

**T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FINDIK KABUĞU VE CEVİZ KABUĞUNUN PİROLİZİ
İLE BİYOKÖMÜR ÜRETİMİ VE SULU
ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METAL GİDERİMİNDE
ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ferhat ARSLAN

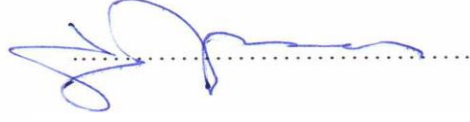
**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Nihan KAYA**

**EYLÜL 2018
ÇORUM**

Ferhat ARSLAN tarafından hazırlanan “Fındık Kabuğu ve Ceviz Kabuğunun Pirolyzi ile Biyokömür Üretimi ve Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Gideriminde Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması **13./09** /2018 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Yıldırım TOPCU



Dr. Öğr. Üyesi Erdal KARADURMUŞ



Dr. Öğr. Üyesi Nihan KAYA



Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun **12/10/2018** tarih ve **2018/25**...sayılı kararı ile Ferhat ARSLAN’ ın Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.



Doç. Dr. Cengiz BAYKASOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BEYANI

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



Ferhat ARSLAN

**FINDIK KABUĞU VE CEVİZ KABUĞUNUN PİROLİZİ İLE BİYOKÖMÜR
ÜRETİMİ VE SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METAL GİDERİMİNDE
ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ferhat ARSLAN

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Eylül 2018

ÖZET

Canlılar üzerinde pek çok fizyolojik ve toksik etkileri bulunan ağır metallerin uygun arıtma teknikleri kullanılarak sucul ortamdan uzaklaştırılması büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada, ülkemizde bol miktarda bulunan tarımsal atıklardan olan fındık kabuğu ve ceviz kabuğunun pirolizi ile elde edilen biyokömürlerin, sulu çözeltilerden kurşun ve bakır iyonlarının gideriminde adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ham biyokütlelerin ve piroliz yöntemi ile elde edilen biyokömürlerin karakterizasyonu FT-IR, TGA-DTG, BET, SEM, kısmi ve elementel analiz teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Farklı koşullarda gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneyleri ile belirtilen ağır metallerin sulu çözeltiden etkin bir şekilde giderimi için adsorpsiyon parametrelerinin (başlangıç ağır metal konsantrasyonu, sıcaklık, adsorban miktarı, pH, temas süresi ve karıştırma hızı) etkisi incelenerek, optimum şartlar belirlenmiş ve elde edilen deneysel sonuçların Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Bununla birlikte hesaplanan termodinamik parametreler ile adsorpsiyon mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır. Adsorpsiyon işlemine ait kinetik modelin belirlenebilmesi için deneysel veriler yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model ve partikül içi difüzyon modeline uygulanarak, model sabitleri ve korelasyon katsayıları incelenmiştir. Sonuç olarak, biyokömürlerin sulu çözeltilerden Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının uzaklaştırılmasında etkin birer adsorban oldukları ve su kaynaklarından

Çevresel kirleticilerin ekonomik bir Şekilde uzaklaştırılmasında değerlendirilmelerinin mümkün olabileceği ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Fındık kabuğu, ceviz kabuğu, piroliz, biyokömür, adsorpsiyon, ağır metal.



**PRODUCTION OF BIOCHAR WITH PYROLYSIS OF HAZELNUT SHELL
AND WALNUT SHELL AND INVESTIGATION OF THEIR ADSORPTION
CHARACTERISTICS IN REMOVAL OF HEAVY METAL IONS FROM
AQUEOUS SOLUTIONS**

Ferhat ARSLAN

HITIT UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
September 2018

ABSTRACT

Removal of heavy metals, which have many physiological and toxic effects on living things, from the aquatic environment using appropriate treatment techniques is of great importance. In this study, it was aimed to investigate the adsorption properties of the biochar obtained by pyrolysis of hazelnut shell and walnut shell from agricultural wastes which are abundant in our country for removal of lead and copper ions from aqueous solutions. The characterization of raw biomass and also biochars produced by pyrolysis were performed using FT-IR, TGA-DTG, BET, SEM, partial and elemental analysis techniques. The optimum conditions were determined by investigating the effect of adsorption parameters (initial heavy metal concentration, temperature, adsorbent amount, pH, contact time and mixing speed) for efficient removal of heavy metals from aqueous solution by batch adsorption experiments carried out under different conditions and the experimental results were investigated in terms of Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models. Together with the calculated thermodynamic parameters, the adsorption mechanism was tried to be explained. In order to determine the kinetic model of the adsorption process, the experimental data were applied to the pseudo first-order kinetic model, the pseudo second-order kinetic model and the intra-particle diffusion model, and the model constants and correlation coefficients were investigated. As a result, it has been demonstrated that biochar is an effective adsorbent for the removal of Cu^{2+} and Pb^{2+}

ions from aqueous solutions and that it is possible to evaluate in removal of environmental pollutants from water sources in an economical way.

Keywords: Hazelnut shell, walnut shell, pyrolysis, biochar, adsorption, heavy metal.



TEŞEKKÜR

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

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca desteklerini esirgemeyen tüm değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Biyokömürlerin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen Zeynep YILDIZ'a ve laboratuvarını bizlere sonuna kadar açan Doç. Dr. Selim CEYLAN'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen babam Bayram ARSLAN ve annem Esmem ARSLAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında birlikte geçirebileceğimiz vakitlerden tasarruf ettiğim kıymetli eşim Hatice ARSLAN ve biricik oğlum Batuhan Burak ARSLAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
RESİMLER DİZİNİ.....	xxiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
2.1. Suyun Kalitesi ve Su Kirliliği	4
2.2. Atık Sular ve Bileşenleri	5
2.3. Sularda Ağır Metal Kirlenmesi	6
2.3.1. Kurşun.....	8
2.3.2. Bakır.....	10
2.4. Atık Su Arıtma Yöntemleri.....	13
2.4.1. Fiziksel arıtma yöntemleri.....	13
2.4.2. Kimyasal arıtma yöntemleri.....	13
2.4.3. Biyolojik arıtma yöntemleri	14
2.4.4. İleri arıtma teknikleri.....	14
2.5. Adsorpsiyon	15
2.5.1. Adsorpsiyon ve çeşitleri.....	15
2.5.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	15
2.5.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	16

2.5.1.3. İyonik adsorpsiyon	16
2.5.2. Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	16
2.5.3. Adsorpsiyon izotermi.....	17
2.5.4. Adsorpsiyon denklemleri	21
2.5.4.1. Langmuir adsorpsiyon denklemi.....	21
2.5.4.2. Freundlich adsorpsiyon denklemi	23
2.5.4.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon denklemi.....	24
2.5.4.4. Polonyi adsorpsiyon denklemi	25
2.5.4.5. Kiselev adsorpsiyon denklemi	26
2.5.5. Adsorpsiyona etki eden faktörler	27
2.5.6. Adsorpsiyonun termodinamiği.....	27
2.5.7. Adsorpsiyon kinetiği	28
2.5.7.1. Yalancı birinci derece kinetik modeli	29
2.5.7.2. Yalancı ikinci derece kinetik modeli.....	29
2.6. Atık Su Arıtımında Aktif Karbon İle Adsorpsiyon.....	30
2.6.1. Aktif karbon nedir?	30
2.6.2. Aktif karbonun tarihçesi ve günümüz uygulamaları	31
2.6.3. Aktif karbonun yapısı.....	32
2.6.4. Aktif karbonun sınıflandırılması	34
2.6.4.1. Toz aktif karbon (PAC).....	35
2.6.4.2. Granül aktif karbon (GAC).....	35
2.6.4.3. Ekstrude aktif karbon (EAC)	35
2.6.4.4. Emprenye karbonlar	35
2.6.4.5. Polimer kaplamalı karbon	36
2.6.4.6. Pellet aktif karbon	36

2.6.5. Aktif karbon üretimi.....	36
2.6.5.1. Fiziksel aktivasyonla aktif karbon üretimi	37
2.6.5.2. Kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi	38
2.7. Biyokütleden Aktif Karbon Üretimi	40
2.7.1. Biyokütlenin özellikleri ve türleri	40
2.7.2. Biyokütle kullanımının avantaj ve dezavantajları.....	42
2.7.3. Biyokütlenin dönüşüm süreci.....	43
2.7.3.1. Fiziksel prosesler.....	44
2.7.3.2. Kimyasal prosesler	44
2.7.3.3. Termokimyasal prosesler	45
2.7.4. Biyokütlenin pirolizini etkileyen parametreler	48
2.7.5. Biyokütle olarak kullanılan tarımsal atıklar.....	49
2.7.5.1. Fındık kabuğu	49
2.7.5.2. Ceviz kabuğu.....	53
2.8. Literatür Araştırması	56
2.8.1. Çeşitli tarımsal atıklardan biyokömür üretimi ve adsorban olarak kullanılması	56
2.8.2. Fındık ve ceviz kabuklarından biyokömür üretimi ve adsorban olarak kullanılması	63
3. MATERYAL VE YÖNTEM	70
3.1. Malzemeler.....	70
3.2. Biyokütlelerin Karakterizasyonu	70
3.2.1. Kısmi ve elementel analiz	70
3.2.2. FT-IR analizi	71
3.2.3. TGA-DTG analizi	71
3.3. Piroliz İşlemi ile Biyokömür Hazırlanması.....	71

3.4. Biyokömürün Karakterizasyonu	71
3.4.1. BET analizi.....	71
3.4.2. SEM-EDS analizi	72
3.5. Adsorpsiyon Deneylei.....	72
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	74
4.1. Fındık ve Ceviz Kabuğunun Karakterizasyonu	74
4.2. Fındık ve Ceviz Kabuğunun Pirolizi İle Elde Edilen Biyokömürlerin Karakterizasyonu	79
4.3. Cu(II) ve Pb(II) İyonları İçin Adsorpsiyon Koşullarının Optimize Edilmesi Çalışmaları.....	81
4.3.1. pH etkisinin belirlenmesi	81
4.3.1.1. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması	82
4.3.1.2. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması	86
4.3.2. Sıcaklık etkisi	89
4.3.2.1. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması	90
4.3.2.2. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması	91
4.3.3. Başlangıç ağır metal konsantrasyonunun etkisi	92
4.3.3.1. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması	92
4.3.3.2. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması	95
4.3.4. Adsorban miktarının etkisi	97
4.3.4.1. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması	98
4.3.4.2. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması	99

4.3.5. Karıştırma hızının etkisi	100
4.3.5.1. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması	100
4.3.5.2. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması	101
4.3.6. Adsorpsiyon denge süresi belirleme çalışması	102
4.3.6.1. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması	103
4.3.6.2. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması	105
4.4. İzoterm Modelleri.....	107
4.4.1. Langmuir izotermi.....	108
4.4.2. Freundlich izotermi	113
4.4.3. Temkin izotermi	118
4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	121
4.5.1. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması	123
4.5.2. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması	125
4.6. Kinetik Modelleme.....	126
4.6.1. Yalancı birinci derece kinetik model	127
4.6.1.1. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması	127
4.6.1.2. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması	129
4.6.2. Yalancı ikinci derece kinetik model.....	131
4.6.2.1. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması	131
4.6.2.2. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması	133

4.6.3. Partikül içi difüzyon modeli.....	135
4.6.3.1. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması	136
4.6.3.2. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması	138
4.7. Biyokömürlerin Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası Yüzey Karakteristikleri ...	141
4.7.1. SEM-EDS analizi	141
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	145
KAYNAKLAR	151
ÖZGEÇMİŞ	160

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Atık su bileşenleri	6
Çizelge 2.2. Endüstriyel faaliyetler sonucu atılan ağır metaller	7
Çizelge 2.3. Kurşunun kimyasal özellikleri	9
Çizelge 2.4. Bakırın kimyasal özellikleri	11
Çizelge 2.5. Başlıca bakır mineralleri ve bakır yüzdeleri	11
Çizelge 2.6. Kimyasal aktivasyonda kullanılan maddeler	40
Çizelge 2.7. Biyokütle kullanımının avantajları ve dezavantajları	43
Çizelge 2.8. Türkiye’ de fındık üretim alanı ve üretim durumu	52
Çizelge 2.9. Türkiye’ de ceviz üretim alanı ve miktarı.....	55
Çizelge 2.10. Dünya ceviz üretimi (1 000 ton)	56
Çizelge 4.1. Ceviz ve fındık kabuğunun yaklaşık ve elementel analizi.....	74
Çizelge 4.2. Fındık ve ceviz kabuğunun FT-IR spektrumlarında yer alan fonksiyonel gruplar	76
Çizelge 4.3. Optimum koşullarda ve farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonu değerlerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonları için dengeye gelme süresi ve denge durumunda ulaşılan q_e (mg/g) değerleri (pH=4, Adsorban miktarı=3 g/L; T=45 °C; Karıştırma hızı=600 rpm).....	105
Çizelge 4.4. Optimum koşullarda ve farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonu değerlerinde Cu(II) ve Pb(II) için dengeye gelme süresi ve denge durumunda ulaşılan q_e (mg/g) değerleri (pH=4, Adsorban miktarı=3 g/L; T=25 °C; Karıştırma hızı=600 rpm).....	107
Çizelge 4.5. Çalışılan farklı sıcaklık ve farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonu değerlerinde elde edilen C_e (ppm) ve q_e (mg/g) değerleri	108
Çizelge 4.6. Langmuir model parametreleri	112
Çizelge 4.7. Farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda hesaplanan R_L değerleri.....	113
Çizelge 4.8. Freundlich model parametreleri.....	117
Çizelge 4.9. Temkin model parametreleri.....	121

Çizelge 4.10. Cu(II) ve Pb(II) iyonları için farklı sıcaklıklarda hesaplanmış termodinamik denge sabitleri.....	122
Çizelge 4.11. Adsorban olarak fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen termodinamik parametreler	124
Çizelge 4.12. Adsorban olarak ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen termodinamik parametreler	126
Çizelge 4.13. Yalancı birinci derece kinetik model için bulunan sabitler	128
Çizelge 4.14. Yalancı birinci derece kinetik model için bulunan sabitler	130
Çizelge 4.15. Yalancı ikinci derece kinetik model için bulunan sabitler.....	133
Çizelge 4.16. Yalancı ikinci derece kinetik model için bulunan sabitler.....	135
Çizelge 4.17. Partikül içi difüzyon modeli için bulunan sabitler.....	138
Çizelge 4.18. Partikül içi difüzyon modeli için bulunan sabitler.....	139
Çizelge 4.19. Üç farklı kinetik modele ait ortalama korelasyon katsayıları	140

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Evsel atık suların tipik kompozisyonu.....	5
Şekil 2.2. Ağır metallerin doğaya yayılmaları.....	8
Şekil 2.3. Tip 1 izotermin şematik görünümü.....	18
Şekil 2.4. Tip 2 izotermin şematik görünümü.....	18
Şekil 2.5. Tip 3 izotermin şematik görünümü.....	19
Şekil 2.6. Tip 4 izotermin şematik görünümü.....	20
Şekil 2.7. Tip 5 izotermin şematik görünümü.....	20
Şekil 2.8. Langmuir denge sabitinin belirlenmesi.....	23
Şekil 2.9. Freundlich denklem sabitlerinin belirlenmesi.....	24
Şekil 2.10. BET denklem sabitinin belirlenmesi.....	25
Şekil 2.11. Aktif karbonun gözenekli yapısı.....	31
Şekil 2.12. Grafit yapısının şematik gösterimi.....	33
Şekil 2.13. Termal olarak aktive edilen karbonun önerilen yapısı.....	33
Şekil 2.14. Bazı yüzey gruplarının yapısı a) Karboksilik asit b) Fenolik hidroksil c) Kinon tipi karbonil gurup d) Normal laktin e) Fluorescein tipi laktin f) Karboksilik asit anhidritleri g) Halkalı peroksitler.....	34
Şekil 2.15. Fiziksel aktivasyonla aktif karbon üretiminin akım şeması.....	38
Şekil.2.16. Kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi.....	39
Şekil 2.17. Bitki biyokütlesi içindeki genel bileşenler.....	41
Şekil 2.18. Biyokütlenin fotosentezle büyümesinin ana basamakları.....	42
Şekil 2.19. Biyokütlenin pirolizi sonucu elde edilen ürünlerin uygulama alanları....	46
Şekil 2.20. Hızlı piroliz işlemine ait akım şeması.....	48
Şekil 2.21. Dünya fındık üretimi (ton).....	52

Şekil 3.1. Kesikli adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneğinin şematik görünümü	73
Şekil 4.1. Ham fındık ve ceviz kabuğuna ait FT-IR spektrumu.....	76
Şekil 4.2. Fındık ve ceviz kabuğunun 10 °C/dk ısıtma hızlarında TG-DTG eğrileri.....	78
Şekil 4.3. Farklı piroliz sıcaklıklarında fındık ve ceviz kabuğundan elde edilen biyokömür örneklerinin BET yüzey alanı değerleri	80
Şekil 4.4. Farklı pH değerlerinde Cu(II) derişiminin zamanla değişimi (C ₀ = 15 ppm; Adsorban miktarı= 3 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 600 rpm)	82
Şekil 4.5. Farklı pH değerlerinde sulu çözeltilerden Cu(II) iyonunun gideriminde ulaşılan % verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri	83
Şekil 4.6. Farklı pH değerlerinde Pb(II) derişiminin zamanla değişimi (C ₀ = 15 ppm; Adsorban miktarı= 3 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 600 rpm)	83
Şekil 4.7. Farklı pH değerlerinde sulu çözeltilerden Pb(II) iyonunun gideriminde ulaşılan % verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri	84
Şekil 4.8. Farklı pH değerlerinde sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri	85
Şekil 4.9. Farklı pH değerlerinde Cu(II) derişiminin zamanla değişimi (C ₀ = 15 ppm; Adsorban miktarı= 3 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 600 rpm)	87
Şekil 4.10. Farklı pH değerlerinde sulu çözeltilerden Cu(II) iyonunun gideriminde ulaşılan % verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri	87
Şekil 4.11. Farklı pH değerlerinde Pb(II) derişiminin zamanla değişimi (C ₀ = 15 ppm; Adsorban miktarı= 3 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 600 rpm)	88
Şekil 4.12. Farklı pH değerlerinde sulu çözeltilerden Pb(II) iyonunun gideriminde ulaşılan % verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri	88
Şekil 4.13. Farklı pH değerlerinde sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri	89
Şekil 4.14. Farklı sıcaklık değerlerinde sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri (C ₀ = 15 ppm; Adsorban miktarı= 3 g/L; pH=4; Karıştırma hızı = 600 rpm)	90

Şekil 4.15. Farklı sıcaklık değerlerinde sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri (C ₀ = 15 ppm; Adsorban miktarı= 3 g/L; pH=4; Karıştırma hızı = 600 rpm)	91
Şekil 4.16. Farklı başlangıç Cu(II) konsantrasyonu değerlerinde ulaşılan % verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri (pH=4, Adsorban miktarı= 3 g/L; T = 45 °C; Karıştırma hızı = 600 rpm).....	93
Şekil 4.17. Farklı başlangıç Pb(II) konsantrasyonu değerlerinde ulaşılan % verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri (pH=4, Adsorban miktarı= 3 g/L; T = 45 °C; Karıştırma hızı = 600 rpm).....	93
Şekil 4.18. Farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonu değerlerinde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri.....	94
Şekil 4.19. Farklı başlangıç Cu(II) konsantrasyonu değerlerinde ulaşılan % verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri (pH=4, Adsorban miktarı= 3 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 600 rpm).....	95
Şekil 4.20. Farklı başlangıç Pb(II) konsantrasyonu değerlerinde ulaşılan % verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri (pH=4, Adsorban miktarı= 3 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 600 rpm).....	96
Şekil 4.21. Farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonu değerlerinde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri.....	97
Şekil 4.22. Farklı adsorban miktarı değerlerinde sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri (C ₀ = 15 ppm; T=45 °C; pH=4; Karıştırma hızı = 600 rpm)	98
Şekil 4.23. Farklı adsorban miktarı değerlerinde sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri (C ₀ = 15 ppm; T=25 °C; pH=4; Karıştırma hızı = 600 rpm)	99
Şekil 4.24. Farklı karıştırma hızlarında sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri (C ₀ = 15 ppm; T=45°C; pH=4; Adsorban miktarı = 3 g/L).....	101
Şekil 4.25. Farklı karıştırma hızlarında sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri (C ₀ = 15 ppm; T=25°C; pH=4; Adsorban miktarı = 3 g/L).....	102
Şekil 4.26. Farklı başlangıç Cu(II) konsantrasyonu değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (pH=4, Adsorban miktarı=3 g/L; T=45 °C; Karıştırma hızı=600 rpm).....	103

Şekil 4.27. Farklı başlangıç Pb(II) konsantrasyonu değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (pH=4, Adsorban miktarı=3 g/L; T=45 °C; Karıştırma hızı=600 rpm).....	104
Şekil 4.28. Farklı başlangıç Cu(II) konsantrasyonu değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (pH=4, Adsorban miktarı=3 g/L; T=25 °C; Karıştırma hızı=600 rpm).....	105
Şekil 4.29. Farklı başlangıç Pb(II) konsantrasyonu değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (pH=4, Adsorban miktarı=3 g/L; T=25 °C; Karıştırma hızı=600 rpm).....	106
Şekil 4.30. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Cu(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Langmuir izotermleri	109
Şekil 4.31. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Pb(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Langmuir izotermleri	110
Şekil 4.32. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Cu(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Langmuir izotermleri	110
Şekil 4.33. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Pb(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Langmuir izotermleri	111
Şekil 4.34. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Cu(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Freundlich izotermleri.....	115
Şekil 4.35. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Pb(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Freundlich izotermleri.....	115
Şekil 4.36. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Cu(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Freundlich izotermleri.....	116
Şekil 4.37. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Pb(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Freundlich izotermleri.....	116
Şekil 4.38. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Cu(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Temkin izotermleri	119

- Şekil 4.39. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Pb(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Temkin izotermi 119
- Şekil 4.40. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Cu(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Temkin izotermi 120
- Şekil 4.41. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Pb(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Temkin izotermi 120
- Şekil 4.42. Denge sabitleri kullanılarak çizilen adsorpsiyon ısı grafiği 123
- Şekil 4.43. Denge sabitleri kullanılarak çizilen adsorpsiyon ısı grafiği 125
- Şekil 4.44. Adsorban olarak fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Cu(II) iyonu için elde edilen yalancı birinci derece kinetik model eğrileri 127
- Şekil 4.45. Adsorban olarak fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Pb(II) iyonu için elde edilen yalancı birinci derece kinetik model eğrileri 128
- Şekil 4.46. Adsorban olarak ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Cu(II) iyonu için elde edilen yalancı birinci derece kinetik model eğrileri 129
- Şekil 4.47. Adsorban olarak ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Pb(II) iyonu için elde edilen yalancı birinci derece kinetik model eğrileri 130
- Şekil 4.48. Adsorban olarak fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Cu(II) iyonu için elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri 132
- Şekil 4.49. Adsorban olarak fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Pb(II) iyonu için elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri 132
- Şekil 4.50. Adsorban olarak ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Cu(II) iyonu için elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri 134
- Şekil 4.51. Adsorban olarak ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Pb(II) iyonu için elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri 134

- Şekil 4.52. Adsorban olarak fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Cu(II) iyonu için elde edilen partikül içi difüzyon model eğrileri 137
- Şekil 4.53. Adsorban olarak fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Pb(II) iyonu için elde edilen partikül içi difüzyon model eğrileri 137
- Şekil 4.54. Adsorban olarak ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Cu(II) iyonu için elde edilen partikül içi difüzyon model eğrileri 138
- Şekil 4.55. Adsorban olarak ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Pb(II) iyonu için elde edilen partikül içi difüzyon model eğrileri 139
- Şekil 4.56. a) Fındık kabuğundan elde edilen biyokömür, b) Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömür için çizgisel EDS analizi grafiği 144

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Kurşunun doğal görünümü	9
Resim 2.2. Bakırın doğal görünümü	12
Resim 2.3. Fındık bitkisinin çeşitli görünümü	50
Resim 2.4. Ceviz içi ve kabukları	54
Resim 4.1. Fındık kabuğu kullanılarak elde edilen biyokömürün adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri (a) x7000, (b) x15000; adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri (c) x5000 (d) x15000	142
Resim 4.2. Ceviz kabuğu kullanılarak elde edilen biyokömürün adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri (a) x5000, (b) x10000; adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri (c) x10000 (d) x15000	143

SİMGELER VE KISALTMALAR**Simgeler**

A	Temkin izoterm sabiti
A_k	Özgül kor yüzeyi
Å	Angstrom
B	Temkin izoterm sabiti
C	Denge konsantrasyonu
C₀	Doygun çözelti konsantrasyonu
C_e	Denge anında çözelti konsantrasyonu
°C	Santigrad derece
da	Dekar
Ha	Hektar
k	Freundlich sabiti
K	Denge sabiti
K_f	Freundlich izoterm sabiti
K_L	Langmuir adsorpsiyon sabiti
k_a	Adsorpsiyon hız sabiti
k_d	Desorpsiyon hız sabiti
k_i	Partikül içi difüzyon hız sabiti
k₁	Yalancı birinci merteye adsorpsiyon hız sabiti
k₂	Yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti

L	Litre
n	Freundlich sabiti
n_k	Korların oluşması için adsorplanan madde miktarı
ppm	Milyonda bir birim
P	Denge basıncı
P₀	Doygun buhar basıncı
p_k	Kritik basınç
pm	pikometre
r	Yarıçap
rpm	Dakikadaki devir sayısı
R	İdeal gaz sabiti
R_L	Boyutsuz ayırma faktörü sabiti
t	Zaman
T	Sıcaklık
q_e	Dengede birim adsorban başına adsorplanan miktar
q_{iz}	İzosterik adsorpsiyon ısısı
q_t	t anında birim adsorban başına adsorplanan miktar
v_a	Adsorpsiyon hızı
v_d	Desorpsiyon hızı
ε	Maksimum iş
Θ	Yüzey kesri

ΔG	Gibbs serbest enerjisi değişimi
ΔH	Entalpi değişimi
ΔS	Entropi değişimi
τ	İndirgenmiş sıcaklık
σ	Yüzey gerilimi
μ_a	Adsorplanmış fazın kimyasal potansiyeli

Kısaltmalar

AB	Avrupa Birliği
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AC	Aktif karbon
AKM	Askıda katı madde
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DTG	Diferansiyel termogravimetrik analiz
EAC	Ekstrude aktif karbon
EDX	Elektron dispersiyonlu X-ışını
FESEM	Alan emisyon taramalı elektron mikroskopu
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
GAC	Granül aktif karbon
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi
IR	İnfrared spektroskopisi
MB	Metilen mavisi

MÖ	Milattan önce
PAC	Toz aktif karbon
PET	Polietilentereftalat
PZC	Sıfır şarj noktası
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TGA	Termogravimetrik analiz
TPD	Sıcaklık programlı dekompozisyon
XRD	X ışını difraktometresi

1. GİRİŞ

Tüm canlılar yaşamlarını devam ettirebilmek için içinde buldukları ortamın kaynaklarından faydalanmaktadırlar. Canlıların yaşadığı ekosisteme baktığımızda, toprak, akarsular, göller, denizler, ormanlık alanlar, yeraltı ve yerüstü kaynakları gibi doğal kaynakların hemen hemen her alanda kullanıldığı göze çarpmaktadır. Geniş bir canlı kitlesi tarafından kullanılan bu kaynaklar bilinçsiz kullanma, artan sanayileşme ve kentleşme, tarımda verimi arttırmak için kullanılan gübreleme ve ilaçlamalar gibi çoğunluğu insan kaynaklı olan sebeplerden dolayı kirlenmektedir. Bu doğal kaynaklar ekosistemdeki döngüde direk girdi olarak rol aldıklarından dolayı, tüm canlılar için tehlike oluşturmakta ve yaşamın belirli evrelerinde olumsuz sonuçları ortaya çıkmaktadır. Özellikle günlük hayatta her alanda kullanılan suyun yapısı gereği kirleticileri içerisinde çözebilme ve taşıyabilme özelliğinden dolayı bütün doğal kaynakların kirlenme süreci de hızlanmaktadır.

Yeryüzündeki kara ve su oranına bakıldığında her ne kadar su kaynaklarının oranı fazla gibi görünse de, içme ve kullanmaya uygun su kaynaklarının yetersizliği ve kullanılabilir suyun dünya coğrafyasındaki dağılımı göz önüne alındığında, bu kaynakların bilinçsiz kullanılması halinde gün gelecek insan ihtiyaçlarını karşılayamayacak duruma geleceği açıkça görülebilmektedir. Bu nedenle kirlenen su kaynaklarının tekrar kullanıma uygun hale getirilmesi günümüz bilim insanları için araştırma konusu olmaktadır. Özellikle son yıllarda yapılan bilimsel çalışma ve araştırmalar su kaynaklarının kirlenmesinin önlenmesi ve mevcut su kirliliği yükünün azaltılması konusuna odaklanmaktadır.

Günümüzde sanayileşme, kentleşme ve teknolojidaki ilerlemelere paralel olarak insanların ihtiyaçları her geçen gün artmakta ve bunun sonucunda doğaya günden güne çeşitliliği ve miktarı sürekli artan evsel ve endüstriyel atıklar bırakılmaktadır. Bu atıklar su kaynaklarının fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek onları kullanılamaz hale getirmekte ve su kirliliğine sebep olmaktadır. En önemli su kirliliği sebeplerinden birisi de hiç şüphesiz ağır metal içeren endüstri atık sularıdır. Çünkü ağır metaller, canlılar üzerinde potansiyel zehir etkisi oluşturmaktadırlar. Eser miktarlarda bile zararlı olabilen bu maddeler arasında

kurşun, çinko, bakır, kobalt, kadmiyum, krom, nikel, arsenik, civa ve gümüş gibi elementler bulunmaktadır.

Suyun evsel, endüstriyel, tarımsal ya da başka kullanımlar sonucunda kirlenerek özelliklerini kısmen ya da tamamen kaybetmesi sonucu atık sular ortaya çıkmaktadır. Atık suların yitirdikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin bir kısmını ya da tamamını tekrar kazanmak ve deşarj edildikleri ortamdaki canlıların hayatları için tehlike oluşturmayacak hale getirmek için birtakım işlemlerin yapılması gerekir. Bu amaçla atık sulara uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemlerin tümüne arıtma adı verilmektedir. Suların kirlilik miktarına göre uygulanan bu işlemler çeşitlilik kazanmakla birlikte kimi zaman kompleks ve maliyeti yüksek proseslere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu kapsamda bilim insanları su arıtımında uygulanması kolay, maksimum arıtım verimi elde edilebilecek, maliyeti düşük ve çevre dostu teknikler geliştirebilmek için çeşitli araştırmalar yapmaktadırlar. Bu tekniklerden biri de özellikle geleneksel metotlar için fazla kararlı olan kirleticilerin gideriminde oldukça verimli bir ileri arıtma yöntemi olan adsorpsiyondur. Bu arıtma tekniğinde, adsorpsiyonun hızı ve miktarı, adsorban yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bu nedenle adsorban olarak kütesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılmaktadır. Bu açıdan bakıldığında aktif karbon, etkin yüzey alanlarının ve adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek oluşları sebebiyle en uygun adsorban olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak ticari aktif karbon fiyatının yüksek olması, benzer özelliklere sahip daha ucuz yeni adsorbanların araştırılmasına vesile olmuştur.

Son yıllarda karbon içerikli zirai yan ürünler ve atıklar kullanılarak aktif karbon üretimi ve su arıtımında alternatif adsorban olarak kullanılabilirlikleri üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda hindistan cevizi kabuğu, zeytin çekirdeği, kiraz çekirdeği, atık çay, badem kabuğu, şeftali çekirdeği kabuğu, kayısı çekirdeği kabuğu, pamuk sapı vb. zirai yan ürünler kullanılarak aktif karbon üretilmiş ve karakteristik özellikleri belirlenerek, adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir.

Bu tez çalışmasının amacı, ülkemizde bol miktarda bulunan tarımsal atıklardan olan fındık kabuğu ve ceviz kabuğunun pirolizi ile üretilcek biyokömürün, sulu çözeltilerden kurşun ve bakır gideriminde adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesidir.

Bu amaçla öncelikle gerek hammaddelerin gerekse üretilen biyokömürlerin kimyasal, termal ve yüzey özellikleri belirlenerek karakterizasyon çalışmaları tamamlanmış, sonrasında ise farklı koşullarda gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneyleri ile belirtilen ağır metallerin sulu çözeltiden etkin bir şekilde giderimi için adsorpsiyon parametrelerinin (derişim, sıcaklık, adsorban miktarı, pH, temas süresi ve karıştırma hızı) etkisi incelenerek, optimum şartlar belirlenmiştir.



2. KURAMSAL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Suyun Kalitesi ve Su Kirliliği

Su kalitesini belirleyen faktörlerin karmaşıklığı ve su kütlelerinin statüsünü niceliksel olarak tanımlamak için kullanılan değişkenlerin çeşitliliği göz önüne alındığında, su kalitesinin basit bir tanımını vermek zordur. Bununla birlikte su kalitesi ile ilgili anlayışımız, gerek su kullanım ihtiyacımızın gerekse su özelliklerini ölçme ve yorumlama becerimizin artması ile son yüzyılda gelişmiştir. Bu kapsamda en genel tanımı ile su kalitesi; organik ve inorganik maddelerin oranı, konsantrasyonları ve çeşitliliği, sucul ortamdaki su canlılarının konumu ve kompozisyonu, sucul ortamdaki iç ve dış faktörlerin etkisiyle oluşan yerel ve mevsimsel değişikliklerin tanımlanması olarak ifade edilir (Chapman, 1996).

Suyun kalitesi ve bu kaliteye bağlı olarak çeşitli kullanımlara yönlendirilecek suyun potansiyeli büyük önem taşımaktadır. Su kaynaklarının etkin yönetimi için, su kalitesinin ve niceliğinin aynı anda yönetilmesi gereklidir. Türkiye’de su kalitesinin yönetiminde oldukça yol alınmış olmasına rağmen, su niceliğinin yönetiminde istenilen noktaya henüz ulaşılamamıştır (Dikmen ve ark., 2011).

Su kirliliği, su kaynaklarının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenmekte olup, suyun kullanım amacına engel teşkil edecek bozulmalar yaratacak şekilde atıkların doğrudan ya da dolaylı olarak boşaltılmasıyla meydana gelir (Anonim, 2004).

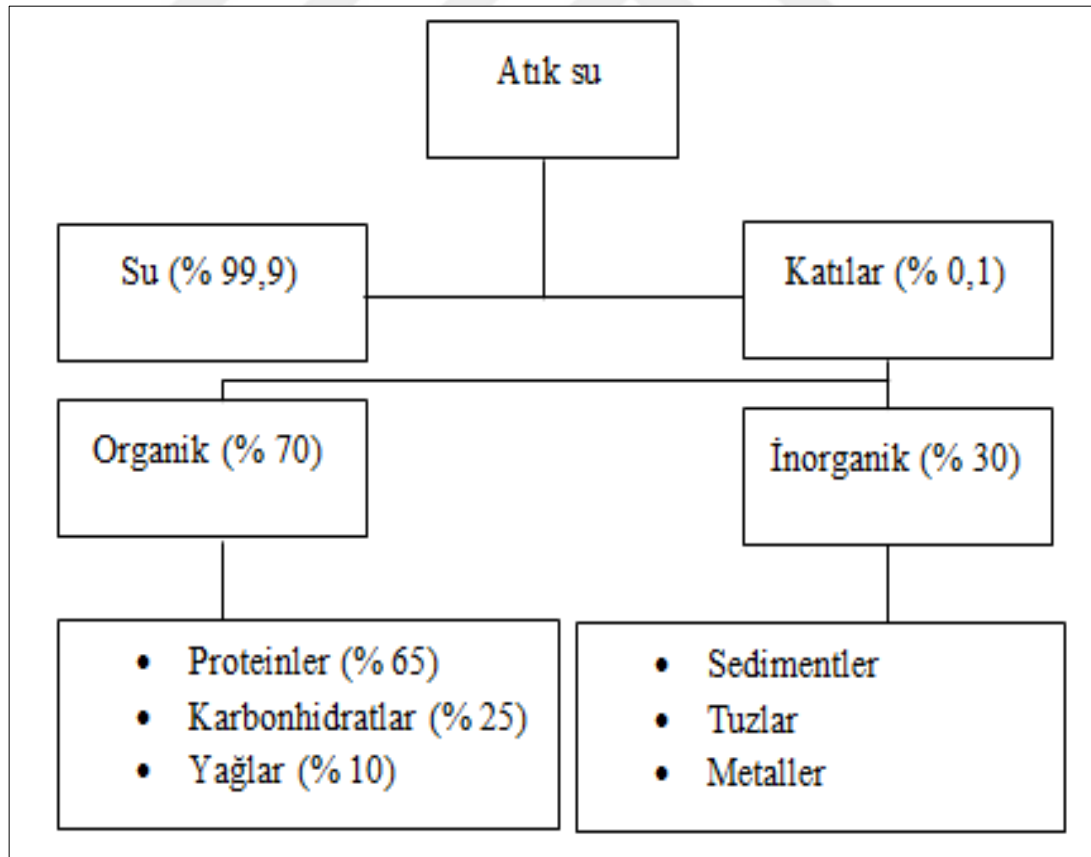
Türkiye’de su kaynaklarının kirlenmesine yol açan unsurlar şu şekilde sıralanabilir;

1. Evsel ve endüstriyel atık suların arıtılmadan veya kısmen arıtılarak yüzey sularına deşarj edilmeleri,
2. Kanalizasyon sistemlerinden ve açıktaki katı atık yığınlarından kaynaklanan sızıntıların yeraltı sularını kirletmesi,
3. Toprakta ve sulama kanallarında bulunan tarım ilacı ve kimyasal gübre kalıntılarının su kaynaklarına karışması,
4. Erozyonu hızlandıran, tabii göllerde ve baraj göllerinde çökelti birikimine yol açan ormansızlaşma ve yetersiz ya da yanlış tarımsal uygulamalardır.

Türkiye’de kişi başına düşen yıllık su miktarı 1 600 m³ olup, ülkemiz su azlığı yaşayan bir ülke konumundadır. Kişi başına düşen su tüketimi dikkate alındığında, kendi ihtiyaçlarını karşılayabilen ülkelerde bu değer 3 000-10 000 m³ iken, su zengini ülkelerde bu değer >10 000 m³’tür (Dikmen ve ark, 2011). Bu değerler göz önünde bulundurulduğunda, ülkemizdeki su kaynaklarının bilinçli olarak kullanılmasının ve atık suların arıtılarak tekrar kullanıma kazandırılmasının kaçınılmaz olduğu görülmektedir.

2.2. Atık Sular ve Bileşenleri

Kanalizasyon suyu olarak da bilinen atık suyun çoğunluğu (% 99,9) sudur. Atık sulardaki kirleticileri; askıda katılar, biyolojik olarak parçalanabilen çözülmüş organik bileşikler, inorganik katılar, metaller, besinler ve patojen mikroorganizmalar oluşturur (Şekil 2.1 ve Çizelge 2.1).



Şekil 2.1. Evsel atık suların tipik kompozisyonu (Templeton ve Butler, 2011)

Çizelge 2.1. Atık su bileşenleri (Koyuncu ve ark., 2012)

Bileşen	Kaynağı	Çevresel Etki
Mikroorganizma	Patojenik bakteriler, virüsler ve kurtçuk yumurtaları	Yüzme suyunda ve kabuklu su canlılarının tüketiminde risk
Biyobozunur organik madde	Akarsu, göl ve fiyortlarda oksijen tüketimi	Sucul hayatta değişiklikler (daha az çeşitlilik vb.)
Diğer organik maddeler	Deterjanlar, pestisitler, yağlar, gres, renklendiriciler, solventler, fenoller, siyanür	Toksik etki, estetik sorunlar, biyo-birikim
Besin elementleri	Azot, fosfor, amonyak	Ötrofikasyon, oksijen tüketimi, toksik etki
Metaller	Cıva, kurşun, kadmiyum, krom, bakır, nikel	Toksik etki, biyo-birikim
Diğer organik maddeler	Asitler ve bazlar	Korozyon, toksik etki
Termal etki	Sıcak sular	Flora ve fauna için değişen yaşam koşulları
Koku ve tat	Hidrojen sülfür	Estetik sorunlar, toksik etki
Radyoaktivite	Radyoaktif maddeler	Toksik etki ve birikim

2.3. Sularda Ağır Metal Kirlenmesi

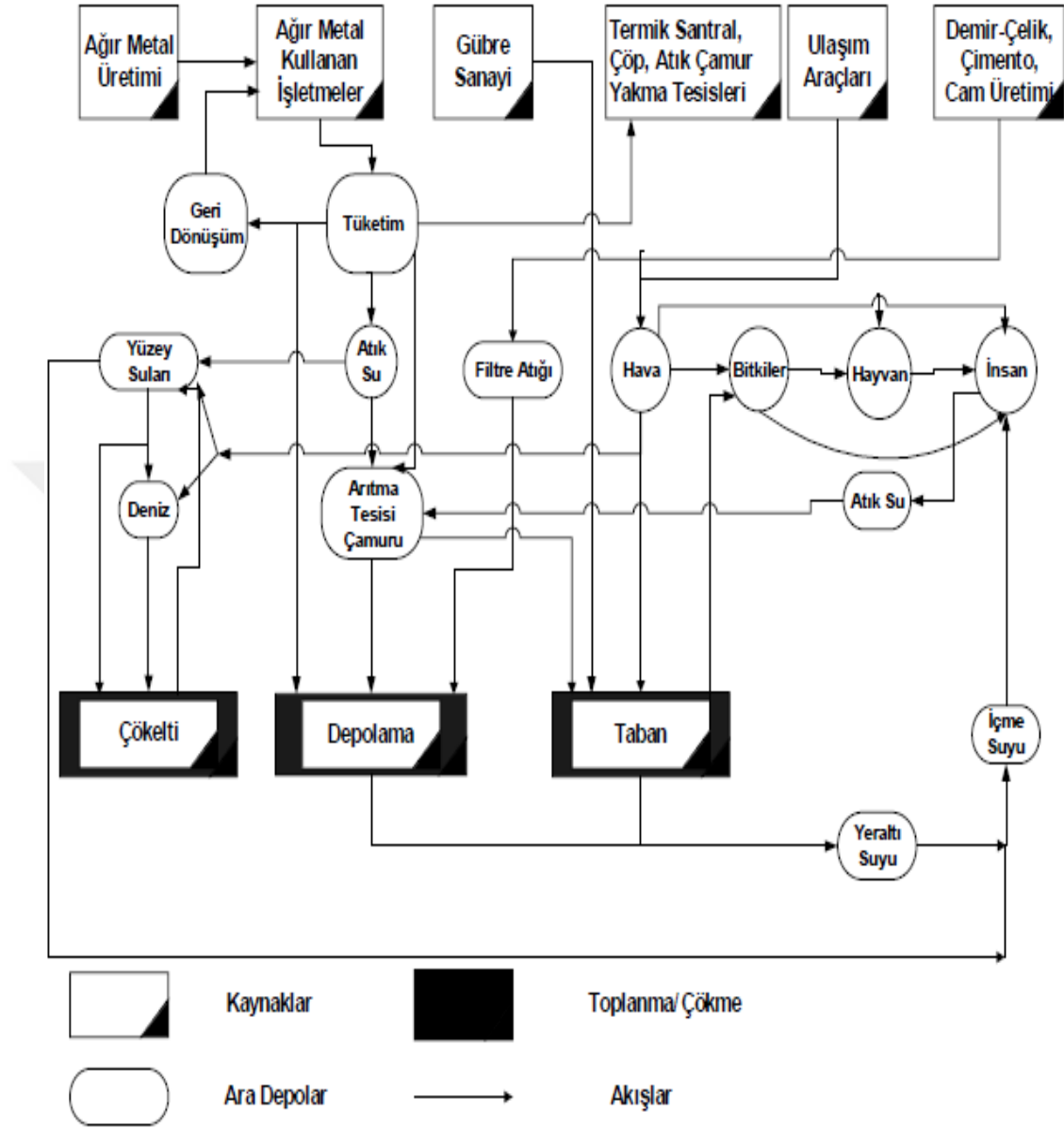
Ağır metaller fiziksel olarak yoğunluğu 5 g/cm^3 'den daha yüksek olan metaller olarak tanımlanırlar. Ağır metallerin bu grubunda kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva, çinko başta olmak üzere altmıştan fazla metal yer almaktadır. Ağır metaller yeryüzünde genel olarak karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak ya da silikatlar içerisinde bulunurlar. Ağır metaller su kaynaklarına iki şekilde karışırlar. Bunlardan biri asit yağmurlarının toprakta bulunan ağır metalleri çözmesi ile diğeri ise çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu açığa çıkan atıklar ile olmaktadır.

Çizelge 2.2. Endüstriyel faaliyetler sonucu atılan ağır metaller (Kahvecioğlu ve ark., 2003)

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir çelik sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji üretimi (Termik santraller)	+	+	+	+	+	+	+	+

Çizelge 2.2' de görüldüğü gibi farklı sanayi kuruluşlarından, yaptıkları faaliyetlere göre çeşitli ağır metaller çevreye yayılmaktadır. Bu ağır metaller çevreye yayılarak doğada bulunan canlılar üzerinde olumsuz etkiye sebep olmaktadır. Özellikle ağır metallerin sulara bulaşmasıyla canlılara ulaşması daha hızlı ve kolay olmaktadır.

Ağır metaller ekosistemdeki doğal döngüden ziyade insan kaynaklı sebeplerden dolayı daha çok yayılmaktadır. Ağır metallerin ekosisteme yayılmaları dikkate alındığında, zehir etkisi gösteren bu kirleticilerin çeşitli sektörlerin çeşitli işlem basamaklarında oluştuğu ve atıkların deşarjı ile ekosisteme dahil olduğu bilinmektedir. Ağır metallerin ekosisteme yayılması Şekil 2.2' de görülmektedir. Atık sularda bulunan ağır metallerin büyük bir kısmı arıtma çamurlarında bulunurken, çözülmüş olanlar ise yüzey suları ve denizlere ulaşarak burada kalıcı olurlar. Yüzey suları ve denizlere bulaşan ağır metaller çeşitli yollarla besin zincirine dahil olup canlıların vücuduna ulaşırlar (Kahvecioğlu ve ark., 2003).



Şekil 2.2. Ağır metallerin doğaya yayılmaları (Kahvecioğlu ve ark., 2003)

2.3.1. Kurşun

Kurşun doğada maden yataklarında çinko ile birlikte bulunan bazen de metalik olarak bulunabilen bir ağır metaldir. Kimyasal özellikleri Çizelge 2.3' de verilmektedir. Kurşunun en önemli minerali galen olmakla birlikte sertizit, anglezit, piromorfite de diğer bulunan filizleridir. Kurşun en çok galenden iki farklı yöntemle elde edilmektedir. Bunlardan birincisi çok eskiden beri kullanılan kavurma, ocak eritmesi; diğeri ise sinter, yüksek fırın eritmesidir.

Çizelge 2.3. Kurşunun kimyasal özellikleri

Kurşun			
Atom numarası	82	Atom kütlesi	207,21 g/mol
Elektron dağılımı	(Xe).6s ² 5d ¹⁰ 6p ²	İzotopları	204,206, 207, 208
Erime noktası	327,4 °C	Kaynama noktası	1750 °C
Atom yarıçapı	175 pm	Sertlik	1,5 Mohs
Yoğunluk	11,34 g/cm ³		
Yükseltgenme sayısı	+2, +4	Pb→Pb ⁺² +2e ⁻	0,125 V
		Pb ⁺² →Pb ⁺⁴ +2e ⁻	-1,455 V

Kurşun yumuşak mavimsi beyaz bir metaldir (Resim 2.1). Kuru havadan etkilenmez fakat nemli havada üzeri bazik kurşun karbonatla örtülür. Kurşun buharları ve bütün kurşun bileşikleri zehirlidir. Kurşun zehirlenmesi yavaş yavaş ilerler ve vücuda alındığında dışarı atılamayıp birikmektedir. Kurşun ve kurşun bileşikleri ile çalışanlarda zehirlenmeler sıklıkla görülmektedir (Tezcan, 2007).

**Resim 2.1.** Kurşunun doğal görünümü

Kurşun zehirlenmelerinin belirtileri soluk beniz, diş etlerinin dış kenarlarında kurşun toplanması ve kas ağrılarıdır. Kurşun zehirlenmeleri kurşun atıkları ile çalışan işçilerde, kurşunlu boyalarla boyama yapan boyacılarda sıklıkla görülür. Yağlı boyalardaki kurşun, deri arasından kaslara ve sinirlere yavaş yavaş girmektedir.

Kurşun birçok alanda kullanılmakta olup, başlıca kullanım alanları şunlardır;

1. Boru ve çatı örtme işlemlerinde
2. Kimya sanayinde sülfürik asit üretiminde
3. Odaların tabanlarının örtülmesinde
4. Akü imalatında
5. Ağırılığında dolayı mermi yapımında
6. Telefon, telgraf ve elektrik kablolarının kaplanmasında
7. Demir döküm borularının ek yerlerinde
8. Radyasyona karşı koruyucu olarak (Tezcan, 2007).

2.3.2. Bakır

Daha çok sülfürlü ve oksitli bileşikleri şeklinde görülen bakır, doğada metalik halde de bulunur. En önemli bakır mineralleri sülfürlü olan minerallerdir (Tezcan, 2007). Üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kimyasal özellikleri Çizelge 2.4' de verilen bakırın atom yarıçapının küçük olması ve çekirdeğinin aşırı yüklü olmasından dolayı kimyasal etkinliği düşüktür. Bakır hava ile maruz kalması durumunda içinde bulunduğu bölgenin hava şartlarına göre yüzeyinde oksitlenme ve paslanmaya uğrayabilmektedir.

Bakırın doğada, içerisinde farklı konsantrasyonlarda bakır içeren yüzlerce minerali bulunmaktadır. İçerisinde %6'dan fazla bakır bulunan mineral zengin mineral sayılmaktadır. Kuprit, kalkosit, kovellit, kalkopirit, bornit, tetrahedrit, tenorit, malahit, azurit ve tennantit gibi başlıca üretim yapılan minerallerinin kimyasal formül ve oranları Çizelge 2.5' de gösterilmiştir (Ünal ve ark., 2016).

Çizelge 2.4. Bakırın kimyasal özellikleri

Bakır			
Atom numarası	29	Atom kütlesi	63,546 g/mol
Elektron dağılımı	Ar.3d ¹⁰ 4s ¹	İzotopları	63, 65
Erime noktası	1356 K	Kaynama noktası	2840 K
İyonlaşma potansiyeli	7,72 V	Yoğunluk	8,96 g/cm ³
Yükseltgenme potansiyeli	-0,333 V	Değerlik	+1, +2
Atom çapı	128 pm		

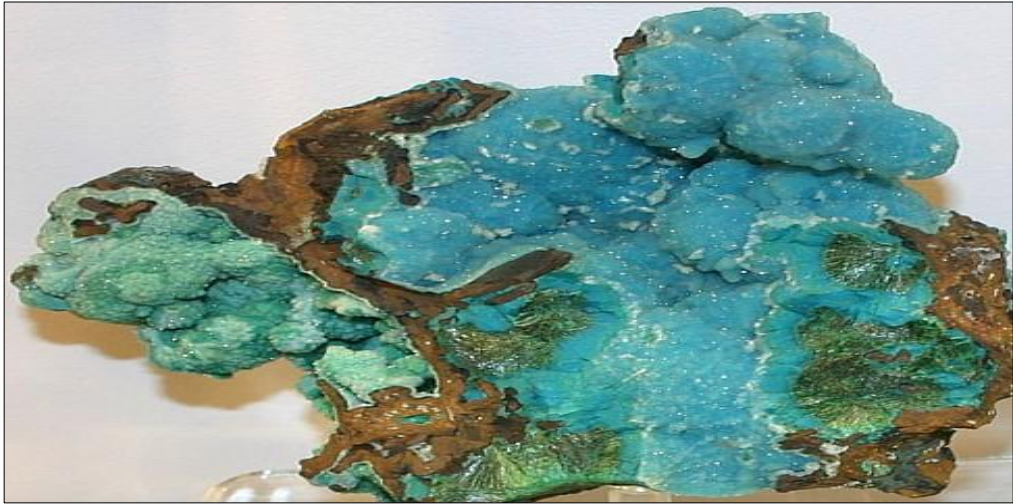
Çizelge 2.5. Başlıca bakır mineralleri ve bakır yüzdeleri

Mineral	Kimyasal formül	Bakır içeriği (%)
Kuprit	Cu ₂ O	88,82
Tenorit	CuO	79,89
Kalkosit	Cu ₂ S	79,85
Kovellit	CuS	64,46
Bornit	Cu ₅ FeS ₄	63,31
Malahit	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂	57,48
Azurit	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	55,31
Tennantit	(Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃	47,51
Tetrahedrit	(Cu,Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	34,8
Kalkopirit	CuFeS ₂	34,63

Yüksek bakır oranına sahip olan mineraller fırınlarda doğrudan işlenirken, düşük oranlara sahip olan mineraller de ön zenginleştirme işlemlerine tabi tutulurlar.

Doğal görünümü Resim 2.2' de verilen bakır, günümüzde endüstrinin hemen hemen birçok dalında kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan alanlar şunlardır (Tezcan, 2007; Ünal ve ark., 2016):

1. İyi bir iletken olduğundan elektrik kablo ve tellerinin ve elektrik cihazlarının yapımında kullanılır.
2. Isı iletkenliği yüksek olduğundan kazan, imbik ve mutfak takımlarının yapımında kullanılır.
3. Bazı bileşikleri mantar öldürücü ve kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılır.
4. Bakır arsenat böcek öldürücü olarak ve ahşapların korunmasında kullanılır.
5. Çatı ve yağmur suyu sistemlerinde kullanılır.
6. Bazı bileşikleri fotoğrafçılıkta ve petrol endüstrisinde koku giderici olarak kullanılır.



Resim 2.2. Bakırın doğal görünümü

İnsan vücudunda yaklaşık olarak 100-150 g kadar bakır bulunmaktadır. Vücudun günlük ihtiyacı 1,5-3 mg arasında değişmektedir. İnsan vücudunda bakır oldukça

hızlı emilebilmektedir. Yüksek oranda alınan bakır vücutta birikebilir ve fazla alınması durumunda ruhsal sorunlar, hafıza noksanlığı, iştahsızlık, şizofreni, eklem ve adale ağrıları gibi olumsuz sonuçlara yol açmaktadır (Tezcan, 2007).

2.4. Atık Su Arıtma Yöntemleri

2.4.1. Fiziksel arıtma yöntemleri

Fiziksel arıtma atık su içerisinde bulunan yüzer maddeler ile kendiliğinden çökebilen katı maddelerin giderilmesi amacıyla yapılır. Kirlilik unsurunun fiziksel özelliklerine (maddenin boyutları, viskozitesi ve özgül ağırlığı gibi) bağlı olarak uygulanan arıtma yöntemleridir. Atık su içerisindeki kirletici maddelerin fiziksel işlemlerle atık sudan alınması amacı ile kullanılan ekipmanlar şunlardır;

1. Izgaralar
2. Elekler
3. Kum tutucular
4. Yüzdürme sistemleri
5. Çöktürme havuzları
6. Dengeleme havuzları (Anonim, 2017a).

Fiziksel arıtmada, atık su içerisinde bulunan ve daha sonraki arıtma kademelerindeki işlemleri yavaşlatacak, engelleyecek ve ekipmanları bozacak özellikte, gözle görülür nitelikte kirleticiler giderilir.

2.4.2. Kimyasal arıtma yöntemleri

Kimyasal arıtma, suda çözülmüş halde bulunan kirleticilerin uygun pH değerinde kimyasal maddelerin eklenmesi şartıyla kimyasal reaksiyonlar ile çözünürlüğü düşük bileşiklere dönüştürülmesi ya da koloidal ve askıdaki maddelerin yumaklar oluşturarak çökeltilmesi suretiyle giderilmesidir. Kimyasal arıtma içme suyu arıtımında ve endüstriyel atık su arıtımında kullanılır. Yaygın olarak kullanılan kimyasal arıtma yöntemleri şunlardır;

1. Koagülasyon
2. Flokülasyon

3. Nötralizasyon
4. Ozonlama-dezenfeksiyon
5. Kimyasal oksidasyon (Anonim, 2017b).

2.4.3. Biyolojik arıtma yöntemleri

Biyolojik arıtma işlemi esas olarak, atık sular içinde çözünmüş olarak bulunan organik bileşiklerin ve askıdaki katı maddelerin bakteriler tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılmak suretiyle parçalanarak çökebilir maddelere dönüştürülmesi olayıdır. Atık sular biyolojik arıtmaya tabi tutulduktan sonra arıtma fonksiyonunu gerçekleştiren mikroorganizmaların (biyokütlenin) artırılmış sudan çeşitli yöntemlerle (son çökeltim, membran filtrasyonu vb.) ayrılması gerekir. Sistemin performansı, atık suyun biyolojik olarak ayrışabilme özelliğine, seçilen prosese, aktif çamur havuzlarındaki biyolojik ve kimyasal reaksiyonlar ile biyokütlenin artırılmış sudan ayırma verimine bağlıdır. Atık suların biyolojik olarak arıtılabilmesi için aktif çamur sistemleri kullanılabilir (Koyuncu ve ark., 2012). Biyolojik arıtma aerobik ve anaerobik olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilir.

2.4.4. İleri arıtma teknikleri

Klasik arıtma sistemleri çıkışında artırılmış atık suda kalabilecek olan askıda katı maddeler, sentetik organik maddeler ve azot, fosfor ya da ağır metaller gibi inorganik maddelerin giderimi, ilave arıtma sistemlerini gerektirmekte olup bu amaçla kullanılan sistemlere ileri arıtma sistemleri denilmektedir. Söz konusu kirleticilerin çoğunun çevre üzerine olan olumsuz etkileri bilinmektedir. Son yıllarda özellikle ağır metaller gibi zehirli (toksik) bileşiklerin çevreye olan etkilerinin en aza indirilmesi için ileri arıtma tekniklerinin kullanıldığı araştırmalar yapılmaktadır (Anonim, 2017c).

İleri arıtma uygulamaları;

1. Ultraviyole ışını ile dezenfeksiyon
2. İleri oksidasyon prosesleri
3. Adsorpsiyon
4. İyon değiştirme

5. Ters osmoz
6. Ultra filtrasyon
7. Membran prosesler

olarak sınıflandırılabilir.

