

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAN ÜRÜN BİYOÇARIN AKTİF KARBONA
DÖNÜŞTÜRÜLMESİ İÇİN BİR YÖNTEM VE SİSTEM
GELİŞTİRİLMESİ

ELİF TÜZEN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAN ÜRÜN BİYOÇARIN AKTİF
KARBONA DÖNÜŞTÜRÜLMESİ İÇİN BİR
YÖNTEM VE SİSTEM GELİŞTİRİLMESİ

ELİF TÜZEN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. MURAT DOĞRU

GEBZE
2021

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**DEVELOPMENT OF A METHOD AND
SYSTEM TO GENERATE ACTIVATED
CARBON FROM BY-PRODUCT BIOCHAR**

ELİF TÜZEN
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. MURAT DOĞRU

GEBZE
2021

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU
----------------------------------	--------------------------------------

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 01/07/21 tarih ve 2021/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 12/07/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Elif TÜZEN'in tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Murat DOĞRU

ÜYE

: Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

ÜYE

: Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada gazlaştırma sonucu yan ürün olarak elde edilen ceviz kabuğu ve meşe yongası biyoçarlarının bir yöntem ve sistem geliştirilerek fiziksel ve kimyasal aktivasyon ile aktif karbonlara dönüşümü gerçekleştirilmiş ve üretilen aktif karbonların karakterizasyonu incelenmiştir.

Gazlaştırma sonucu elde edilen biyoçarlar aktivasyon için homojen hale getirilerek fiziksel ve kimyasal aktivasyon prosesleri için hazırlanmıştır. Fiziksel aktivasyon ajanı olarak CO₂ gazı, kimyasal aktivasyon ajanı olarak farklı kütle oranlarda H₃PO₄ kullanılmıştır. Biyoçarlar farklı şartlarda aktivasyon işlemine tabi tutularak elde edilen yüzey alanları ile aktivasyon parametreleri incelenmiştir.

Aktivasyon sonucunda, CO₂ aktivasyonunda 60 dakikalık aktivasyon süresi uygun aktif karbon üretimi için optimum süre olarak belirlenirken, kimyasal aktivasyonda optimum süre 30 dakika olarak belirlenmiştir. Fiziksel ve kimyasal aktivasyonda 700-900 °C ortam sıcaklıklarında çalışılarak, sıcaklıkla birlikte elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının paralel olarak arttığı sonucuna varılmıştır.

Kütle verimi ve yüzey alanı ilişkisine bakılarak, aktif karbon üretimi için uygun numuneler seçilerek karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen aktif karbonlara iyot sayısı, BET, FT-IR, XRD, SEM, EDS, zeta potansiyeli gibi analizler yapılarak biyoçarlar ile kıyaslanmıştır ve adsorpsiyon davranışlarıyla karakteristik özellikleri arasındaki ilişkiler incelenmiştir.

Aktif karbonlar ile farklı ortam koşullarında metilen mavisi adsorpsiyon çalışmaları yapılarak adsorpsiyonu etkileyen faktörler incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları ile elde edilen veriler kullanılarak izoterm ve kinetik modelleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Gazlaştırma, Biyoçar, Fiziksel Aktivasyon, Kimyasal Aktivasyon, Aktif Karbon, Adsorpsiyon.

SUMMARY

In this work, a method and system were developed for walnut shell and oak chip biochars, which were obtained as a by-product from gasification, to be transformed into activated carbons by physical and chemical activation, and the characterization of the produced activated carbons were investigated.

The biochars obtained from gasification were made homogeneous for activation and prepared for physical and chemical activation processes. CO₂ gas was used as physical activation agent and H₃PO₄ in different mass ratios was used as chemical activation agent. The surface areas obtained by activating the biochars under different conditions and the activation parameters were examined.

As a result of the activation, 60 minutes activation time was determined as the optimum time for the appropriate activated carbon production in CO₂ activation, while the optimum time in chemical activation was determined as 30 minutes. By studying at 700-900 °C ambient temperatures in physical and chemical activation, it was concluded that the surface areas of the activated carbons obtained with the temperature increased.

Considering the relationship between mass yield and surface area, characterization studies were carried out by selecting suitable samples for activated carbon production. The obtained activated carbons were analysed such as iodine number, BET, FT-IR, XRD, SEM, EDS, zeta potential and compared with biochars and the relationships between adsorption behaviours and characteristic properties were investigated.

Factors affecting adsorption were investigated by performing methylene blue adsorption studies with activated carbons under different ambient conditions. Isotherm and kinetic modelling have been done using the data obtained from adsorption studies.

Key Words: Gasification, Biochar, Physical Activation, Chemical Activation, Activated Carbon, Adsorption.

TEŞEKKÜR

Başta, yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip, bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Murat DOĞRU'ya,

Çalışmalarım boyunca bilgilerini ve tecrübelerini benimle paylaşarak desteğini her zaman hissettiğim değerli hocam Sayın Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e,

Tezimi 119Y029 sayılı 1001 projesi ile destekleyen TÜBİTAK'a,

Tez çalışmalarımın her aşamasında deneyimlerini benimle paylaşarak her konuda yardımcı olan Dr. Öğr. Gör. Ahmet ERDEM'e ve TÜBİTAK projesi asistanı Sevdener BEŞİRLİ'ye

Mühendislik eğitimime sağladıkları katkılardan dolayı bölümümüzün değerli öğretim görevlilerine ve Gebze Teknik Üniversitesi ailesine,

ve hayatımın her alanında olduğu gibi tez çalışmamda da göstermiş oldukları desteklerinden dolayı anneme ve babama en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR	4
2.1. Biyokütle	4
2.1.1. Biyokütle Yapısı	6
2.1.2. Biyokütlenin Termokimyasal Dönüşüm Yöntemleri	7
2.1.2.1. Yakma	8
2.1.2.2. Piroliz	9
2.1.2.3. Gazlaştırma	9
2.2. Biyoçar	12
2.2.1. Biyoçarın Özellikleri	13
2.3. Aktif Karbon	14
2.3.1. Aktif Karbonun Kullanım Alanları	16
2.3.2. Aktif Karbonun Karakteristik Özellikleri	17
2.3.3. Aktif Karbonun Türleri	19
2.3.4. Aktif Karbon Üretim Yöntemleri	20
2.3.4.1. Fiziksel Aktivasyon	21
2.3.4.2. Kimyasal Aktivasyon	22
2.4. Adsorpsiyon Teorisi	24
2.4.1. Adsorpsiyon Çeşitleri	26
2.4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	26
2.4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	27
2.4.2. Adsorpsiyon İzotermi	27

2.4.2.1. Langmuir İzotermi	29
2.4.2.2. Freundlich İzotermi	30
2.4.2.3. BET İzotermi	31
2.4.3. Adsorpsiyon Kinetiği	32
2.4.3.1. Sözde Birinci Dereceden Kinetik Model	32
2.4.3.2. Sözde İkinci Dereceden Kinetik Model	32
2.4.3.3. Partikül İçi Difüzyon Model	33
2.4.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	34
2.5. Literatür Özeti	34
3. YAN ÜRÜN BİYOÇARIN AKTİF KARBONA DÖNÜŞÜMÜ İÇİN BİR YÖNTEM VE SİSTEM GELİŞTİRİLMESİ	39
3.1. Biyokütle Gazlaştırılması Yöntemiyle Biyoçarın Sentezlenmesi	39
3.2. Biyoçarın Aktivasyonu İçin Yöntem Geliştirilmesi	41
3.2.1. Aktivasyon Sisteminin Tasarımı	42
3.2.1.1. Ayrıştırıcı ve Boyutlandırıcı Ünite	42
3.2.1.2. Fiziksel Aktivasyon Ünitesi	43
3.2.1.3. Kimyasal Aktivasyon Ünitesi	44
3.2.1.4. Deneysel Aktivasyon Ünitesi	44
3.2.2. Biyoçarların Aktivasyon Prosesi İçin Hazırlanması	45
3.2.3. Biyoçarların Aktivasyonu	46
3.3. Aktif Karbonların Karakterizasyonu	47
3.3.1. Verim	47
3.3.2. Aktif Karbonların Yüzey Alanlarının Belirlenmesi	47
3.3.3. İyot Sayısının Belirlenmesi	49
3.3.4. Yüzey Fonksiyonel Gruplarının Belirlenmesi	49
3.3.5. Yüzey Morfolojisinin Belirlenmesi	50
3.3.6. X-Işını Kırınımı Yöntemi	50
3.3.7. Termogravimetrik Analiz	50
3.3.8. Zeta Potansiyeli	51
3.4. Metilen Mavisi Adsorpsiyonu	51
3.4.1. Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi	53
3.4.2. Adsorban Miktarının Adsorpsiyona Etkisi	53
3.4.3. Çözelti pH'ının Adsorpsiyona Etkisi	54

3.4.4. Ortam Sıcaklığının Adsorpsiyona Etkisi	54
3.4.5. Zamanın Adsorpsiyona Etkisi	54
4. ARAŞTIRMA ve BULGULAR	55
4.1. Biyokütle Analizleri	55
4.2. Biyoçar Analizleri	60
4.3. Biyoçarların Aktivasyon Çalışmaları	64
4.3.1. Fiziksel Aktivasyon	64
4.3.2. Kimyasal Aktivasyon	66
4.3.3. Aktif Karbonların Karakterizasyonu	68
4.4. Metilen Mavisi Adsorpsiyonu	73
4.4.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	74
4.4.2. Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları	77
4.4.3. Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları	79
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	82
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ	92

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kisaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
°	: Derece
°C	: Santigrat Derece
Å	: Angstrom
C	: Karbon
C ₂ H ₁₂ O ₆	: Glikoz
CO ₂	: Karbondioksit
CO _x	: Karbonoksitler
Cr (VI)	: Krom 6
H	: Hidrojen
H ₂ O	: Su
H ₂ O ₂	: Hidrojen Peroksit
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
H ₃ PO ₄	: Fosforik Asit
HCl	: Hidroklorik Asit
HNO ₃	: Nitrik Asit
K	: Potasyum
K ₂ CO ₃	: Potasyum Karbonat
K ₂ O	: Potasyum Oksit
KHCO ₃	: Potasyum Bikarbonat
KMnO ₄	: Potasyum Permanganat
KOH	: Potasyum Hidroksit
N ₂	: Azot
Na	: Sodyum
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NO _x	: Azotoksitler
O	: Oksijen
O ₂	: Oksijen
P	: Fosfor
S	: Kükürt

SO _x	:	Kükürtoksitler
ZnCl ₂	:	Çinko Klorür
dk	:	Dakika
g	:	Gram
kcal	:	Kilokalori
kj	:	Kilojoule
kV	:	Kilovolt
ml	:	Mililitre
mm	:	Milimetre
mV	:	milivolt
nm	:	Nanometre
rpm	:	Dakikada dönme hızı (rate per minute)
sn	:	Saniye
t	:	Zaman
R ²	:	Korelasyon Katsayısı
AC	:	Aktif Karbon
BET	:	Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Ölçümü (Brunauer, Emmett ve Teller)
CB	:	Ceviz Kabuğu Biyoçarı
CK	:	Ceviz Kabuğu
DTA	:	Diferansiyel Termal Analiz
EDS	:	Enerji Dağılım Spektrometresi
FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi
GAC	:	Granül Aktif Karbon
KKA	:	Kentsel Katı Atık
MB	:	Meşe Yongası Biyoçarı
MM	:	Metilen Mavisi
MY	:	Meşe Yongası
PAC	:	Toz Aktif Karbon
S/TEM	:	Taramalı Elektron Mikroskopu
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
X-RD	:	X-Işını Kırınım Yöntemi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Ağaç gövdesinin enine kesiti.	7
2.2: Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemleri.	8
2.3: Meşe yongası biyokütlesinin gazlaştırılması sonucunda oluşan yan ürün biyoçar.	12
2.4: Aktif karbonun gözenek yapısı.	14
2.5: 2018 yılında aktif karbonun küresel pazarı.	17
2.6: Aktif karbonun yüzeyinde oluşan fonksiyonel gruplar.	18
2.7: Aktif karbon türleri.	19
2.8: Aktif karbon üretim şeması.	21
2.9: Adsorpsiyon prosesi.	25
2.10: Adsorpsiyon izoterm tipleri.	28
2.11: BET izotermi eğimi.	31
3.1: Gebze Teknik Üniversitesi'nde bulunan sabit yataklı yukarı yönlü gazlaştırma sistemi.	39
3.2: Sabit yataklı yukarı yönlü gazlaştırıcı prensibi.	40
3.3: Gazlaştırma sisteminden yan ürün olarak elde edilen biyoçarlar.	41
3.4: Biyoçar aktivasyonu akış şeması.	41
3.5: Ayrıştırıcı ve boyutlandırıcı ünite.	42
3.6: Ayrıştırma ünitesi.	43
3.7: Fiziksel aktivasyon sistemi.	43
3.8: Kimyasal aktivasyon sistemi.	44
3.9: RTP-1000D4 karbonizasyon cihazı.	45
3.10: Biyoçarın boyutlandırılması; a) Gazlaştırma sisteminden alınan biyoçarlar, b) Boyutlandırma ünitesinde işlem gören biyoçarlar, c) Titreşimli elek ünitesinden geçerek boyutlandırılması yapılan biyoçarlar.	46
3.11: BET Cihazı.	48
3.12: Metilen mavisinin kimyasal yapısı.	51
3.13: Farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip metilen mavisi çözeltileri.	52

3.14:	Metilen mavisinin spektrofotometre kalibrasyonu.	52
3.15:	Adsorpsiyon sisteminden belirli zamanlarda alınan filtre edilmiş metilen mavisi örnekleri.	54
4.1:	Ceviz kabuğu biyokütlesine ait TGA ve DTA spektrumu.	56
4.2:	Meşe yongası biyokütlesine ait TGA ve DTA spektrumu.	56
4.3:	Ceviz kabuğu biyokütlesine ait XRD spektrumu.	57
4.4:	Meşe yongası biyokütlesine ait XRD spektrumu.	57
4.5:	Ceviz kabuğu biyokütlesine ait FTIR spektrumu.	58
4.6:	Meşe yongası biyokütlesine ait FTIR spektrumu.	58
4.7:	Ceviz kabuğu biyokütlesinin SEM görüntüsü.	59
4.8:	Meşe yongası biyokütlesinin SEM görüntüsü.	59
4.9:	Ceviz kabuğu biyoçarına ait FTIR spektrumu.	61
4.10:	Meşe yongası biyoçarına ait FTIR spektrumu.	61
4.11:	Ceviz kabuğu biyoçarının XRD spektrumu.	62
4.12:	Meşe yongası biyoçarının XRD spektrumu.	62
4.13:	Ceviz kabuğu biyoçarının SEM görüntüsü.	63
4.14:	Meşe yongası biyoçarının SEM görüntüsü.	63
4.15:	Fiziksel aktivasyon sıcaklığı ve biyoçar verimi ilişkisi.	65
4.16:	Kimyasal aktivasyon sıcaklığı ve kütleli verim ilişkisi.	68
4.17:	Aktif karbon numunelerinin N ₂ izotermi.	69
4.18:	CB3AC numunesine ait FTIR spektrumu.	70
4.19:	MBH883AC numunesine ait FTIR spektrumu.	70
4.20:	CB3AC numunesine ait XRD spektrumu.	70
4.21:	MBH883AC numunesine ait XRD spektrumu.	71
4.22:	CB3AC numunesinin SEM görüntüsü.	72
4.23:	MBH883AC numunesinin SEM görüntüsü.	72
4.24:	CB3AC numunesinin zeta potansiyeli.	73
4.25:	MBH883AC numunesinin zeta potansiyeli.	73
4.26:	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında metilen mavisi adsorpsiyonu.	74
4.27:	Farklı adsorban miktarlarında metilen mavisi adsorpsiyonu.	75
4.28:	Metilen mavisinin zamana karşı adsorpsiyonu.	75
4.29:	Farklı pH aralıklarında metilen mavisi adsorpsiyonu.	76
4.30:	Farklı sıcaklıklarda metilen mavisi adsorpsiyonu.	76

4.31:	Aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.	77
4.32:	Aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.	77
4.33:	Sözde birinci dereceden kinetik model grafiğı.	79
4.34:	Sözde ikinci dereceden kinetik model grafiğı.	79
4.35:	Partikül içi difüzyon model grafiğı.	80

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Biyokütle kaynakları.	4
2.2: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması.	26
2.3: R_L değerine karşılık gelen izoterm tipleri.	30
4.1: Biyokütlelere ait kısa ve elementel analiz sonuçları.	55
4.2: Biyoçarlara ait kısa ve elementel analiz sonuçları.	60
4.3: Biyoçarlara ait yüzey alanı ve gözenek hacimleri.	61
4.4: Fiziksel aktivasyon parametreleri ve yüzey alanı ilişkisi.	64
4.5: Kimyasal aktivasyon parametreleri ve yüzey alanı ilişkisi.	66
4.5: Kimyasal aktivasyon parametreleri ve yüzey alanı ilişkisi (Devam).	67
4.6: CB3AC ve MBH883AC numunelerinin yüzey özellikleri.	69
4.7: CB3AC ve MBH883AC numunelerine ait EDS analizi.	71
4.8: CB3AC ve MBH883AC numunelerinin adsorpsiyon izoterm sonuçları.	78
4.9: CB3AC ve MBH883AC numunelerinin sözde birinci dereceden kinetik sonuçları.	80
4.10: CB3AC ve MBH883AC numunelerinin sözde ikinci dereceden kinetik sonuçları.	80
4.11: CB3AC ve MBH883AC numunelerinin partikül içi difüzyon modeli sonuçları.	80

1. GİRİŞ

Günümüzde nüfus ile paralel olarak artan tüketim ihtiyacı beraberinde endüstrinin gelişimiyle birlikte doğal kaynakların tüketimine ve çevresel kirlilik problemlerine yol açmaktadır. Sanayileşmenin bir etkisi sonucu oluşan doğal kaynakların tüketilmesi ve buna bağlı olarak hava, su ve toprak kirliliği gibi önemli çevresel etkiler, sürdürülebilirlik açısından gelecek yıllarda insanlık için büyük tehdit oluşturmaktadır. Sürdürülebilirliğin sağlanması amacıyla birçok teknik ve bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. Çevresel etkilerin azaltılarak çevresel sürdürülebilirliğin sağlanması için hava, su ve toprak kirleticilerinin arıtılması önem arz etmektedir.

Çevresel sürdürülebilirliğin sağlanmasının diğer bir koşulu ise doğal kaynakların bilinçsizce tüketiminin önüne geçilmesidir. Birçok doğal kaynağın sınırlı ve kısa sürede kendilerini yenileyemez olmaları nedeniyle gerek endüstri gerekse enerji alanında ihtiyaçların karşılanması ve ekolojik denge açısından küresel tehdit oluşturmaktadır. Bu durum doğada her zaman ve bol miktarda bulunan güneş, rüzgâr, biyokütle gibi yenilenebilir kaynakların kullanımının gerekliliğini vurgulamaktadır. Günümüzde yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı ile ilgili çalışmalar gittikçe artmaktadır. Yenilenebilir kaynakların kullanımı geleneksel teknolojilere oranla çevreye daha az kirlilik salınımı yaparak ekosistemin karbon dengesini korumaktadır. Örnek olarak, enerji kaynağı olarak biyokütle kullanımı sonucunda açığa çıkan karbon formları, fosil yakıtların kullanımı sonucunda açığa çıkan karbon formlarına kıyasla, dünya atmosferindeki karbon artışına daha az neden olmaktadır. Bunun nedeni biyokütlenin atmosferde bulunan karbonu bünyesine fotosentez yoluyla almasından kaynaklanmaktadır. Böylece biyokütle yakılması sonucunda açığa çıkan karbon formları ekosistem döngüsünde daha önce bulunduğundan dolayı, atmosfere fazladan bir karbon salınımı söz konusu olmamaktadır. Böylelikle küresel ısınmaya sebep olan sera gazları salınımı fosil yakıtların yakılmasına oranla daha az olmaktadır. Biyokütle doğada her zaman bulunabilen henüz fosilleşmemiş bitki, hayvan ve mikroorganizma atıklarından oluşan yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Yenilenebilir doğal kaynak olarak biyokütle enerji elde etmek amacıyla kullanıldığı gibi, yüksek karbon içeriğinden dolayı aktif karbon üretimi için de kullanılmaktadır.

Aktif karbon birçok endüstriyel alanda kullanılmakta olup yapılan çalışmalar aktif karbonun hava ve su kirleticileri için etkili bir adsorban olmasının yanı sıra toprak iyileştirmeleri için de etkili bir madde olduğunu göstermektedir. Aktif karbonlar yüksek gözenekli yapıları sayesinde hava ve su kirleticilerinin adsorpsiyon yöntemi ile arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon sıvı veya gaz ortamında bulunan moleküllerin katı yüzey üzerinde tutulması tekniğine dayanmaktadır. Kirletici moleküllerinin katı yüzeyden sıvı veya gaz ortama geçmesi işlemi ise desorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Katı yüzeyinde tutulma işlemi fiziksel, kimyasal ve elektrostatik olarak gerçekleşmekte olup bu işlemi birçok parametre önemli ölçüde etkilemektedir. Bu parametrelerden biri adsorban olarak kullanılan maddenin cinsidir. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorban maddenin gözenekli bir yapıya sahip olması, buna bağlı olarak gözenek boyutları ve hacimleri, yüzey alanının yüksek olması ortamdaki kirleticilerin adsorban madde tarafından daha verimli bir şekilde yüzeyinde tutulmasına olanak sağlamaktadır. Adsorban maddenin çevre için zararsız, ekonomik, kolay elde edilebilir ve inert olması arıtım prosesleri için önemlidir. Adsorpsiyon işleminde yaygın olarak kil, zeolit, silika jel, aktif alümina, aktif karbon, reçine ve polimerler adsorban madde olarak kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon işlemi gaz fazı uygulamalarında; CO_x , NO_x ve SO_x kirleticilerinin gideriminde, havadaki koku ve toksik maddelerin gideriminde, organik çözücü buharının geri kazanılmasında yaygın olarak uygulanmaktadır. Sıvı fazı uygulamalarında ise; içme suyu kaynaklarından organik madde, tat ve koku gideriminde, evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde fiziksel ve kimyasal arıtma işlemlerinden sonra ileri arıtma prosesi olarak uygulandığı gibi, endüstriyel atıksulardan ağır metal ve renk gideriminde de adsorpsiyon prosesi yaygın olarak uygulanmaktadır.

Yapılan gaz ve sıvı fazdaki birçok adsorpsiyon çalışmasında adsorban olarak aktif karbon kullanımı kirleticilerin gideriminde etkili olmuştur. Yüksek karbon içeriğinden dolayı biyokütle aktif karbon üretimi için yaygın kullanılan bir hammaddedir. Biyokütleden aktif karbon üretimi ekonomik bir yöntem olmasının yanı sıra, yenilenebilir bir doğal kaynak olması çevresel sürdürülebilirlik açısından büyük bir avantaj sağlamaktadır.

Bu çalışmanın amacı biyokütle gazlaştırılması sonucu yan ürün olarak oluşan biyoçarların fiziksel ve kimyasal yöntemlerle aktivasyonu ile aktif karbon elde

edilmesidir. Biyokütle gazlaştırılması sonucunda yan ürün olarak oluşan biyoçarların aktif karbona dönüşümü amacıyla kimyasal ve fiziksel yöntemlerle aktivasyonu için uygun yöntem ve koşullar belirlenerek bir sistem oluşturulmuştur. Elde edilen aktif karbonların karakterizasyon çalışmaları yapılarak adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Aktif karbonların metilen mavisinin kesikli adsorpsiyon yöntemi ile giderimi yapılarak adsorpsiyon mekanizmaları incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler ile adsorpsiyon izoterm ve kinetik modelleri oluşturulmuştur.

2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR

2.1. Biyokütle

Biyokütle canlı ya da cansız ancak henüz fosilleşmemiş biyolojik kökenli maddelerden oluşan, doğada biyolojik olarak bozunabilen ve yenilenebilir enerji kaynağı olan organik maddelerdir. Biyokütle bitki kaynaklı olduğu gibi henüz fosilleşmemiş hayvan atıklarından, evsel ve endüstri kaynaklı organik atıklardan ve atık su arıtımı sonucu oluşan aktif çamur kaynaklı olabilmektedir. Tablo 2.1’de biyokütle kaynaklarına örnekler verilmektedir [1].

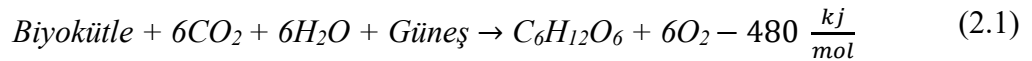
Tablo 2.1: Biyokütle kaynakları.

Tarımsal Ürünler ve Atıkları	Mısır koçanı, tahıl samanı, pamuk sapları vb.
Otsu Bitkiler	Bambu, uzun otlar vb.
Odunsu Bitkiler	Kavak, meşe, söğüt, ceviz kabuğu vb.
Orman Kalıntıları	Ağaç kesimi sırasında açığa çıkan ve hasat edilemeyen kabuk, yaprak, kuru dal vb.
Akuatik Canlılar	Su yosunu gibi suda yaşayan biyokütle
Endüstriyel Ürünler	Kimyasal veya hammadde üretimi için geliştirilmiş ürünler, kâğıt üretimi sırasında açığa çıkan lifli atıklar, kenaf, kereste vb.
Hayvan Atıkları	Çiftlik kaynaklı atıklar
Belediye Atıkları	Konut ve işletmelerden çıkan kentsel katı atıklar (KKA), aktif çamur vb.

Bitki kaynaklı biyokütller birincil biyokütle olarak sınıflandırılırken, bitkisel biyokütleden türetilen hayvansal ürünler ve atıklar ikincil biyokütle sınıfına girmektedir. Günümüzde yakıt olarak kullanılması amacıyla üretilen birincil biyokütller için enerji ormancılığı yaygınlaşmıştır. Enerji ormanları sayesinde kısa sürede yüksek enerji verimine sahip biyokütller yetiştirilirken gıda için var olan biyokütller kullanılmamaktadır. Bitki kaynaklı olmayan ikincil biyokütlleri ise büyük oranda belediye atıkları ve hayvansal atıklar temsil etmektedir. Belediye atıklarını içeren ve biyokütle olarak kullanılabilen park, bahçe, konut ve

işletmelerden çıkan kentsel katı atıkların çoğunu gıda, kâğıt, karton, yaprak, tekstil atıkları gibi biyolojik olarak bozunabilen organik maddeler oluşturmaktadır. Cam, plastik, metal gibi diğer KKA bileşenleri biyokütle olarak kabul edilmemektedir.

Biyokütle fotosentez ile üretilen ve yapısında karbonhidrat bileşenleri bulunan maddelerdir [2]. Bu nedenle biyokütle organik karbon olarak da kabul edilebilmektedir [3]. Bitkisel biyokütle klorofil pigmentleri sayesinde güneş işığını emerek fotosentez yoluyla güneş enerjisini bünyesinde depolayarak farklı enerji çeşitlerine dönüştürmektedir. Biyokütle, Eşitlik 2.1’de gösterildiği gibi fotosentez işlemiyle karbondioksit, su ve güneş işığını kullanarak glikoz gibi karbon bileşikleri bulunan maddeler ve oksijen açığa çıkarmaktadır [1]. Ek olarak biyokütlede karbonhidrat veya glikoza dönüşen her mol CO₂ için 1 mol oksijen açığa çıkmaktadır [4]. Bitkilerde depolanan kimyasal enerji daha sonra bitkileri besin olarak kullanan hayvanlara aktarılır. Böylece hayvan ve insan atıkları da biyokütleye katkıda bulunmaktadır.



Yüksek karbon içeriğine sahip olan biyokütlenin oksijensiz ortamda milyonlarca yıl boyunca çözülmesiyle fosil yakıtlar oluşmaktadır. Fosil yakıtlar tüketildikten sonra tekrar oluşumu uzun yıllar aldığından yenilenemeyen enerji kaynakları olarak sınıflandırılmaktadır. Ayrıca fosil yakıtlar toprak derinliklerinde oluşumu süresince basınç altında çeşitli termokimyasal reaksiyonlara maruz kalarak kimyasal yapıları değişmektedir. Bu nedenle fosil yakıtların kullanıldığı proseslerde küresel ısınmanın en önemli faktörü olan sera gazları oluşumu söz konusudur. Biyokütle içerisinde fosil yakıtlarda bulunan kanserojen maddeler bulunmadığı için çevreye daha az zarar vermektedir [3]. Ek olarak biyokütlenin yakıt olarak kullanıldığı termokimyasal proseslerde açığa çıkan CO₂ formu biyokütlenin oluşumu sırasında fotosentez yoluyla atmosferden alındığı için ekosisteme fazladan bir CO₂ salınımı söz konusu olmamaktadır.

2.1.1. Biyokütle Yapısı

Bitkisel biyokütlenin ana bileşenleri özütler, hücre duvarı bileşenleri ve külden oluşmaktadır. Özütler; bitki ve hayvan dokusunda bulunan protein, yağ, nişasta, şeker vb. maddeleri içeren kısımdır. Hücre duvarı üç ana bileşenden oluşmaktadır; selüloz, hemiselüloz ve lignin.

Selüloz ($C_6H_{10}O_5$)_n kimyasal formülüne sahip ve dünyada yaygın olarak bulunan organik bileşiktir. Selüloz birçok glikoz molekülünden ve binlerce birimden oluşan kristal yapıya sahip uzun zincirli polimerdir. Biyokütle hücre duvarının büyük kısmını oluşturarak iskelet yapısının oluşmasına katkıda bulunarak bitkinin sert ve kuvvetli olmasını sağlamaktadır. Selüloz suda çözünemeyen bir bileşiktir. Otobur hayvanlar bağırsaklarındaki simbiyoz bakterileri sayesinde selülozu sindirebilirken, insanlar tarafından sindirilemezler.

Bitkisel biyokütlenin hücre duvarının diğer ana bileşeni olan hemiselüloz, selüloza göre daha az kuvvete sahip, rastgele ve amorf yapıdadır. Bunlara ek olarak, selüloza göre daha düşük polimerizasyon yapısına sahiptir. Hemiselüloz ($C_5H_8O_4$)_n kimyasal formülüne sahip ve dallı zincirli bir karbonhidrat grubudur. Çoğu odun biyokütlesinin kuru ağırlığının yaklaşık %20-30'unu oluşturmaktadır. Hemiselüloz, selüloza göre daha fazla gaz ve daha az katran üretme eğilimindedir [5].

Hücre duvarının diğer bileşeni lignin, selülozdan sonra dünyada yaygın olarak bulunan polimerlerden biridir. Karmaşık ve dallı bir yapıya sahiptir. Selüloz ve hemiselüloz lifleri bitki yapısına güç vererek bitkinin dik durmasını sağlarken lignin bu lifleri bir arada tutmaktadır. Lignin, sülfürik asitte bile oldukça çözünmezdir [6]. Lignin, sert bir odunsu biyokütlenin kuru ağırlık olarak yaklaşık %18-25'ini içerirken, yumuşak yapıda bir odunsu biyokütlenin ise kuru ağırlıkça %25-35'ini içermektedir. Hücre duvarı bileşenleri bitki türüne göre değişmektedir. Kül ise bitkinin inorganik bileşenidir [4].

