

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PİRİNÇ KABUĞUNUN HİDROTERMAL KARBONİZASYONU VE  
ADSORPSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS**

**Ebru TÜRKAN YILDIZ**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**ŞUBAT 2024**



T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PİRİNÇ KABUĞUNUN HİDROTERMAL KARBONİZASYONU VE  
ADSORPSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS**

**Ebru TÜRKAN YILDIZ**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Aliye Suna ERSES YAY**

**ŞUBAT 2024**



Ebru TÜRKAN YILDIZ tarafından hazırlanan “PİRİNÇ KABUĞUNUN HİDROTERMAL KARBONİZASYONU VE ADSORPSİYONU” adlı tez çalışması 27.02.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

### Tez Jürisi

**Jüri Başkanı :**      **Prof. Dr. Nurtaç ÖZ**      .....

   Sakarya Üniversitesi

**Jüri Üyesi :**      **Doç. Dr. Aliye Suna ERSES YAY**      .....

   Sakarya Üniversitesi

**Jüri Üyesi :**      **Doç. Dr. Ömer Hulusi DEDE**      .....

   Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “PİRİNÇ KABUĞUNUN HİDROTERMAL KARBONİZASYONU VE ADSORPSİYONU” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(20/02/2024)

**EBRU TÜRKAN YILDIZ**





## **TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Doç. Dr. Aliye Suna ERSES YAY' a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım sayın Dr. Sebile AÇIKALIN' a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli aileme ve eşim Ömer YILDIZ'a teşekkür ederim.

Ebru TÜRKAN YILDIZ



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ .....	v
TEŞEKKÜR .....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
TABLO LİSTESİ .....	xi
ŞEKİL LİSTESİ .....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY .....	xvii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>5</b>
2.1. Hidrotermal Karbonizasyon (HTK) .....	5
2.1.1. HTK’ da kullanılan biyokütle .....	5
2.1.2. Lignoselülozik biyokütle yapısı .....	8
2.1.3. Biyokütlenin hidrotermal yöntemle hidrokömüre dönüşümü .....	9
2.1.3.1. Kritik altı ve kritik üstü suyun termofiziksel özellikleri .....	9
2.1.3.2. Hidrotermal sıvılaştırma .....	10
2.1.3.3. Hidrotermal gazlaşma .....	10
2.1.3.4. Hidrotermal karbonlaştırma .....	11
2.1.4. Hidrotermal karbonizasyon parametreleri.....	11
2.1.4.1. Sıcaklık.....	11
2.1.4.2. Ham madde .....	11
2.1.4.3. Reaksiyon süresi .....	12
2.1.4.4. Basınç.....	12
2.1.4.5. Katalizörün etkisi .....	13
2.1.4.6. pH.....	13
2.1.4.7. Katı yükü .....	13
2.1.5. Hidrotermal karbonizasyonun yan ürünleri .....	13
2.1.5.1. Katı .....	14
2.1.5.2. Sıvı .....	14
2.1.5.3. Gaz .....	15
2.1.6. Hidrotermal karbonizasyonun avantajları .....	15
2.2. Adsorpsiyon .....	15
2.2.1. Adsorpsiyon teorisi .....	16
2.2.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler .....	18
2.2.2.1. Adsorbent yüzey alanı.....	18
2.2.2.2. Adsorbent gözenek büyüklüğü .....	18
2.2.2.3. Adsorbent tanecik boyutu .....	18
2.2.2.4. Adsorbent çözünürlüğü .....	18
2.2.2.5. Adsorbent iyon yükü .....	18
2.2.2.6. Polarite etkisi.....	19
2.2.2.7. Adsorpsiyon çözeltisinin pH’ı .....	19