2.5. Adsorpsiyon

2.5.1. Adsorpsiyon ve çeşitleri

Adsorpsiyon, gaz, buhar ya da sıvı fazında veya herhangi bir çözültide çözülmüş halde bulunan atom, molekül ya da iyonların, katı bir yüzey veya ara yüzey üzerinde tutunması olayına denir. Genel olarak bir katı ya da sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olarak da tanımlanır. Adsorbe eden katı maddeye adsorban, adsorbe edilen maddeye ise adsorplanan denir. Adsorpsiyon genel olarak üç aşamada meydana gelir.

1. Adsorbanın dış yüzeyine adsorbe olan molekül ya da iyonların taşınması,
2. Dış yüzey hariç, iyon ya da moleküllerin adsorban gözeneklerine difüzyonu,
3. İç yüzeyde iyon ya da moleküllerin adsorpsiyonu.

Adsorpsiyon işlemi, adsorplanan atom, iyon veya moleküller ile adsorban yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç şekilde tanımlanmaktadır.

2.5.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Tersinir veya fiziksel adsorpsiyon emilebilir bir gaz (adsorptik) katı adsorban yüzeyi ile temasa getirildiğinde ortaya çıkan genel bir olaydır (Lowell ve ark., 2004). Fizisorpsiyon veya Van Der Waals adsorpsiyonu olarak da adlandırılan fiziksel adsorpsiyon çoğu kez tersinir olarak yürür. Adsorplanan tanecikler adsorban üzerinde belirli bir yere bağlanmaz ve yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Dolayısıyla moleküllerin yüzeyden ayrılması kolaydır. Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak gerçekleşirken, genellikle hızlı ve egzotermik bir süreç izler.

2.5.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon ya da aktiflenmiş adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerin adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları ile kimyasal bir reaksiyonla bağlanması sonucu oluşur. Adsorbe olan moleküller yüzeyde valans kuvvetleri tarafından tutulur ve bu kuvvetler fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerine göre daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklıkla artmakta olup adsorplanma sonunda yayılan ısılar fiziksel adsorplanma ısılarına göre daha büyüktür. Adsorpsiyon sistemlerinde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon çoğu durumda beraber gerçekleşebilmektedir. Genellikle düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Sonuç olarak gaz ile katı arasında bir reaksiyon eğilimi söz konusu olduğunda kimyasal adsorpsiyon kendini göstermektedir (Orbak, 2009).

2.5.1.3. İyonik adsorpsiyon

Bu adsorpsiyon türünde elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur.

Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ard arda görülür.

2.5.2. Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar şöyledir (Yıldız, 2010):

1. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorpsiyon entalpisi 40 kJmol^{-1} ' den az olmasına rağmen kimyasal adsorpsiyonda, adsorpsiyon entalpisi 80 kJmol^{-1} den daha fazladır.
2. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda olurken fiziksel adsorpsiyonda sadece adsorplanan maddenin kaynama noktasının altındaki sıcaklıklarda fark edilebilen bir adsorpsiyon olur.
3. Fiziksel adsorpsiyonda, yüzeyde gerçekleşen adsorpsiyon miktarı, adsorbandan çok adsorplanan maddeye bağlı olarak değişirken, kimyasal

adsorpsiyonda adsorpsiyon miktarı, hem adsorplanan madde hem de adsorbana bağlı olarak değişir.

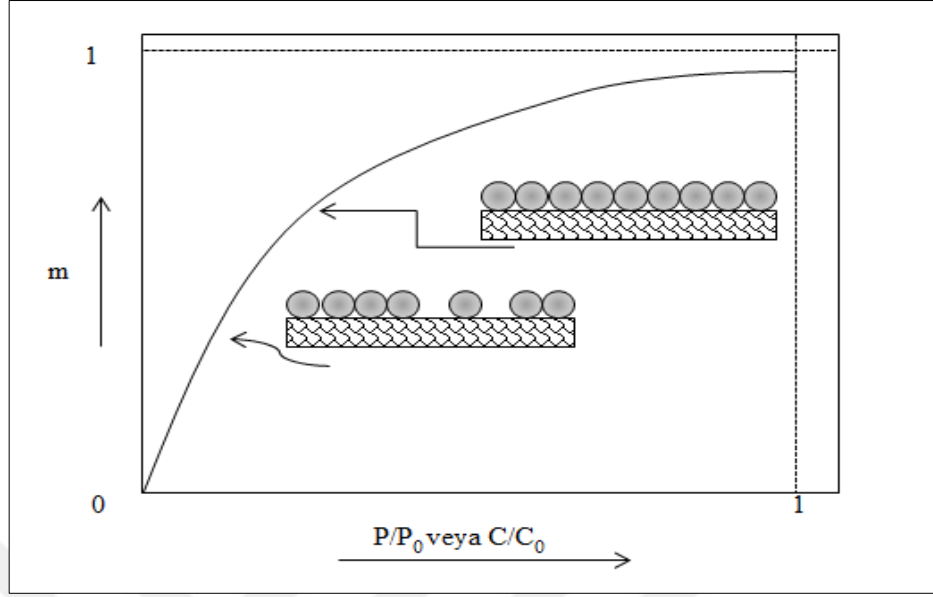
4. Fiziksel adsorpsiyon işleminde adsorpsiyona ait aktivasyon enerjisi olmaz. Kimyasal adsorpsiyonda ise bazı adsorpsiyon işlemleri aktivasyon enerjisi ile gerçekleştirilir.
5. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarı, adsorplanan maddenin basıncındaki artış ile doğru orantılı olarak değişirken, kimyasal adsorpsiyonda bu artış ters orantılı olarak değişir.
6. Fiziksel adsorpsiyon hızlı gerçekleşirken, kimyasal adsorpsiyon daha yavaş gerçekleşir.
7. Fiziksel adsorpsiyonda tabakalı adsorpsiyon oluşurken, kimyasal adsorpsiyonda genellikle adsorpsiyon tek tabakalı olarak gerçekleşir.

2.5.3. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta birim adsorban miktarı tarafından adsorplanan madde miktarının, denge çözelti derişimi (ya da basıncı) ile ilişkisi olarak tanımlanır. Adsorplanan madde sıvı fazında ya da gaz fazında bulunabilir. Dolayısıyla adsorplanan maddenin sıvı fazında ya da gaz fazında olmasına bağlı olarak adsorplanan madde miktarı ile maddenin konsantrasyonu ya da basıncı arasındaki değişim incelenir. Aşağıdaki adsorpsiyon izoterm örnekleri çeşitli adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilmiş olup birçok izoterm ile uyumluluk göstermektedir (Yıldız, 2010).

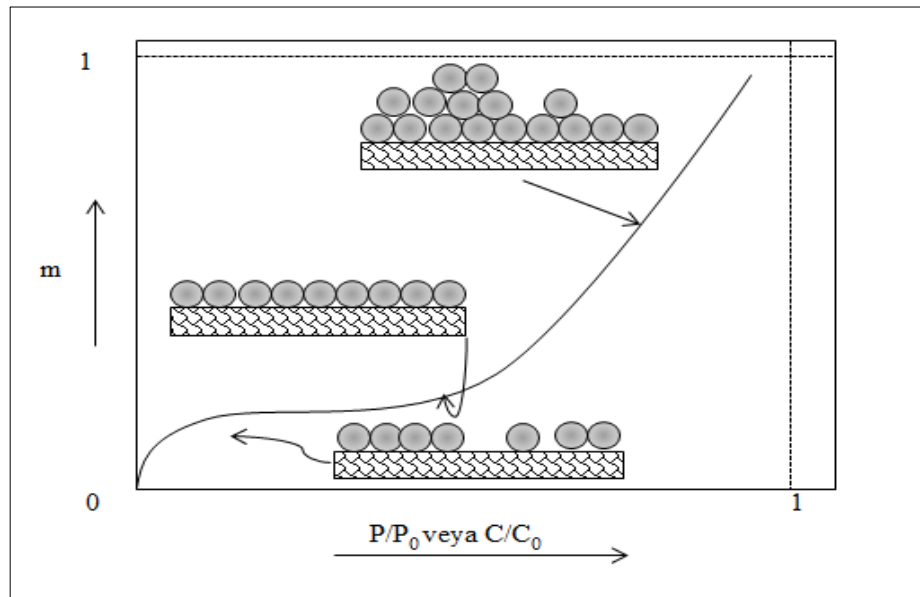
İzoterm örneklerinde P denge basıncını, P_0 doygun buhar basıncını, C denge konsantrasyonunu, C_0 doygun çözelti konsantrasyonunu, m ise adsorplanan madde miktarını göstermektedir.

Şekil 2.3' de görülen izoterm tek tabakalı bir adsorpsiyona (Tip 1) örnek olarak verilebilir. Aktif olan her merkez bir tanecik tarafından işgal edilir. Bu tipteki adsorpsiyona amonyak gazının aktif kömür üzerindeki adsorpsiyonu örnek olarak verilebilir.



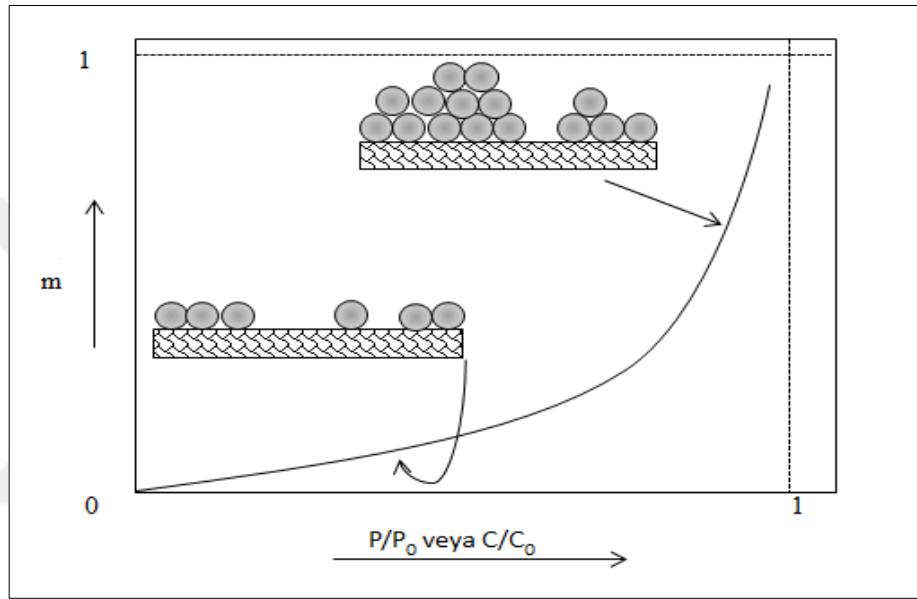
Şekil 2.3. Tip 1 izotermin şematik görünümü

Şekil 2.4' de ise ilk olarak tek tabakalı bir adsorpsiyon görülmesine rağmen izotermin daha sonraki bölümünde çok tabakalı adsorpsiyon (Tip 2) oluşarak, adsorpsiyon işlemi tamamlanır. Bu tip adsorpsiyona silikajel üzerine azot gazının adsorpsiyonu örnek olarak verilebilir.



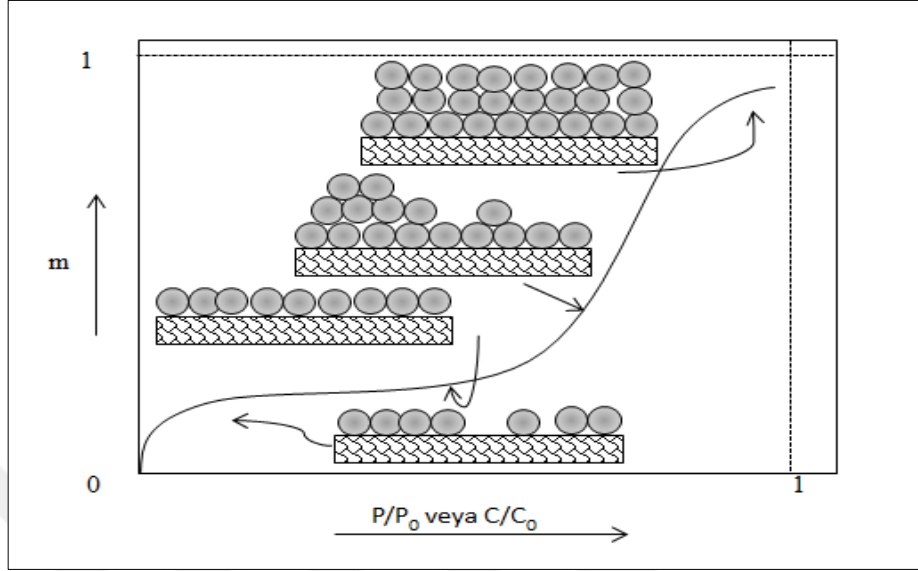
Şekil 2.4. Tip 2 izotermin şematik görünümü

Şekil 2.5’ de görülen izoterm tipine ise genel olarak adsorplama gücü düşük olan katılarda rastlanmaktadır. Bu tip izotermelerde (Tip 3) adsorpsiyon ısısı buharlaşma ısısından küçük olduğundan, eğri boyunca tek tabaka düzeninin oluşması çok zor olur. Bu izoterme silikajel üzerine brom gazının adsorpsiyonu örnek olarak verilebilir.



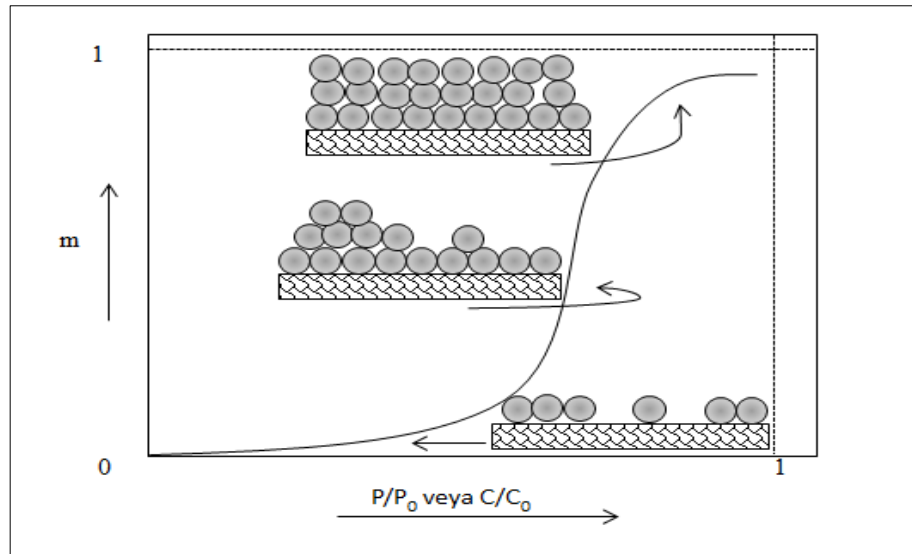
Şekil 2.5. Tip 3 izoterm şematik görünümü

Şekil 2.6’ da görülen izoterm tipinde (Tip 4) gerçekleşen adsorpsiyon işleminde, adsorpsiyon ısısı buharlaşma ısısından daha büyüktür. Aynı zamanda yoğunlaşma da daha fazla olmaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi izoterm ilk bölgesinde tek tabaka adsorpsiyon meydana gelirken, daha sonraki bölgesinde ise çok tabakalı adsorpsiyon meydana gelmektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin bu tip izotermdeki gibi farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. Bu durum dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş olan ağızlarından boşalmasıyla açıklanmaktadır (Sarıkaya, 2008). Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermeleri bu tip izoterme benzemektedir. Benzenin demiroksit üzerine adsorpsiyonu da tip 4 izoterm şekline örnek olarak gösterilebilmektedir.



Şekil 2.6. Tip 4 izotermin şematik görünümü

Şekil 2.7' deki adsorpsiyon izotermi (Tip 5), adsorpsiyon ısısının buharlaşma ısısından daha küçük olduğu ve yoğunlaşmanın fazla görüldüğü adsorpsiyonlarda görülür. Bu izoterm eğrisine suyun aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.7. Tip 5 izotermin şematik görünümü

2.5.4. Adsorpsiyon denklemleri

Deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon verilerini ve adsorpsiyon izotermelerini değerlendirebilmek için türetilmiş olan denklemlere adsorpsiyon denklemleri denir. Bu denklemler adsorplanan madde ile adsorplayıcı madde arasındaki etkileşimlerin anlaşılması için kritik öneme sahiptir (Sarıkaya, 2008).

Yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon denklemlerini şöyle sıralayabiliriz;

1. Langmuir adsorpsiyon denklemi
2. Freundlich adsorpsiyon denklemi
3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon denklemi
4. Polonyi adsorpsiyon denklemi
5. Kiselev adsorpsiyon denklemi

Bunlara ilave olarak özel durumlar için geliştirilmiş Temkin, Dubinin-Radushkevich, Redlich–Peterson, Harkins-Jura, Koble-Corrigan ve Fritz-Schlünder adsorpsiyon denklemleri de kullanılmaktadır.

2.5.4.1. Langmuir adsorpsiyon denklemi

Bu denklem 1932 yılında Nobel kimya ödülünü alan Irving Langmuir tarafından oluşturulmuştur. Bu denklemde adsorpsiyon işleminin, yüzeyin tamamında aynı davranışlar gösterdiği temel alınmıştır (Yıldız, 2010). Yani Langmuir izotermi eşit enerji seviyelerine sahip belirli sayıda girilebilir bölge olduğu kabulüne dayanan tek tabakalı bir izoterm modelidir ve adsorpsiyon işleminin katı yüzeyin bir bileşik ile doluncaya kadar devam ettiğini kabul eder.

Dissosiyasyon olmaksızın gerçekleşen bir adsorpsiyonun hızı, gaz veya sıvı fazdaki moleküllerin konsantrasyonları (A) ve kaplanmayan yüzeyin kesri ($1 - \theta$) ile orantılıdır. Buna göre k_a , T sıcaklığındaki adsorpsiyon hız sabiti olmak üzere adsorpsiyon hızı v_a aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$v_a = k_a[A](1 - \theta) \quad (2.1)$$

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

$$v_d = k_d \theta \quad (2.2)$$

Denge halinde adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olduğundan;

$$v_a = v_d \quad (2.3)$$

$$k_a [A] (1 - \theta) = k_d \theta \quad (2.4)$$

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = \frac{k_a}{k_d} [A] \quad (2.5)$$

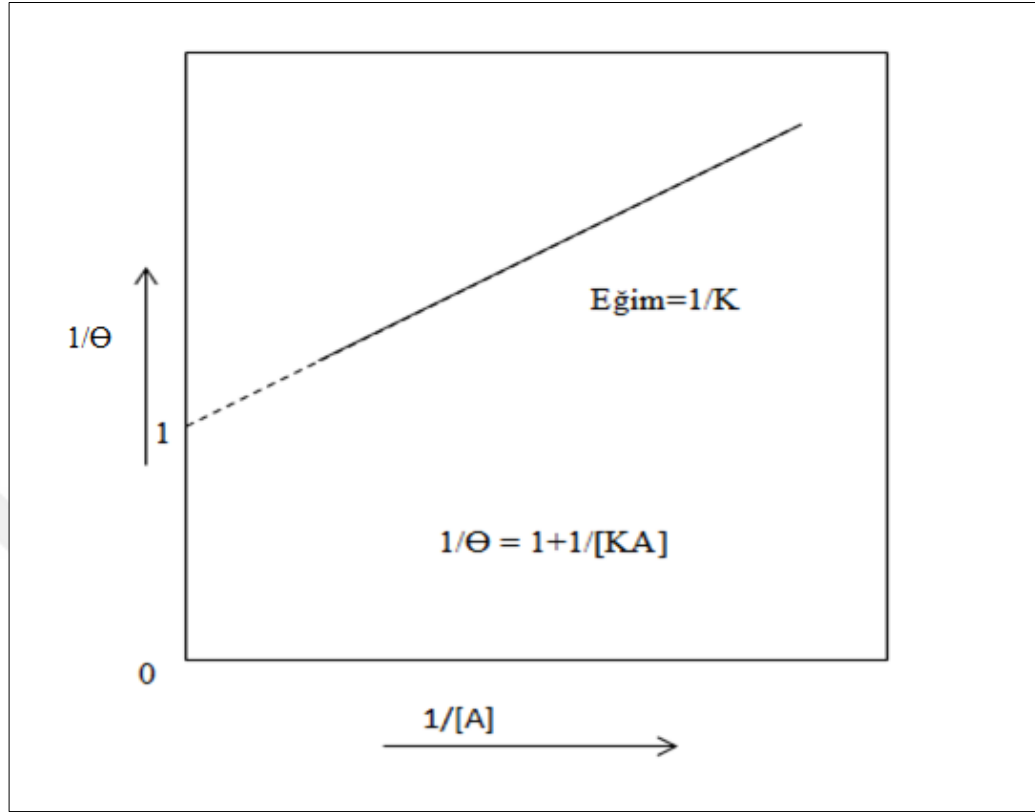
eşitlikleri elde edilir. Burada $\frac{k_a}{k_d}$ yerine denge sabiti K yazılıp, eşitlik tekrar düzenlenirse;

$$\theta = \frac{K[A]}{1 + K[A]} \quad (2.6)$$

bağıntısı elde edilir. Bu eşitliğin tersi alındığında,

$$\frac{1}{\theta} = 1 + \frac{1}{K[A]} \quad (2.7)$$

elde edilir. Bu eşitlikten yararlanılarak çizilen grafiğin (Şekil 2.8) eğiminden K denge sabiti değeri hesaplanır.



Şekil 2.8. Langmuir denge sabitinin belirlenmesi

2.5.4.2. Freundlich adsorpsiyon denklemi

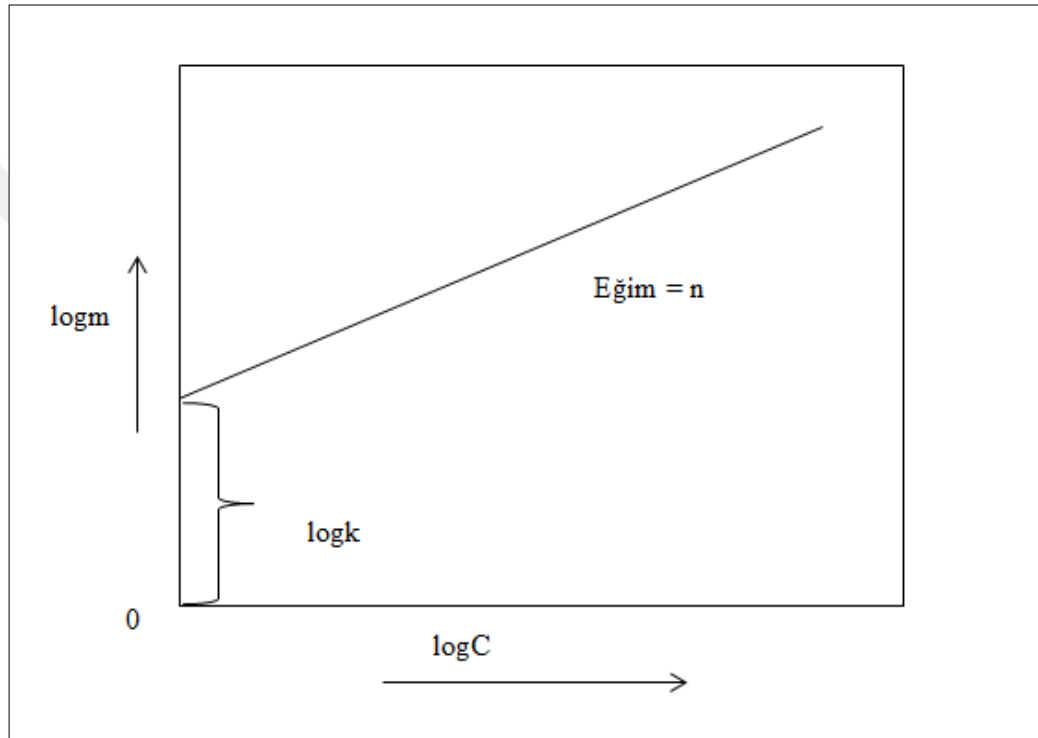
Bu denklem Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından türetilmiştir (Sarıkaya, 2008). Freundlich izoterminde, farklı sorpsiyon enerji seviyelerine sahip heterojen adsorpsiyonu tanımlayan ampirik bir izoterm modelidir. Freundlich izotermine göre tek tabaka sorpsiyonu oluşması gibi bir sınırlama yoktur ve adsorpsiyon geri dönüşümlüdür. Freundlich izotermine göre sulu fazdaki konsantrasyon artışı ile birlikte adsorban yüzeyine bağlanma güçleri artar. Deneysel olarak bulunan ve adsorplanan madde miktarını, çözeltildeki madde konsantrasyonuna bağlayan eşitlik aşağıdaki gibidir (Yıldız, 2010).

$$m = kC^n \quad (2.8)$$

Bu denklemde m , 1 gram katı adsorban tarafından adsorplanan madde miktarını, C çözeltilinin konsantrasyonunu göstermekte olup, k ve n birer sabittir. Bu eşitlikte her iki tarafın logaritması alınır;

$$\log m = n \log C + \log k \quad (2.9)$$

eşitliği elde edilir. $\log m$ ile $\log C$ arasında grafik çizilirse, bu grafiğin (Şekil 2.9) kesim noktasından $\log k$ ve eğiminden de n hesaplanarak, k ve n sabitlerinin değerleri bulunur.



Şekil 2.9. Freundlich denklem sabitlerinin belirlenmesi

2.5.4.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon denklemi

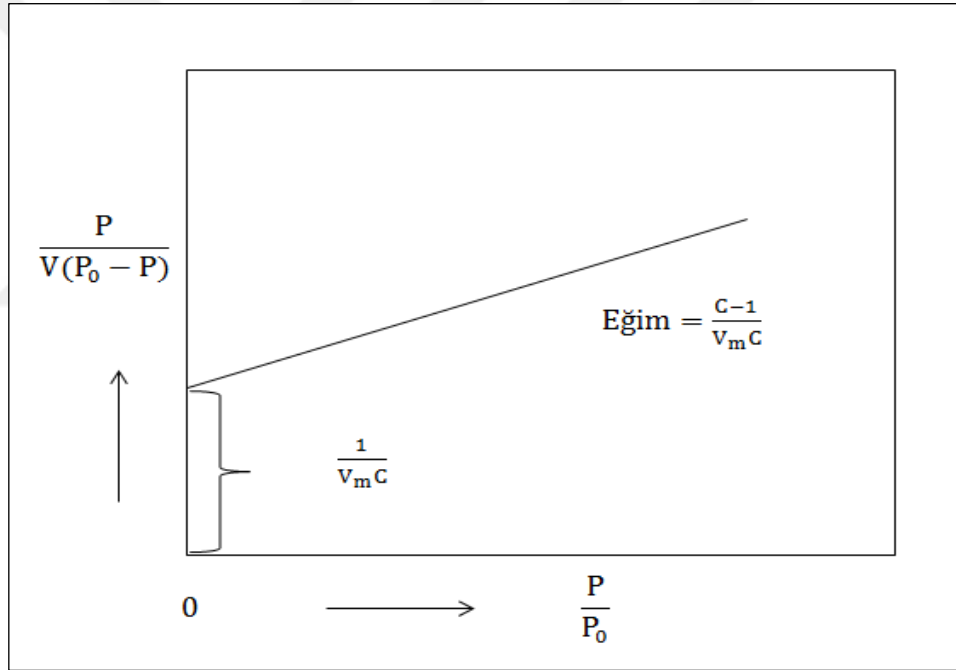
Bu denklem Brunauer, Emmett ve Teller tarafından, tek tabaka izoterminin geliştirilerek çok tabakalı adsorpsiyona uygulanması ile türetilmiştir. C karakteristik bir sabit, P_0 deney şartlarında gazın denge buhar basıncı, V 0°C ve 1 atm basınçta adsorbe edilmiş gazın hacmi, V_m teorik olarak 1 gram adsorbantın 0°C ve 1 atm basınçta yüzeyini tek tabaka halinde örtmeye yetecek miktarda gazın hacmi olmak üzere BET denklemi aşağıdaki gibidir (Yıldız, 2010).

$$V = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) \left[1 + (C - 1) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]} \quad (2.10)$$

Bu denklem doğrusallaştırıldığında, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0} \quad (2.11)$$

Bu eşitlik yardımıyla çizilen grafiğin (Şekil 2.10) eğimi ve kesim noktasından V_m ve C değerleri hesaplanır (Sarıkaya, 2008).



Şekil 2.10. BET denklem sabitinin belirlenmesi

2.5.4.4. Polonyi adsorpsiyon denklemi

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

maksimum iş Polonyi tarafından adsorpsiyon potansiyeli olarak tanımlanmış ve aşağıdaki eşitlik ile gösterilmiştir.

$$\varepsilon = w^{\text{tr}} = \Delta G = RT \ln \left(\frac{p^0}{p} \right) \quad (2.12)$$

Buhar yerine gazların adsorpsiyonu söz konusu olduğunda bu eşitlikte p^0 yerine $p_K \tau^2$ yazılarak eşitlik yeniden düzenlenir. Burada p_K kritik basınç, τ ise indirgenmiş sıcaklıktır. Basınçlar yerine derişimler alınarak, aynı eşitlik çözümlenerek adsorpsiyon için de kullanılabilir. Polonyi potansiyeli, adsorplanan ve adsorplayıcı değişmediği sürece sıcaklıkla değişmemektedir (Sarıkaya, 2008).

2.5.4.5. Kiselev adsorpsiyon denklemi

Kiselev denklemi, sabit basınç ve sabit sıcaklıkta buhar basıncı p^0 olan yığın sıvıdan buhar basıncı p olan kılcal sıvıya dn mol madde aktarımı için iki farklı şekilde yazılan ve serbest entalpi değişimi birbirine eşitlendikten sonra elde edilen diferansiyel denklemin belirli integrali alınarak elde edilir. Eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$dg = dnRT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) = \sigma dA_k \quad (2.13)$$

Buradan eşitlik tekrar düzenlenirse;

$$A_k = \frac{RT}{\sigma} \int_{n_k}^n \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) dn \quad (2.14)$$

elde edilir. Burada A_k kılcal yoğunlaşma başladığında özgül kor yüzeyini, σ sıvının deney sıcaklığındaki yüzey gerilimini, n_k korların oluşması için adsorplanması gereken maddenin molar miktarını, n ise mezo gözenekler tümüyle dolana kadar katıda tutunan maddenin toplam molar miktarını göstermektedir. Bu denklemin çözümünde grafiksel yoldan yararlanarak $\ln(p^0/p)$ -n grafiği çizilir, n_k ve n sınırları arasında kalan eğrinin altındaki alan hesaplanır ve integralin sonucu bulunur (Sarıkaya, 2008).

2.5.5. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyonun oluşmasına adsorban ve adsorplanan maddenin özellikleri etki eder. Bu etkileri şöyle sıralayabiliriz (Kayacan, 2007).

1. Adsorbanın yüzey alanı adsorpsiyona etki eden faktörlerdendir. Çok fazla sayıda gözenek içeren katı maddelerin adsorpsiyon gücü de yüksektir.
2. Adsorbanın gözenek boyutunun değişmesi adsorplanan maddenin tutunmasını değiştireceği için bu etkende önemli faktörlerden biridir.
3. Bir maddenin adsorplanma miktarıyla, bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Yani çözünürlük arttıkça, adsorpsiyon azalır.
4. Ortamın pH değeri adsorpsiyonu etkiler. Ortamda bulunan hidrojen ve hidroksil iyonlarının adsorban tarafından tutulmaları, diğer iyonların tutulmalarını etkiler.
5. Adsorpsiyon işleminde sıcaklığın değişmesi adsorpsiyonu etkiler. Eğer reaksiyon ekzotermik ise sıcaklığın düşmesi ile adsorpsiyon hızı artar. Reaksiyon endotermik ise sıcaklığın artması ile adsorpsiyon hızı artar.
6. Adsorbe olabilme rekabetinden dolayı çok bileşenli çözeltiler içinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki duruma göre daha az adsorbe olur.

2.5.6. Adsorpsiyonun termodinamiği

Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon olayı, termodinamik verilerden biri olan serbest entalpi ve entropi değişimi büyüklüğüyle ayırt edilebilir. Bir katı üzerindeki gazın adsorpsiyon dengesi;

Katı + Gaz \leftrightarrow Katı-Adsorplanmış faz

şeklinde yazılabilir. Sabit basınç ve sıcaklıkta adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın kimyasal potansiyeli μ_a , gazın $\mu = \mu^0 + RT \ln(p/p^0)$ kimyasal potansiyeline eşittir ve sırasıyla aşağıdaki eşitlikler yazılır.

$$\mu_a = \mu^0 + RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (2.15)$$

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{(\mu_a - \mu^0)}{RT} = \frac{\Delta G^0}{RT} \quad (2.16)$$

$$\Delta G^0 = RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -RT \ln K \quad (2.17)$$

Burada adsorpsiyon denge sabiti ile adsorpsiyon denge basıncı arasında $K=1/(p/p^0)$ ilişkisi vardır. Buradaki ΔG^0 Gibbs serbest enerjisi olup adsorpsiyon serbest entalpisini gösterir. Son iki eşitlik kullanılarak Gibbs-Helmholtz denklemi ile aşağıdaki van't Hoff eşitliği bulunur.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_n = -\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_n = \frac{\Delta H^0}{RT^2} = \frac{q_{iz}}{RT^2} \quad (2.18)$$

Burada ΔH^0 adsorpsiyon sırasındaki ısı alışverişine eşit olan ve izosterik adsorpsiyon ısısı adı verilen adsorpsiyon entalpisini göstermektedir. Buhar fazından adsorpsiyon işleminde net adsorpsiyon ısısı, izosterik adsorpsiyon ısısından yoğunlaşma ısısı çıkarılarak bulunur. Adsorpsiyon entalpi ile adsorpsiyon serbest entalpi arasındaki eşitlikten de adsorpsiyon entropisi bulunur (Sarıkaya, 2008).

2.5.7. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için adsorban ve adsorplanan maddenin alıkonma süresinden yararlanılır. Bilindiği gibi adsorpsiyon işlemi basamaklar halinde gerçekleşmektedir. Bu basamakların anlaşılması açısından adsorpsiyon kinetiği önem kazanmaktadır. Bir adsorpsiyon işleminde, adsorplanan maddenin adsorban tarafından tutulması dört basamakta gerçekleşir.

1. Adsorplanan maddenin, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olması,
2. Adsorplanan madde film tabakasına geldiğinde buradaki hareketsiz fazdan geçerek, adsorbanın gözeneklerine doğru ilerlemesi,
3. Adsorplanan maddenin, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerlemesi,
4. Adsorplanan maddenin gözenek yüzeyine tutunması ve adsorpsiyonun gerçekleşmesi.

Adsorpsiyon işleminde adsorbanın bulunduğu fazın hareketsiz olması durumunda, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bundan dolayı akışkan hareket ettirildiğinde, yüzey tabakasının kalınlığı azalır ve adsorpsiyon hızı artar. Adsorpsiyonun son basamağı ölçülemeyecek kadar hızlıdır. İlk basamakda iyi bir karıştırma işleminin yapılması, adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacağı için ikinci ve üçüncü basamaklar hızda belirleyici olacaktır. İşlemin ilk birkaç dakikasında ikinci basamak, adsorpsiyon işleminin geriye kalan kısmının tamamı üçüncü basamakta gerçekleşir ve adsorpsiyon hızını etkileyen basamağın üçüncü basamak olduğu söylenebilir (Şamdan, 2013).

2.5.7.1. Yalancı birinci derece kinetik modeli

Lagergren eşitliği olarak da bilinen yalancı birinci derece kinetik modeli, 1898 yılında Lagergren tarafından türetilmiştir. Bu denkleme göre katı sıvı sistemlerinin adsorplama kapasitesinin zamanla değişimi aşağıdaki gibidir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ads}(q_e - q_t) \quad (2.19)$$

Bu denklemde $t=0$ için $q_t=0$ ve $t=t$ için $q_t=q_t$ integrasyon sınır koşulları sonucunda düzenleme yapılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{ads}}{2,303} t \quad (2.20)$$

Bu denklemde q_e ; dengede birim adsorban başına adsorplanan miktar, (mg/g) q_t ; herhangi bir t anında birim adsorban başına adsorplanan miktar, (mg/g) ve k_{ads} ise yalancı birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1}) dir. Bu denkleme göre t 'ye karşı $\log(q_e - q_t)$ değerleri arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktasından yararlanılarak, k_{ads} ve q_e değerleri tespit edilir (Akkaya, 2012).

2.5.7.2. Yalancı ikinci derece kinetik modeli

Bu model için temel varsayım, hız sınırlayıcı basamağın, adsorban ile çözünen arasında elektronların ortak kullanımı sonucunda oluşan kuvvetleri içeren kimyasal

adsorpsiyonun olduğudur. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli denklemi aşağıdaki gibidir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.21)$$

Bu denklemde k_2 ; yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini, (g/mg.dk) q_t ; herhangi bir t anındaki birim adsorban başına adsorbe edilen madde miktarını, (mg/g) ve q_e de denge meydana geldiği zaman birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarını (mg/g) ifade etmektedir. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek, adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi tespit edilir (Şamdan, 2013).

2.6. Atık Su Arıtımında Aktif Karbon İle Adsorpsiyon

2.6.1. Aktif karbon nedir?

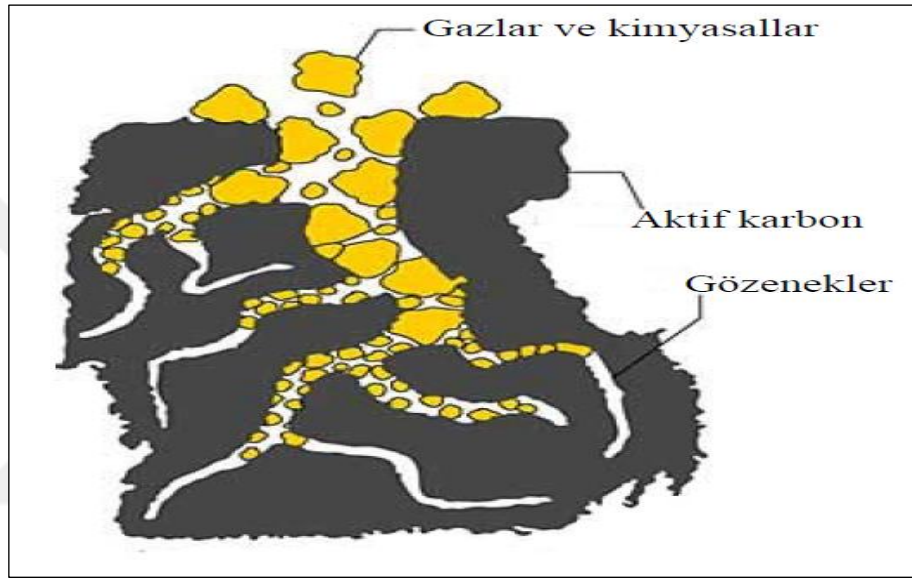
Aktif karbon gelişmiş gözenek yapısına ve büyük spesifik iç yüzey alanına sahip işlenmiş bir karbon maddedir. Aktif karbonun bu gelişmiş gözenek yapısı sebebiyle birçok maddeyi sıvı ya da gaz fazından ayırma yeteneğine sahiptir. Aktif karbonun üretimi esnasında seçilen başlangıç maddesi, aktivasyon yöntemi gibi koşulların değiştirilmesi ile çeşitli adsorpsiyon uygulamalarında kullanmaya uygun ürünler elde edilebilir (Kütahyalı, 2002).

Aktif karbon, hiçbir yapısal bir formül ya da kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen yüksek derecede gözenekli karbonlu maddelerden oluşan bir ailenin genel bir terimidir. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle $0,3 \text{ m}^3/\text{g}$ ' dan büyük ve azot gazı kullanılarak ölçülen BET yüzey alanları $400\text{-}1600 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığındadır. Gözeneklerin genişliğine göre, Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry-IUPAC) tarafından yapılan sınıflandırma aşağıdaki gibidir.

1. Makro gözenekli ($r > 25 \text{ nm}$)
2. Mezo gözenekli ($1 < r < 25 \text{ nm}$)
3. Mikro gözenekli ($0,4 < r < 1 \text{ nm}$)

4. Submikro gözenekli ($r < 0,4 \text{ nm}$)

Aktif karbonun gözenekli yapısı Şekil 2.11’de görülmektedir. Kesitte, gözenekler silindirik şeklinde veya dikdörtgen biçiminde görünse de çeşitli düzensiz şekillerde de oluşabilir. Gözeneklerin daralması veya tıkanıklığı da söz konusu olabilir (Mcdougall, 1991).



Şekil 2.11. Aktif karbonun gözenekli yapısı (Karagöz, 2011)

2.6.2. Aktif karbonun tarihçesi ve günümüz uygulamaları

Aktif karbonun yararlı özellikleri eski çağlardan beri bilinmektedir. Mısırlılar’ın kömürü tıbbi amaçlı ve arındırıcı bir madde olarak kullanmaları M.Ö. 1500’ e kadar dayanmaktadır. M.Ö. 420’ lerde, hipokratların yaraların kokularını gidermek için toz kömürle yarayı muamele ettiği bilinmektedir. Ayrıca eski Hint toplumları sularını kömürle filtrasyon yaparak arıtıyorlardı. 1773’ de İsveç kökenli kimyager Karl Wilhelm Scheele gazların kömür yüzeyinde adsorbe edildiğini ilk gözlemleyen kişi olmuştur. Birkaç yıl sonra aktifleştirilmiş karbonlar şeker endüstrisinde şurup için renk açıcı ajan olarak kullanılmaya başlanmıştır. Almanya’ daki şeker rafineri endüstrisinde kullanılmak üzere 20. yüzyılın başlarında, endüstriyel olarak aktifleştirilmiş karbon üreten ilk tesis kurulmuştur. 1900’ lü yılların başında renk giderme amaçlı kullanılmak üzere aktif karbon üretimi gerçekleştirebilmek için pek

çok farklı bitkisel kökenli hammadde kullanılmıştır. 1.Dünya savaşı sırasında aktif karbonlar tehlikeli gaz ve onların buharlarından korunmak için gaz maskelerinde kullanılmıştır (Leimkuehler, 2010).

1900 ve 1901 yıllarında Ostrejko tarafından, bitkisel maddelerden üretilen aktif karbon için iki aktivasyon prosesi geliştirilmiş olup bu yöntemlerin patenti alınmıştır. Alınan bu patentler, modern ticari aktif karbonun gelişimi için temel oluşturmuştur. Karbondioksit metalik kloritlerin bir prosesinde seçimli oksitleme ajanı olarak kullanılırken, başka bir proseste aktivasyon ajanı olarak kullanılmıştır. Karbondioksitli aktivasyon için yüksek karbonizasyon sıcaklığı uygulanmıştır. 1909'da, Ostrejko'nun patentini takiben bir bitkiden toz halinde aktif karbon üretimi endüstriyel ölçekte ilk defa yapılmıştır. 1911'de, turbadan (bataklık kömürü) buharlı aktivasyon ile aktif karbonun yeni çeşitleri üretilmiştir (Karagöz, 2011).

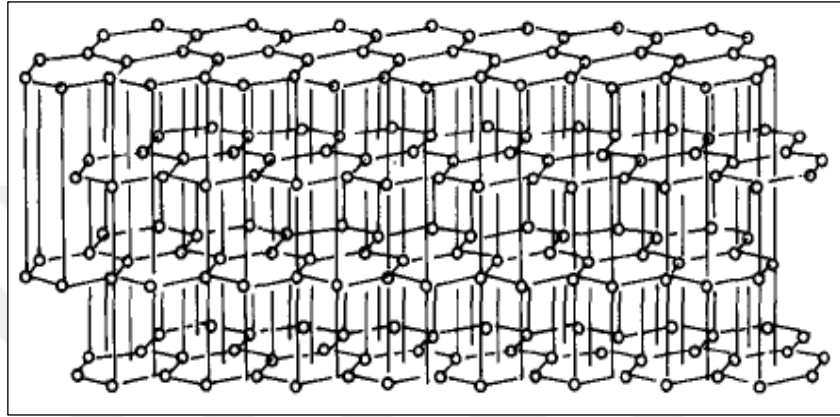
Aktif karbon, bir çok spesifik özelliğinden dolayı, pek çok alanda yaygın olarak kullanılan bir materyaldir. Aktif karbonlar; katalizör ve katalizör destek maddesi, çözeltilerin ve gazların saflaştırılması, atık su arıtımı, adsorpsiyon prosesleri, istenmeyen tat, koku ve renk giderimi, alkollerin saflaştırılması, tıp bilimi, uçucu çözücülerin geri kazanılması vb. pek çok alanda kullanılmaktadır. Nükleer, biyolojik ve kimyasal koruyucu elbise ve maskelerde aktif karbonun kullanılması onun daha da stratejik bir madde haline gelmesini sağlamıştır (Gürten, 2008).

2.6.3. Aktif karbonun yapısı

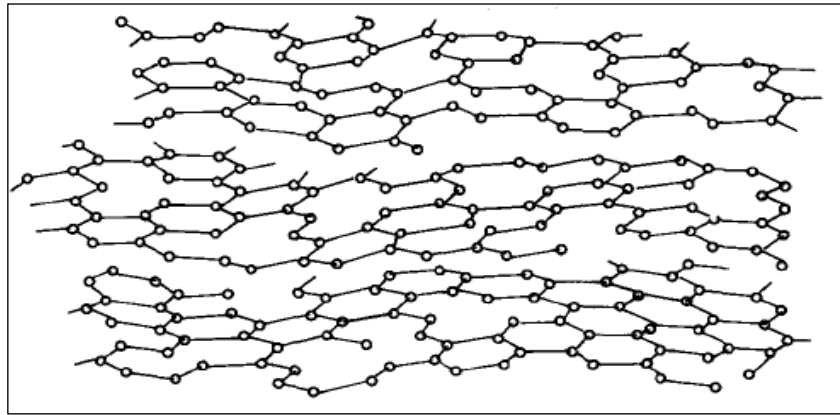
X ışını kırınımı çalışmaları, termal olarak aktive edilen karbonun yapısının grafit ile benzer olduğunu göstermiştir. İdeal grafit, Şekil 2.12' de gösterildiği gibi Van der Waals kuvvetleri tarafından yaklaşık 3,35 Å ayrılmış ve tutturulmuş altıgen tabakalardan oluşur. Böylece herhangi bir düzlemdeki karbon atomları, altıgen katman merkezlerinin üzerinde durur.

Termal olarak aktive edilen karbonun önerilen yapısı Şekil 2.13' de gösterilmektedir. Karbonun, yalnızca birkaç karbon atomu kalınlığında ve çapları 20 ile 100 Å arasında olan, açık oyukların duvarlarını oluşturan küçük grafit benzeri trombositlerden oluştuğuna inanılmaktadır. Bununla birlikte birçoğu kırılmış olan

altıgen karbon halkaları, rastgele yönelimlidir ve tekli grafit kristallerinde bulunan birbiri ile olan yönlü ilişkiden yoksundurlar. Dolayısıyla genel yapı çok düzensizdir ve genellikle turbo duruş olarak anılır. Ayrıca katmanlar arasındaki ayrışma grafitten daha büyüktür.



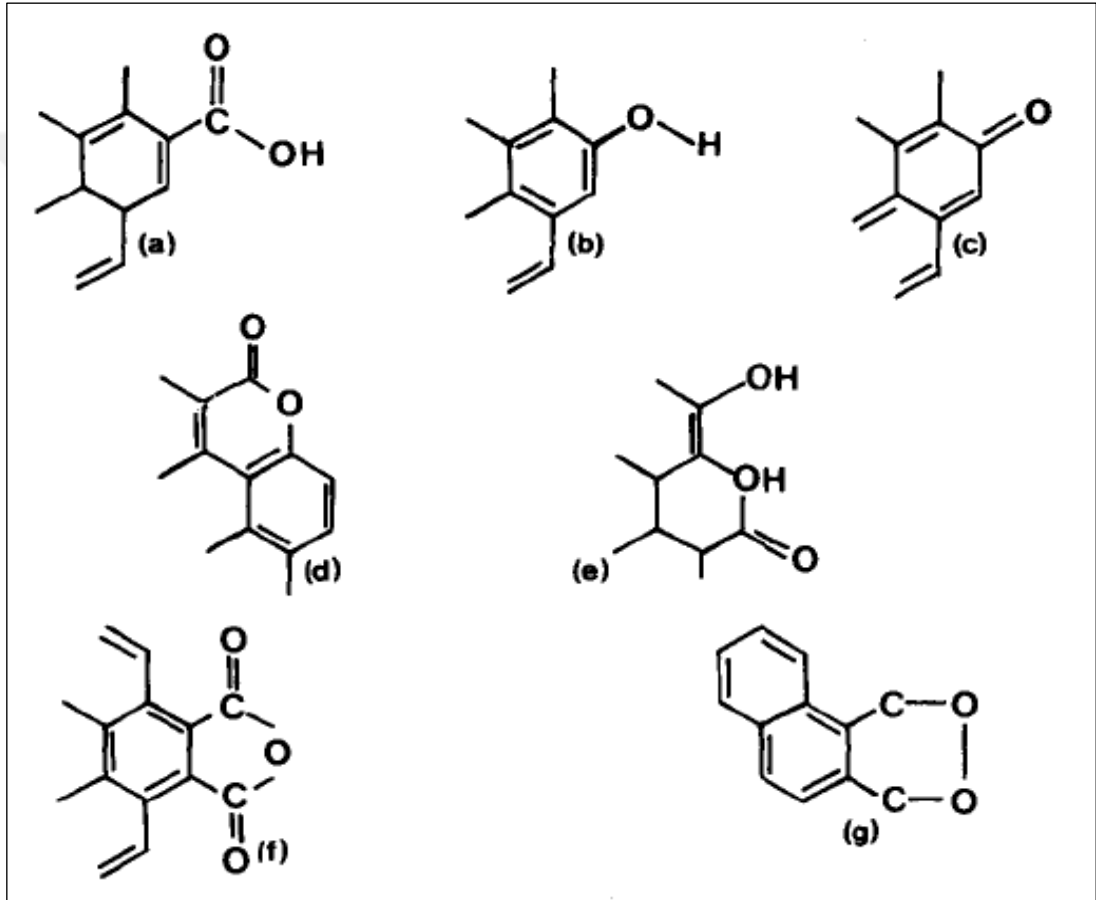
Şekil 2.12. Grafit yapısının şematik gösterimi



Şekil 2.13. Termal olarak aktive edilmiş karbonun önerilen yapısı

Aktifleştirilmiş karbonlarda yapısal kusurların yüksek olması sebebi ile düzlemsel katmanların kenarlarındaki karbon atomlarına ait reaksiyonlar için pek çok olasılık söz konusudur. Bunun sonucunda çoğunlukla kırık grafitin kenarlarında bulunan oksijen içeren organik fonksiyonel gruplar - halka sistemleri, karbonun yüzeyinde bulunur.

Her ne kadar bu yüzey oksitlerin kimyasal yapıları kesin olarak bilinmese de, termal olarak aktive edilmiş karbonda bulunan oksitlerin en çok Şekil 2.14’ de verilen gruplar olduğu ileri sürülmektedir. Bu yüzey gruplarının doğasının, üretim sırasındaki ve sonrasındaki koşullara bağlı olduğu düşünülmektedir (Mcdougall, 1991).



Şekil 2.14. Bazı yüzey gruplarının yapısı a) Karboksilik asit b) Fenolik hidroksil c) Kinon tipi karbonil gurup d) Normal laktin e) Fluorescein tipi laktin f) Karboksilik asit anhidritleri g) Halkalı peroksitler

2.6.4. Aktif karbonun sınıflandırılması

Aktif karbonun sınıflandırılması; türleri, yüzey karakteristikleri, davranışları ve hazırlama yöntemleri göz önüne alınarak pek çok farklı şekilde yapılabilir. En yaygın sınıflandırma şu şekildedir (Diness, 2011);

1. Toz aktif karbon (PAC)
2. Granül aktif karbon (GAC)
3. Ekstrude aktif karbon (EAC)
4. Emprenye karbonlar
5. Polimer kaplamalı karbon
6. Pellet aktif karbon

2.6.4.1. Toz aktif karbon (PAC)

Toz aktif karbon, boyutu 1 mm' den küçük olan ince granüllerdir. Ortalama gözenek çapı 0,15 ile 0,25 mm arasındadır. Genellikle ince öğütülmüş hammadde kullanılarak hazırlanırlar. Uygulamalarda yüksek basınç kaybı yaratması nedeniyle genellikle PAC kullanılmaz. Bununla birlikte en temel özelliği, hacimce yüksek bir yüzey alanına sahip olmasıdır (Diness, 2011). Başlıca sıvı faz uygulamalarında ve baca gazı arıtımında kullanılır (Küçükgül, 2004).

2.6.4.2. Granül aktif karbon (GAC)

Granül aktive edilmiş karbon, toz aktif karbondan daha büyük boyuttadır. Bu tür aktive edilmiş karbon PAC' dan daha düşük bir yüzey alanı sergilemektedir. GAC deodorizasyon (koku giderme) için kullanılır. Ayrıca suların arıtımında, renk giderme ve bileşenlerin bir akış sisteminde ayrılmasında ve gaz buhar fazı uygulamaları için de kullanılmaktadır (Diness, 2011; Kumaş, 2015).

2.6.4.3. Ekstrude aktif karbon (EAC)

Ekstrude aktif karbon; çapları 0,8 ile 130 mm arasında değişen, silindirik şekilli aktif karbondur. Büyük oldukları için yüksek mekanik mukavemete, düşük toz içeriğine ve uygulama esnasında düşük basınç düşüşüne sahiptirler. Dolayısıyla gaz fazı uygulamaları için kullanılırlar (Diness, 2011).

2.6.4.4. Emprenye karbonlar

Hava kirliliği kontrolü ile ilgili spesifik uygulamalar için aktif karbona alüminyum, manganez, çinko, demir, lityum ve kalsiyum gibi inorganik metaller emdirilir.

Bununla birlikte aktive edilmiş karbona belirli antimikrobiyal antiseptik ajanlar emdirildiğinde su arıtma işlemlerinde de kullanılmaktadır (Diness, 2011).

2.6.4.5. Polimer kaplamalı karbon

Pürüzsüz ve geçirgen bir biyouyumlu polimerin, gözenekli karbonların etrafına gözenekleri tıkamadan ince tabaka halinde kaplanarak elde edilen aktif karbondur (Kumaş, 2015). Hemoperfüzyon ve diğer tıbbi bağlantılı adsorpsiyon işlemlerinde emici olarak kullanılır (Diness, 2011).

2.6.4.6. Pellet aktif karbon

Pellet aktif karbon genellikle yüksek basınçlı işlemlerin gerekli olduğu durumlarda kullanılır. Adından da anlaşılacağı üzere bu aktif yapılar kompakt, sert ve adsorpsiyon işlemi için çok yüksek bir yüzey alanına sahiptir. Genellikle pellet aktif karbonların uzunluğu 20 mm ile 40 mm ve çapı da 5 mm ile 10 mm arasındadır (Diness, 2011). Pellet aktif karbon, düşük basınç düşüşü sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır (Küçükgül, 2004).

2.6.5. Aktif karbon üretimi

Aktif karbon üretimi iki temel aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama karbonlu malzemenin karbonizasyonu ve ikinci aşama da karbonize ürünün aktivasyonudur. Aktif karbonun üretimi esnasında seçilen malzemelerin türü önemlidir. Maddelerin yapısına, uygulanan karbonizasyon ve aktivasyon yöntemlerine bağlı olarak farklı özelliklere sahip aktif karbonlar üretilebilir. Aktif karbonlar üretim yöntemlerine göre genel olarak iki şekilde sınıflandırılırlar.

1. L karbonlar
2. H karbonlar

Genel olarak düşük sıcaklıklarda (473-673 K) üretilen L karbonlar, asidik yüzey gruplarına sahiptir. L tipi karbonlar suya girdiğinde yüzeyleri negatif yüklerle yüklenir ve zeta potansiyelleri negatif olur. L karbonlar hidrofilik yapıda olduklarından dolayı kuvvetli bazları nötrleştirirler.

Genel olarak yüksek sıcaklıklarda (1073-1273 K) üretilen H karbonlar, bazik yüzey gruplarına sahiptir. H tipi karbonlar suya girdiğinde yüzeyleri pozitif yüklenir ve zeta potansiyelleri pozitif olur. H tipi karbonlarda zeta potansiyelleri negatif değerler de alabilir. Çünkü havayla temas ettiğinde oksidasyon sonucu asidik yüzey grupları meydana gelir. H tipi karbonlar hidrofobik yapıda olduklarından dolayı kuvvetli asitleri nötralleştirirler (Gülbayır, 2008).

Aktif karbon üretimi esnasında genel olarak şu işlemler gerçekleşir;

1. Ortamdaki fazla suyun uzaklaştırılması (Dehidrasyon),
2. Karbonizasyon,
3. Aktivasyon işlemleriyle yüzeydeki fonksiyonel grupların iyileştirilmesi ve gözeneklerin genişletilmesi.

Aktivasyon işleminde ise iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi fiziksel aktivasyon diğeri ise kimyasal aktivasyondur (Akikol, 2005).