Biyokütlenin enerji dönüşüm uygulamaları için biyokütle yapısının anlaşılması önemlidir. Bu tez çalışmasında aktivasyonu gerçekleştirilen yan ürün biyoçarlar hammadde olarak odunsu biyokütlelerin termokimyasal yöntem ile gazlaştırılmasından oluşmuştur.

Odun tipik olarak birbirine paralel düzenlenmiş içi boş, uzun, iğ şeklindeki hücrelerden meydana gelmektedir. Şekil 2.1'de olgun bir ağaç gövdesinin enine

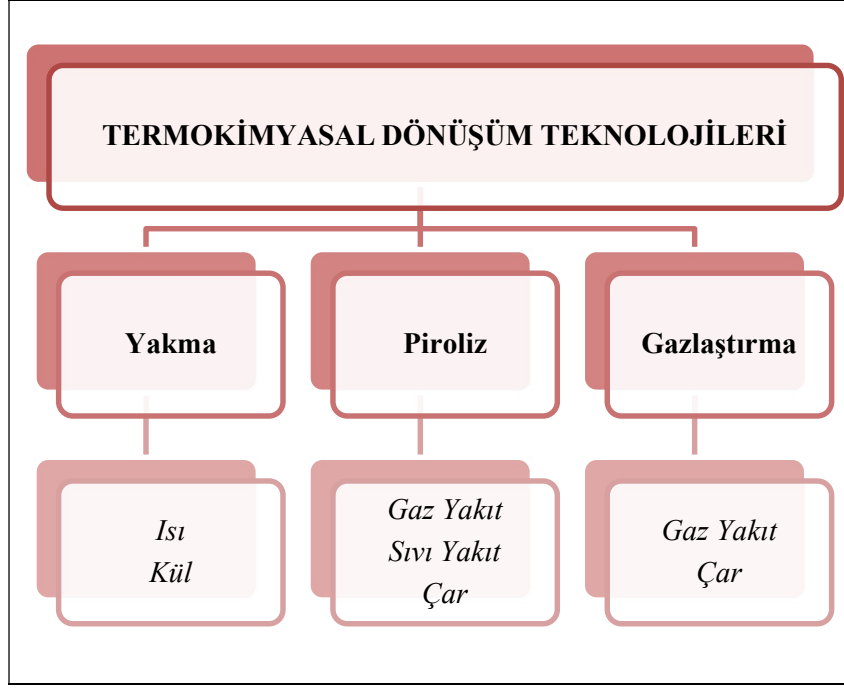
kesiti görülmektedir. Kabuk, dış ölü kısım ve iç canlı kısım içeren, ağaç gövdesinin veya ağaç dalının en dış katmanıdır. İç canlı katman, floem, yapraklardan gelen besini ağacın büyüyen kısımlarına taşımakla görevlidir. Bu katmanın ötesinde, aktif olmayan öz odun yer almaktadır. Herhangi bir ağaç gövdesi kesitinden ksilem dokusu rahatlıkla görülebilmektedir. Ksilem dokusu ağacın köklerinden emdiği su ve çözünmüş mineralleri gövdeye taşımakla görevlidir [4].



Şekil 2.1: Ağaç gövdesinin enine kesiti.

2.1.2. Biyokütlenin Termokimyasal Dönüşüm Yöntemleri

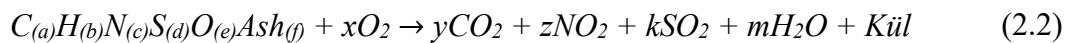
Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm teknolojileri, ısı ve katalizörler kullanarak biyokütleyi çeşitli yakıt formlarına, kimyasallara veya elektrik enerjisine çevirmektedir. İnsanlık tarafından binlerce yıldır biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemleri kullanılmaktadır. Ateş bulunduğu dönemden beri insanlar ısınma ve beslenme amaçlı olarak biyokütleyi termokimyasal yöntemlerle kullanmışlardır. Şekil 2.2’de görüldüğü üzere biyokütlenin termokimyasal dönüşüm işlemi üç yolla gerçekleşmektedir; yakma, gazlaştırma ve piroliz. Termokimyasal dönüşüm işlemlerini yöneten temel parametreler; oksidasyon derecesi, sıcaklık, ısıtma hızı ve kalma süresidir.



Şekil 2.2: Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemleri.

2.1.2.1. Yakma

Yakma, dünyadaki elektrik enerjisi üretiminin çoğunun temelidir. Yakma işlemi biyokütleden enerji elde etmek amacıyla kullanılan en eski yöntemdir. Günümüzde bu termal enerji, proses ısısı ve elektrik üretimi de dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Biyokütle yakma işlemi, birbirini izleyen heterojen ve homojen reaksiyonlardan oluşan karmaşık bir süreçtir. Ana işlem adımları, kurutma, buharlaştırma, gazlaştırma, kömür yakma ve gaz fazı oksidasyondur [7]. Yakma işlemi temel olarak oksijen ile biyokütlerde bulunan yanabilir maddelerin kimyasal reaksiyona girmesi ile gerçekleşmektedir (Eşitlik 2.2). Biyokütlenin doğrudan yakılması, ısı ve güç uygulamaları için uygun orta ila yüksek sıcaklıkta termal enerji (800–1600 °C) üretir. Yakıtın ısıtma değeri ve nem içeriğine, yakıt-hava oranına ve fırının yapısına bağlı olarak alev sıcaklıkları 1650 °C'yi geçebilir [8]. Ancak tam yanma gerçekleşmediği durumlarda ortama partikül madde, kül, uçucu maddeler, metal oksitler ve hidrokarbonlar gibi toksik maddeler salınmaktadır.



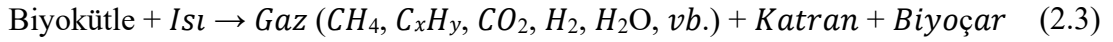
2.1.2.2. Piroliz

Piroliz işlemi, oksijensiz ortamda biyokütlenin termal olarak bozunmasıyla gerçekleşmektedir. Piroliz işlemi, diğer termokimyasal dönüşüm süreçleri için bir başlangıç adımı veya biyoyakıt üretimi için kendi başına bir dönüşüm süreci olarak kabul edilebilmektedir. Piroliz, oksijen yokluğunda, 300–900 °C sıcaklık aralığında ve 0,005 °C/sn'den 10.000 °C/sn'ye kadar büyük ölçüde değişen bir ısıtma oranında biyokütleyi ayrıştırmaktadır [9,10]. Çalışma koşullarına bağlı olarak piroliz, yavaş, orta, hızlı veya ani piroliz olarak sınıflandırılabilir. Yavaş piroliz, nispeten düşük ısıtma hızında, düşük sıcaklıkta (400 °C) ve uzun kalış sürelerinde çalışmaktadır, proses sonucunda çıkan ana ürün katı kömürdür. Hızlı piroliz, yavaş pirolize kıyasla daha yüksek ısıtma hızı, daha yüksek sıcaklık (400-600 °C) ve kısa kalış süresi ile karakterize edilmektedir. Orta piroliz, orta düzeyde çalışma sıcaklığına ve ısıtma oranına sahip bir teknolojidir. Flaş piroliz ise en yüksek ısıtma hızına ve en kısa kalma süresine sahiptir (1-10 sn), bu parametrelere ulaşmak için özel reaktörler tasarlanması gerekmektedir [11].

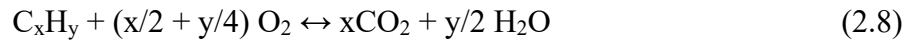
2.1.2.3. Gazlaştırma

Biyokütle gazlaştırma işlemi, biyokütlenin içerdiği karbon ile kontrollü olarak kullanılan gazlaştırma ajanının reaktör içerisinde temas etmesiyle birlikte yüksek sıcaklıklarda termokimyasal reaksiyonlar sonucu sentez gazı adı verilen içerisinde CO, CO₂, H₂, CH₄, N₂, C_xH_y, H₂O(g), partiküler madde ve katran bulunan ürün gazı oluşması işlemidir. Sentez gazı içerdiği katran, partiküler madde vb. kirliliklerden arıtıldıktan sonra elektrik üretiminde, içten yanmalı motorlarda, gaz motorlarında ve türbinlerde kullanılabilir [12-14]. Gazlaştırma işlemi sonucunda sentez gazı ile yan ürün olarak yüksek oranda karbon (%80-85) ve N₂, H₂, O₂, P, Ca, Mg, Fe gibi element içeriğine sahip biyoçar oluşmaktadır. Üretilen sentez gazının ve biyoçarın veriminde etkili olan parametreler; reaktör tipi, hammadde olarak kullanılan biyokütle, kullanılan gazlaştırma ajanı ile biyokütlenin stokiyometrik oranları, reaktör içerisindeki sıcaklık ve basınç, biyokütle ile gazlaştırma ajanının temas süresidir. Gazlaştırma proseslerinde yaygın olarak kullanılan reaktör tipleri sabit yataklı, akışkan yataklı, sürüklemeli ve eriyik yataklı gazlaştırıcı modelleridir.

Gazlaştırma prosesleri kurutma, piroliz, indirgenme ve yükseltgenme aşamalarından oluşmaktadır. Kurutma aşamasında reaktör içerisindeki basınca bağlı olarak 100 °C üzeri sıcaklıklarda biyokütle ısıtılarak neminin giderilmesi sağlanmaktadır. Oksijen yokluğunda 300-600 °C sıcaklıkları arasında piroliz işlemi gerçekleşerek biyokütle içerisindeki organik bileşenleri termal yollarla katran, uçucu gazlar, sıvılar ve biyoçara dönüşmektedir (Eşitlik 2.3).



Yüksek sıcaklıklarda (700-1200 °C) biyokütle ve piroliz ürünleri arasında homojen ve heterojen olarak kimyasal reaksiyonlar oluşmaktadır. Reaksiyonlar sonucunda oluşan ürünler CO, CO₂ ve H₂O gazlarıdır. Bu aşamada biyokütle tamamen karbonlaşmış durumdadır. Yükseltgenme reaksiyonları aşağıdaki eşitliklerde verilmektedir:

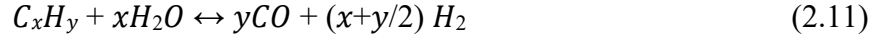


İndirgenme aşamasında oksidasyon sırasında oluşan uçucu gazlar reaksiyona girerek CO ve H₂'yi oluştururlar. Gaz değişim reaksiyonları aşağıdaki eşitliklerde verilmektedir:

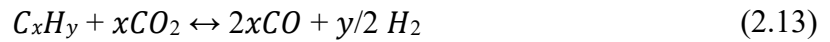
Su-gaz değişim reaksiyonu:



Buhar-metan reaksiyonu:



CO₂ reaksiyonu:



Heterojen gazlaştırma reaksiyonları:

Boudouard reaksiyonu:



Su-gaz değişim reaksiyonu:



Metanasyon reaksiyonu:



Biyokütlenin reaktör içerisinde kalış süresi sentez gazı ve biyoçar üretimi için önemli bir parametredir. Yeterli kalış süresi sağlanamadığı durumlarda gazlaştırma bölgesinde yeterli sıcaklık sağlanamaz. Böylece üretilen sentez gazında stokiyometrik olarak hesaplanan değerden daha yüksek miktarda katran, amonyak, metan ve hidrokarbonlar bulunabilir. Bu durumda sentez gazının ve biyoçarın verimi düşer. Bu nedenle gazlaştırma prosesinde sentez gazı ve biyoçar üretimi için kütle transfer ve termokimyasal reaksiyon denklemleri önem arz etmektedir.

2.2. Biyoçar

Biyoçar, sınırlı oksijen altında ve nispeten düşük sıcaklıklarda (<700 °C) biyokütlenin termal olarak ayrışmasıyla üretilen karbon bakımından zengin bir üründür (Şekil 2.3). Biyoçarın kimyasal açıdan tanımının yapılması, biyokütlenin geniş çeşitliliği ve üretim koşulları nedeniyle zordur. Tanımlayıcı özelliği, biyoçarın organik kısmının yüksek bir karbon içeriğine sahip olmasıdır. Bu içerik esas olarak oksijen veya hidrojen olmadan düzensiz biçimde birbirine bağlanmış altı karbon atomundan oluşan halkalarla karakterize edilen aromatik bileşikler içermektedir. Bu aromatik halkalar düzgün bir şekilde hizalanmış tabakalar halinde düzenlenmiş olursa, bu madde grafit olarak adlandırılmaktadır. Grafit, genellikle biyoçar üretimi için kullanılan sıcaklıklarda oluşmamaktadır. Biyoçar üretimi için kullanılan sıcaklıklarda oksijen, hidrojen ve bazı durumlarda biyokütleye bağlı olarak mineraller içeren grafitte göre daha düzensiz karbon atomları oluşmaktadır. Biyoçar genel olarak ağırlıkça karbon (%85), azot, hidrojen, oksijen, fosfor, kalsiyum, magnezyum ve demir içermektedir.



Şekil 2.3: Meşe yongası biyokütlesinin gazlaştırılması sonucunda oluşan yan ürün biyoçar.

2.2.1. Biyoçarın Özellikleri

Biyoçarın fiziksel özellikleri, ham madde olarak kullanılan biyokütle ve biyokütle ya da biyoçara yapılan ön işlemlere bağlı olduğu gibi aynı zamanda karbonizasyon veya piroliz parametrelerine de bağlıdır. Biyoçar farklı biyokütle çeşitlerinin termokimyasal yöntemlerle ayrışması sonucu elde edildiği için biyokütle türünün yapısı, biyoçar yapısını belirlemektedir. Termal dönüşüm sırasında oluşan mineral ve karbon iskeleti, biyokütlenin temel gözenekliliğini ve yapısını korumaktadır. Piroliz sırasında, uçucu organik bileşiklerin biyokütleden uzaklaşmasıyla, oluşan biyoçarda orantısız miktarda büzülme veya hacim azalması oluşarak kütle kaybı meydana gelmektedir.

Piroliz sırasında oluşan biyoçarın temel yapısını bazı parametreler etkilemektedir. Bunlardan bazıları; proses sıcaklığı, ısıtma hızı, basınç, kalış süresi, kullanılan gazın akış hızı ve boyutlandırma, kimyasal aktivasyon gibi biyokütle ve yapılan ön işlemlerdir. Sıcaklık biyoçarın fiziksel yapısının değiştirme oranını yüksek derecede etkilemektedir. Biyoçar oluşumu sırasında, organik madde üzerindeki uçucu maddelerin salınımı veya biyoçar üzerindeki eriyiklerin oluşumu ve bu eriyiklerin buharlaşması sıcaklıkla doğru orantılıdır. Piroliz sırasında 120 °C üzeri sıcaklıklarda biyokütle üzerindeki bağlı nemi kaybederek termal ayrışmaya başlamaktadır. 200 °C ve 260 °C arasında hemiselülozik yapı, 240 °C ve 350 °C arasında selülozik yapı ve 280 °C ile 500 °C arasında lignin içeren yapı termal olarak bozunmaya başlamaktadır [15]. Aynı zamanda biyokütlenin kül içeriği de biyoçarın fiziksel yapısı için önem arz etmektedir. Yüksek kül içeriği, genellikle biyoçarda yapı kaybına neden olan bir faktördür. Biyokütledeki yüksek kül içeriği, piroliz sırasında malzemenin kısmi fizyon ve şişmesine neden olmaktadır.

Isıtma hızı ve basınç, proses sıcaklığında biyokütle üzerindeki uçucuların kütle transferini etkilemektedir. Biyoçar üzerinde oluşan gözenekler piroliz sırasında oluşan katran ve diğer amorf termal bozunma ürünleri tarafından kapanabilmektedir. Biyokütlenin termal olarak ayrışmasıyla oluşan katran, düşük sıcaklıkta gözeneklere dolmaktadır. Sıcaklık arttıkça katran uçucu hale gelerek gözenekleri terk etmektedir. Biyoçarda oluşan makro gözenekler hem ham madde özellikleri hem de karbonizasyon hızı ile ilişkilendirilmektedir [16]. Odunsu biyokütlelerde bulunan bitkisel kökenli hücreli yapılar, elde edilen biyoçarların mevcut makro

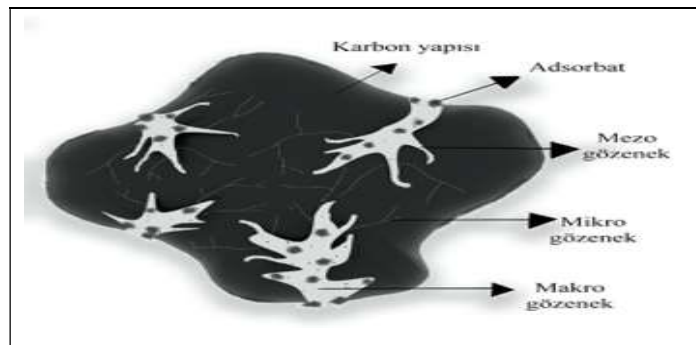
gözeneklerine katkıda bulunmaktadır [17]. Makro gözenekler, mezo ve mikro gözenekler gibi küçük boyutlu gözenekler için besleyici görev görmektedir.

Tüm bunların yanı sıra, yüksek sıcaklık, yüksek basınç, yüksek ısıtma oranları, uzun reaksiyonda kalış süresi ve biyokütledeki yüksek kül içeriği elde edilen biyoçarda yüzey alanı ve gözeneklilik kaybına neden olmaktadır.

Biyoçar genellikle aktif karbon ile benzer karakteristik özelliklere sahiptir. Bu nedenle aktif karbonun karakterizasyonunu belirlemek için kullanılan teknikler, aynı zamanda biyoçarın karakteristik özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümü sonucunda elde edilen biyoçarın karakteristik özellikleri taramalı, transmisyon elektron mikroskobu (S/TEM), Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR), X-Işını kırınım yöntemi (XRD), enerji dağılım spektrometresi (EDS), yüzey alanı ölçümü ve gözeneklilik dağılımı (BET) gibi teknikler kullanılarak belirlenebilmektedir.

2.3. Aktif Karbon

Aktif karbon çeşitli biyokütlelerin işlenmesiyle elde edilen, yüksek gözenekli yapıya ve yüksek yüzey alanına sahip amorf yapıli karbon içeren organik maddelerdir. Aktif karbon yapısı (%87-97) karbon, hidrojen, oksijen, azot, kükürt ve üretim prosesine veya kullanılan hammaddeye bağılı olarak farklı organik ya da inorganik elementleri de içerebilmektedir ve herhangi bir kimyasal formülü bulunmamaktadır [18]. Yüzey alanı 400-1500 m²/g aralığında değişmekte olup, yüzeyinde 0,1-1 m³/g hacim aralığına sahip mikro, mezo ve makro gözenekler bulunmaktadır. Şekil 2.4'te aktif karbonun gözenek yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.4: Aktif karbonun gözenek yapısı.

Aktif karbon gözenekli yapısı sayesinde çeşitli kirleticilerin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde oldukça etkili bir adsorban malzemedir. Ticari olarak kullanılan aktif karbonların gözenek boyutları kullanım alanına göre değişmektedir. Yüzey alanlarının çoğu mikro gözeneklerden oluşan aktif karbonlar daha çok hava kirleticilerinin giderimi için uygunken mezo gözeneklerden oluşan aktif karbonlar daha çok atık su kirleticilerinin arıtımında kullanılmaktadır. Ticari aktif karbonlar için gözenek boyut dağılımları aktif karbonun üretim şekline göre değişmektedir.

Aktif karbon temel olarak grafit benzeri mikro kristallerden oluşan ve amorf yapıya sahip olup, bu kristaller grafitte göre daha düzensiz tabakalar şeklindedir. Kristal tabakaların arasındaki uzunluk genellikle 3-3.5 Å arasında değişmektedir. Aktif karbonun yapısındaki bu düzensizlik gözenek oluşumuna katkı sağlamaktadır ve bu durum aktif karbona kirleticileri adsorbe etme özelliği vermektedir. Gözenek çapları 3 Å ve birkaç bin angstrom arasında olan aktif karbonlar genellikle yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Aktif karbonun gözenek hacminin büyüklüğü yüzey alanının yüksek olmasına katkı sağlamaktadır. Aktif karbonun gözenekliliği, gözenek yarı çapları esas alınarak adlandırılmaktadır [19];

- Mikro gözenek (<2 nm)
- Mezo gözenek (2 nm-50 nm)
- Makro gözenek (>50 nm)

Adsorpsiyon mekanizmaları gözenek şekline bağlı olduğundan ve adsorbat adsorban etkileşimlerinden etkilendiğinden dolayı adsorpsiyon amacıyla kullanılan aktif karbonlarda mikro, mezo ve makro gözeneklerin bulunması gerekmektedir. Mikro gözeneklerin tamamı adsorpsiyon alanı olarak kabul edilebilmektedir. Morfolojik yapının dışında bulunan gözenekler makro gözeneklerdir ve bunların içerisinde mezo gözenekler bulunmaktadır. Mikro gözenekler ise mezo gözeneklerin iç kısmında oluşmaktadır.

Aktif karbonlar sadece kirleticilerin giderimi için değil, aynı zamanda birçok endüstriyel alanda eski çağlardan beri farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Aktif karbonun milattan önce 1500'lü yıllara kadar Mısırlılar tarafından kötü kokuları adsorbe etmek, papirüsler üzerine yazı yazmak ve tıbbi amaçlarla kullanıldığı bilinmektedir [20]. Milattan önce 400'lü yıllarda eski Hindular ve Finikeliler tarafından aktif karbonun adsorpsiyon özelliği keşfedilerek suyu arıtmak ve taze

tutmak için kullanılmaya başlamıştır. Milattan önceki dönemlerde gıda zehirlenmelerinde vücuda alınan zehrin etkisini azaltmak için aktif karbon kullanılmıştır. 1773 yılında Alman bir kimyager olan C.W. Scheele tarafından aktif karbonun gaz adsorpsiyon kapasitesi gözlemlenmiştir. 1785'te J. T. Lowitz tarafından aktif karbonun sıvılardaki renk giderim özelliği keşfedilmiştir [21]. Sanayi devrimiyle birlikte İngiltere'de 1794 yılında aktif karbonun şeker endüstrisinde renk giderici olarak kullanımı başlamıştır [22].

2.3.1. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

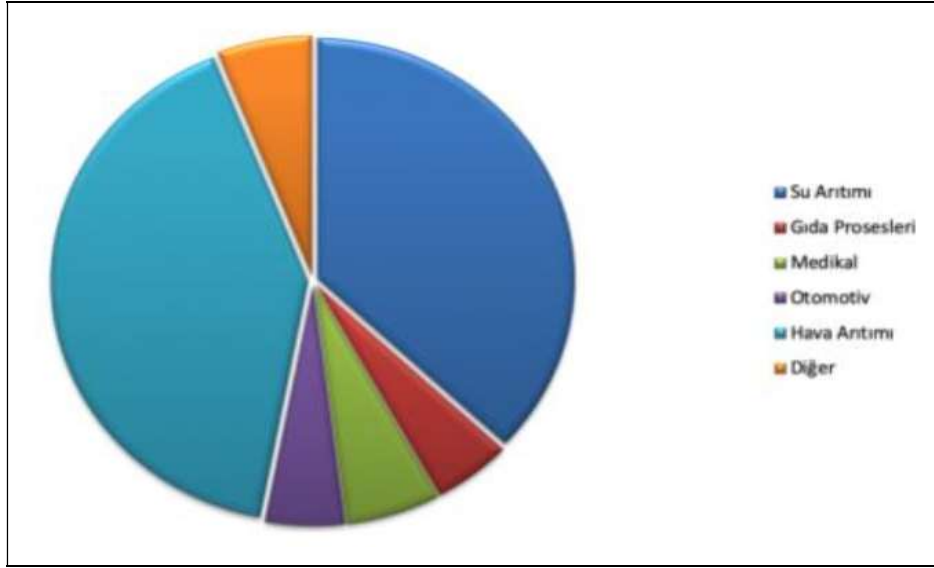
Aktif karbon farklı kullanım amaçlarıyla birçok endüstride karşımıza çıkmaktadır. Su ve hava kirleticilerinin arıtımında, tarımsal aktivitelerde, sağlık ve savunma endüstrilerinde, metal işleme endüstrilerinde, gaz ve enerji depolama işlemlerinde aktif karbondan yararlanılmaktadır. Gözenek çeşitliliği ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sayesinde CO_x , NO_x , SO_x gibi gaz kirleticilerinin gideriminde, havadaki koku ve toksik maddelerin adsorpsiyonunda, organik çözücü buharının geri kazanılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Sıvı faz kirleticilerinin arıtımında ise; içme suyu kaynaklarından organik madde, tat ve kokuların adsorpsiyonunda, evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde fiziksel ve kimyasal arıtma işlemlerinden sonra ileri arıtma prosesi olarak uygulandığı gibi endüstriyel atıksulardan ağır metal ve renk gideriminde yaygın olarak uygulanmaktadır.

Yüksek yüzey alanına ve mikro gözenekliliğe sahip aktif karbonların, enerji depolama amacıyla süper kapasitör olarak kullanımı yaygınlaşmaktadır [23-25]. Aktif karbonun kontrol edilebilir gözenek boyutu ve morfolojisi, kararlı termal özellikleri, yüksek iletkenliği ve yüzey alanı sayesinde süper kapasitörlerin enerji yoğunluğunu iyileştirmek amacıyla kullanılmaktadır.

Aktif karbon tıpta birçok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır. Aynı zamanda zehirlenme durumlarında vücuttan toksik maddelerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması amacıyla kullanıldığı gibi, cilt ve diş bakımı uygulamalarında da kullanımı yaygınlaşmıştır. Tüm bunlara ek olarak savunma sanayinde kimyasal savunma amacıyla giysi ve maske yapımında kullanılmaktadır.

Şekil 2.5'te 2018 yılında aktif karbonun dünya çapında kullanım alanlarına göre pazar payı gösterilmektedir [26]. Aktif karbon çeşitli endüstrilerde farklı

kullanım amaçları için sıklıkla tercih edilen bir maddedir. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte aktif karbonun günlük hayatımızda da yeri giderek artmaktadır.



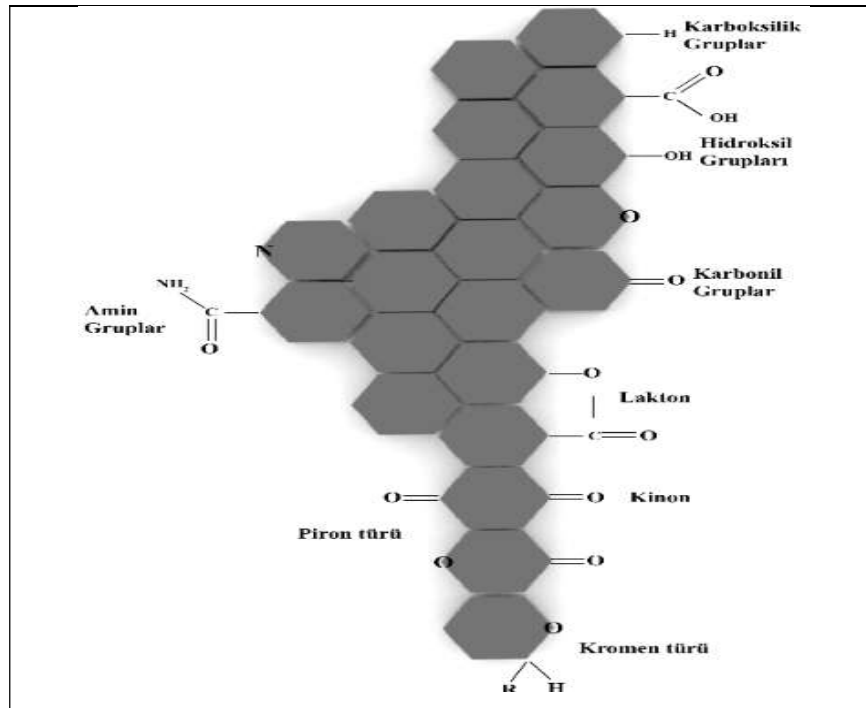
Şekil 2.5: 2018 yılında aktif karbonun küresel pazarı.

2.3.2. Aktif Karbonun Karakteristik Özellikleri

Aktif karbonun karakteristik özelliklerinin bilinmesi, uygulanacağı proses açısından büyük öneme sahiptir. Yoğunluk, gözenek hacmi, gözenek boyutu ve yarı çapı, yüzey alanı aktif karbonun belirgin fiziksel özellikleri arasındadır. Bunların yanı sıra; elementel yapı, yüzey morfolojisi, fonksiyonel grupları aktif karbonun kimyasal yapısı hakkında bilgi vermektedir. Aktif karbon yüzey alanı $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan büyük olup, $0,1-1 \text{ cm}^3$ hacminde gözenekler bulundurmaktadır. Bu gözeneklerin çapları 3 Å ve birkaç bin angström arasındadır. Gözenekler yarı çaplarına göre mikro, mezo ve makro gözenekler olarak adlandırılmaktadır. Mikro gözeneklerin fazla olması, aktif karbonun yüzey alanının büyüklüğünü arttırmaktadır. Yüzey alanının yüksek olması aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin de yüksek olması anlamına gelmektedir. Adsorpsiyon amacıyla kullanılan aktif karbonun gözenek boyutu önem arz etmektedir. Çünkü adsorpsiyon işleminin gerçekleştirilmesi için kirleticinin molekül büyüklüğünün aktif karbonun gözenek boyutuna uygun olması gerekmektedir. Aktif karbon yapısındaki mikro gözenekler, küçük boyutlu moleküllerin adsorpsiyonunu gerçekleştirirken, mezo gözenekler renkli moleküller gibi daha büyük boyuttaki molekülleri adsorbe etmektedir. Makro gözenekler ise

adsorpsiyondan ziyade adsorpsiyon esnasında moleküllerin mezo ve mikro gözeneklere geçişine katkı sağlamaktadır.

Aktif karbonun adsorpsiyon uygulamalarında kullanışlı olmasının diğer bir özelliği de yüzey fonksiyonel gruplarının varlığıdır. Aktif karbon yapısında oksijen ve hidrojen ile kimyasal bağ kuran elementleri içermektedir. Bu elementler aktif karbonun ham maddesinden gelebileceği gibi aktif karbonun üretim süreçlerinde de oluşabilmektedir. Bu yüzey grupları karbon-oksijen, karbon-hidrojen, karbon-azot, karbon-sülfür, karbon-halojen yüzey bileşiklerini oluşturmaktadır. Bu yüzey grupları eş zamanlı olarak aktif karbonun yüzeyinde bulunmamaktadır ve ham maddeye ve/veya üretim koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Bu yüzey gruplarının içerisinde bol miktarda bulunan oksijen içeren fonksiyonel gruplardır. Aktivasyon sırasında yüksek sıcaklığın etkisiyle yükseltgenerek yüzey fonksiyonel gruplar gelişmektedir. Şekil 2.6'da aktif karbonun yüzeyinde oluşan yüzey fonksiyonel grupları gösterilmektedir.



