water interface*, New York.

- Suarez-Garcia, F. Martinez-Alonso, A. Tascon, J.M.D. (2002). Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63(2),283-301.
- Sun, K. Jin, J. Keiluweit, M. Kleber, M. Wang, Z. Pan, Z. Xing, B. (2012). Polar and aliphatic domains regulate sorption of phthalic acid esters (PAEs) to biochars. *Bioresour Technol*, 118, 120–127.
- Taher, T. Putra, R. Palapa, N.R. Lesbani, A. (2021). Preparation of Magnetite-Nanoparticle-Decorated NiFe Layered Double Hydroxide and Its Adsorption Performance for Congo Red Dye Removal. *Chemical Physics Letter*, 777(2021), 138712.
- Tatlı, A.İ. (2003). *Çeşitli tekstil boyarmaddelerin adsorpsiyon /biyosorpsiyonunun karşılaştırılması olarak kesikli sistemde incelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara., Ankara.
- Tumurulu, J.S. Ghiasi, B. Soelberg, N. R. Sokhansanj, S. (2010). Biomass torrefaction process review and movigbed torrefaction system model development. *Idaho National Laboratory, US Department Energy*, 2010,(10–19569).
- Uzun, B.B, Yaman E. (2017). Pyrolysis kinetics of walnut shell and waste polyolefins using thermogravimetric analysis. *J Energy Inst*, 90, 825–837.
- Uzunkavak, O. Ozdemir, G. (2019). Removal of Lead and Cadmium Ions from Aqueous Solutions by Olive Pomace as a Low-Cost Biosorbent. *JOTCSB*, 2(2), 121-132.
- Van der Stelt, M.J.C. Gerhauser, H. Kiel, J.H.A. Ptasinski, K.J (2011). Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: a review. *Biomass Bioenergy* 35(9), 3748–3762.
- Venderbosh, R.H. ve Prins, W. (2010). Fast pyrolysis technology development. *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, 4(2), 178 - 208.
- Wang, H. Gao, B. Wang, S. Fang, J. Xue, Y. Yang, K. (2015). Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO₄ treated hickory wood. *Bioresour Technol*, 197, 356.
- Wang, L. Wang, A.(2008). Adsorption Properties of Congo Red from Aqueous Solution onto Surfactant-Modified Montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2008), 173–180.
- White, J. E. Catallo, J. Legendre, B.L. (2011). Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *J Anal Appl Pyrolysis*, 91(1), 1–33.
- Xu, R.K. Xiao, S. C. Yuan, J. H. Zhao, A. Z. (2011). Adsorption of methylviolet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. *Bioresour Technol*, 102,10293–10298.
- Yadla, S.V. Sridevi, V. Lakshmi, M.V.V.C. (2012). A review on adsorption of heavy metals from aqueous solution. *J Chem Bio Phys Sci SecD* 2(3), 1585–1593.
- Yang, H. Yan, R. Chen, H. Lee, D.H. Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86(12–13), 1781–1788.
- Yang, K. Li, Y. Zheng, H. Luan, X. Li, H. Wang, Y. Du, Q. Sui, K. Li, H. and Xia, Y. (2020). Adsorption of Congo Red with Hydrothermal Treated Shiitake Mushroom. *Mater. Res. Express*, 7(2020), 015103.

Yeka, P.N.Y. Penga, W. Wong, C.C. Liew, R.K. Ho, Y.L. Mahari, W.A.W. Azwar, E. Yuane, T.Q. Tabatabaei, M. Aghbashlo, M. Sonne, C. Lam, S.S. (2020). Engineered Biochar via Microwave CO₂ and Steam Pyrolysis to Treat Carcinogenic Congo Red Dye. *Journal of Hazardous*.

Yonk, D.C. OK, S. (2018). Biochar from biomass and Waste Fundamentals and Applications, 1st Edition - November 2, 2018.

Yu, K.L. Lee, H.C. Chen, W. H. Chang, J.S. Lin, C.S. Show, P.L. Ling, T.C. (2021). Adsorptive removal of cationic methylene blue and anionic Congo red dyes using wet-torrefied microalgal biochar: Equilibrium, kinetic and mechanism modeling. *Environmental Pollution Journal*, 03 Nov 2020, 272,115986.

Zamouche, M. ve Hamdaoui, O.A. (2012). Use of Cedar Cone for the Removal of a Cationic Dye from Aqueous Solutions by Sorption, *Energy Procedia*. 18(2012), 1047-1058.

Zhu, Y. Yia, B. Hu, H. Zong, Z. Chen, M. Yuan, Q. (2020). The Relationship of Structure and Organic Matter Adsorption Characteristics by Magnetic Cattle Manure Biochar Prepared at Different Pyrolysis Temperatures. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8.

Zinkus, G.A. Byers, W. D. Doer, W.W. (1998). Identify appropriate water reclamation technologies. *Chem Eng Prog*, 94(5),19-31.

Zulu, B. Onyango, S. Lwesifi, T.Y. (2017). Modified Pine Cone for Dye Pollutants Removal from Aqueous Solution. *Proceedings of the Sustainable Research and Innovation Conference, JKUAT Main Campus, Kenya*.