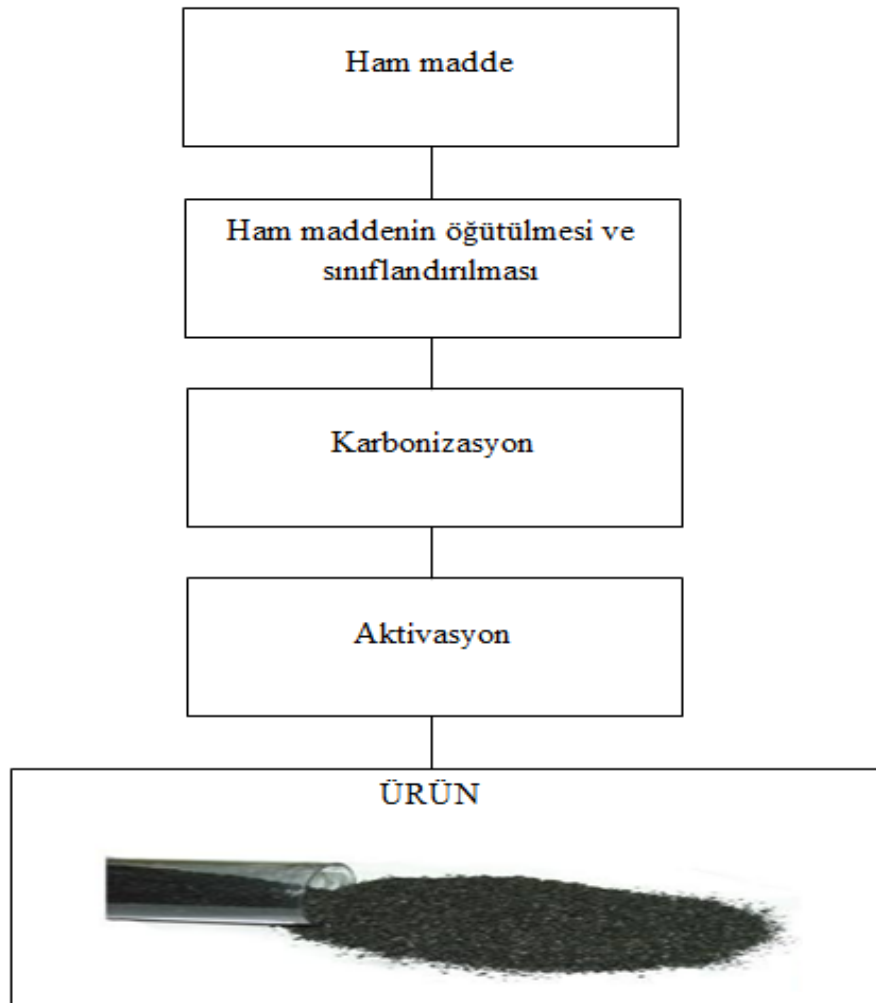
2.6.5.1. Fiziksel aktivasyonla aktif karbon üretimi

Fiziksel aktivasyon prosesi ile aktif karbon üretimi (Şekil 2.15), karbonizasyon ve aktivasyon olmak üzere iki basamakta gerçekleşir (Diness, 2011).

1. Karbonizasyon işleminde, karbon içeriği yüksek olan materyal (biyokütle öncüsü) hava yokluğunda (genellikle inert atmosferde-argon veya azot gibi gazlar ile birlikte) yüksek sıcaklıklarda piroliz edilir.
2. Aktivasyon işleminde, hammadde veya karbonize malzeme (karbonlaştırmadan elde edilen ürün) yüksek basınç ve sıcaklıkta oksitleyici maddelere (karbondioksit, oksijen veya buhar) maruz bırakılır.

Bu basamakların ilkinde maddenin termal bozunması (karbonizasyonu) gerçekleştirilirken, ikincisinde ise karbonize yapının aktivasyonu gerçekleştirilir. Karbonizasyon işleminde oksijen ve hidrojen maddeden uzaklaştırılır. Bu işlemden sonra gözenekli bir yapıya sahip karbon iskeleti üretilmiş olur. Aktivasyon işleminde ise kömürleşmiş madde yükseltgen bir ortamda işlem gördüğünden, karbonun yanmasıyla ortaya uçucu maddeler çıkar. Bu maddeler oksijenle birleşerek ortamdan

uzaklaşır ve gözenek hacmi ile yüzey alanı büyük oranda artar. Karbonizasyon işlemi genellikle 873-923 K' de, inert atmosfer kullanılarak gerçekleştirilir. Genellikle karbonizasyon ile aktivasyon işleminde direkt ısıtmalı döner fırınlar, çok bölmeli fırınlar ve bununla beraber akışkan yataklar da kullanılmaktadır (Akikol, 2005). Fiziksel aktivasyon kimyasal aktivasyona oranla, daha basit bir yöntem olup daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir.



Şekil 2.15. Fiziksel aktivasyonla aktif karbon üretiminin akım şeması (Akikol, 2005)

2.6.5.2. Kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi

Kimyasal aktivasyon işlemi, geniş aktif yüzeyli ve büyük gözenek hacimli aktif karbon elde etmek için kullanılan bir işlemdir. Kimyasal aktivasyon işlemi uygun

boyuttaki başlangıç maddesi ile kimyasal bir maddenin 773-1173 K arasında bir sıcaklıkta tepkimeye girmesi ile gerçekleştirilebileceği gibi, belirli bir sıcaklıkta karbonize edilmiş başlangıç maddesinin bir kimyasal madde ile tepkimesi sonucu da gerçekleştirilebilir (Şekil 2.16).



Şekil.2.16. Kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi (Kumaş, 2015)

Kimyasal aktivasyonda ürün veriminin yüksek olması, daha geniş gözenek yapısı elde edilmesi ve aktivasyonda kullanılan kimyasal maddenin geri kazanılabilmesi, yöntemin önemli avantajlarındandır. Kimyasal aktivasyonun endüstriyel uygulamalarında çinko klorür ve fosforik asit kimyasal madde olarak yaygın bir biçimde kullanılmaktadır (Kumaş, 2015). Kimyasal aktivasyon, öncülün ısı işlemden önce fosforik asit veya çinko klorür gibi bir kimyasal madde ile önceden

emprenye edilmesini belirtmek için sıklıkla kullanılan bir terimdir (Rouquerol ve ark., 1999). Bu işlemde bitkisel ve selülozik hammaddeler de başlangıç malzemesi (öncül) olarak kullanılabilir. Kimyasal aktivasyonda fosforik asit, çinko klorür ve potasyum sülfür gibi aktivasyon reaktiflerinden başka henüz ticari bir uygulaması olmayan fakat aktivasyonda kullanılan diğer maddeler Çizelge 2.6' da gösterilmiştir (Kütahyalı, 2002).

Çizelge 2.6. Kimyasal aktivasyonda kullanılan maddeler

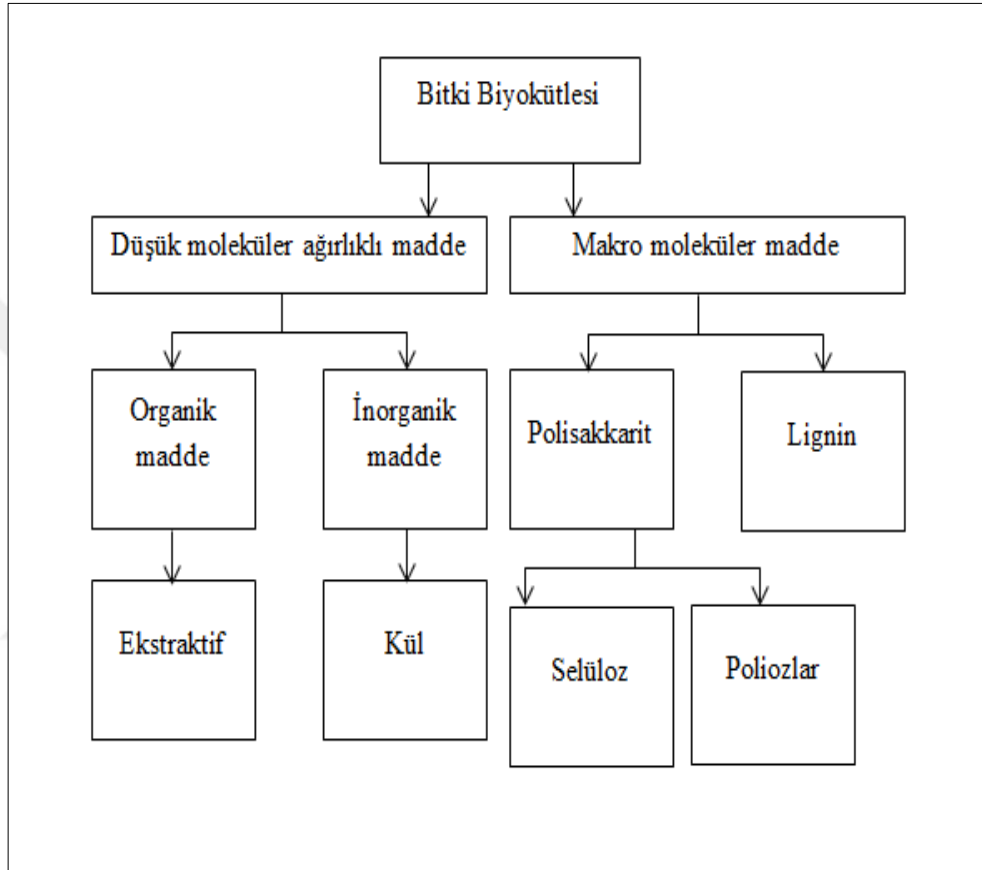
Kullanılan Kimyasallar	
Metalik sodyum ya da potasyum	Arsenik pentaoksit
Potasyum karbonat	Borat
Kalsiyum oksit	Ortoborik asit
Amonyak	Potasyum permanganat
Amonyum klorür	Borik asit
Alüminyum klorür	Kalsiyum klorür
Demir ve nikel tuzları	Sodyum hidroksit
Hidrojen bromür	Kükürt dioksit
Nitrik asit	Azot oksitleri

2.7. Biyokütleden Aktif Karbon Üretimi

2.7.1. Biyokütlenin özellikleri ve türleri

Karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeren, 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddeler “biyokütle” olarak adlandırılmaktadır. Örneğin, toprak üstü ve altında yaşayan bitkiler, hayvan artıkları, orman ürünleri ve kentsel atıklar biyokütle olarak değerlendirilmektedir. Yapılarında fosil olmayan organik maddeler bulunan biyokütlelerin bazıları düşük miktarda

kükürt içermekle birlikte, % 15 oranına kadar anorganik maddeler de ihtiva edebilmektedirler (Kapluhan, 2014; Yeter, 2005). Şekil 2.17' de, bitki biyokütlesi içindeki genel bileşenler verilmiştir (Mohan, 2006).

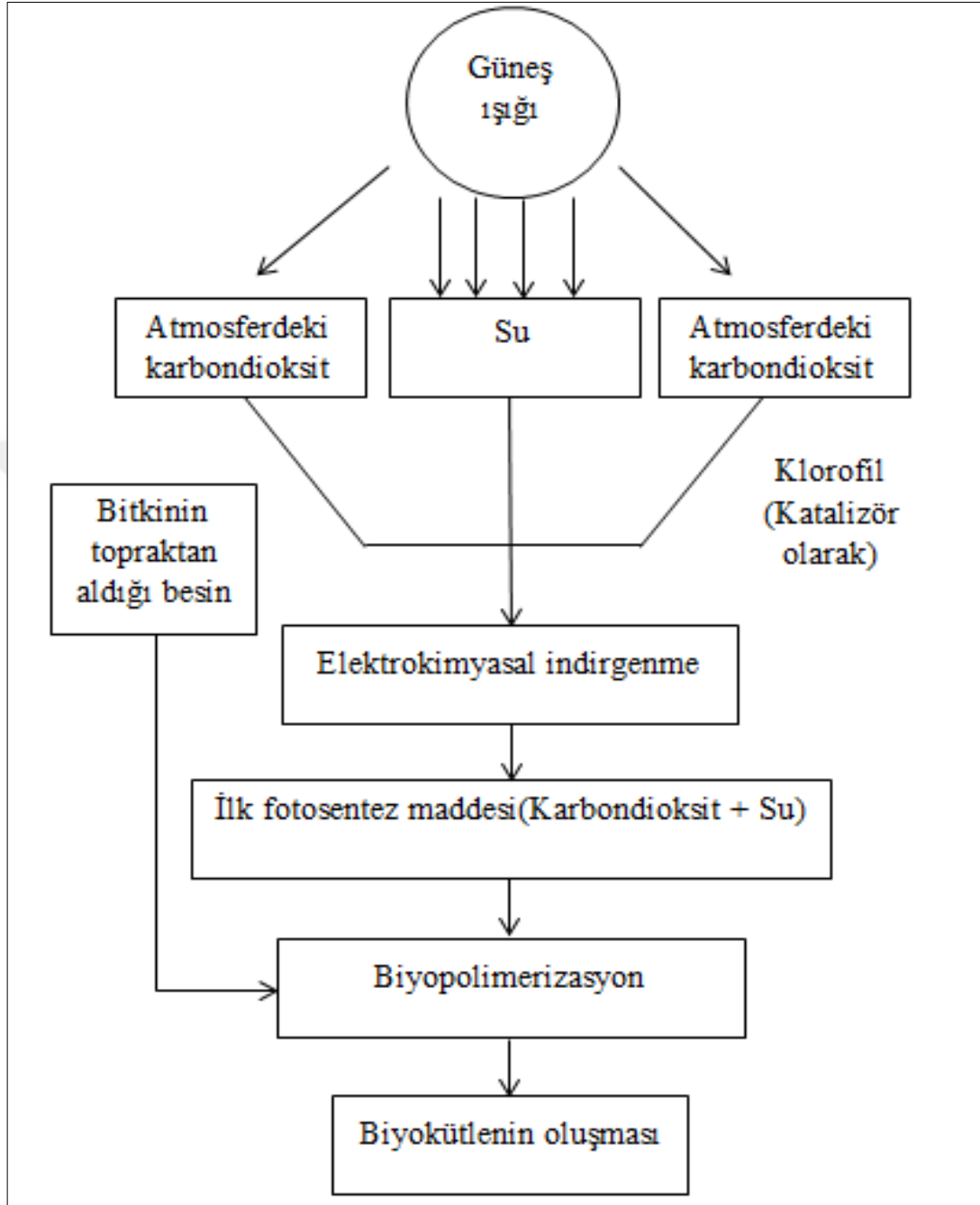


Şekil 2.17. Bitki biyokütlesi içindeki genel bileşenler

Biyokütle doğada bulunma durumuna göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

1. Karasal biyokütle
2. Suda yaşayan biyokütle
3. Atık biyokütle (hayvansal atık, kentsel atık, endüstriyel atık vb.)

Biyoküteller, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan organik madde kaynağı olup, biyokütlenin fotosentezle büyümesinin ana adımları Şekil 2.18' de görülmektedir (Demirbaş, 2009).



Şekil 2.18. Biyokütlenin fotosentezle büyümesinin ana basamakları

2.7.2. Biyokütle kullanımının avantaj ve dezavantajları

Biyokütlenin çeşitli prosesler yardımıyla değerli bir takım katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülerek, pek çok sektörde kullanım alanı bulmasında avantajlar olduğu kadar

dezavantajlar da mevcuttur. Çizelge 2.7’ de biyokütle kullanımının avantaj ve dezavantajları görülmektedir (Anonim, 2012; Ulu, 2011).

Çizelge 2.7. Biyokütle kullanımının avantajları ve dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
Yenilenebilen ve ucuz bir kaynak olması, Az miktarda kül ve kükürt içermesi,	Düşük çevrim verimine sahip olması,
Isıl bozunma ürünlerinin yüksek kalitede olması, Depolanabilir olması,	Tarım alanları için rekabet oluşturması,
Sosyoekonomik gelişmelerde önemli rol oynaması, Üretim, çevrim tekniklerinin iyi bilinmesi,	Yüksek nem içeriğine sahip olması,
Her ölçekte enerji üretimi için uygunluk göstermesi,	Genellikle homojen olmaması,
Çevre kirliliği oluşturmama (NO _x ve SO _x salınımlarının çok düşük olması),	Düşük yoğunluklu, fazla hacimli olduğundan taşıma, depolama ve yakma sırasında sorunlara neden olması,
Atmosferde CO ₂ dengesinin sağlanması, Asit yağmurlarına yol açmaması.	Yüksek taşımacılık maliyetinin olması.

2.7.3. Biyokütlenin dönüşüm süreci

Atık konumundaki biyokütlenin bazı proseslerle işlenerek, ekonomiye kazandırılması mümkündür. Örneğin, çürümeye terk edilen biyokütle yenilenebilir bir enerji kaynağı olduğundan işlenerek enerji yoğunluğunun artırılması ile yakıt olarak kullanılabilir (Üçgül ve Akgül, 2010). Dolayısıyla biyokütle dönüşüm prosesleri, biyokütleden yakıt ve kimyasal madde üretimini amaçlayan proseslerdir. Dönüşüm süreçleri fiziksel, kimyasal ve termokimyasal prosesleri içermektedir. Bu süreç temelde yakma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma olmak üzere 4 kategoride incelenebilir.

1. Fiziksel prosesler

a. Kurutma

- b. Öğütme
 - c. Pelletleme ve briketleme
2. Kimyasal prosesler
 - a. Biyogaz üretimi
 - b. Biyoetanol üretimi
 - c. Biyodizel üretimi
 3. Termokimyasal prosesler
 - a. Yakma
 - b. Piroliz
 - c. Gazlaştırma
 - d. Sıvılaştırma

2.7.3.1. Fiziksel prosesler

1. Kurutmanın en önemli amacı biyokütlenin bozulmadan uzun süre depolanmasını sağlamaktır.
2. Biyokütlenin istenilen tane boyutuna getirilmesi için kırma, öğütme ve eleme işlemlerine tabi tutulması gerekmektedir.
3. Pelletleme ve briketleme işlemi ise özellikle tarım ürünlerinin taşınmasının kolay olması ve az yer kaplaması sebebi ile tercih edilen, basınç altında malzemenin sıkıştırılması işlemidir (Üçgül ve Akgül, 2010).

2.7.3.2. Kimyasal prosesler

Biyogaz üretimi: Bu proses yaş biyokütlenin, oksijensiz ortamda mikrobiyolojik bakteri faaliyetleri sonucu parçalanmasıyla meydana gelen biyokimyasal fermantasyon ile gerçekleşir. Bu işlem sıvılaştırma aşaması, aseton aşaması ve metanojenesis aşaması olmak üzere üç aşamada gerçekleşir (Üçgül ve Akgül, 2010).

Biyoetanol üretimi: İçerisinde yüksek oranda şeker bulunan biyokütlelerin enerji kaynağı olarak kullanıldığı proseslerdir. Biyokütle içerisinde basit şeker oranı ne kadar yüksekse etanol üretimi için gereken teknoloji de o kadar basittir (Üçgül ve Akgül, 2010).

Biyodizel üretimi: Bitkisel ve hayvansal yağlar ile bunların atıklarından üretilen bir enerjidir. Bu proseste yağlar transesterifikasyon işlemine tabi tutularak doymamış hidrokarbon zincirleri oluşturulur. Bu zincirler kimyasal enerjinin çoğunu depolamaktadır (Üçgül ve Akgül, 2010).

2.7.3.3. Termokimyasal prosesler

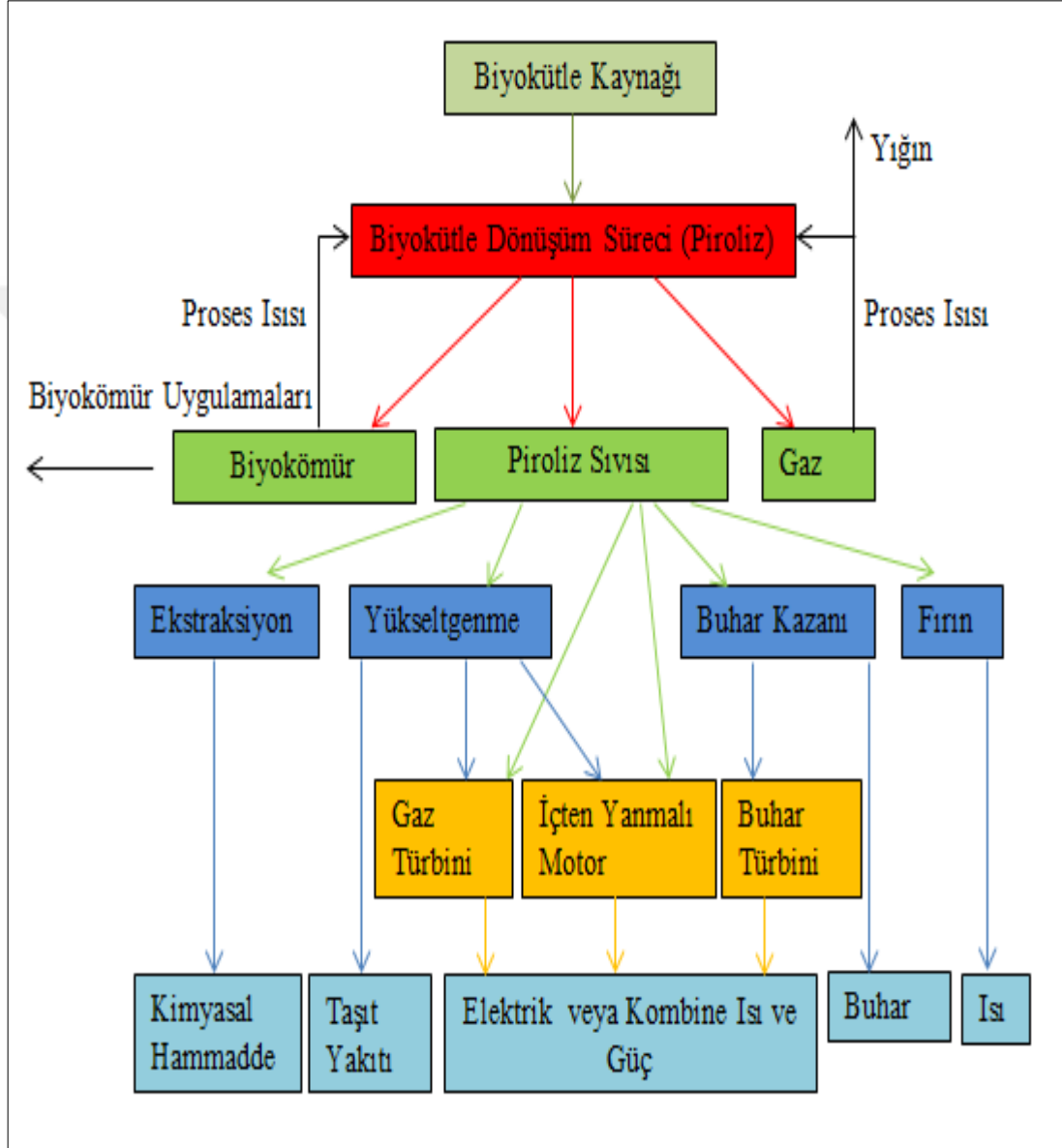
Yakma: Biyokütlenin oksijen ile verdiği hızlı bir kimyasal reaksiyon sonucu ısı açığa çıkaran ve bu esnada enerji kazanımı sağlayan bir işlemdir. Dolayısıyla yakma işlemi biyokütleden enerji üretimi için kullanılan en basit yöntemdir (Özyurtkan, 2006).

Piroliz: Piroliz, uzun zincirli molekülleri kısa zincirli moleküllere bölmek için oksijenin olmadığı bir besleme stoğuna ısı uygulanması işlemidir yani beslemenin havasız ortamda termal bozunmaya uğratılmasıdır. Genellikle besleme stoğu biyokütle veya atıktır ve işlem bir sentetik gaz (hidrojen, uçucu organik bileşikler ve karbon monoksit karışımı) üretmek için kullanılır. Proses koşullarının değiştirilmesi, dizel benzeri sıvıların ve karbonca zengin katı ürünlerin (biyokömür) üretimini mümkün kılmaktadır (Sharma ve ark., 2014).

Pirolitik reaksiyonları yöneten fiziksel ve kimyasal özelliklerin ayrıntılı bir şekilde araştırılması ve anlaşılması, piroliz için gerekli reaktör koşullarının optimize edilmesine yardımcı olmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar özellikle hidrojen üretmek için yüksek basınç reaktör koşullarının araştırılması ve pirolitik yağdan alkol üretimi için düşük basınçlı katalitik tekniklerin (zeolit gerektiren) belirlenmesi üzerine yoğunlaşmaktadır (Sharma ve ark., 2014).

Piroliz ve gazlaştırmanın avantajı; katı maddenin, taşıma ve depolama maliyeti açısından daha ekonomik olan gaz ürünlere dönüştürülmesine olanak sağlamasıdır. Bununla birlikte günümüzde enerji üretiminde önemli bir paya sahip olan fosil yakıtların yarattığı olumsuz çevresel etkiler yadsınamaz bir gerçektir. Bu olumsuz etkilerin başında atmosferdeki karbondioksit dengesinin bozulması ve bunun sonucu olarak küresel ısınmanın başlaması gelmektedir. Bu nedenle gerek piroliz gerekse gazlaştırma işlemi ile biyokütleden enerji elde edilmesi sırasında çevre, karbondioksit salınımı açısından da korunmuş olacaktır.

Biyokütlenin pirolizi sonucu elde edilen ürünlerin potansiyel uygulama alanları Şekil 2.19' da gösterilmektedir (İslam ve ark., 2010).



Şekil 2.19. Biyokütlenin pirolizi sonucu elde edilen ürünlerin uygulama alanları (İslam ve ark., 2010)

Piroliz ve gazlaştırma gibi termokimyasal süreçlerde, biyokütle enerji içeriğinden dolayı kazanca dönüştürülür. Piroliz, kömür, petrol ve gaz ürünü üretme potansiyeline sahip bir tür enerji geri kazanım sürecidir. Biyokütlenin termal

işleminde sonra kalan katı char, ana biyokütle materyallerinden farklı özellikler gösterir (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007).

Piroliz işlemi çalışma şartlarına bağlı olarak en genel anlamda “yavaş” ve “hızlı” olarak gruplandırılabilir.

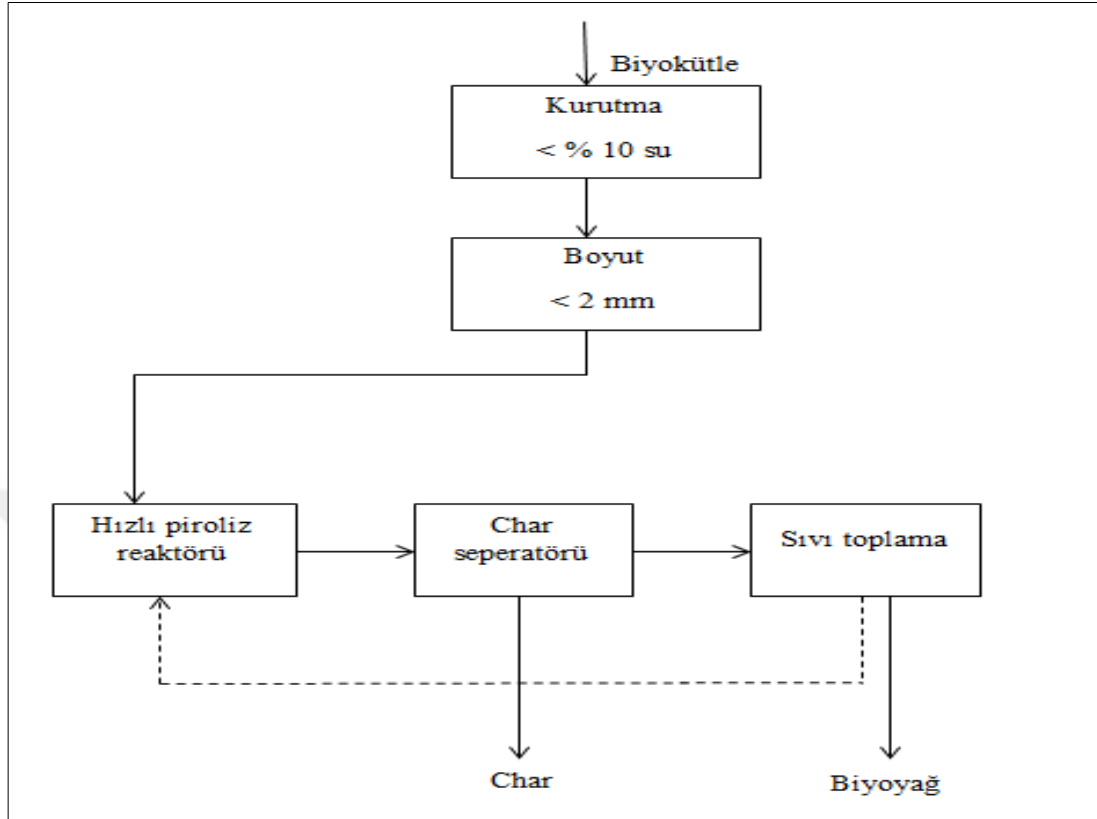
Yavaş piroliz: Geleneksel piroliz veya karbonizasyon olarak da bilinen yavaş piroliz, çoğunlukla odun kömürü üretimi için kullanılmaktadır. Ürün verimini ve kalitesini optimize etmek için aşağıdaki parametrelerin ve koşulların sağlanması gereklidir (Hugo, 2010).

1. Çoğu biyokütle için 400-500 °C’ lik bir piroliz sıcaklığı,
2. Düşük ısıtma hızı (1-5 °C/dakika),
3. 5-30 dakika kalma süresi (ikincil reaksiyonları teşvik etmek için temas süresi).

Hızlı piroliz: Hızlı piroliz işleminde, biyokütle, oksijen yokluğunda hızlı bir şekilde yüksek bir sıcaklıkta ısıtılır. Tipik olarak ağırlık bazında hızlı pirolizde kullanılan hammaddeye bağlı olarak %65-%75 arası yağ ve diğer sıvılar, %15-25 arası biyokömür ile %10-20 arası gaz fazlı yağlı ürünler meydana gelir (Jahirul ve ark., 2012).

Adından da anlaşılacağı üzere, hızlı piroliz yüksek sıcaklıkta (~650 °C) bir veya birkaç saniye gibi kısa sürede gerçekleşen bir dönüşüm prosesidir. Bu işlem sadece kimyasal reaksiyon hızına bağlı değil aynı zamanda ısı ve kütle transferine ve faz geçişine de bağlıdır. Şekil 2.20’ de biyokütlenin hızlı pirolizine ait akım şeması verilmektedir.

Biyokütle yalnız yenilenebilir olması ile değil, yeryüzündeki pek çok bölgede yetiştirilebilmesi, sosyo-ekonomik gelişme sağlanması ve çevrenin korunmasına katkıda bulunması gibi nedenlerle son yıllarda ilgi odağı haline gelmiştir. Bilim insanları tarafından biyokütlenin pirolizi üzerine yapılan çalışmalar, piroliz reaktörlerinin tasarımı ve işlem koşullarının optimizasyonu ile hammadde olarak kullanılan farklı biyokütle türlerinin ürün kalitesi üzerine etkilerinin incelenmesi konularına odaklanmaktadır.



Şekil 2.20. Hızlı piroliz işlemine ait akım şeması (Hugo, 2010)

Gazlaştırma: Gazlaştırma, düşük ve orta enerji içerikli gaz yakıt ve çeşitli kimyasallar üretmek için biyokütlenin 800-900 °C’ de kısmi oksidasyonuna dayanan bir termokimyasal dönüşüm işlemidir. Yakma işlemine göre daha çevreci bir prosesdir (Özay ve ark., 2014).

Sıvılaştırma: Biyokütlenin sıvı ürünlere dönüşümünün hedeflendiği bu işlemde, biyokütlenin yapısındaki büyük moleküllü yapıların uygun katalizörler (alkali hidroksitler ve karbonatlar) varlığında bozularak küçük moleküllü yapılara dönüşümü söz konusudur (Özay ve ark., 2014).

2.7.4. Biyokütlenin pirolizini etkileyen parametreler

Biyokütlenin pirolizi esnasında bir çok faktör piroliz işlemi etkileyerek, ürün kalitesini ve proses verimini değiştirmektedir. Pirolizi etkileyen parametreler aşağıda

da görüldüğü gibi biyokütle kaynaklı ve proses kaynaklı olmak üzere iki guruba ayrılır (Ulu, 2011).

1. Biyokütle özelliklerinden kaynaklanan faktörler;
 - a. Organik yapı
 - b. İnorganik yapı
 - c. Nem içeriği
 - d. Gözeneklilik
 - e. Uçucu bileşenler
 - f. Tane boyutu
 - g. Isıl değeri
 - h. Sabit karbon/uçucu madde oranı
 - i. Selüloz/lignin oranı
 - j. Alkali metal içeriği
2. Proses şartlarından kaynaklanan faktörler;
 - a. Sıcaklık
 - b. Isıtma hızı
 - c. Kullanılan gazların özellikleri
 - d. Biyokütlenin reaktörde kalma süresi
 - e. Kullanılan katalizörler

2.7.5. Biyokütle olarak kullanılan tarımsal atıklar

Tarımsal atıklar, bitkilerin hasat sonrası ekim alanlarında ya da işlendikleri tesislerde kalan ve endüstriyel potansiyele sahip olan kök, sap, kabuk ve yapraklarını kapsar. Sert kabuklu yemişlerin kabukları, meyve çekirdekleri, sap ve saman bu grupta yer almaktadır (Özay ve ark., 2014).

2.7.5.1. Fındık kabuğu

Fındığın tanımı ve tarihçesi

Uzun ömürlü ve sert kabuklu bir meyve olan fındık (Resim 2.3), *Fagales* takımının *Betulaceae* familyası içinde yer alan *Corylus* cinsine aittir. Fındığın, M.Ö. üçüncü bin yılda Çin'de var olduğu ve daha sonra Anadolu'ya ulaştığı ve Karadeniz

kıyılarının kültür fındıklarının anavatanı olduğu kabul edilmektedir. Türkiye’de Tombul, Palaz, Çakıldak, Fosa, Mincane, Uzunmusa, Cavcava, Kargalak, Kan, Kalıncara, İncekara, Sivri, Kus, Acı, Karafındık, Yassı Badem ve Yuvarlak Badem olmak üzere 17 standart fındık çeşidi tanımlanmıştır. Bu çeşitler fiziki görünümü, içerdiği yağ ve protein oranları, iç oranı ve üretildiği coğrafi bölgelere göre ayırt edilirler (Kayalak, 2009).

Fındığın kültüre alınma tarihi 2500 yıl öncelerine kadar dayanmaktadır. Enophen, M.Ö. 400 yıllarında Kuzey Anadolu'da Kerasus' da (Giresun) Pontus Yemişi adını verdiği ufak bir meyveden bahsetmektedir. Bu kadar eski kültür izine rastlanması sonucu fındığın anavatanının yurdumuzun Karadeniz Bölgesi olduğu ve kültür fındığının dünyaya buradan yayıldığı kabul edilmektedir.



Resim 2.3. Fındık bitkisinin çeşitli görünümü

Fındığın iklim ve toprak istekleri

Fındık, 36-41 kuzey enlemlerinde yetişebilen ve kendine özgü bir iklime ihtiyaç gösteren, uzun ömürlü, çalı formunda bir kültür bitkisidir. Fındık, meyve olarak yıllık ortalama sıcaklığın 13-16 °C olduğu ılıman ve nemli iklim koşullarında genellikle derin, tınlı, humuslu ve pH' ı 6 olan, besin maddelerince zengin topraklarda iyi gelişme göstermektedir (Sobutay, 2006).

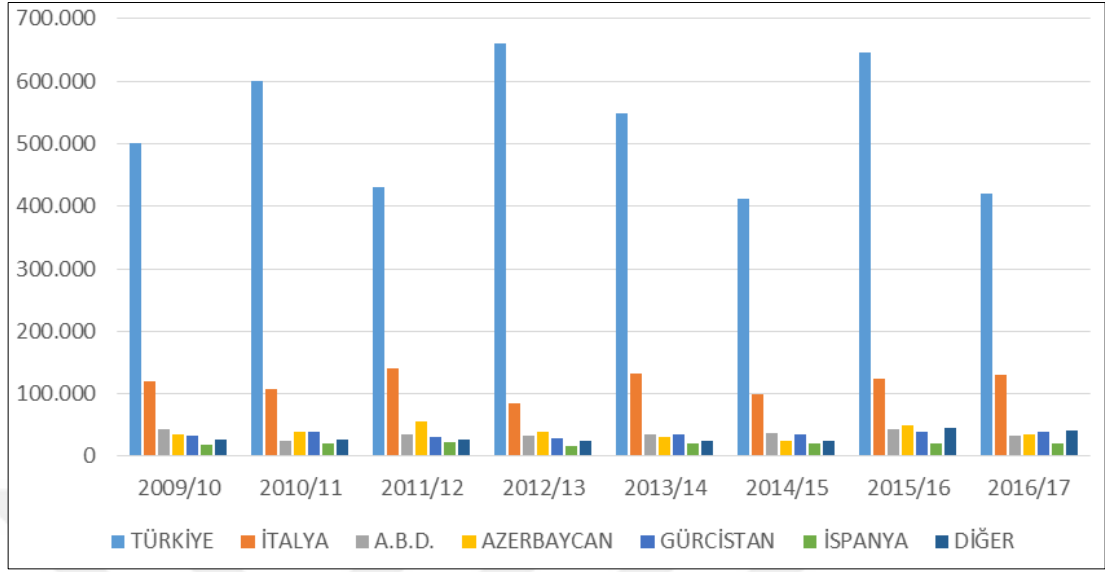
Fındığın yetiştiği yörelerde en düşük sıcaklığın -8 veya -10 °C ve en yüksek sıcaklığın da 36-37 °C olması gerekmektedir. Ayrıca yıllık yağış toplamının 700 mm' nin üstünde olması ve yağışın yıl içerisindeki aylara göre dağılımının dengeli

olması gerekmektedir. Haziran ve Temmuz aylarındaki oransal nemin de % 60' ın altına düşmemesi gerekmektedir (Kayalak, 2009).

Fındığın Türkiye ve dünyadaki üretim durumu

Ekonomik olarak kültürü yapılan, meyvecilik bakımından önemli olan türler, *Corylus Avellane L.* (Adi Fındık), *Corylus Colurna L.* (Türk Fındığı) ve *Corylus Maxima Mill.* (Lambert Fındığı)' dır. Ayrıca çeşitli fındık türlerinin melezleri de önem kazanmaktadır. Ülkemiz ekonomisinde oldukça önemli bir yeri olan fındık başta Giresun, Ordu, Trabzon ve Rize olmak üzere Karadeniz'e kıyısı olan hemen her ilde yetiştirilmektedir. Fındığın ilk defa Giresun'da kültüre alındığını belirten kaynaklar vardır (Anonim, 2017d).

Fındık bademden sonra dünyada en yaygın yetiştiriciliği yapılan sert kabuklu meyvedir. Fındığın kültür çeşitleri, Türkiye, İtalya, İspanya, ABD, Gürcistan, Azerbaycan, Çin, İran, Şili, Avustralya ve Fransa'da yetiştirilmektedir. Bu ülkelerin yanı sıra Polonya, Yunanistan, Belarus, Hırvatistan, Tacikistan, Özbekistan, Rusya Federasyonu, Kırgızistan, Portekiz, Moldova, Tacikistan, Ukrayna, Tunus, Slovenya, Slovakya, Moldova, Suriye, Kıbrıs, Arjantin, Avusturya, Estonya, Yeni Zelanda, Romanya ve Kamerun gibi ülkelerde de az da olsa fındık üretilmekte ve üretimin arttırılmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Dünya fındık üretimi, 1960' lı yıllarda yaklaşık 250 bin ton civarında iken, son yıllarda bir milyon tona yaklaşmıştır (Şekil 2.21).



Şekil 2.21. Dünya fındık üretimi (ton)

Dünya fındık üretiminin ortalama % 70' ini gerçekleştiren Türkiye'yi sırasıyla İtalya, ABD, Kafkas Ülkeleri (Azerbaycan, Gürcistan), İspanya izlemektedir (Anonim, 2017d).

Ülkemizde fındık üretimi genel olarak Karadeniz Bölgesinde gerçekleştirilmektedir. Ülkemiz, yıllara göre değişim göstermekle beraber (Çizelge 2.8), son on yıllık ortalamaya göre 550 000 tonluk fındık üretimi ile dünya üretiminin yaklaşık % 70'ini sağlamaktadır.

Çizelge 2.8. Türkiye' de fındık üretim alanı ve üretim durumu

Yıllar	Üretim Alanı (Ha)	Üretim (Ton)	Verim (Ka/da)
2006	666 226	661 000	99
2007	663 817	530 000	80
2008	663 192	800 791	121
2009	642 867	500 000	78
2010	667 865	600 000	90
2011	696 964	430 000	62
2012	701 407	660 000	94
2013	702 144	549 000	78
2014	701 141	412 000	59
2015	702 627	646 000	92
2016	705 445	420 000	60

Türkiye'nin fındık veriminde yıllara göre önemli dalgalanmalar görülmektedir. İklim şartları, gerekli kültürel işlemlerin yeterince yapılmaması ve fındık bitkisinde görülen periyodisite gibi etkenler verimdeki dalgalanmayı arttırmaktadır (Bars, 2016).

2.7.5.2. Ceviz kabuğu

Cevizin tanımı ve tarihçesi

Ceviz (*Juglans Regia L.*) botanik olarak *Dicotyledoneae* sınıfı *Juglandales* takımı, *Juglandaceae* familyası ve *Juglans* cinsinde yer alan bir bitkidir. Günümüzde kaliteli üstün özellikleri tespit edilmiş *Juglans* cinsi içerisinde 18 ceviz türü bilinmektedir. Meyve kalitesi üstün olan ceviz (Resim 2.4) denildiğinde bu türler içinde ilk olarak akla, Anadolu cevizi, İran cevizi ve İngiliz cevizi olarak da tanımlanan *Juglans Regia L.* cevizi gelmektedir. *Juglans Regia L.* cevizinin ağaçları aromatik kokulu olup, tüysü yaprakları karşılıklı dizilmiştir. Ekstrem ekolojik özelliklere sahip olan yerlerin dışında ülkemizde çoğu yerde yetişmesi mümkündür (Şimşek 2016).

Bazı araştırmacılara göre cevizin anavatanı İran'ın Ghilan bölgesi iken bazılarının göre ise Çin'dir. Çoğu araştırmacı ise bunlara karşılık cevizin anavatanı olarak çok daha geniş bir alanı göstermektedir. Bunu savunan gruba göre ceviz Karpat dağlarından Türkiye, Irak, İran, Afganistan, Güney Rusya, Hindistan, Mançurya ve Kore'ye kadar uzanan geniş bir bölgenin doğal bitkisidir (Kaplukan, 2015).

Yapılan arkeolojik araştırmalarda Anadolu'da yaşayan insanların cevizi en az 3000 yıldır tanıdıkları ve cevizin ürünlerinden faydalandıklarına dair bulgulara rastlanmıştır (Bayazit, 2016).



Resim 2.4. Ceviz içi ve kabukları

Çeşitli göçler ve ticaret kervanları vasıtasıyla doğal yayılma alanı dışına da götürülmüş olan ve bu nedenle büyük bir doğal yayılma alanına sahip Anadolu cevizi (*Juglans Regia L.*) bugün hemen hemen dünyanın her yerinde, tropik bölgeler dışında yetiştiriciliği yapılan bir meyve türü olma özelliğindedir. Ceviz yetiştiriciliğinde uzunca bir süre Türkiye söz sahibi olarak en önde gelmekteydi ve bunu sırasıyla Yunanistan, İtalya, Fransa gibi ülkeler takip etmekteydi. Ancak ABD'nin 1867' de ceviz üretimine başlamasıyla birlikte bütün bu ülkeleri geride bırakmış ve ceviz yetiştiriciliğinde ve ticaretinde en önemli ülke konumuna gelmiştir (Budak, 2010).

Cevizin iklim ve toprak istekleri

Cevizin fizyolojik ve morfolojik yapısı ile meyve gelişimi dikkate alındığında, uygun iklim şartlarının belirlenmesinde oldukça kritik değerlerle karşılaşmaktadır. Ceviz yetiştiriciliğini bir bölgede sınırlayan en önemli faktörlerin başında ilkbaharın geç donları gelmektedir. İlkbaharda meydana gelen bu geç donlanmalar ceviz bitkisinde meydana gelen yıl içerisindeki sürgünlerin dişi çiçeklerine zarar vermektedir. Aynı zamanda sonbaharda meydana gelen erken donlanma olayları da ceviz yetiştiriciliğini olumsuz etkileyen faktörler arasında gösterilebilir. Olgun ve sağlıklı ceviz ağaçları kışın -15 °C ile -20 °C sıcaklığa kadar dayanmaktadırlar. Ceviz ağaçları killi, kumlu ve organik maddece zengin topraklarda daha çok gelişmekte olup kökleri daha derine inebilmektedir. Ceviz ağaçlarının gelişimini ve iriliğini kök derinliğini sınırlayan toprak çeşitleri belirlemektedir. Ceviz için en uygun toprağın

pH değeri 6 olup, bunun optimum düzeylerde tutulabilmesi için asidik veya bazik gübreler kullanılır (Anonim, 2011).

Cevizin Türkiye ve dünyadaki üretim durumu

Türkiye’ de meyve veren ve vermeyen toplam ceviz ağacı sayısı 9 milyona yaklaşmıştır. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığınca desteklenen özel ağaçlandırma çalışmaları kapsamında, dikilen ceviz ağacı sayısı 2012 yılı itibari ile 1 748 000 adet olmuştur. Türkiye İstatistik Kurumu rakamlarına göre Türkiye’ de yıllık ceviz üretimi 178 142 ton civarındadır (Çizelge 2.9). 2009-2010 yılı ABD verilerine göre Türkiye ceviz üretimi 88 000 ton olarak öngörülmüştür. Ülkemizde cevizce olan yoğun ilgi nedeniyle son zamanlarda gerek özel ve gerekse kamu destekli yürütülen projelerle ceviz ağacı sayısının arttırılması hedeflenmektedir (Gür ve ark., 2016).

2015 yılı Türkiye İstatistik Kurumu verilerine göre ceviz üretiminde Antalya 9,3 bin ton ile ilk sırada yer alırken, Hakkari 9 bin ton ile ikinci ve Karaman da 8 bin ton ile üçüncü sırada yer almıştır (Bars, 2016).

Çizelge 2.9. Türkiye’ de ceviz üretim alanı ve miktarı (Bars, 2016)

Yıllar	Üretim Alanı (1.000 da)	Üretim (1 000 ton)
2004	168	126
2005	197	150
2006	209	130
2007	287	173
2008	329	171
2009	367	177
2010	414	178
2011	468	183
2012	552	203
2013	639	212
2014	694	181

2013 yılı itibariyle dünyada ceviz üretimi yapılan toplam alan 999 bin ha’ dır. Ceviz üretim alanları göz önünde bulundurulduğunda, Çin 425 bin ha ile ilk sırada yer alırken, ABD 113 bin ha ile ikinci, AB ise 73 bin ha ile üçüncü sırada yer almaktadır.

Çin dünya ceviz üretim alanının % 4' üne sahip iken, Çin' i % 11 ile ABD ve % 7 ile AB takip etmektedir.

Çizelge 2.10' da görüldüğü gibi dünya ceviz üretimi 2014-2015 yıllarında yaklaşık 1,8 milyon ton olarak gerçekleşmiştir (Bars, 2016).

Çizelge 2.10. Dünya ceviz üretimi (1.000 ton)

Yıllar	Çin	ABD	AB	Ukrayna	Şili	Diğer	Dünya
2004/05	365	294,8	40	50	15	85,2	850
2005/06	388	322,1	45	60	17,7	105,9	938,7
2006/07	425	313,9	70	30	22,2	108,8	969,9
2007/08	460	297,6	60,6	70	26	123,25	1037,5
2008/09	490	395,5	90	80	28	120,3	1203,8
2009/10	560	396,4	87	100	36	126,3	1305,7
2010/11	580	457,2	80	80	42	117,4	1356,6
2011/12	700	418,2	112,7	115	40	122,5	1508,4
2012/13	720	450,9	110	85	53	123,7	1542,6
2013/14	780	446,3	98,8	95	62	121	1603,1
2014/15	900	512,6	105	85	65	83	1750,6

2.8. Literatür Araştırması

2.8.1. Çeşitli tarımsal atıklardan biyokömür üretimi ve adsorban olarak kullanılması

Changmai ve ark. (2018), havuç, domates ve polietilen tereftalat (PET) atıklarının karbonizasyonu ile elde ettikleri ve potansiyel bir adsorban olarak kullandıkları 3 farklı biyokömür malzeme ile sulu çözeltiden Co(II) giderimini gerçekleştirmişler ve adsorpsiyon prosesi için kinetik ve denge çalışmaları yapmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için sentezledikleri PET katkılı kompozit adsorban ile havuç ve domates atıklarından elde ettikleri biyokömür örneklerini, Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FT-IR), X-ışını Kırınım Difraktometresi (XRD), Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopu (FE-SEM), Elektron Dispersiyonlu X-ışını (EDX) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) kullanarak, karakterize etmişlerdir. Adsorpsiyon prosesi üzerine temas süresi, adsorban dozu ve pH gibi farklı parametrelerin etkisinin araştırıldığı çalışmada, Co(II)' nin giderimine yönelik sentezlenen üç farklı adsorbanın kinetik davranışı incelenmiş ve Langmuir ve

Freundlich izotermine uygunlukları araştırılmıştır. Havuç ve domates atıklarının karbonizasyonu ile elde edilen biyokömürler ve PET katkılı kompozit biyokömür kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmasında Co(II) giderimi sırasıyla %24, %37 ve %67 olarak bulunmuştur. 312,5 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip olan PET katkılı kompozit adsorban için yapılan kinetik çalışmalar en uygun izoterm modelinin Langmuir modeli olduğunu göstermektedir.

Dawood ve ark. (2017), çam kozalağının yavaş pirolizi ile elde ettikleri biyokömür yardımıyla sulu çözeltilerden organik ve inorganik kirleticilerin adsorpsiyonla uzaklaştırılmasını incelemiştir. Çam kozalağı biyokömürü, 500 °C’ de yavaş piroliz ile hazırlanıp, karakterize edilmiş ve organik yapıda metilen mavi (MB) boya ile inorganik yapıda nikel Ni (II) iyonlarının sulu fazdan uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminde çözelti pH’ ı, boya konsantrasyonu ve sıcaklık değiştirilerek, kinetik çalışma gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar adsorplanan her iki maddenin çam kozalağından elde edilen biyokömür ile uzaklaştırılması işleminin esasen kimyasal adsorpsiyonla gerçekleştiğini ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin metilen mavi boya ve nikel iyonları için sırasıyla 106,4 mg/g ve 117,7 mg/g olduğunu göstermektedir. Termodinamik çalışmalar ise adsorpsiyonun endotermik doğasını ve kendiliğinden gerçekleştiğini doğrulamıştır. Tüm sonuçlar bir arada değerlendirildiğinde, düşük maliyetli çam kozalağının; sürdürülebilir, ucuz, çevre dostu ve etkin bir adsorban üretimi için öncül olarak kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır.

Gonçalves ve ark. (2016), çalışmalarında şeker kamışı küspesi ve melasının pirolizi ve CO₂ ile aktivasyonu ile bioyağ ve biyokömür elde etmişlerdir. Piroliz işlemi sonucu sırasıyla ağırlıkça %25,90 biyokömür, %41,11 bioyağ ve %32,99 gaz ürün açığa çıkmıştır. Elde edilen bioyağın özellikleri ve karakteristiği, çeşitli piroliz işlemleri sonucu elde edilen yağ sınıfları için önerilen spesifikasyonlar ile karşılaştırılabilir nitelikte çıkmıştır. 4,5 saatlik etkinleştirme süresi ve CO₂ ile aktivasyon işlemi, 900 m²/g’ dan daha yüksek yüzey alanına sahip, mikro ve mezo gözeneklerin baskın olduğu biyokömür elde etmenin mümkün olduğunu göstermiştir. Şeker üretiminde ham şerbet arıtımında koyu renkli şurubun rengini gidermede ticari

aktifleştirilmiş karbon yerine üretilen biyokömürün etkin bir şekilde kullanılabilceği bu nedenle de daha düşük maliyetli alternatif bir adsorban olduğu tespit edilmiştir.

Kılıç ve ark. (2013), badem kabuklarının pirolizi ile elde ettikleri biyokömür ile sulu çözeltilerden ağır metal adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada Ni(II) ve Co(II) ağır metallerini kullanmışlardır. Adsorpsiyon deneylerinde pH, adsorban miktarı, metal iyonları konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Denge izotermelerini tanımlamak için Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Temkin izoterm modelleri kullanılmıştır. Deneysel çalışmalardan elde edilen veriler badem kabuklarının pirolizi ile hazırlanan biyokömürün, ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için kullanılabilcek düşük maliyetli ve etkili bir adsorban olduğunu göstermiştir.

Shen ve ark. (2017), atık çaydan elde ettikleri biyokömürü NH_4Cl ile modifiye ederek, elementel civanın (Hg^0) adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Biyokömür azot gazı altında $500\text{ }^\circ\text{C}$ ' de piroliz işlemiyle elde edilmiş ve $700\text{ }^\circ\text{C}$ ' de N_2 ve su buharı atmosferinde aktifleştirilmiştir. Elementel civa giderimi üzerine NH_4Cl yükleme miktarının, ultrasonik muamele yönteminin, boşluk hızının, reaksiyon sıcaklığının ve baca gazı bileşiminin etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada NH_4Cl ' nin optimum yüklenmesi ağırlıkça %5 olarak bulunmuştur. İmpregnasyon (emdirme) işleminde ultrasonik muameleye maruz bırakılan biyokömür ile civa giderme verimliliği, modifiye edici maddenin üniform dağılımı nedeniyle yükselmiştir. Civa giderme verimi boşluk hızı arttıkça azalmıştır. En iyi reaksiyon sıcaklığı %5 O_2 varlığında $120\text{ }^\circ\text{C}$ olmuştur. Civa giderim işleminin fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon adımlarıyla gerçekleştiği düşünülmektedir. Ayrıca civanın giderilmesinde ortamdaki NO ve SO_2 gazları yararlı olmuştur. Sonuçlar yapıdaki $\text{C}=\text{O}$ ve $\text{C}-\text{Cl}$ fonksiyonel guruplarının civa uzaklaştırma işlemine katkıda bulunduğunu göstermiştir.

Giraldo ve Pirajan (2012), yüksek miktarda mezo gözenekli biyokömürü kahve kalıntılarını kullanarak hazırlamışlardır. Çalışmada kahve kalıntıları ZnCl_2 ve KOH ile muamele edildikten sonra azot gazı altında karbonlaştırılarak, CO_2 ile aktive edilmiştir. Elde edilen biyokömür $\text{Hg}(\text{II})$ ve $\text{Zn}(\text{II})$ iyonlarının adsorpsiyonunda

kullanılmıştır. Yapılan çalışmada hazırlanan farklı adsorbanlar için bulunan tek bileşenli denge adsorpsiyon kapasiteleri şöyledir; ACK3 üzerinde Hg(II) için 0,002-0,380 mmol/g, ACZ3 üzerinde Hg(II) için 0,002-0,330 mmol/g ve ACK2 üzerinde Zn(II) için 0,002-0,300 mmol/g, ACZ2 üzerinde Zn(II) için 0,001-0,274 mmol/g. Sonuç olarak hazırlanan biyokömür örneklerinin, Hg(II) ve Zn(II) iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için etkili olduğu tespit edilmiştir.

Guo ve ark. (2018), *Camellia Oleifera* tohum kabuğundan elde ettikleri biyokömürü sulu çözeltilerden metilen mavi (MB) ve Cr(VI) gideriminde kullanmışlardır. KOH ile aktive edilerek hazırlanan düşük maliyetli biyokömür, SEM, BET, Boehm titrasyonu ve FT-IR teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Denge kinetik çalışmalarından elde edilen sonuçlar, Cr(VI) ve MB için adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modeline ($R^2 > 0,99$) daha iyi uyum sağladığını ve adsorpsiyon denge süresinin Cr(VI) için 9 saat ve MB için 3 saat olduğunu göstermiştir. Hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri sırasıyla Cr(VI) ve MB için 307,26 mg/g ve 493,02 mg/g olmuştur. pH değeri, Cr(VI) adsorpsiyonu üzerinde belirgin bir etkiye sahipken, MB adsorpsiyonu üzerinde herhangi bir etki göstermemiştir. Su veya etanol kullanılarak gerçekleştirilen rejenerasyon işlemi sonucu yedi döngü yenilemesinden sonra Cr(VI) ve MB giderimi için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 165,1 mg/g ve 278,4 mg/g olarak belirlenmiştir. Tüm bu sonuçlar sulu çözeltilerden Cr(VI) ve MB gideriminde *Camellia Oleifera* tohum kabuğundan elde edilen biyokömürün yüksek etkinliğe sahip olduğunu göstermiştir.

Mohan ve ark. (2011), meşe talaşı ve meşe kabuğunu 400-450 °C' de hızlı piroliz işlemine tabi tutarak biyokömür üretmişler ve karakterize ettikleri bu malzemeleri sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının gideriminde adsorban olarak kullanmışlardır. Kesikli adsorpsiyon deneyleri farklı sıcaklık, pH ve katı/sıvı oranlarında gerçekleştirilmiştir. Maksimum Cr(VI) giderimi pH 2' de gerçekleşmiştir. 10 g/L' lik adsorban dozu ile 48 saatte dengeye ulaşılmıştır. Çalışılan 1-100 mg/L konsantrasyon aralığında sıcaklık artışı ile birlikte giderilen Cr(VI) miktarı da artmıştır. ($Q_{\text{Meşe talaşı}}: 25\text{ °C} = 3,03\text{ mg/g}; 35\text{ °C} = 4,08\text{ mg/g}; 45\text{ °C} = 4,93\text{ mg/g}$ ve $Q_{\text{Meşe kabuğu}}: 25\text{ °C} = 4,62\text{ mg/g}; 35\text{ °C} = 7,43\text{ mg/g}; 45\text{ °C} = 7,51\text{ mg/g}$). En yüksek Cr(VI) giderimine meşe kabuğundan elde edilen biyokömür kullanılarak ulaşılmıştır. Biyokömürlerin

performansları Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Toth, Radke ve Sips adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Deneysel verilere en uygun olan izoterm modeli yüksek regresyon (R^2) katsayısından dolayı Sips adsorpsiyon izoterm modeli olmuştur. Kinetik veriler, yalancı ikinci derece kinetik model ile uyumluluk göstermiştir. Meşe kömürlerinin (S_{BET} : 1-3 m^2/g), aktif karbon (S_{BET} :~1000 m^2/g) ile benzer miktarda Cr(VI) giderebildiği tespit edilmiştir. Dolayısıyla, biyoyağ üretiminden gelen yan ürünlerin, su arıtımında ucuz adsorbanlar olarak kullanılabilceği ortaya konulmuştur. Cr(VI) iyonlarıyla kontamine olmuş yüzey sularından krom giderme işleminde hazırlanan biyokömürlerin başarıyla kullanılabilceği gösterilmiştir.

Ruthiraan ve ark. (2017), demir oksit emdirerek modifiye ettikleri mangosten kabuğunu havasız ortamda 800 °C' de 20 dakika piroliz işlemine tabi tutarak, manyetik biyokömür üretmişlerdir. Üretilen bu malzemeyi sulu çözeltilerden metilen mavisi ve Cd(II) iyonlarının gideriminde adsorban olarak kullanmışlardır. Her iki kirletici için pH'ın, çalkalama hızının ve temas süresinin adsorpsiyon prosesi üzerine etkileri incelenerek, partikül içi difüzyon mekanizması araştırılmıştır. Metilen mavisi boyası için pH 7.0 ve üzeri şartlarda, 50 dakikalık temas süresi ve 150 devir/dakika karıştırma hızı ile maksimum giderim verimine ulaşılmıştır. Cd(II) iyonları için de pH 8.0 değerinde, 150 devir/dakika karıştırma hızında ve 60 dakikalık temas süresinde maksimum giderim yüzdesi elde edilmiştir. Adsorpsiyon işlemi üzerine sıcaklığın etkisini belirlemek için gerçekleştirilen termodinamik çalışmalar ise bu işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini ortaya çıkarmıştır. Deneysel sonuçlar, üretilen manyetik biyokömürün hem ağır metal iyonunun hem de organik kirleticinin optimum koşullarda adsorbe edilmesi için uygun olduğunu ortaya koymaktadır.