Şekil 2.6: Aktif karbonun yüzeyinde oluşan fonksiyonel gruplar.

Aktif karbondaki bulunan yüzey grupları, aktif karbonun önemli karakteristik özellikleri olan hidrofobik-hidrofilik yapısını ve asidik-bazik yapısını tanımlamaktadır. Genel olarak, oksijen içeren fonksiyonel gruplar, karbonun oksidasyon işlemleriyle elde edilmektedir ve asidik veya bazik yapısına göre ikiye

ayrılmaktadır. Asidik yüzey oksitler, karbonun, oda sıcaklığında veya yüksek aktivasyon sıcaklıklarında oksitleyici maddelerle reaksiyona girerek yüksek sıcaklıkta oksijen ile muamele edildiğinde oluşmaktadır. Bazik oksitler ise, yüksek sıcaklıklarda tüm yüzey bileşiklerinden bir karbon yüzeyi salındığında oluşmaktadır. Asidik grupların (karboksilik asit, lakton ve fenol grupları) ayrışması, karbon katmanının kenarlarında aktif alanların oluşmasına neden olmaktadır. İnert atmosferde soğuduktan sonra, oksijen bu aktif bölgelerde temel fonksiyonel gruplar şeklinde sabitlenmektedir [27]. Yüzeydeki apolar grupların fazlalığı aktif karbona hidrofobik özellik vermektedir. Aktif karbonların hidrofobik özellikleri sayesinde adsorpsiyon proseslerinde apolar maddeleri adsorbe etme kapasitesi artmaktadır.

Aktif karbonların karakterizasyonu belirli yöntemler kullanılarak belirlenmektedir. Bu tekniklere ilerleyen bölümlerde yer verilecektir.

2.3.3. Aktif Karbon Türleri

Aktif karbonların karakteristik özelliklerinin çok çeşitli ve birbirine bağlı olmasından dolayı, aktif karbonlar boyutlarına göre sınıflandırılmaktadır. Farklı metotlar kullanılarak elde edilen aktif karbonların sınıflandırılması çeşitlidir. Ancak en yaygın türleri; toz aktif karbon (PAC), granüller aktif karbon (GAC) ve pellet (ekstrüde) aktif karbondur. Şekil 2.7’de aktif karbon türleri verilmiştir.



Şekil 2.7: Aktif karbon türleri.

- **Toz Aktif Karbon (PAC)**

Toz aktif karbon, granüller aktif karbonun öğütülmesi ile elde edilen ve 80 mesh boyutu elekten geçirildiğinde 0,18 mm’nin altında olan aktif karbon türüdür [28]. Genellikle sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılmaktadır ve direkt olarak proses ünitelerine eklenmektedir. Toz aktif karbonların adsorpsiyon

kapasitesi granüller aktif karbonlara göre nispeten daha fazladır. Bunun nedeni granüller aktif karbona göre daha büyük yüzey/hacim oranı olmasıdır. PAC atıksu arıtımında tat, koku ve renk giderimi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Sıvı faz uygulamalarında, toz aktif karbonlar genellikle direkt olarak proses ünitesine eklenmektedir ve proses sonunda filtreleme işlemiyle üniteden uzaklaştırılmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi dolduktan sonra rejenerasyonu maliyetli olduğundan toz aktif karbonların geri kazanımı gerçekleşmemektedir.

- **Granüller Aktif Karbon (GAC)**

Granüller aktif karbon 0,5-2 mm arasında düzensiz boyutlardaki aktif karbondur. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılmaktadır. Toz aktif karbona göre daha küçük yüzey/hacim oranı vardır. Arıtım proseslerinde sürekli sistemlerde ve düşük basınçta kullanılmaktadır. Su fazı uygulamalarında renk ve koku giderimi proseslerinde, adsorpsiyon kolonlarında kullanılmaktadır. Gaz fazı uygulamalarında çözücü geri kazanımında, filtreleme işlemlerinde, gaz maskelerinde ve dolgu kolonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. GAC yüksek yoğunluk ve dayanıklılığa sahiptir. Geri kazanımı mümkündür.

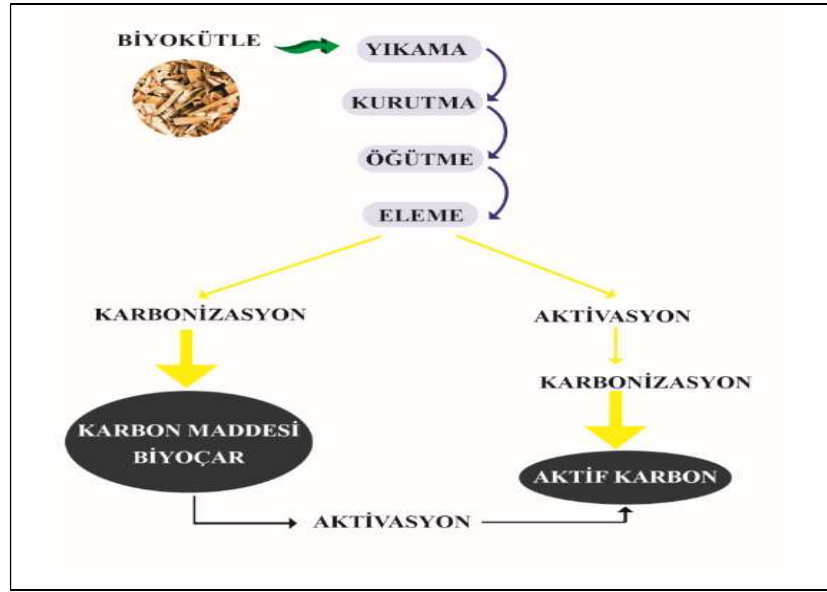
- **Pellet Aktif Karbon**

Pellet aktif karbon, toz aktif karbonların basınçla sıkıştırılarak 0,8-5 mm çapında silindirik hale getirilmesiyle elde edilen aktif karbon türüdür. Yüksek dayanıklılığı ve düşük basınç sağladığı için yaygın olarak gaz fazı uygulamalarında kullanılmaktadır [18].

2.3.4. Aktif Karbon Üretim Yöntemleri

Yüksek karbon ve düşük inorganik içeriğe sahip birçok madde aktif karbona dönüştürülebilmektedir. Ancak bazı sınırlamalar vardır. Aktif karbonun katı ve dayanıklı bir yapıya sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle üretim aşamasındaki yüksek sıcaklıklarda ham maddenin akışkan bir duruma geçmemesi gerekmektedir. Örnek olarak termoplastik atıklar yüksek sıcaklıklarda eriyerek, başlangıçtaki şekil ve boyutunu kaybettiğinden dolayı aktif karbon üretimi için uygun maddeler değildir [20]. Aynı şekilde yüksek inorganik (kül) içeriğe sahip maddelerde karbonizasyon sırasında şişme meydana geldiği için aktif karbon üretimi için uygun değildir. Aktif

karbon için seçilen hammaddenin yüksek yoğunluğa ve karbon içeriğine sahip olması, kolay ve ucuz şekilde temin edilmesi gerekmektedir. Aynı zamanda ham maddenin uçucu madde içeriği de üretilen aktif karbonun özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Ham maddenin uçucu madde içeriğinin yüksek olması durumunda üretilen aktif karbonun gözenek hacmi artmaktadır. Aktif karbon üretiminde odun, selülozik biyokütle, turba, linyit, kömür gibi maddeler yaygın olarak kullanılan ham maddelerdir. Şekil 2.8’de aktif karbon üretim aşamaları verilmektedir.



Şekil 2.8: Aktif karbon üretim şeması.

Aktif karbon üretiminde çeşitli fiziksel ve kimyasal aktivasyon metotları kullanılmaktadır. Aktivasyonu sırasında kullanılan aktivasyon ajanının cinsi, miktarı ve emdirme süresi, karbonizasyon sıcaklığı ve süresi gibi parametreler üretilen aktif karbonun kalitesini önemli derecede etkilemektedir. Örneğin düşük veya yüksek miktarlarda aktivasyon ajanı kullanımı, karbonizasyon sıcaklığı veya karbonizasyon süresinin uzunluğu ya da kısalığı elde edilen aktif karbonların düşük yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip olmasına neden olabilmektedir.

2.3.4.1. Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon biyokütlenin inert ortamda ve 600-900 °C karbonizasyon sıcaklıkları arasında, aktivasyon ajanı olarak H₂O, CO₂, N₂, O₂ gibi gazlar kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

Fiziksel aktivasyon sonucu ham maddenin yüzey gözenekleri gelişmekte olup, hidrofobiklik, polarite ve yüzey fonksiyonel grupları gibi kimyasal özellikleri de etkilenmektedir. Proseslerde fiziksel aktivasyon ajanı olarak en çok kullanılan gazlar H₂O ve CO₂ olarak karşımıza çıkmaktadır.

Aktivasyon sırasında oluşan H₂O_(g) ve karbon reaksiyonu Eşitlik 2.16 ve Eşitlik 2.17’de verilmektedir [29]. Bu reaksiyon sonucunda uçucu bileşikler karbon yüzeyinden uzaklaşarak yeni mikro gözenekler oluşturmaktadır ve mevcut gözenekler gelişerek hacimleri artmaktadır [30-31].



Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen CO₂ aktivasyonu sırasında oluşan Boudouard reaksiyonu Eşitlik 2.18’de verilmektedir. Boudouard reaksiyonu sonucunda 600-900 °C sıcaklıklarında ham madde üzerinde gözenekler oluşturmaktadır.



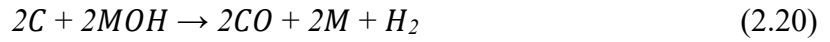
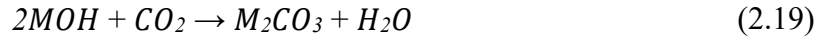
Fiziksel aktivasyonda oluşan gözenek yapılarındaki değişimler sıcaklığa ve proses süresine bağlı olmaktadır. Bu nedenle fiziksel aktivasyon proseslerinde optimum aktivasyon sıcaklığının ve süresinin belirlenmesi üretilen aktif karbonun kalitesi için önemlidir.

2.3.4.2. Kimyasal Aktivasyon

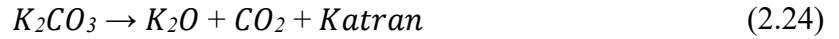
Kimyasal aktivasyon ile hammaddenin asit, baz ve oksidasyon işlemleriyle fiziko-kimyasal özelliklerinin geliştirilerek aktif karbona dönüşmesi sağlanmaktadır. Kimyasal aktivasyon proseslerinde genellikle asit olarak HCl, HNO₃, H₂SO₄ ve H₃PO₄, baz olarak KOH, NaOH ve K₂CO₃, yükseltgenici olarak H₂O₂ ve KMnO₄ gibi kimyasal aktivasyon ajanları kullanılmaktadır. Kimyasal aktivasyon ile genellikle çapraz bağlı yüzey fonksiyonel grupları ve yüksek spesifik yüzey alanı ve gözeneklere sahip aktif karbonlar elde edilmektedir.

Asit ile aktivasyon işleminin üretilen aktif karbonda bazı pozitif etkileri görülmektedir. Asit ile aktivasyon ham madde yüzeyindeki gözenek yapısını arttırarak yüzey alanı ve gözeneklilik hacminin artırılmasına katkı sağlamaktadır. Ayrıca ham madde yüzeyindeki gözeneklerin içerisinde kalan yabancı ve inert maddelerin yüzeyden uzaklaştırılmasına olanak sağladığı gibi ham madde yüzeyindeki yüzey fonksiyonel gruplarını da oluşturmaktadır.

KOH, NaOH ve K_2CO_3 gibi baz (alkali) özellikteki kimyasal aktivasyon ajanlarının üretilen aktif karbon yüzeyinin gözenekliliğini ve fonksiyonel grupların arttırdığı bilinmektedir. NaOH ve KOH ajanlarının kullanımı aşağıdaki reaksiyonları oluşturmaktadır [32]:



Burada M alkali metalleri (Na ve K) temsil etmektedir. K_2CO_3 ile aktivasyonda 700 °C üzeri sıcaklıklarda aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir:



Düşük sıcaklıklarda K_2CO_3 önce K_2O 'ya sonra yüksek sıcaklıklarda metalik potasyuma dönüşmektedir. Aktivasyon sırasında oluşan reaksiyonlardaki gaz ürünler karbon matrisinden havaya karışma eğilimi gösterdiklerinden dolayı yapıda yeni gözenekler oluşmaktadır. Reaksiyonlar sonucu oluşan metalik potasyum, karbon

matrisinde ara katmana yerleşerek karbon kafeslerini genişletmektedir, aktivasyon sonrası elde edilen aktif karbon asit ile muamele görerek metalik potasyumun yapıdan çıkarılması sonucunda oluşan karbon yapısında yeni gözeneklilik oluşmaktadır [33].

$ZnCl_2$ aktivasyonunda 500 °C sıcaklık altında daha az uçucu madde üretimi görüldüğünden dolayı ham madde içerisinde zayıf gözeneklilik oluşmaktadır. Bu da elde edilen aktif karbonda düşük yüzey alanı oluşumu sağlamaktadır. Bu nedenle $ZnCl_2$ aktivasyonunda 500 °C üzeri sıcaklıklarda gözenek oluşturmak için ham madde ile reaksiyon oluşumu gerçekleşmektedir.

Fosforik asit (H_3PO_4) aktivasyonunda, H_3PO_4 biyokütle yapısında bulunan biyopolimerlerin pirolitik dönüşüm yollarını etkilemektedir, bu da karbon yapısında gözenekliliğe ve fosfor açısından zengin fonksiyonel grupların üretilmesine neden olmaktadır [34].

Kimyasal aktivasyonda ham madde yukarıda sayılan aktivasyon ajanları ile karıştırıldıktan sonra kullanılan ajanın türüne göre 500-900 °C sıcaklıkları arasında aktivasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Kimyasal aktivasyon proseslerinde önemli parametreler; aktivasyon ajanı ve ham madde oranı, aktivasyon ajanı ile ham maddenin karıştırılma yöntemi ve süresi, aktivasyon sıcaklığı ve süresidir. Kimyasal aktivasyon işleminde aktivasyon ajanından kaynaklı olarak madde üzerinde oluşan safsızlıklar nedeniyle aktivasyon işleminden sonra oluşan safsızlıkların giderilmesi amacıyla elde edilen aktif karbonların yıkama işlemine tabi tutulması gerekmektedir.

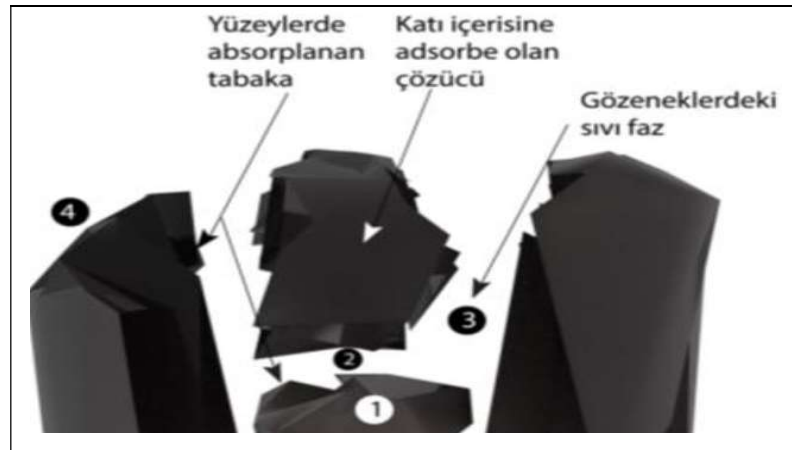
2.4. Adsorpsiyon Teorisi

Adsorpsiyon terimi ilk olarak 1881'de Kayser tarafından serbest yüzeylerde gaz yoğunlaşmasına ilişkin gözlemlerini açıklamak için ortaya çıkmıştır [35]. Adsorpsiyon, sıvı veya gaz fazda bulunan türler ile katı yüzey arasındaki etkileşim sonucunda gerçekleşmektedir. Adsorbe edilen tür adsorbat olarak adlandırılmaktadır ve bazı adsorpsiyon işlemlerinde bir veya daha fazla adsorbat bulunabilmektedir. Yüzeyinde adsorpsiyonun meydana geldiği katı maddeye adsorban denir. Adsorpsiyon işlemi adsorbatın konsantrasyon ölçümlerine dayanmaktadır. Adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi için kullanılan adsorbanın birim kütle başına

geniş bir yüzey alanına ve geniş iç yüzeylere sahip mikro gözenekli maddeden olması gerekmektedir.

Adsorpsiyon işlemi gaz ve sıvı faz uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Sıvı faz adsorpsiyonu; petrol fraksiyonlarının renginin giderilmesi, çözünmüş organik maddelerin içme suyu kaynaklarından uzaklaştırılması, içme suyu kaynaklarından koku, tat ve rengi gidermek, fizikokimyasal sürecin bir parçası olarak veya üçüncül bir arıtma adımı olarak atık su veya endüstriyel atıkların arıtımında, parafinlerin ve izoparafınların toplu olarak ayrıştırılmasında sıklıkla uygulanmaktadır. Gaz fazı adsorpsiyonu ise; organik çözücü buharlarının geri kazanılması, havadaki koku ve zehirli maddelerin giderilmesi, doğal gazdan karbondioksit ve/veya kükürt bileşiklerinin ayrılması ve normal parafini izoparafin aromatiklerinden ayırma işlemlerinde sıklıkla uygulanmaktadır.

Adsorpsiyon prosesi Şekil 2.9’da gösterilen dört adımda gerçekleşmektedir. İlk adım yığın çözelti taşınımı olarak adlandırılmaktadır. Bu aşama adsorbe edilecek organik maddenin sıvı içerisinde adsorbanı çevreleyen ince sıvı filmin sınır tabakasına olan hareketini içermektedir. İkinci adım film difüzyon taşınımıdır ve organik maddenin ince sıvı film boyunca difüzyonu yoluyla adsorbanın gözeneklerinin girişine taşınmasını içermektedir. Üçüncü adım gözenek taşınımı olarak adlandırılmaktadır ve adsorbe edilecek maddenin, gözenek boyunca moleküler difüzyonun bir kombinasyonu ve/veya adsorbanın yüzeyi boyunca difüzyon yoluyla gözeneklere taşınmasını içermektedir. Dördüncü adımda ise adsorpsiyon gerçekleşmektedir, adsorbe edilecek maddenin adsorbandaki uygun bir adsorpsiyon alanına bağlanmasını içermektedir [36].



Şekil 2.9: Adsorpsiyon prosesi.

2.4.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon işlemi fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Tablo 2.2’de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir [37]. Fiziksel adsorpsiyon çevre mühendisliğinde yaygın olarak kullanılırken, kimyasal adsorpsiyon nadiren kullanılmaktadır [38].

Tablo 2.2: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması.

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Zayıf Van der Waals kuvvetleri uygulanmaktadır.	Valans kuvvetleri uygulanmaktadır.
Tersinir.	Tersinmez.
Adsorbatlar yüzey üzerinde hareketlidir.	Adsorbatlar yüzey üzerinde hareketsizdir
Yüzeyde tutulan maddelerin meydana getirdiği tabaka birden fazla tabakadır.	Yüzeyde tutulan maddelerin meydana getirdiği tabaka tek tabakadır.
Düşük sıcaklıkta meydana gelir.	Yüksek sıcaklıkta meydana gelir.
Adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol’den düşüktür.	Adsorpsiyon ısısı 40 kcal/mol’den büyüktür.
Aktivasyon enerjisi gerekmez.	Aktivasyon enerjisi gerekebilir.
Tutulan madde geri kazanılabilir.	Tutulan madde geri kazanılamaz.

2.4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arasındaki Van der Waals kuvvetlerinin çekimi ile meydana gelmektedir. Adsorbat ile adsorban molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri, adsorbat ve ortamdaki çözücü molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinden büyük olduğu durumda, kirletici molekülleri adsorban yüzeyine tutunmaktadır [38]. Adsorplanan moleküller adsorban yüzeyi üzerinde belirli bir bölgeye bağlanmamaktadır, adsorban yüzeyi üzerinde hareket etmekte serbesttir. Adsorbat adsorban yüzeyinde yoğunlaşabilmekte ve birkaç katman oluşturabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda genellikle çözelti içerisindeki adsorbat konsantrasyonu azaldıkça adsorplanan madde ile aynı oranda madde yüzeyinden

desorplanmaktadır. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon tersinir bir işlemdir. Aktif karbon adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyona örnek olarak verilebilmektedir.

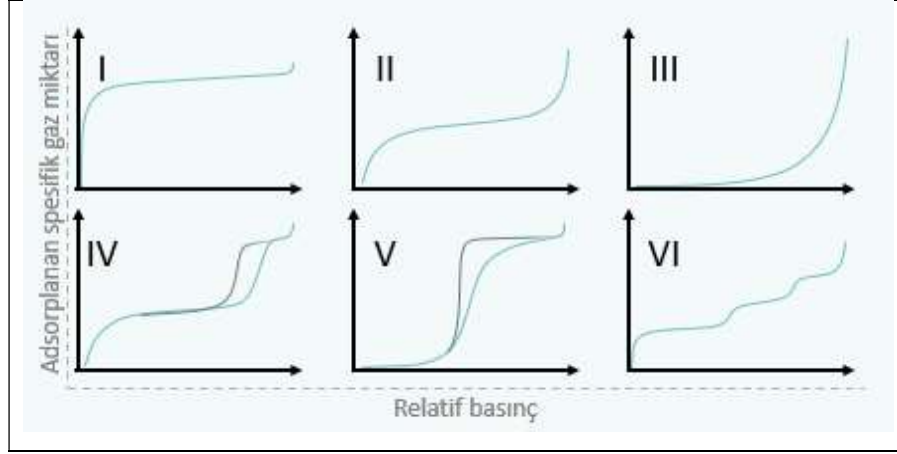
2.4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal bileşiği oluşturan kuvvetler gibi güçlü kuvvetlerin etkileşimiyle meydana gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbatın adsorban yüzeyinde bir molekül kalınlığında tek tabaka oluşturduğu ve adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde bir bölgeden diğer bölgeye hareketinin serbest olmadığı kabul edilmektedir. Adsorban yüzeyi tek molekül tabakası tarafından kaplandığında, adsorbanın kapasitesi tükenerek adsorpsiyon işlemi sona ermektedir. Adsorbat, adsorban yüzeyine kimyasal bağlarla bağlandığı için kimyasal adsorpsiyon tersinmez bir işlemdir.

2.4.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorbat ve adsorban maddelerin bir çözelti içerisinde uygun teması sağlandığında, adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon işleminde adsorbat konsantrasyonu, yeterli temas süresi sağlandığında başlangıç konsantrasyonundan (C_0) bir denge konsantrasyonuna (C_e) düşmektedir. Adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta, çözelti içerisindeki adsorbat konsantrasyonu ile adsorplanan madde konsantrasyonu arasındaki dengeyi ifade etmektedir. Adsorpsiyon izotermi bir adsorbanın bir adsorbatın ne kadarını adsorplayabileceği hakkında bilgi vermektedir. Böylece adsorbanın yüzey alanının, gözenek hacim ve boyut dağılımının hakkında bilgi sağlamaktadır. Adsorpsiyon izotermi etkileyen faktörler; adsorban ve adsorbatın türü, aralarındaki etkileşim kuvvetleri, konsantrasyonları ve adsorpsiyon sıcaklığıdır.

Şekil 2.10'da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından belirlenen 6 tip izoterm tipi gösterilmiştir. Bu izotermi genelde gaz fazı adsorpsiyonunda kullanılmakta olup sıvı faz uygulamalarda da karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 2.10: Adsorpsiyon izoterm tipleri.

Tip 1 izotermi: Mikro gözeneklere sahip adsorbanların adsorpsiyonu sonucu ortaya çıkan izotermdir. Düşük basınçta mikro gözeneklerin neredeyse tamamı adsorbat molekülleriyle dolmaktadır ve bu durum adsorbat moleküllerinin üst üste gelerek yığın oluşturması durumunda meydana gelmektedir [39].

Tip 2 izotermi: Bu izoterm tipi gözeneksiz veya adsorpsiyon ile aynı anda desorpsiyona izin veren yani makro gözenekli bir adsorbanın adsorpsiyonu sonucu elde edilen izotermdir. Sonsuz tek-çok tabakalı adsorpsiyonu temsil etmektedir [39].

Tip 3 izotermi: Bu izoterm tipi yaygın olmayıp adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın olduğu adsorpsiyon proseslerinde oluşmaktadır [40].

Tip 4 izotermi: Bu izoterm tipi mezo gözeneklerde meydana gelen kılcal yoğunlaşma sonucunda oluşmaktadır. Tip 4 izotermi, Tip 2 izotermi ile benzerliği nedeniyle tek-çok tabakalı adsorpsiyonu temsil etmektedir [39]. Ancak bu izoterm tipinde makro gözenekler yerine mezo gözeneklerde adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Grafikte oluşan histeresis mezo gözeneklerdeki adsorpsiyon ve desorpsiyon farkından kaynaklanmaktadır.

Tip 5 izotermi: Bu izoterm tipi adsorpsiyon kapasitesinin düşük olduğu mikro gözenekli adsorbanların adsorpsiyonu sonucu oluşmaktadır ve çok nadir görülen bir adsorpsiyon tipidir.

Tip 6 izotermi: Grafikte oluşan basamaklar çok katmanlı adsorpsiyon durumunu temsil etmektedir. Basamakların keskinliği adsorpsiyon mekanizmasına ve sıcaklığına bağlıdır. Basamak seviyeleri adsorpsiyon gerçekleşen her tabaka için tek katman kapasitesini temsil etmektedir ve bu seviye iki veya üçüncü katmandan

sonra sabit kalmaktadır [39]. Bu izoterm tipine nadir olarak rastlanmaktadır ve adsorban yüzeyinde mikro gözeneklerle birlikte çeşitli gözenek boyutlarının da olması durumunda oluşmaktadır [41].

Adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılabilmesi amacıyla birçok adsorpsiyon izoterm modellemeleri geliştirilmiştir. Adsorpsiyon izoterm modellerinden BET, Langmuir ve Freundlich izotermi en yaygın kullanılan izoterm modelleridir.

2.4.2.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi Irving Langmuir tarafından geliştirilen ilk adsorpsiyon izotermidir [42]. Langmuir izotermi tek tabakalı adsorpsiyonu ifade etmektedir ve adsorbatların adsorban yüzeyinde homojen halde yayıldığı varsayılmaktadır. Eşitlik 2.27’de Langmuir izotermi verilmiştir.

$$q_e = \frac{Q_o \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2.27)$$

Bu denklemde q_e denge halinde bir birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg/g), Q_o adsorban yüzeyinin tek tabaka halinde kaplanabilmesi için gereken maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), b Langmuir sabitini (L/mg), C_e ise denge halindeki kirletici konsantrasyonunu ifade etmektedir. Eşitlik 2.27’nin lineer hale getirilmesi durumunda Eşitlik 2.28 türetilmektedir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o \cdot b} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (2.28)$$

C_e değerine karşılık C_e/q_e değerinin grafiği çizilmesi ile eğimden Q_o ve kesim noktasından b değerleri bulunmaktadır. C_o konsantrasyonları kullanılarak Eşitlik 2.29’da gösterilen R_L değerine bağlı izoterm tipleri belirlenebilmektedir.

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_o} \quad (2.29)$$

Bu denklemde R_L boyutsuz ayırma faktörünü ifade etmektedir. Tablo 2.3’te R_L değerine bağlı olarak izoterm tipleri verilmiştir.

Tablo 2.3: R_L değerine karşılık gelen izoterm tipleri.

R_L Değerleri	İzoterm Tipleri
$R_L=1$	Lineer
$0<R_L<1$	Elverişli
$R_L>1$	Elverişsiz
$R_L=0$	Tersinmez

2.4.2.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izoterm modeli adsorpsiyonun tek tabaka ile sınırlı kalmayıp çok tabakalı adsorpsiyon meydana geldiğini ifade eden modeldir.

Homojen yüzey üzerinde meydana gelen adsorpsiyon izotermi Eşitlik 2.30'da gösterilmektedir.

$$q_e = K.C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.30)$$

Burada q_e denge halinde bir birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg/g), C_e denge halindeki kirletici konsantrasyonunu (mg/L), K ve n ise sıcaklığa bağlı sabitleri ifade etmektedir. $n=1$ olması durumunda Freundlich izotermi lineer izoterm durumunu alarak adsorban yüzeyindeki tüm bölgelerin adsorbata karşı eşit derecede seçiciliğe sahip olduğunu ifade etmektedir. $n>1$ durumunda ise adsorpsiyon yoğunluğunun artması sonucunda adsorbanın adsorbata karşı seçiciliğinin azaldığı ifade edilmektedir. Eşitlik 2.30'un logaritması alınarak lineer hale getirilmesi durumunda Eşitlik 2.31 türetilmektedir:

$$\log q_e = \log K + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (2.31)$$

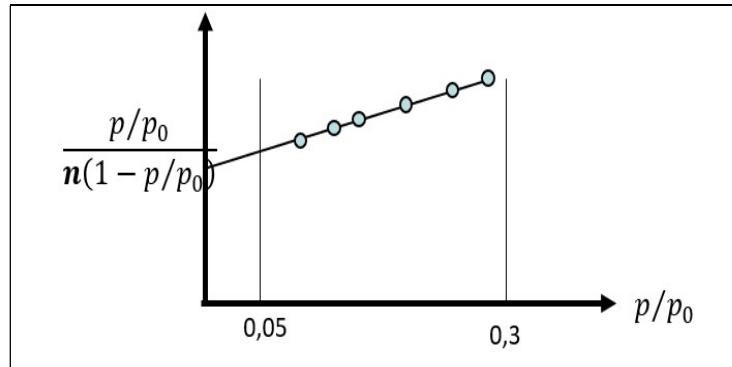
Deney yoluyla elde edilen veriler denklemde yerlerine konularak $\ln q_e$ ile $\ln C_e$ grafiğine aktarıldığında, grafik eğiminden n ve kesim noktasından K değerleri elde edilmektedir.

2.4.2.3. BET İzotermi

BET izotermi Brunauer, Emmett ve Teller tarafından Langmuir izoterminin çok katmanlı adsorpsiyon modeline uyarlanan izoterm modelidir [43]. BET izotermi adsorban yüzeyinin tek moleküler tabaka tarafından kaplanmadan önce çoklu moleküler tabakalar oluşturduğunu ifade etmektedir. Adsorpsiyon dengeye ulaştığında tabakaların her biri için bir denge hali mevcuttur ve her bir tabaka için Langmuir izotermi modellenmektedir. Adsorbe edilen birinci tabaka adsorban adsorbat arasındaki adsorpsiyon kuvvetlerine bağlıdır ancak birinci tabaka dışında adsorbe edilen katmanlardaki gaz kirleticileri sıvı durumdaki adsorbat kuvvetleri ile aynı özelliklere sahiptir. Eşitlik 2.32’de verilen BET izotermi Langmuir izoterminden daha karmaşıktır.

$$\frac{p/p_0}{n(1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (p/p_0) \quad (2.32)$$

Denklemden p/p_0 rölatif denge basıncını, n ise p basıncında adsorbe edilen mol sayısını ifade etmektedir. n_m mg/g cinsinden tek tabaka kapasitesini, c ise adsorplama gücüne bağlı bir sabiti ifade etmektedir. Aynı denklem p/p_0 yerine c/c_0 kullanılarak çözelti adsorpsiyonunda kullanılabilir. Elde edilen veriler BET denklemi kullanılarak Şekil 2.11’deki gibi grafiğe aktarıldığında $0,05 < p/p_0 < 0,3$ rölatif basınçları arasında bir eğim elde edilmektedir.