2.2.2.8. Ortam sıcaklığı .....	19
2.2.2.9. Karıştırma hızı .....	19
2.2.2.10. Temas süresi .....	19
2.2.3. Adsorpsiyon izotermi .....	20
2.2.3.1. Adsorpsiyon yönteminde langmuir izotermi .....	21
2.2.3.2. Freundlich izotermi .....	22
2.3. Literatüre Örnekleri .....	23
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>27</b>
3.1. Materyal .....	27
3.1.1. Çalışmada kullanılan boyar madde .....	27
3.1.2. Adsorbent ve özellikleri .....	27
3.2. Yöntem .....	28
3.3. Deneysel Çalışmalar .....	28
3.3.1.1. Pirinç kabuğunun hidrotermal karbonizasyonu .....	28
3.3.1.2. Pirinç kabuğunun adsorpsiyonu .....	33
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>35</b>
4.1. Pirinç Kabuğu Atıklarından Elde Edilen Hidrokömürün Karakterizasyonu .....	37
4.2. Adsorpsiyon Sonuçları .....	40
4.2.1. Adsorbent dozunun etkisi .....	40
4.2.2. Çalışma süresinin etkisi .....	41
4.2.3. Tepkime sıcaklığının etkisi .....	42
4.2.4. Çalkalayıcı hızının etkisi .....	43
4.2.5. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi .....	44
4.3. Metilen Mavisiyle Yapılan Çalışma Sonucunda Elde Edilen Sonuçlar .....	45
4.3.1. Metilen mavisi için langmuir izotermi uygulaması .....	46
4.3.2. Metilen mavisi için freundlich izotermi uygulaması .....	47
<b>5. SONUÇLAR .....</b>	<b>49</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>51</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>55</b>

## TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Tablo 3.1.</b> Boyar Maddenin Özellikleri.....	27
<b>Tablo 3.2.</b> Ham pirinç kabuğu yaklaşık proximate analiz sonuçları ve enerji değerleri .....	28
<b>Tablo 3.3.</b> Yaklaşık Proximate Analiz Sonuçları .....	33
<b>Tablo 4.1.</b> Pirinç Kabuğunun 4 saat bekletme süresinde farklı sıcaklıklarda bulunan yüzey alanı sonuçları.....	40
<b>Tablo 4.2.</b> Tepkime Sıcaklığı Çalışması .....	42
<b>Tablo 4.3.</b> Karıştırma Hızının Etkisi .....	43
<b>Tablo 4.4.</b> İdeal Şartlar .....	44
<b>Tablo 4.5.</b> Ham Pirinç Kabuğu, PK200 ve PK260 için elde edilen veriler.....	45



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1. HTK Biyokütlesi.....	8
Şekil 2.2. Önerilen mekanizmanın şematik gösterimi (Falco ve ark. 2011).....	9
Şekil 2.3. Su Faz Diyagramı .....	10
Şekil 2.4. HTK Yan Ürünleri .....	14
Şekil 2.5. Gözenek ve Kapiler Yüzeylerinde Bağlanma.....	17
Şekil 2.6. Langmuir İzoterminin Doğrusallığı.....	22
Şekil 3.1. Metilen Mavisini Açık Formülü .....	27
Şekil 3.2. Pirinç Kabuğu Ham Hali .....	28
Şekil 3.3. (a) Hidrotermal Reaktörü, (b) Manometre, (c) PID kontrollü Reaktör Isıtıcı Dijital Gösterge .....	29
Şekil 3.4. AKM Düzenegi.....	30
Şekil 3.5. pH ve İletkenlik Ölçer .....	30
Şekil 3.6. Kalorimetri Sistemi.....	31
Şekil 3.7. GC-TCD Cihazı Ve Gaz Ölçer .....	31
Şekil 3.8. Spektrofotometre .....	32
Şekil 3.9. Adsorpsiyon Deney Sistemi .....	34
Şekil 4.1. Pirinç Kabuğu Atığı Hidrokömür Yakıt Karakteristiği .....	36
Şekil 4.2. Pirinç Kabuğu Atığının Hidrokömür Elementel Analiz Sonuçları.....	38
Şekil 4.3. Ham Pirinç Kabuğu, 200°C ve 260°C HTK Yapılan Pirinç Kabuğu FTIR Sonuçları .....	39
Şekil 4.4. Adsorbent dozu- Verim .....	41
Şekil 4.5. Optimum Süre Belirleme Çalışması .....	42
Şekil 4.6. Optimum Sıcaklık Belirleme .....	43
Şekil 4.7. Optimum Karıştırma Hızı Belirleme .....	44
Şekil 4.8. Optimum Başlangıç Konsantrasyonu Belirleme .....	44
Şekil 4.9. PKham, PK200 ve PK260 için Langmuir İzotermi.....	46
Şekil 4.10. PKham, PK200 ve PK260 için Freundlich İzotermi .....	47