Vukelic ve ark. (2018), atık kiraz çekirdeklerinden biyokömür üreterek sulu çözeltilerden Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının giderimi için kullanmışlardır. Ürettikleri bu malzemeyi gerek adsorban özellikleri gerekse yaptıkları maliyet analizi ile ticari aktif karbon ile kıyaslamışlardır. Atık kiraz çekirdeği, konvansiyonel (ticari) olmayan aktif karbon üretmek için kullanılan düşük maliyetli bir materyaldir. Ticari aktif karbon ve atık kiraz çekirdeklerinden üretilmiş düşük maliyetli biyokömür kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması sonuçları kıyaslandığında, en

yüksek ağır metal giderme verimi Pb^{2+} ve Cd^{2+} için atık kiraz çekirdeklerinden üretilen biyokömür kullanılarak sırasıyla % 79-95 ve % 90-92 olarak bulunmuştur. Ni^{2+} için elde edilen % 84-88' lik en yüksek uzaklaştırma oranı ise ticari aktif karbon kullanılarak elde edilmiştir. Maliyet analizi sonuçları, atık kiraz çekirdeklerinden üretilen biyokömürün ticari aktif karbondan altı kat daha ucuz olduğunu ve 229 ABD doları/kg tasarruf sağlayabileceğini göstermiştir. Atık kiraz çekirdeğinden üretilen biyokömürün pratik uygulamalarının ticari aktif karbon ile aynı olabileceği ve ağır metaller, hidrokarbonlar ve organik kirleticiler için hava ve su arıtma filtrelerinde kullanımının uygun olabileceği sonucuna varılmıştır.

Sewu ve ark. (2017), küllü deniz yosunu (KE) ve mantar substratını (SMS) birlikte piroliz ederek hazırladıkları farklı biyokömürleri, katyonik bir boya olan kristal menekşe (CV) boyasının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yoluyla giderimi için kullanmışlardır. Küllü deniz yosunundan elde edilen biyokömür (KBC), mantar substratından elde edilen biyokömür (SMSBC), % 10 küllü deniz yosunu eklenmiş mantar substratından elde edilen biyokömür (SK10BC) ve küllü deniz yosunu ekstraktı eklenmiş mantar substratından elde edilen biyokömür (ESBC) örnekleri karakterize edildiğinde, ESBC' nin en yüksek sabit karbon içeriğine (% 70,60) ve biyokömür verimine (% 31,6) sahip olduğu görülmüştür. SMSBC' den daha yüksek kül içeriğine, daha fazla fonksiyonel gruplara ve daha iri gözenekli yüzey morfolojisine sahip olan SK10BC, SMSBC' den (282,9 mg/g) 2,2 kat daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi (610,1 mg/g) sergilemiştir. Sonuç olarak ko-piroliz yoluyla yüksek miktarda kül içeren deniz yosununun az bir miktarının mantar substratı ile karıştırılarak birlikte piroliz edilmesiyle elde edilen biyokömürün, katyonik boya giderimi için uygulanabilir alternatif bir adsorban olabileceği tespit edilmiştir.

Reddy ve ark. (2016), mısır koçanlarını 1173 K' de piroliz ederek hazırladıkları biyokömürü, CO_2 ve buhar ile fiziksel aktivasyon işlemine tabi tutmuşlar ve aktive ettikleri biyokömür örneklerini bazik bir boya olan metilen mavisinin (MB) adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Üretilen biyokömürlerin karakterizasyonu BET, Sıcaklık Programlı Ayrışma (TPD) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Temas süresi, adsorban miktarı, MB konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çok çeşitli deneysel parametrelerin adsorpsiyon prosesi üzerine

etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar, maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesinin CCC kodlu biyokömür için 100 mg/g ve SCC kodlu biyokömür için 75,5 mg/g olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, partikül içi difüzyon ve Evolich gibi farklı kinetik modellerle analiz edilmiştir. Fiziksel olarak aktifleştirilmiş biyokömür üzerinde MB' nin adsorpsiyonu, yalancı ikinci derece kinetik modele uygunluk göstermiştir. İşlemin entalpi değişimi, ΔH (kJ/mol) 43,27 (CCC) ve 38,45 (SCC); entropi değişimi, ΔS (kJ/mol) 1,57 (CCC) ve 1,33 (SCC) bulunmuş ve adsorpsiyon işleminin endotermik olduğu tespit edilmiştir. ΔG° (kJ/mol)' nin negatif değeri (-29,92 (CCC)) ve (-11,14 (SCC)), MB' nin biyokömür üzerinde kendiliğinden tutunduğunu düşündürmektedir.

Masiya ve Gudyanga (2009), tarımsal atık olan şeftali çekirdeğinden ürettikleri biyokömürün, asidik tiyoüre solüsyonlarından altının adsorbe edilmesi işleminde etkinliğini araştırmışlardır. Bu çalışmada kullanılan biyokömür, şeftali çekirdeklerinin fosforik asit ve çinko klorür ile kimyasal olarak aktive edilmesiyle üretilmiştir. Çeşitli parametrelerin adsorpsiyon kinetiği ve denge üzerindeki etkileri incelenmiştir. Altının adsorpsiyonu üzerine, çözelti pH' ının, karıştırma hızının, aktive edilmiş biyokömür miktarının, karbon parçacıklarının boyutunun ve başlangıçtaki altın ve tiyoüre konsantrasyonunun önemli derecede etki ettiği bulunmuştur. Denge adsorpsiyon verileri, yüksek korelasyon katsayısı ile hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modellerine uyum göstermiştir. Langmuir izoterminden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi, fosforik asit ile aktifleştirilmiş şeftali çekirdekleri için 31,2 mgAu/g ve çinko klorürle aktifleştirilmiş şeftali çekirdekleri için 69,0 mgAu/g olarak bulunmuştur.

Yi ve ark. (2013), uranil katyonlarının (UO_2^{2+}) kesikli sistemde kayısı çekirdeğinden elde edilen biyokömür (ASAC) üzerinde adsorpsiyonunu araştırmışlardır. pH, temas süresi, sıcaklık ve adsorban miktarının, U(VI)' nin adsorpsiyon kinetiği ve denge adsorpsiyon izotermi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sulu çözülden U(VI) uzaklaştırma işlemi ilk 60 dakika içinde oldukça hızlı gerçekleşmiş, 120 dakika sonra ise dengeye ulaşmıştır. Adsorpsiyon işlemi yüksek oranda pH' a bağlı olup,

maksimum adsorpsiyon verimi pH 6.0 değerinde elde edilmiştir. Çalışılan 25-45°C sıcaklık aralığında elde edilen uzaklaştırma verimleri, sıcaklığın U(VI) adsorpsiyonu üzerinde çok az etkiye sahip olduğunu göstermiştir. ASAC miktarı arttıka, U(VI) uzaklaştırma verimi artarken, adsorpsiyon kapasitesinde düşüş gözlenmiştir. Adsorpsiyon işlemi hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modellerine uyum göstermiştir. Langmuir modeli temel alınarak hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 59,17 mg U(VI)/g adsorban olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiği, yalancı birinci derece kinetik model ile uyum göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, ASAC' ın sulu zeltiden U(VI)' nın verimli bir şekilde uzaklaştırılması için alternatif bir adsorban olarak kullanılabileceğini düşündürmektedir.

şamdan (2013), kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal aktivasyonla biyokömür üretmiş ve sulu zeltelerden boya ve ağır metal gideriminde kullanmıştır. Yapılan çalışmada farklı emdirme oranlarında (1:1, 2:1, 3:1) fosforik asit ve çinko klorür ile aktifleştirilmiş ve farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (400, 500, 600 °C) retilmiş biyokömürlerin gözenek hacmi, BET yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve gözenek boyut dağılımı gibi yapısal özellikleri belirlenmiştir. En yüksek yüzey alanı değerlerine 500 °C' de karbonize edilen biyokömür rneklelerinde ulaşılmış olup, 2:1 emdirme oranı ile fosforik asit ile aktive edilen örnekte 1421 m²/g ve 3:1 emdirme oranı ile çinko klorür ile aktive edilen örnekte ise 1564 m²/g yüzey alanı değerlerine ulaşılmıştır. Elde edilen bu biyokömürler sulu zeltelerden Pb⁺² ve metilen mavisi giderimi için kullanılmış ve adsorpsiyon için optimum şartlar araştırılmıştır. Adsorpsiyon işleminde kullanılan iki biyokömür için metilen mavisi ve Pb⁺² adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modele ve Langmuir denge izotermine uyum sağladığı tespit edilmiştir.

2.8.2. Fındık ve ceviz kabuklarından biyokömür üretimi ve adsorban olarak kullanılması

Barbosa ve ark. (2013), ağırlıkça % 40' lık fosforik asit ile kimyasal olarak aktive ettikleri ceviz kabuğu (GACN) ve karpuz kabuğundan (GACW) rettikleri biyokömürü, sulu zeltiden Pb⁺² ve Zn⁺² iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Biyokömür retim verimi GACW ve GACN için sırasıyla %85 ve

%80 olarak bulunmuştur. Her iki biyokömür örneği BET, SEM, FT-IR, TGA, Boehm titrasyonu ve PZC analiz teknikleri kullanılarak, karakterize edilmiştir. GACN, GACW' a göre %10 daha fazla yüzey alanına (BET yüzey alanı GACN için 789 m²/g, GACW için 710 m²/g) ve %13 daha fazla gözenek hacmine sahiptir. Bununla birlikte GACN, yüksek sıcaklıklara karşı daha dirençlidir (GACN için 900 °C' deki kütle kaybı %20 iken GACW için %31' dir). Çalışmada Pb⁺² ve Zn⁺² iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon işlemi üzerine etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon izoterm verileri, Langmuir modeli ile uyumlu çıkmıştır. Deneysel sonuçlar, gözenek dağılımının adsorpsiyon sürecinde önemli bir değişken olduğunu ve hem mezo hem de mikro gözeneklere sahip GACW kullanılarak yapılan adsorpsiyon işleminde gram adsorban başına adsorbe edilen Pb⁺² ve Zn⁺² miktarının yalnızca mikro gözeneklere sahip GACN kullanılarak yapılan adsorpsiyon işleminden daha fazla olduğunu göstermiştir. GACW' ın Pb⁺² ve Zn⁺² için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 40,984 mg/g ve 11,312 mg/g iken, GACN için bu değerler 32,362 mg/g ve 6,079 mg/g olarak bulunmuştur. Bununla birlikte yüzey kimyasının adsorpsiyon sürecinde önemli bir değişken olduğu da GACN' a kıyasla daha düşük bir pH_{PZC} değerine (GACW için 3,05 ve GACN için 4,5) sahip olan GACW kullanılan adsorpsiyon çalışmalarında daha net gözlemlenmiştir. pH 4,5' in üzerinde ağır metal iyonları ile karbon yüzeyi arasında elektrostatik etkileşimlerin artabileceği düşüncesiyle her bir ağır metalin giderimi sabit pH' da (pH=4,5) gerçekleştirilmiştir.

Ghasemi ve ark. (2015), tarımsal katı atıklardan olan ceviz kabuğunu, çinko klorür ile iki adımda kimyasal olarak aktive ederek, termal piroliz işlemi yoluyla yüksek performanslı aktif biyokömür sentezlemişlerdir. Karakterizasyon çalışmaları sonucu elde edilen yüksek BET yüzey alanı (1223 m²/g) ve yüksek toplam gözenek hacmi (0,85 cm³/g) değerleri üretilen biyokömürün çok iyi dokusal özelliklere sahip, gözenekli yapısını ortaya koymuştur. Elde edilen biyokömür sulu çözeltiden Fe(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için adsorban olarak kullanılmıştır. Gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon işleminde, adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH, metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresinin etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon sonuçlarına göre, Fe(II) ve Cr(VI) iyonlarının maksimum

uzaklaştırılma verimi sırasıyla pH 4,5 ve 2' de ve 313K' de %96,2 ve %99 olarak bulunmuştur. Tek bileşenli sistemde, iyonların adsorpsiyonu için elde edilen denge ve kinetik verileri sırasıyla Sips izoterm ve yalancı ikinci derece kinetik modelleriyle uyumlu çıkmıştır. Adsorpsiyon işleminde ortamdaki iyonların rekabet edebilirliğini belirleyebilmek için Fe(II) ve Cr(VI) iyonlarının ikili bir solüsyonu hazırlanarak, adsorpsiyon işlemi tekrar gerçekleştirilmiştir. İkili adsorpsiyon izotermi modifiye Langmuir modeli ile tanımlanmış ve model parametreleri bir optimizasyon prosedürünün ardından genetik algoritma ile bulunmuştur. Sonuç olarak, sentezlenmiş ceviz kabuğu esaslı biyokömürün, benzer koşullardaki diğer biyokömürlere kıyasla daha yüksek adsorpsiyon verimliliği gösterdiği tespit edilmiştir.

İmamoğlu ve ark. (2017), tarımsal atıklardan olan fındık çotanağını (HH), potasyum asetat kullanarak kimyasal aktivasyon yoluyla karbonlu malzemeye dönüştürmüşlerdir. Üretilen biyokömür (KAHHAC), FT-IR, SEM, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri, CHN elementel analizi ve nem, kül ve sıfır yük noktasının tayini ile karakterize edilmiştir. Karakterize edilen KAHHAC, sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Optimum pH ve temas süresi sırasıyla 5,0 ve 240 dakika olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir izotermi ile uyumlu sonuçlar vermiş ve Cu(II) iyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 105,3 mg/g olarak tespit edilmiştir. Yalancı ikinci dereceden kinetik model, KAHHAC tarafından adsorbe edilen Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiğini başarıyla tarif etmiştir. Çalışmaların devamında KAHHAC üzerine adsorbe edilen Cu(II) iyonları, 0,5 M nitrik asit ile tamamen desorbe edilmiştir. Sonuç olarak, potasyum asetat kullanılarak aktive edilen fındık çotanağından elde edilen biyokömürün, sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması için çok yararlı ve etkili bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır.

Kazemipour ve ark. (2008), endüstriyel atık suda bulunan bakır (Cu), çinko (Zn), kurşun (Pb) ve kadmiyum (Cd) gibi ağır metallerin giderimini, fındık, ceviz, fıstık, badem ve kayısı kabuklarından elde ettikleri biyokömürle araştırmışlardır. Kullanılan tüm tarımsal kabuklar belirli bir boyut aralığına getirilebilmek için kırma, öğütme ve

eleme işlemlerinden geçirilmiş ve fırında karbon haline getirilmiştir. Karbonizasyon işleminde ısıtma süresi ve sıcaklığı sırasıyla 15 dakika ve 800 °C olarak optimize edilmiştir. Adsorpsiyon işleminde ağır metallerin uzaklaştırılması verimi üzerine başlangıç çözelti pH' ı, akış hızı ve adsorban dozunun etkisinin araştırıldığı çalışmada, maksimum uzaklaştırma verimine pH 6-10, akış hızı 3 mL/dakika ve adsorban miktarı 0,1 gram olduğu durumda ulaşılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar, incelenen katyonların tamamının biyokömürler ile uzaklaştırılabileceğini göstermiştir. Çalışma kapsamında bakır endüstrisinde açığa çıkan gerçek atık sudan katyonların uzaklaştırılması için üretilen biyokömürlerin etkinliğini belirleyebilmek için de araştırma yapılmıştır. Elde edilen bulgular, yukarıda belirtilen biyokütle örneklerinden elde edilen karbon esaslı malzemelerin sadece çalışılan dört farklı katyonu önemli ölçüde uzaklaştırmakla kalmayıp, aynı zamanda gerçek atık su örneklerinde farklı kirleticileri de ortamdan uzaklaştırarak atık su arıtım verimliliğinde artışa sebep olduğunu göstermiştir. Bulunan sonuçlar, standart sentetik atık su kullanılarak elde edilen sonuçlar ile uyum sağlamıştır.

Kim ve ark. (2001), hammadde olarak kullandıkları ceviz kabuklarını kimyasal olarak aktive ederek, granül biyokömür üretmişler ve adsorban olarak kullandıkları bu malzeme ile sulu çözülden Cu^{+2} iyonlarının giderimini incelemişlerdir. Ceviz kabuğunun termal özellikleri TG/DTA (TA Instrument, SDT 2960) ile incelenmiş ve üretilen biyokömürün adsorpsiyon kapasitesi titrasyon yöntemi ile değerlendirilmiştir. Çalışmalardan elde edilen sonuçlar, aktivasyon sıcaklığı arttıkça iyot değerinin de arttığını göstermiştir. Bununla birlikte, 400 °C' den yüksek sıcaklıklarda yapıda termal bozunma yaşanmış ve adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına neden olan bu durum SEM analizi ile teyit edilmiştir. 375 °C' de 1 saatten uzun süren aktivasyon işleminin de, biyokömürün mikro gözenekli yapısını tahrip ettiği sonucuna varılmıştır. İyot değeri, $ZnCl_2$ çözeltisinin konsantrasyonundaki artışla birlikte artış göstermiştir. Bununla birlikte, çözültideki aşırı $ZnCl_2$ iyot değerini düşürmüştür. Çalışmada ayrıca $ZnCl_2$ ile yapılan aktivasyon, $CaCl_2$ aktivasyonu ile karşılaştırılmıştır. Ceviz kabuğu $ZnCl_2$ ile aktive edildiğinde daha yüksek aktivasyon sağlanmıştır. Hazırlanan biyokömür örneğinin adsorban olarak uygulanabilirliği, bakır içeren sentetik atık su için incelenmiştir.

Bakır iyonunun adsorpsiyon işleminin Freundlich modeli ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar yardımıyla adsorpsiyon işleminin termodinamiği incelenmiştir. Sonuç olarak üretilen biyokömürün adsorpsiyon kapasitesi bakımından değerlendirildiğinde ticarileştirme şartlarını sağlayabileceği tespit edilmiştir.

Nethaji ve Sivasamy (2014), ekonomik değeri olmayan atık ceviz kabuğu biyokütlesini faydalı bir ürün olan biyokömüre dönüştürmüşler ve hazırladıkları bu biyokömüre farklı oranlarda NaOH emdirerek çalışmalarında kullanacakları adsorbanları hazırlamışlardır. Bu adsorbanları sulu çözeltilerden altı değerlikli krom Cr(VI) iyonlarının gideriminde kullanmışlardır. Biyokömüre emdirilen alkali çözeltilerin oranı 1:1 (AC1), 1:3 (AC2) ve 1:5 (AC3) olarak değiştirilerek hazırlanan biyokömür örnekleri, SEM analizi ve sıfır yük noktasının tayini ile karakterize edilmiştir. Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevitch izotermi denge verilerini yorumlamak için kullanılmıştır. Cr(VI)'nın biyokömüre adsorpsiyonu Langmuir izoterm modeli ile kinetik veriler ise yalancı ikinci derece hız denklemi ile uyum göstermiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını incelemek için partikül içi difüzyon modeli ve Boyd plot kullanılmıştır. Adsorpsiyon hem film difüzyonu hem de partikül içi difüzyon olayı ile gerçekleşmiştir. Bununla birlikte termodinamik parametreler de belirlenmiştir. Genel olarak, emdirme oranı daha yüksek olan AC3 numunesi kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda daha iyi sonuçlar alınmış ve bu numunenin daha iyi adsorpsiyon özelliklerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Şencan ve ark. (2015), fındık kabuğunun ve fındık kabuğundan elde ettikleri biyokömürün sulu çözeltilerden Pb^{+2} gideriminde adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek için çalışma yapmışlardır. Ayrıca adsorpsiyon işlemi üzerine $ZnCl_2$ ile aktivasyon sürecinin etkilerini de belirlemeyi amaçladıkları çalışmalarda, fındık kabuğu iki farklı sıcaklıkta, 250 ve 700 °C' de piroliz edilmiştir. Fındık kabuğunun ve biyokömürün yüzey karakterizasyonu Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi ve FT-IR spektrumu ile gerçekleştirilmiştir. Ham fındık kabuğunun BET yüzey alanı 5,92 m²/g olup, 250 ve 700 °C' de piroliz işlemi sonucu elde edilen biyokömürün

yüzey alanları ise 270,2 ve 686,7 m²/g olarak bulunmuştur. 700 °C’ de piroliz edilen fındık kabuğunun ZnCl₂ ile aktive edildikten sonra yüzey alanı 736,49 m²/g’ a yükselmiştir. Kullanılan adsorbanların Pb⁺² adsorplama kapasitesi ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir. Adsorpsiyon dengesini belirlemek için Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri kullanılmıştır. Çalışmada ayrıca Pb⁺² adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modele uygunluğu araştırılmıştır.

Zabihi ve ark. (2010), endüstriyel atık sulardan Hg(II) iyonunun uzaklaştırılması için daha ekonomik ve etkili sorbentler üretmek amacıyla ceviz kabuğundan toz halinde biyokömür (PAC) üretmişler ve adsorpsiyon yeteneğini araştırmışlardır. Aktive edici reaktif olarak ZnCl₂’ ü kullanarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile hazırladıkları bu adsorbanlar ile sulu çözülden Hg(II)’ nin adsorpsiyonunu farklı temas süresinde, farklı metal iyonu konsantrasyonunda, farklı çözelti pH’ ında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirmişlerdir. 1:0,5 oranında ZnCl₂ ile aktive edilmiş biyokömür örneğinde (PAC A) 780 m²/g, 1:1 oranında ZnCl₂ ile aktive edilmiş biyokömür örneğinde (PAC B) ise 803 m²/g BET yüzey alanına ulaşılmış olup, mikro gözenekli adsorbanlar sentezlenmiştir. Bu adsorbanların tek tabakalı adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla PAC A ve B için 151,5 mg/g ve 100,9 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca çözültideki pH artışı ile Hg(II) gideriminin de azaldığı görülmüştür. Hg(II) adsorpsiyonunun hem Langmuir hem de Freundlich izotermine ve bununla birlikte yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum sağladığı saptanmıştır.

Zhu ve ark. (2016), fındık kabuklarından elde ettikleri biyokömürü (HSAC) sulu çözültülerden uranyum(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneylerinde temas süresi (0-200 dakika), pH (2,0-7,0), başlangıç U(VI) konsantrasyonu (20-240 mg/L) ve adsorban miktarı (4-50 g/L) değiştirilerek, bu parametrelerin adsorpsiyon işlemi üzerine etkileri incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, adsorpsiyon işleminin ilk 100 dakika içinde hızlı gerçekleştiğini ve daha sonra 140 dakikada dengeye ulaştığını göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden hız denklemi ile ve adsorpsiyon dengesinin Langmuir modeli ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesine (16,3 mg/g), pH 6,0’ da 140 dakika temas süresinde ve 8,0

g/L adsorban miktarında ulaşılmıştır. Ayrıca optimum işletme koşullarında beş d6ngü üzerinden yenilenme (rejenerasyon) verimi % 96,3 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, HSAC' ın kirlenmiş sulardan U(VI)' nin hızlı ve rahat bir şekilde giderilmesi için uygun bir adsorban olabileceğini ortaya koymuştur.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Biyokömür üretiminde hammadde olarak kullanılan ve ülkemizde bol miktarda bulunan tarımsal atıklardan olan fındık ve ceviz kabukları (biyokütle) sırasıyla Ordu ve Samsun ilinden temin edilmiştir. Biyoküteller öncelikle etüvde (UNITERM, 55) 70 °C' de 12 saat kurutulmuştur. Kurutulan kabuklar değirmende (WARING) kırma ve öğütme işlemlerine tabi tutularak, boyutları küçültülmüştür. Çalışmada kullanılacak olan 250 µm' den küçük tane boyutuna sahip kabukların elde edilebilmesi için öğütülen malzeme elek analizine tabi tutulmuştur.

Çalışma kapsamında, fındık ve ceviz kabuklarından üretilen biyokömürün sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde adsorpsiyon özelliklerinin belirlenebilmesi için kullanılan deney çözeltileri ise Merck firmasından temin edilen standart bakır nitrat (Cu(NO₃)₂) ve kurşun nitrat (Pb(NO₃)₂) çözeltileri yardımıyla hazırlanmıştır.

3.2. Biyokütellerin Karakterizasyonu

3.2.1. Kısmi ve elementel analiz

Biyokütellerin kısmi analizi, bir kül fırını (PROTHERM, PLF120/5) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Uçucu madde tayini için, 1 g fındık ve ceviz kabuğu numuneleri bir potaya konulmuş ve 950 ± 5 °C sıcaklıkta bir kül fırınına yerleştirilmiştir. 8-10 dakika kül fırınında bekletilen potalar soğutulularak, tartımları alınmış ve uçucu madde miktarı hesaplanmıştır. Biyokütellerin kül analizi için, 1 g fındık ve ceviz kabuğu numuneleri bir potaya konulmuş ve 800°C sıcaklıktaki kül fırınında 1 saat bekletilmiştir. İşlem sonunda soğutulan potalar tartılmış ve kül miktarı hesaplanmıştır. Biyokütellerin nem tayini için, 1 g fındık ve ceviz kabuğu numuneleri bir potaya konulmuş ve 70 °C sıcaklıktaki etüvde 24 saat bekletilmiştir. İşlem sonunda soğutulan potalar tartılmış ve nem miktarı hesaplanmıştır. Ham fındık ve ceviz kabuğunun elementel analizi ise LECO marka CHNS-932 model analizörde yapılmıştır. Aynı anda C, N, H ve S miktarları ölçülmüştür. Ham fındık ve ceviz

kabuğu örneklerinin ısı değerlerini ölçmek için ise bir oksijen bombası kalorimetresi (e2k) kullanılmıştır.

3.2.2. FT-IR analizi

Ham fındık ve ceviz kabuğunun FT-IR spektrumları, KBr ile pellet yapılarak, Perkin Elmer marka (USA) FT-IR spektrometresi ile 400 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} arasında kaydedilmiştir. Elde edilen spektrumlarda, yüzey fonksiyonel grupların verdiği pikler yardımıyla biyokütlelerin yapıları tanımlanmıştır.

3.2.3. TGA-DTG analizi

Termogravimetrik analizörde (TA, DMAQ800) fındık ve ceviz kabuklarının termal davranışları incelenmiştir. Alümina numune kabına yaklaşık 10 mg numune konulmuş ve cihaza yerleştirilmiştir. Analiz, inert azot gazı atmosferinde ve 80 mL/dakikalık gaz akış hızında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, $10\text{ }^{\circ}\text{C/dakikalık}$ ısıtma hızıyla $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye yükseltilmiş ve numunelerin kütle kayıpları, sıcaklık ve zamanın fonksiyonu olarak kaydedilmiştir.

3.3. Piroliz İşlemi ile Biyokömür Hazırlanması

Fındık ve ceviz kabuğu biyokütlelerinin piroliz işlemi, 600 cm^3 hacime sahip elektrikle ısıtılmalı sabit yatak piroliz reaktöründe, 20 gr numune kullanılarak, $400\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. İşlem sırasında inert azot gazı akış hızı 100 mL/dakika ve ısıtma hızı ise $20\text{ }^{\circ}\text{C/dakika}$ olacak şekilde ayarlanmıştır. Reaktör sıcaklığı, reaktörün içine fırının tepesinden yerleştirilen ısı çifti ile kontrol edilmiştir. Reaktör sıcaklığı istenen değere ulaştıktan sonra 1 saat boyunca bu sıcaklıkta tutulan numuneler karbonize edilmiş ve böylece piroliz işlemi tamamlanmıştır.

3.4. Biyokömürün Karakterizasyonu

3.4.1. BET analizi

Biyokömür numunelerinde Brunauer, Emmett ve Teller (BET) metoduyla yüzey alanını belirlemek amacıyla, Quantachrome (USA) marka IQ-Chemi model cihaz ile

77,3 K' de sıvı N₂ ortamında, N₂ gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak çok noktalı BET yüzey alanı ölçümü analizi yapılmıştır. Analiz öncesi tüm numuneler 200 °C' de vakum altında 12 saat degaz işlemine tabi tutulmuştur.

3.4.2. SEM-EDS analizi

Biyokömür numunelerinin ağır metal adsorpsiyonundan önceki ve sonraki yüzey özelliklerini ve morfolojisini aydınlatmak için Quanta (USA) marka FEI/Quanta 450 FEG model SEM cihazı ile numune yüzeyinin topografik görüntüleri alınmış ve yapısal değişimler belirlenmiştir. Ayrıca taramalı elektron mikroskobuna bir X-ışını spektrometresi eklenerek, karakteristik X-ışınlarıyla görüntü elde edilebilmesine ve istenildiği takdirde bir noktanın elementel analizinin yapılabilmesine imkan sağlayan Enerji Saçınım Spektrometresi (EDS) yardımıyla fındık ve ceviz kabuklarından elde edilen biyokömür örneklerinin % elementel bileşimleri belirlenmiştir. Bu teknikte numune üzerine hızlandırılarak gönderilen elektron demeti, numuneye tek bir noktadan çarpmış, elektron demetinin numune ile etkileşmesi sonucu birçok sinyal oluşmuş ve bu sinyallerin büyüklüğü ise uygun dedektör ile ölçülmüştür.

3.5. Adsorpsiyon Deneyleleri

Bu çalışmada sulu çözeltiden Cu(II) ve Pb(II) ağır metallerinin uzaklaştırılmasında, fındık ve ceviz kabuğunun pirolizi ile üretilen biyokömürün adsorban olarak etkinliğini belirlemek için, Şekil 3.1' de verilen deney düzeneği kullanılarak kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her bir ağır metal için ticari olarak temin edilen 1000 mg/L derişime sahip stok çözeltiler saf su ile istenilen derişime seyreltilerek, adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak deney çözeltileri hazırlanmıştır. Kesikli denge adsorpsiyon çalışmaları, 250 mL ağır metal çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, ağır metallerin fındık ve ceviz kabuğundan üretilen biyokömür üzerine adsorpsiyonuna pH (2,5-5), başlangıç ağır metal konsantrasyonu (15-45 ppm), temas süresi, (300 dakikaya kadar), adsorban miktarı (1-3 g/L), sıcaklık (25-45 °C) ve karıştırma hızı (200-600 rpm) gibi farklı adsorpsiyon parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Çözeltilerin pH' ı, 0,1 M HCl ve %10' luk NH₃ çözeltileri ile ayarlanmıştır. Belirli zaman aralıklarında alınan numuneler süzgeç kağıdından süzülerek, içindeki Cu(II) ve Pb(II) konsantrasyonları

Perkin Elmer marka Optima 5300 DV model ICP-OES cihazı ile ölçülmüştür. Elde edilen deneysel veriler yardımıyla, dengede adsorbanın birim kütlesi için adsorbe edilen ağır metal miktarı (q_e) Eşitlik 3.1' e göre, adsorpsiyon verimi (% uzaklaştırılan ağır metal) ise Eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak her bir ağır metalin optimum giderim koşulları belirlenmiştir.

$$q_e = (C_o - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (3.1)$$

$$\% \text{Uzaklaştırılan Ağır Metal} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada,

q_e : Denge de birim adsorban başına adsorplanan metal iyonu miktarını (mg/g),

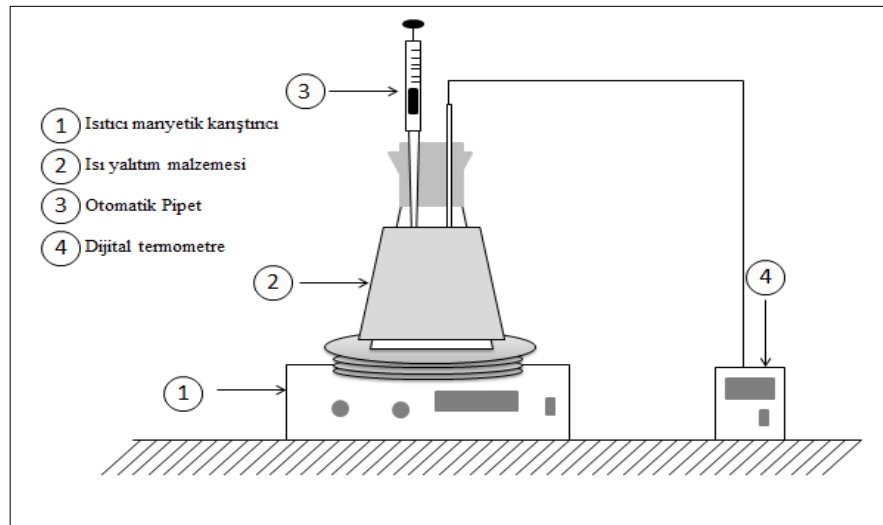
C_o : Başlangıç Cu(II) veya Pb(II) konsantrasyonunu (mg/L),

C_e : Denge anında çözeltideki Cu(II) veya Pb(II) konsantrasyonunu (mg/L),

m : Deneylerde kullanılan adsorban miktarını (g),

V : Deneylerde kullanılan Cu(II) ve Pb(II) çözeltilerinin hacmini (L)

ifade etmektedir.



Şekil 3.1. Kesikli adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneğinin şematik görünümü

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Fındık ve Ceviz Kabuğunun Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan fındık ve ceviz kabuğu örnekleri öncelikle yaklaşık (kısmi) ve elementel analiz ile karakterize edilmiş ve bir kalorimetre yardımıyla ısıl değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Ceviz ve fındık kabuğunun yaklaşık ve elementel analizi

Yaklaşık Analiz (Ağırlıkça %)	Ceviz Kabuğu	Fındık Kabuğu
Rutubet	2,18	2,83
Uçucu Madde	74,00	81,39
Kül	5,00	1,32
Sabit Karbon*	18,82	14,46
Elementel Analiz (Ağırlıkça %)		
C	45,32	47,77
H	5,54	5,82
N	1,12	1,09
S	1,85	1,67
Üst Isıl Değeri (MJ/kg)	16,68	18,79

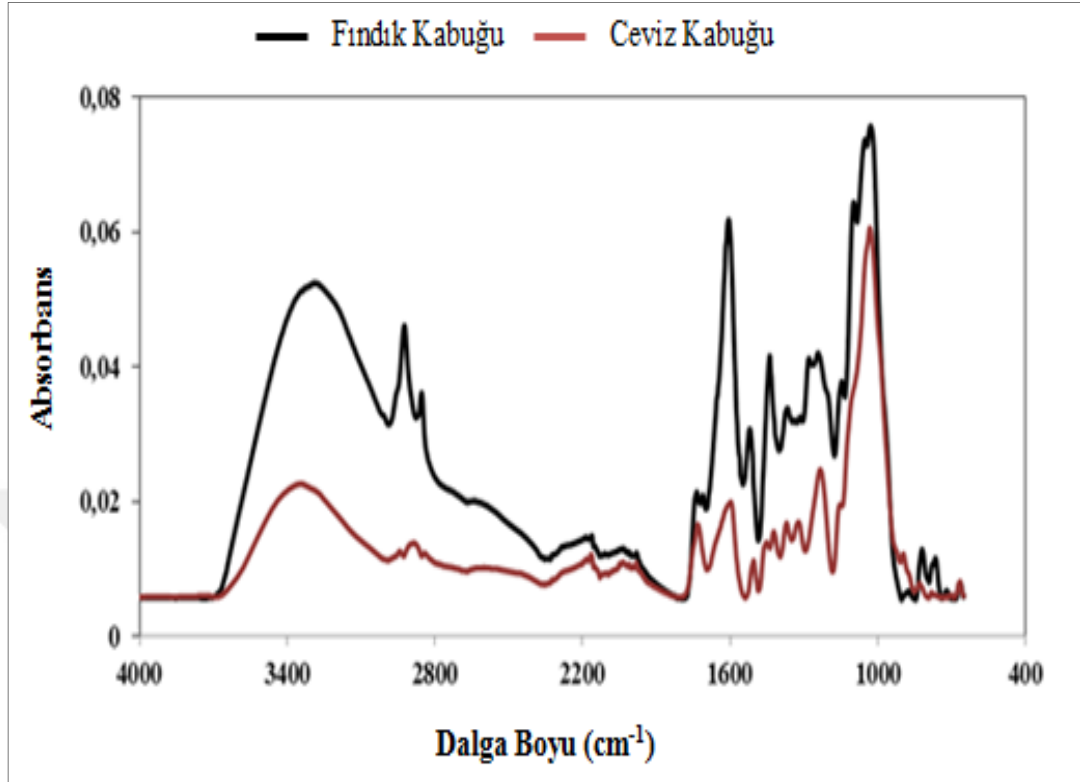
*Fark alınarak hesaplanmıştır.

Analiz sonuçlarından görüldüğü üzere, fındık ve ceviz kabuğu biyokütleleri, bileşimlerindeki farklılıklar nedeniyle farklı özelliklere sahiptir. Literatüre göre %10’dan daha az nem içeriğine sahip biyokütle örneği, piroliz ve yanma işlemi için en iyi hammadde olarak kabul edilmektedir (Balasundram ve ark., 2017; Ahmad ve ark., 2017). Her ne kadar çalışmalarımızda kullanılan fındık kabuğunun nem içeriği (%2,83), ceviz kabuğundan (%2,18) biraz daha yüksek olsa da her iki hammaddenin %10’dan düşük nem içeriğine sahip olması piroliz işleminde besleme stoğu olarak kullanılabilme potansiyellerini ortaya çıkarmıştır. Bununla birlikte piroliz işlemi etkileyen önemli parametrelerden bir diğeri biyokütle içindeki uçucu madde oranıdır. Hammadde içerisinde yüksek oranda bulunan uçucu maddeler genellikle piroliz işlemi sırasında açığa çıkan ürünlerden biri olan piroliz yağında daha konsantre bir şekilde yer alırlar. Literatüre göre piroliz işlemine tabi tutulan farklı biyokütle

örneklerinde, uçucu madde içeriği %48-87 arasında değişmekte olup (Saidur ve ark., 2011), çalışmalarımızda kullanılan fındık kabuğundaki uçucu bileşenlerin oranı (%81,39) ceviz kabuğuna (%74) göre daha yüksek çıkmıştır. Her iki hammaddenin sahip olduğu yüksek oranda uçucu maddeler, piroliz işleminde sıcaklık etkisiyle ortamdaki uzaklaşacak ve geriye biyokömürün ana bileşeni olan sabit karbon kalacaktır. Biyokütlenin yapısında yer alan inorganik bileşenlerden biri olan kül miktarı ise fındık ve ceviz kabukları için sırasıyla %1,32 ve %5 olarak bulunmuştur. Fındık kabuğu içerisindeki kül miktarı, ceviz kabuğundan önemli ölçüde daha düşüktür. Literatürde farklı biyokütle örneklerine ait kül içeriklerinin % 0,1-38 arasında değiştiği görülmektedir (Soyler ve ark., 2016). Her iki hammaddenin literatür ile kıyaslandığında sahip oldukları düşük kül içeriği, adsorban olarak kullanılacak karbon esaslı biyokömürlerin hazırlanmasında iyi bir başlangıç malzemesi olabileceklerine işaret etmektedir (Jian ve ark., 2018).

Çizelge 4.1' de yer alan elementel analiz sonuçlarına göre, fındık ve ceviz kabuklarının S ve N bileşimleri sırasıyla %1,67, %1,09 ve %1,85, %1,12 olarak bulunmuştur. Biyokütle içerisinde S ve N değerlerinin düşük olması oldukça önemlidir. Çünkü her iki bileşen hem çevresel sorunlara hem de piroliz reaktöründe korozyona neden olabilecek elementlerdir. Literatürde verilen birçok biyokütle örneğinin üst ısıl değeri ise 15-17 MJ/kg arasındadır (Mehmood ve ark., 2017; Ceylan ve Topçu, 2014). Çalışmada kullanılan ceviz ve fındık kabuğunun üst ısıl değerleri ise sırasıyla 16,68 ve 18,79 MJ/kg olarak bulunmuştur. Her iki hammadde için hesaplanan yüksek yanma ısıları değerleri, her ne kadar adsorban olarak kullanılacak olan biyokömür üretimi için önemli bir parametre olmasa da biyokütlenin pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün karakterizasyonu için oldukça önemlidir.

Ham fındık ve ceviz kabuğunun FT-IR spektrumu Şekil 4.1' de verilmiş olup, yapılarında yer alan fonksiyonel gruplar Çizelge 4.2' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Ham fındık ve ceviz kabuğuna ait FT-IR spektrumu

Çizelge 4.2. Fındık ve ceviz kabuğunun FT-IR spektrumlarında yer alan fonksiyonel gruplar

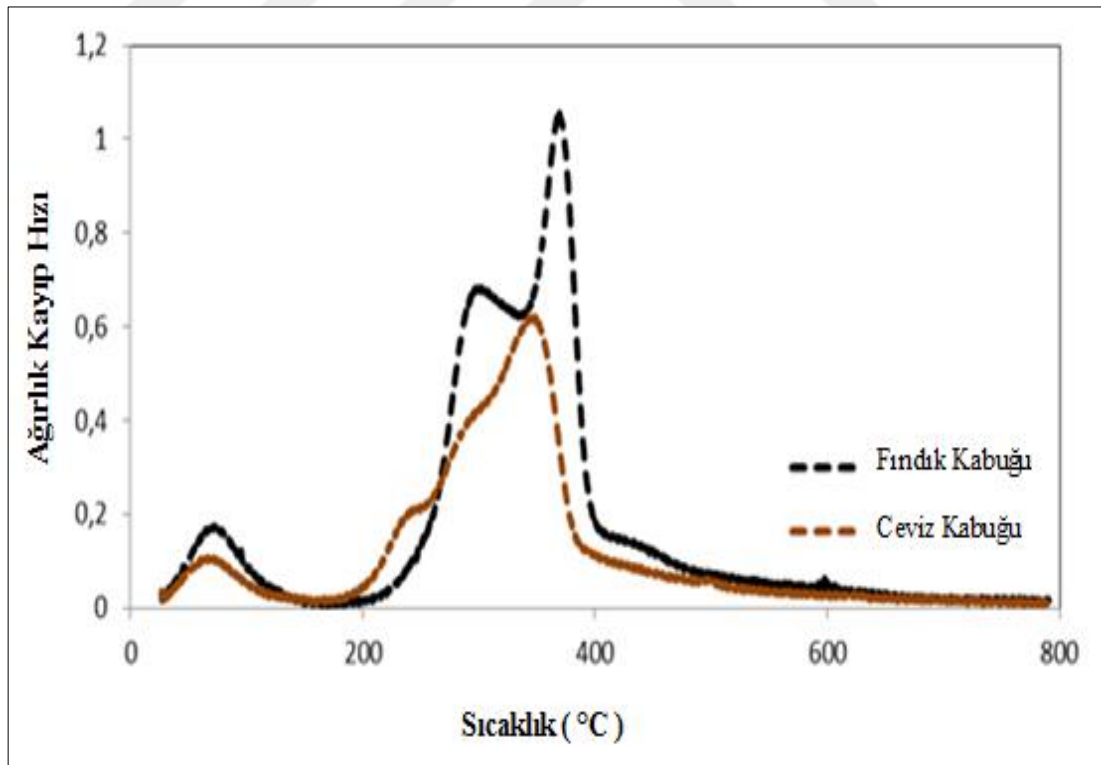
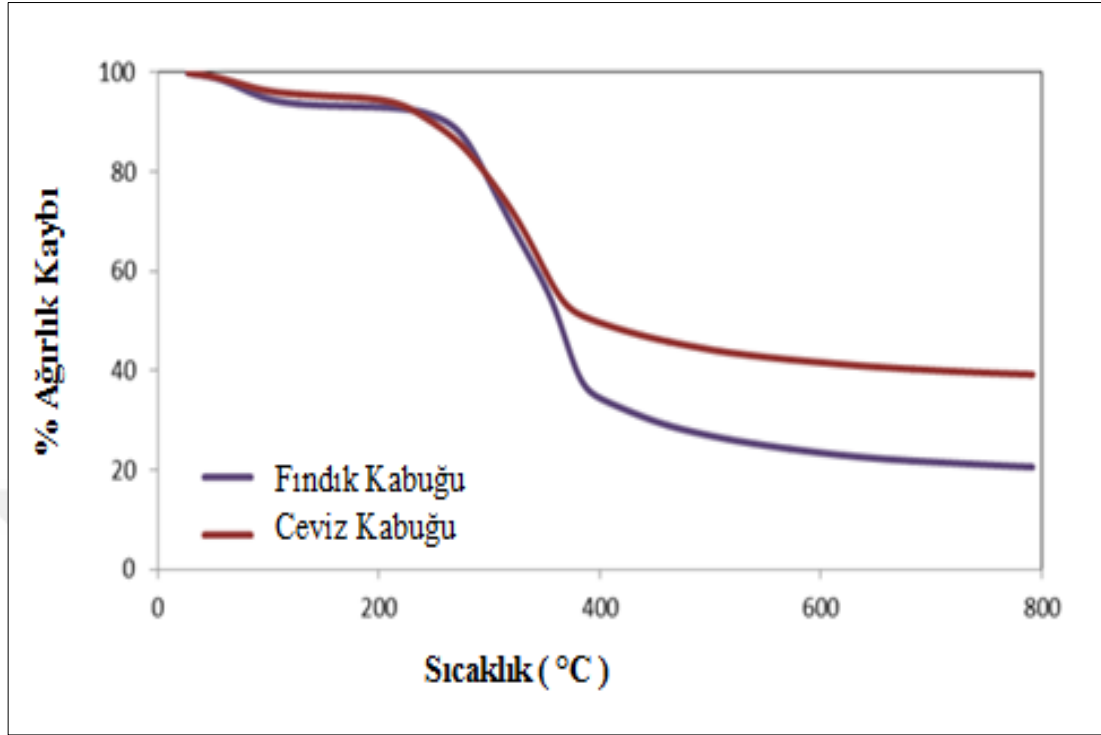
Fonksiyonel grup	Titreşim modu	Dalga boyu (cm ⁻¹)	Bileşik
Ham fındık kabuğu			
O-H	gerilme	3329	H ₂ O
C-H	gerilme	2931-2897	Alkil, alifatik hidrokarbonlar
C=O	gerilme	1613	Aldehitler, ketonlar, asitler
C-H	eğilme	1446	Alkil, alifatik gruplar
C-O, C-O-H	gerilme	1038	Eterler, alkoller, fenoller
Ham ceviz kabuğu			
O-H	gerilme	3396	H ₂ O
C-H	gerilme	2944	Alkil, alifatik hidrokarbonlar
C=O	gerilme	1636	Aldehitler, ketonlar, asitler
C-H	eğilme	1464	Alkil, alifatik gruplar
C-O, C-O-H	gerilme	1041	Eterler, alkoller, fenoller

FT-IR spektrumları incelendiğinde, 3329-3396 cm^{-1} dalga boyu civarında gözlemlenen geniş titreşim bantları, hidroksil grupların varlığına işaret etmekte olup yapıdaki su molekülünden kaynaklanan O-H gerilim titreşimleridir ve fındık kabuğunda daha şiddetlidir.

Yaklaşık analiz sonuçlarına göre, fındık kabuğunun nem içeriği ceviz kabuğundan daha yüksek çıkmıştır ve fındık kabuğuna ait spektrumda O-H gerilim titreşiminin ceviz kabuğuna göre daha şiddetli oluşu bu sonucu desteklemektedir. Her iki biyokütle için 2897-2944 cm^{-1} arasında görülen C-H gerilim titreşimleri, alifatik hidrokarbonların varlığını göstermektedir.

Hem fındık hem de ceviz kabuğuna ait FT-IR spektrumunda 1650 cm^{-1} civarında yer alan asimetric germe titreşimleri ise C=O bağlarına aittir ve yapıdaki asit, aldehit ve keton bileşiklerine ait fonksiyonel grupların varlığını göstermektedir. C=O germe titreşimi, fındık kabuğunda daha şiddetli ve keskin bir pik olarak gözlemlenmektedir. Alifatik grupların varlığı ise 1460 cm^{-1} civarında gözlemlenen C-H titreşimlerinden anlaşılmıştır. 1040 cm^{-1} civarında gözlemlenen C-O ve C-O-H gerilim titreşimlerinin ise yapıdaki eter, alkol ve fenol gibi bileşiklere ait olduğu söylenebilir (Liu ve ark., 2015; Niu ve ark., 2016; Odeh, 2015; Plis ve ark., 2015).

Çalışmada kullanılan ceviz ve fındık kabuğu örneklerinin pirolizi sırasında gerçekleşecek kütle kaybı basamaklarını belirlemek için ham biyokütleyle ait termogravimetrik analiz (TG) ve diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG) eğrileri kullanılmıştır. Şekil 4.2' de, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında elde edilen ham ceviz ve fındık kabuğuna ait TG ve DTG eğrileri verilmektedir.



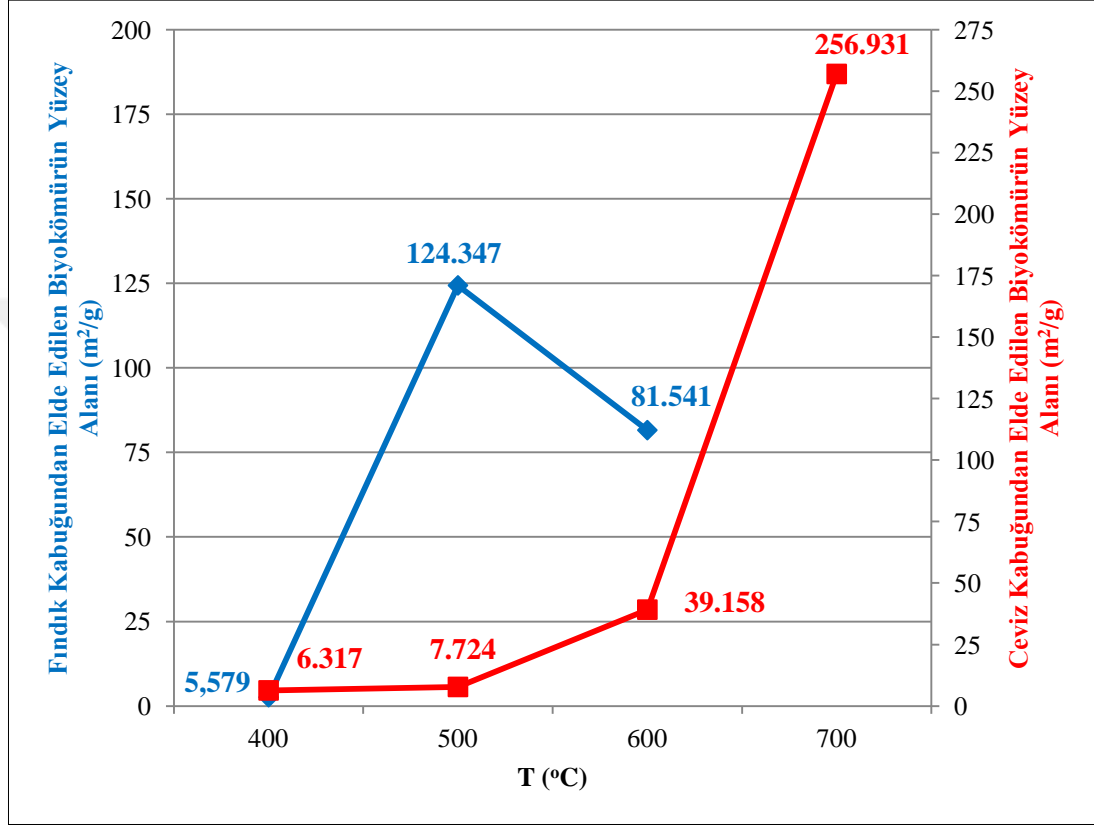
Şekil 4.2. Fındık ve ceviz kabuğunun 10 °C/dk ısıtma hızlarında TG-DTG eğrileri

TG eğrilerinde birinci aşama, ortam sıcaklığından 180 °C' ye kadar olan ön ısıtma aşamasıdır. Bu aşamada ham biyokütlenin yapısından ayrılan su ve uçucu bileşenler nedeniyle fındık kabuğunda % 5,81 ve ceviz kabuğunda ise % 3,84 kütle kaybı yaşanmıştır. Fındık ve ceviz kabukları esas olarak diğer tüm lignoselülozik materyaller gibi hemiselüloz, selüloz ve ligninden oluşmaktadır (Uzun ve Yaman; 2017). Biyokütlenin ana bileşenleri olan hemiselüloz ve selülozun ayrışması 120-350 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşir (Ghaffar ve Fan, 2013). Bu kapsamda TG eğrileri incelendiğinde, ikinci aşamada fındık ve ceviz kabuğundaki hemiselüloz ve selülozun sırasıyla 233-337 °C ve 198-295 °C aralığında yapıdan ayrıldığı tespit edilmiştir. Hemiselüloz ve selülozun ayrışması, fındık kabuğunda daha yüksek sıcaklıkta meydana gelmiştir. Üçüncü aşamada ise fındık ve ceviz kabuğunun yapısındaki en dirençli bileşen olan ligninin ayrışması, sırasıyla 342-397 °C ve 307-383 °C arasındaki sıcaklıklarda meydana gelmiştir. DTG eğrilerinden ise fındık ve ceviz kabuklarının yapısındaki tüm lignoselülozik bileşiklerin (selüloz, hemiselüloz ve lignin) sırasıyla 233-397 °C ile 198-383 °C arasındaki sıcaklıklarda yapıdan ayrıldığı ve bu esnada da sırasıyla % 62,82 ve % 49,53 kütle kaybı yaşandığı görülmüştür. Ham biyokütlenin karakterizasyonu için gerçekleştirilen termogravimetrik analiz sonuçlarının, daha önce literatürde bildirilen fındık ve ceviz kabuğu gibi odunsu-selülozik biyokütlelerin bozunma eğrileri ile uyumlu olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Xu ve ark., 2017; Uzun ve Yaman; 2017).

4.2. Fındık ve Ceviz Kabuğunun Pirolizi ile Elde Edilen Biyokömürlerin Karakterizasyonu

Biyokütlelerin pirolizi yoluyla elde edilen biyokömürlerin kalitesi ve fizikokimyasal özellikleri, kullanılan hammaddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve ayrıca piroliz koşullarına bağlıdır (Kim ve ark., 2001). Özellikle karbonizasyon sıcaklığı, biyokömürün yüzey alanını ve bununla birlikte adsorpsiyon kapasitesini değiştirdiği için en önemli parametrelerden biridir. Bu çalışmada piroliz işlemi, 100 mL/dk azot akışı altında 400-700 °C sıcaklık aralığında farklı karbonizasyon sıcaklıklarında ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda fındık ve ceviz kabuklarının karbonizasyonu ile elde edilen biyokömürlerin spesifik yüzey alanları Brunauer-

Emmett-Teller (BET) metodu ile belirlenmiştir. Piroliz sıcaklığının BET yüzey alanına etkisi Şekil 4.3' de verilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı piroliz sıcaklıklarında fındık ve ceviz kabuğundan elde edilen biyokömür örneklerinin BET yüzey alanı değerleri

Şekil 4.3' den görülebileceği gibi 400 ile 500 °C arasında, karbonizasyon sıcaklığındaki artışla birlikte fındık kabuğundan elde edilen biyokömürünün yüzey alanı 5,579 m²/g' dan 124,347 m²/g' a yükselmiş ve daha sonra 600 °C' de 81,541 m²/g' a düşmüştür. Sıcaklığın 500 °C' ye kadar yükselmesi ile birlikte meydana gelen çapraz bağlanma reaksiyonları sonucu açığa çıkan bazı bileşikler, yüzey alanının artmasına neden olmuştur. Ancak bu noktadan sonra artan sıcaklık ile birlikte oluşan karbon yapıların çökmesi sonucu yüzey alanında düşüş gözlemlenmiştir (Demiral ve Aydın Şamdan, 2016). Sonuç olarak, yüksek sıcaklık fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün yüzey alanı üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olmuş ve en yüksek BET yüzey alanı değerine 500 °C' de ulaşılmıştır. Ancak

bunun tam aksine yüksek sıcaklık ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün yüzey alanı üzerinde olumlu bir etki göstermiş ve piroliz sıcaklığının 400 °C' den 700 °C' ye arttırılmasıyla yüzey alanında da ciddi artış yaşanmıştır. Özellikle 600 ile 700 °C arasındaki sıcaklık artışı ile maksimum yüzey alanı değerine (256,931 m²/g) ulaşılmıştır. 700 °C' nin üzerinde daha yüksek sıcaklıklarda ise gerek üretilen biyokömür veriminin düşmesi gerekse piroliz işleminden ziyade gazlaştırma prosesinin meydana gelmesi nedeni ile daha yüksek sıcaklıklarda çalışılmamıştır. Bu nedenle ceviz kabuğundan elde edilen biyokömür için en yüksek BET yüzey alanı değerine 700 °C' de ulaşılmıştır. Üretilen biyokömürlerin adsorban olarak kullanılabilmesi için yüksek yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle tez çalışması kapsamında en yüksek yüzey alanı değerlerine ulaşılan 500 °C' de karbonize edilmiş fındık kabuğu ile 700 °C' de karbonize edilmiş ceviz kabuğu biyokömürleri kullanılarak, sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılması araştırılmıştır.