Şekil 2.11: BET izotermi eğimi.

2.4.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, zaman ile adsorpsiyon hızı ve mekanizması arasındaki ilişkiyi belirlemek amacıyla oluşturulan modellerdir. Adsorpsiyon kinetik modelleri oluşturularak adsorpsiyon prosesini kontrol eden adım belirlenmektedir. Adsorpsiyon mekanizmalarını belirlemek amacıyla sözde birinci dereceden kinetik model, sözde ikinci dereceden kinetik model, Elovich modeli ve partikül için difüzyon modeli sıklıkla kullanılan adsorpsiyon kinetik modelleridir [44].

2.4.3.1. Sözde Birinci Dereceden Kinetik Model

Lagergren tarafından geliştirilen sözde birinci dereceden kinetik model Eşitlik 2.33'te verilmiştir [45]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.33)$$

Bu denklemde q_t , t süresi sonunda adsorplanan madde miktarını (mg/g); q_e , denge halinde adsorplanan madde miktarını (mg/g) ve k_1 ise, adsorpsiyonun birinci derecede hız sabitini (dk^{-1}) ifade etmektedir. Eşitlik 2.33'ün $t=0$ anında $q_t=0$ ve $t=t$ anında $q_t=q_t$ sınır şartlarında integrali alınarak lineer hale getirilmesiyle Eşitlik 2.34 elde edilmektedir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2.34)$$

Eşitlik 2.34 kullanılarak t ve $\log(q_e - q_t)$ grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden k_1 , kesişim değerinden ise q_e belirlenmektedir.

2.4.3.2. Sözde İkinci Dereceden Kinetik Model

Ho ve McKay tarafından geliştirilen sözde ikinci dereceden kinetik model Eşitlik 2.35'te verilmiştir [46]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.35)$$

Bu denklemde q_t , t süresi sonunda adsorplanan madde miktarını (mg/g); q_e , denge halinde adsorplanan madde miktarını (mg/g) ve k_2 ise, adsorpsiyonun ikinci derecede hız sabitini (g/mg.dk) ifade etmektedir. Eşitlik 2.35'in $t=0$ anında $q_t=0$ ve $t=t$ anında $q_t=q_t$ sınır şartlarında integrali alınmasıyla Eşitlik 2.36 elde edilmektedir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.36)$$

Eşitlik 2.36'nın düzenlenerek lineer hale getirilmesiyle Eşitlik 2.37 elde edilmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.37)$$

Eşitlik 2.37 kullanılarak t ve t/q_t grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden q_e , kesişim değerinden ise k_2 belirlenmektedir.

2.4.3.3. Partikül İçi Difüzyon Model

Weber ve Morris tarafından geliştirilen partikül içi difüzyon modeli adsorpsiyon mekanizmasını incelemek için kullanılmaktadır [47]. Adsorpsiyon prosesinde difüzyon etkisi Eşitlik 2.38 kullanılarak incelenmiştir.

$$q_t = k_{int} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (2.38)$$

Burada, q_t , t zamanında birim adsorbanda tutunan adsorbat miktarını (mg/g); k_{int} , molekül iç difüzyon hız sabitini (mg/g.dk^{1/2}); C ise sınır tabaka kalınlığını ve dış kütle taşıma direnç etkisini ifade etmektedir. Eşitlik 2.38 kullanılarak $t^{1/2}$ ve q_t grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden k_{int} , kayım değerinden ise C sabiti belirlenmektedir. C değerinin yüksek olması sınır tabaka kalınlığının yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Elde edilen grafiğin tek bir doğru vermesi, adsorpsiyon sürecinin sadece tanecikler arası difüzyon ile kontrol edildiğini ifade etmektedir.

Ancak grafiğin farklı doğrulardan oluşması, adsorpsiyon sürecinin iki veya daha fazla adımın kontrol ettiğini ifade etmektedir.

2.4.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon prosesi adsorban ve adsorbat maddenin özelliklerinden veya ortam koşullarından etkilenmektedir. Adsorban maddenin yüzey alanı ve tanecik boyutu adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Adsorban maddenin yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmektedir. Adsorban maddenin tanecik boyutu ile adsorpsiyon kapasitesi arasında ters orantı vardır. Adsorban maddenin tanecik boyutu küçüldükçe artan temas alanından dolayı adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı bilinmektedir.

Kirletici konsantrasyonu, molekül boyutu ve polaritesi gibi özellikleri adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Molekül boyutu, adsorban gözenek boyutundan büyük olan adsorbatların adsorpsiyonu sırasında adsorban gözeneklerini tıkayarak adsorpsiyon prosesinin düzgün ilerlemesini engelleyerek adsorpsiyon kapasitesini düşürmektedir. Kirletici konsantrasyonu arttıkça adsorban yüzeyinde adsorbe olan adsorbat miktarı artarak adsorbanın doygunluğa ulaşmasına neden olmaktadır. Bu da bir süre sonra adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine sebep olmaktadır.

Adsorpsiyonu etkileyen diğer parametreler ise ortam sıcaklığı ve pH'tır. Adsorpsiyon prosesinin endotermik veya ekzotermik özellik göstermesine bağlı olarak ortam sıcaklığı adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. Ortam pH'ı ise adsorpsiyon prosesinde ortamda bulunan iyonların adsorban yüzeyi ile etkileşime geçmesi ile adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir.

2.5. Literatür Özeti

Son yıllarda, biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemleri ile yan ürün olarak elde edilen biyoçarın değerlendirilmesiyle ilgili çalışmalar giderek artmaktadır. Biyoçarın fiziksel ve kimyasal aktivasyon metotları kullanılarak aktif karbona dönüştürülmesi ile yüzeyde meydana gelen fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştiği bilinmektedir. Aktif biyoçar, geleneksel yöntemlerle üretilen

aktif karbona göre ekonomik ve çevresel açıdan daha avantajlıdır. Fiziksel ve kimyasal yöntemlerle aktive edilen biyoçarlar, geleneksel yöntemlerle elde edilen aktif karbonlar gibi CO₂ gideriminde, içme suyu ve atıksudan kirleticilerin adsorpsiyonunda ve enerji depolaması gibi birçok alanda uygulanma ihtimali yüksek ürünlerdir [48-50]. Geleneksel yöntemlerle aktif karbon üretimi için yaygın olarak kullanılan ham maddeler odun, kömür petrol kalıntıları, linyit ve özel polimerlerdir. Aktif karbonların geleneksel yöntemlerle elde edilmesi maliyetli bir proses olduğu için birçok araştırmacı daha düşük ekonomik şartlarda aktif karbon üretebilmek amacıyla yenilenebilir malzemeler olan biyoküteller ve türevleri üzerine yoğunlaşmıştır [51].

Birçok araştırmacı biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemleriyle yan ürün olarak biyoçar elde edilmesi üzerine çalışmalar yapmaktadır [52]. Biyoçarın hava kirliliği gideriminde, CO₂ adsorpsiyonunda ve toprak ıslahında kullanılabileceği ile ilgili bazı çalışmalar mevcuttur [53-55].

Biyokütellerin pirolizi ile elde edilen biyoçarların farklı metotlar yoluyla aktive edilerek bazı kirleticilerin gideriminde kullanılan çalışmalar yapılmıştır. Nair ve Viru [56], remazol brilliant mavisi ve metilen mavisi boyar maddelerinin adsorpsiyonu için prosopis juliflora biyokütlesinin pirolizi ile elde edilen yan ürün biyoçarı H₂O₂ kullanarak aktive etmişlerdir. Çalışmada kirletici başlangıç konsantrasyonu, pH ve adsorban dozajı gibi parametreler incelenerek izoterm çalışmaları yapılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen aktif karbonların Langmuir izotermine ve sözde ikinci dereceden kinetik modele uygunluğu bulunmuştur.

Yapılan bir çalışmada, biyoçarın NaOH ile aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların atık sudaki organik bileşiklerin giderilmesinde adsorban olarak kullanımı incelenmiştir. Çalışmaya göre yüksek sıcaklık ve yüzey alanındaki artışın adsorpsiyon kapasitesini arttığı gözlenmiştir [57].

Başka bir çalışmada, nikel tayini için elektrot değiştirici olarak HNO₃ ile kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş biyoçar incelenmiştir. Morfolojik ve yapısal karakterizasyon, HNO₃ aktivasyonu sayesinde biyoçarın yüzey alanında, gözenekliliğinde ve yüzey asidik gruplarında artış olduğu göstermiştir [58].

Leylia K. F. Araújo vd., Afrika hurma yağı biyoçarının ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif biyoçarının MM adsorpsiyon kapasitesini araştırmıştır. Aktivasyon ve adsorpsiyon parametreleri incelenerek optimum koşullar bulunmuştur. 3:1 aktivasyon ajanı kullanılarak 700 °C'de kimyasal aktivasyonu

gerçekleştirilen aktif biyoçarın adsorpsiyon izoterm ve kinetik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonun Langmuir izotermi ve sözde ikinci dereceden kinetik modele uygunluğu bulunmuştur [59].

Zhiwei Ying vd. tarafından yapılan bir çalışmada, soya fasulyesinden elde edilen biyoçarın KHCO_3 ile kimyasal aktivasyonu sonucunda elde edilen aktif biyoçarın karakterizasyonu incelenerek MM adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyonu etkileyen parametreler belirlenmiştir. Çalışma sonucunda en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip aktif biyoçarın Langmuir izotermi ve sözde ikinci dereceden kinetik modele uygunluğu saptanmıştır [60].

Herath vd., duglas köknarının hızlı prolizi ile oluşan yan ürün biyoçarın KOH aktivasyonu incelenmiştir. Aktif biyoçarın karakterizasyonu gerçekleştirildiğinde KOH aktivasyonunun biyoçar üzerinde gözenekliliği arttırdığı sonucuna varılmıştır. Elde edilen aktif biyoçarların sulu çözeltilerden krom, kurşun ve kadmiyum giderim kapasiteleri incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, krom, kurşun ve kadmiyum adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi ve sözde ikinci dereceden kinetik modele uygunluğu belirlenmiştir [61].

Huiting Zeng vd., okaliptüs biyokütlesinin pirolizi ile elde edilen yan ürün biyoçarı H_3PO_4 ile 500 °C'de aktive ederek Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesini incelemiştir. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler üzerinde çalışılarak adsorpsiyon kinetiği ve izoterm çalışmaları yapılmıştır. Çalışma sonucunda adsorpsiyonun ikinci dereceden kinetik modele uygunluğu ve endotermik koşullar altında gerçekleştiği saptanmıştır [62].

Yapılan bir çalışmada kömür ve çam biyokütlelerinin gazlaştırılmasıyla elde edilen biyoçarların K_2CO_3 ile 800-900 °C'de kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif biyoçarların asetaminofen ve kafein adsorpsiyonu incelenerek ticari aktif karbon ile karşılaştırılmıştır. Aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonların yüksek oranda mikro gözeneklere sahip olduğu belirlenerek adsorpsiyonun sözde ikinci dereceden kinetik modele ve Langmuir izotermine uygun olduğu bulunmuştur [63].

Başka bir çalışmada ise, ladin biyokütlesinden elde edilen biyoçarların 475-678-875 °C'de KOH ile belirli oranlarda kimyasal aktivasyonu sonucunda elde edilen aktif karbonların enerji depolama kapasiteleri incelenmiştir. Aktif biyoçarların yüzey alanları BET yöntemi ile belirlenerek çalışma sonucunda elde edilen aktif biyoçar yapısında büyük ölçüde mikro, mezo ve mezo/mikro gözeneklerin arttığı görülmektedir [64].

Wang vd. tarafından yapılan bir çalışmada, mısır sapı biyoçarından fiziksel ve kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonun karakterizasyonu yapılmıştır. Mısır sapı biyoçarının CO₂ gazı ile 850 °C’de 60-120 dk arasında gerçekleştirilen fiziksel aktivasyon sonucunda en yüksek yüzey alanı 882 m²/g değerine ulaşılmıştır. Mısır sapı biyoçarının kütleli olarak 1:1 oranında H₃PO₄ ile 850 °C’de 60-120 dk arasında gerçekleştirilen kimyasal aktivasyonu sonucunda en yüksek yüzey alanına 607 m²/g değeriyle ulaşılmıştır [65].

Yapılan bir çalışmada, *Sicyos angulatus* biyoçarının 700 °C’de buhar aktivasyonu ile sulu çözeltiden sülfametazin adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışma sonucunda buhar ile aktivasyonun adsorpsiyon kapasitesini önemli derecede arttırdığını ve adsorpsiyonda pH parametresinin adsorpsiyon kapasitesini etkilediği sonucuna varılmıştır [66].

Lima vd., çeşitli biyokütlelerin 500 °C sıcaklıklarda pirolizi ile elde edilen biyoçarların 800 °C’de 45 dk boyunca buhar ile fiziksel aktivasyonu üzerine çalışmışlardır. Çalışmada elde edilen biyoçarların ve aktif biyoçarların karakterizasyonu yapılarak karşılaştırılmıştır. Adsorban madde olarak biyoçarlar ve aktif biyoçarlar kullanılarak sulu çözeltiden bakır, nikel, nitrat ve çinko metallerinin adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri incelenerek karşılaştırılmıştır [67].

Zhang vd. tarafından yapılan bir çalışmada, pamuk sapı biyoçarının CO₂ ile 600 °C’de 1 saat fiziksel aktivasyonu sonucunda elde edilen biyoçarın mikro gözenek hacmine bağlı olarak CO₂ tutma veriminin arttığı gözlenmiştir [68].

Wang vd., mısır kocaı biyoçarının CO₂ ile 500 °C’de 1 saat aktivasyonu sonucunda elde edilen aktif biyoçarın metilen mavisi adsorpsiyonunu incelemiştir. Çalışma sonucunda aktivasyon süresi ile paralel olarak adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir [69].

Hadjittofi vd. tarafından yapılan bir çalışmada, kaktüs biyoçarının 600 °C’de 1 saat buhar aktivasyonu ile elde edilen ürünün bakır (II) adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu gözlenmiştir [70].

Aktif biyoçarların enerji depolama alanında da kullanılması ile ilgili literatür bilgileri de mevcuttur. Bir çalışmada, tropikal bitki biyoçarı KOH ile 400 °C’de 1 saat kimyasal aktivasyona tabi tutularak yüksek yüzey alanına sahip aktif biyoçar üretilmiştir. Çalışma sonucunda aktif biyoçarın süper kapasitör olarak kullanılarak enerji depolaması gerçekleştirilmiştir [71]. Başka bir çalışmada ise, sedir ağacı

biyoçarının HNO_3 ile kimyasal aktivasyonundan elde edilen aktif biyoçarın süper kapasitör olarak kullanımı incelenmiştir ve aktivasyon sonucu üretilen ürünlerde kapasite artışı olduğu görülmüştür [72].

Aktive edilmemiş biyoçarlar ile kıyaslandığında, aktif biyoçarın CO_2 tutma verimi oldukça fazladır. Yapılan bir çalışmada, CO_2 adsorpsiyonunda kullanılan badem kabuğu biyoçarının KOH ile $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif biyoçarın yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir [73]. Yapılan farklı bir çalışmada ise, kümes atıklarının pirolizi ile üretilen biyoçarların $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de HNO_3 ile kimyasal aktivasyonundan elde edilen aktif biyoçarın geleneksel yöntemlerle üretilen aktif karbonlara nazaran daha yüksek miktarda CO_2 adsorbe ettiği gözlenmiştir [74].

Xue vd. tarafından yapılan bir çalışmada, yerfıstığı kabuğu biyoçarının $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 saat H_2O_2 ile aktivasyonu gerçekleştirilen biyoçarın, aktivasyona tabi tutulmayan biyoçar ile karşılaştırılması yapılmıştır. Çalışma sonucunda, aktif biyoçarın aktive edilmemiş biyoçara göre, kurşun gideriminde yirmi kat daha verimli olduğu gözlenmiştir [75].

Yapılan farklı bir çalışmada ise, kenaf bitkisi biyoçarının $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de HCl ile kimyasal yöntemle aktive edilen biyoçarın MM adsorpsiyonu incelenerek yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir [76].

Erdem ve Dogru tarafından yapılan bir çalışmada, gazlaştırma sonucu yan ürün olarak elde edilen meşe biyoçarının buhar kullanılarak $750\text{ }^\circ\text{C}$ 'de fiziksel aktivasyonu ile üretilen aktif biyoçarın karakterizasyonu incelenmiştir. Çalışma sonucunda $21.35\text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip meşe biyoçarının fiziksel aktivasyon sonucunda $458.28\text{ m}^2/\text{g}$ 'a yükseldiği gözlenmiştir [77].

Gazlaştırma ve piroliz yoluyla elde edilen biyoçarların fiziksel ve kimyasal yöntemlerle aktivasyonu ile biyoçarların gözenekliliğinin artarak daha yüksek yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesine sahip aktif biyoçara dönüşümleri literatürde kanıtlanmıştır. Bu çalışmada biyokütle gazlaştırması sonucu yan ürün olarak oluşan biyoçarın fiziksel ve kimyasal aktivasyon metotları ile piyasada kullanılabilecek düzeyde aktif karbonlar elde edilmesi amaçlanmaktadır.

3. YAN ÜRÜN BİYOÇARIN AKTİF KARBONA DÖNÜŞÜMÜ İÇİN BİR YÖNTEM VE SİSTEM GELİŞTİRİLMESİ

3.1. Biyokütle Gazlaştırılması Yöntemiyle Biyocharın Sentezlenmesi

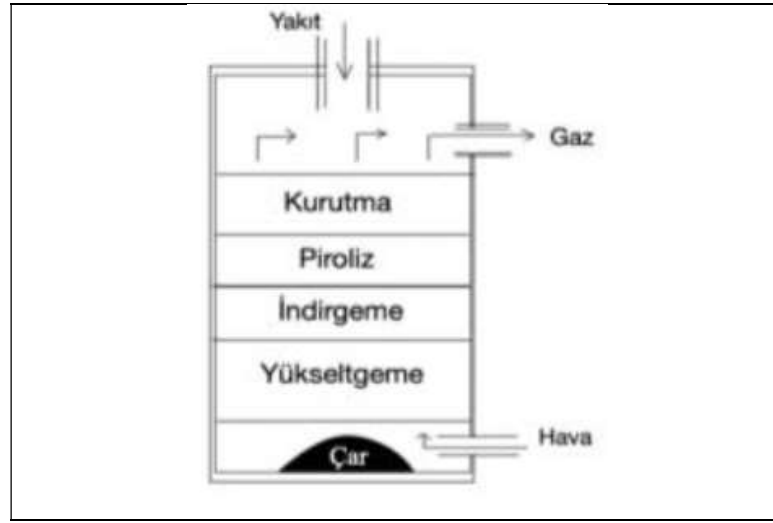
Bu tez çalışmasında kullanılan biyocharlar ceviz kabuğu ve meşe yongası biyokütlelerinin gazlaştırılması sonucunda yan ürün olarak elde edilmiştir. Biyocharlar, Şekil 3.1’de görülen Gebze Teknik Üniversitesi kampüs alanında bulunan ve Tübitak tarafından desteklenen 117Y072 no’lu proje ile yürütülen sabit yataklı yukarı yönlü gazlaştırma sisteminde meşe yongası ve ceviz kabuğu biyokütlelerinin gazlaştırılmasıyla üretilmiştir.



Şekil 3.1: Gebze Teknik Üniversitesi’nde bulunan sabit yataklı yukarı yönlü gazlaştırma sistemi.

Sabit yataklı yukarı yönlü gazlaştırıcılarda sisteme biyokütle beslemesi yukarıdan aşağıya doğru gerçekleştirilmektedir. Prensip olarak, sisteme hava aşağıdan verilerek sentez gazı yukarıdan açığa çıkmaktadır. Şekil 3.2’de görüldüğü üzere yukarı yönlü gazlaştırıcılarda biyokütle yukarıdan sisteme beslenirken öncelikle kurutma işlemi gerçekleşmektedir. Sistemdeki ısı, reaktörün en altında biyokütlenin kısmi oksijen varlığında oksidasyona uğraması ile açığa çıkmaktadır. Kurutma aşamasından sonra biyokütle piroliz işlemine tabi tutulmaktadır. Piroliz

işleminde Bölüm 2’de anlatıldığı üzere uçucu maddeler, yüksek miktarda katran ve biyoçar oluşmaktadır (Eşitlik 2.3). Reaktördeki gaz akışının yukarı yönlü olması, piroliz aşamasında oluşan gaz ürünlerin indirgenme ve oksidasyon bölgelerine uğramadan sistemden çıkmasına neden olmaktadır. Bu durum üretilen sentez gazının yüksek miktarda katran ($10-150 \text{ g/Nm}^3$) ve partiküler madde ($0,1-3 \text{ g/Nm}^3$) içeriğine sahip olmasına yol açmaktadır [78]. Piroliz bölgesinde oluşan biyoçar ve yakıt, indirgenme bölgesine geçerek karbon monoksit ve hidrojen gazlarını oluşturmaktadır (Eşitlik 2.9, Eşitlik 2.14-Eşitlik 2.16). Oluşan reaksiyonların hepsi endotermik reaksiyonlardır. Bu aşamada oluşan ürünlerdeki partikül madde miktarı azalmaktadır. Biyokütle yakıtı en aşağıya indiğinde kısmi oksijen varlığında oksidasyon gerçekleşmektedir (Eşitlik 2.4-Eşitlik 2.8). Biyoçar yapısına yerleşen katrandaki çok zincirli hidrokarbon yapıları yüksek sıcaklığın etkisinde kırılmaktadır. Sistemde yan ürün olarak oluşan biyoçarlar, Şekil 3.3’te görülen reaktörün alt bölgesindeki helezon sistemi ile tahliye edilmiştir.



Şekil 3.2: Sabit yataklı yukarı yönlü gazlaştırıcı prensibi.

Yapılan ön denemeler sonucunda biyoçar üretimi için gazlaştırma sisteminin optimum şartları belirlenmiştir. Temin edilen meşe yongası ve ceviz kabuğu biyokütleleri herhangi bir işlem görmeden direkt olarak gazlaştırılarak yükseltgenme bölgesi için sıcaklık aralığı $800-1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda yakıtın ısı değeri $18,14 \text{ MJ/kg}$ olarak hesaplanmış olup sisteme 50 kg/saat ’lik besleme yapılmıştır. Buna bağlı olarak sistemde yaklaşık 80 kg/saat

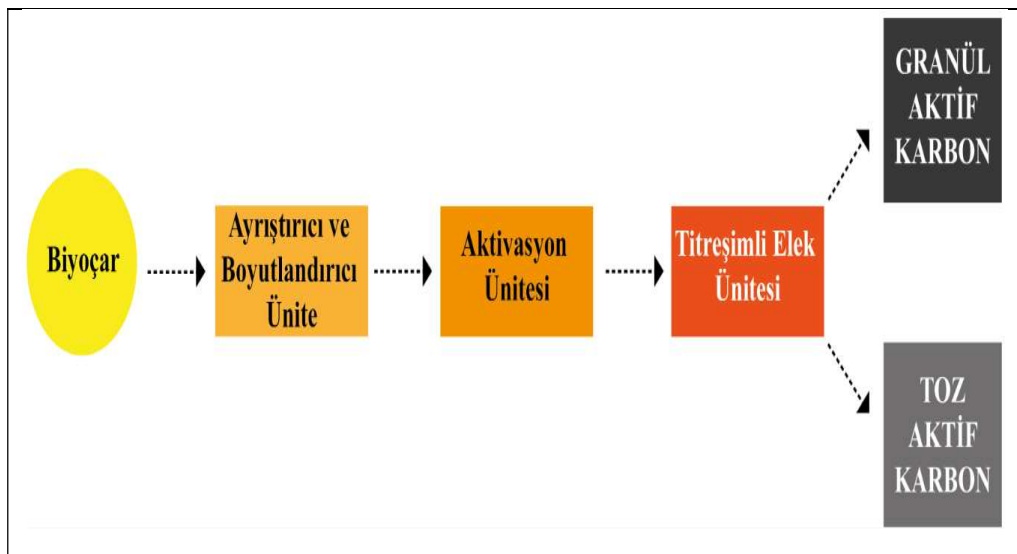
gazlaştırma ajanı olarak hava kullanılmıştır. Sistemde hava/yakıt oranı 1,6 olarak belirlenerek saatte 50 kg beslemeye karşılık 5 kg biyoçar eldesi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3: Gazlaştırma sisteminden yan ürün olarak elde edilen biyoçarlar.

3.2. Biyoçarın Aktivasyonu İçin Yöntem Geliştirilmesi

Tez çalışmasında elde edilen biyoçarların aktivasyonu için uygulanan yöntemler Şekil 3.4’te gösterilmektedir. Biyoçarın aktivasyonu için tasarımı yapılan ve üretimi gerçekleştirilen sistemlerin tanımları aşağıdaki bölümde verilmiştir.

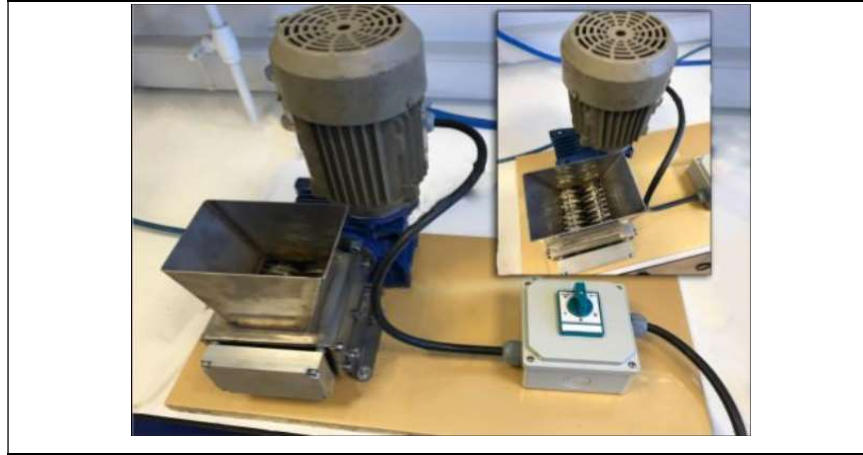


Şekil 3.4: Biyoçar aktivasyonu akış şeması.

3.2.1. Aktivasyon Sisteminin Tasarımı

3.2.1.1. Ayırıştırıcı ve Boyutlandırıcı Ünite

Biyokütle içerisinde bulunan mineraller gazlaştırma sırasında yüksek sıcaklık altında eriyik hale gelerek cüruf adı verilen metal içeriği yüksek sert ve parlak cisimler oluşturabilmektedir. Bu maddeler gazlaştırma sonunda biyoçar ile sistemden tahliye edilmektedir. Gazlaştırma sonucunda elde edilen biyoçarların aktivasyon öncesinde homojenliğinin sağlanarak granüler boyuta getirilmesi ve aktivasyon işleminin düzgün şekilde ilerlemesi için cüruf ve benzeri maddelerden uzaklaştırılmasının sağlanması amacıyla tasarımı yapılan ayırıştırıcı ve boyutlandırıcı ünite imalatı gerçekleştirilmiştir. 5 kg/saat kapasiteye sahip boyutlandırıcı ünite Şekil 3.5'te gösterilmektedir.



Şekil 3.5: Ayırıştırıcı ve boyutlandırıcı ünite.

Biyoçara kıyasla farklı fiziksel özellikleri olan maddelerin yoğunluk farkından dolayı biyoçardan ayrılması amacıyla titreşimli ayırıştırma ünitesi tasarımı ve imalatı gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.6'da gösterilen ünite, kimyasal ve/veya fiziksel işlemlerden geçirilerek aktivasyonu tamamlanan biyoçarlar düzensiz boyutlarda elde edildiğinden, düzenli boyutlarda ayırıştırılması için de kullanılmaktadır. Aktivasyonun ardından kurutma işlemi sonrasında elde edilen aktif karbonlar ünite içerisindeki elekler sayesinde 3-5 mm boyutunda granüler aktif karbona, 1-3 mm ve <1 mm boyutlarındaki toz aktif karbona ayrılabilir. İşlem sırasında üniteye bulunan özel mekanizma ve vibrasyon motoru hareketi elemenin düzgün bir şekilde

yapılmasına olanak sağlamaktadır. İşlem sırasında tozumayı önlemek amacıyla ünite kapalı sistem olarak tasarlanmıştır.



Şekil 3.6: Ayrıştırma ünitesi.

3.2.1.2. Fiziksel Aktivasyon Ünitesi

Biyoçarların yüzey morfolojisinin ve diğer yüzey kimyasal özelliklerinin geliştirilerek aktif karbona dönüşmesi amacıyla termal aktivasyon ünitesi tasarlanmıştır. Şekil 3.7’de biyokütlenin gazlaştırılması sonucu elde edilen ısı enerjisinden yararlanacak şekilde tasarlanan ve imalatı gerçekleştirilen termal aktivasyon ünitesi gösterilmektedir. Homojen şekilde boyutlandırılması gerçekleştirilmiş olan biyoçarlar, termal aktivasyon ünitesinde, 350-850 °C sıcaklık aralıklarında havasız ortamda N_2 , CO_2 , $H_2O_{(g)}$ gibi inert gazlardan geçirilerek aktive edilmesi sağlanmaktadır.



Şekil 3.7: Termal aktivasyon sistemi.

3.2.1.3. Kimyasal Aktivasyon Ünitesi

Aktif karbona dönüşmesi hedeflenen biyoçarların, kimyasal madde ile olan aktivasyon süresinin azalması amacıyla vibrasyon ve nozullara sahip olan kimyasal aktivasyon ünitesi tasarlanmış ve imalatı gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.8’de imal edilen reaktör yanında mevcut olan kimyasal tankları sayesinde, aktivasyon ajanı olarak hazırlanan kimyasallar ünite içiresine nozullarla kesikli veya sürekli bir şekilde aktarılması sağlanmaktadır. Ayrıca sıcaklık ayarı ve pH kontrolü olan sistemin denge noktaları, kontrol panosundan gözlemlenebilmektedir. Bu sayede biyoçarın kimyasal madde ile olan teması optimum seviyede sağlanarak, yüzey morfolojik yapısının istenilen şartlarda oluşumu için en uygun stokiyometrik oranlar elde edilebilecektir.



Şekil 3.8: Kimyasal aktivasyon sistemi.