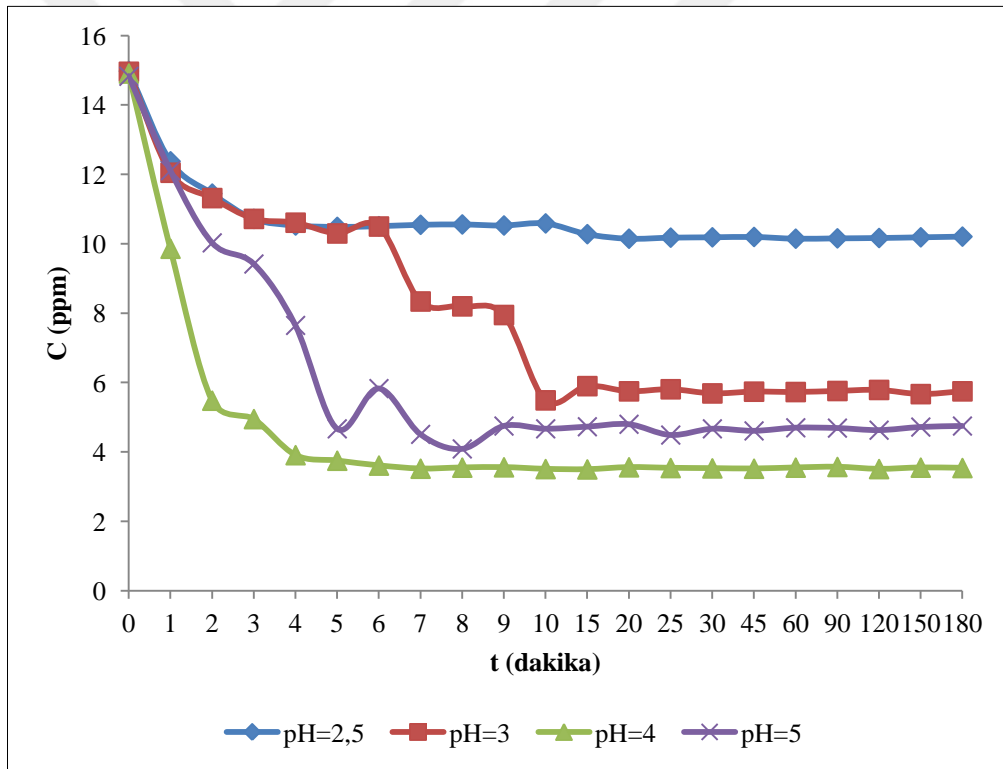
4.3. Cu(II) ve Pb(II) İyonları İçin Adsorpsiyon Koşullarının Optimize Edilmesi Çalışmaları

4.3.1. pH etkisinin belirlenmesi

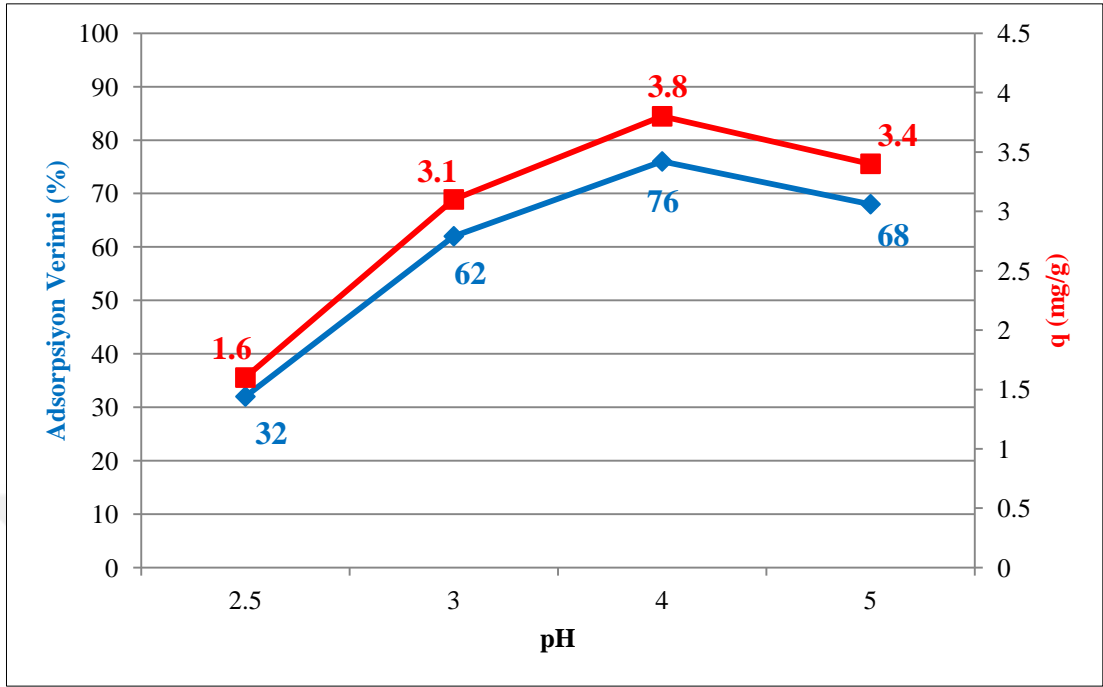
Adsorpsiyon çalışmalarında çözeltilerin pH değerinin, gözenekli malzemelerin adsorpsiyon kapasitesi üzerine büyük bir etkisi vardır. Çözeltinin asiditesi bu kapasiteyi ciddi bir şekilde değiştirmektedir. Çünkü adsorbanın yüzeysel yükü çözeltinin pH değerine göre oluşmaktadır (Barbosa ve ark., 2013). Çözeltinin pH değeri adsorbanların yüzey yükünü etkilediği kadar farklı kirleticilerin iyonlaşma derecesini de etkiler (Doğan ve ark., 2009). Çünkü çözeltinin pH değeri su içinde bulunan metalin kimyasal yapısı için de önem teşkil etmektedir. Ağır metaller sularda genellikle nötral ve asidik pH değerlerinde çözünmüş olarak bulunurlar. Bazik pH değerlerinde ise sulardaki metal iyonları ortamdaki hidroksit iyonları ile reaksiyona girerek, metal hidroksit şeklinde çökelirler. Bununla birlikte çözeltinin pH değeri, adsorban yüzeyindeki ağır metal iyonlarının adsorpsiyon bölgelerine bağlanmalarına da katkıda bulunmaktadır (Ghasemi ve ark., 2015).

4.3.1.1. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması

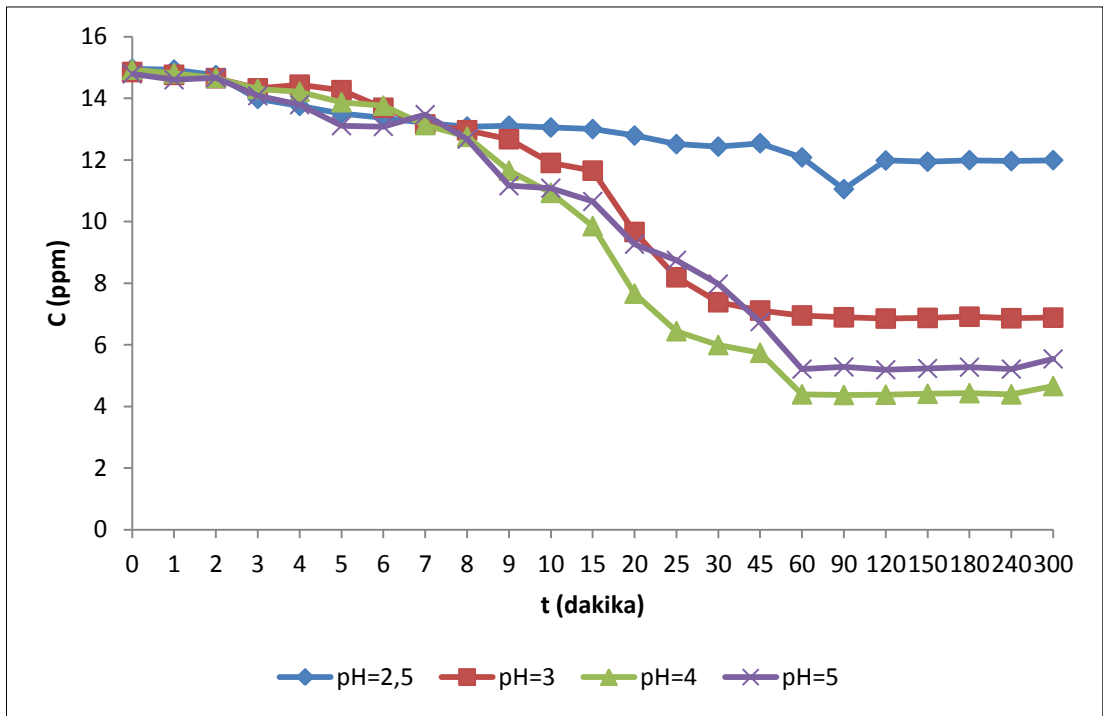
Adsorban olarak fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanılması ile sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarının giderildiği çalışmada, $C_0= 15$ ppm, Adsorban miktarı= 3 g/L, $T = 25$ °C ve Karıştırma hızı = 600 rpm olan deney koşullarında 2,5-5 aralığında farklı pH değerlerinde çözeltideki Cu(II) iyonlarının zamanla değişimi Şekil 4.4' de, adsorpsiyon işlemi sonucu ulaşılan % verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri ise Şekil 4.5' de verilmektedir. Aynı çalışma koşullarında sulu çözeltilerden Pb(II) iyonlarının gideriminin gerçekleştirildiği deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ise Şekil 4.6 ve Şekil 4.7' de verilmektedir.



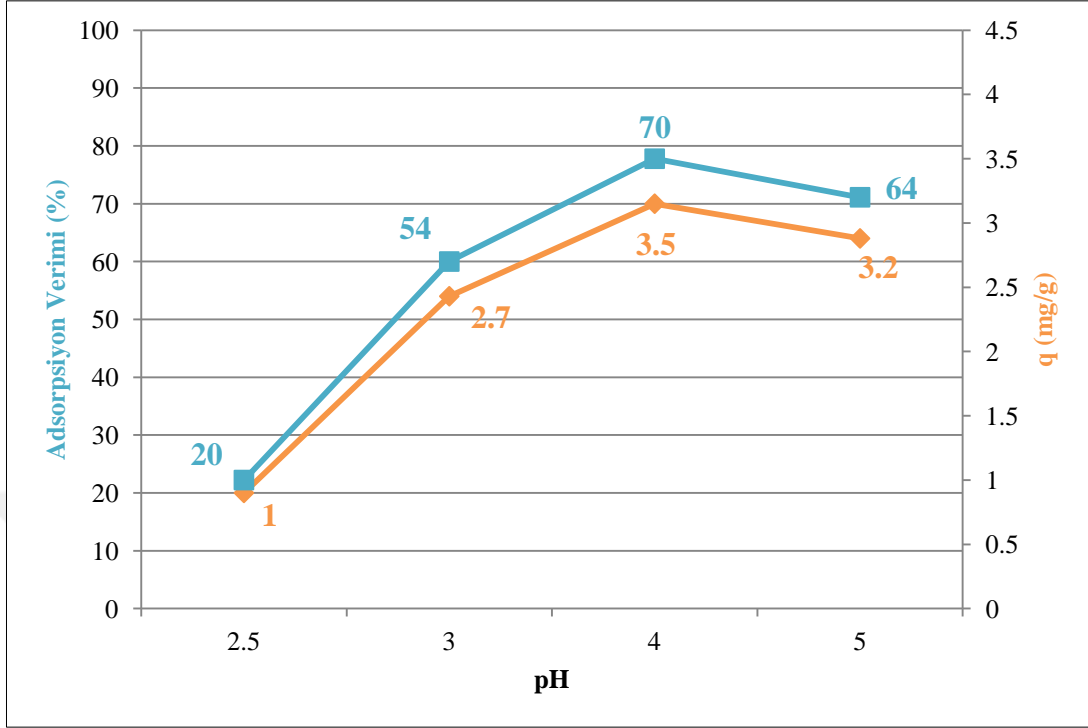
Şekil 4.4. Farklı pH değerlerinde Cu(II) derişiminin zamanla değişimi ($C_0= 15$ ppm; Adsorban miktarı= 3 g/L; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 600 rpm)



Şekil 4.5. Farklı pH değerlerinde sulu çözeltilerden Cu(II) iyonunun gideriminde ulaşılan % verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri



Şekil 4.6. Farklı pH değerlerinde Pb(II) derişiminin zamanla değişimi (C₀= 15 ppm; Adsorban miktarı= 3 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 600 rpm)

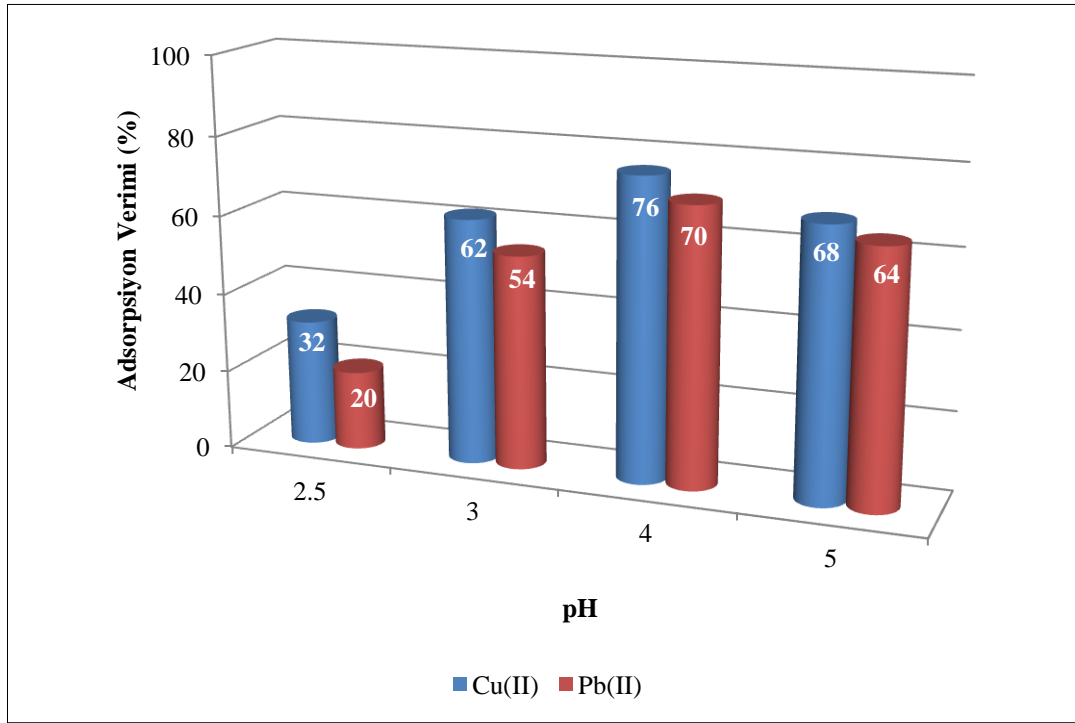


Şekil 4.7. Farklı pH değerlerinde sulu çözeltilerden Pb(II) iyonunun gideriminde ulaşılan % verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri

Deneysel sonuçlar dengede çözeltide kalan Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının derişiminin, çözeltilinin pH değerine göre önemli ölçüde farklılık gösterdiğini, bununla birlikte çalışılan koşullarda Cu(II) iyonu için ilk 10 dakika içerisinde ve Pb(II) iyonu için ise ortalama 60 dakikada dengeye ulaşıldığını göstermektedir. pH değerinin artmasıyla birlikte adsorpsiyon verimi ve dengede birim adsorban başına adsorplanan Cu(II) ve Pb(II) metal iyonu miktarı artmakta olup, her iki ağır metal için en yüksek verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerine pH 4' de ulaşılmıştır. Düşük pH değerlerinde ortamda baskın olan hidronyum iyonlarının çözeltideki pozitif yüke sahip olan Cu(II) ve Pb(II) iyonlarına göre adsorbanın yüzeyindeki aktif merkezlere daha fazla ilgi duyması nedeniyle adsorban yüzeyi pozitif yüklenecek olup, bu durum adsorban yüzeyi ile ağır metal iyonları arasındaki elektrostatik çekimi azaltacak ve adsorpsiyon verimini düşürecektir. Ancak artan pH ile birlikte ortamda hidronyum iyonlarının derişiminin azalması bunun yerine negatif yüklü hidroksil iyonlarının derişiminin artması her iki pozitif yüklü ağır metal için adsorpsiyon kapasitesinde de

artışı beraberinde getirecektir. Çünkü yüksek pH değerlerinde negatif yüklü adsorban yüzeyi ile pozitif yüklü Cu(II) ve Pb(II) iyonları arasında çekim artacaktır. Ancak gerek verim gerekse adsorpsiyon kapasitesindeki bu artış pH 4' e kadar devam etmekte olup, bu noktadan sonra daha yüksek pH değerlerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonları hidroksitleri şeklinde çökme eğilimi göstereceklerdir. Bu da adsorpsiyon işlemini olumsuz etkilemektedir (İmamoğlu ve ark., 2017; Dowlatshahi ve ark., 2014).

Şekil 4.8' de ise fındık kabuğu kullanılarak elde edilen biyokömürle, farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonucu her iki ağır metal gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Cu(II) ve Pb(II) gideriminde optimum pH değerinin 4 olarak belirlendiği çalışmada bakır ve kurşun için maksimum adsorpsiyon verimleri sırasıyla %76 ve %70 olarak tespit edilmiştir. Her iki ağır metalin de alkali değerlere yaklaşıldığında adsorpsiyon veriminin azalması literatürde yapılan çalışmalarla benzerlik göstermektedir.



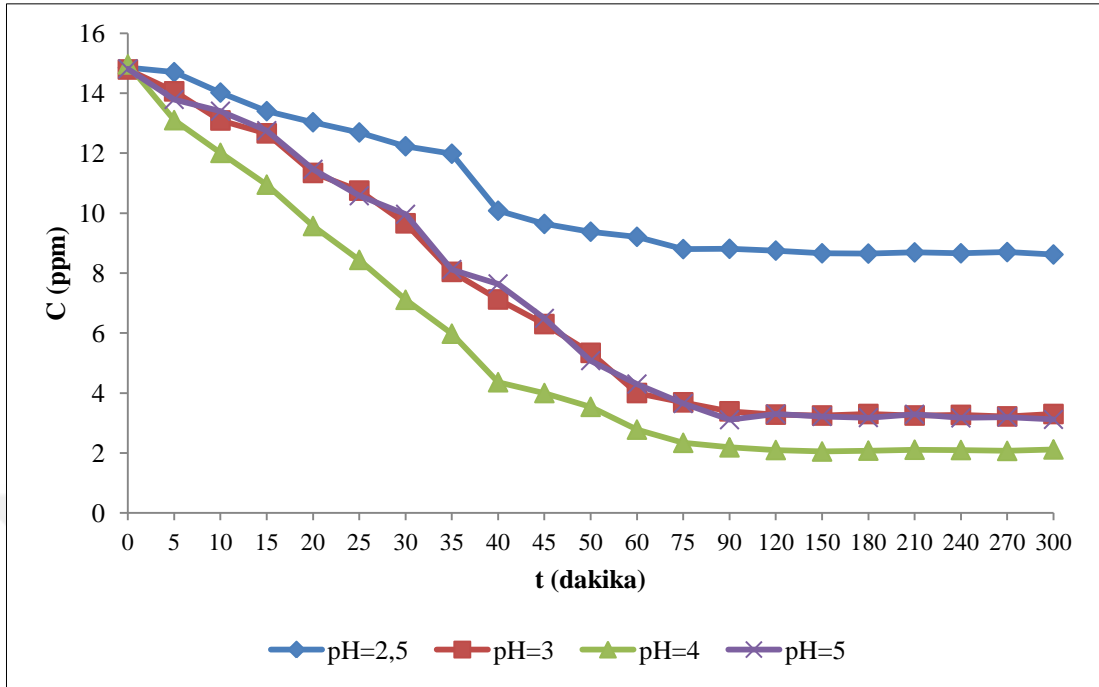
Şekil 4.8. Farklı pH değerlerinde sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri

4.3.1.2. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması

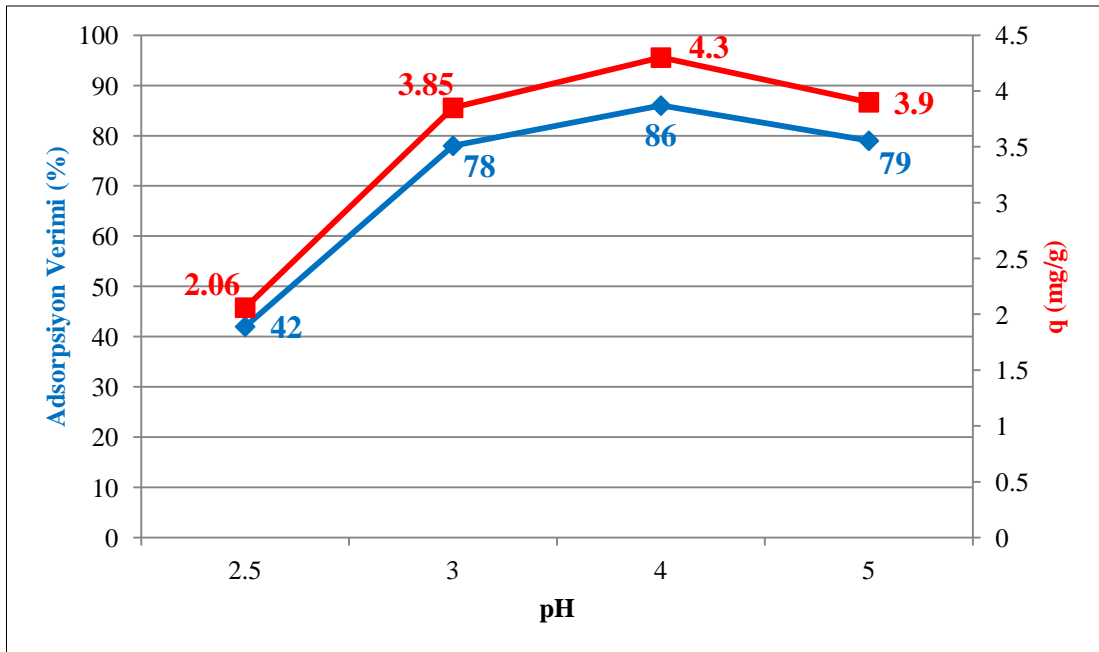
Adsorban olarak ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanılması ile sulu çözültiden Cu(II) iyonlarının giderildiği çalışmada, $C_0= 15$ ppm, Adsorban miktarı= 3 g/L, $T = 25$ °C ve Karıştırma hızı = 600 rpm olan deney koşullarında 2,5-5 aralığında farklı pH değerlerinde çözültideki Cu(II) iyonlarının zamanla değişimi Şekil 4.9' da, adsorpsiyon işlemi sonucu ulaşılan % verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri ise Şekil 4.10' da verilmektedir. Aynı çalışma koşullarında sulu çözültiden Pb(II) iyonlarının gideriminin gerçekleştirildiği deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ise Şekil 4.11 ve Şekil 4.12' de verilmektedir.

Deneysel sonuçlar fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarla benzerlik göstermekte olup, farklı pH değerlerinde ortamda bulunan hidronyum veya hidroksil iyonlarının diğer iyonlara göre kuvvetli adsorbe olmalarından dolayı adsorpsiyon işleminin çözülti pH' ından oldukça etkilendiğini göstermektedir.

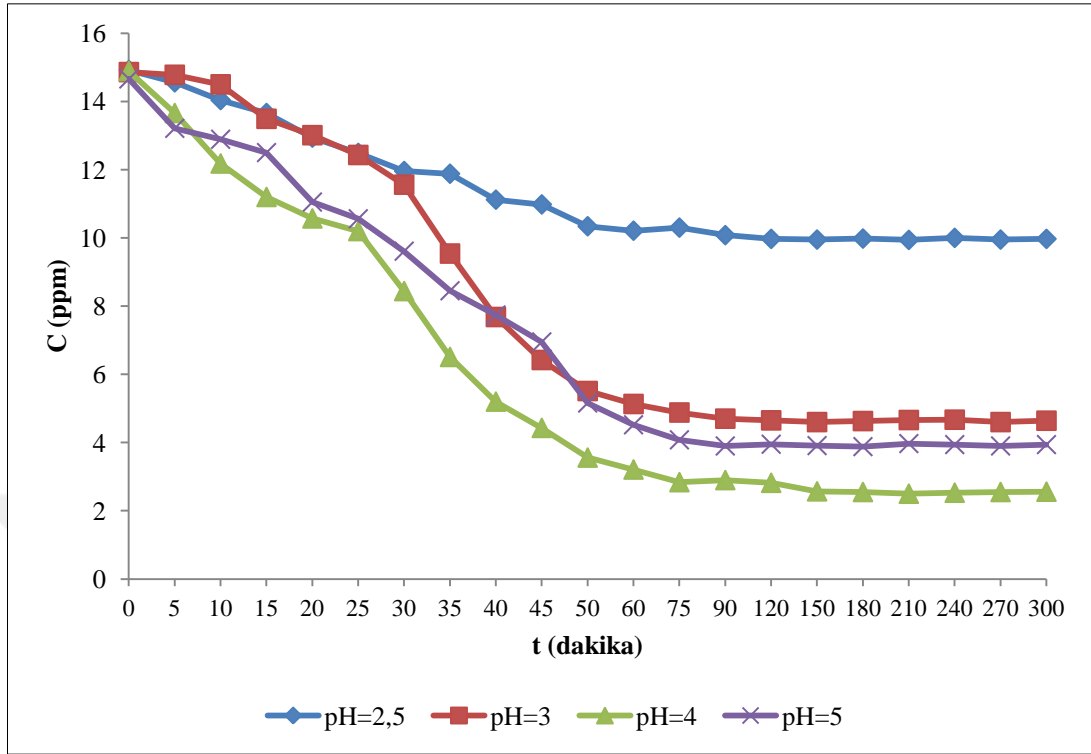
Her iki ağır metal için en yüksek verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerine yine pH 4' de ulaşılmış olup, ortalama 75 dakika sonra denge sağlanmıştır. Çözültinin pH değerinin adsorpsiyon işleminde özellikle adsorbanın yüzey yükü, elektrostatik etkileşim, hidrojen bağı oluşumu, elektron alış verişi ve çözülti içindeki π - π dispersiyon etkileşimlerinde önemli role sahip olduğu bilinmektedir (Lemraski ve Sharafinia, 2016). Bu nedenle pH' ın artmasıyla birlikte her iki ağır metalin adsorpsiyon verimi ve kapasitesindeki artış, yüksek pH' larda alkali değerlere yaklaşıldığında ağır metal iyonlarının hidrolize olarak çökme eğilimi göstermelerinden dolayı düşmektedir (Safinejad ve ark., 2017).



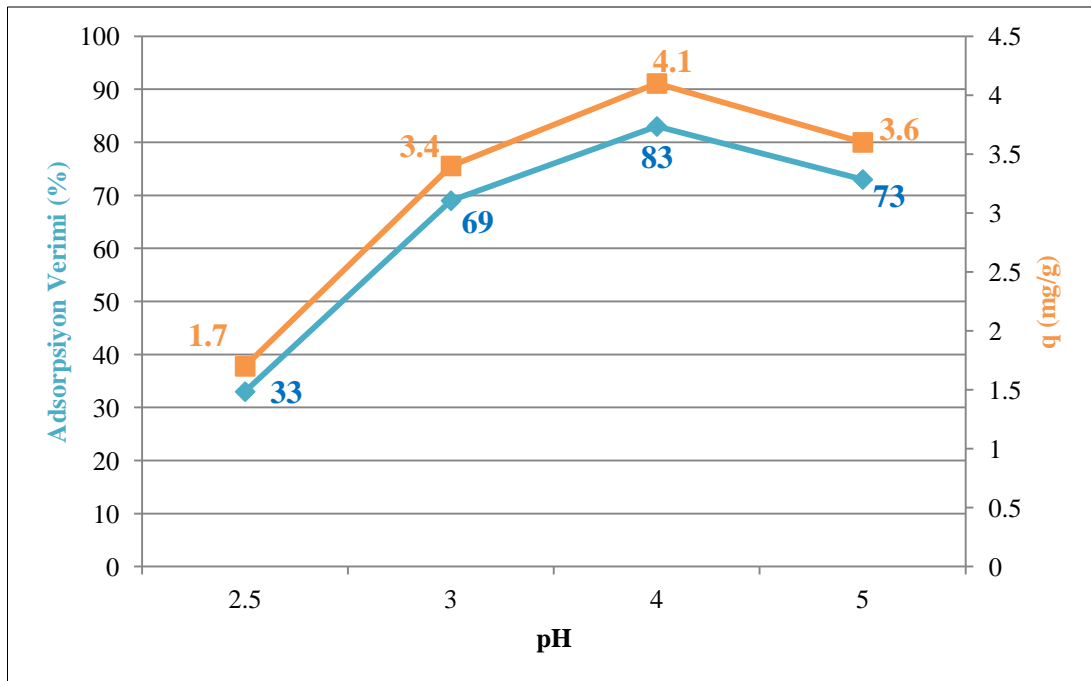
Şekil 4.9. Farklı pH değerlerinde Cu(II) derişiminin zamanla değişimi ($C_0=15$ ppm; Adsorban miktarı= 3 g/L; $T=25$ °C; Karıştırma hızı = 600 rpm)



Şekil 4.10. Farklı pH değerlerinde sulu çözeltilerden Cu(II) iyonunun gideriminde ulaşılan % verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri

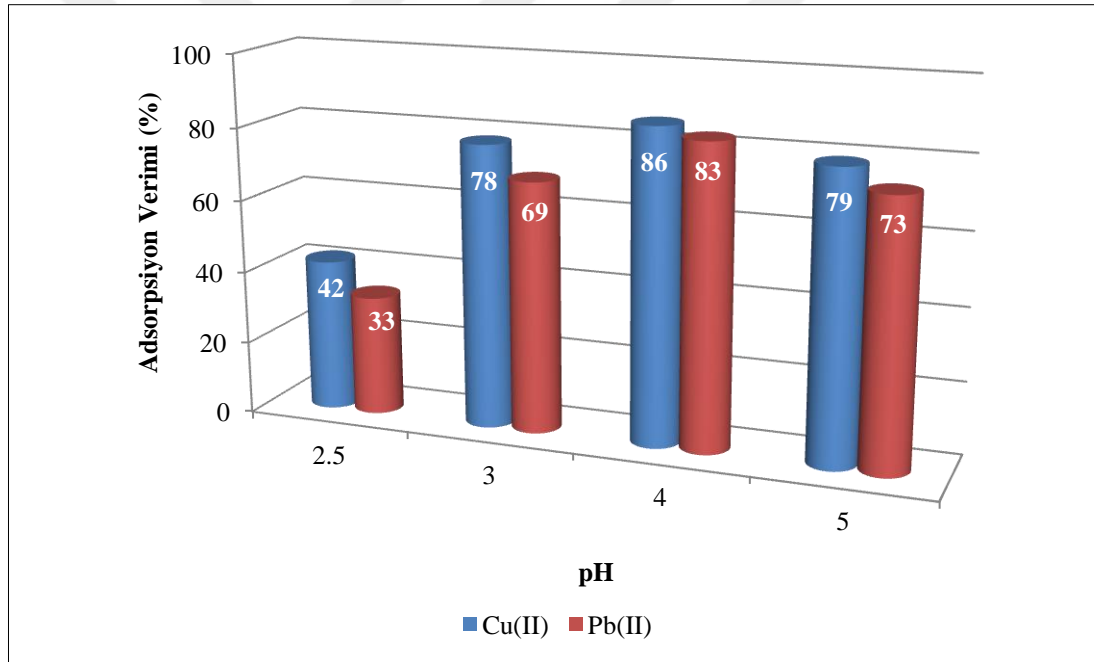


Şekil 4.11. Farklı pH değerlerinde Pb(II) derişiminin zamanla değişimi ($C_0=15$ ppm; Adsorban miktarı= 3 g/L; $T=25$ °C; Karıştırma hızı = 600 rpm)



Şekil 4.12. Farklı pH değerlerinde sulu çözeltilerden Pb(II) iyonunun gideriminde ulaşılan % verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri

Şekil 4.13’ de ise ceviz kabuğu kullanılarak elde edilen biyokömürle, farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonucu her iki ağır metal gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Cu(II) ve Pb(II) gideriminde optimum pH değerinin 4 olarak belirlendiği çalışmada bakır ve kurşun için maksimum adsorpsiyon verimleri sırasıyla %86 ve %83 olarak tespit edilmiştir. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömür kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine göre daha yüksek verimin elde edildiği bu çalışmada pH 4’ e kadar hissedilir derecede artan verim, literatürde yapılan çalışmalarla benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.13. Farklı pH değerlerinde sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri

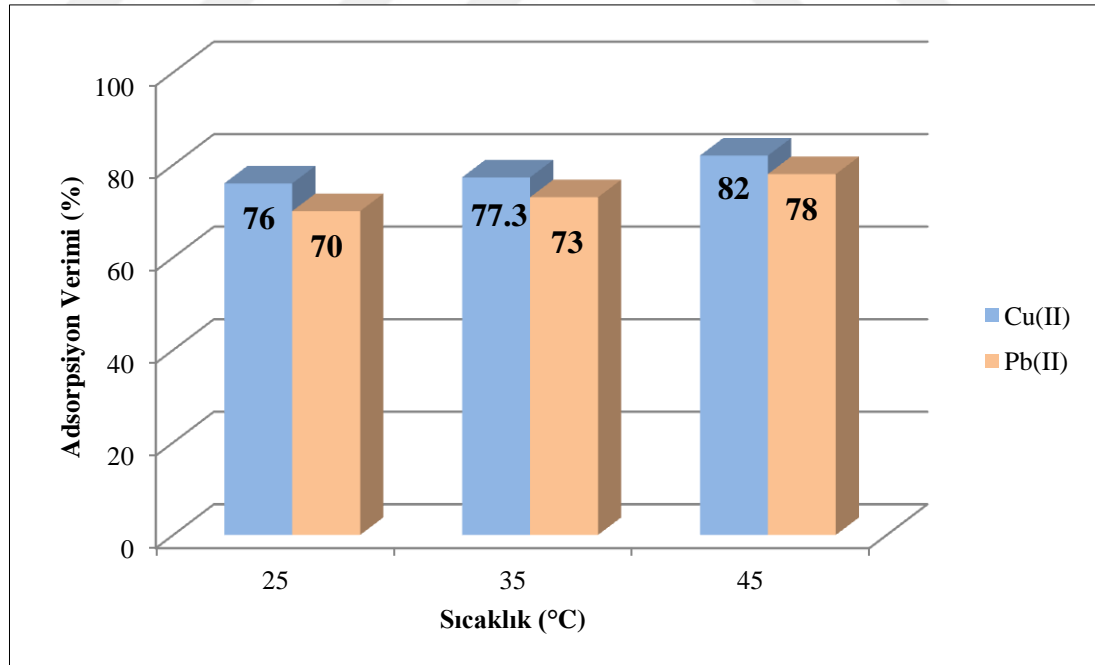
4.3.2. Sıcaklık etkisi

Adsorpsiyon işlemini etkileyen bir diğer faktör sıcaklıktır. Adsorpsiyon prosesi ekzotermik bir proses olabildiği gibi endotermik bir proses de olabilmektedir. Van der Waals kuvvetleri nedeniyle meydana gelen fiziksel adsorpsiyonda düşük sıcaklık aralığının yeterli olması, artan sıcaklık ile birlikte genellikle adsorpsiyon veriminin

azalmasına vesile olmaktadır. Oysaki adsorplanacak iyonların adsorban yüzeyine kimyasal bağ ile tutunmasıyla oluşan kimyasal adsorpsiyon işleminde, prosesin endotermik ya da ekzotermik olmasına göre ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak artan sıcaklık ile birlikte adsorpsiyon verimi artabilmekte ya da azalabilmektedir. Ancak fiziksel adsorpsiyona göre genellikle daha yüksek sıcaklık aralığında meydana gelen kimyasal adsorpsiyonda artan sıcaklık ile birlikte adsorpsiyon veriminin de arttığı bilinmektedir (Erdoğan, 2017). Dolayısıyla adsorpsiyon işleminde sıcaklık, sadece verimlilik açısından değil aynı zamanda adsorpsiyon türünü karakterize etmesi açısından da oldukça önemli bir parametredir.

4.3.2.1. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması

Fındık kabuğundan elde edilen biyokömür kullanılarak, çalışılan üç farklı sıcaklık değerinde sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri Şekil 4.14' de verilmektedir.



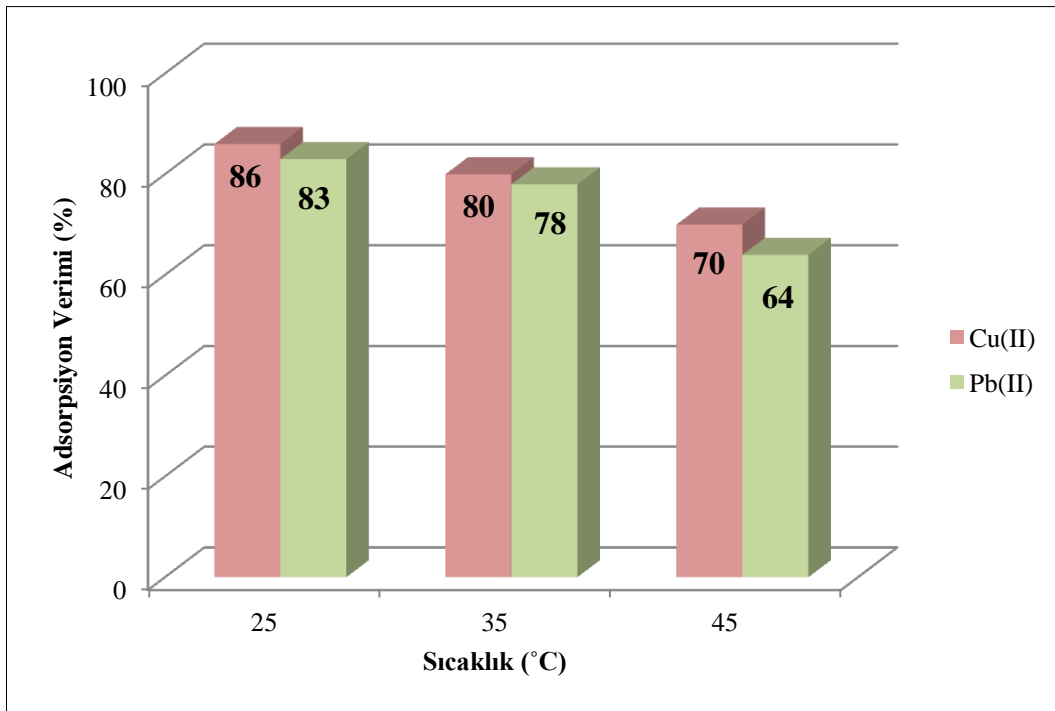
Şekil 4.14. Farklı sıcaklık değerlerinde sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri ($C_0= 15$ ppm; Adsorban miktarı= 3 g/L; pH=4; Karıştırma hızı = 600 rpm)

Deneysel sonuçlar, sıcaklığın artmasıyla birlikte her iki ağır metal iyonu için adsorpsiyon veriminin de arttığını göstermektedir. Gerek Cu(II) gerekse Pb(II) iyonu için en yüksek giderim verimi değerlerine 45 °C’ de gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi sonucu ulaşılmış olup, bu değerler sırasıyla %82 ve %78 olarak bulunmuştur.

Sulu ortam sıcaklığındaki bu artış, adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi için aşılması gereken aktivasyon enerjisi bariyerini düşürmüş ve metal iyonları ile adsorban yüzeyi arasındaki etkileşimleri arttırmıştır (Jonasi ve ark., 2017). Dolayısıyla sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon veriminde gözlemlenen bu artış, olayın endotermik olduğunu göstermektedir.

4.3.2.2. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması

Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömür kullanılarak, çalışılan üç farklı sıcaklık değerinde sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri Şekil 4.15’ de verilmektedir.



Şekil 4.15. Farklı sıcaklık değerlerinde sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri ($C_0= 15$ ppm; Adsorban miktarı= 3 g/L; pH=4; Karıştırma hızı = 600 rpm)

Sıcaklığın artmasıyla her iki ağır metal iyonunun adsorpsiyon verimlerinde ciddi derecede düşüş gözlemlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimi değerlerine 25 °C’de gerçekleştirilen çalışma sonucu ulaşılmış olup, Cu(II) ve Pb(II) iyonu için sırasıyla %86 ve %83 giderim verimine ulaşılmıştır. Genellikle sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin artması prosesin kimyasal olduğunu, tersi durumda da adsorpsiyon işleminin fiziksel olduğunu göstermektedir (Erdoğan, 2017). Dolayısıyla artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon veriminin azalması hem olayın ekzotermik olduğunu hem de moleküller arasında meydana gelen zayıf bağlar sonucu oluşan tersinir fiziksel adsorpsiyon işleminin gerçekleştiğini göstermektedir.

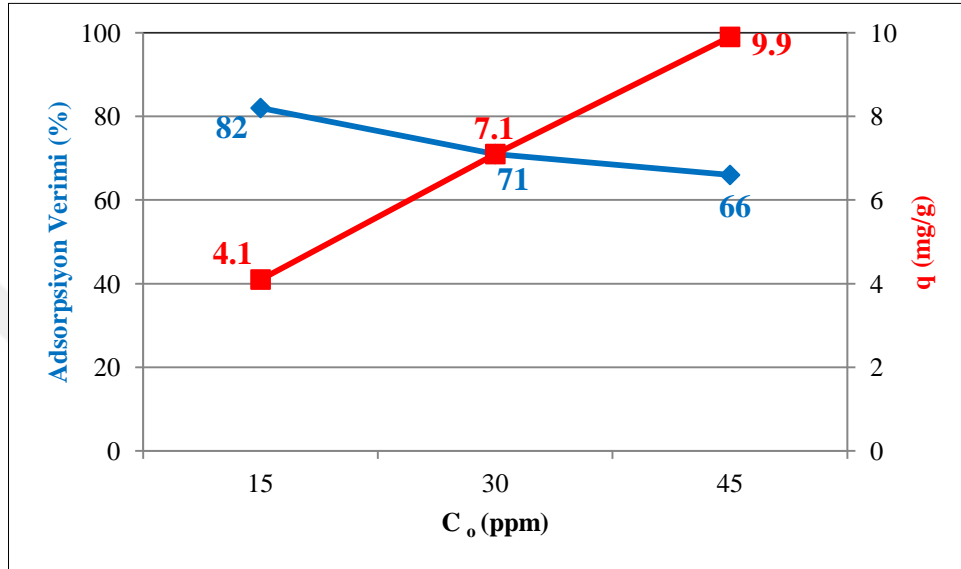
4.3.3. Başlangıç ağır metal konsantrasyonunun etkisi

Yüzeysel tutulmayı ifade eden adsorpsiyon işleminde, sıvı ve katı faz arasında en önemli itici güç hiç şüphesiz başlangıç konsantrasyonudur. Katı yüzeyinde tutunacak olan iyonların kütle transferi direncinin üzerinde gerekli olan itici güç, konsantrasyon artışı ile artmaktadır. Bu da adsorpsiyon işlemini ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi değerlerini arttırmaktadır. Ancak adsorban yüzeyinde iyonların tutunabileceği sınırlı sayıda aktif merkezin olduğu düşünüldüğünde ve artan konsantrasyonla birlikte sulu çözeltideki iyonların adsorban yüzeyindeki bu sınırlı bağlayıcı bölgelerle etkileşime girme olasılığının azalacağı dikkate alındığında, her ne kadar düşük başlangıç konsantrasyonlarında adsorpsiyon kapasitesi değerleri düşük olsa da daha yüksek adsorpsiyon verimi değerleri elde edilmesi kaçınılmaz bir sonuçtur (Kaykıoğlu, 2016).

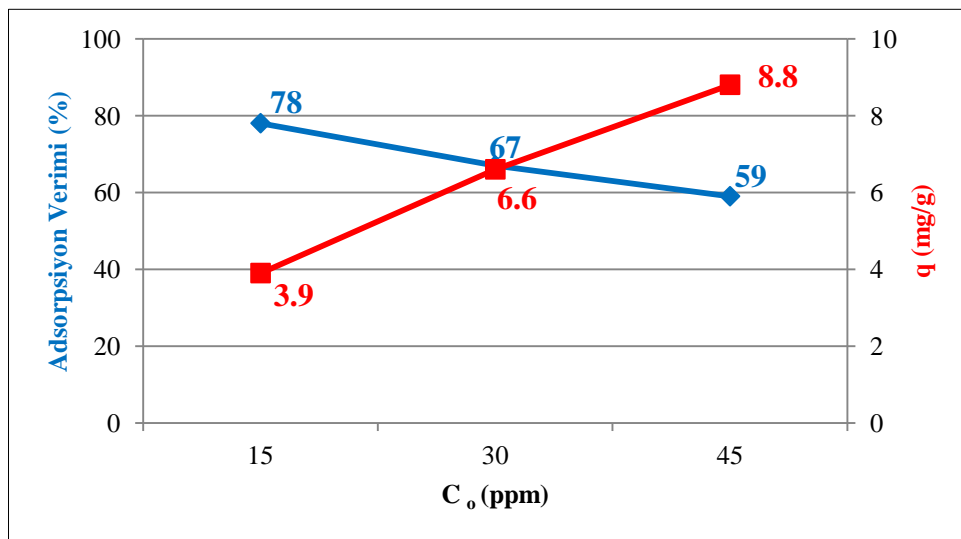
4.3.3.1. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması

Çalışmada fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılmasıyla, farklı başlangıç Cu(II) ve Pb(II) konsantrasyonu değerlerinde ulaşılan % adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’ de verilmektedir. Her iki ağır metal için başlangıç konsantrasyonunun 15-45 ppm aralığında değiştirilmesiyle, % adsorpsiyon veriminin azaldığı buna karşılık adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin arttığı açıkça görülmektedir. Cu(II) iyonu için en yüksek % adsorpsiyon verimi 15 ppm’ lik sulu çözeltide %82 olarak tespit edilirken, en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değeri ise 45 ppm’ lik sulu çözeltide 9,9 mg/g

olarak bulunmuştur. Pb(II) iyonu için ise en yüksek % adsorpsiyon verimi 15 ppm'lik çözeltide %78 ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değeri de 45 ppm' lik çözeltide 8,8 mg/g olarak bulunmuştur.



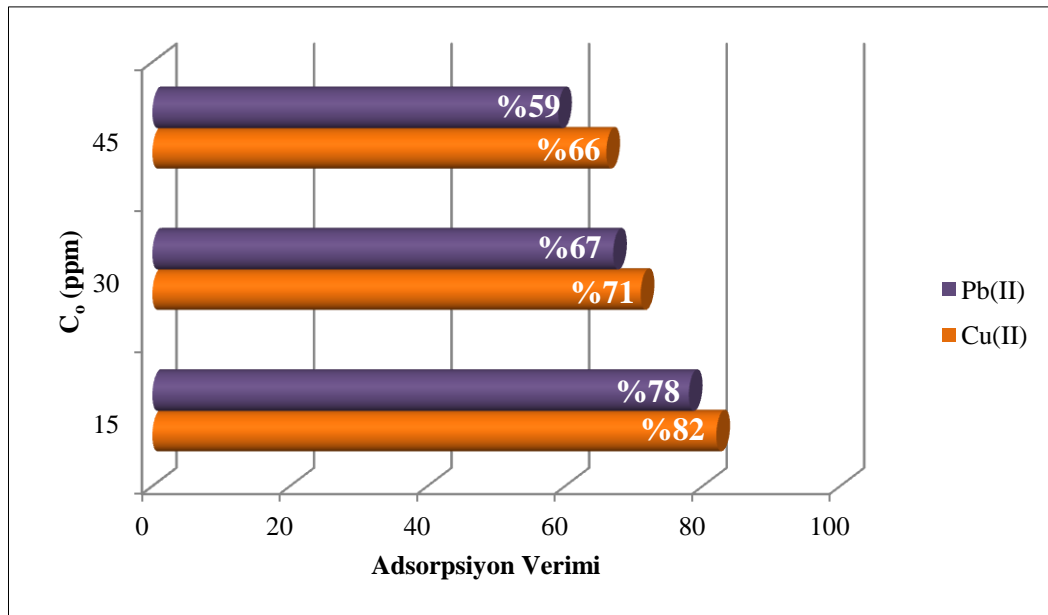
Şekil 4.16. Farklı başlangıç Cu(II) konsantrasyonu değerlerinde ulaşılan % verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri (pH=4, Adsorban miktarı= 3 g/L; T = 45 °C; Karıştırma hızı = 600 rpm)



Şekil 4.17. Farklı başlangıç Pb(II) konsantrasyonu değerlerinde ulaşılan % verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri (pH=4, Adsorban miktarı= 3 g/L; T = 45 °C; Karıştırma hızı = 600 rpm)

Deneysel sonuçlar literatürdeki benzer çalışmalarla uyumluluk göstermekte olup, tüm adsorbanların belirli bir konsantrasyonda doymuş hale gelen sınırlı sayıda bağlanma bölgelerinin olması nedeniyle özellikle düşük konsantrasyonlarda çözültide bulunan bütün moleküller, adsorbanın bağlanma yerleri ile etkileşime girmişler ve sonuç olarak yüksek giderim verimi elde edilmiştir. Bununla birlikte başlangıçtaki konsantrasyon, sulu çözelti ve katı faz arasındaki kütle transferi direncinin üstesinden gelmek için önemli bir itici güç oluşturduğundan, artan başlangıç konsantrasyonu dengedeki adsorpsiyon kapasitesinin de artışına neden olmuştur (Chowdhury ve ark., 2011).

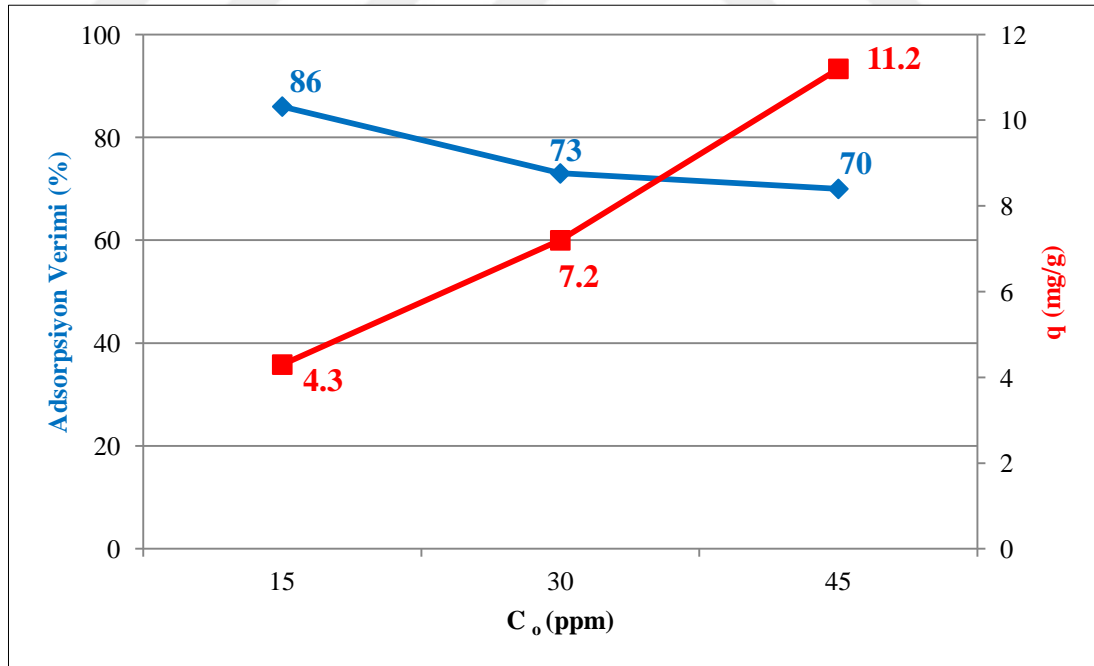
Şekil 4.18' de ise farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonu değerlerinde Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının sulu çözeltiden gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Sonuçlardan, her iki ağır metal için başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon veriminin azaldığı açık bir şekilde görülmektedir. Ancak fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılmasıyla ulaşılan en yüksek adsorpsiyon verimi (%82), Cu(II) iyonu için elde edilmiştir.



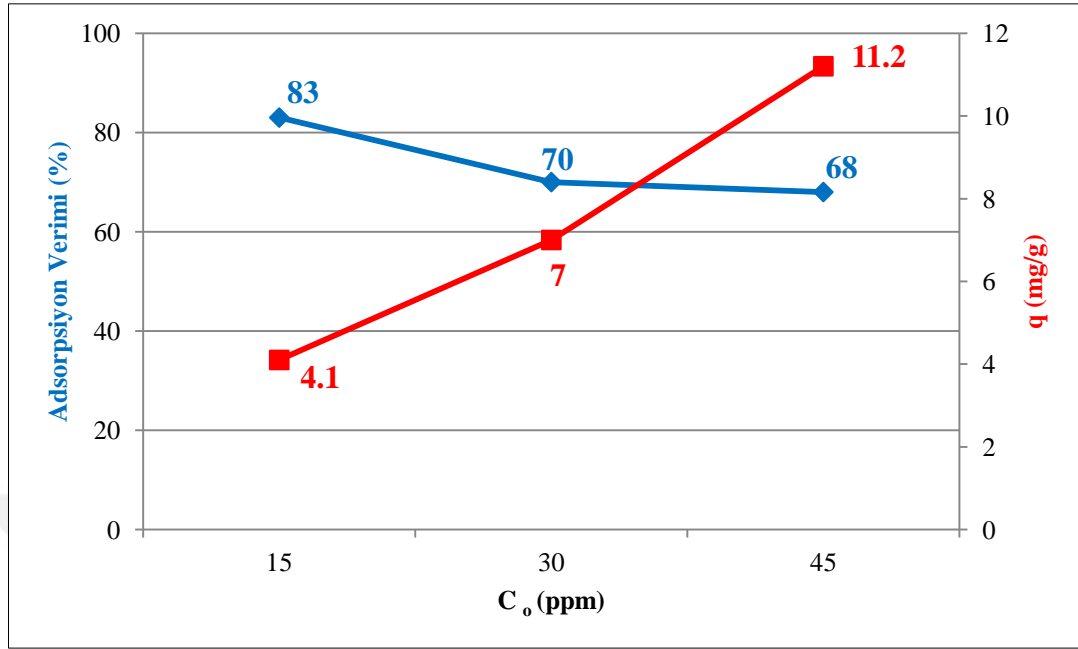
Şekil 4.18. Farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonu değerlerinde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri

4.3.3.2. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması

Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılmasıyla, farklı başlangıç Cu(II) ve Pb(II) konsantrasyonu değerlerinde ulaşılan % adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri ise Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’ de verilmektedir. Her iki ağır metal için başlangıç konsantrasyonunun 15-45 ppm aralığında değiştirilmesiyle, fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı adsorpsiyon deneylerinde olduğu gibi % adsorpsiyon veriminin azaldığı buna karşılık adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin arttığı görülmüştür. Cu(II) iyonu için en yüksek % adsorpsiyon verimi 15 ppm’ lik sulu çözeltide %86 olarak tespit edilirken, en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değeri ise 45 ppm’ lik sulu çözeltide 11,2 mg/g olarak bulunmuştur. Pb(II) iyonu için ise en yüksek % adsorpsiyon verimi 15 ppm’ lik çözeltide %83 ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değeri de 45 ppm’ lik çözeltide 11,2 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.19. Farklı başlangıç Cu(II) konsantrasyonu değerlerinde ulaşılan % verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri (pH=4, Adsorban miktarı= 3 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 600 rpm)

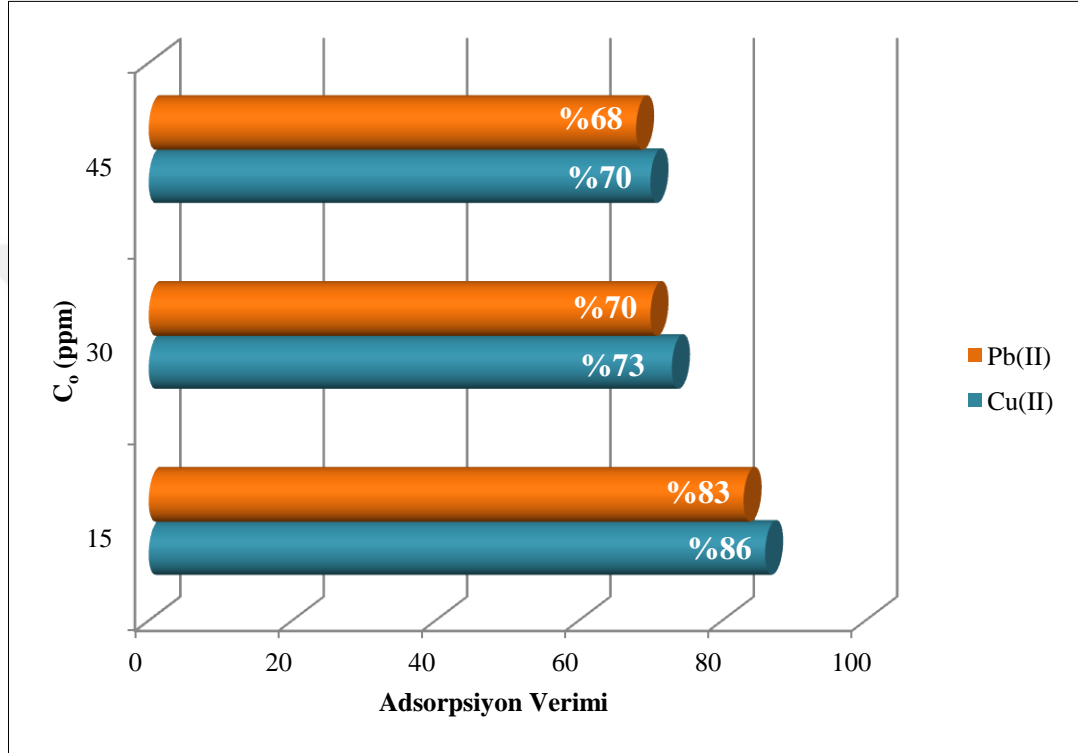


Şekil 4.20. Farklı başlangıç Pb(II) konsantrasyonu değerlerinde ulaşılan % verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri (pH=4, Adsorban miktarı= 3 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 600 rpm)

Bilindiği gibi başlangıç ağır metal konsantrasyonu, sulu faz ile katı yüzey arasındaki kütle aktarım direncinin üstesinden gelebilmek için itici bir güç oluşturmaktadır. Adsorbatın başlangıç konsantrasyonunun artırılması, kütle aktarımı için gerekli olan bu itici gücü dolayısıyla da emilim kapasitesini arttırmıştır. Bununla birlikte düşük metal iyonu konsantrasyonlarında, adsorban üzerindeki mevcut aktif olan alanların tamamı dolmadığı için emilim kapasitesi düşük olsa da adsorpsiyon verimi oldukça yüksek çıkmıştır. Bu nedenle hem ceviz hem de fındık kabuğundan elde edilen biyokömürler kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda aynı paralellikte sonuçlar elde edilmiş olup, bu sonuçlar literatürle benzerlik göstermektedir (Ghasemi ve ark., 2015).

Şekil 4.21' de ise farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonu değerlerinde Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının sulu çözeltilerden gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Sonuçlardan, her iki ağır metal için başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon veriminin azaldığı açıkça görülmektedir. Ancak ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılmasıyla

her ne kadar her iki ağır metal için çalışılan üç farklı başlangıç konsantrasyonunda yaklaşık aynı adsorpsiyon kapasitesi değerlerine ulaşılsa da, en yüksek adsorpsiyon verimi (%86) yine Cu(II) iyonu için elde edilmiştir.



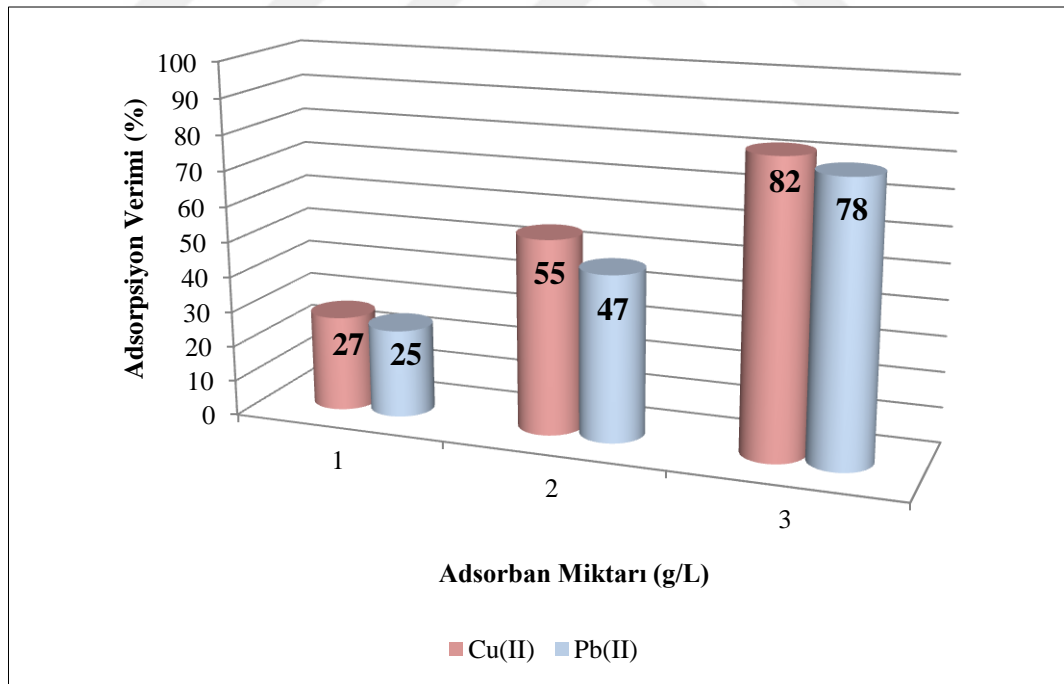
Şekil 4.21. Farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonu değerlerinde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri

4.3.4. Adsorban miktarının etkisi

Adsorban miktarının artması kimi zaman adsorpsiyon değerinde azalmaya neden olurken kimi zaman adsorpsiyonu artırıcı olumlu bir etkiye de sahip olabilmektedir. Eğer adsorpsiyon sırasında adsorban yüzeyindeki aktif alanlar sulu çözeltiden uzaklaştırılacak iyonlar tarafından doyurulmadan kalırsa, adsorpsiyon değerinde düşüş görülebilmektedir (Bulut ve Aydın, 2005; Bulut ve ark., 2006). Ancak genel olarak başlangıç adsorban miktarının artması ile birlikte iyonların bağlanabileceği aktif merkezlerin artması sonucu adsorpsiyon da artmakta ve belli bir değerden sonra ise adsorban miktarının artması adsorpsiyon işlemini etkilememektedir (Gübbük ve ark., 2006).

4.3.4.1. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması

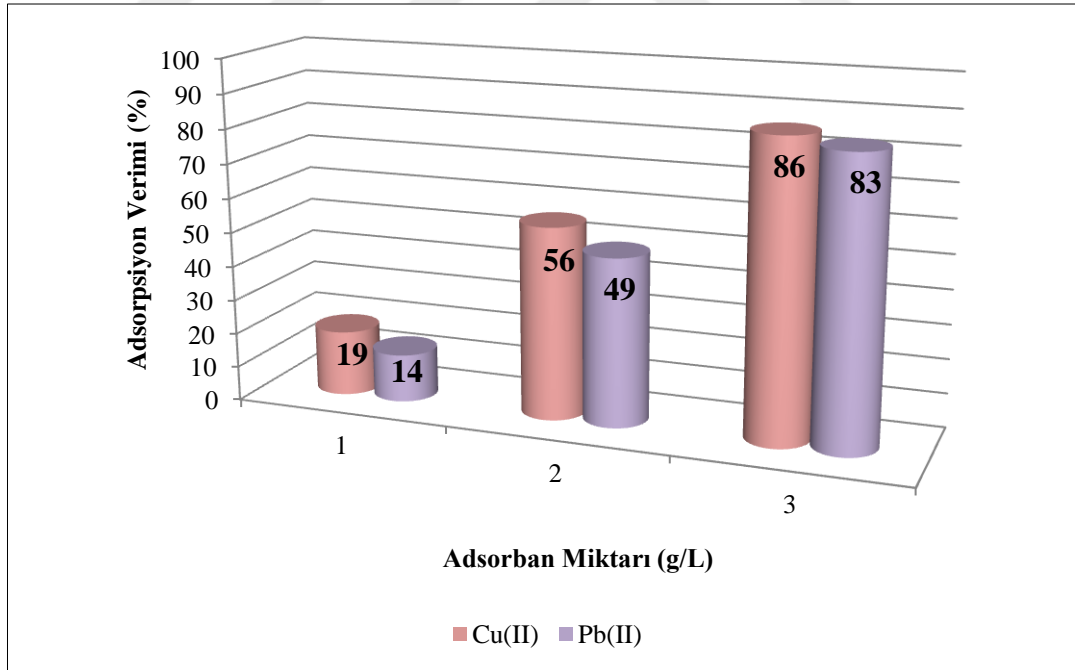
Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılmasıyla, farklı adsorban miktarı değerlerinde sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri, Şekil 4.22’ de verilmektedir. Adsorban miktarının artmasıyla birlikte her iki ağır metal iyonu için adsorpsiyon verimi değerlerinin arttığı açıkça görülmektedir. En yüksek adsorpsiyon verimi Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları için, adsorban miktarı 3 g/L’ de elde edilmiş olup, sırasıyla %82 ve %78 olarak tespit edilmiştir. Çözeltideki adsorban miktarının artmasıyla, çözelti içindeki iyonlarla temas edecek olan yüzey alanının artmasından dolayı adsorpsiyon veriminin arttığı düşünülmektedir. Çünkü adsorban dozunun artırılması, adsorpsiyon için büyük yüzey alanı oluşmasını sağlar (Changmai ve ark., 2018).



Şekil 4.22. Farklı adsorban miktarı değerlerinde sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri ($C_0= 15$ ppm; $T=45$ °C; $pH=4$; Karıştırma hızı = 600 rpm)

4.3.4.2. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması

Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılmasıyla, farklı adsorban miktarı değerlerinde sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri, Şekil 4.23' de verilmektedir. Adsorban miktarının artmasıyla, her iki metal iyonunun gideriminde ulaşılan adsorpsiyon veriminin arttığı açıkça görülmektedir. En yüksek adsorpsiyon verimi Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları için, adsorban miktarı 3 g/L' de elde edilmiş olup, sırasıyla %86 ve %83 olarak tespit edilmiştir. Benzer sonuçlar literatürdeki diğer çalışmalarda da mevcuttur. Örneğin, Lemraski ve Sharafinia (2016) yapmış oldukları çalışmada, adsorban dozunun artırılmasıyla, adsorpsiyon veriminin arttığını tespit etmişler ve bu sonucu artan adsorban miktarıyla ortamda daha fazla aktif bağlanma bölgelerinin bulunmasıyla açıklamışlardır.



Şekil 4.23. Farklı adsorban miktarı değerlerinde sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri ($C_0=15$ ppm; $T=25$ °C; $pH=4$; Karıştırma hızı = 600 rpm)

Sonuç olarak hem fındık hem de ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürler kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında, adsorban miktarının artması gerek Cu(II) gerekse Pb(II) metal iyonları için % adsorpsiyon veriminde artışa sebep olmuştur. Her iki adsorban için farklı % adsorpsiyon verimi değerlerinin tespit edilmesi, adsorbanların yüzey alanlarındaki farklılıktan kaynaklanabileceği sonucunu akla getirmektedir.

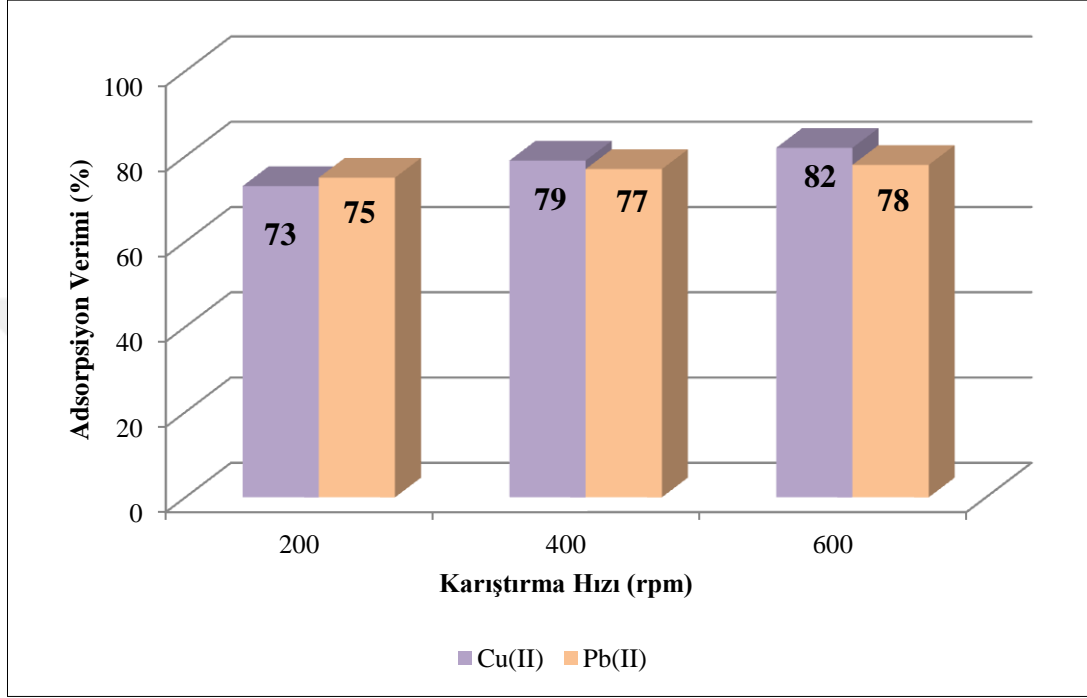
4.3.5. Karıştırma hızının etkisi

Adsorpsiyon işleminde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşabilmek için gerek adsorban yüzeyindeki sabit film tabakasının ince olmasını gerekse adsorbanın etkili ve homojen bir şekilde çözelti içinde dağılmasını sağlamak büyük önem arz etmektedir. Bu noktada karıştırma hızı adsorpsiyon işlemini etkileyen parametrelerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak karıştırma hızı sadece adsorpsiyon verimini etkilemekle kalmaz aynı zamanda çok düşük yada yüksek çalkalama hızları adsorbanın fizisorpsiyon (fiziksel adsorpsiyon) özelliğini de olumsuz etkileyebilir (Ruthirahan ve ark., 2017).

4.3.5.1. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması

Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılmasıyla, farklı karıştırma hızlarında sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri, Şekil 4.24' de verilmektedir. Karıştırma hızının 200-600 rpm arasında değiştirilmesiyle gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında, karıştırma hızının artması hem Cu(II) metal iyonu hem de Pb(II) metal iyonu gideriminde % adsorpsiyon verimini arttırmıştır. En yüksek % adsorpsiyon verimi değeri 600 rpm karıştırma hızında elde edilmiş olup, Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları için sırasıyla %82 ve %78 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç karıştırma hızı arttıkça adsorban etrafındaki sabit film tabakasının deformasyona uğrayarak incilmesi ve bu tabaka ne kadar ince olursa ağır metal iyonlarının bu tabakadan geçerek adsorban yüzeyinde tutunmasının o derece kolay olacağı gerçeği ile açıklanabilir (Mısırlıoğlu ve ark., 2010). Elde edilen deneysel sonuçlar gerek kendi içinde gerekse literatürde genelde 150-200 rpm arasında gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonuçları ile kıyaslandığında, çok yüksek karıştırma hızlarına çıkmanın adsorpsiyonda keskin bir

artışa sebep olmadığı sonucunu doğurmuş ve özellikle Pb(II) iyonları için verimde yaşanan olumlu etkinin ivmesinin çok düşük olduğunu göstermiştir.

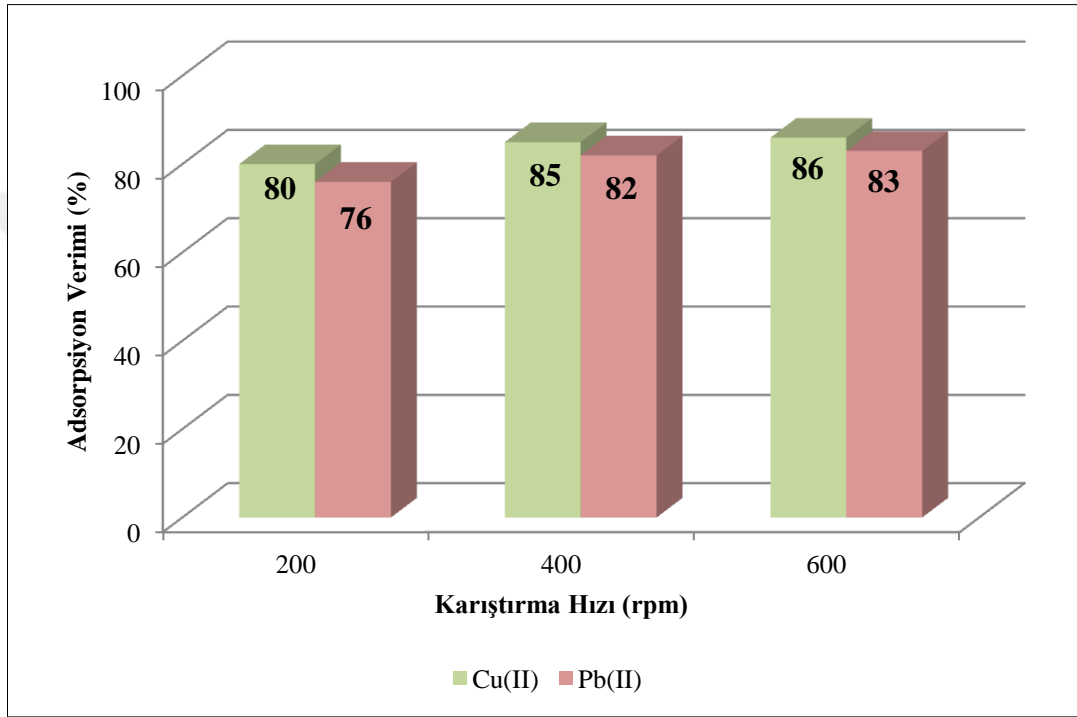


Şekil 4.24. Farklı karıştırma hızlarında sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri ($C_0= 15$ ppm; $T=45^\circ\text{C}$; $\text{pH}=4$; Adsorban miktarı = 3 g/L)

4.3.5.2. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması

Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılmasıyla, farklı karıştırma hızlarında sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri, Şekil 4.25' de verilmektedir. Karıştırma hızının 200-600 rpm arasında değiştirilmesiyle gerçekleştirilen çalışmada elde edilen verilerden, karıştırma hızının özellikle 200-400 rpm arasında artması ile hem Cu(II) metal iyonu hem de Pb(II) metal iyonu için % adsorpsiyon veriminin hissedilir derecede arttığı tespit edilmiştir. En yüksek % adsorpsiyon verimi yine 600 rpm karıştırma hızında elde edilmiş olup, Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları için sırasıyla %86 ve %83 olarak bulunmuştur. Karıştırma hızı arttıkça, çözelti içindeki moleküllerin çarpışma sıklığı artacağından, ağır metal iyonları ile adsorban

yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimler de artacaktır. Sonuç olarak karıştırma hızının artması adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerle iyonların temasında olumlu etki yapacağı için adsorpsiyon verimini de arttıracaktır (Ruthirahan ve ark., 2017; Masiya ve Gudyanga, 2009).



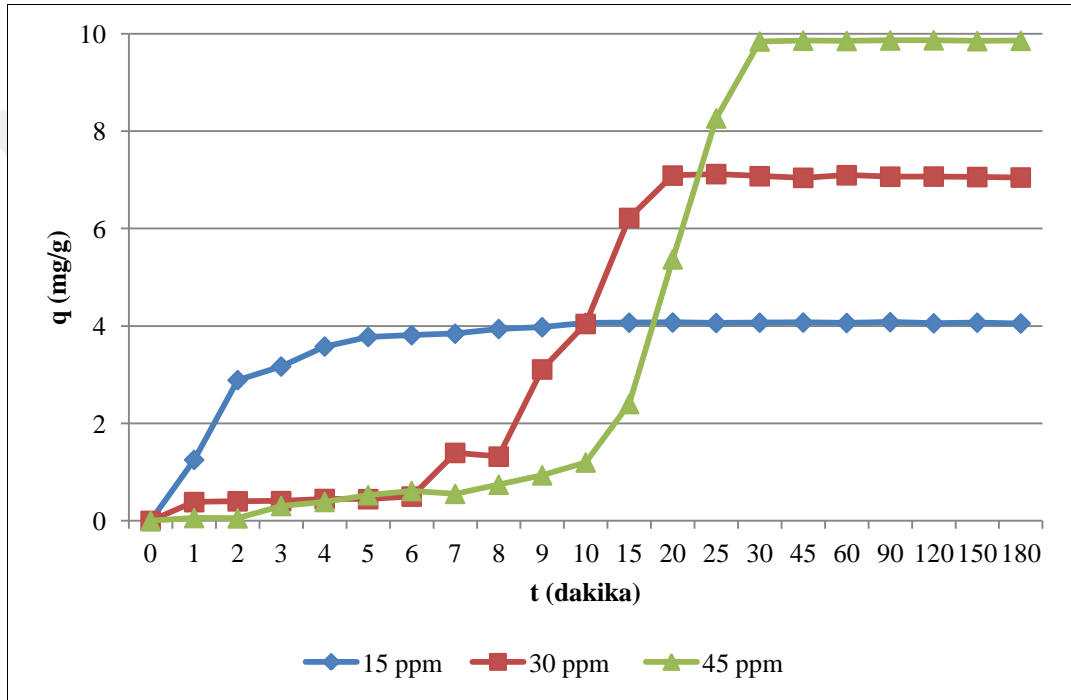
Şekil 4.25. Farklı karıştırma hızlarında sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan % adsorpsiyon verimleri ($C_0= 15$ ppm; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH}=4$; Adsorban miktarı = 3 g/L)

4.3.6. Adsorpsiyon denge süresi belirleme çalışması

Adsorpsiyon işlemi, çözeltilerde kalan çözünen derişimi ile katı yüzeyine tutulan çözünen derişimi arasında dinamik bir denge kuruluncaya kadar devam eden bir süreçtir (Balcı ve Erkurt, 2017). Dolayısıyla dengeye gelme süresini bulabilmek için belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde, çözeltilerde kalan ağır metal konsantrasyonu tespit edilerek, adsorpsiyon işlemi için optimum temas süresi belirlenebilmektedir.

4.3.6.1. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması

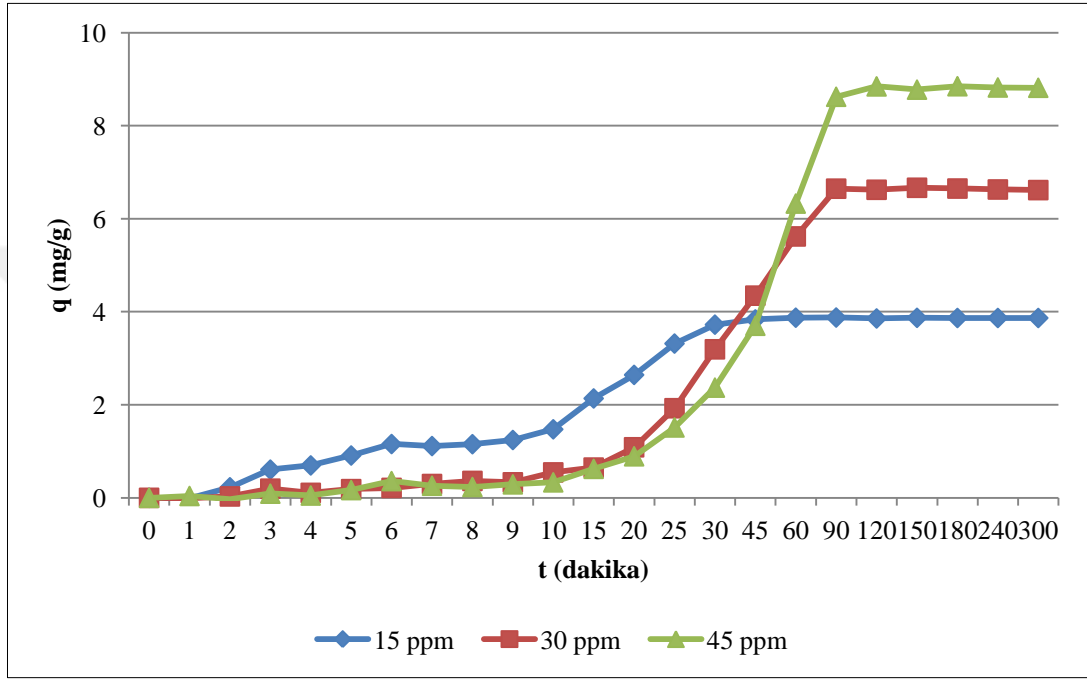
Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılmasıyla, farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonu değerlerinde, adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi, Cu(II) ve Pb(II) iyonu içeren sulu çözeltiler için sırasıyla Şekil 4.26 ve Şekil 4.27' de verilmektedir.



Şekil 4.26. Farklı başlangıç Cu(II) konsantrasyonu değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (pH=4, Adsorban miktarı=3 g/L; T=45 °C; Karıştırma hızı=600 rpm)

Gerek Cu(II) gerekse Pb(II) iyonlarını içeren sulu çözeltilerde, 15-45 ppm arasında çalışılan üç farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonunda, derişimin artmasıyla birlikte zamanla adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin de arttığı açıkça görülmektedir. Deneysel sonuçlar adsorpsiyon hızının özellikle işlem başladıktan ortalama 10 dakika sonra daha hızlı bir şekilde arttığını göstermektedir. Başlangıçta adsorban yüzeyinde adsorpsiyon için gerekli aktif boş alanların fazla oluşu, adsorpsiyonun daha hızlı gerçekleşmesine neden olmaktadır. Ancak zamanla dengeye yaklaştıkça adsorbat ile adsorban arasındaki etkileşim azalmakta ve dengede bu etkileşim sona

ermektedir (Changmai ve ark., 2018). Çünkü denge, temel olarak adsorban yüzeyindeki aktif alanların doygunluğuna ve yavaş gözenek difüzyonuna bağlıdır (Lemraski ve Sharafinia, 2016).



Şekil 4.27. Farklı başlangıç Pb(II) konsantrasyonu değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (pH=4, Adsorban miktarı=3 g/L; T=45 °C; Karıştırma hızı=600 rpm)

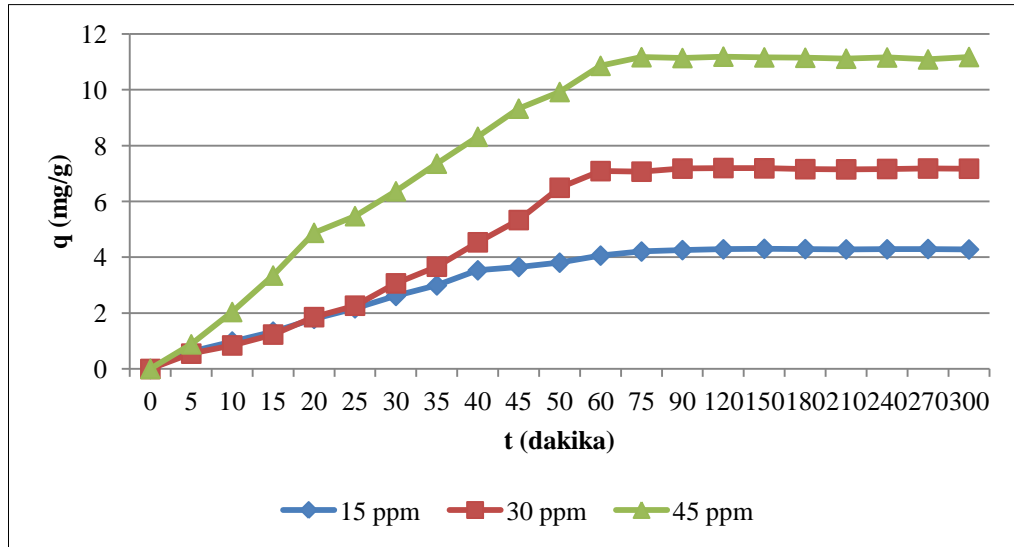
Çizelge 4.3' de optimum koşullarda ve farklı ağır metal konsantrasyonlarında sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde ulaşılan dengeye gelme süresi ve denge anında adsorbanın birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen madde miktarları verilmektedir. Deneysel sonuçlar derişimin artmasıyla birlikte dengeye gelme süresinin arttığını göstermektedir. Ancak her iki ağır metalin adsorpsiyon hızları kıyaslanacak olursa, Cu(II) iyonlarının Pb(II) iyonlarına göre daha hızlı adsorplanmaları nedeniyle 30 dakika içerisinde adsorpsiyon işleminin tamamlandığı ve Pb(II) iyonlarına göre daha hızlı denge durumuna ulaşıldığı söylenebilir. Sonuç olarak hızlı emilim ve kısa sürede dengeye ulaşılması, su arıtımında kullandığımız adsorbanın etkinliğini gösteren önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çizelge 4.3. Optimum koşullarda ve farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonu değerlerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonları için dengeye gelme süresi ve denge durumunda ulaşılan q_e (mg/g) değerleri (pH=4, Adsorban miktarı=3 g/L; T=45 °C; Karıştırma hızı=600 rpm)

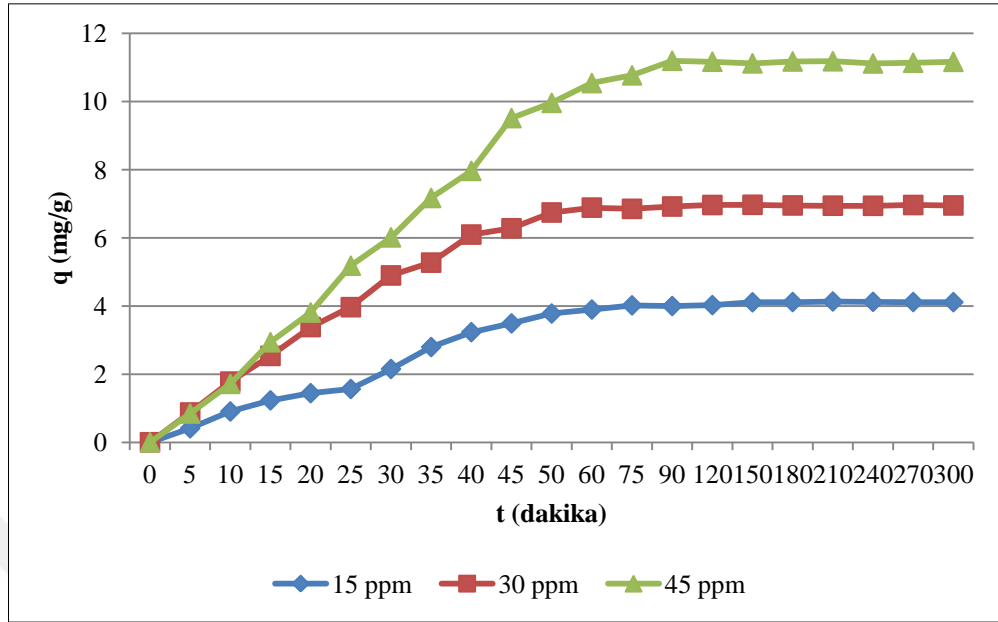
C (ppm)	Cu(II)		Pb(II)	
	q_e (mg/g)	Dengeye Gelme Süresi (dakika)	q_e (mg/g)	Dengeye Gelme Süresi (dakika)
15	4,1	8	3,9	45
30	7,1	20	6,6	90
45	9,9	30	8,8	120

4.3.6.2. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması

Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılmasıyla, farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonu değerlerinde, adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi, Cu(II) ve Pb(II) iyonu içeren sulu çözeltiler için sırasıyla Şekil 4.28 ve Şekil 4.29' da verilmektedir.



Şekil 4.28. Farklı başlangıç Cu(II) konsantrasyonu değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (pH=4, Adsorban miktarı=3 g/L; T=25 °C; Karıştırma hızı=600 rpm)



Şekil 4.29. Farklı başlangıç Pb(II) konsantrasyonu değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (pH=4, Adsorban miktarı=3 g/L; T=25 °C; Karıştırma hızı=600 rpm)

Sulu çözeltide Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları konsantrasyonunun artması, zamanla adsorpsiyon kapasitesi değerlerinde de artışa sebep olmuş ve belirli bir süre sonra gerek adsorban yüzeyindeki aktif bağlanma merkezlerinin doygunluğa ulaşmış olması gerekse bu noktadan sonra yavaş ilerleyen partikül içi difüzyon olayının gerçekleşmesi nedeniyle denge durumuna ulaşılmıştır (Lemraski ve Sharafinia, 2016). Başlangıçta oldukça yüksek olan adsorpsiyon hızı, temas süresinin artmasıyla birlikte dengeye yaklaştıkça adsorbanın yüzeyindeki mevcut bağlanma alanlarındaki azalmaya bağlı olarak azalmış ve dengede adsorpsiyon kapasitesi değerleri sabit kalmıştır (Chowdhury ve ark., 2011).

Çizelge 4.4' den de görüldüğü gibi optimum koşullarda ve farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonu değerlerinde Cu(II) iyonu içeren sulu çözeltide dengeye gelme süresi çalışılan her üç derişimde 75 dakika olarak tespit edilirken, Pb(II) iyonu içeren sulu çözeltide bu süre 90 dakikaya kadar çıkmıştır. Bununla birlikte her iki ağır metal için dengede ulaşılan adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin de birbirine çok yakın olduğu görülmüş ve dengeye ulaşıldığında adsorpsiyon kapasitelerinde herhangi bir değişim olmamıştır.

Çizelge 4.4. Optimum koşullarda ve farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonu değerlerinde Cu(II) ve Pb(II) için dengeye gelme süresi ve denge durumunda ulaşılan q_e (mg/g) değerleri (pH=4, Adsorban miktarı=3 g/L; T=25 °C; Karıştırma hızı=600 rpm)

C (ppm)	Cu(II)		Pb(II)	
	q_e (mg/g)	Dengeye Gelme Süresi (dakika)	q_e (mg/g)	Dengeye Gelme Süresi (dakika)
15	4,3	75	4,1	60
30	7,2	75	7,0	60
45	11,1	75	11,2	90

4.4. İzoterm Modelleri

Adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarı ile maddenin sabit sıcaklıkta denge konsantrasyonu arasındaki ilişki “adsorpsiyon izotermi” olarak adlandırılır.

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon işleminde dengeye ulaşıldığında, adsorplanan moleküllerin katı ve sıvı faz arasında nasıl bir dağılım sergilediğini gösterir (Balcı ve Erkurt, 2017). Dolayısıyla adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen deneysel veriler yardımıyla, sonuçların uyumlu olduğu en iyi izoterm modelinin tespit edilmesi adsorpsiyon işleminin doğasını ve süreçlerini açıklayabilmek için oldukça önemlidir. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, izoterm denklemlerinin uygulanabilirliğine korelasyon katsayıları (R^2) karşılaştırılarak karar verilir (Thajeel, 2013).

Bu çalışmada fındık ve ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürler kullanılarak, farklı sıcaklık ve farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonlarında gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi sonucunda, Cu(II) ve Pb(II) iyonları için Çizelge 4.5’ de verilen denge derişimi C_e (ppm) ve dengedeki adsorpsiyon kapasitesi q_e (mg/g) değerleri elde edilmiş olup, bu deneysel verilerin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uyumluluğu araştırılmıştır.

Çizelge 4.5. Çalışılan farklı sıcaklık ve farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonu değerlerinde elde edilen C_e (ppm) ve q_e (mg/g) değerleri

Adsorban Madde	Ağır Metal	C_o (ppm)	T=25 °C		T=35 °C		T=45 °C	
			C_e (ppm)	q_e (mg/g)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)
Fındık kabuğundan elde edilen biyokömür	Cu(II)	15	3,55	3,80	3,41	3,85	2,80	4,07
		30	10,93	6,63	10,50	6,72	8,60	7,10
		45	19,26	9,25	18,50	9,37	15,20	9,90
	Pb(II)	15	4,40	3,50	4,10	3,60	3,30	3,90
		30	13,20	5,93	12,30	6,10	9,90	6,60
		45	24,25	7,90	22,60	8,13	18,20	8,80
Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömür	Cu(II)	15	2,10	4,30	3,00	4,00	4,50	3,50
		30	3,78	8,85	5,40	8,23	8,10	7,20
		45	5,27	13,76	7,53	12,80	11,30	11,20
	Pb(II)	15	2,55	4,10	3,30	3,90	5,30	3,14
		30	4,28	9,06	5,54	8,62	8,90	6,94
		45	5,87	14,60	7,60	13,90	12,20	11,20

4.4.1. Langmuir izotermi

Tek tabaka adsorpsiyon için en basit teorik model olan Langmuir modelinin matematiksel eşitliği Eş. 4.1’de verilmiştir.

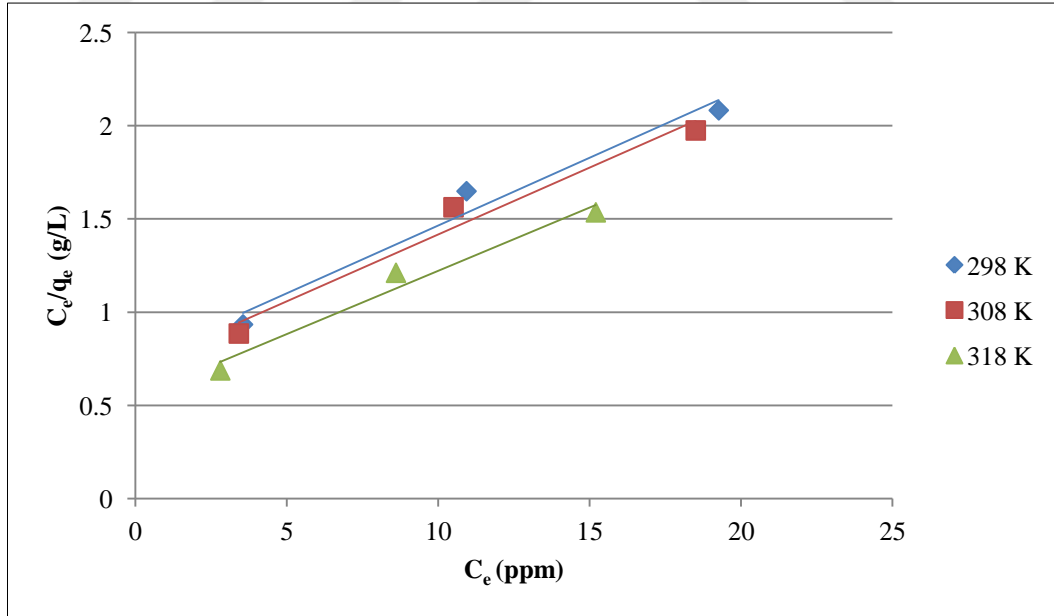
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \left(\frac{1}{q_{\max} K_L} \right) \quad (4.1)$$

Bu eşitliğe göre C_e/q_e değerinin, C_e değerine karşı değişiminin grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi $1/q_{\max}$ sabitinin değerini verirken, kesim noktası da $1/q_{\max} K_L$ sabitinin değerini verecektir. Farklı sıcaklıklardaki Langmuir

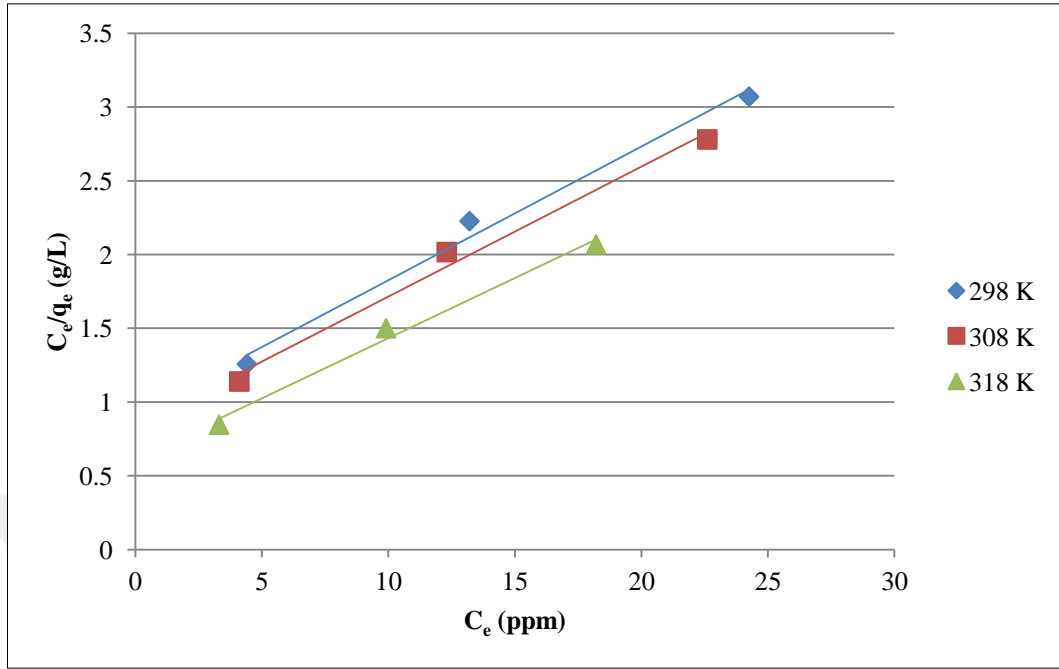
adsorpsiyon sabiti (K_L) yardımıyla ve Eş. 4.2 kullanılarak, farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonlarında hesaplanacak olan boyutsuz ayırma faktörü sabiti (R_L) değerleri ise adsorpsiyon işleminin uygunluğu (elverişliliği) hakkında bilgi verecektir.

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_0)} \quad (4.2)$$

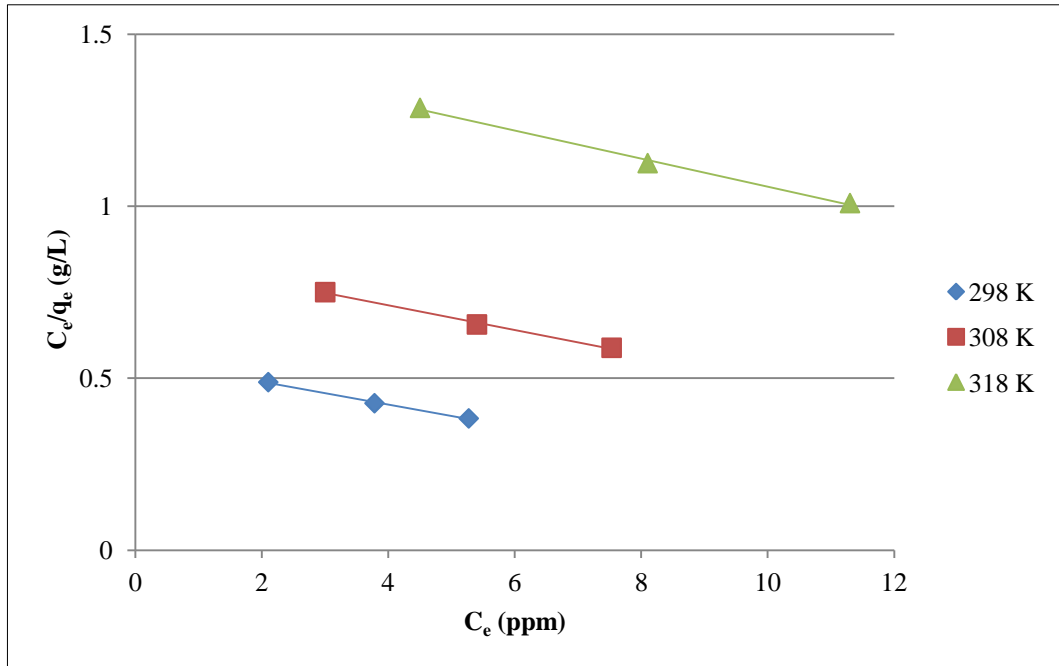
Bu çalışmada tarımsal atıklardan elde edilen karbon esaslı biyokömürlerin adsorban olarak kullanılmasıyla sulu çözülden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde elde edilen deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uygulanması sonucu fındık kabuğundan elde edilen biyokömür için Şekil 4.30 ve Şekil 4.31; ceviz kabuğundan elde edilen biyokömür için ise Şekil 4.32 ve Şekil 4.33' de verilen Langmuir izoterm grafikleri elde edilmiş olup, bu grafiklerden yararlanılarak hesaplanan model parametreleri ise Çizelge 4.6' da verilmiştir.



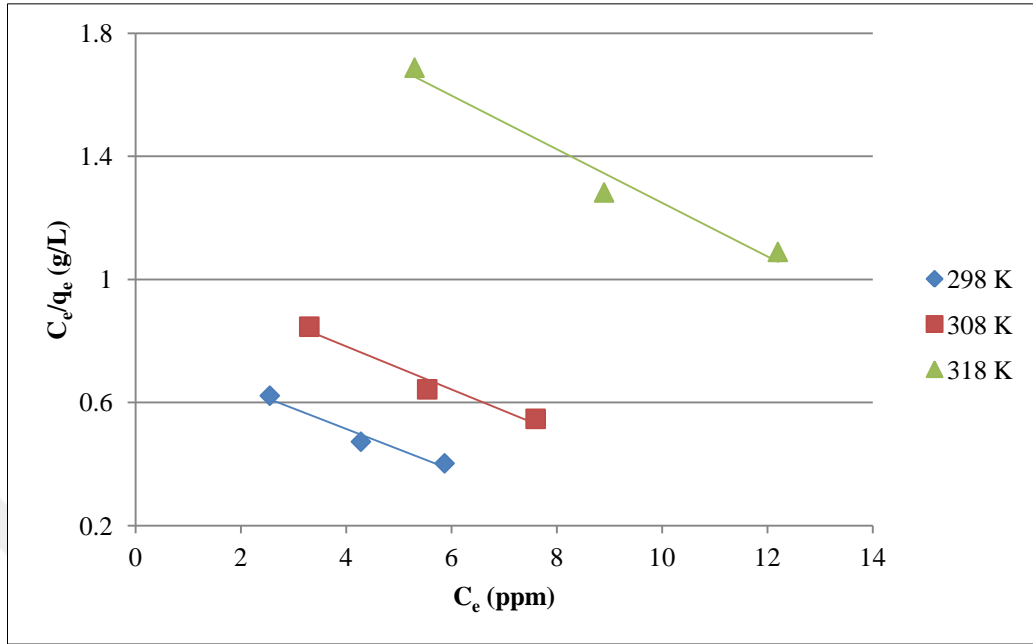
Şekil 4.30. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözülden Cu(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Langmuir izotermi



Şekil 4.31. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Pb(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Langmuir izotermi



Şekil 4.32. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Cu(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Langmuir izotermi



Şekil 4.33. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Pb(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Langmuir izotermi

İzoterm grafikleri yardımıyla farklı sıcaklıklarda her iki ağır metal için hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) değerlerinin, fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sıcaklıkla arttığı, ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda ise sıcaklıkla azaldığı Çizelge 4.6' dan açıkça görülmektedir. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda her iki ağır metal için en yüksek q_{max} değerleri 45 °C sıcaklıkta elde edilmiş olup, Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları için sırasıyla 14,73 ve 12,29 mg/g olarak tespit edilmiştir.

Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda ise her iki ağır metal için en yüksek q_{max} değerleri 25 °C sıcaklıkta elde edilmiş olup, Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları için sırasıyla 30,03 ve 15,04 mg/g olarak tespit edilmiştir.

Hem fındık hem de ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürler kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalar sonucu elde edilen Langmuir izotermi yardımıyla hesaplanan q_{max} (mg/g) değerlerinin her iki ağır metal için farklı sıcaklıklarda deneysel olarak belirlenen q_d (mg/g) değerlerinden yüksek çıkması, karbon esaslı

adsorban yüzeyinin ağır metal iyonları tarafından tamamen kaplanmadığını göstermektedir. Bununla birlikte yüksek R^2 değerleri yapılan adsorpsiyon işleminin Langmuir izoterm modeline uygun olabileceğine işaret etmekte olup, Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının karbon esaslı adsorban madde üzerine tek tabakalı bağlanmış olabileceğinin bir göstergesidir.

Çizelge 4.6. Langmuir model parametreleri

Adsorban Madde	Ağır Metal	T (°C)	R^2	$q_{max}(mg/g)$	$K_L (L/mg)$	$q_d (mg/g)$
Fındık kabuğundan elde edilen biyokömür	Cu(II)	25	0,969	13,77	0,098	3,80
		35	0,969	13,95	0,102	3,85
		45	0,970	14,73	0,125	4,07
	Pb(II)	25	0,989	11,03	0,099	3,50
		35	0,989	11,35	0,106	3,60
		45	0,989	12,29	0,131	3,90
Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömür	Cu(II)	25	0,996	30,03	0,060	4,30
		35	0,997	27,93	0,042	4,00
		45	0,996	24,51	0,028	3,50
	Pb(II)	25	0,968	15,04	0,085	4,10
		35	0,968	14,31	0,066	3,90
		45	0,969	11,48	0,041	3,14

Cu(II) ve Pb(II) ağır metal iyonlarının fındık ve ceviz kabuğundan elde edilen biyokömüre olan ilgisinin bir ölçüsü olan ve Çizelge 4.6' da verilen K_L sabitleri yardımıyla farklı sıcaklıklarda ve farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonlarında hesaplanan boyutsuz ayırma faktörü sabiti (R_L) değerleri ise Çizelge 4.7' de verilmektedir. $R_L > 1$ olduğunda kullanılan adsorban adsorpsiyon işlemi için uygun değildir. $R_L = 1$ ise lineerdir. $0 < R_L < 1$ olduğunda kullanılan adsorban adsorpsiyon işlemi için uygundur. $R_L = 0$ ise tersinmezdir (Abdel-Halima ve ark., 2011).

Çizelge 4.7. Farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda hesaplanan R_L değerleri

Adsorban Madde	Ağır Metal		25°C	35°C	45°C
Fındık kabuğundan elde edilen biyokömür	Cu(II)	15 ppm	0,405	0,395	0,348
		30 ppm	0,254	0,246	0,211
		45 ppm	0,185	0,179	0,151
	Pb(II)	15 ppm	0,402	0,386	0,337
		30 ppm	0,252	0,239	0,203
		45 ppm	0,183	0,173	0,145
Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömür	Cu(II)	15 ppm	0,526	0,613	0,704
		30 ppm	0,357	0,442	0,543
		45 ppm	0,270	0,346	0,442
	Pb(II)	15 ppm	0,440	0,503	0,619
		30 ppm	0,282	0,336	0,448
		45 ppm	0,207	0,252	0,351

Bu kapsamda Çizelge 4.7' deki R_L değerleri incelendiğinde, ayırma faktörünün 0 ile 1 arasında değişen değerler aldığı görülmekte olup, her iki ağır metalin adsorpsiyonunda kullanılan gerek fındık kabuğundan gerekse ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorpsiyon işlemi için uygun olduğu ve çalışılan tüm konsantrasyonlarda Cu(II) ve Pb(II) iyonları için iyi bir adsorpsiyonun gerçekleştiği sonucuna ulaşılmaktadır.

4.4.2. Freundlich izotermi

Langmuir izoterm modelinden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve düzenlemeler yapılarak elde edilen Freundlich izoterm modelinin matematiksel eşitliği Eş. 4.3'de verilmiştir.

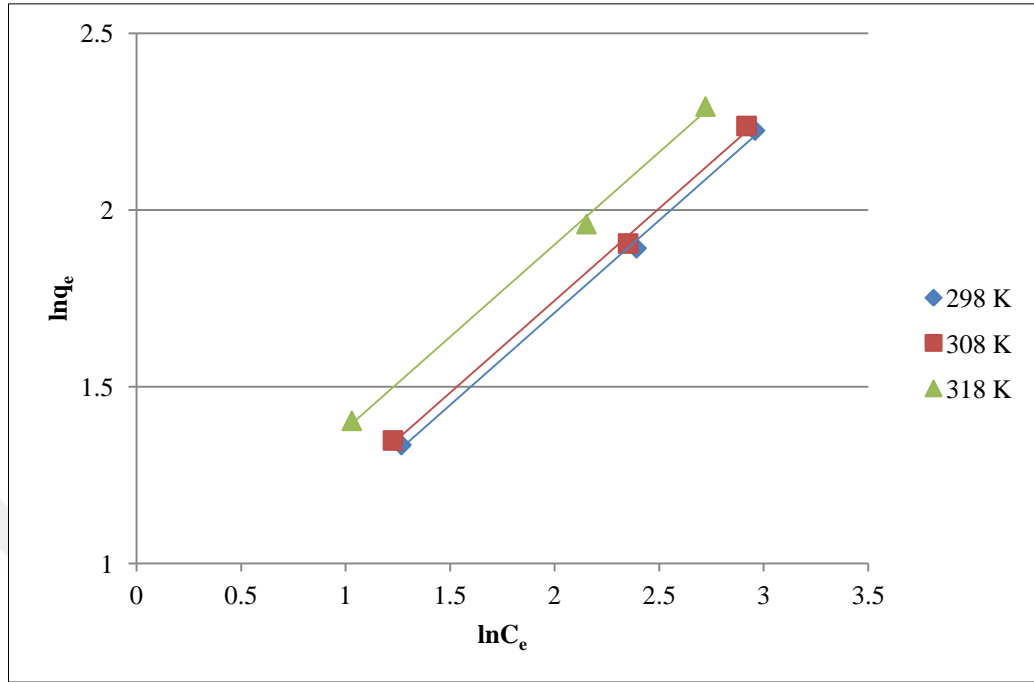
$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.3)$$

Bu eşitlikte K_f ve n izoterm sabitleri olup sıcaklığa, adsorban ve adsorbat maddeye bağlıdır. Eşitliğe göre $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe geçirilirse, K_f ve n sabitleri bulunabilir. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_f$ değerini ve eğimi de $1/n$ değerini vermektedir.

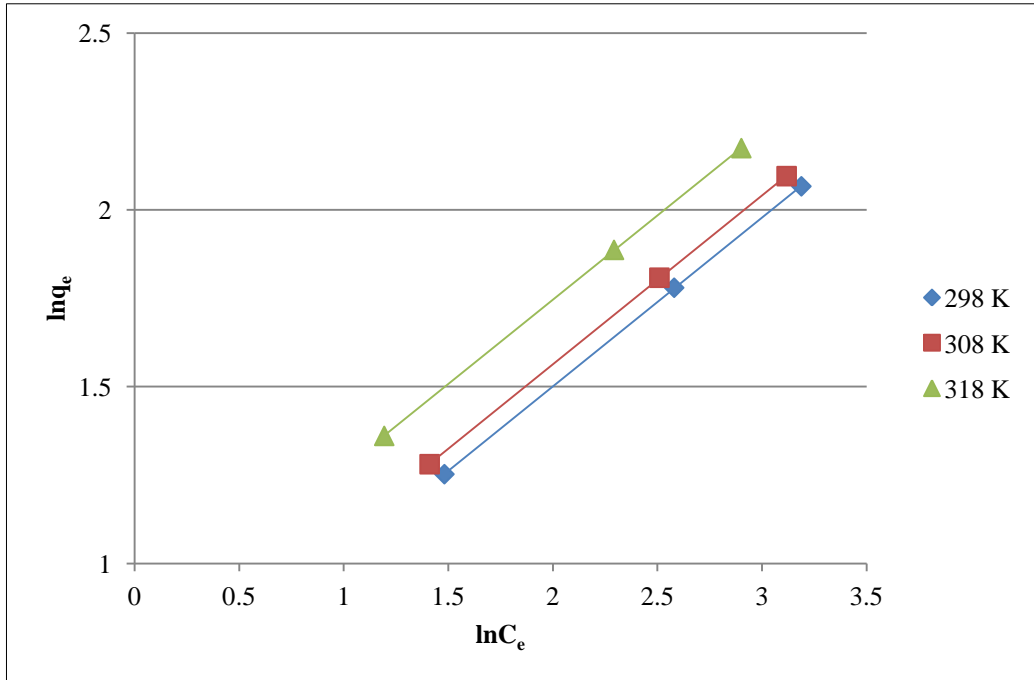
Çalışmada adsorban olarak kullanılan karbon esaslı biyokömürlerin sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde elde edilen deneysel verilerin Freundlich izoterm modeline uygulanması sonucu fındık kabuğundan elde edilen biyokömür için Şekil 4.34 ve Şekil 4.35; ceviz kabuğundan elde edilen biyokömür için ise Şekil 4.36 ve Şekil 4.37' de verilen Freundlich izoterm grafikleri elde edilmiş olup, bu grafiklerden yararlanılarak hesaplanan model parametreleri ise Çizelge 4.8' de verilmiştir.

Adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon alanlarının heterojen yapıda olduğu varsayımına dayanan Freundlich adsorpsiyon izotermi için $1/n$ değeri, adsorpsiyon kuvvetinin bir fonksiyonu olmakla beraber adsorban ile adsorplanan madde arasındaki etkileşimi gösterir. Eğer $1/n$ değeri 1' den küçük ise adsorpsiyon işlemi kimyasal, 1' den büyük ise fiziksel olarak gerçekleşmektedir (Erdoğan, 2017).

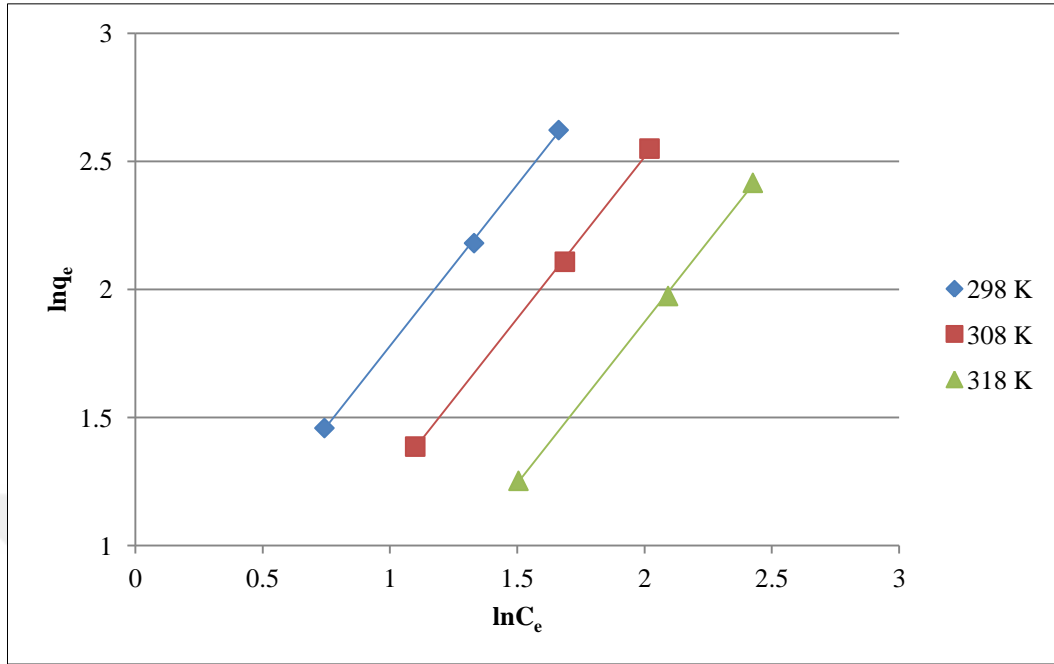
Çizelge 4.8' den de görüldüğü gibi fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda hem Cu(II) ağır metal iyonu hem de Pb(II) ağır metal iyonu için $1/n$ değerlerinin 1'den küçük olması nedeniyle adsorpsiyon işleminin kimyasal bir işlem olduğu, ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda ise her iki ağır metal için $1/n$ değerlerinin 1'den büyük olması nedeniyle yapılan işlemin fiziksel adsorpsiyon işlemi olduğu söylenebilir. Bu sonuçlar, adsorpsiyon türünü karakterize etmek amacıyla adsorpsiyon işlemi üzerine sıcaklık etkisinin araştırıldığı çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile benzerlik göstermektedir. Bununla birlikte adsorpsiyon şiddetini gösteren n sabitinin 1 ile 10 arasında olması ise iyi bir adsorpsiyonun göstergesidir (Alpay, 2013).