3.2.1.4. Deneysel Aktivasyon Sistemi

Bu tez çalışmasında kullanılan biyoçarların aktivasyonu için ünitelerin tasarlanabilmesi ve sistemin oluşturulması amacıyla Şekil 3.9’da gösterilen RTP-1000D4 cihazından yararlanılmıştır. Biyoçardan aktif karbon üretimi amacıyla gerekli modifikasyonlar yapılarak sisteme gaz tüpleri tek kanaldan bağlanarak fiziksel ve kimyasal aktivasyon için gerekli olan inert ortam sağlanmıştır. Cihaz yüksek sıcaklıklarda kullanılabildiği için termal aktivasyon için çeşitli sıcaklık, hız ve gaz akışları parametreleri rahatlıkla sağlanmıştır. Bu cihaz ile yapılan ön deney

alışmaları sayesinde aktif karbon üretimi için optimum parametreler belirlenerek biyoardan aktif karbon elde edilmesi amacıyla aktivasyon üniteleri geliştirilmiştir.



şekil 3.9: RTP-1000D4 karbonizasyon cihazı.

3.2.2. Biyoçarların Aktivasyon Prosesi için Hazırlanması

Gazlaştırma reaktörünün alt kısmında bulunan, su soğutmalı helezonlu biyoçar tahliye sisteminden alınan yüksek sıcaklıktaki biyoçarların taşıma ekipmanında soğuması sağlanmıştır. Aktivasyon işleminin düzgün işleyişi açısından ve aktivasyon ajanı ile biyoçarın temas alanının arttırılması amacıyla aktivasyon ünitesine alınacak olan biyoçar boyutunun 3-5 mm aralığında olması gerekmektedir. Bu amaçla ayrıştırıcı ve boyutlandırıcı üniteden yararlanılmıştır. Gazlaştırma sonucunda saatte 5 kg biyoçar elde edilmiş olup, şekil 3.10’da görüldüğü üzere elde edilen homojen halde olmayan biyoçarlar 5 kg/saat kapasiteye sahip boyutlandırıcı üniteye alınarak 3-5 mm aralığındaki granüler boyutlara getirilmiştir. Daha sonra titreşimli ayrıştırma ünitesinden geçirilerek yabancı maddeler vibrasyon ve özel mekanizma sistemi sayesinde biyoardan ayrılmıştır.



Şekil 3.10: Biyoçarın boyutlandırılması; a) Gazlaştırma sisteminden alınan biyoçarlar, b) Boyutlandırma ünitesinde işlem gören biyoçarlar, c) Titreşimli ayırıştırma ünitesinden geçerek boyutlandırılması yapılan biyoçarlar.

Aktivasyon için hazır hale gelen ceviz kabuğu ve meşe yongası biyoçarlarının karakterizasyonu yapılarak, kullanılan biyokütleler ve elde edilen aktif karbonlar ile kıyaslanmıştır. Çalışma sırasında kullanılan biyokütleler ve biyoçarlar için kodlama yapılmıştır. Ceviz kabuğu ve meşe yongası biyokütleleri sırasıyla, CK ve MY olarak kodlanmıştır. Elde edilen ceviz kabuğu ve meşe yongası biyoçarları ise sırasıyla, CB ve MB olarak kodlanmıştır.

3.2.3. Biyoçarların Aktivasyonu

Bu tez çalışmasında meşe yongası ve ceviz kabuğu biyokütlelerinin gazlaştırılması sonucu yan ürün olarak elde edilen biyoçarlar 5-10 gram aralıklarında alınarak fiziksel aktivasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon ajanı olarak 120 ml/sa akış hızında CO₂ gazı kullanılmıştır. Sıcaklık aralıkları 700-900 °C olarak belirlenmiş olup 30-60 dakika aralıkları boyunca aktivasyona tabi tutulmuştur.

Aktivasyonu gerçekleştirilen aktif biyoçarlara 3N HCl ve distile su ile yıkama işlemi yapılmış olup daha sonra 110 °C etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur.

Meşe yongası ve ceviz kabuğu biyoçarlarının kimyasal aktivasyonu için homojen hale getirilen biyoçarlar aktivasyon ajanı olarak H₃PO₄ kullanılarak belirli oran ve konsantrasyonlarda işlem görmüştür. Biyoçarlar aktivasyon ajanı ile belirli süre boyunca 130 rpm’de karıştırılmıştır. Emdirme işlemi yapılan biyoçarlar 110 °C etüvde 24 saat kurutulduktan sonra inert atmosferde N₂ gazı ile 700-900 °C sıcaklıklarında aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif biyoçarlar pH nötr seviyeye gelene kadar distile su ile yıkanmıştır ve daha sonra kurutma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

3.3. Aktif Karbonların Karakterizasyonu

3.3.1. Verim

Aktivasyon işlemlerinden sonra elde edilen aktif karbonların verim hesapları Eşitlik 3.1 kullanılarak belirlenmiştir:

$$V = \frac{a}{b} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada V % verimi, a kurutma işlemi tamamlanmış aktif karbon numunesi (g), b ise aktivasyon işlemi gerçekleştirilmesi planlanan biyoçar miktarını (g) ifade etmektedir.

3.3.2. Aktif Karbonların Yüzey Alanının Belirlenmesi

Aktif karbonun yüzey alanı karbon yüzeyi tarafından adsorplanan gaz moleküllerinin miktarından hesaplanmaktadır. Gaz basıncındaki düşüş ve aktif karbon numunesinin ağırlığındaki artıştan adsorpsiyon kapasitesi dolayısıyla aktif karbonun yüzey alanı hesaplanabilmektedir.

Temel prensip olarak ideal gaz denkleminde yola çıkarak sabit sıcaklık ve kontrollü değişken basınç altında birim aktif karbon kütlesi üzerinde adsorplanmış gaz miktarı ile ilişki kurulur. Gaz miktarı basınç, sıcaklık adsorban ve adsorbatın bir

fonksiyonu olup sabitt sıcaklık altında relative basıncın bir fonksiyonudur. Kritik sıcaklığın altındaki sistemlerde çok tabakalı adsorpsiyon (BET) uygulanmaktadır. Kritik sıcaklığın üzerindeki sistemlerde ise monomoleküler tabakalı adsorpsiyon (Langmuir) oluşmaktadır.

Aktif karbon numunelerinin nemini gidermek ve saflaştırmak amacıyla yaklaşık 0,1 g karbon numuneleri 3 saat boyunca 300 °C sıcaklık altında N₂ gazının akışı ile degas işlemine tabi tutulmuştur. Degas işleminde uygun sıcaklıkta gaz akışı ile numunelerin gözeneklerine zayıf bağlar ile tutunan su molekülleri ve diğer kirleticilerin uzaklaştırılması sağlanarak numuneler adsorpsiyon işlemine hazırlanmaktadır. Numunelerin yüzey alanı ve gözenek hacimleri Şekil 3.11’de görülen Micromeritics Gemini VII Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Analiz Cihazı ile N₂ gazı kullanılarak hesaplanmıştır. Degas işleminden sonra numuneler 77 K’de belirli basınç altında N₂ gazı ile adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.11: BET cihazı.

Aktif karbon numunelerinin tek katmanlı yüzey alanları Langmuir izotermiyle, çok katmanlı yüzey alanları ise BET izotermi ile elde edilmektedir. BJH eşitliği ile Kelvin gözenek dolum modelinden mezo ve makro gözenek boyut dağılımları belirlenmektedir. t-plot eğrisi kullanılarak mikro gözenek hacmi belirlenmektedir. Mikro ve mezo gözeneklilik dağılımları ise DFT yöntemi ile hesaplanmaktadır [79].

3.3.3. İyot Sayısının Belirlenmesi

İyot sayısı aktif karbondaki gözenekliliğin göstergesi olup bazı aktif karbon türleri için yüzey alanının tahmini ifadesi olabilmektedir. Ancak yüzey alanı ile iyot sayısı arasındaki ilişki genelleştirilememektedir. Bir gram toz veya granül aktif karbon tarafından adsorbe edilen iyot miktarı söz konusu aktif karbonun iyot sayısını vermektedir. Bu analiz ASTM D4607 Test Metoduna göre yapılmıştır [80].

Belirli dozajdaki aktif karbonlar test sonuçlarını etkileyebilecek kükürt vb. bileşikleri gidermek amacıyla 250 ml'lik kapaklı erlen içerisine alınan aktif karbon numuneleri 10 ml %5'lik HCl ile kaynatılmıştır. Ardından numuneler soğutulurak 100 ml 0,1 N standart iyot çözeltisi ile 30±1 sn karıştırılıp filtre kâğıdı ile süzölmüştür. Süzöntünün 50 ml'si 0,1 N standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile soluk sarı renk elde edilene kadar titre edilmiştir. Daha sonra 2 ml nişasta indikatör çözeltisi eklenerek renksiz çözelti elde edilene kadar titrasyona devam edilmiştir. Elde edilen veriler Denklem 3.2'de yerine konularak; 0,02 N'lik süzöntü iyot konsantrasyonundaki X/M değerinden 1 g aktif karbonun adsorbe ettiği iyot sayısı bulunmuştur.

$$\frac{X}{M} = \frac{[A - (DF)(B)(S)]}{M} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte X/M, karbonun gram başına adsorbe ettiği iyot (mg/g); A, iyot çözeltisinin normalitesi*12693; S, sodyum tiyosülfat sarfıyatı (ml); M, kullanılan aktif karbon (g); B, sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi*126,93; DF ise seyreltme faktörünü ifade etmektedir.

3.3.4. Yüzey Fonksiyonel Gruplarının Belirlenmesi

Aktif karbonların yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FT-IR analizi oda sıcaklığında elmas kristal üzerine konulup elmas kristal ile numunenin tamamen etkileşmesini sağlamak amacıyla basınç uygulanarak yapılmıştır. 650-4000 cm⁻¹ band aralığında 128 kez taranarak aktif karbonlar üzerindeki yüzey fonksiyonel gruplar nitel olarak tayin edilmiştir.

3.3.5. Yüzey Morfolojisinin Belirlenmesi

Elde edilen aktif karbon numunelerinin yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu kullanılarak belirlenmiştir. Analizden önce aktif karbonlar 105 °C’de vakum altında kurutulma işlemine tabi tutulmuştur. Numunelerin SEM görüntüleri 100, 250, 500, 1000 ve 2000 kat büyütülerek 30 kV hızlanma gerilimine sahip Philips XL Series SEM Cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

3.3.6. X-Işını Kırınım Yöntemi

XRD diyagramının şekli aktif karbon yapısının düzen/bozukluk oranı hakkında fikir vermektedir. Aktif karbon numunelerinin kristal yapısını incelemek amacıyla, her numune oda sıcaklığında, Cu K α X-ray kaynağı kullanılarak, 40 kV ve 30 mA analiz koşullarında işlem görmüştür. Difraksiyon verileri $2\theta = 0-70^\circ$ aralığında değişen ölçekte alınmıştır.

3.3.7. Termogravimetrik Analiz

TGA, inert ortamda kontrollü bir sıcaklık programı kullanılarak aktif karbon numunesinin ağırlık değişimi ve referans arasındaki sıcaklık farkı ölçümüne dayanan bir tekniktir. Sıcaklık artışıyla birlikte aktif karbon numunesinde oluşan ağırlık değişimlerini (nem, organik madde uzaklaşması vb.) belirlemede kullanılmaktadır.

Ortalama parçacık boyutu 0.25 mm olan aktif karbon numuneleri alınarak, inert ortamda oda sıcaklığından dakikada 10 °C sıcaklık hızında 800 °C’ye kadar ısıtılmıştır. Azot akışı 10 cm³/dk olarak belirlenmiştir.

Genellikle biyokütle termogravimetrik analizinde, grafiklerde, 25-150 °C arasında ısıtılmasından kaynaklanan nem eliminasyonuna karşılık gelen malzemenin ağırlık kaybını göstermektedir. 150-400 °C arasında genellikle uçucu maddelerin ve katranların ortadan kaldırılmasının sonucu olarak birincil karbonizasyon veya aktif pirolize karşılık gelen en yüksek kütle kaybına sahiptir. 180-270 °C arası sıcaklıklarda hemiselülozların, 270-400 °C arası sıcaklıklarda ise selülozların ayrışmasına karşılık gelen kütle kayıpları görülebilmektedir. 400-550 °C aralığından başlayan kütle kayıpları, yüksek stabiliteye sahip bir yapının ayrışmasını

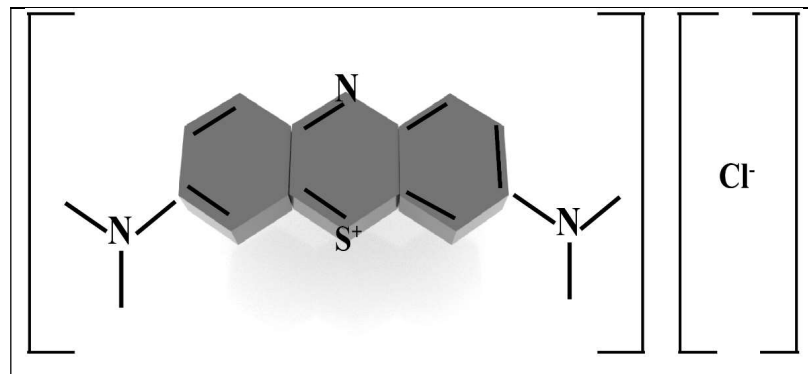
göstermektedir. 550 °C'nin üstünde, kütle kaybı azdır ve neredeyse sabit hale gelmektedir [41]. Ligninin ayrışmasının 200 °C ile 900 °C arasında yavaşça meydana geldiği bilinmektedir [81].

3.3.8. Zeta Potansiyeli

Aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon davranışlarının belirlenmesi amacıyla zeta potansiyeli analizleri gerçekleştirilmiştir. Zeta potansiyeli, tanecikler arasındaki itme veya çekme kuvvetlerinin bir ölçüsü olarak tanımlanmaktadır. Zeta potansiyel ölçümü, dağılım mekanizmaları hakkında ayrıntılı bilgi vermektedir. Zeta potansiyeli ölçümü Zetasizer Nano-ZS & Zeta potansiyel cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analiz için 1 g aktif karbon numuneleri farklı pH değerlerinde süspansiyon halinde hazırlanmıştır. Süspansiyon pH değerleri, 0.1 N HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır.

3.4. Metilen Mavisi Adsorpsiyonu

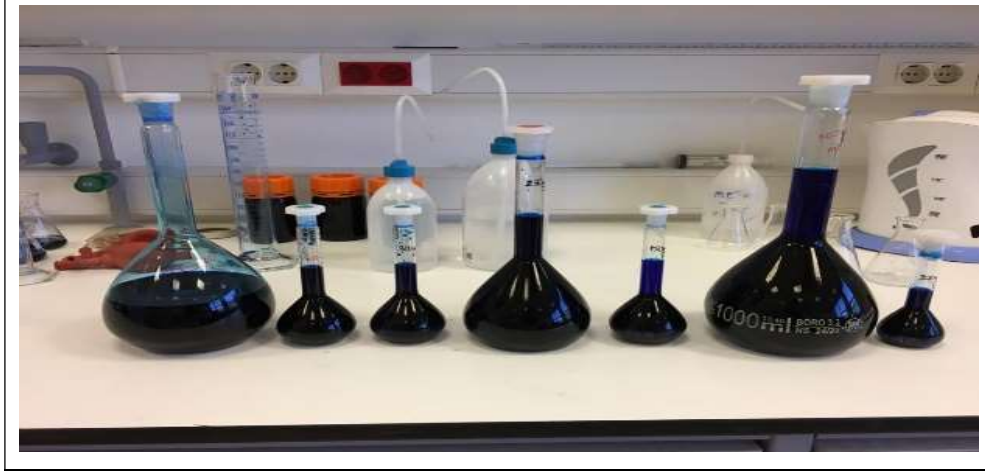
Metilen mavisi, Şekil 3.12'de gösterilen $C_{16}H_{18}N_3SCl$ moleküler formülüne sahip aromatik bir bileşiktir. Katyonik bir boyar madde olup molekül ağırlığı 319,85 g/mol'dür [82].



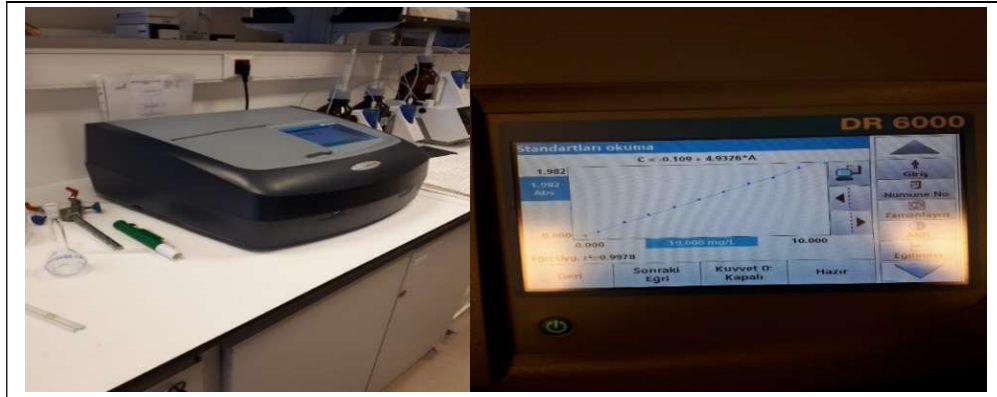
Şekil 3.12: Metilen mavisinin kimyasal yapısı.

Metilen mavisi adsorpsiyonu büyük moleküler yapıdaki bileşiklerin aktif karbon tarafından adsorplanma kapasitesinin bir ölçüsüdür. 0,5 g metilen mavisi 1 L'lik balon jojeye aktarıldıktan sonra distile su eklenerek 500 mg/l'lik stok çözelti

elde edilmiştir. Şekil 3.13'te görülen diğer metilen mavisi konsantrasyonları bu stok çözeltinin uygun miktarlarda seyreltilmesiyle elde edilmiştir. Daha sonra spektrofotometre ile ölçüm yapılacak konsantrasyon aralığı ve uygun dalga boyu belirlenerek; seyreltme faktörleri uygulanarak kalibrasyon yapılmış, sonuçlar 664 nm dalga boyunda okunmuştur (Şekil 3.14).



Şekil 3.13: Farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip metilen mavisi çözeltileri.



Şekil 3.14: Metilen mavisinin spektrofotometre kalibrasyonu.

Ceviz kabuğu ve meşe yongası biyokütlelerinin gazlaştırılması sonucu yan ürün olarak elde edilen biyoçarların fiziksel ve kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon deneyleri ASTM D 3680-98 Standart Metodu kullanılarak yapılmıştır [83].

Metilen mavisi adsorpsiyonu ile elde edilen veriler Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{w} \times V \quad (3.3)$$

Burada q_e , adsorplanan metilen mavisi miktarını (mg/g); C_o , Başlangıç çözelti konsantrasyonunu (mg/l); C_e , denge anındaki çözelti konsantrasyonunu (mg/l); w , adsorban kütlesini (g); V ise çözelti hacmini (L) ifade etmektedir.

Adsorpsiyonun % ilerleme derecesini görmek için Eşitlik 3.4'ten yararlanılmıştır:

$$\% Ads = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (3.4)$$

Elde edilen veriler ile adsorpsiyon izoterm modelleri Bölüm 2.4'de yer alan Eşitlik 2.28 ve Eşitlik 2.31; adsorpsiyon kinetikleri ise Eşitlik 2.34, Eşitlik 2.37 ve Eşitlik 2.38 kullanılarak OriginPro 2018 programı ile modellenmiştir.

3.4.1. Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

İçerisinde 0,1 g aktif karbon bulunan 100 ml'lik erlenlere, konsantrasyonları 100, 150, 200, 250, 300, 400 ve 500 mg/l olan metilen mavisi çözeltilerinden 100'er ml eklenmiştir. pH değeri olarak çözeltinin orijinal pH'ı kullanılmıştır. 25 °C'de 160 rpm'de 24 saat karıştırıldıktan sonra denge haline gelen numunelerden örnekler alınarak spektrofotometre ile ölçülmüştür.

3.4.2. Adsorban Miktarının Adsorpsiyona Etkisi

Aktif karbon ile metilen mavisi adsorpsiyonunda en uygun adsorban miktarını belirlemek amacıyla, 100 ml'lik erlenlerdeki başlangıç konsantrasyonları 200 mg/l olan metilen mavisi çözeltilerinin içerisine 0,05-0,1-0,2-0,5-1 g aktif karbon eklenerek 25 °C'de 160 rpm'de dengeye ulaşana kadar karıştırılmıştır. Adsorpsiyon dengeye ulaştıktan sonra ölçümler spektrofotometre ile yapılmıştır.

3.4.3. Çözelti pH' ının Adsorpsiyona Etkisi

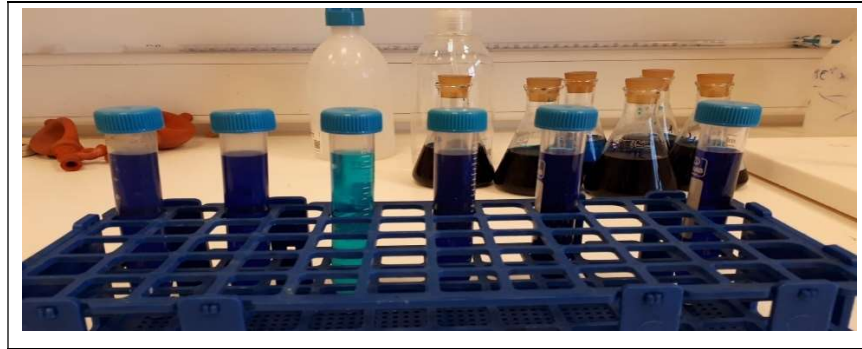
Başlangıç konsantrasyonu 200 mg/l olan metilen mavisi çözeltisinden 100'er ml alınarak içerisinde 0,1 g aktif karbon bulunan 100 ml'lik erlenlere alınmıştır. Çözelti pH'ları 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH çözeltileri kullanılarak, her bir deney için; 3, 5.5 (orijinal), 7, 9 olacak şekilde ayarlanmıştır. Numuneler 25 °C'de 160 rpm'de 24 saat boyunca denge haline gelene kadar karıştırılmıştır.

3.4.4. Ortam Sıcaklığının Adsorpsiyona Etkisi

Metilen mavisi adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla başlangıç konsantrasyonu 200 mg/l olan 100 ml'lik metilen mavisi 0,1 g aktif karbon ile 25, 35, 45 °C sıcaklıklarda 160 rpm'de 24 saat boyunca adsorpsiyon denge haline gelene kadar karıştırılmıştır.

3.4.5. Zamanın Adsorpsiyona Etkisi

Başlangıç konsantrasyonu 200 mg/l olan metilen mavisi çözeltisinden 100'er ml alınarak içerisinde 0,1 g aktif karbon bulunan 100 ml'lik erlenlere alınmıştır. pH değeri olarak çözeltinin orijinal pH'ı kullanılmıştır. Erlenlerden 30-360 dakika aralıklarında Şekil 3.15'te görüldüğü gibi örnekler alınarak çözeltilde kalan metilen mavisi konsantrasyonları spektrofotometre ile ölçülmüştür. Elde edilen veriler farklı kinetik modellere uygun şekilde grafiğe dökülerek uygun kinetik modeller belirlenmiştir.



Şekil 3.15: Adsorpsiyon sisteminden belirli zaman aralıklarında alınan filtre edilmiş metilen mavisi örnekleri.

4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

Bu tez çalışmasında ceviz kabuğu ve meşe yongası biyokütlelerinin gazlaştırılması sonucunda yan ürün olarak oluşan biyoçarların, CO₂ ile fiziksel ve H₃PO₄ ile kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde çalışmada kullanılan ham maddelerin, biyoçarların ve elde edilen aktif karbonların analizleri yapılarak sonuçları değerlendirilmiştir.

4.1. Biyokütle Analizleri

Ceviz kabuğu ve meşe yongası biyokütlelerine ASTM D Standart Metotları kullanılarak kısa ve elementel analiz yapılmıştır [84-90]. Biyokütlelere ait kısa ve elementel analiz sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir.

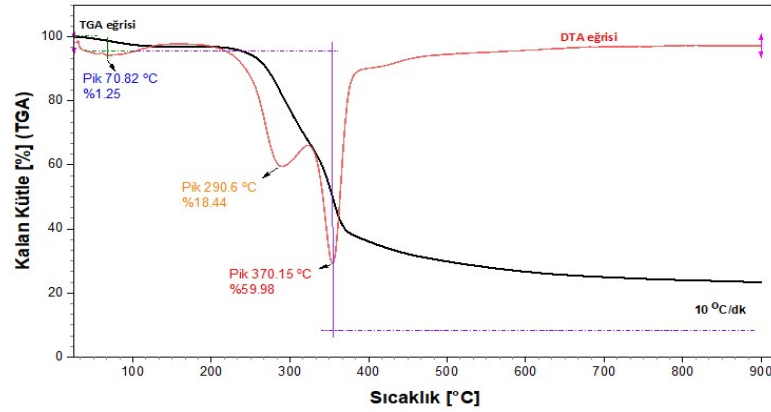
Tablo 4.1: Biyokütlelere ait kısa ve elementel analiz sonuçları.

Analiz	Birim	Ceviz Kabuğu Biyokütlesi	Meşe Yongası Biyokütlesi
C	% Ağırlık	56,95	52,38
H	% Ağırlık	4,85	6,57
O	% Ağırlık	35,19	40,27
N	% Ağırlık	1,19	0,27
S	% Ağırlık	1,29	0,1
Sabit Karbon	% Ağırlık	19,05	17,91
Nem	% Ağırlık	-	-
Kül	% Ağırlık	0,53	0,41
Uçucu Madde	% Ağırlık	83,18	81,68
Isıl Değer	Kal/g	4568	4688

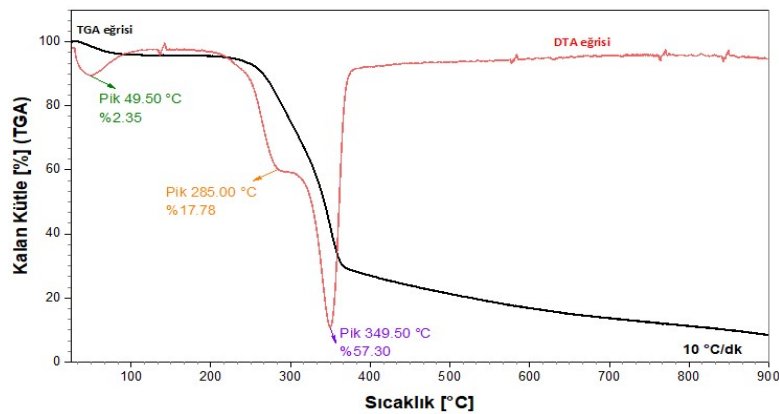
Tablo 4.1 incelendiğinde, ceviz kabuğu ve meşe yongası biyokütlelerinin yüksek karbon içeriğine ve ısıl değere sahip olması, gazlaştırma prosesi ve aktif karbon üretimi için uygun ham maddeler olduğunu göstermektedir. Düşük kül içerikleri de proseslerin düzgün ilerlemesi açısından önemli bir faktördür.

Ceviz kabuğu ve meşe yongası biyokütlelerine ait TGA ve DTA spektrumları sırasıyla, Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, ceviz kabuğu

biyokütlesinden 280-390 °C arasında; meşe yongası biyokütlesinden ise 250-400 °C arasında, uçucu maddelerin büyük ölçüde yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. CK için 390-900 °C arasında, MY için 400 °C'den sonra kütle kaybının çok düşük şekilde devam ettiği görülmektedir. CK ve MY biyokütlelerinin termal bozunmasının üç aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Birinci aşamada, 25-100 °C arası sıcaklıkta CK' da yaklaşık %5'lik bir kütle kaybı görülürken, MY' da yaklaşık %10'luk bir kütle kaybı söz konusudur. Bu durum biyokütlenin nem kaybetmesinden kaynaklanmaktadır. İkinci aşama, 150-250 °C arasındaki sıcaklıkta oluşan CK ve MY için sırasıyla; yaklaşık %10'luk ve %20'lik kütle kayıplarından meydana gelmektedir. Bu aşamada biyokütle yapısında bulunan hemiselülozun parçalanmasından kaynaklanan uçucu maddelerin yapıdan uzaklaşması gerçekleşmiştir. Üçüncü aşamada ise, 290-450 °C arasındaki sıcaklıklarda oluşan CK ve MY için sırasıyla; yaklaşık %60'lık ve %45'lik kütle kayıpları görülmektedir. Bu aşamada ise biyokütle yapısında bulunan selüloz ve lignin bozunması meydana gelmektedir.

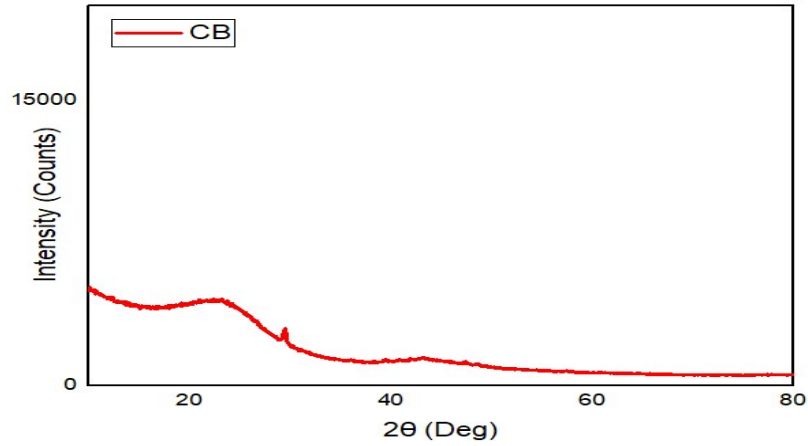


Şekil 4.1: Ceviz kabuğu biyokütlesine ait TGA ve DTA spektrumu.

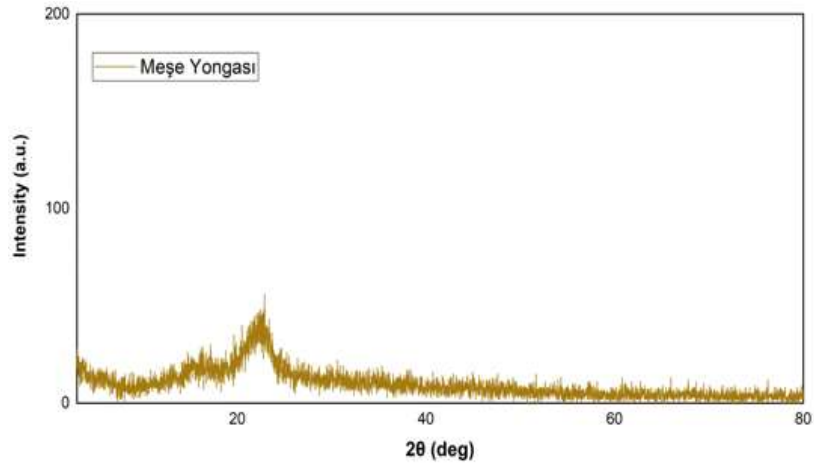


Şekil 4.2: Meşe yongası biyokütlesine ait TGA ve DTA spektrumu.

Sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te CK ve MY biyokütlelerine ait XRD spektrumu verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, iki tip biyokütle yapısının da amorf bir düzende olduğu görülmektedir. Grafiklerde bazı bölgelerde görülen za yıf pikler selülozik yapıdan dolayı olmuştur. Yapıdaki farklı amorf bölgelerde görülen piklerin yassı düzlem şeklinde oluşması kısmen kristal bölgelerin varlığını temsil etmektedir.

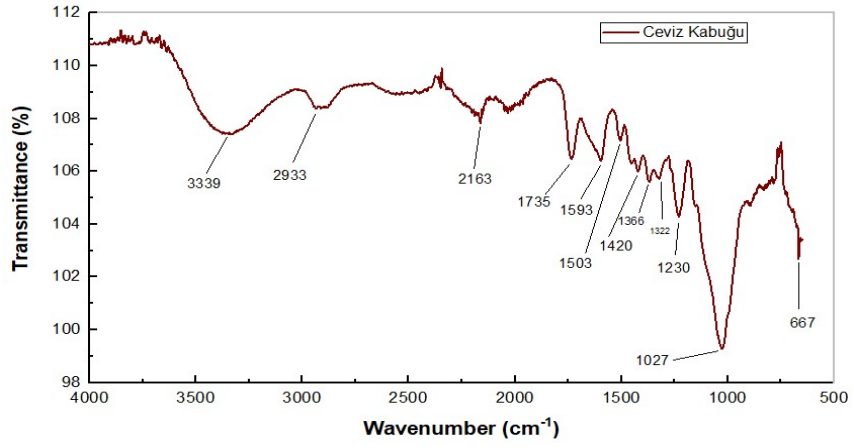


Şekil 4.3: Ceviz kabuğu biyokütlesine ait XRD spektrumu.

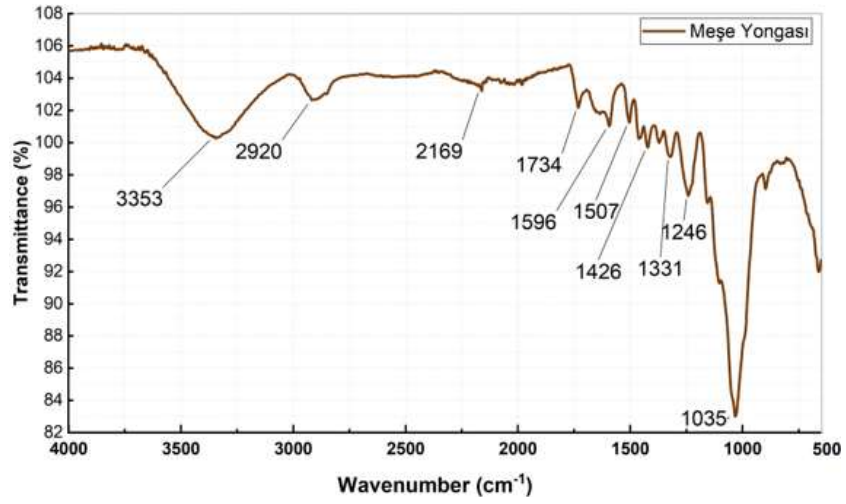


Şekil 4.4: Meşe yongası biyokütlesine ait XRD spektrumu.

CK ve MY biyokütlelerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Lignin, selüloz ve hemiselülozların karakteristik gerilimi 800 cm^{-1} ile 1800 cm^{-1} dalga boyu aralığındadır. Ek olarak, odunsu biyokütle bileşenleri için dalga boyu aralığı ve 2900 cm^{-1} ile 3550 cm^{-1} (C-H ve OH gerilimi) arasındaki alan da önem taşımaktadır.

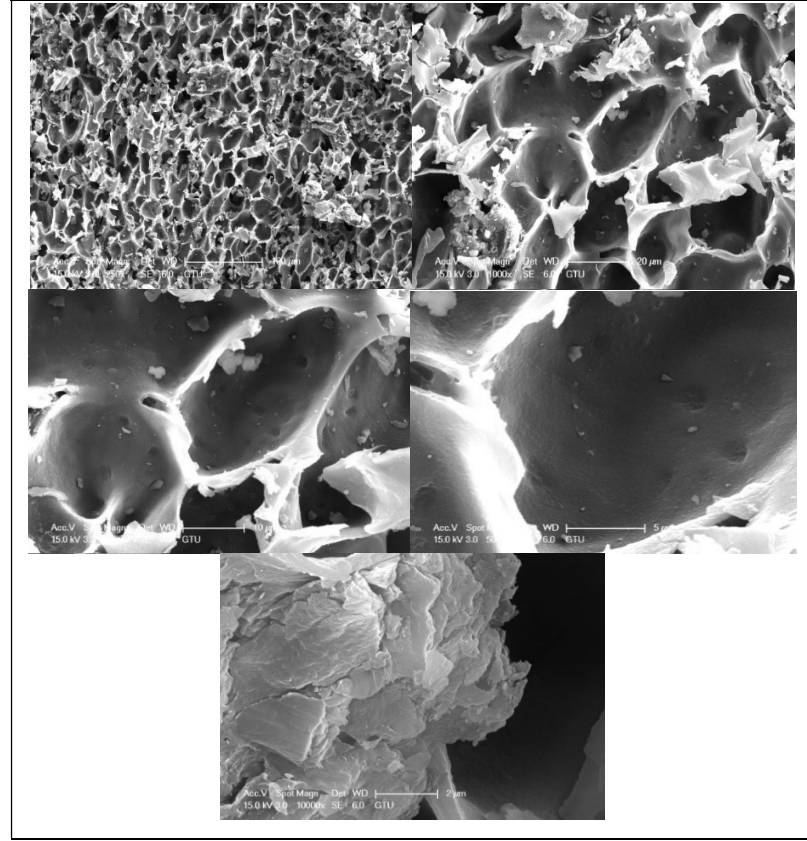


Şekil 4.5: Ceviz kabuğu biyokütlesine ait FTIR spektrumu.

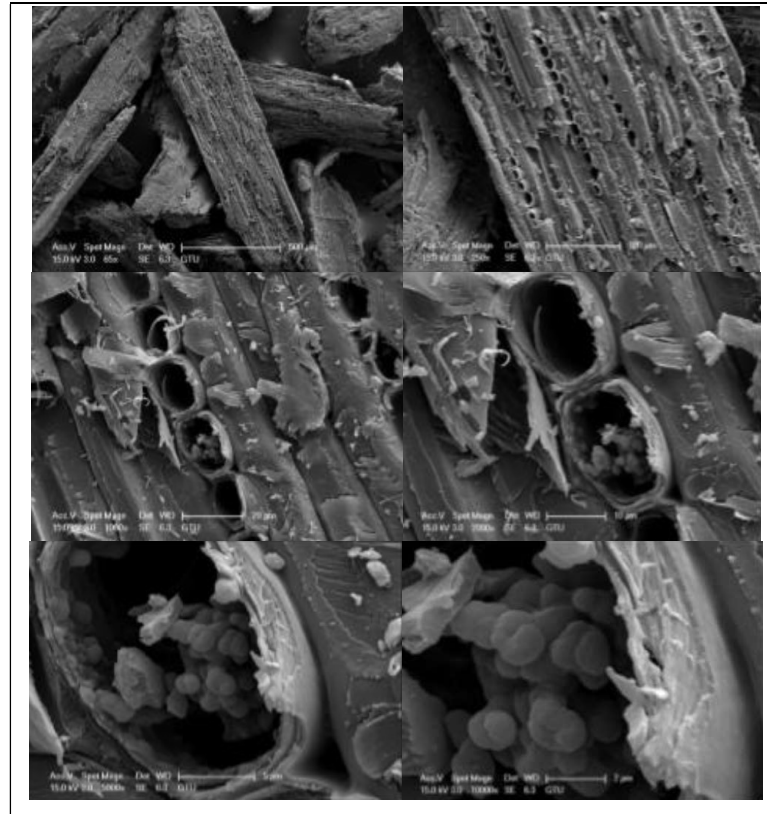


Şekil 4.6: Meşe yongası biyokütlesine ait FTIR spektrumu.

CK ve MY biyokütlelerinin yüzey morfolojileri sırasıyla, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de verilmiştir. Biyokütlelerin yüzey morfolojileri incelendiğinde, iki biyokütle yüzeyinin de lignoselülozik yapı içerisinde yer alan ve ısıtma işlem sonucu bozunarak yapıda gözenekler oluşmasına sebep olacak hemiselüloz, selüloz ve lignin yapısı ile oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.7: Ceviz kabuğu biyokütlesinin SEM görüntüsü.



Şekil 4.8: Meşe yongası biyokütlesinin SEM görüntüsü.

4.2. Biyoçar Analizleri

Bu bölümde ceviz kabuğu ve meşe yongası biyokütlelerinin gazlaştırılması sonucunda yan ürün olarak elde edilen biyoçarlar üzerinde yüzey alanını belirlemek amacıyla BET analizi, yüzey fonksiyonel grupları ve yüzey yüklerini belirlemek amacıyla FTIR analizi, yüzey morfolojilerini elde etmek amacıyla SEM analizleri yapılmıştır. Bunlara ek olarak CB ve MB kodları verilen biyoçarlara XRD analizi, kısa ve elementel analizler yapılarak karakterize edilmiştir.

Tablo 4.2’de biyoçarlar üzerinde yapılan kısa ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Tablo 4.2 incelendiğinde, biyoçar yapılarındaki yüksek karbon içerikleri bu malzemelerin aktif karbon üretimi için uygun hammaddeler olduklarını göstermektedir. Ayrıca iki tür biyoçar yapısında da bulunan oksijen, hidrojen ve azot elementlerinin varlığı da yüzeyde bulunan oksijen içeren yüzey fonksiyonel gruplarının varlığına işaret etmektedir.

Tablo 4.2: Biyoçarlara ait kısa ve elementel analiz sonuçları.

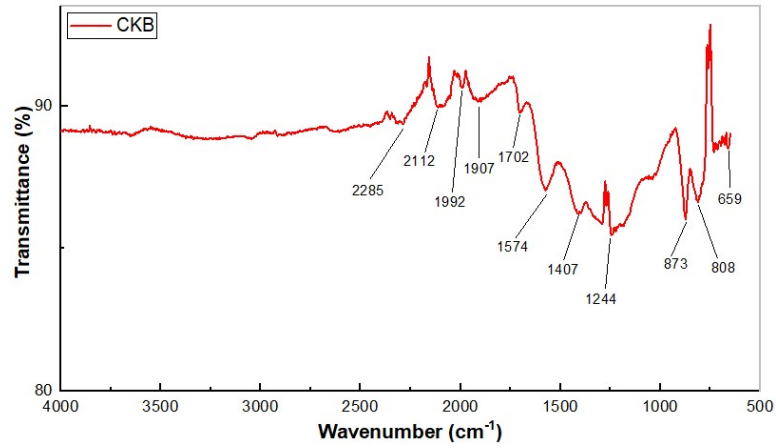
Analiz	Birim	CB	MB
C	% Ağırlık	81,42	72,93
H	% Ağırlık	2,71	2,34
O	% Ağırlık	12,93	19,3
N	% Ağırlık	0,55	3,45
S	% Ağırlık	1,2	-
Sabit Karbon	% Ağırlık	83,52	80,72
Nem	% Ağırlık	-	-
Kül	% Ağırlık	1,19	1,98
Uçucu Madde	% Ağırlık	4,51	5,35
Isıl Değer	kal/g	6135	8175

CB ve MB’ ye ait yüzey alanı ve gözenek hacmi Tablo 4.3’te verilmiştir. Elde edilen verilere göre gazlaştırma sonucunda iki çeşit biyokütle yapısında da gözenek oluşumu meydana gelmiştir. Bu durum biyoçarların aktive edilerek aktif karbona dönüşebileceğinin göstergesidir.

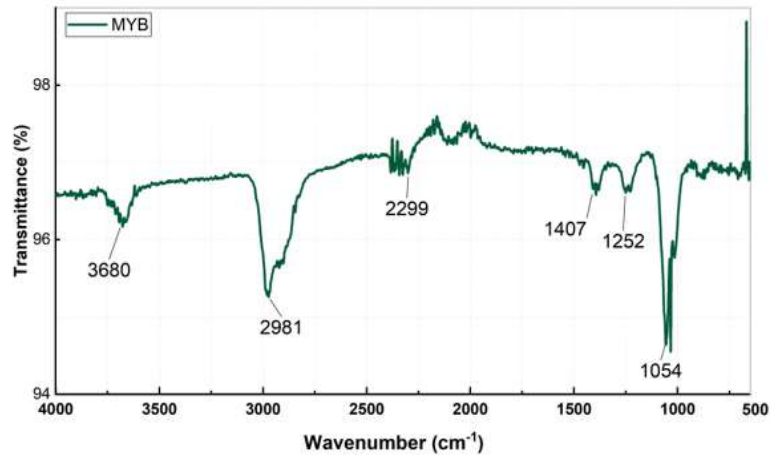
Tablo 4.3: Biyoçarlara ait yüzey alanı ve gözenek hacimleri.

Analiz	Birim	CB	MB
s(BET)	m ² /g	133,86	21,35
V _{Toplam}	cm ³ /g	0,038	0,022
V _{mikro}	cm ³ /g	0,0073	0,0082

CB ve MB' nin FT-IR spektrumları sırasıyla, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir. Grafikler incelendiğinde, ~2980 cm⁻¹ dalga boyunda C-H gerilmesi, ~2280 cm⁻¹ dalga boylarında C≡N gerilmesi, ~1574 cm⁻¹ dalga boylarında C=C gerilmesi, ~1407 cm⁻¹ dalga boylarında C-O gerilmesi, ~1200 cm⁻¹ dalga boylarında C-O-C gerilmesi, ~1050 cm⁻¹ dalga boylarında alkoller, fenoller ve/veya eter, ester grupları gerilmeleri, 873 cm⁻¹ dalga boylarında ise C-OH gerilmesi gözlenmiştir.

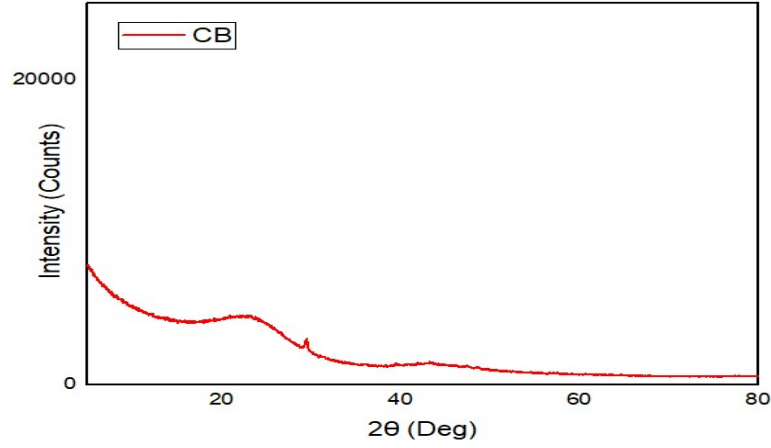


Şekil 4.9: Ceviz kabuğu biyoçarına ait FTIR spektrumu.

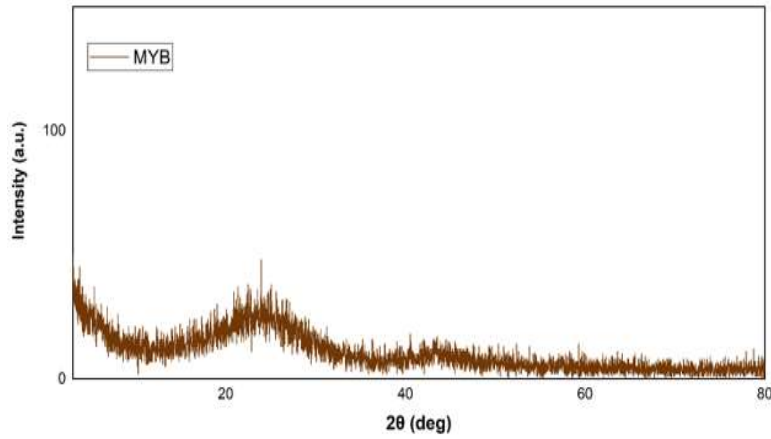


Şekil 4.10: Meşe yongası biyoçarına ait FTIR spektrumu.

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de CB ve MB’ye ait XRD analizi sonuçları verilmiştir. Grafikler incelendiğinde, iki biyoçar türünün de amorf yapıya sahip olduğu sonucuna varılmaktadır.

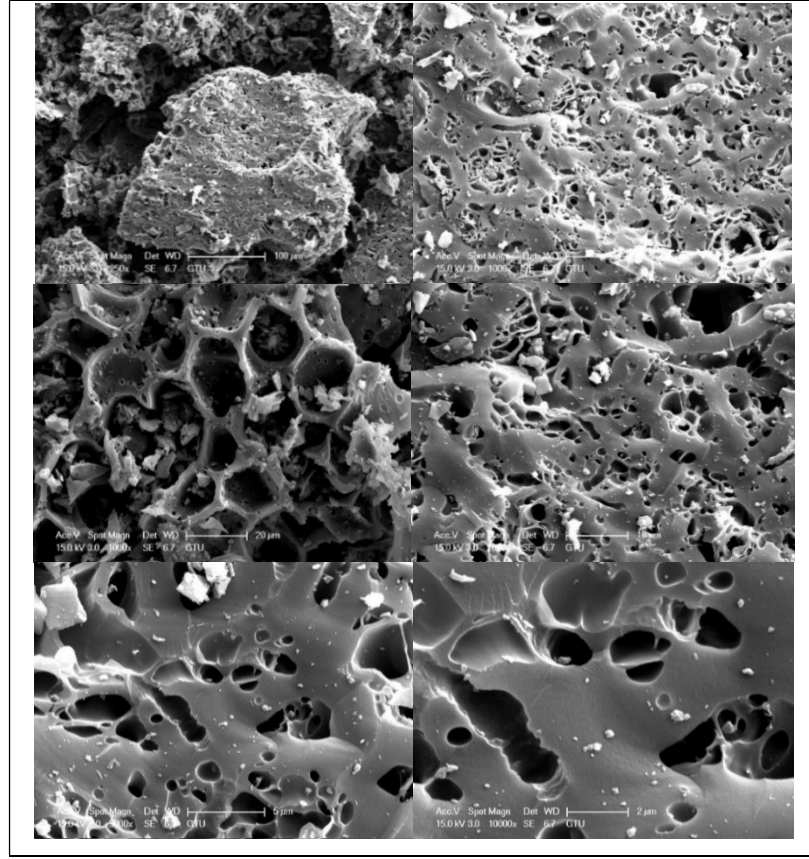


Şekil 4.11: Ceviz kabuğu biyoçarının XRD spektrumu.

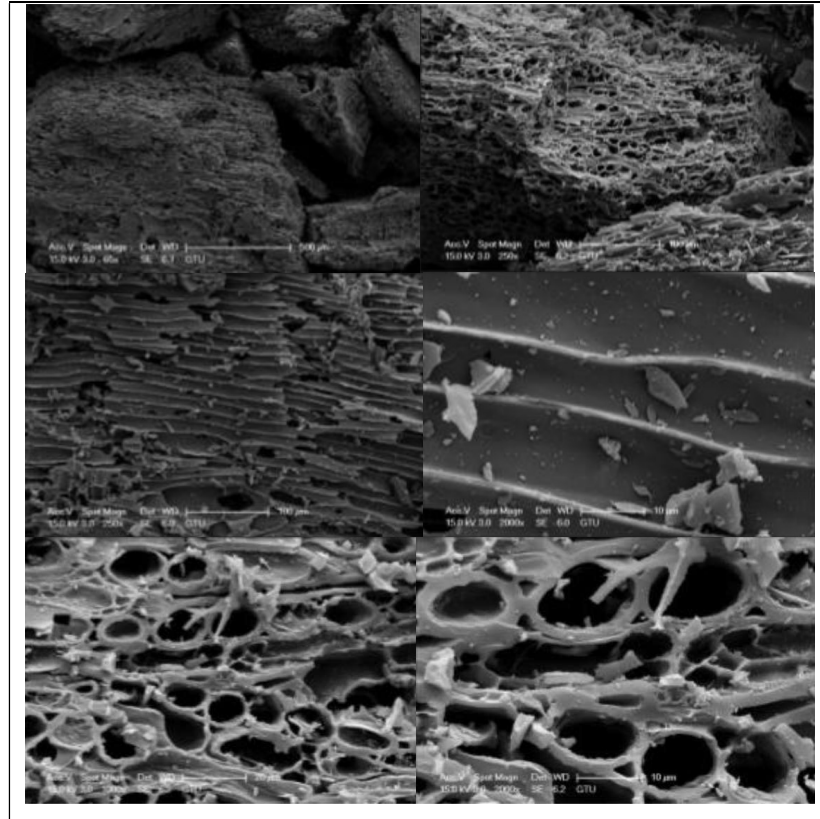


Şekil 4.12: Meşe yongası biyoçarının XRD spektrumu.

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’te sırasıyla CB ve MB’nin yüzey morfolojileri gösterilmektedir. Yüzey morfolojilerine baktığımızda, biyokütle yüzeyleri ile karşılaştırıldığı zaman yüzeyler üzerinde oluşan gözenekliliğin varlığı gazlaştırma yöntemi ile elde edilen iki çeşit biyoçarın da aktif karbon üretimi için uygun malzemeler olduklarının göstergesidir.



Şekil 4.13: Ceviz kabuğu biyoçarının SEM görüntüleri.



Şekil 4.14: Meşe yongası biyoçarının SEM görüntüleri.

4.3. Biyoçarların Aktivasyon Çalışmaları

Çalışmanın bu bölümünde ceviz kabuğu ve meşe yongası biyoçarlarının fiziksel ve kimyasal aktivasyon süreçleri gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon için sıcaklık ve aktivasyon süresi parametreleri ile yüzey alanı ilişkisi incelenerek optimum aktivasyon koşulları elde edilmiştir. Aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonlar içerisinde kullanıma uygun numuneler seçilerek karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

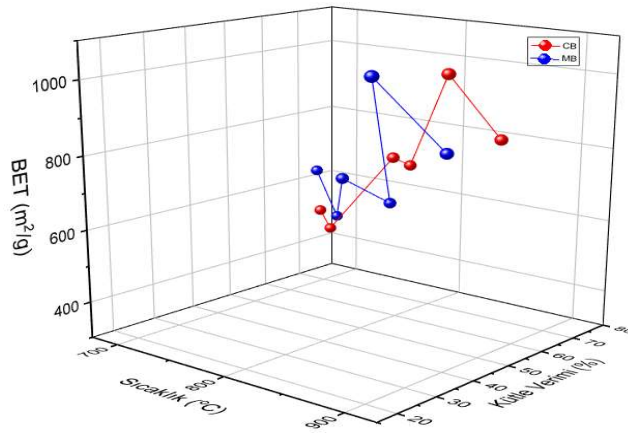
4.3.1. Fiziksel Aktivasyon

Aktivasyon için homojen hale getirilen ceviz kabuğu ve meşe yongası biyoçarları, fiziksel aktivasyon reaktörüne alınarak CO₂ gazı ile fiziksel aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon işlemi 700-900 °C sıcaklıkları arasında, 120 ml/dk gaz akış hızında gerçekleştirilmiştir. Proses sıcaklığı 20 °C/dk hızında artırılarak, ortam proses sıcaklığına ulaştığında biyoçarlar 30-60 dk sürelerinde aktivasyona tabi tutulmuştur. Yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra elde edilen aktif karbonların yüzey alanları ölçülerek Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4: Fiziksel aktivasyon parametreleri ve yüzey alanı ilişkisi.

NUMUNE	Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	Aktivasyon Süresi (dk)	Yüzey Alanı (m ² /g)
CB1AC	700	60	520.07
CB2AC	800	60	758.09
CB3AC	900	60	1060.98
MB1AC	700	60	643.95
MB2AC	800	60	735.64
MB3AC	900	60	1089.65
MB4AC	700	30	487,91
MB5AC	800	30	632,24
MB6AC	900	30	805,45
CB4AC	700	30	455,67
CB5AC	800	30	724,15
CB6AC	900	30	867.05

Tablo 4.4 incelendiğinde, aktivasyon sıcaklığı arttıkça yüzey alanının arttığı görülmektedir. Buna ek olarak biyoçarların kalış süresi kısaldıkça yüzey alanında düşüş söz konusudur. Bu durum 30 dakikalık kalış süresinin özellikle düşük sıcaklıkta aktivasyon için yetersiz olduğunu göstermektedir. Ancak aktivasyon sıcaklığı arttıkça, artan yüzey alanına paralel olarak kütle kaybı söz konusudur. Şekil 4.15'te görüldüğü üzere aktivasyon süresi ve sıcaklık artışına paralel olarak kütle verimi düşmektedir. Bunun nedeni aktivasyon sırasında yüksek sıcaklıklarda Boudouard reaksiyonu oluşarak biyoçar içerisindeki karbon atomlarının CO gazına dönüşerek yeni gözeneklerin açılmasına bağlanmaktadır. Şekil 4.15 incelendiğinde ceviz kabuğu biyoçarından elde edilen aktif karbonların meşe yongası biyoçarından elde edilen aktif karbonlara oranla daha yüksek kütle verimine sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni biyoçar yapısında bulunan sabit karbon içeriğinden kaynaklanabilmektedir. Biyoçarların kısa ve elementel analizlerine baktığımızda ceviz kabuğu biyoçarında bulunan karbon miktarının meşe yongası biyoçarında bulunan karbon miktarından fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 4.15: Fiziksel aktivasyon sıcaklığı ve biyoçar verimi ilişkisi.

Ceviz kabuğu ve meşe yongası biyoçarlarının CO₂ gazı ile yapılan fiziksel aktivasyon sonucunda en yüksek yüzey alanına 120 ml/dk akış hızında 900 °C proses sıcaklığında ve 60 dakika bekleme süresine sahip MB aktivasyonu ile ulaşılmıştır. Bunu takip eden yüzey alanı aynı koşullar altında gerçekleştirilen CB aktivasyonu sonucunda elde edilmiştir. Elde edilen en yüksek yüzey alanları MB ve CB için sırasıyla 1089,65 m²/g ve 1060,98 m²/g olarak ölçülmüştür.

Sonuç olarak veriler incelendiğinde iki biyoçar çeşitinin yapısında da fiziksel aktivasyon sonucunda ciddi oranda gözeneklilik oluşumu meydana gelmiştir. Bu çalışma sonunda yüksek yüzey alanı ve kütle verimi oranı ele alınarak CB3AC numunesi seçilerek karakterizasyon ve adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4.3.2. Kimyasal Aktivasyon

Aktivasyon için hazırlanan biyoçarlar kütleli olarak 1:1, 2:1, 4:1 ve 8:1 oranlarında hazırlanan H_3PO_4 çözeltileri ile kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur. Ceviz kabuğu ve meşe yongası biyoçarlarının kimyasal aktivasyon ajanı ile emdirme işlemleri gerçekleştirildikten sonra aktivasyon reaktöründe 700-900 °C sıcaklıklarında 100 ml/dk N_2 gaz akışı altında termal işlem uygulanmıştır. Proses sıcaklığı 20 °C/dk hızında artırılarak, ortam proses sıcaklığına ulaştığında biyoçarlar 15-60 dakika sürelerinde aktivasyona tabi tutulmuştur. Aktivasyon sonucunda elde edilen aktif karbonların yüzey alanları BET cihazı ile belirlenerek aktivasyon ajanı oranı, aktivasyon sıcaklığı ve süresi arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Tablo 4.5'te kimyasal aktivasyon sonucunda elde edilen aktif karbonların yüzey alanı ile aktivasyon parametreleri arasındaki ilişkiyi gösteren veriler ele alınmıştır.

Tablo 4.5: Kimyasal aktivasyon parametreleri ve yüzey alanı ilişkisi.

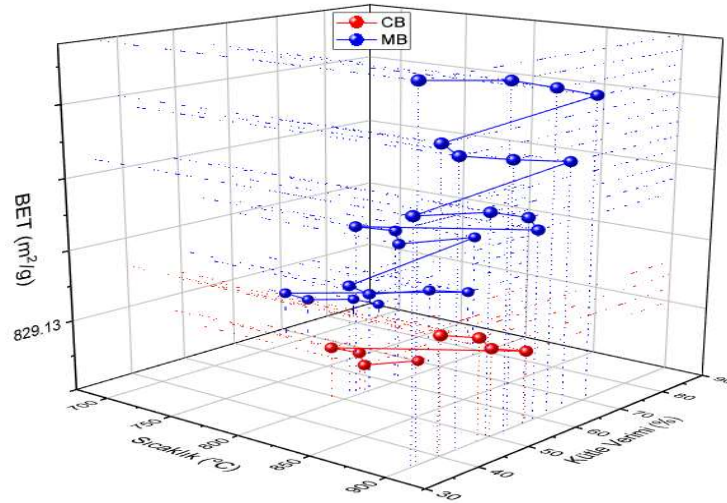
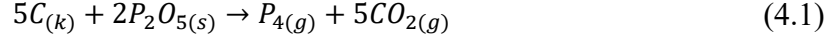
Numune	Emdirme Oranı	Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	Aktivasyon Süresi (dk)	Yüzey Alanı (m ² /g)
MBH176AC	1:1	700	60	266,48
MBH276AC	2:1	700	60	332,73
MBH476AC	4:1	700	60	377,61
MBH876AC	8:1	700	60	275,89
MBH186AC	1:1	800	60	472,85
MBH286AC	2:1	800	60	482,10
MBH486AC	4:1	800	60	509,89
MBH886AC	8:1	800	60	518,23
MBH196AC	1:1	900	60	651,17
MBH296AC	2:1	900	60	631,19
MBH496AC	4:1	900	60	776,48
MBH896AC	8:1	900	60	612,02
MBH183AC	1:1	800	30	499,99

Tablo 4.5: Devamı.