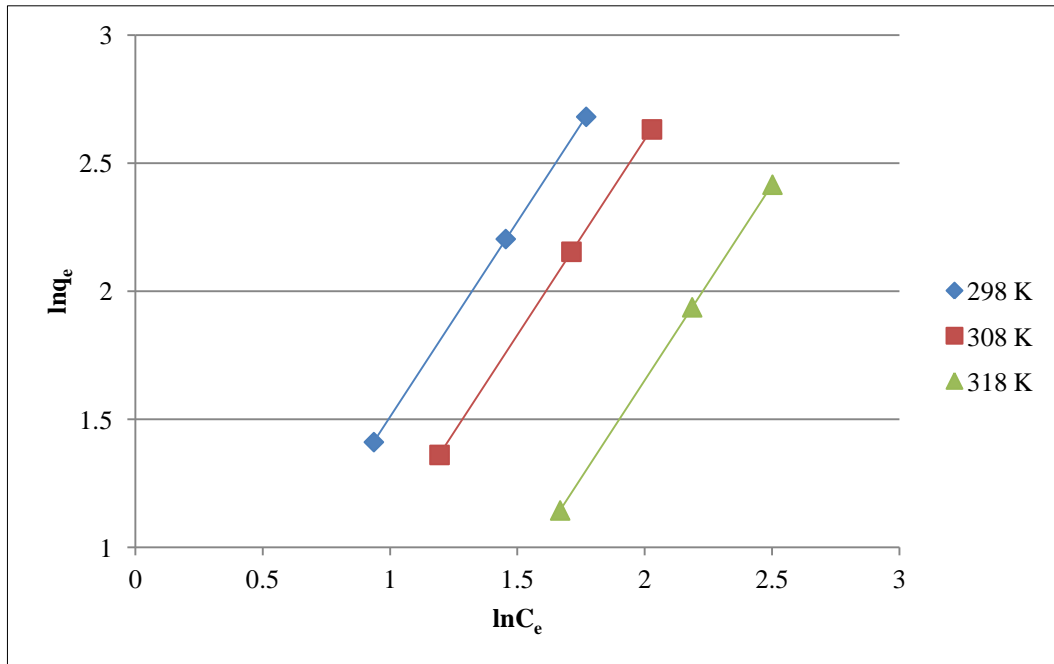
Şekil 4.34. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Cu(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Freundlich izotermi



Şekil 4.35. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Pb(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Freundlich izotermi



Şekil 4.36. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Cu(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Freundlich izotermleri



Şekil 4.37. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Pb(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Freundlich izotermleri

Adsorpsiyon kapasitesini gösteren K_f sabitinin değeri ise Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde adsorban olarak kullanılan her iki biyokömür için artan sıcaklıkla birlikte artış göstermektedir. Dolayısıyla K_f değerinin sıcaklıkla artış göstermesi, sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon hızının da arttığını gösterir (Ünal Çakır ve ark., 2013). Deneysel verilerin izoterm modeline uygunluğunun tespitinde en önemli parametre olan R^2 değerleri incelendiğinde, Cu(II) ağır metali için 1' e çok yakın, Pb(II) ağır metali için de 1 değerinin elde edildiği Çizelge 4.8' den görülmektedir.

Çizelge 4.8. Freundlich model parametreleri

Adsorban Madde	Ağır Metal	K_f				
		T (°C)	R^2	[mg/g (L/mg) ^{1/n}]	n (g/L)	1/n
Fındık kabuğundan elde edilen biyokömür	Cu(II)	25	0,998	1,947	1,916	0,522
		35	0,998	2,015	1,917	0,522
		45	0,998	2,362	1,918	0,521
	Pb(II)	25	1	1,727	2,095	0,477
		35	1	1,836	2,094	0,478
		45	1	2,208	2,097	0,477
Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömür	Cu(II)	25	0,999	1,003	0,794	1,259
		35	0,999	1,680	0,794	1,259
		45	0,999	1,908	0,794	1,259
	Pb(II)	25	1	1,015	0,656	1,524
		35	1	1,581	0,656	1,524
		45	1	4,054	0,655	1,527

En iyi izoterm modelinin tespit edilmesi amacıyla buraya kadar yapılan çalışmalar göstermektedir ki, deney sonuçları gerek Langmuir gerekse Freundlich olmak üzere her iki izoterm modeline de uygun olabilmektedir ancak korelasyon katsayıları dikkate alındığında Freundlich modelinin Langmuir modelinden daha iyi sonuç verdiği görülmektedir.

4.4.3. Temkin izotermi

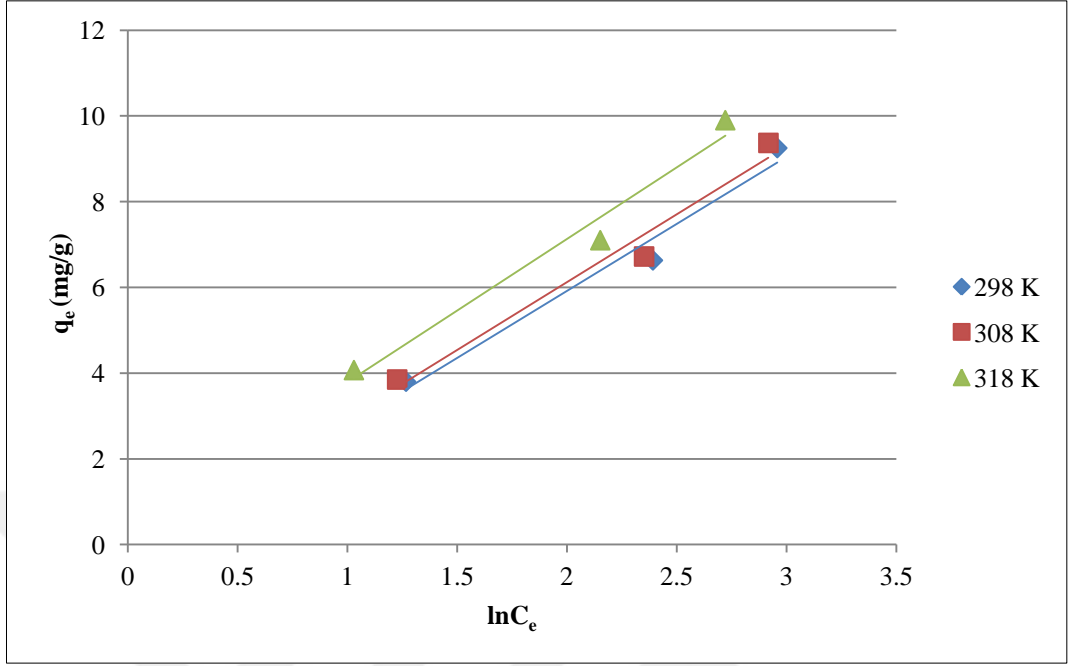
Moleküllerin adsorpsiyon ısısının, adsorban ve adsorbat etkileşimlerinden dolayı yüzeyin kaplanmasıyla doğrusal olarak azalacağını öne süren Temkin izoterm modelinin matematiksel eşitliği Eş. 4.4' de verilmiştir.

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (4.4)$$

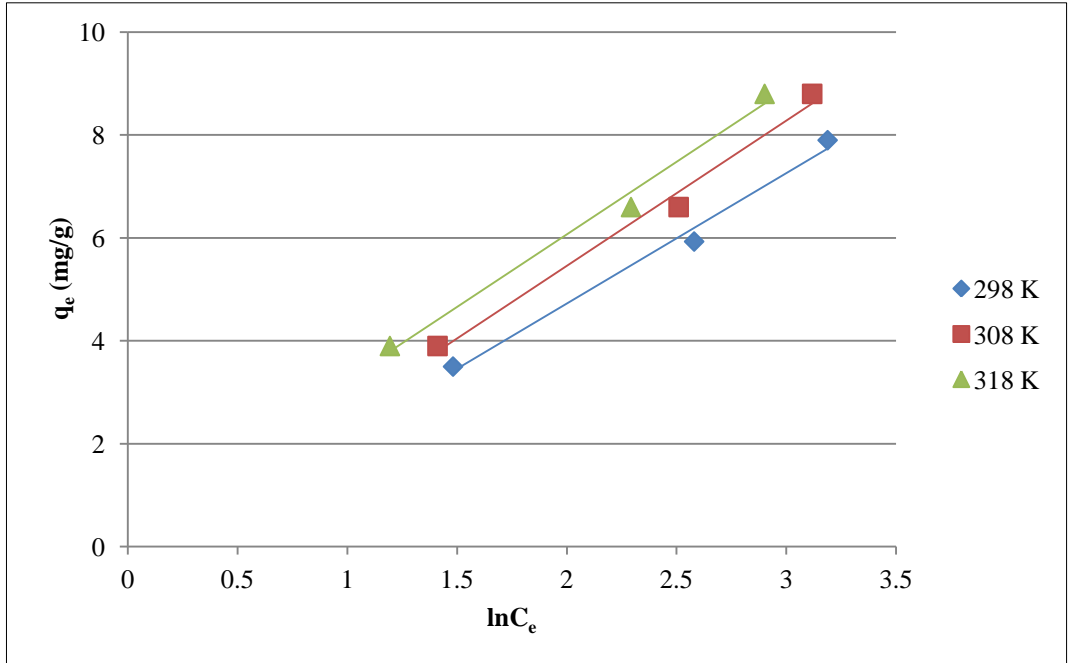
Bu ifadede $B = RT/b$ şeklindedir. $\ln C_e$ 'ye karşı çizilen q_e grafiği, A ve B sabitlerinin belirlenmesini sağlamaktadır.

Çalışmada adsorban olarak kullanılan karbon esaslı biyokömürlerin sulu çözeltiden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde elde edilen deneysel verilerin Temkin izoterm modeline uygulanması sonucu fındık kabuğundan elde edilen biyokömür için Şekil 4.38 ve Şekil 4.39; ceviz kabuğundan elde edilen biyokömür için ise Şekil 4.40 ve Şekil 4.41' de verilen Temkin izoterm grafikleri elde edilmiş olup, bu grafiklerden yararlanılarak hesaplanan model parametreleri ise Çizelge 4.9' da verilmiştir.

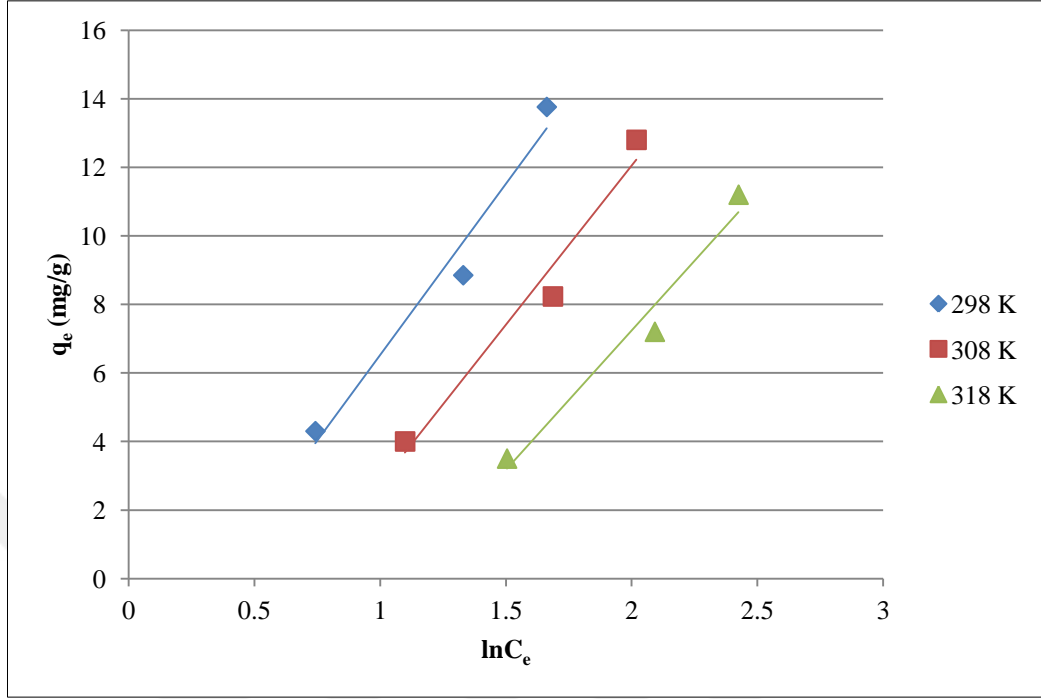
Deneysel verilerin Temkin izoterm modeline uygunluğunun tespitinde korelasyon katsayıları incelendiğinde, her iki adsorban için gerek Cu(II) gerekse Pb(II) ağır metalinde yüksek R^2 değerleri elde edilmiştir. Bu nedenle deney sonuçlarının Temkin izoterm modeli ile de uyumlu olabileceği söylenebilir. Ancak Langmuir, Freundlich ve Temkin tüm izoterm model verileri bir arada değerlendirildiğinde, fındık ve ceviz kabuğundan üretilen biyokömürlerin adsorban olarak kullanılmasıyla elde edilen deneysel sonuçların, korelasyon katsayılarının ($R^2 \geq 0,99$) 1'e çok yakın olması nedeni ile Freundlich izoterm modeli ile daha uyumlu olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



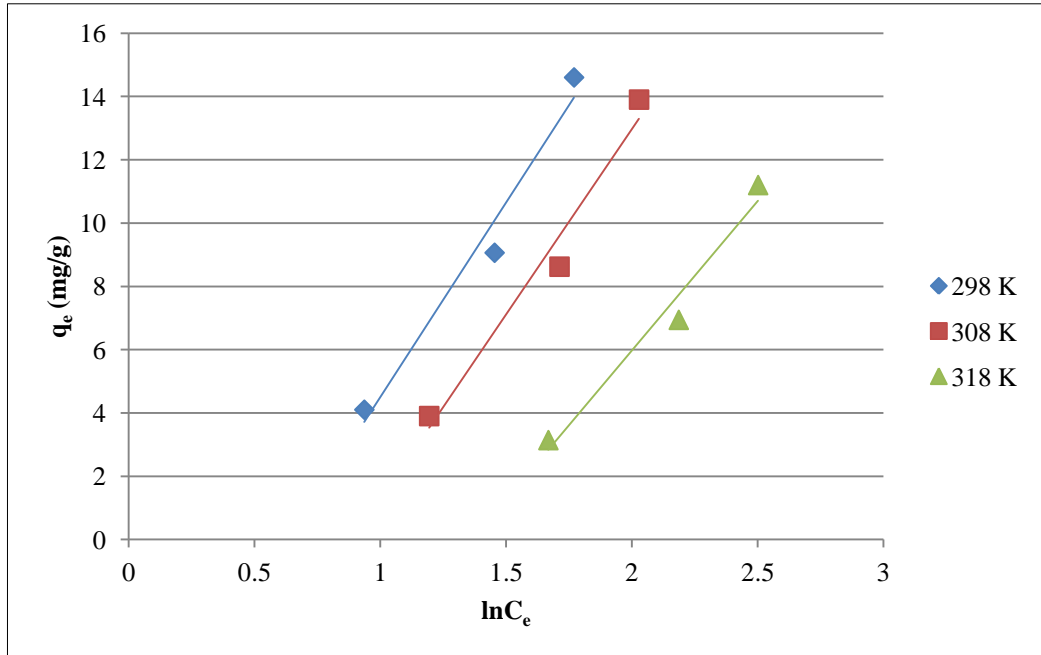
Şekil 4.38. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Cu(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Temkin izotermi



Şekil 4.39. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Pb(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Temkin izotermi



Şekil 4.40. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Cu(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Temkin izotermi



Şekil 4.41. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması durumunda sulu çözeltiden Pb(II) giderimi için farklı sıcaklıklarda Temkin izotermi

Çizelge 4.9. Temkin model parametreleri

Adsorban Madde	Ağır Metal	T (°C)	R ²	A	B
Fındık kabuğundan elde edilen biyokömür	Cu(II)	25	0,973	1,111	3,123
		35	0,973	1,066	3,164
		45	0,974	1,143	3,342
	Pb(II)	25	0,989	1,147	2,534
		35	0,989	1,068	2,821
		45	0,989	1,164	2,820
Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömür	Cu(II)	25	0,968	1,414	9,989
		35	0,968	2,020	9,290
		45	0,968	3,030	8,125
	Pb(II)	25	0,971	1,885	12,297
		35	0,971	2,441	11,704
		45	0,970	3,922	9,436

4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon prosesi için entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri denge sabiti yardımıyla belirlenebilir. Bu termodinamik parametreler Eş. 4.5, 4.6 ve 4.7' de gösterilmiş olup, farklı sıcaklıklar için Eş. 4.8 yardımıyla hesaplanan adsorpsiyon denge sabiti (K_c) değerlerinden yararlanılarak bulunmaktadır.

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (4.5)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4.6)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (4.7)$$

$$K_c = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (4.8)$$

Burada ΔG Gibbs serbest enerji değişimini, ΔH entalpi değişimini, ΔS entropi değişimini, C_{ads} denge anında adsorplanan metal iyonu konsantrasyonunu ve C_e de denge anında çözelti ortamında kalan metal iyonları konsantrasyonunu ifade etmektedir.

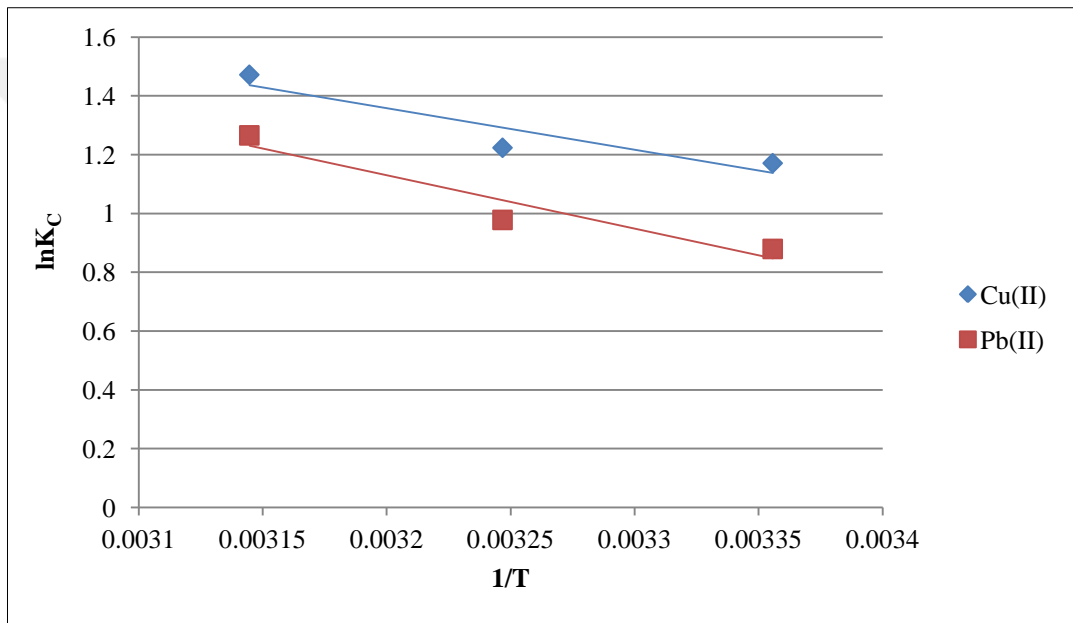
Hem fındık hem de ceviz kabuğundan elde edilen adsorbanlar kullanılarak, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ile Eşitlik 4.8 yardımıyla hesaplanan termodinamik denge sabitleri (K_c) Çizelge 4.10' da verilmiştir. Denge sabitleri kullanılarak $1/T$ ' ye karşı $\ln K_c$ değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 4.42 ve Şekil 4.43), eğim $(-\Delta H/R)$ ' yi, kayma ise $(\Delta S/R)$ ' yi vermektedir. Her iki adsorban için deneysel veriler yardımıyla hesaplanan termodinamik parametreler ise Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12' de verilmiştir.

Çizelge 4.10. Cu(II) ve Pb(II) iyonları için farklı sıcaklıklarda hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

Adsorban Madde	Ağır Metal	T (K)	K_c
Fındık kabuğundan elde edilen biyokömür	Cu(II)	298	3,225
		308	3,399
		318	4,357
	Pb(II)	298	2,409
		308	2,659
		318	3,545
Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömür	Cu(II)	298	6,143
		308	4,000
		318	2,333
	Pb(II)	298	4,882
		308	3,545
		318	1,830

4.5.1. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması

Fındık kabuğundan elde edilen karbon esaslı biyokömürün adsorban olarak kullanıldığı çalışmalar sonucu elde edilen veriler yardımıyla çizilen adsorpsiyon ısısı grafiği Şekil 4.42’ de, farklı sıcaklıklarda hesaplanan termodinamik parametreler ise Çizelge 4.11’ de verilmektedir.



Şekil 4.42. Denge sabitleri kullanılarak çizilen adsorpsiyon ısısı grafiği

Çizelge 4.11’ de verilen termodinamik parametre değerleri incelendiğinde, hem Cu(II) metal iyonu hem de Pb(II) metal iyonu için ΔG Gibbs serbest enerjisi değerlerinin negatif olduğu ve artan sıcaklıkla ΔG ’ nin daha büyük negatif değerlere sahip olduğu görülmektedir. Gibbs serbest enerjisi değerinin negatif olması olayın kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir (Jonassi ve ark., 2017). Bu nedenle çalışma kapsamında gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemlerinin sonucunda bu değerlerin negatif çıkması, fındık kabuğundan elde edilen biyokömür üzerine Cu(II) ve Pb(II) ağır metal iyonu adsorpsiyonunun kendiliğinden meydana geldiğini ve yüksek sıcaklıklarda da adsorpsiyon işleminin yine istemli (kendiliğinden) gerçekleştiğini göstermiştir (Yuşan, 2017).

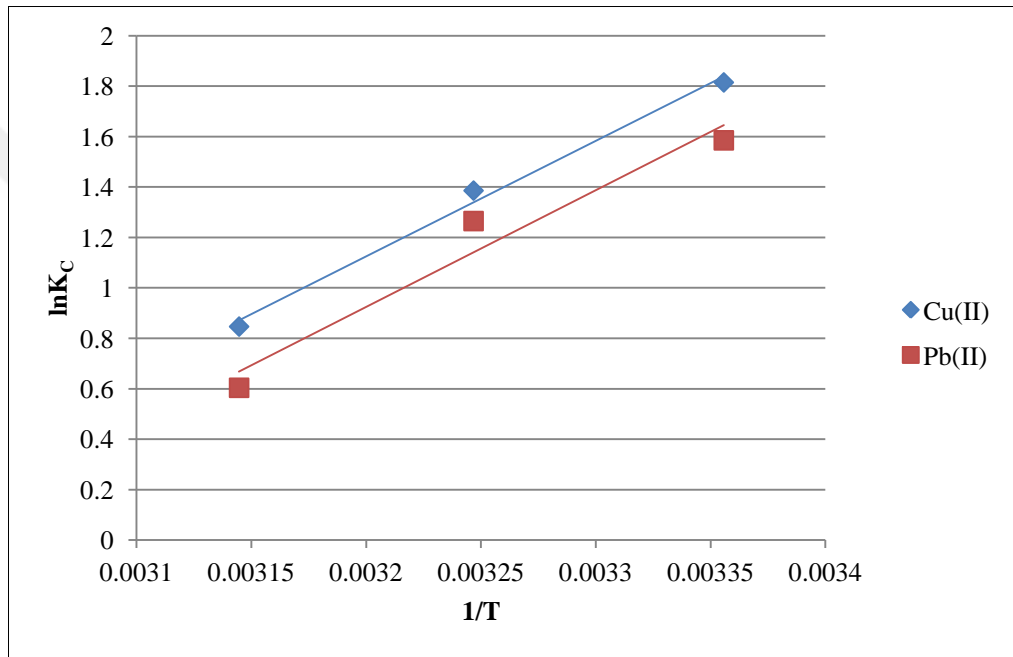
Diğer termodinamik veriler olan ΔH ve ΔS değerleri ise her iki ağır metal iyonu için pozitif değerli olup, Cu(II) iyonu için $\Delta H = 11,76$ kJ/mol, $\Delta S = 48,94$ J/mol K ve Pb(II) iyonu için $\Delta H = 15,13$ kJ/mol, $\Delta S = 57,82$ J/mol K olarak tespit edilmiştir. Entropi ve entalpi değerleri, adsorpsiyon işlemi sırasında katı/çözelti ara yüzünün oluşumunu gösteren ve karakterize eden değerlerdir. Pozitif ΔH değerleri adsorpsiyon sürecinin endotermik davranışını göstermektedir (Jonassi ve ark., 2017). Yapılan çalışmada her iki metal iyonu için elde edilen pozitif ΔH değerleri, fındık kabuğundan elde edilen biyokömür üzerine Cu(II) ve Pb(II) ağır metal adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermiştir. Pozitif ΔS değerleri ise adsorpsiyon işlemi sırasında katı/çözelti ara yüzündeki artan rastlantının yani gelişmiş güzel tutunmanın göstergesi olup, metal iyonlarının adsorbana olan ilgisini göstermektedir (Ghasemi ve ark., 2015). Çalışmada her iki ağır metal iyonu için elde edilen pozitif ΔS değerleri, bu iyonların adsorpsiyon işlemi sırasında katı/çözelti ara yüzeyinde gelişmiş güzel tutunmalarının yüksek olabileceğini göstermiştir (Yuşan, 2017). Özellikle Cu(II) iyonlarına kıyasla Pb(II) iyonlarının sahip olduğu yüksek pozitif entropi değeri, Pb(II) iyonlarının Cu(II) iyonlarına göre ara yüzeyde daha iyi tutunduğunu ve kullanılan adsorbana karşı daha fazla ilgi gösterdiğini ortaya çıkarmıştır.

Çizelge 4.11. Adsorban olarak fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen termodinamik parametreler

Ağır Metal	T (°C)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)
Cu(II)	25	11,76	48,94	-2,901
	35			-3,133
	45			-3,891
Pb(II)	25	15,13	57,82	-2,178
	35			-2,504
	45			-3,346

4.5.2. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması

Ceviz kabuğundan elde edilen karbon esaslı biyokömürün adsorban olarak kullanıldığı çalışmalar sonucu elde edilen veriler yardımıyla çizilen adsorpsiyon ısısı grafiği Şekil 4.43’ de, farklı sıcaklıklarda hesaplanan termodinamik parametreler ise Çizelge 4.12’ de verilmektedir.



Şekil 4.43. Denge sabitleri kullanılarak çizilen adsorpsiyon ısısı grafiği

Çizelge 4.12’ de verilen termodinamik parametre değerleri incelendiğinde, hem Cu(II) metal iyonu hem de Pb(II) metal iyonu için ΔG Gibbs serbest enerjisi değerlerinin negatif olduğu ve artan sıcaklık ile ΔG ’ nin daha küçük negatif değerlere sahip olduğu yani negatiflik değerlerinde düşme meydana geldiği açıkça görülmektedir. Bu sonuçlar çalışılan tüm sıcaklıklarda adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiğini göstermekle birlikte, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşmesinin düşük sıcaklıklara göre biraz daha zor olabileceğini ifade etmektedir.

Çizelge 4.12. Adsorban olarak ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen termodinamik parametreler

Ağır Metal	T (°C)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)
Cu(II)	25	-38,08	-112,50	-4,498
	35			-3,550
	45			-2,240
Pb(II)	25	-38,50	-115,50	-3,928
	35			-3,241
	45			-1,598

Elde edilen diğer termodinamik veriler olan ΔH ve ΔS değerleri ise her iki ağır metal iyonu için negatif değerli olup, Cu(II) iyonu için $\Delta H = -38,08$ kJ/mol, $\Delta S = -112,50$ J/mol K ve Pb(II) iyonu için $\Delta H = -38,50$ kJ/mol, $\Delta S = -115,50$ J/mol K olarak tespit edilmiştir. Her iki ağır metal iyonu için elde edilen negatif entalpi değerleri, adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte her iki ağır metal iyonu için elde edilen $\Delta S'$ in negatif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyinde adsorpsiyon işlemi süresince düzensizliğin olduğunu göstermekte olup, bu düzensizliğin proses boyunca azaldığının bir kanıtıdır (Kayacan, 2007).

4.6. Kinetik Modelleme

Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili yapılan çalışmalar, işlemin verimliliği için önemli olan adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi sağladığı için istenir. En uygun model, doğrusal regrasyon korelasyon katsayısı R^2 değerleri esas alınarak seçilir (Doğan ve ark., 2009). Bu çalışmada adsorpsiyon işlemine ait kinetik modelin belirlenebilmesi için deneysel veriler yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model ve partikül içi difüzyon modeline uygulanarak, model sabitleri ve korelasyon katsayıları elde edilerek incelenmiştir.

4.6.1. Yalancı birinci derece kinetik model

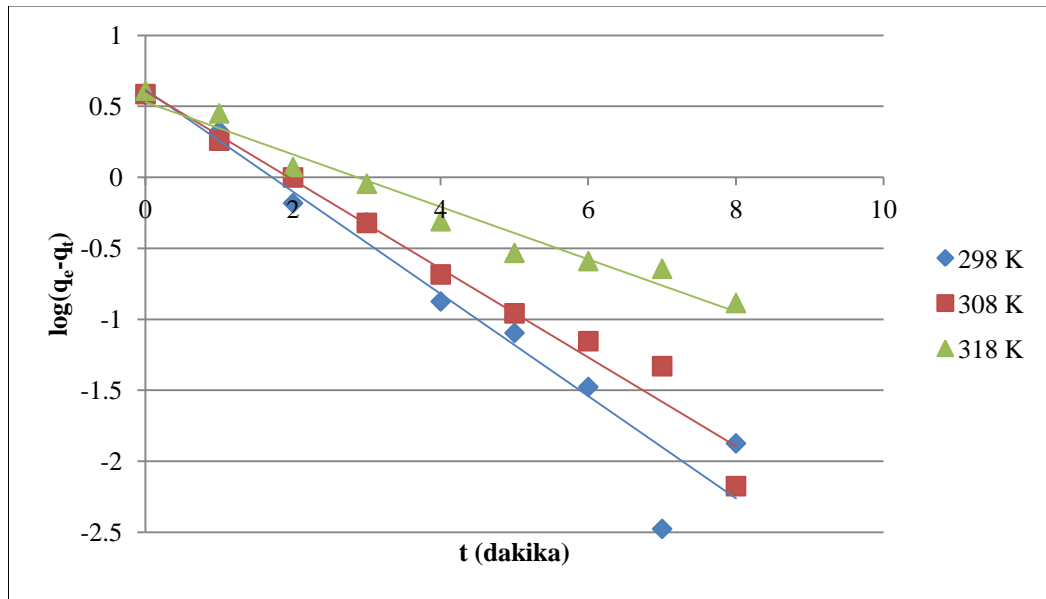
Yalancı birinci dereceden kinetik model için genel ifade Eş. 4.9' da verilmiş olup, bu eşitlikte yer alan q_e ve q_t (mg/g) değerleri, denge konumunda ve t zamanında adsorplanan maddeyi ifade etmektedir. k_1 ise hız sabitidir (1/dk).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (4.9)$$

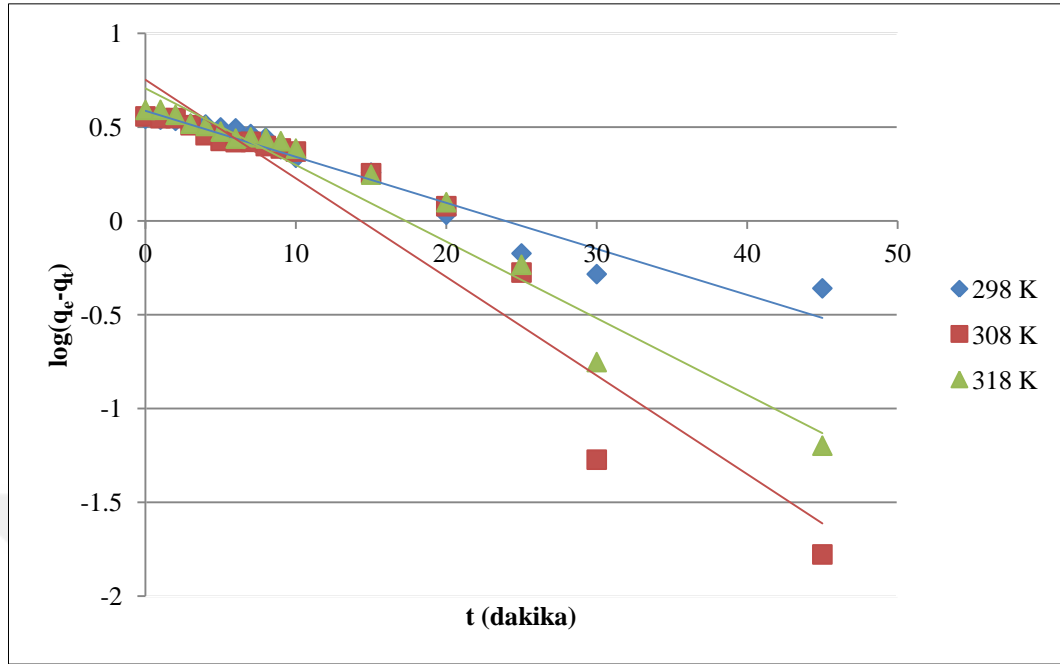
$\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden hız sabiti k_1 , y eksenini kesim noktasından ise teorik q_e değeri hesaplanır.

4.6.1.1. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması

Fındık kabuğundan üretilen biyokömür üzerinde adsorpsiyonu incelenen Cu(II) ve Pb(II) iyonları için, farklı sıcaklıklarda $\log(q_e - q_t)$ ile t arasında çizilmiş olan grafikler Şekil 4.44 ve Şekil 4.45' de verilmektedir. Grafiklerin eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan hız sabitleri ve teorik adsorpsiyon kapasitesi değerleri ise Çizelge 4.13' de verilmektedir.



Şekil 4.44. Adsorban olarak fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Cu(II) iyonu için elde edilen yalancı birinci derece kinetik model eğrileri



Şekil 4.45. Adsorban olarak fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Pb(II) iyonu için elde edilen yalancı birinci derece kinetik model eğrileri

Çizelge 4.13. Yalancı birinci derece kinetik model için bulunan sabitler

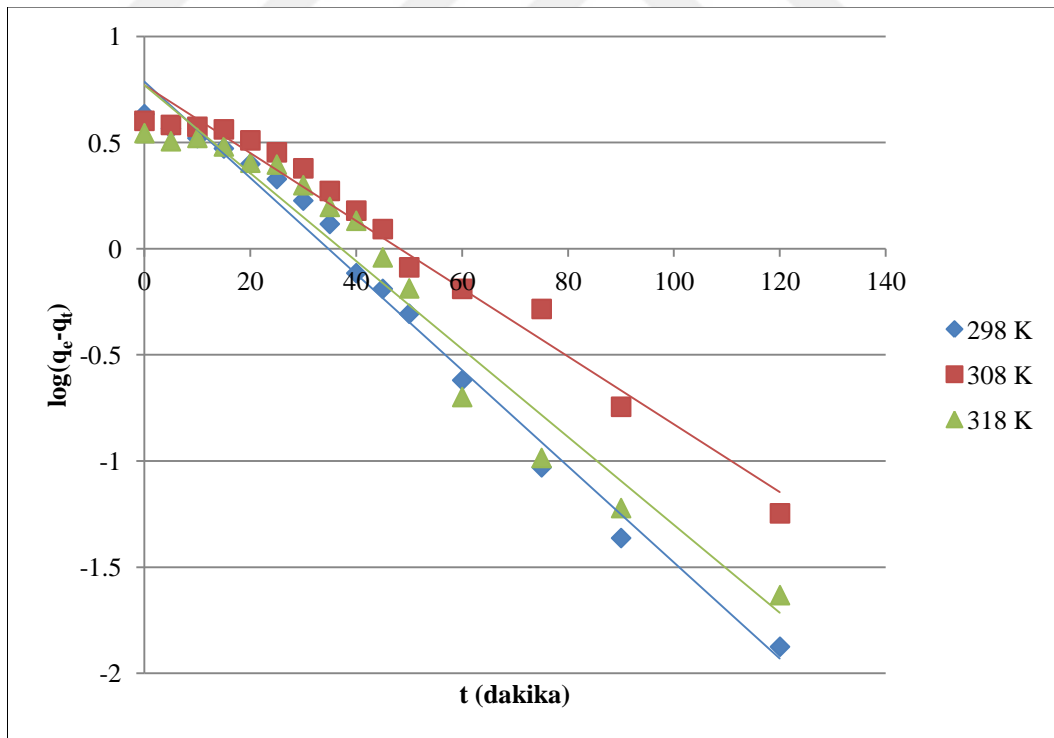
Ağır Metal	T (°C)	k ₁ (dk ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²	q _d (mg/g)
Cu(II)	25	0,829	3,39	0,936	3,80
	35	0,720	4,05	0,974	3,85
	45	0,425	4,15	0,966	4,07
Pb(II)	25	0,121	3,86	0,944	3,50
	35	0,094	5,08	0,905	3,60
	45	0,056	5,64	0,955	3,90

Çizelge 4.13' den görüldüğü üzere, fındık kabuğundan elde edilen biyokömür üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda sıcaklık arttıkça, gerek model denkliklerinden elde edilen q_e değerleri gerekse deneysel veriler yardımıyla hesaplanan q_d değerleri artarken, hız sabiti (k₁) azalmaktadır. Bu sonuç, sıcaklık

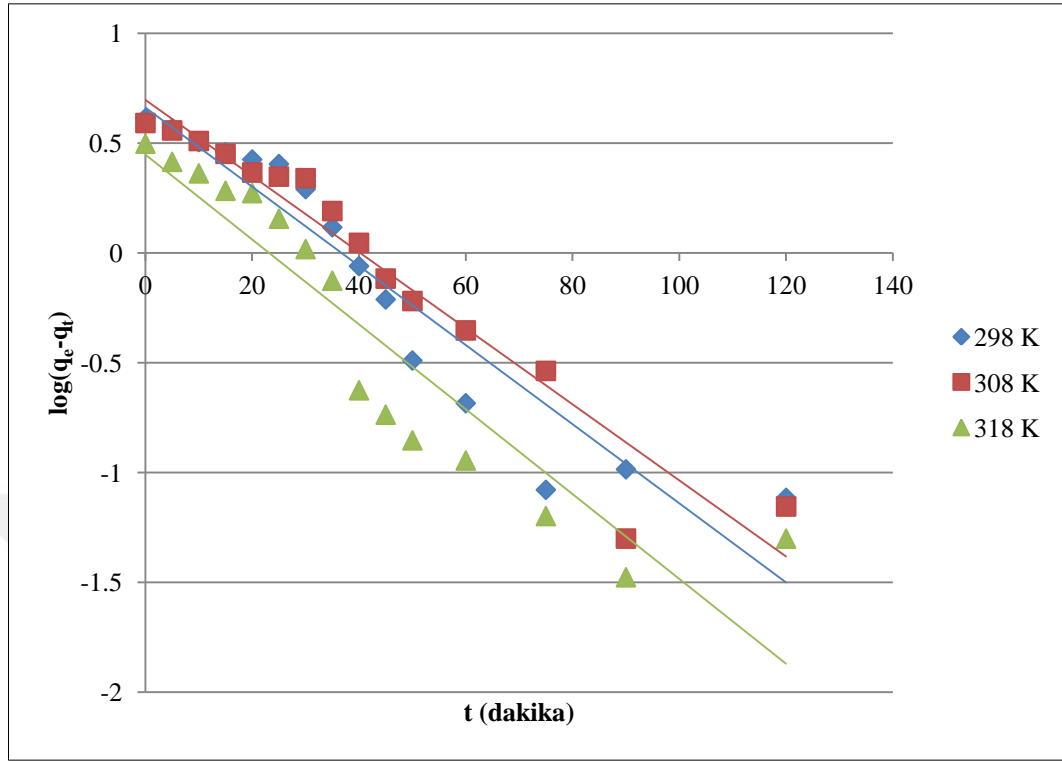
artıkça adsorplanmanın daha fazla olduğunu ancak düşük sıcaklıklara göre daha yavaş gerçekleştiğini göstermektedir (Akkaya, 2012). Bununla birlikte deneysel olarak elde edilen q_d değerleri ile model denkliklerinden elde edilen q_e değerlerinin birbirine oldukça yakın olması ve korelasyon katsayısı değerlerinin de 1' e yakın olması yalancı birinci dereceden kinetik modelin bu sistem için uygun olabileceğine işaret etmektedir.

4.6.1.2. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması

Ceviz kabuğundan üretilen biyokömür üzerinde adsorpsiyonu incelenen Cu(II) ve Pb(II) iyonları için, farklı sıcaklıklarda $\log(q_e - q_t)$ ile t arasında çizilmiş olan grafikler Şekil 4.46 ve Şekil 4.47' de verilmektedir. Grafiklerin eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan hız sabitleri ve teorik adsorpsiyon kapasitesi değerleri ise Çizelge 4.14' de verilmektedir.



Şekil 4.46. Adsorban olarak ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Cu(II) iyonu için elde edilen yalancı birinci derece kinetik model eğrileri



Şekil 4.47. Adsorban olarak ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Pb(II) iyonu için elde edilen yalancı birinci derece kinetik model eğrileri

Çizelge 4.14. Yalancı birinci derece kinetik model için bulunan sabitler

Ağır Metal	T (°C)	k_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	q_d (mg/g)
Cu(II)	25	0,037	6,12	0,986	4,30
	35	0,048	5,90	0,974	4,00
	45	0,052	5,89	0,955	3,50
Pb(II)	25	0,040	4,97	0,905	4,10
	35	0,041	4,58	0,938	3,90
	45	0,044	2,80	0,867	3,14

Çizelge 4.14' den görüldüğü üzere, ceviz kabuğundan elde edilen biyokömür üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda sıcaklık arttıkça, gerek model denkliklerinden elde edilen q_e değerleri gerekse deneysel veriler yardımıyla hesaplanan q_d değerleri azalırken, hız sabiti (k_1) artmaktadır. Bu sonuç, sıcaklık arttıkça adsorplanan ağır metal miktarının azaldığını ancak adsorpsiyon hızının düşük sıcaklıklara göre arttığını yani adsorpsiyonun daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Bununla birlikte deneysel olarak elde edilen q_d değerleri ile model denkliklerinden elde edilen q_e değerlerinin birbirine oldukça yakın olması ve korelasyon katsayısı değerlerinin de 1' e yakın olması yalancı birinci dereceden kinetik modelin bu sistem için uygun olabileceğine işaret etmektedir.

4.6.2. Yalancı ikinci derece kinetik model

Yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait adsorpsiyon hız eşitliği, Eş. 4.10' da verilmektedir. Bu eşitlikte k_2 ikinci dereceden hız sabitidir (g/mg.dk).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.10)$$

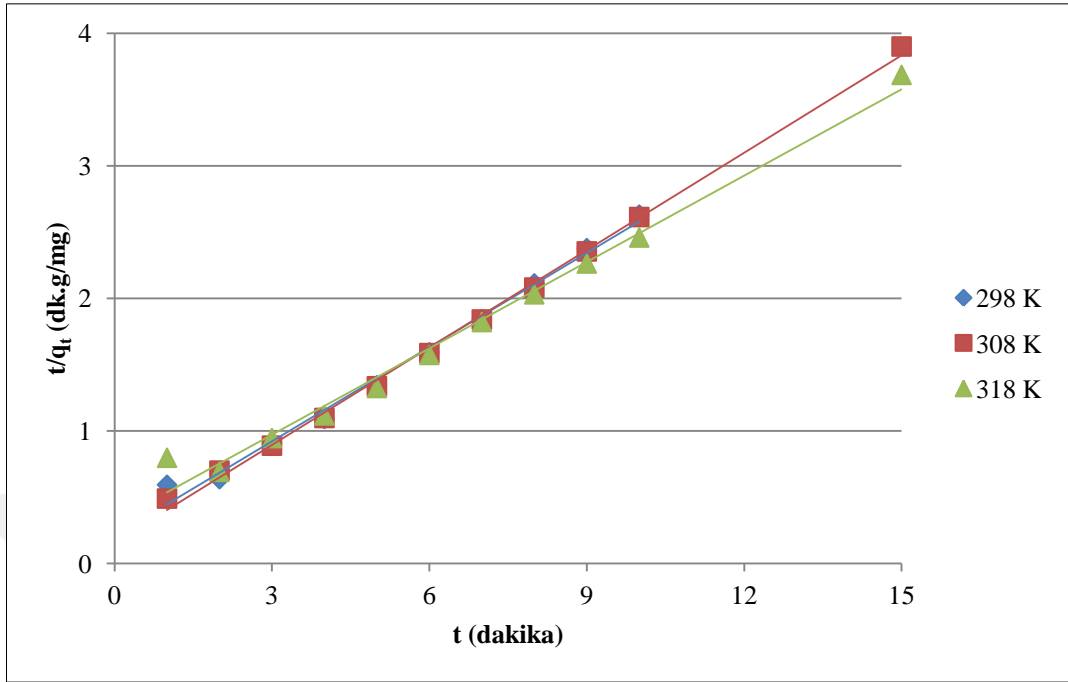
Başlangıç adsorpsiyon hızı ise Eş. 4.11' den hesaplanır.

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (4.11)$$

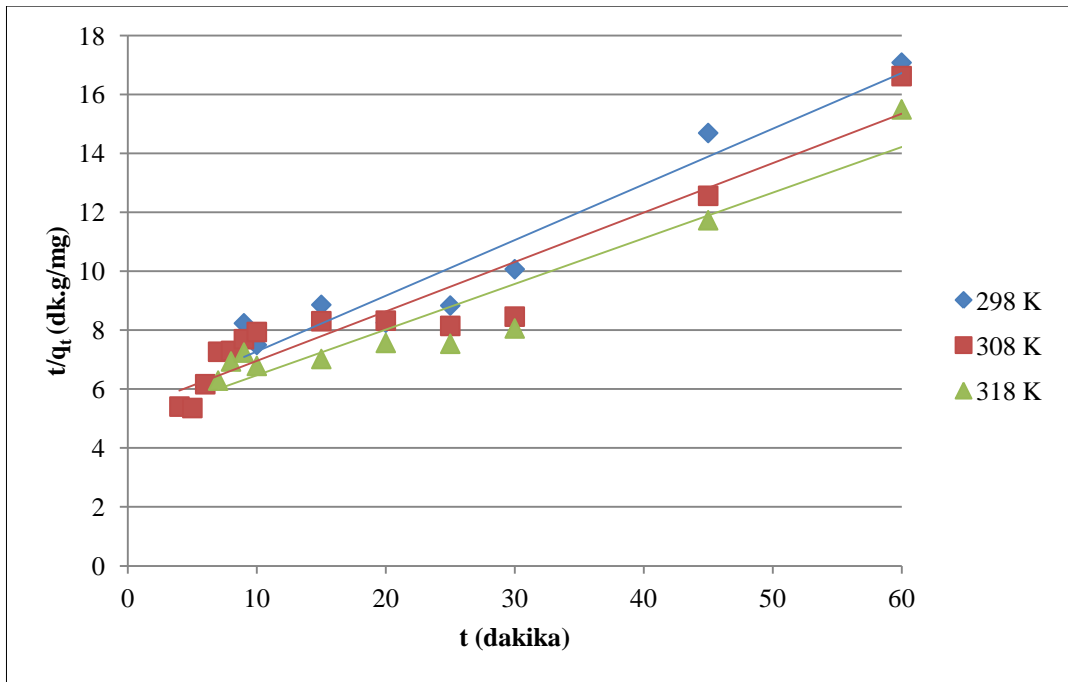
Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t ' nin t ' ye karşı çizilen grafiğinin y eksenini kesim noktasından ve eğiminden hesaplanır.

4.6.2.1. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması

Fındık kabuğundan üretilen biyokömür üzerinde adsorpsiyonu incelenen Cu(II) ve Pb(II) iyonları için adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci derece kinetik model ile uyumlu olup olmadığının araştırılması amacıyla farklı sıcaklıklarda t/q_t ile t arasında çizilmiş olan grafikler Şekil 4.48 ve Şekil 4.49' da verilmektedir. Grafiklerin eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan hız sabitleri ve teorik adsorpsiyon kapasitesi değerleri ise Çizelge 4.15' de verilmektedir.



Şekil 4.48. Adsorban olarak fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Cu(II) iyonu için elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri



Şekil 4.49. Adsorban olarak fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Pb(II) iyonu için elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri

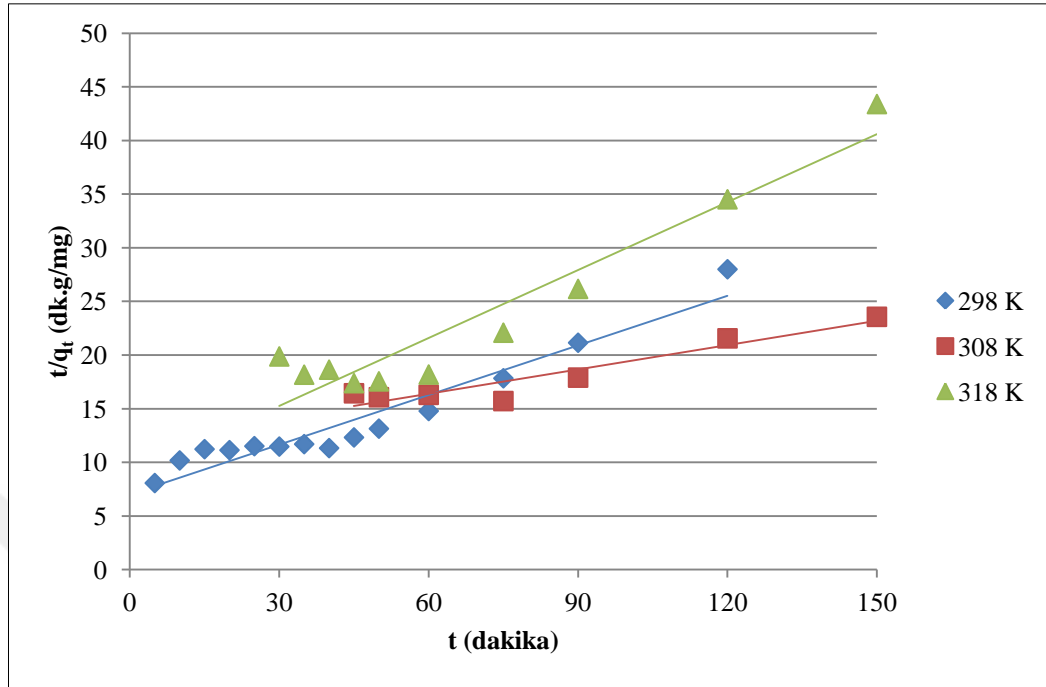
Çizelge 4.15. Yalancı ikinci derece kinetik model için bulunan sabitler

Ağır Metal	T (°C)	R ²	k ₂ (g/mg.dk)	q _e (mg/g)	h (mg/g.dk)	q _d (mg/g)
Cu(II)	25	0,992	0,353	4,08	5,876	3,80
	35	0,998	0,286	4,22	5,093	3,85
	45	0,987	0,147	4,61	3,124	4,07
Pb(II)	25	0,930	0,007	5,29	0,196	3,50
	35	0,901	0,005	5,96	0,178	3,60
	45	0,902	0,003	6,45	0,125	3,90

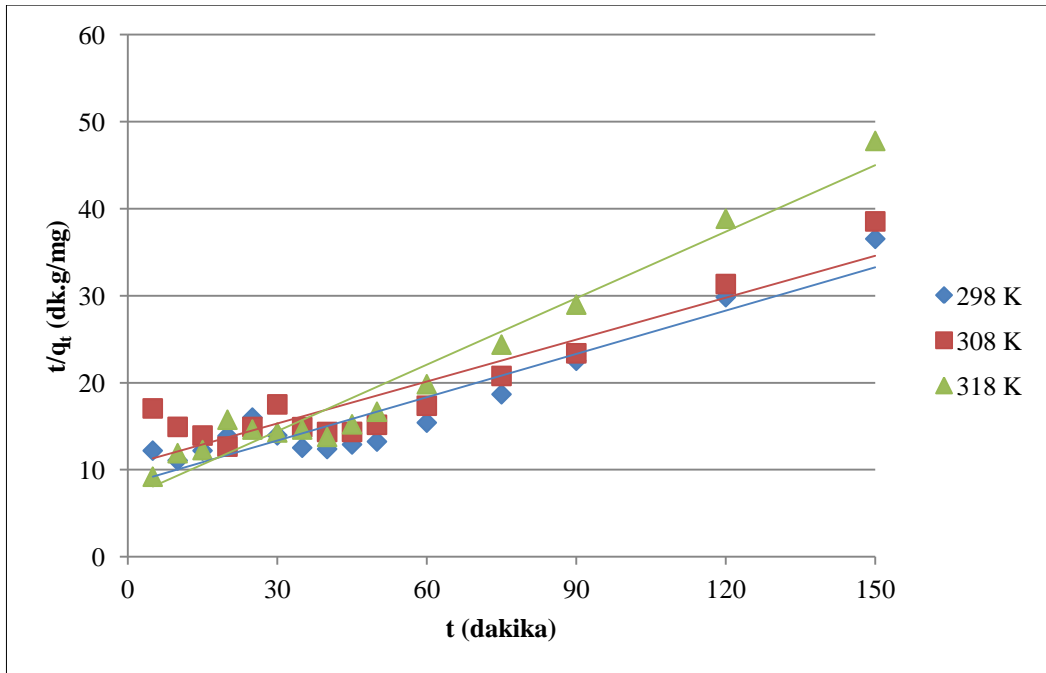
Çizelge 4.15’ den görüldüğü üzere, fındık kabuğundan elde edilen biyokömür üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda sıcaklık arttıkça, hem model denkliklerinden elde edilen q_e değerleri hem de deneysel veriler yardımıyla hesaplanan q_d değerleri artarken, hız sabiti (k₂) değerleri azalmaktadır. Bu sonuç, sıcaklık arttıkça adsorplanan ağır metal miktarının arttığını ancak adsorpsiyon işleminin düşük sıcaklıklara göre daha yavaş gerçekleştiğini göstermektedir. Bununla birlikte sıcaklık artışı ile sadece hız sabiti azalmamış başlangıç adsorpsiyon hızları da azalmıştır. Dolayısıyla adsorpsiyon işlemi yüksek sıcaklıklarda daha yavaş gerçekleşmiştir. Deneysel verilerin yalancı ikinci derece kinetik modele uygulanması ile elde edilen korelasyon katsayısı değerleri ve deneysel olarak elde edilen q_d değerleri ile model denkliklerinden elde edilen q_e değerleri arasındaki fark dikkate alındığında, bu modelin de çalışılan sistem için uygun olabileceği söylenebilir.

4.6.2.2. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması

Ceviz kabuğundan üretilen biyokömür üzerinde adsorpsiyonu incelenen Cu(II) ve Pb(II) iyonları için adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci derece kinetik model ile uyumlu olup olmadığının araştırılması amacıyla farklı sıcaklıklarda t/q_i ile t arasında çizilmiş olan grafikler Şekil 4.50 ve Şekil 4.51’ de verilmektedir. Grafiklerin eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan hız sabitleri ve teorik adsorpsiyon kapasitesi değerleri ise Çizelge 4.16’ da verilmektedir.



Şekil 4.50. Adsorban olarak ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Cu(II) iyonu için elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri



Şekil 4.51. Adsorban olarak ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Pb(II) iyonu için elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri

Çizelge 4.16. Yalancı ikinci derece kinetik model için bulunan sabitler

Ağır Metal	T (°C)	R ²	k ₂ (g/mg.dk)	q _e (mg/g)	h (mg/g.dk)	q _d (mg/g)
Cu(II)	25	0,927	0,001	9,165	0,084	4,30
	35	0,896	0,002	7,483	0,112	4,00
	45	0,912	0,005	5,916	0,175	3,50
Pb(II)	25	0,886	0,003	6,028	0,109	4,10
	35	0,851	0,006	4,397	0,116	3,90
	45	0,955	0,01	3,924	0,154	3,14

Çizelge 4.16' dan görüldüğü üzere, ceviz kabuğundan elde edilen biyokömür üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda sıcaklık arttıkça, hem model denkliklerinden elde edilen q_e değerleri hem de deneysel veriler yardımıyla hesaplanan q_d değerleri azalırken, hız sabiti (k₂) değerleri ve bununla birlikte başlangıç adsorpsiyon hızları da artmaktadır. Bu sonuç, sıcaklık arttıkça adsorplanan ağır metal miktarının dolayısıyla % giderim veriminin azaldığını ancak adsorpsiyon işleminin yüksek sıcaklıklarda daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Deneysel verilerin yalancı ikinci derece kinetik modele uygulanması ile elde edilen korelasyon katsayısı değerleri ve deneysel olarak elde edilen q_d değerleri ile model denkliklerinden elde edilen q_e değerleri arasındaki fark dikkate alındığında, bu modelin çalışılan sistem için kısmen uygun olabileceği söylenebilir.

4.6.3. Partikül içi difüzyon modeli

Partikül içi difüzyon modeli, Eş. 4.12 ile ifade edilmektedir.

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (4.12)$$

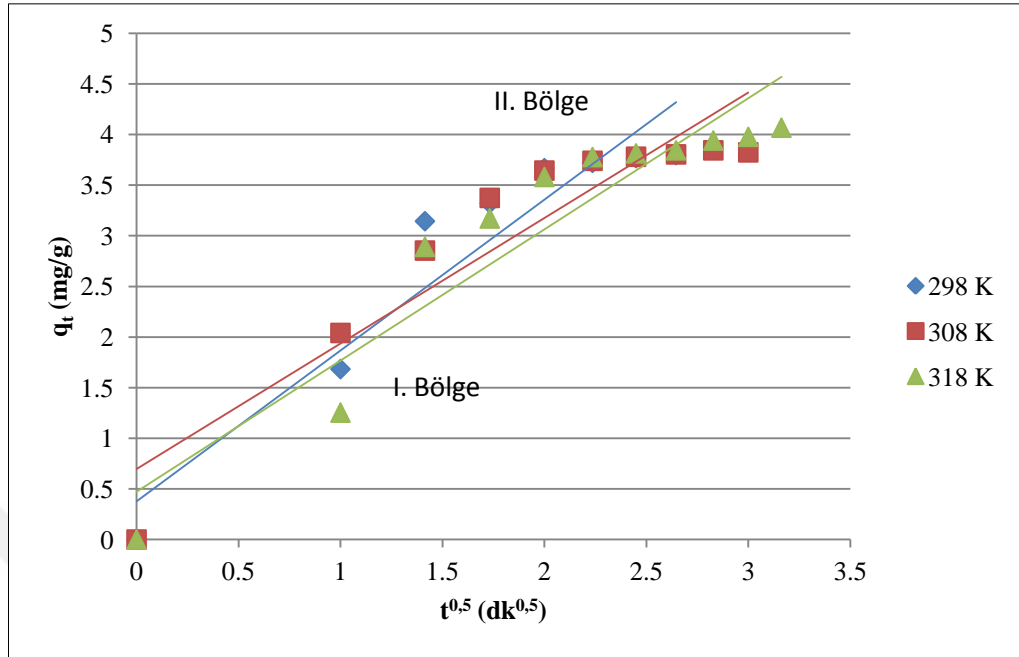
Bu eşitlikteki k_i, partikül içi difüzyon hız sabitini ifade etmektedir (mg/g.dk^{0,5}). Hız sabiti k_i, q_t' nin t^{0,5}, e karşı çizilen grafiğinin eğiminden hesaplanır. C sabiti ise y eksenini kestiği noktadaki değere eşittir.