Numune	Emdirme Oranı	Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	Aktivasyon Süresi (dk)	Yüzey Alanı (m ² /g)
MBH283AC	2:1	800	30	503,46
MBH483AC	4:1	800	30	555,52
MBH883AC	8:1	800	30	700,26
CBH183AC	1:1	800	30	571,25
CBH283AC	2:1	800	30	624,26
CBH483AC	4:1	800	30	653,51
CBH883AC	8:1	800	30	866,09
CBH193AC	1:1	900	30	829,13
CBH293AC	2:1	900	30	850,84
CBH493AC	4:1	900	30	994,51
CBH893AC	8:1	900	30	1199,99
MBH193AC	1:1	900	30	747,98
MBH293AC	2:1	900	30	842,81
MBH493AC	4:1	900	30	864,34
MBH893AC	8:1	900	30	694,99
MBH191AC	1:1	900	15	529,37
MBH291AC	2:1	900	15	549,27
MBH491AC	4:1	900	15	707,66
MBH891AC	8:1	900	15	733,51

Tablo 4.5'teki veriler incelendiğinde, H₃PO₄ oranı ve aktivasyon sıcaklıkları arttıkça elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının arttığı gözlenmiştir. Buna ek olarak aktivasyon süresi ile aktif karbonların yüzey alanları arasındaki ilişkiye bakıldığında, kimyasal aktivasyon için optimum aktivasyon süresinin 30 dakika olduğu sonucuna varılmaktadır. 30 dakikadan daha yüksek veya daha düşük aktivasyon sürelerinde her iki aktif karbon türü (CB ve MB) için 800 m²/g yüzey alanına ulaşamadığı gözlenmiştir. Çalışma sonucunda en yüksek yüzey alanına (1199,99 m²/g), 900 °C'de 30 dakika aktivasyon süresinde kütleli olarak 8:1 emdirme oranına sahip CBH893AC kodlu aktif karbon ile ulaşılmıştır. Ancak en yüksek yüzey alanına sahip olmasına rağmen kütle verimi olarak en düşük aktif karbon olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.16'da aktif karbonların kütleli verimleri ile aktivasyon parametreleri arasındaki ilişki verilmiştir. Şekil 4.16 incelendiğinde emdirme oranının artmasıyla birlikte elde edilen aktif karbonların kütleli veriminin

azaldığı gözlenmektedir. Bunun nedeni H_3PO_4 'ün yüksek sıcaklıklarda P_2O_5 'e dönüşerek karbon ile Eşitlik 4.1'de verilen reaksiyonu sonucunda P ve CO_2 'nin gaz formunda biyoçar yapısından uzaklaşmasından kaynaklanabilmektedir [34].



Şekil 4.16: Kimyasal aktivasyon sıcaklığı ve kütleli verim ilişkisi.

Ceviz kabuğu ve meşe yongası biyoçarlarının kimyasal aktivasyonu sonucunda, iki biyoçar türü karşılaştırıldığında, ceviz kabuğu biyoçarından elde edilen aktif karbonların, meşe yongası biyoçarından elde edilen aktif karbonlara göre daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. Ancak kimyasal aktivasyon ile meşe yongası biyoçarından elde edilen aktif karbonların kütleli verimi diğer biyoçar türüne göre daha fazladır. Bunun nedeni ceviz biyoçarının yüksek karbon içeriğinin H_3PO_4 ile reaksiyonundan dolayı CO_2 olarak yapıdan uzaklaşması olabilmektedir. Kimyasal aktivasyon sonucunda yüzey alanı ve kütle verimi oranı ele alınarak MBH883AC numunesi seçilerek karakterizasyon ve adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4.3.3. Aktif Karbonların Karakterizasyonu

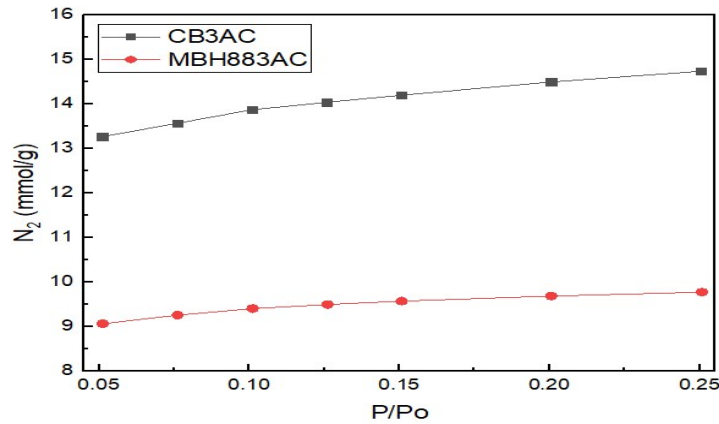
Bu bölümde ceviz kabuğu ve meşe yongası biyokütlelerinin gazlaştırılması sonucu yan ürün olarak elde edilen biyoçarların fiziksel ve kimyasal aktivasyonları gerçekleştirilerek elde edilen aktif karbon numunelerinden iki tanesi seçilmiş ve

karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon numunelerinin yüzey özellikleri Tablo 4.6’da verilmiştir. Tablo 4.6 incelendiğinde, yan ürün biyoçarların fiziksel ve kimyasal yöntemlerle aktifleştirilmesi sonucunda, biyoçar yapılarında bulunan gözeneklerin gelişerek yüksek yüzey alanlarına ulaşılması başarılmıştır.

Tablo 4.6: CB3AC ve MBH883AC numunelerinin yüzey özellikleri.

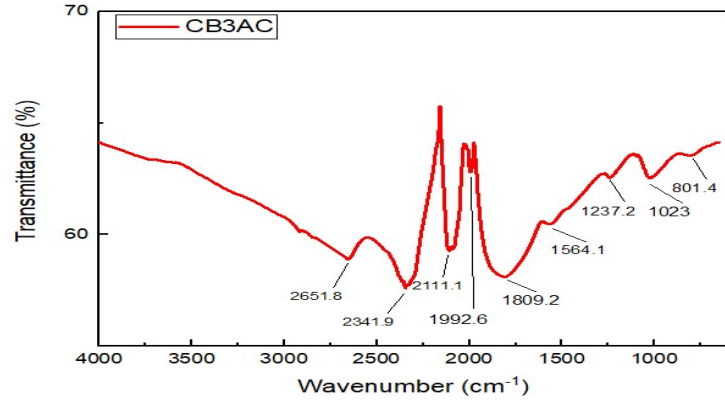
Aktif Karbon	BET (m ² /g)	İyot Sayısı (mg/g)	V _{mikro} (m ³ /g)
CB3AC	1060,98	794,29	0,370
MBH883AC	700,26	701,583	0,280

Şekil 4.17’de CB3AC ve MBH883AC için N₂ adsorpsiyon izotermi verilmiştir. Şekil incelendiğinde, CB3AC ve MBH883AC numunelerinin izoterm eğrileri birbirine benzerlik göstermektedir. Ek olarak, CB3AC numunesinin MBH883AC numunesine göre daha fazla N₂ adsorplama kapasitesine sahip olduğu görülmektedir.

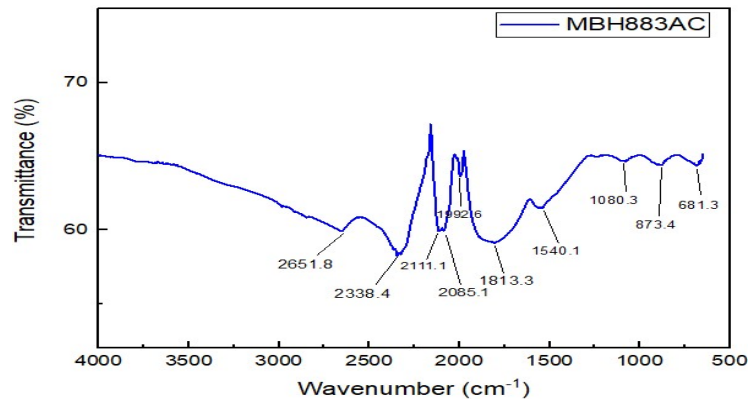


Şekil 4.17: Aktif karbon numunelerinin N₂ izotermi.

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da sırasıyla, CB3AC ve MBH883AC aktif karbonlarına ait FTIR analizlerinin sonuçları verilmiştir. Şekiller incelendiğinde iki aktif karbon türünde de neredeyse aynı bölgelerinde pikler oluştuğu gözlenmiştir. Bu durumda aktif karbonlarda oluşan oksijen içeren yüzey fonksiyonel gruplarının aynı özelliklere sahip olduğu sonucuna varılabilmektedir.

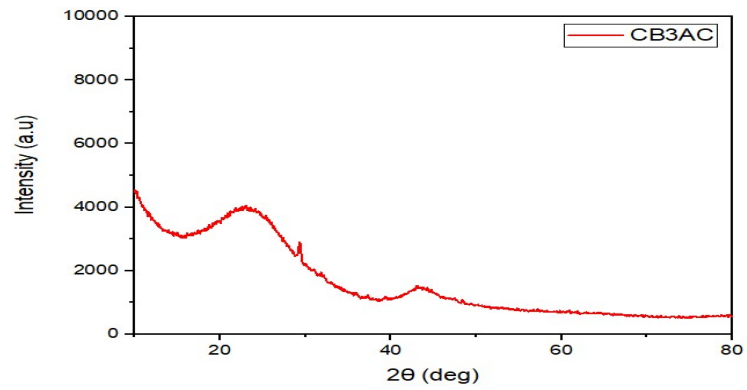


Şekil 4.18: CB3AC numunesine ait FTIR spektrumu.

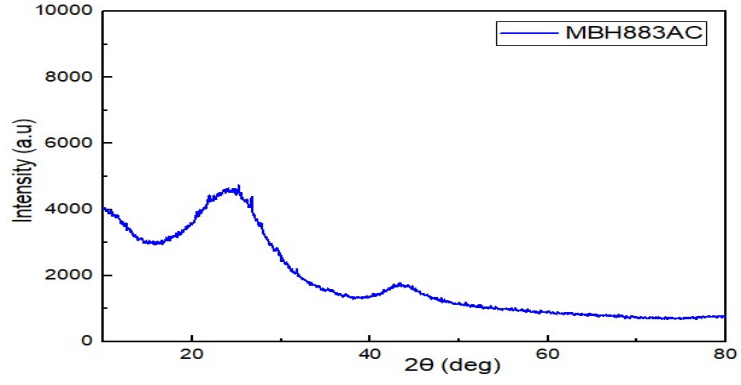


Şekil 4.19: MBH883AC numunesine ait FTIR spektrumu.

Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de ise aktif karbonların XRD sonucu görülmektedir. Şekiller incelendiğinde iki tür aktif karbon yapısında da herhangi bir kristal yapı olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.20: CB3AC numunesine ait XRD spektrumu.



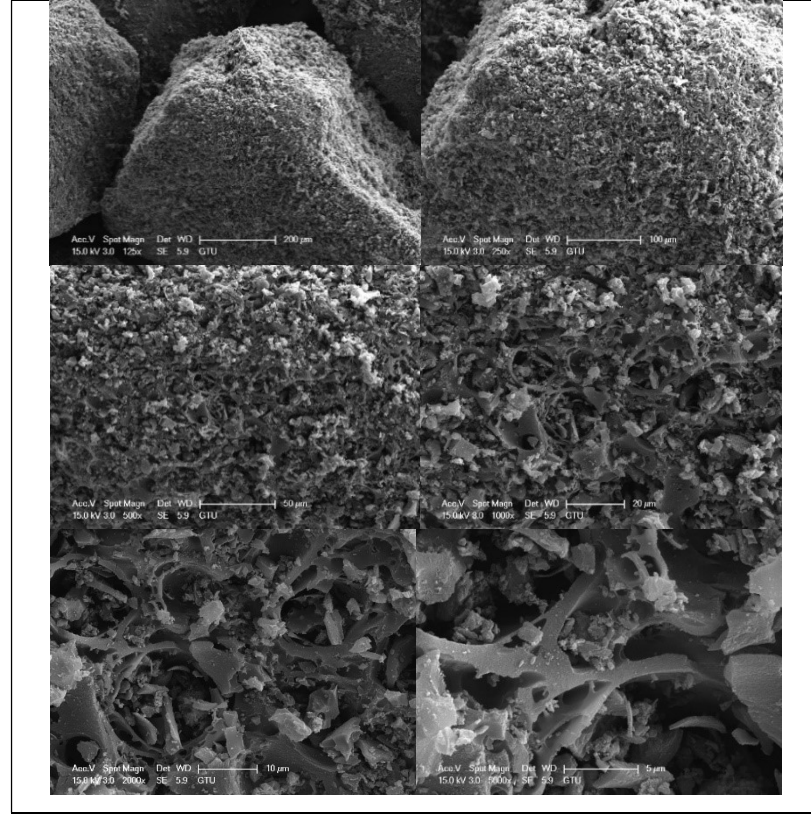
Şekil 4.21: MBH883AC numunesine ait XRD spektrumu.

Tablo 4.7’de aktif karbonların Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) analiz sonuçları verilmektedir. Tablo incelendiğinde her iki aktif karbon yapısında da kütleli olarak yaklaşık %81 oranında karbon bulunduğu görülmektedir. Buna ek olarak MBH883AC numunesinde H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyonu sonucunda oluşan %3,16’lık fosfor görülmektedir.

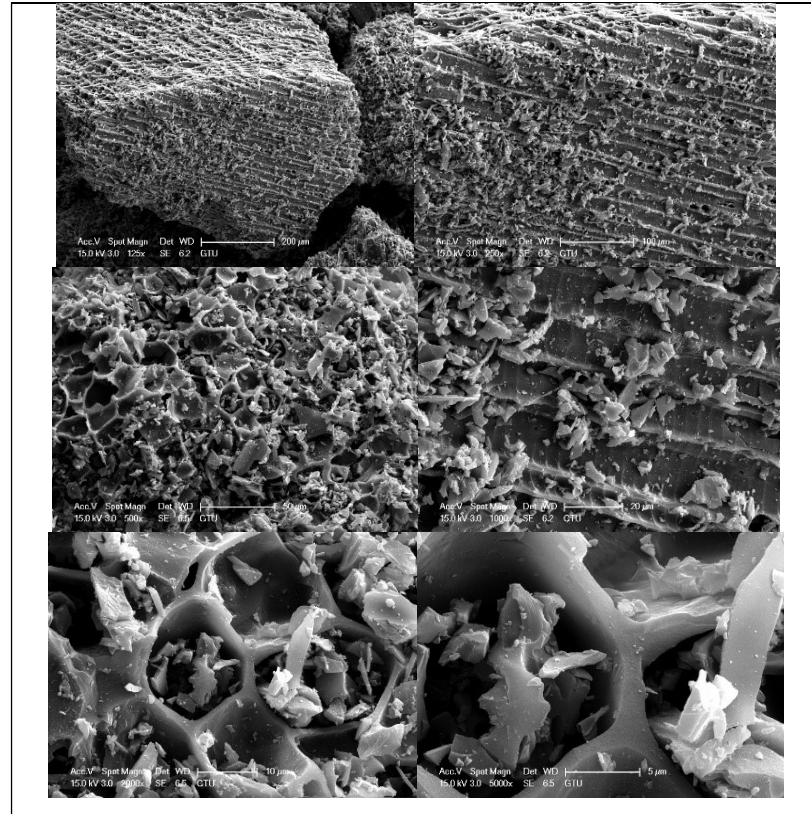
Tablo 4.7: CB3AC ve MBH883AC numunelerine ait EDS analizi.

Aktif Karbon	Element	Ağırlık %	Atom %
CB3AC	C	81,94	86,26
	N	5,69	5,14
	O	9,34	7,38
	P	1,81	0,74
	S	1,23	0,48
MBH883AC	C	81,49	86,35
	N	4,97	4,52
	O	9,32	7,41
	P	3,16	1,3
	S	1,06	0,42

Şekil 4.22 ve Şekil 4.23’te aktif karbonların yüzey morfolojileri gösterilmektedir. Yüzey morfolojileri incelendiğinde iki aktif karbondaki mikro ve mezo gözeneklere rastlanmıştır.

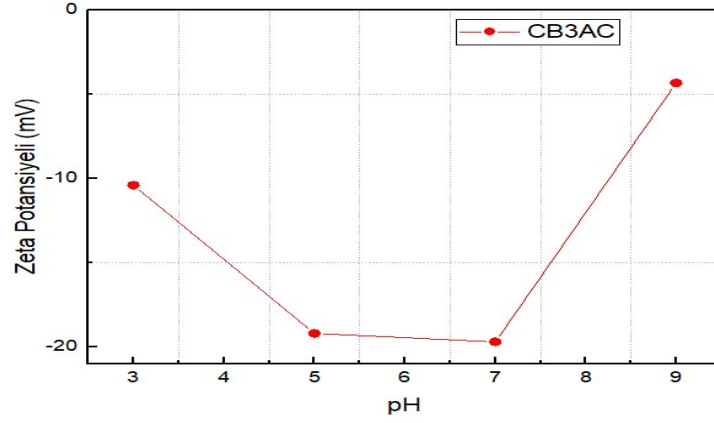


Şekil 4.22: CB3AC numunesinin SEM görüntüsü.

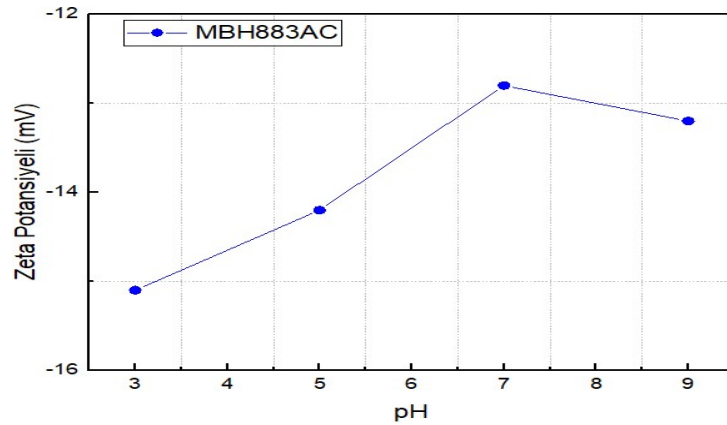


Şekil 4.23: MBH883AC numunesinin SEM görüntüsü.

Şekil 4.24 ve 4.25'te aktif karbon numunelerinin pH değişimine karşı zeta potansiyelleri (mV) gösterilmektedir. Şekiller incelendiğinde belirlenen pH'larda iki aktif karbon yapısının da negatif yüke sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.24: CB3AC numunesinin zeta potansiyeli.



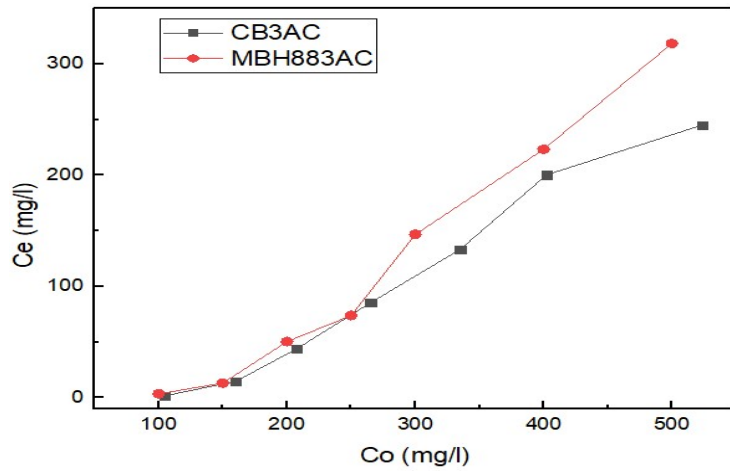
Şekil 4.25: MBH883AC numunesinin zeta potansiyeli.

4.4. Metilen Mavisi Adsorpsiyonu

Bu bölümde, yan ürün biyoçarın fiziksel ve kimyasal metotlarla aktif karbona dönüştürülmesi gerçekleştirildikten sonra, elde edilen aktif karbon numunelerinden iki tanesi seçilerek metilen mavisi adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon parametreleri belirlenerek aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. Metilen mavisi moleküler boyutu nedeniyle aktif karbon numunelerinin geniş mikro gözeneklerine ve mezo gözeneklerine tutunmaktadır. Aktif karbon numunelerinin farklı başlangıç koşulları, pH, sıcaklık ve adsorban miktarı koşullarında metilen mavisi adsorpsiyonu çalışılarak sonuçları verilmiştir.

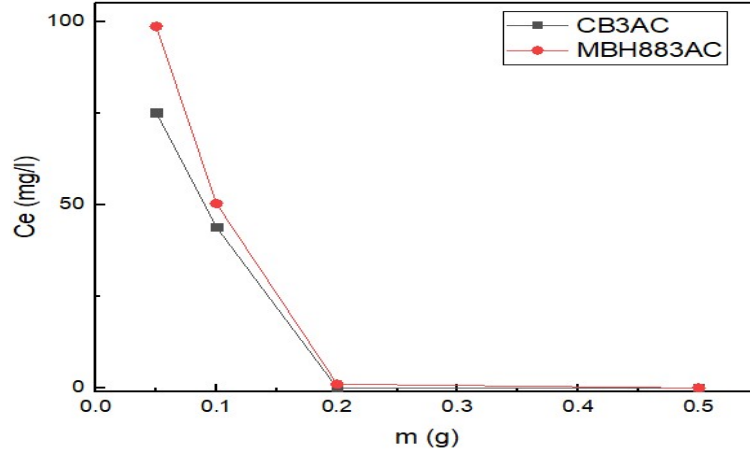
4.4.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörleri belirlemek için farklı başlangıç konsantrasyonlarında (100, 150, 200, 250, 300, 400 ve 500 mg/L) 100 ml metilen mavisi çözeltileri içerisinde 0,1 g CB3AC ve MBH883AC numuneleri eklenmiştir. Denge hali sonuçları Şekil 4.26'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde, iki aktif karbonun da adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek olduğu, fakat fiziksel aktivasyon sonucu elde edilen CB3AC numunesinin kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen MBH883AC numunesine göre, MM adsorpsiyon kapasitesinin daha fazla olduğu görülmektedir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça giderim verimi iki aktif karbon için de düşmektedir. Başlangıç konsantrasyonu 100 ve 150 mg/l olan metilen mavisinin iki aktif karbon tarafından neredeyse tamamen adsorbe olduğu görülmektedir. Bu nedenle kinetik modeller ve adsorpsiyonu etkileyen faktörlerin incelenmesi için optimum başlangıç konsantrasyonu 200 mg/l olarak belirlenmiştir.



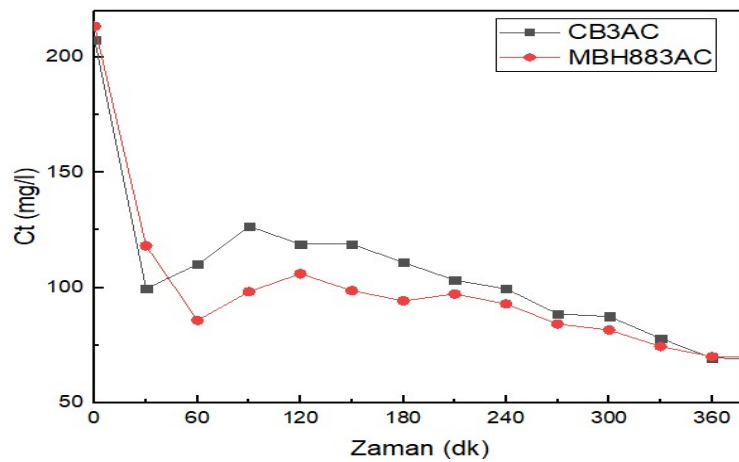
Şekil 4.26: Farklı başlangıç konsantrasyonlarında metilen mavisi adsorpsiyonu.

Şekil 4.27'de aktif karbonların farklı adsorban miktarlarında metilen mavisi adsorpsiyonları verilmiştir. Çalışma sonucunda 100 ml hacminde 200 mg/l konsantrasyonuna sahip metilen mavisi kirleticisinin 0,2 g ve 0,5 g CB3AC ve MBH883AC numuneleri tarafından yaklaşık iki saat sonunda tamamen adsorbe edildiği gözlenmiştir. Elde edilen veriler ışığında optimum adsorban miktarının 0,1 g olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.27: Farklı adsorban miktarlarında metilen mavisi adsorpsiyonu.

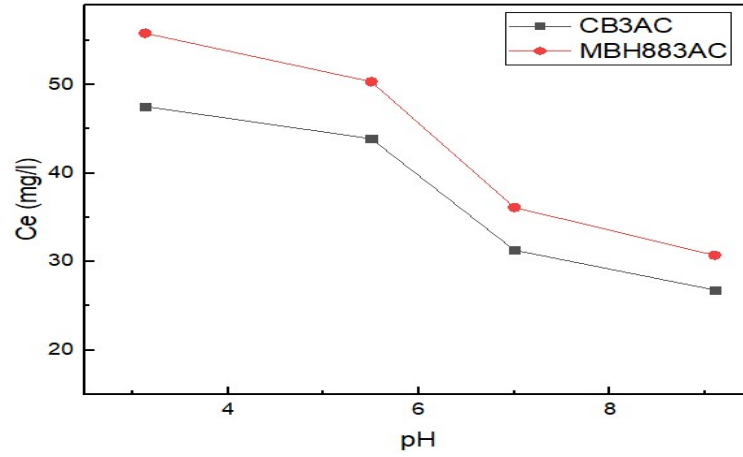
Şekil 4.28'de 25 °C'de 200 mg/l metilen mavisinin zamana karşı adsorpsiyon sonucu verilmiştir. Grafik incelendiğinde, metilen mavisinin yaklaşık %40-%50'sinin ilk 30 dakikada iki adsorban tarafından da adsorbe edildiği görülmektedir. Daha sonra iki aktif karbon numunesinde de desorpsiyon oluşumu söz konusudur. Bu durum fiziksel adsorpsiyon özelliğini taşımaktadır ve adsorbat-adsorban arasında zayıf Van der Waals kuvvetlerinin etkisi olduğu anlamına gelmektedir. Aktif karbonlar tarafından adsorplanan metilen mavisi, adsorban yüzeyinde hareket etmekte serbesttir. Çözdeltideki adsorplanan metilen mavisi miktarı arttıkça, adsorplanan miktar ile aynı oranda metilen mavisi aktif karbon yüzeyinden desorbe olmaktadır.



Şekil 4.28: Metilen mavisinin zamana karşı adsorpsiyonu.

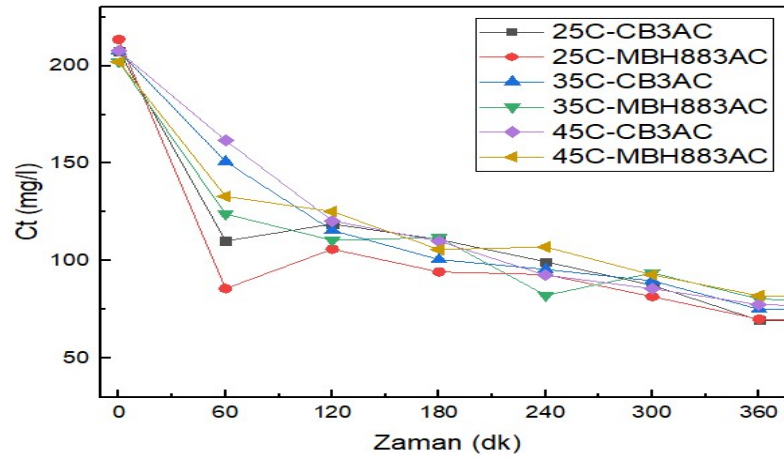
Farklı pH aralıklarında adsorbe olan metilen mavisi miktarı Şekil 4.29'da verilmiştir. Şekil 4.29 incelendiğinde, pH arttıkça adsorplanan metilen mavisi

miktarının arttığı gözlenmiştir. Aktif karbonların farklı pH'lardaki zeta potansiyelleri incelendiğinde pH 9'da sıfır noktasına yakınlaşmaları nedeniyle ortam pH'ı asidik ortamdan bazik ortama geçerken adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı sonucuna varılmaktadır.



Şekil 4.29: Farklı pH aralıklarında metilen mavisi adsorpsiyonu.

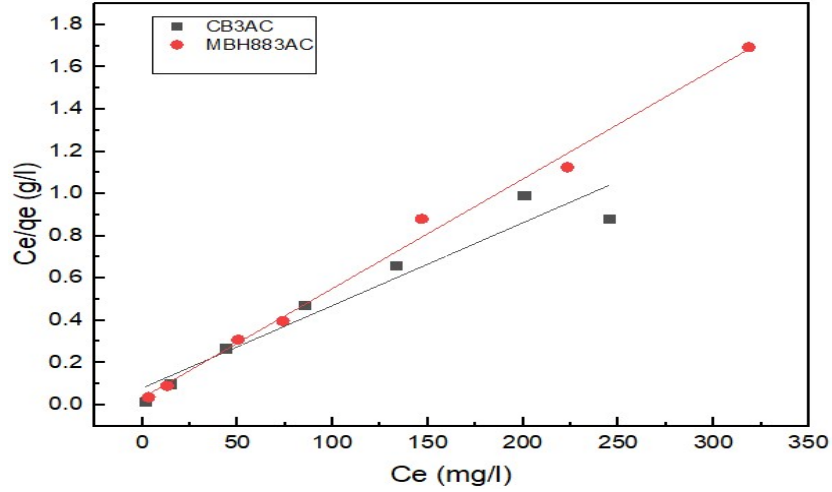
Şekil 4.30'da farklı sıcaklıklarda yapılan metilen mavisi adsorpsiyonunun zamana göre ilişkisi verilmiştir. Çalışma sonucunda iki aktif karbon için, en yüksek adsorpsiyon veriminin 25 °C'de gerçekleştiği sonucuna varılmaktadır. Bu durum da gerçekleşen adsorpsiyon çeşidinin fiziksel adsorpsiyon olduğunu kanıtlamaktadır.



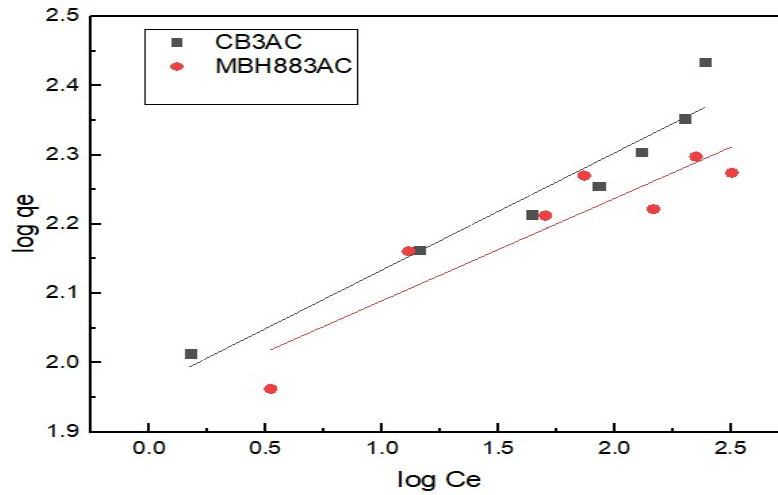
Şekil 4.30: Farklı sıcaklıklarda metilen mavisi adsorpsiyonu.

4.4.2. Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları

Seçilen aktif karbon numunelerinin metilen mavisi adsorpsiyonu için optimum koşullar belirlendikten sonra izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 25 °C’de ve orijinal pH (5.5) ortamında 100 ml içerisine konulan 0.1 g aktif karbonlar, farklı metilen mavisi konsantrasyonlarında 24 saat boyunca denge haline geldikten sonraki adsorpsiyon verileri alınarak Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. Şekil 4.31’de gösterildiği üzere elde edilen veriler ile Eşitlik 2.28 kullanılarak Langmuir izotermi modeli oluşturulmuştur. Yine aynı veriler ile Eşitlik 2.31 kullanılarak Freundlich izoterm modeli oluşturulmuştur ve Şekil 4.32’de sunulmuştur. Uygulanan izoterm modellerinin sonuçları ise Tablo 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.31: Aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.



Şekil 4.32: Aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.