4.6.3.1. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması

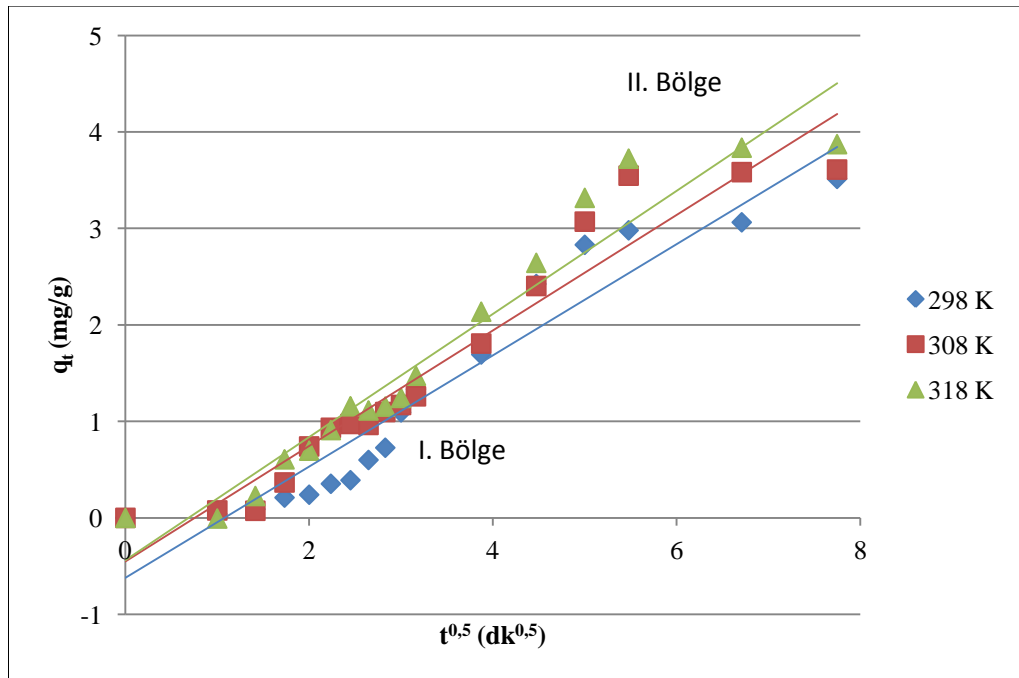
Fındık kabuğundan üretilen biyokömür üzerinde adsorpsiyonu incelenen Cu(II) ve Pb(II) iyonları için adsorpsiyon prosesinin partikül içi difüzyon modeli ile uyumlu olup olmadığının araştırılması amacıyla farklı sıcaklıklarda q_t ile $t^{0.5}$ arasında çizilmiş olan grafikler Şekil 4.52 ve Şekil 4.53' de verilmektedir. Grafiklerin eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan hız sabiti ve model sabiti değerleri ise Çizelge 4.17' de verilmektedir.

Şekil 4.52 ve Şekil 4.53' den görüldüğü üzere, adsorpsiyon işlemi iki bölge oluşturarak gerçekleşmektedir. I. bölge yüzey adsorpsiyonunu, II. bölge ise partikül içi difüzyonu temsil etmektedir. Dolayısıyla iki aşamada gerçekleşen adsorpsiyon işleminde, birinci kademedeki film tabakasına gelen ağır metal iyonları buradaki durgun kısımdan geçip fındık kabuğundan üretilen adsorbanın gözeneklerine doğru ilerlemekte (sınır tabakası difüzyonu) ve biyokömür yüzeyinde tutunma işlemi gerçekleşmektedir; ikinci kademedeki ise ağır metal iyonları adsorbanın mikro ve makro gözenek boşluklarında hareket ederek, adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerlemekte (parçacık içi difüzyon) ve gözenek yüzeyine tutunmaktadır (Erdem, 2015).

Çizelge 4.17' deki deneysel sonuçlar incelendiğinde, artan sıcaklık ile birlikte hız sabitinin de (k_i) arttığı, dolayısıyla yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon işleminin daha hızlı gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ancak deneysel verilerin partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen korelasyon katsayılarının diğer iki kinetik modelle kıyaslandığında daha düşük olması nedeni ile bu modelin sistem için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.52. Adsorban olarak fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Cu(II) iyonu için elde edilen partikül içi difüzyon model eğrileri



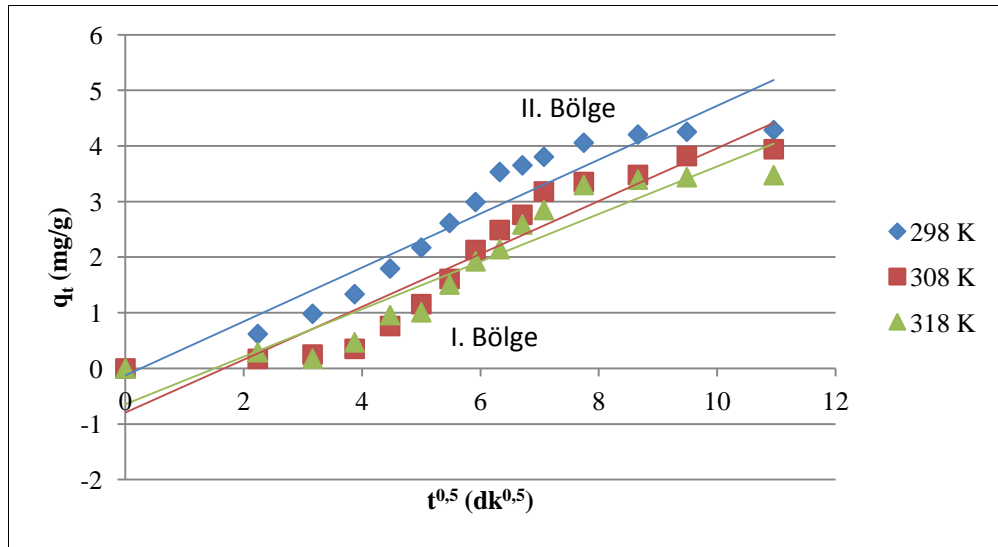
Şekil 4.53. Adsorban olarak fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Pb(II) iyonu için elde edilen partikül içi difüzyon model eğrileri

Çizelge 4.17. Partikül içi difüzyon modeli için bulunan sabitler

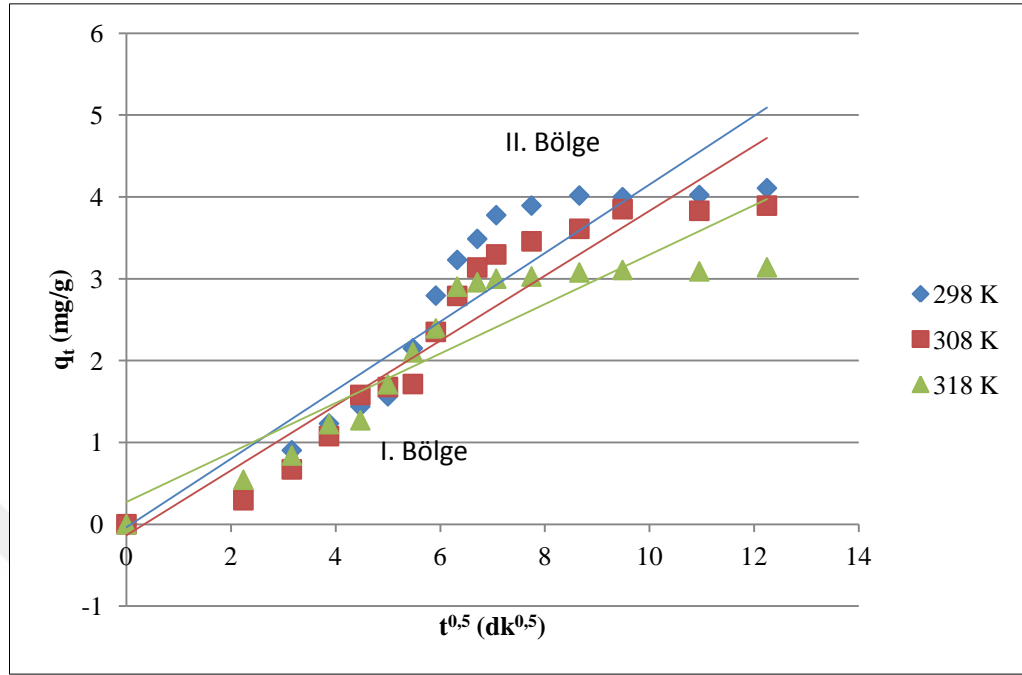
Ağır Metal	T (°C)	R ²	k _i (mg/g.dk ^{0,5})	C
Cu(II)	25	0,909	1,191	0,376
	35	0,872	1,239	0,698
	45	0,888	1,296	0,473
Pb(II)	25	0,913	0,577	0,622
	35	0,916	0,599	0,454
	45	0,902	0,638	0,439

4.6.3.2. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanılması

Ceviz kabuğundan üretilen biyokömür üzerinde adsorpsiyonu incelenen Cu(II) ve Pb(II) iyonları için adsorpsiyon prosesinin partikül içi difüzyon modeli ile uyumlu olup olmadığının araştırılması amacıyla farklı sıcaklıklarda q_t ile $t^{0,5}$ arasında çizilmiş olan grafikler Şekil 4.54 ve Şekil 4.55’ de verilmektedir. Grafiklerin eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan hız sabiti ve model sabiti değerleri ise Çizelge 4.18’ de verilmektedir.



Şekil 4.54. Adsorban olarak ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Cu(II) iyonu için elde edilen partikül içi difüzyon model eğrileri



Şekil 4.55. Adsorban olarak ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmalarda farklı sıcaklık değerlerinde Pb(II) iyonu için elde edilen partikül içi difüzyon model eğrileri

Çizelge 4.18. Partikül içi difüzyon modeli için bulunan sabitler

Ağır Metal	T (°C)	R ²	k _i (mg/g.dk ^{0,5})	C
Cu(II)	25	0,913	0,485	0,129
	35	0,898	0,476	0,797
	45	0,891	0,428	0,647
Pb(II)	25	0,855	0,419	0,036
	35	0,893	0,397	0,135
	45	0,816	0,302	0,272

Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanıldığı çalışmalardan elde edilen sonuçların, partikül içi difüzyon modeline uygunluğunun araştırıldığı bu bölümde Şekil 4.54 ve Şekil 4.55’ den görüldüğü üzere, adsorpsiyon işlemi sınır tabakası difüzyonu ve parçacık içi difüzyon olmak üzere iki bölge oluşturarak gerçekleşmektedir. Çizelge 4.18’ deki deneysel sonuçlar incelendiğinde,

artan sıcaklık ile birlikte hız sabitinin (k_i) azalması, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon işleminin yavaş gerçekleştiğine işaret etmektedir. Bununla birlikte deneysel verilerin partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen korelasyon katsayılarının diğer iki kinetik modelle kıyaslandığında çok düşük olması ise bu modelin sistem için uygun olmadığı sonucunu doğurmaktadır.

Çizelge 4.19. Üç farklı kinetik modele ait ortalama korelasyon katsayıları

Kinetik Model	Fındık kabuğundan elde edilen biyokömür		Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömür	
	Cu(II)	Pb(II)	Cu(II)	Pb(II)
Yalancı Birinci Derece Kinetik Model	0,958	0,934	0,971	0,903
Yalancı İkinci Derece Kinetik Model	0,992	0,911	0,911	0,897
Partikül İçi Difüzyon Modeli	0,889	0,910	0,901	0,854

Sonuç olarak, sisteme ait kinetik modelin doğru olarak belirlenebilmesi için yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model ve partikül içi difüzyon modeline ait tüm sonuçların ve özellikle korelasyon katsayılarının bir arada değerlendirilmesi gerekmektedir. Çizelge 4.19’ da, incelenen her üç kinetik modele ait ortalama R^2 değerleri verilmektedir.

Deneysel verilerin farklı kinetik modellere uygulanması ile elde edilen ve Çizelge 4.19’ da verilen korelasyon katsayıları değerlerinden 1’e en yakın olan ve bununla birlikte çalışmalarda deneysel olarak elde edilen q_d (mg/g) değerleri ile model denkliklerinden elde edilen q_e (mg/g) değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu model, sistem için en uygun kinetik modeldir. Bu kapsamda sonuçlar

değerlendirildiğinde, fındık kabuğunun adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda Cu(II) ağır metal iyonu adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele ve Pb(II) ağır metal iyonu adsorpsiyonunun ise yalancı birinci derece kinetik modele daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Bulunan sonuçlar literatürle uyumlu olup, 2017 yılında İmamoğlu ve ark. tarafından gerçekleştirilen ve fındık kabuğu kullanılarak elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanıldığı bir çalışmada Cu(II) ağır metal iyonunun adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde Şencan ve ark. tarafından 2015 yılında yapılan bir çalışmada ise 700 °C sıcaklıkta fındık kabuğundan elde edilen biyokömürle Pb(II) ağır metal iyonunun adsorpsiyonunda, sistemin yalancı birinci derece kinetik modele daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Ceviz kabuğunun adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda ise hem Cu(II) hem de Pb(II) ağır metal iyonunun adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modele uygun olduğu tespit edilmiştir. Bulunan sonuç, 2001 yılında Kim ve ark. tarafından gerçekleştirilen çalışmanın sonuçları ile tutarlı olup, bu çalışmada da ceviz kabukları kullanılarak elde edilen biyokömürle Cu(II) ağır metal iyonu adsorpsiyonu için en uygun kinetik modelin yalancı birinci derece kinetik model olduğu belirtilmiştir.

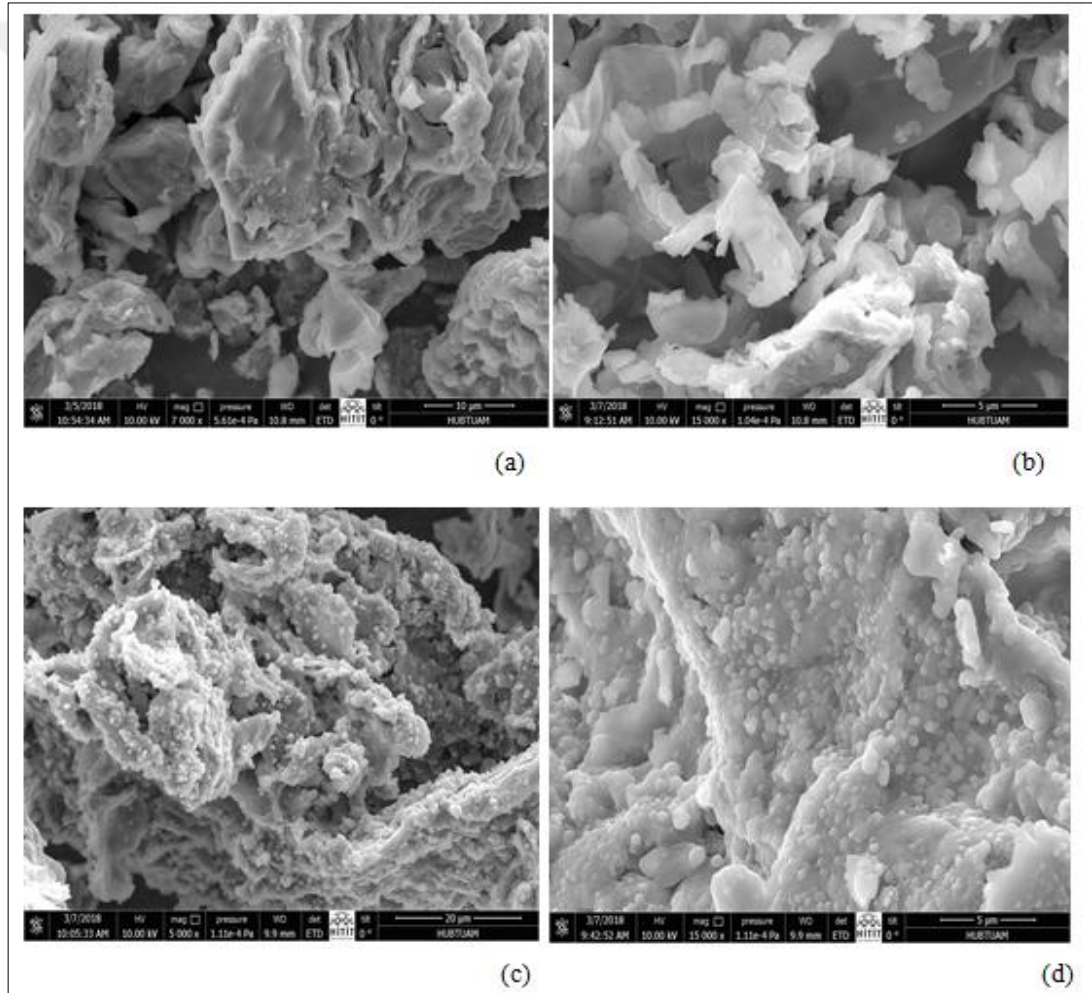
4.7. Biyokömürlerin Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası Yüzey Karakteristikleri

4.7.1. SEM-EDS analizi

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon işlemlerinde adsorban olarak kullanılan biyokömür örneklerinin, adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzeylerinin topografik görüntüsü alınmış ve adsorbanın morfolojik değişimi incelenmiştir.

Fındık ve ceviz kabuğu kullanılarak elde edilen biyokömür örneklerine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası elde edilen SEM fotoğrafları Resim 4.1 ve Resim 4.2'de verilmektedir. Farklı büyütme oranlarında alınan SEM fotoğrafları incelendiğinde, piroliz işlemi ile elde edilen adsorbanın adsorpsiyon işlemi için oldukça elverişli bir gözenek yapısına sahip olduğu ve adsorpsiyon öncesi bu gözeneklerin boş olduğu açıkça görülmektedir. Adsorpsiyon sonrası alınan yüzey görüntüleri ise işlem sonrasında adsorbanın yüzey yapısında ciddi derecede değişimlerin olduğunu ve çalışmada sulu çözeltiden uzaklaştırılmak istenen Cu(II) ve

Pb(II) ağır metal iyonlarının gözeneklere önemli ölçüde tutunduğunu açık bir şekilde göstermektedir. Böylelikle adsorpsiyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği ve oldukça yüksek ağır metal giderim değerlerine ulaşıldığı yüzey görüntüleri ile desteklenmiştir. Gerek deneysel çalışma sonuçları gerekse adsorpsiyon sonrası yüzeyde meydana gelen bu önemli derecedeki morfolojik değişimler birbirini doğrulamakta olup, sonuçlar literatürdeki SEM görüntüleri ile de benzerlik göstermektedir.



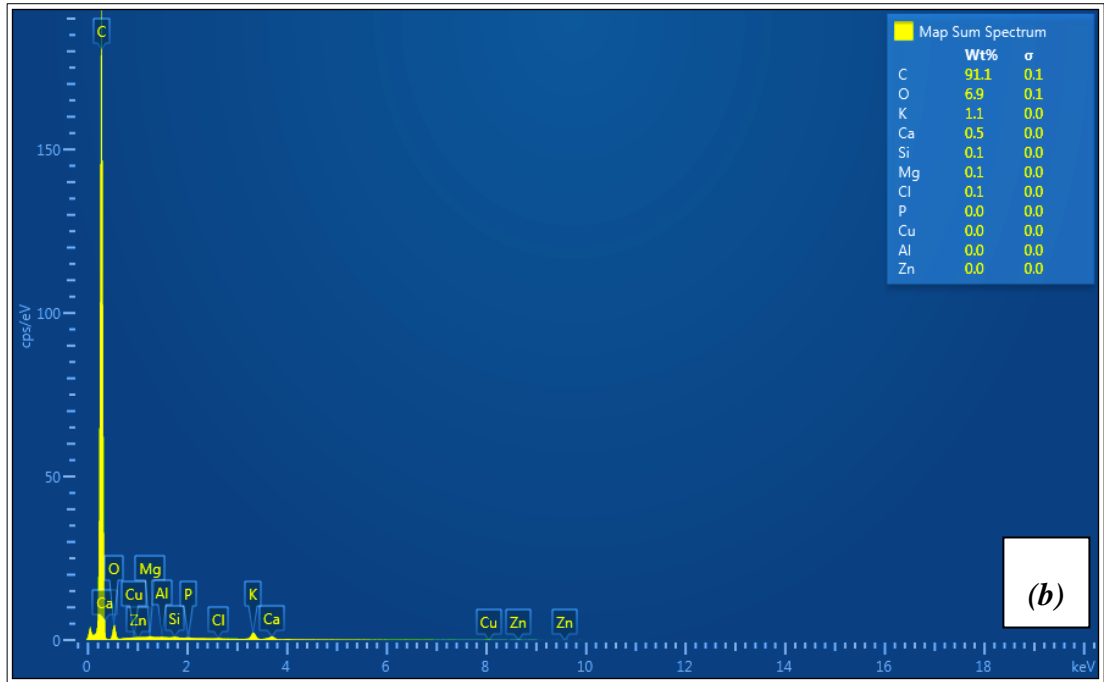
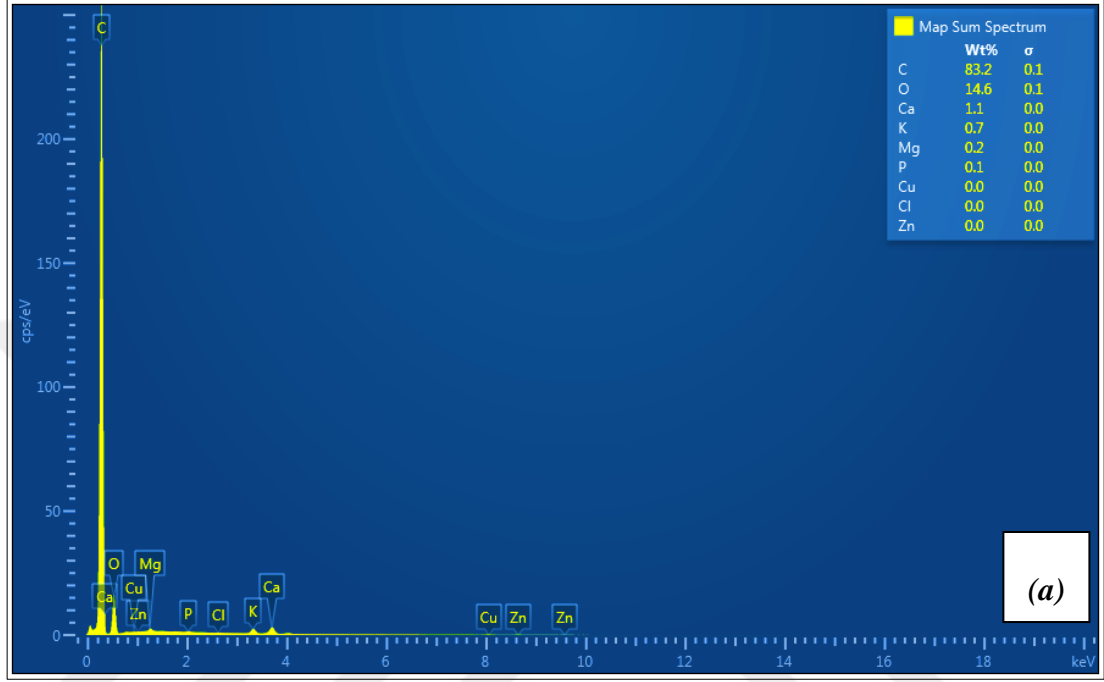
Resim 4.1. Fındık kabuğu kullanılarak elde edilen biyokömürün adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri (a) x7000, (b) x15000; adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri (c) x5000 (d) x15000



Resim 4.2. Ceviz kabuğu kullanılarak elde edilen biyokömürün adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri (a) x5000, (b) x10000; adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri (c) x10000 (d) x15000

Elementel analiz destekli görüntü inceleme tekniği (SEM-EDS) kullanılarak elde edilen çizgisel EDS analizi grafiği ise Şekil 4.56' da verilmektedir. Elektron demetleri sayesinde görüntülenen bir alanda yine elektronlar tarafından sağlanan enerji ile elde edilen X-ışınının spektrometrik olarak enerji dağılımı saptanarak, incelenen yüzeyin elementel kompozisyonunu tanımlamak için kullanılan bu teknik ile fındık ve ceviz kabuğu kullanılarak elde edilen biyokömür örneklerine ait adsorpsiyon öncesi % elementel bileşim belirlenmiştir. EDS analiz sonuçları

göstermektedir ki, adsorpsiyon öncesi biyokömür örneklerinde Cu ve Pb bulunmamakta olup, ağırlıkça en fazla bulunan element karbondur.



Şekil 4.56. a) Fındık kabuğundan elde edilen biyokömür, b) Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömür için çizgisel EDS analizi grafiği

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ülkemizde bol miktarda bulunan tarımsal atıklardan olan fındık kabuğu ve ceviz kabuğunun pirolizi ile üretilen biyokömürün, sulu çözeltilerden kurşun ve bakır metal iyonları gideriminde etkinliğinin araştırıldığı bu çalışmada, hazırlanan biyokömür örnekleri kullanılarak kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve çeşitli parametrelerin adsorpsiyon işlemi üzerine etkileri belirlenmiştir. Adsorpsiyon işlemi için belirlenen optimum koşullarda ve farklı sıcaklıklarda denge, kinetik ve termodinamik çalışmalar yapılarak, sisteme ait bazı fizikokimyasal ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında adsorban üretiminde kullanılan ham biyokütlelerin (fındık kabuğu ve ceviz kabuğu) ve piroliz işlemi ile üretilen biyokömürlerin karakterizasyonu yapılmış olup, aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- Fındık ve ceviz kabuklarının yaklaşık ve elementel analiz sonuçları incelendiğinde, ham biyokütlelerin sahip oldukları düşük rutubet, kül, azot ve kükürt miktarları ve yüksek uçucu madde içerikleri sebebiyle piroliz işlemi için iyi birer hammadde ve karbon esaslı biyokömürlerin hazırlanmasında ise iyi bir başlangıç malzemesi oldukları tespit edilmiştir.
- Ham biyokütlelerin FT-IR spektrumları alınarak, yapılarındaki fonksiyonel grupların verdiği pikler yardımıyla kimyasal yapıları aydınlatılmıştır.
- Ceviz ve fındık kabuğu örneklerinin pirolizi sırasında gerçekleşecek kütle kaybı basamaklarını belirlemek için ham biyokütleye ait termogravimetrik analiz (TG) ve diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG) eğrileri kullanılmıştır.
- TG eğrileri incelendiğinde birinci aşamada, ortam sıcaklığından 180 °C' ye kadar olan ön ısıtma işlemi sırasında ham biyokütlelerin yapısındaki su ve uçucu bileşenler sebebiyle fındık kabuğunda % 5,81 ve ceviz kabuğunda ise % 3,84 kütle kaybı olmuştur. İkinci aşamada, fındık ve ceviz kabuğundaki hemiselüloz ve selülozun, sırasıyla 233-337 °C ve 198-295 °C aralığında yapıdan ayrıldığı tespit edilmiştir. Üçüncü aşamada ise fındık ve ceviz

kabuğunun yapısındaki en dirençli bileşen olan ligninin ayrışması, sırasıyla 342-397 °C ve 307-383 °C arasındaki sıcaklıklarda meydana gelmiştir.

- DTG eğrileri incelendiğinde fındık ve ceviz kabuklarının yapısındaki tüm lignoselülozik bileşiklerin (selüloz, hemiselüloz ve lignin) sırasıyla 233-397 °C ile 198-383 °C arasındaki sıcaklıklarda yapıdan ayrıldığı ve bu esnada da sırasıyla % 62,82 ve % 49,53 kütle kaybı yaşandığı görülmüştür.
- Biyokütlelerin pirolizi yoluyla elde edilen biyokömürlerin yüzey alanını ve bununla birlikte adsorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli parametre karbonizasyon sıcaklığı olduğu için 400-700 °C sıcaklık aralığında farklı sıcaklıklarda fındık ve ceviz kabuklarının pirolizi ile elde edilen biyokömürlerin spesifik yüzey alanları BET metodu ile belirlenmiştir. Fındık kabuğundan biyokömür elde etmek için yapılan çalışmalarda en yüksek BET yüzey alanı 500 °C sıcaklıkta yapılan piroliz işlemi sonucu elde edilmiş olup, 124,347 m²/g olarak bulunmuştur. 500 °C' den daha yüksek sıcaklıkların, fındık kabuklarından elde edilen biyokömürün yüzey alanı üzerinde olumsuz etkiye sebep olduğu tespit edilmiştir. Ceviz kabuğundan biyokömür elde etmek için yapılan çalışmalarda ise en yüksek BET yüzey alanı 700 °C sıcaklıkta yapılan piroliz işleminde elde edilmiş ve 256,931 m²/g olarak tespit edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında en yüksek yüzey alanı değerlerine sahip 500 °C' de piroliz edilmiş fındık kabuğu ile 700 °C' de piroliz edilmiş ceviz kabuğu biyokömürleri kullanılarak, adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılması araştırılmıştır. Farklı koşullarda gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneyleri ile belirtilen ağır metallerin sulu çözeltilerden etkin bir şekilde giderimi için adsorpsiyon parametrelerinin (derişim, sıcaklık, adsorban miktarı, pH, temas süresi ve karıştırma hızı) etkisi incelenerek, optimum şartlar belirlenmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- Adsorpsiyon prosesi üzerine pH etkisinin araştırıldığı çalışmalarda, fındık ve ceviz kabuklarından elde edilen biyokömürler kullanılarak sulu çözeltilerden

hem kurşun hem de bakır ağır metal iyonlarının gideriminde en yüksek verim ve adsorpsiyon kapasitesi değerine pH 4' de ulaşılmıştır.

- Sadece verimlilik açısından değil aynı zamanda adsorpsiyon türünü karakterize etmesi açısından da oldukça önemli bir parametre olan sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmalarda, fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanılması durumunda sıcaklığın artmasıyla birlikte her iki ağır metal iyonu için adsorpsiyon veriminin arttığı, bunun tam aksine ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanılması durumunda ise sıcaklığın artmasıyla birlikte her iki ağır metal iyonu için adsorpsiyon veriminin azaldığı tespit edilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin artması prosesin kimyasal olduğunu, tersi durumda da adsorpsiyon işleminin fiziksel olduğunu göstermiştir.
- Adsorpsiyon işleminde sıvı ve katı faz arasında en önemli itici gücü oluşturan başlangıç konsantrasyonunun proses verimi üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmalarda, gerek fındık kabuğu gerekse ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürlerin adsorban olarak kullanılması durumunda artan başlangıç konsantrasyonu hem Cu(II) hem de Pb(II) iyonu için dengedeki adsorpsiyon kapasitesi değerlerinde artışa neden olmuştur. Ancak adsorban yüzeyinde iyonların tutunabileceği sınırlı sayıda aktif merkezin olması ve artan konsantrasyonla birlikte sulu çözeltideki iyonların adsorban yüzeyindeki bu sınırlı bağlayıcı bölgelerle etkileşime girme olasılığının azalması nedeniyle yüksek başlangıç konsantrasyonlarında daha düşük adsorpsiyon verimleri elde edilmiştir.
- Adsorban miktarının artması ile birlikte çözelti içindeki ağır metal iyonlarının temas edebileceği yüzey alanının dolayısıyla Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının bağlanabileceği aktif merkezlerin sayısının artması sonucu adsorpsiyon veriminin de arttığı görülmüştür. Hem bakır hem de kurşun ağır metal iyonlarının gideriminde ulaşılan en yüksek % adsorpsiyon verimleri 3 g/L adsorban miktarında elde edilmiştir.
- Adsorbanın etkili ve homojen bir şekilde çözelti içinde dağılmasını sağlamak amacıyla farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen çalışmalarda, artan

karıştırma hızının Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerle temasında olumlu etki yapması beklenirken, çok yüksek karıştırma hızlarına çıkmanın adsorpsiyon veriminde keskin bir artışa sebep olmadığı ve özellikle Pb(II) iyonları için verimde yaşanan olumlu etkinin ivmesinin çok düşük olduğu gözlenmiştir.

- Su arıtımında kullanılan adsorbanın etkinliğini gösteren en önemli parametrelerden biri olan adsorpsiyon denge süresi belirleme çalışmalarında ise başlangıçta adsorban yüzeyinde adsorpsiyon için gerekli aktif boş alanların sayısının fazla oluşu nedeniyle adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşmiş olup, dengeye yaklaştıkça adsorbat ile adsorban arasındaki etkileşim azalmış ve dengede bu etkileşim sona ermiştir. Fındık kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda Cu(II) iyonlarının Pb(II) iyonlarına göre daha hızlı adsorplanmaları nedeniyle 30 dakika içerisinde adsorpsiyon işleminin tamamlandığı ve Pb(II) iyonlarına göre daha hızlı denge durumuna ulaşıldığı gözlenmiştir. Pb(II) iyonları için optimum temas süresinin ise 120 dakika olduğu tespit edilmiştir. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda ise Cu(II) iyonu içeren sulu çözeltide dengeye gelme süresi 75 dakika olarak tespit edilirken, Pb(II) iyonu içeren sulu çözeltide bu süre 90 dakikaya kadar çıkmıştır.

Çalışmanın üçüncü aşamasında adsorpsiyon işleminin doğasını ve süreçlerini açıklayabilmek için oldukça önemli olan kinetik ve termodinamik parametreler belirlenmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- Deneysel sonuçların uyumlu olduğu en iyi izoterm modelinin tespit edilebilmesi amacıyla adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm denklemlerine uygulanabilirliğine korelasyon katsayıları (R^2) karşılaştırılarak karar verilmiştir. Korelasyon katsayılarının ($R^2 \geq 0,99$) 1'e yakın olması nedeni ile sulu çözeltiden hem bakır hem de kurşun iyonlarının giderimi için yapılan deneysel çalışmaların Freundlich izoterm modeli ile oldukça uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

- Fındık kabuğundan elde edilen biyokömür üzerine Cu(II) ve Pb(II) ağır metal iyonu adsorpsiyonunda belirlenen termodinamik parametreler prosesin endotermik olduğunu, kendiliğinden meydana geldiğini ve adsorpsiyon işlemi sırasında katı/çözelti ara yüzeyinde gelişmiş güzel tutunmaların yüksek olabileceğini göstermektedir. Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömür üzerine Cu(II) ve Pb(II) ağır metal iyonu adsorpsiyonunda belirlenen termodinamik parametreler ise adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşmesinin düşük sıcaklıklara göre biraz daha zor olabileceğini ve katı/çözelti ara yüzeyinde adsorpsiyon işlemi süresince düzensizliğin olduğunu göstermektedir.
- Adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi sağlayan kinetik çalışmalar sonucu elde edilen veriler, fındık kabuğundan üretilen biyokömürün adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda Cu(II) ağır metal iyonu adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele ve Pb(II) ağır metal iyonu adsorpsiyonunun ise yalancı birinci derece kinetik modele daha uygun olduğunu göstermiştir. Ceviz kabuğundan üretilen biyokömürün adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda ise hem Cu(II) hem de Pb(II) ağır metal iyonunun adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modele uygun olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmanın son aşamasında adsorpsiyon işlemlerinde adsorban olarak kullanılan biyokömür örneklerinin, adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzeylerinin topografik görüntüsü alınmış ve adsorbanın morfolojik değişimi incelenmiştir. Sulu çözülden uzaklaştırılmak istenen Cu(II) ve Pb(II) ağır metal iyonlarının gözeneklere önemli ölçüde tutunduğu yüzey görüntüleri ile desteklenmiştir.

Sonuç olarak fındık ve ceviz kabuklarından elde edilen biyokömürlerin karakterizasyon ve adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen veriler bir arada değerlendirildiğinde, bu iki biyokütlenin pirolizi ile üretilen adsorbanların, sulu çözümlerden bakır ve kurşun iyonlarını gidermede etkin ve yüksek verime sahip materyaller olduğu söylenebilir. Ülkemiz dünya fındık ve ceviz üretiminde önemli

bir yere sahip olmasından dolayı her yıl bu ürünlerden tonlarca kabuk, atık olarak açığa çıkmaktadır. Atık durumunda olan ve kullanım alanı kısıtlı bu malzemeler ya yakıt olarak kullanılmakta ya da direk doğaya atılarak çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Dolayısıyla bu biyokütle atıklarının biyokömüre dönüştürülmesi ile çevre kirliliği önlenebileceği gibi aynı zamanda doğal kaynakların verimli kullanımı ve katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi ile ülke ekonomisine de katkı sağlanmış olacaktır.

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

- Gerçek atık su kullanılarak yapılacak adsorpsiyon çalışmaları ile hazırlanan biyokömür örneklerinin adsorpsiyon kapasiteleri tespit edilebilir.
- Piroliz işlemi sonucu karbonlaşan biyokütlenin işlem öncesi yüzey aktivasyonunu sağlamak ve elde edilecek olan biyokömürün gözenekliliğini artırmak için biyokütller buhar veya kimyasallarla ön işleme tabi tutularak, karbonize edilebilir.
- Elde edilen biyokömürün kimyasal aktivasyon yöntemi ile yüzey alanı ve gözeneklilik gibi önemli fizikokimyasal özellikleri iyileştirilerek, yüzey özellikleri geliştirilebilir ve adsorpsiyon kapasitelerindeki değişim belirlenebilir.
- Kullanılan adsorbanların desorpsiyon işlemine tabi tutularak, rejenere edilebilirlikleri ve tekrar kullanılabilirlikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Abdel-Halima, E.S., Salem, S.A.D., 2011. Removal of heavy metals from their aqueous solutions through adsorption onto natural polymers. *Carbohydrate Polymers*, 84, 454–458.
- Ahmad, M.S., Mehmood, M.A., Ayed, O.S.A., Ye, G.B., Luo, H., Ibrahim, M., Rashid, U., Qadir, I.A.N.G., 2017. Kinetic analyses and pyrolytic behavior of Para grass (*Urochloa mutica*) for its bioenergy potential. *Bioresource Technology*, Volume 224, 708-713.
- Akikol, İ., 2005. Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar ile Sudan Ağır Metal Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Akkaya, G., 2012. Sulu Çözeltilerden Bazı Boyarmadde ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu için Çeşitli Bitkisel Atıklardan Yeni Tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması ve Karakterize Edilmesi. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Alpay, Ş., 2013. Hüyük Asit Esaslı Adsorban Maddelerle Ağır Metal Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Ankara.
- Anonim, 2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, <http://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Asp?MevzuatKod=7.5.7221&sourceXmlSearch=&MevzuatIliski=0> (11.11.2017).
- Anonim, 2011. Ceviz Eylem Planı 2012-2016. T.C Orman ve Su İşleri Bakanlığı Orman Genel Müdürlüğü, Ankara, 44 s.
- Anonim, 2012. Biyokütle Sektör Raporu. Batı Akdeniz Kalkınma Ajansı, 24 s.
- Anonim, 2017(a). Atıksu Arıtma Yöntemleri, https://www.mmo.org.tr/sites/default/files/7d16d00201083a2_ek.pdf (11.11.2017).
- Anonim, 2017(b). Atık Suların Arıtılması, <http://www.trakyaevre.com/aritma-dosyasi.pdf> (13.11.2017).
- Anonim, 2017(c). İleri Atık Su Arıtımı, https://www.csb.gov.tr/db/destek/edirdosya/Bolum_6.pdf (15.11.2017).
- Anonim, 2017(d). 2016 Yılı Fındık Raporu. T.C Gümrük ve Ticaret Bakanlığı Kooperatifçilik Genel Müdürlüğü, Ankara, 31 s.
- Balasundram, V., Ibrahim, N., Md Kasmani, R., Hamid, M.K.A., Isha, R., Hasbulla, H., Ali, R.R., 2017. Thermogravimetric catalytic pyrolysis and kinetic studies of coconut copra and rice husk for possible maximum production of pyrolysis oil. *Journal of Cleaner Production*, 167 (2017) 218-228.

- Balci, B., Erkurt, F.E., 2017. Bir Nano Adsorbent ile Reaktif Black 39 Boyar Maddesinin Distile Sudan ve Sentetik Atıksudan Giderimi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32(1), 177-185.
- Barbosa, J.J.M., Velandia, C.L., Maldonado, A.P., Giraldo, L., Pirajan, J.C.M., 2013. Removal of lead(II) and zinc(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon synthesized from watermelon shell and walnut shell. *Adsorption*, 19:675-685.
- Bars, T., 2016. Ürün Raporu Sert Kabuklu Meyveler. T.C Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü, Ankara.
- Bayazit, S., Tefek, H., Çalışkan, O., 2016. Türkiyede Ceviz(*Juglans regia* L.) Araştırmaları. *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 11(1), 169-179.
- Budak, Y., 2010. Ceviz Yetiştiriciliği. T.C Samsun Valiliği İl Tarım Müdürlüğü, Samsun, 20 s.
- Bulut, Y., Aydın, H., 2005. A Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsorption on Wheat Shells. *Desalination*, 194:259–267.
- Bulut, Y., Gözübenli, N., Aydın, H., 2006. Equilibrium and Kinetics Studies for Adsorption of Direct Blue 71 from Aqueous Solution by Wheat Shells. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1–2): 300–306.
- Ceylan, S., Topçu, Y., 2014. Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology*, 156 (2014) 182–188.
- Changmai, M., Banerjee, P., Nahar, K., Purkait, M.K., 2018. A novel adsorbent from carrot, tomato and polyethylene terephthalate waste as a potential adsorbent for Co(II) from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies. *Journal Of Environmental Chemical Engineering* 6, 246-157.
- Chapman, D., 1996. *Water Quality Assessments - A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring -Second Edition*. London, 609 s.
- Chowdhury, S., Chakraborty, S., Saha, P., 2011. Biosorption of Basic Green 4 from aqueous solution by *Ananas comosus*(pineapple) leaf powder. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 84, 520–527.
- Çakır, E.Ü., Tosunoğlu, V., Bayhan, Y.K., 2013. Ceviz Ağacı Talaşı (*Juglans Regia* L.)' nin Krom (VI) Adsorpsiyonu Üzerine Etkileri”, *Alinteri*, 24(B), 12-19.
- Dawood, S., Sen, T.K., Phan, C., 2017. Synthesis and characterization of slow pyrolysis pine cone bio-char in the removal of organic and inorganic pollutants from aqueous solution by adsorption: Kinetic, equilibrium, mechanism and thermodynamic. *Bioresource Technology* 246, 76-81.

- Demiral İ., Aydın Şamdan C., 2016. Preparation and characterisation of activated carbon from pumpkin seed shell using H₃PO₄. *Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering*, 17(1):125-138.
- Demirbaş, A., 2009. Fuels from Biomass. <http://www.springer.com/978-1-84882-510-9> (07.02.2018).
- Dikmen, Ç., Saraçoğlu, E., Durucan, Z., Durak, S., Sarıoğlu, K., 2011. Türkiye Çevre Durum Raporu 2011. T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, ÇED İzin Denetim Genel Müdürlüğü, Çevre Envanteri ve Bilgi Yönetimi Dairesi Başkanlığı, Bakanlıklar, Ankara.
- Dinesh, S., 2011. Development and Characterization of Pellet Activated Carbon From New Precursor. Graduate Thesis, National Institute of Technology Department of Chemical Engineering, Rourkela.
- Doğan, M., Abak, H., Alkan, M., 2009. Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetic, mechanism and activation parameters. *Journal of Hazardous Materials* 164, 172-181.
- Dowlathshahi, S., Torbati, A.R.H., Loloie, M., 2014. Adsorption of copper, lead and cadmium from aqueous solutions by activated carbon prepared from saffron leaves. *Environmental Health Engineering and Management Journal*, 1(1), 37-44.
- Erdem, F., 2015. Serbest ve immobilize *Saccharomyces cerevisiae* ile remazol sarı (RR) tekstil boyası biyosorpsiyonunun incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Erdoğan, F.A., 2017. Düşük Maliyetli Adsorbentler Üzerine Dispers Sarı 211 Tekstil Boyasının Adsorpsiyonu. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* 17, 889-898.
- Ghaffar, S.H., Fan, M. 2013. Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw. *Biomass and bioenergy*, 57, 264-279.
- Ghasemi, M., Ghoreyshi, A.A., Younesi, H., Khoshhal, S., 2015. Synthesis of a high characteristics activated carbon from walnut shell for the removal of Cr (VI) and Fe (II) from aqueous solution: single and binary solutes adsorption. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 12, No. 4, 28-51.
- Giraldo, L., Pıraján, J.C.M., 2012. Synthesis of Activated Carbon Mesoporous from Coffee Waste and Its Application in Adsorption Zinc and Mercury Ions from Aqueous Solution. *E-Journal Of Chemistry* 9(2), 938-948.
- Gonçalves, G.C., Pereira, N.C., Veit, M.T., 2016. Production of bio-oil and activated carbon from sugarcane bagasse and molasses. *Biomass and Bioenergy* 85, 178-185.

- Guo, H., Bi, C., Zeng, C., Ma, W., Yan, L., Li, K., Wei, K., 2018. *Camellia oleifera* seed shell carbon as an efficient renewable bio-adsorbent for the adsorption removal of hexavalent chromium and methylene blue from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids* 249, 629–636.
- Gübbük, İ.H., Koç, Z.E., Ersöz, M., 2006. Schiff Bazı Türevi İmmobilize Edilmiş Silika Jel Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Bakırın Uzaklaştırılması. *S.Ü. Fen Edb. Fak. Fen Dergisi*, 28:131-138.
- Gülbayır, D.D., 2008. Şeftali Çekirdeği ve Polimer Esaslı Aktif Karbon İle Sulu Çözeltilerden Krom(VI) Giderimi. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gür, M., Ayata, E., Taş, R., Aydın, E., Uslu, M., 2016. Ceviz Yetiştiriciliği ve Sorunları Raporu. Ünye Ticaret Borsası, Ünye.
- Gürten, İ.I., 2008. Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Hugo, T.J., 2010. Pyrolysis of sugarcane bagasse. Yüksek Lisans Tezi, Master of Science in Engineering in the Department of Process Engineering at the University of Stellenbosch, Stellenbosch.
- Ioannidou, O., Zabaniotou, A., 2007. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11, 1966-2005.
- İmamoğlu, M., Öztürk, A., Aydın, Ş., Manzak, A., Gündoğdu, A., Duran, C., 2017. Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solution by hazelnut husk activated carbon prepared with potassium acetate. *Journal of Dispersion Science and Technology*, ISSN: 0193-2691.
- İslam, M.R., Hanıu, H., İslam, M.N., Uddin, Md.S., 2010. Thermochemical conversion of sugarcane bagasse into Bio-Crude oils by fluidized-bed pyrolysis Technology. *Journal of Thermal Science and Technology*, Vol.5, No.1, 11-23.
- Jahirul, M.I., Rasul, M.G., Chowdhury, A.A., Ashwath, N., 2012. Biofuels Production through Biomass Pyrolysis-A Technological Review. *Energies* 2012, 5, 4952-5001.
- Jian, X., Zhuang, X., Li, B., Xu, X., Wei, Z., Song, Y., Jiang, E., 2018. Comparison of characterization and adsorption of biochars produced from hydrothermal carbonization and pyrolysis, *Environmental Technology & Innovation*, 10 (2018) 27–35.
- Jonasi, V., Matina, K., Guyo, U., 2017. Removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using alkaline-modified pumice stone powder (PSP): equilibrium,

kinetic, and thermodynamic studies. Turkish Journal of Chemistry 41: 748 - 759.

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., 2003. Metallerin Çevresel Etkileri-I. TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi, Sayı no:136, 47-53.

Kapluhan, E., 2014. Enerji Coğrafyası Açısından Bir İnceleme: Biyokütle Enerjisinin Dünyadaki ve Türkiyedeki Kullanım Durumu. Marmara Coğrafya Dergisi, Sayı:30, 97-125.

Kapluhan, E., 2015. Ziraat Coğrafyası Açısından Bir İnceleme: Kaman İlçesinde(Kırşehir) Ceviz Üretim Faaliyetleri. Marmara Coğrafya Dergisi, Sayı:32, 147-170.

Karagöz, B., 2011. Yumurta Kabuğu, Antep Fıstığı Kabuğu, Fındık Kabuğu, Pirinç Kabuğu ve Zeytin Çekirdeğinden Hazırlanan Adsorbanların Adsorpsiyon Performansları. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

Kayacan, S., 2007. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Kayalak, S., 2009. Türkiye Fındık Piyasasındaki Ekonomik Değişkenlerin Yapısal Değişimi ve Zaman Serisi Analizi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Kaykıoğlu, G., 2016. Kolemanit ve Üleksit Atığı ile Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisi Giderimi: Kinetik ve İzoterm Değerlendirmesi. Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Cilt 12, Sayı 3, 499-509.

Kazemipour, M., Ansari, M., Tajrobehkar, S., Majdzadeh, M., Kermani, H.R., 2008. Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone. Journal of Hazardous Materials 150, 322–327.

Kılıç, M., Kırbıyık, Ç., Çepelioğullar, Ö., Pütün, A.E., 2013. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, aby-product of pyrolysis. Applied Surface Science 283, 856– 862.

Kim, J.W., Sohn, M.H., Kim, D.S., Sohn, S.M., Kwon, Y.S., 2001. Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu²⁺ ion. Journal of Hazardous Materials, 85, 301–315.

Koyuncu, İ., Öztürk, İ., Aydın, A.F., Alp, K., Arıkan, O.A., İnsel, G.H., Altınbaş, M., 2012. Atıksu Arıtma Tesisleri Tasarım Rehberi, T.C Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğu, Ankara, 537 s.

- Kumaş, C., 2015. Fındık Kabuğundan Aktif Karbon Elde Edilmesinde Fosforik Asit ve Bor Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Küçükgül, E.Y., 2004. Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, Cilt:6, Sayı:3, 41-56.
- Kütahyalı, C., 2002. Mangal Kömüründen Üretilen Aktif Karbon Kullanılarak Uranyumun Selektif Adsorpsiyonunun ve Uygulama Alanlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Leimkuehler, E.P., 2010. Production, Characterization, and Applications of Activated Carbon. A Thesis presented to the Faculty of the Graduate School University of Missouri, Columbia.
- Lemraski, E.H., Sharafinia, S., 2016. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of Pb^{2+} adsorption onto new activated carbon prepared from Persian mesquite grain. Journal of Molecular Liquids 219, 482–492.
- Liu, S., Chen, X., Liu, A., Wang, L., Yu, G., 2015. Co-pyrolysis characteristic of biomass and bituminous coal. Bioresource Technology, 179,(2015) 414–420.
- Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M., 2004. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. Kluwer Academic Publishers, London, 339 p.
- Masiya, T.T., Gudyanga, F.P., 2009. Investigation of granular activated carbon from peach stones for gold adsorption in acidic thiourea. Hydrometallurgy Conference, 465-474.
- Mcdougall, G.J., 1991. The Physical nature and Manufacture of Activated Carbon. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, Vol:91, No:4, 109-120.
- Mehmood, M. A., Ye, G., Luo, H., Liu, C., Malik, S., Afzal, I., Xu, J., Ahmad, M. S., 2017. Pyrolysis and kinetic analyses of Camel grass (*Cymbopogon schoenanthus*) for bioenergy, 228 (2017), 18–24.
- Mısırlıoğlu, Z., Canel, M., İlday, S.K., Sınağ, A., Bozkurt, P.A., 2010. Metilen mavisinin işlem görmüş koklardaki adsorpsiyon davranışının incelenmesi. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu, Ankara.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, Jr.P.H., 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. Energy & Fuels, 20, 848-889.
- Mohan, D., Rajput, S., Singh, V.K., Steele, P.H., Jr, C.U.P., 2011. Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent. Journal of Hazardous Materials 188, 319-333.

- Nethaji, S., Sivasamy, A., 2014. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using activated carbon prepared from walnut shell biomass through alkali impregnation processes. *Clean Techn Environ Policy* 16, 361-368.
- Niu, Z., Liu, G., Yin, H., Wu, D., Zhou, C., 2016. Investigation of mechanism and kinetics of non-isothermal low temperature pyrolysis of perhydrous bituminous coal by in-situ FTIR. *Fuel*, 172, (2016) 1–10.
- Odeh, A. O., 2015. Qualitative and quantitative ATR-FTIR analysis and its application to coal char of different ranks. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 43, (2015) 129-137.
- Orbak, İ., 2009. Aktif Karbon ile Çevre Kirletici Bazı Unsurların Giderilmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özay, Y., Ateş, H., Taner, F., 2014. Biyokütle Dönüşüm Süreçleri. İkinci Uluslararası Çevre Ahlak Sempozyumu, 1042-1050, Adıyaman.
- Özyurtkan, M.H., 2006. Melez kavağın karbonizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- Plis, A., Lasek, J., Skawinska, A., Zuwała, J., 2015. Thermochemical and kinetic analysis of the pyrolysis process in *Cladophora glomerata* algae. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 115, (2015) 166–174.
- Reddy, P.M.K., Verma, P., Subrahmanyam, C., 2016. Bio-waste derived adsorbent material for methylene blue adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 58, 500-508.
- Rouquerol, R., Rouquerol, J., Sing, K., 1999. *Adsorption by Powders & Porous Solids*, Academic Press, London, 467 p.
- Ruthiraan, M., Abdullah, E.C., Mubarak, N.M., Noraini, M.N., 2017. A promising route of magnetic based materials for removal of cadmium and methylene blue from waste water. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 1447-1455.
- Safinejad, A., Chamjangali, M.A., Goudarzi, N., Bagherian, G., 2017. Synthesis and characterization of a new magnetic bio-adsorbent using walnut shell powder and its application in ultrasonic assisted removal of lead. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 1429–1437.
- Saidur, R., Abdelaziz, E.A., Demirbas, A., Hossain, M.S., Mekhilef, S., 2011. A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, (2011) 2262–2289.
- Sarikaya, Y., 2008. *Fizikokimya*. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi, Ankara, 1151 s.

- Sewu, D.D., Boakye, P., Jung, H., Woo, S.H., 2017. Synergistic dye adsorption by biochar from co-pyrolysis of spent mushroom substrate and *Saccharina japonica*. *Bioresource Technology* 244, 1142–1149.
- Sharma, S., Meena, R., Sharma, A., Goyal, P.V., 2014. Biomass Conversion Technologies for Renewable Energy and Fuels: A Review Note. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)*, Volume 11, Issue 2 Ver. III , 28-35.
- Shen, B., Tian, L., Li, F., Zhang, X., Xu, H., Singh, S., 2016. Elemental mercury removal by the modified bio-char from waste tea. *Fuel* 187, 189-196.
- Sobutay, T., 2006. Fındık Sektör Araştırması. İstanbul Ticaret Odası Dış Ticaret Şubesi Uygulama Servisi, İstanbul, 18 s.
- Soyler, N., Goldfarb, J. L. Ceylan, S., Saçan, M. T., 2016. Renewable fuels from pyrolysis of *Dunaliella tertiolecta*: An alternative approach to biochemical conversions of microalgae, *Energy*, (2016) 1-8.
- Şamdan, C.A., 2013. Kabak Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi Boya ve Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Şencan, A., Karaboyacı, M., Kılıç, M., 2015. Determination of lead(II) sorption capacity of hazelnut shell and activated carbon obtained from hazelnut shell activated with $ZnCl_2$. *Environmental Science and Pollution Sensing, Monitoring, Modeling and Remediation* 22, 3238-3248.
- Şimşek, M., 2016. Türkiye’de ceviz (*Juglans regia* L.) üretimi ve yapılan seleksiyon çalışmaları konusunda bir araştırma. *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 5(1), 19-25.
- Templeton, M.R., Butler, D., 2011. *Introduction to Wastewater Treatment*. London, 80 p.
- Tezcan, R., Tezcan, H., 2007. *Metaller Kimyası*. Nobel Yayın ve Dağıtım, Ankara, 288 s.
- Thajeel, A.S., 2013. Isotherm, Kinetic and Thermodynamic of Adsorption of Heavy Metal Ions onto Local Activated Carbon. *Aquatic Science and Technology*, Vol.1, No.2, 53-77.
- Ulu, F., 2011. Soma Deniz Kömürü ve Ayçekirdeği Kabuğu Yarıkokunun Birlikte Briketlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Uzun, B.B., Yaman, E., 2017. Pyrolysis kinetics of walnut shell and waste polyolefins using thermogravimetric analysis, *Journal of the Energy Institute*, 90 (2017) 825-837.

- Üçgöl, İ., Akgöl, G., 2010. Biyokütle Teknolojisi. YEKARUM Dergi, 1(1), 3-11.
- Ünal, İ.H., Tuncel, S., Yücel, M.B., Yoleri, B., Arslan, M., 2016. Türkiye ve Dünyada Bakır. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Fizibilite Etütleri Dairesi Başkanlığı, Ankara.
- Vukelic, D., Boskovic, N., Agarski, B., Radonic, J., Budak, I., Pap, S., Sekulic, M.T., 2018. Eco-design of a low-cost adsorbent produced from waste cherry kernels. *Journal of Cleaner Production* 174, 1620-1628.
- Xu, X., Zhao, B., Sun, M., Chen, X., Zhang, M., Li, H., Xu, S., 2017. Co-pyrolysis characteristics of municipal sewage sludge and hazelnut shell by TG-DTG-MS and residue analysis, *Waste Management*, 62 (2017) 91-100.
- Yeter, O., 2005. Biyokütle Bileşenlerinin Biyokütlenin Termal Davranımına Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yi, Z.J., Yao, J., Wang, F., Chen, H.L., Liu, H.J., Yu, C., 2013. Removal of uranium(VI) from aqueous solution by apricot shell activated carbon. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Volume 295, Issue 3, 2029–2034.
- Yıldız, S., 2010. Fizikokimya I. Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Konya, 262 s.
- Yuşan, S., 2017. U(VI) İyonlarının Ham ve Modifiye Edilmiş Diyatomit Üzerine Adsorpsiyon Özelliklerinin Kinetik ve Termodinamik Olarak İncelenmesi. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, Cilt:13, Sayı:3, 761-768.
- Zabihi, M., Asl, A.H., Ahmadpour, A., 2010. Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell. *Journal of Hazardous Materials* 174, 251-256.
- Zhu, M., Liu, R., Chai, H., Yao, J., Chen, Y., 2016. Hazelnut shell activated carbon: a potential adsorbent material for the decontamination of uranium(VI) from aqueous solutions. *J Radioanal Nucl Chem* 310, 1147-1154.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : ARSLAN, Ferhat
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 25.08.1984 - Çorum
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0534 683 71 83
 E-mail : bferhat.arslan19@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği	2004
Lise	Samsun 50. Yıl Lisesi	2000

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2006-2009	Fiber Teknik/İZMİR	Üretim Mühendisi
2010-Devam	Kara Kuvvetleri Komutanlığı	Kimya Tahlil Uzmanı

Yabancı Dil

İngilizce

Kurs ve Belgeler

Yılı	Kursun Adı ve Aldığı Yer
2011	Deney ve Kalibrasyon Laboratuvarlarının Yeterliliği için Gerekli Şartlar ve Ölçüm Belirsizliği Eğitimi, SATEM Komutanlığı ANKARA.
2011	ISO 22000 Gıda Güvenliği Yönetim Sisteminde Dokümantasyon ve İç Tetkik Uygulamaları Eğitimi, SATEM Komutanlığı ANKARA.
2016	C Sınıfı İş Güvenliği Uzmanı Sertifikası, Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı, ANKARA.