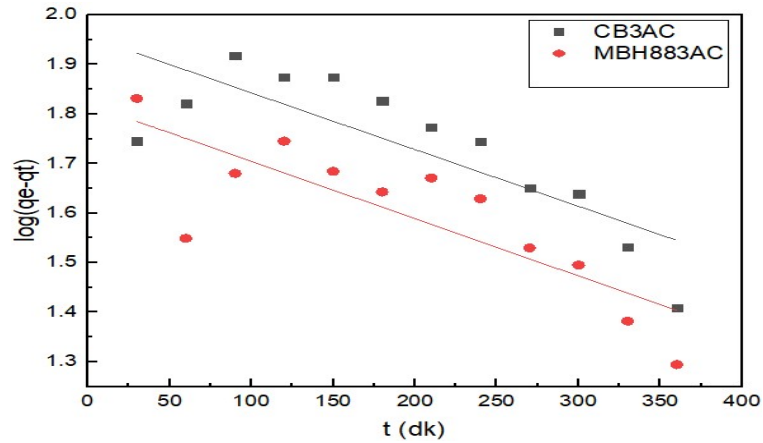
Tablo 4.8: CB3AC ve MBH883AC numunelerinin adsorpsiyon izoterm sonuçları.

AC	Langmiur İzotermi					Freundlich İzotermi		
	C ₀ (mg/L)	R _L	Q ₀ (mg/g)	b (L/mg)	R ²	K (L/g)	n	R ²
CB3AC	100	0,1618	255,1	0,0495	0,91	92,19	5,91	0,95
	150	0,1121						
	200	0,0887						
	250	0,0708						
	300	0,0569						
	400	0,0478						
	500	0,0372						
MBH883AC	100	0,0628	192,68	0,157	0,99	87,41	6,76	0,84
	150	0,3878						
	200	0,0289						
	250	0,0239						
	300	0,0199						
	400	0,0149						
	500	0,0124						

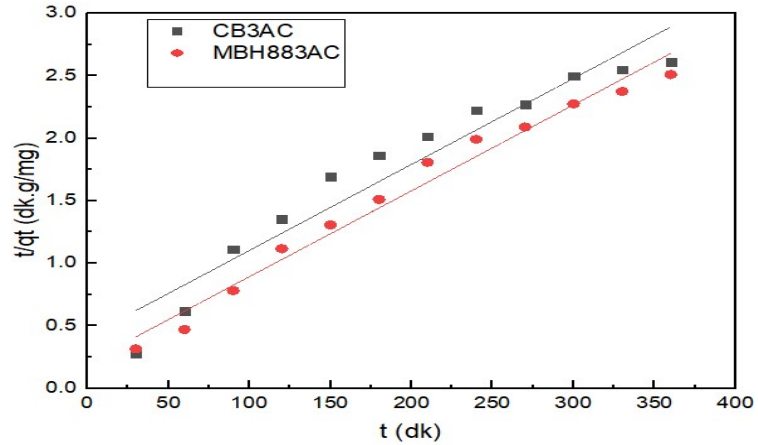
Tablo 4.8 incelendiğinde, izotermilerin korelasyon katsayılarından dolayı, CB3AC kodlu aktif karbonunun metilen mavisini adsorpsiyonunda Freundlich izoterm modeline uyumluluğu söz konusudur. n izoterm sabitinin 1'den büyük olması durumu da adsorpsiyonun elverişli olduğunun göstergesidir. MBH883AC kodlu aktif karbonunun ise yüksek korelasyon katsayısından (0,99) dolayı tek katmanlı adsorpsiyon davranışına sahip olduğu, yani Langmuir izoterm modeline uygun olduğu görülmektedir. Boyutsuz ayırma sabitinin (R_L) tüm konsantrasyonlar için 0 ile 1 arasında olması MBH883AC kodlu aktif karbonunun metilen mavisini adsorpsiyonu için elverişli bir adsorban olduğunu göstermektedir.

4.4.3. Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları

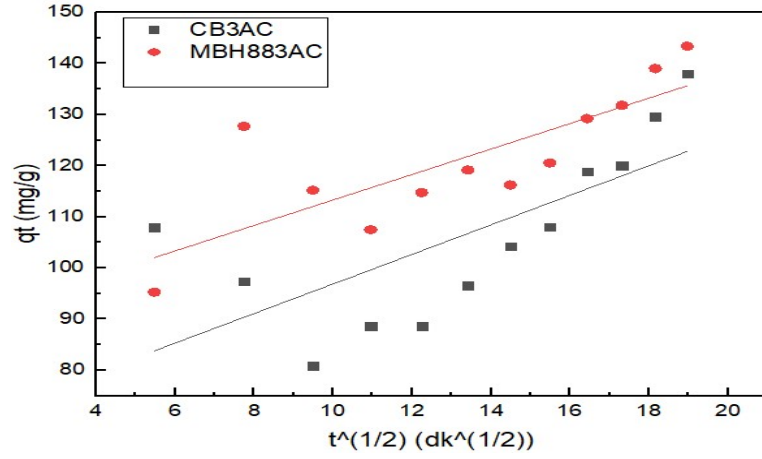
CB3AC ve MBH883AC kodlu aktif karbonların 25 °C’de 200 mg/l konsantrasyonuna sahip 100 ml MM çözeltisi için adsorpsiyon hızı incelenmiştir. Deneysel çalışma sonucunda elde edilen veriler kullanılarak, adsorpsiyonun sözde birinci dereceden, sözde ikinci dereceden kinetik modellere ve partikül içi difüzyon modeline uygunluğu araştırılmıştır. Aktif karbon numunelerinin sözde birinci dereceden kinetik modellemesi için Eşitlik 2.34 kullanılarak Şekil 4.33 elde edilmiştir. Aynı deneysel veriler ile Eşitlik 2.37 ve Eşitlik 2.38 kullanılarak sırasıyla sözde ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi difüzyon modellemeleri belirlenmiştir. Elde edilen eğriler sırasıyla Şekil 4.34 ve Şekil 4.35’te sunulmuştur. Deneysel çalışmalar sonucunda oluşturulan eğrilerden elde edilen veriler Tablo 4.9-Tablo 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.33: Sözde birinci dereceden kinetik model grafiği.



Şekil 4.34: Sözde ikinci dereceden kinetik model grafiği.



Şekil 4.35: Partikül içi difüzyon model grafiği.

Tablo 4.9: CB3AC ve MBH883AC numunelerinin sözde birinci dereceden kinetik sonuçları.

AC	$q_e(\text{deneysel})$	Sözde Birinci Dereceden Kinetik Model		
		$q_e(\text{teorik})$	k_1	R^2
CB3AC	163,6	90,66	$2,6485 \cdot 10^{-3}$	0,664
MBH883AC	163,1	66,07	$2,6715 \cdot 10^{-3}$	0,675

Tablo 4.10: CB3AC ve MBH883AC numunelerinin sözde ikinci dereceden kinetik sonuçları.

AC	$q_e(\text{deneysel})$	Sözde İkinci Dereceden Kinetik Model		
		$q_e(\text{teorik})$	k_2	R^2
CB3AC	163,6	145,35	$1,141 \cdot 10^{-4}$	0,934
MBH883AC	163,1	145,56	$2,2959 \cdot 10^{-4}$	0,979

Tablo 4.11: CB3AC ve MBH886AC numunelerinin partikül içi difüzyon modeli sonuçları.

AC	Partikül İçi Difüzyon Model		
	k_{int}	C	R^2
CB3AC	2,89	67,975	0,502
MBH883AC	2,489	88,407	0,626

Yukarıdaki şekiller ve tablolar incelendiğinde metilen mavisi adsorpsiyonunda, her iki aktif karbon numunesinin de yüksek korelasyon katsayısından dolayı ikinci dereceden kinetik modele uygunluğu tespit edilmiştir. Partikül içi difüzyon modele baktığımızda ise adsorpsiyon eğrisinin tek bir doğru vermediği görülmektedir. Bu durum adsorpsiyon sürecini birden fazla adımın kontrol ettiğinin göstergesidir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, ceviz kabuğu ve meşe yongası biyokütlelerinin gazlaştırılması sonucunda elde edilen yan ürün biyoçarların çeşitli metotlarla aktivasyona tabi tutularak aktif karbona dönüşümü üzerine çalışılmıştır. Biyoçarların fiziksel ve kimyasal aktivasyonu sonucunda elde edilen aktif karbonlardan seçilen numunelerin karakterizasyon çalışmaları yapılarak, boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliği incelenmiştir.

Ceviz kabuğu ve meşe yongası biyokütlelerinin gazlaştırılması sonucunda yan ürün olarak elde edilen biyoçarların CO₂ gazı kullanılarak fiziksel aktivasyonu ve H₃PO₄ kullanılarak kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilerek aktif karbonlar elde edilmiştir. Aktivasyon prosesinin düzgün ilerleyebilmesi için biyoçar yüzeylerindeki inert maddelerin giderilmesi ve aktivasyon ajanları ile temas alanının artırılması amacıyla tasarlanan ayrıştırıcı ve boyutlandırıcı üniteden geçirilerek biyoçarların homojenliği sağlanmıştır. Deneysel aktivasyon sisteminde 700-900 °C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilen fiziksel ve kimyasal aktivasyon çalışmaları sonucunda, biyoçarların gözenek hacimlerinde ve yüzey alanlarında gelişmeler sağlanmıştır. Deneysel aktivasyon çalışmalarında çeşitli sıcaklıklarda ve sürelerde elde edilen aktif karbonların, yüzey alanı ve kütle verimi ilişkileri incelenerek ticari olarak kullanılabilecek nitelikte aktif karbonlar üretilmeye çalışılmıştır. Çalışmalar sonucunda sıcaklık artışıyla birlikte yüzey alanlarının artarken kütle verimlerinin azaldığı gözlenmiştir. Bununla birlikte aktivasyon süresinin elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarını önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Aktivasyon ajanı olarak CO₂ kullanılan fiziksel aktivasyonda, biyoçarların aktivasyon süresinin uzadıkça üretilen aktif karbonların yüzey alanlarının arttığı gözlenmiştir. Aktivasyon ajanı olarak H₃PO₄'ün kullanıldığı kimyasal aktivasyonda ise 30 dakikalık aktivasyon süresinde elde edilen aktif karbonların, 15 ve 60 dakikalık aktivasyon sürelerinde elde edilen aktif karbonlara nazaran daha yüksek yüzey alanlarına sahip oldukları tespit edilmiştir.

Fiziksel aktivasyon çalışması sonucunda elde edilen en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon (1089,65 m²/g), meşe yongası biyoçarının 900 °C'de 60 dakika 120 ml akışı altında CO₂ gazı ile inert ortamda aktivasyona tabi tutulmasıyla elde edilmiştir. Bunu takip eden diğer yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon (1060,98

m²/g), ceviz kabuğu biyoçarının 900 °C’de 60 dakika boyunca 120 ml CO₂ gazı akışı altındaki inert ortamda fiziksel aktivasyonu sonucunda elde edilmiştir. Ancak kütle verimleri karşılaştırıldığında, ceviz kabuğu biyoçarlarından elde edilen aktif karbonların kütleli verimlerinin meşe biyoçarlarından elde edilen aktif karbonlara göre daha fazla olduğu saptanmıştır. Bu durumun ceviz kabuğu biyoçarında bulunan sabit karbon miktarının meşe yongası biyoçarında bulunan sabit karbon miktarından fazla olmasından kaynaklanabilmektedir. Bu nedenle ceviz kabuğu biyoçarından elde edilen en yüksek yüzey alanına sahip CB3AC kodlu aktif karbon adsorban olarak seçilerek karakterizasyon ve adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal aktivasyon çalışması sonucunda elde edilen en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon (1199,99 m²/g), ceviz kabuğu biyoçarının kütleli olarak 8:1 oranında H₃PO₄ kullanılarak 900 °C’de 30 dakika 100 ml N₂ gaz akışı altında kimyasal aktivasyonu ile elde edilmiştir. Bunu takip eden yüzey alanına (994,51 m²/g) ile, aynı koşullar altında 1:4 oranında aktivasyon ajanı kullanılarak ulaşılmıştır. Ancak yüksek yüzey alanlarına rağmen en yüksek kütle kaybına sahip aktif karbonlar ceviz kabuğu biyoçarının kimyasal aktivasyonu ile elde edilmiştir. Bunun nedeni ceviz kabuğu biyoçarının yüksek karbon içeriğinden kaynaklanabilmektedir. Aktivasyon sırasında H₃PO₄ ile biyoçar yapısındaki karbon atomları reaksiyona girerek yapıdan CO₂ formunda uzaklaşmaktadır. Böylece biyoçar yapısında gözeneklilik gelişirken kütle verimi de azalmaktadır. Yüzey alanı ve kütle verimleri karşılaştırılarak adsorban olarak seçilen aktif karbon, meşe yongası biyoçarının kimyasal aktivasyonu ile elde edilen 700,26 m²/g yüzey alanına sahip MBH883AC kodlu aktif karbon olmuştur.

Biyokütlelerin gazlaştırılmasıyla yan ürün olarak elde edilen biyoçarların fiziksel ve kimyasal aktivasyon metotlarıyla aktif karbona dönüşümü çalışmasıyla biyoçar ve adsorban olarak kullanılan aktif karbonların yüzey alanları karşılaştırıldığında, yüzey alanlarında ciddi oranda artış olduğu gözlenmiştir.

Adsorban olarak seçilen aktif karbonlar üzerinde İyot sayısı, BET, FT-IR, XRD, EDS, SEM ve Zeta potansiyeli analizleri yapılarak karakterizasyonları oluşturulmuştur. Aktif karbonların karakterizasyon çalışmaları biyoçarlar ile kıyaslandığında, yüzey fonksiyonel gruplarında artış olduğu, XRD sonuçlarında elde edilen biyoçar ve aktif karbonların birbirine benzer şekilde amorf yapılardan meydana geldiği gözlenmiştir. Yüzey morfolojileri incelendiğinde gözenek yapılarının biyokütlelere göre biyoçar ve aktif karbonlarda kademeli olarak arttığı

saptanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar biyokütle gazlaştırmasıyla oluşan yan ürün biyoçarın aktif karbon eldesi için uygun malzemeler olduğunu göstermiştir.

Çalışmada, adsorban olarak seçilen aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışması sonucunda aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri, izoterm ve kinetik modellere uygunluğu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışması sonucunda CB3AC kodlu aktif karbon numunesinin Freundlich izotermine, MBH883AC kodlu aktif karbonun ise Langmuir izotermine uygunluğu tespit edilmiştir. İki aktif karbon numunesinin de metilen mavisi adsorpsiyonunda sözde ikinci dereceden kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. İki aktif karbon numunesinin adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen veriler partikül içi difüzyon modelinde uygulanarak sınır tabaka kalınlığı hesaplanmıştır ve adsorpsiyonun tanecikler arası difüzyonun değil, birden fazla adımın kontrol ettiği sonucuna varılmıştır. Yapılan çalışmalar ile yan ürün biyoçarlardan elde edilen aktif karbonların boyar madde giderimi için uygun adsorbanlar olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu tez çalışmasında elde edilen veriler ışığında gelecekteki çalışmalarda yan ürün biyoçarın aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların; hava kirleticilerinin giderimi, içme sularından tat ve kokuların adsorpsiyon yöntemi ile arıtılmasında, endüstriyel atıksularda bulunan ağır metallerin giderimi konularında araştırmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Hodge B.K., (2017), “Alternative Energy Systems & Applications”, Second edition, Wiley, ISBN 978-1-119-10921-1.
- [2] Açıkalın K., (2010), “Çeşitli Biyokütle Atık Maddelerin Pirolizi ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi”, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [3] Öztürk H.H., (2008), “Yenilenebilir Enerji Kaynakları”, Birinci baskı, Teknik Yayınevi, ISBN 978-975-523-042-9.
- [4] Basu P., (2010), “Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory”, 1st edition, Elsevier, ISBN 978-0-12-374988-8.
- [5] Reed T.B., (2007), “Encyclopedia of Biomass Thermal Conversion”, 3rd edition, The Biomass Energy Foundation, ISBN 978-1603220552.
- [6] Klass D.L., (1998), “Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals”, 1st edition, Academic Press, ISBN 9780124109506.
- [7] Nussbaumer T., (2003), “Combustion and co-combustion of biomass: Fundamentals, technologies, and primary measures for emission reduction”, Energy & Fuels, 17, 1510-1521.
- [8] Brown R.C., (2019), “Thermochemical Processing of Biomass, Conversion into Fuels, Chemicals and Power”, Second Edition, Wiley, ISBN 978-1-119-41757-6.
- [9] Guo M., Song W., Buhain J., (2015), “Bioenergy and biofuels: history, status, and perspective”, Renewable and Sustainable Energy Reviews 42, 712–725.
- [10] Collard F., Blin J., (2014), “A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin”, Renewable and Sustainable Energy Reviews 38, 594–608.
- [11] Zhang X., (2016), “Essential scientific mapping of the value chain of thermochemically converted second-generation bio-fuels”, Green Chemistry, 18, 5086–5117.
- [12] Knoef H., (2012), “Handbook Biomass Gasification”, 2nd Edition, Biomass Technology Group, ISBN 978-9081938501.
- [13] Kaltschmitt M., Hartmann H., Hofbauer H., (2009), “Energie aus Biomasse”, 2nd edition, Springer, ISBN 978-3-540-85095-3.
- [14] Higman C., van der Burgt M., (2008), “Gasification”, 2nd edition, Gulf Professional Publishing, ISBN 9780750685283.

- [15] Lehmann J., Joseph S., (2009), “Biochar for Environmental Management Science and Technology”, 1st edition, Earthscan, ISBN 978-1-84407-658-1.
- [16] Byrne C.E., Nagle D.C., (1997), “Carbonization of wood for advanced materials applications”, Carbon, Vol 95, 259-266.
- [17] Wildman J., Derbyshire F., (1991), “Origins and functions of macroporosity in activated carbons from coal and wood precursors”, Fuel, Vol 70, 655–661.
- [18] Küçükgül E. Y., (2004), “Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi”, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, Cilt 6, 41-56.
- [19] Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquérol J., Siemieniewska T., (1982), “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity”, Pure and Applied Chemistry, 54, 2201-2218.
- [20] Menendez-Diaz J., Martin-Gullon I., (2006), “Types of carbon adsorbents and their production”, Interface Sci. and Tech., 7, 1-47.
- [21] Sontheimer H., Crittenden J.C., Summers R.S., (1988), “Activated Carbon For Water Treatment”, 2nd edition, American Water Works Association.
- [22] Strelko V. Jr., Malik D.J., Streat M., (2002), “Characterisation of the surface of oxidised carbon adsorbents”, Carbon, 40, 95–10.
- [23] Komal K. N., Singh P. K., Singh R., Shukla V. K., (2021), “Kusha (eragrostis cynosuroids): A source of activated carbon for energy storage device”, Materials Today: Proceedings, Vol 34, 702-704.
- [24] Ayinla R. T., Dennis J. O., Zaid H. M., Sanusi Y. K., Usman F., Adebayo L.L., (2019), “A review of technical advances of recent palm bio-waste conversion to activated carbon for energy storage”, Journal of Cleaner Production, Vol 229, 1427-1442.
- [25] Awasthi G. P., Bhattarai D. P., Maharjan B., Kim K., Park C. H., Kim C. S., (2019), “Synthesis and characterizations of activated carbon from wisteria sinensis seeds biomass for energy storage applications”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol 72, 265-272.
- [26] Web 1, (2021), <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/activated-carbon-market>, (Erişim Tarihi: 15/01/2021).
- [27] Bandosz T. J., (2006), “Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation”, 1st edition, Academic Press, ISBN 9780123705365.
- [28] Kwiatkowski J., (2012), “Chemical Engineering Methods And Technology- Activated Carbon”, 1st edition, Nova Science, ISBN978-1-62081-666-0.

- [29] Liu W.J., Jiang H., Yu H.Q., (2015), “Development of biochar-based functional materials: Toward a sustainable platform carbon material”, *Chemical Reviews*, 115, 12251–12285.
- [30] Zhang X., Zhang S.H., Yang H.P., Feng Y., Chen Y.Q., Wang X.H., Chen H.P., (2014), “Nitrogen enriched biochar modified by high temperature CO₂–ammonia treatment: Characterization and adsorption of CO₂”, *Chem. Eng. J.*, 257, 20–27.
- [31] Cagnon B.T., Py X., Guillot A., Stoeckli F., (2003), “The effect of the carbonization/ activation procedure on the microporous texture of the subsequent chars and active carbons”, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 57, 273–282.
- [32] Dehkhoda A.M., Gyenge E., Ellis N., (2016), “A novel method to tailor the porous structure of KOH-activated biochar and its application in capacitive deionization and energy storage”, *Biomass Bioenergy*, 87, 107–121.
- [33] Azargohar R., Dalai A., (2006), “Biochar as a precursor of activated carbon”, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 131, 762–773.
- [34] Hulicova D., et.al., (2009), “Highly stable performance of supercapacitors from phosphorus-enriched carbons”, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 5026-5027.
- [35] Tien C., (1930), “Adsorption Calculations and Modelling”, 1st edition, Butterwoerth-Heinemann, ISBN 0-7506-9121-2.
- [36] Metcalf, Eddy, (2004), “Wastewater Engineering Treatment and Reuse”, 4th Edition, Mcgraw Hill Book Company, ISBN 0-07-112250-8, 1138-1161.
- [37] Ders Notu, (2015), “Adsorpsiyon, Hava Kirliliğinde Atık Gaz Kontrolü”, 4. Sınıf Çevre Mühendisliği, Kocaeli Üniversitesi.
- [38] Reynolds T. D., Richards P. A., (2015), “Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler ve Süreçler”, İkinci Baskı, Efil yayınevi, ISBN 978-605-4334-91-9, 362-363.
- [39] IUPAC, (1985), “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity”, *Pure & Applied Chemistry*, 57, 603-619.
- [40] Özdemir S. Ç., (2008), “Çeşitli Polimerik temelli Atıklardan Yüksek Yüzey Alanlı Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanları”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi.
- [41] Erdem A., (2020), “Biyokütle Gazlaştırılması ile Üretilen Biyoçardan Aktif Karbon Üretimi”, Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [42] Langmuir I., (1918), “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum”, *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1368.

- [43] Brunauer S., Emmet P.H., Teller E., (1938), “Adsorption of gases in multimolecular layers”, *Journal of American Chemical Society*, 60, 309-319.
- [44] Ho Y.S, McKAY G., (1998), “A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents”, *Process Safety and Environmental Protection*, 76, 332-340.
- [45] Lagergren S., (1898), “About the theory of so-called adsorption of soluble substances”, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24 (4), 1-39.
- [46] Ho Y.S., McKay G., (1999), “Pseudo-second order model for sorption processes”, *Process Biochem.*, 34 (5), 450-465.
- [47] Weber W.J., Morris J.C., (1963), “Kinetics of adsorption on carbon from solution”, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89 (2), 31-60.
- [48] Delgado L.F., Charles P., Glucina K., Morlay C., (2012), “The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon-a review”, *Sci. Total Environ.*, 435, 509–525.
- [49] Sevilla M., Mokaya R., (2014), “Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage”, *Energy Environ. Sci.*, 7 (4), 1250–1280.
- [50] Shafeeyan M. S., Daud W. M. A. W., Houshmand A., Shamiri A., (2010), “A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption”, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 89 (2), 143–151.
- [51] Yahya M.A., Al-Qodah Z., Ngah C.Z., (2015), “Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review”, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 46, 218–235.
- [52] Meyer S., Glaser B., Quicker P., (2011), “Technical, economical, and climate-related aspects of biochar production technologies: a literature review”, *Environmental Sci. Technol.*, 45 (22), 9473–9483.
- [53] Sohi S.P., (2012), “Carbon storage with benefits”, *Science* 338 (6110), 1034–1035.
- [54] Ahmad M., Rajapaksha A.U., Lim J.E., Zhang M., Bolan N., Mohan D., Vithanage M., Lee S.S., Ok Y.S., (2014), “Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review”, *Chemosphere*, 99, 19–33.
- [55] Tan X.F., Liu Y.G., Zeng G.M., Wang X., Hu X.J., Gu Y.L., Yang Z.Z., (2015), “Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions”, *Chemosphere*, 125, 70–85.

- [56] Nair V., Vinu R., (2016), “Peroxide-assisted microwave activation of pyrolysis char for adsorption of dyes from wastewater”, *Bioresour. Technol.*, 216, 511–519.
- [57] Caprariis B., Filippis P., Hernandez A. D., Petrucci E., Petrullo A., Scarsella M., Turchi M., (2017), “Pyrolysis wastewater treatment by adsorption on biochars produced by poplar biomass”, *Journal of Environmental Management*, 197, 231-238.
- [58] Kalinke C., Oliveira P. R., Oliveira G. A., Mangrich A. S., Marcolino-Junior L. H., Bergamini M. F., (2017), “Activated biochar: Preparation, characterization and electroanalytical application in an alternative strategy of nickel determination”, *Analytica Chimica Acta*, 983, 103-111.
- [59] Araújo L. K. F., Albuquerque A. A., Ramos W. C. O., Santos A. T., Carvalho S. H. V., Soletti J. I., Bispo M. D., (2021), “*Elaeis guineensis*-activated carbon for methylene blue removal: adsorption capacity and optimization using CCD-RSM”, *Environment, Development and Sustainability*, 23, 11732–11750.
- [60] Ying Z., Chen X., Li H., Liu X., Zhang C., Zhang J., Yi G., (2021), “Efficient Adsorption of Methylene Blue by Porous Biochar Derived from Soybean Dreg Using a One-Pot Synthesis Method”, *Molecules*, 26 (3), 661.
- [61] Herath A., Layne C. A., Perez F., Hassan E. B., Pittman C. U., Mlsna T. E., (2021), “KOH-activated high surface area Douglas Fir biochar for adsorbing aqueous Cr(VI), Pb(II) and Cd(II)”, *Chemosphere*, 269, 128409.
- [62] Zeng H., Zeng H., Zhang H., Shahab A., Zhang K., Lu Y., Nabi I., Naseem F., Ullah H., (2021), “Efficient adsorption of Cr (VI) from aqueous environments by phosphoric acid activated eucalyptus biochar”, *Journal of Cleaner Production*, 286, 124964.
- [63] Galhetas M., Mestre A. S., Pinto M. L., Gulyurtlu I., Lopes H., Carvalho A. P., (2014), “Chars from gasification of coal and pine activated with K₂CO₃: acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions”, *J. Colloid Interface Sci.*, 433, 94-103.
- [64] Dehkhoda A. M., Gyenge E., Ellis N., (2016), “A novel method to tailor the porous structure of KOH-activated biochar and its application in capacitive deionization and energy storage”, *Biomass Bioenergy* 87, 107–121.
- [65] Wang Z. Q., Wu J. L., He T., Wu J. H., (2014), “Corn stalks char from fast pyrolysis as precursor material for preparation of activated carbon in fluidized bed reactor”, *Bioresour. Technol.*, 167, 551–554.
- [66] Rajapaksha A. U., Vithanage M., Ahmad M., Seo D. C., Cho J. S., Lee S. E., Lee S. S., Ok Y. S., (2015), “Enhanced sulfamethazine removal by steam-activated invasive plant-derived biochar”, *J. Hazard. Mater.*, 290, 43–50.

- [67] Lima I. M., Boateng A. A., Klasson K. T., (2010), “Physicochemical and adsorptive properties of fast-pyrolysis bio-chars and their steam activated counterparts”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 85 (11), 1515–1521.
- [68] Zhang Y. J., Xing Z. J., Duan Z. K., Li M., Wang Y., (2014), “Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste”, *Appl. Surf. Sci.*, 315, 279–286.
- [69] Wang Z. Q., Wu J. L., He T., Wu J. H., (2014), “Corn stalks char from fast pyrolysis as precursor material for preparation of activated carbon in fluidized bed reactor”, *Bioresour. Technol.*, 167, 551–554.
- [70] Hadjittofi L., Prodromou M., Pashalidis I., (2014), “Activated biochar derived from cactus fibres–preparation, characterization and application on Cu (II) removal from aqueous solutions”, *Bioresour. Technol.*, 159, 460–464.
- [71] Zhang H., Yu F. Q., Kang W. P., Shen Q., (2015), “Encapsulating selenium into macro-/ micro-porous biochar-based framework for high-performance lithium-selenium batteries”, *Carbon*, 95, 354–363.
- [72] Jiang J., Zhang L., Wang X., Holm N., Rajagopalan K., Chen F., Ma S., (2013), “Highly ordered macroporous woody biochar with ultra-high carbon content as supercapacitor electrodes”, *Electrochim. Acta*, 113, 481–489.
- [73] Plaza M. G., González A. S., Pis J. J., Rubiera F., Pevida C., (2014), “Production of microporous biochars by single-step oxidation: effect of activation conditions on CO₂ capture”, *Appl. Energy*, 114, 551–562.
- [74] Nguyen M. V., Lee B. K. (2016), “A novel removal of CO₂ using nitrogen doped biochar beads as a green adsorbent”, *Process Saf. And Environ. Prot.*, 104, 490-498.
- [75] Xue Y. W., Gao B., Yao Y., Inyang M., Zhang M., Zimmerman A. R., Ro K. S., (2012), “Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: batch and column tests”, *Chem. Eng. J.*, 200, 673–680.
- [76] Mahmoud D. K., Salleh M. A. M., Karim W. A. W. A., Idris A., Abidin Z. Z., (2012), “Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies”, *Chem. Eng. J.*, 181, 449–457.
- [77] Erdem A., Dogru M., (2020), “Process Intensification: Activated Carbon Production from Biochar Produced by Gasification”, *Johnson Matthey Tech. Review*, 65(3), 352-365.
- [78] Dogru M., Howarth C. R., Malik A. A., Olgun H., (1998a), “The Performance of a Small-Scale Updraft Biomass Gasifier”, Paper Presented in Proceedings of the TIESS-98, Karadeniz Technical University, Trabzon, Turkey.

- [79] Orbak İ., (2009), “Aktif Karbon İle Çevre Kirleticisi Bazı Unsurların Giderilmesi”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [80] ASTM D4607: Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon.
- [81] Lozano-Castelló D, et.al., (2001), “Preparation of activated carbons from Spanish anthracite”, Carbon, 39, 741-749.
- [82] Web 2, (2021), https://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_blue (Erişim Tarihi: 02/05/2021).
- [83] ASTM D3860-98, (2003), Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique.
- [84] ASTM D5373-13, Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke.
- [85] ASTM D3176-09: Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke.
- [86] ASTM D4239-13: Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion.
- [87] ASTM D3172-13: Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke.
- [88] ASTM D7582-12: Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis.
- [89] ASTM E1755-01: Standard Test Method for Ash in Biomass.
- [90] ASTM D5865-13: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke.

ÖZGEÇMİŞ

Elif TÜZEN 1995 yılında İstanbul’da doğdu. 2013 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünü 2018 yılında tamamlayarak aynı yıl yüksek lisans eğitime Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında başladı. 2019 yılından bu yana TÜBİTAK 1001 projesinde proje asistanı olarak araştırmalarına devam etmektedir.