## PIRİNÇ KABUĞUNUN HİDROTERMAL KARBONİZASYONU VE ADSORPSİYONU

### ÖZET

Bu çalışmada, pirinç kabuğunun hidrotermal karbonizasyon (HTK) metodu ile hidrokömüre dönüştürülmesi ve oluşan hidrokömürün adsorbent olarak kullanılarak adsorpsiyon verimi araştırılmıştır. Hidrotermal karbonizasyona parametre etkileri olarak reaksiyon sıcaklığı (200, 220, 240 ve 260 °C) bekletme süresi (0.5, 1, 2, 4 saat), katı/sıvı oranı (7%) ve pH incelenmiştir.

Bu çalışma, reaksiyon parametrelerini optimize etmek ve elde edilen hidrokömür enerji değerlerini değerlendirmek, oluşan hidrokömürlerin adsorpsiyon verimlerinin hesaplanmasına odaklanmaktadır. Daha yüksek sıcaklık ve bekletme sürelerinde hidrotermal karbonizasyondan sonra karbon içeriği artmış ve kimyasal dönüşüm nedeniyle H/C ve O/C oranları düşmüştür. Hidrokömürlerin hem sıcaklık hem bekletme süresi ile artan karbon içeriği, enerji değerinde artışa neden olmuştur. Ham pirinç kabuğunun enerji değeri 15,648 MJ/kg olarak bulunur iken, en düşük enerji değeri 200 °C ve 0,5 saatte 16.126 MJ/kg olarak bulunmuştur. En yüksek enerji değeri 260 °C sıcaklıkta 4 saatlik deneyde 19,755 MJ/kg olarak bulunmuştur. Hidrokömürün özellikleri elementel analiz ve proximate analizler ile belirlenmiştir.

Adsorpsiyon yöntemi kullanılarak atık sudan metilen mavisi giderimi çalışılmış ve adsorban olarak ham pirinç kabuğu, 200°C ve 260°C sıcaklıkta hidrotermal karbonizasyon işlemiyle elde edilen hidrokömürler kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde sıcaklık kontrollü çalkalayıcı kullanılmıştır. Çalışmayı etkileyen faktörlerde başlangıç dozu, temas süresi, çalkalayıcı karıştırma hızı ve ortamın sıcaklığına bağlı çalışma yapılarak optimum verim elde edilmeye çalışılmıştır. Yapılan deneylerde metilen mavisi ile HTK sonucu oluşan suyun arıtılması için adsorbent dozu, sıcaklık, karıştırma hızı ve temas süresi parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda optimum temas süre 45 dakika, optimum adsorbent dozu Pirinç Kabuğunun ham hali ve Pirinç Kabuğu hidrokömürünün (200 °C) için 0.075 g/200 ml, Pirinç Kabuğu hidrokömürünün (260 °C) için ise 0,1 g/200 ml olarak hesaplanmıştır. Optimum karıştırma hızı 200 rpm, en iyi verimin elde edildiği sıcaklık normal şartlar olarak kabul edilen 25 °C olarak bulunmuştur. Sonrasında adsorpsiyon işlemine uygun olan izoterm belirlenmiştir. Çalışmada iki çeşit adsorpsiyon izotermi üzerinde çalışılmıştır. Çalışma yapılan izotermier Freundlich ve Langmiur izotermieridir. İzoterm çalışmalarından elde edilen denklemlerdeki R<sup>2</sup> değerleri incelendiğinde pirinç kabuğu ve pirinç kabuğu hidrokömürlerinin Langmiur izotermine uygunluk gösterdiği bulunmuştur.



# **HYDROTHERMAL CARBONIZATION AND ADSORPTION OF RICE HUSK**

## **SUMMARY**

In this study, the adsorption efficiency was investigated by converting rice husk into hydrochar by the hydrothermal carbonization (HTK) method and using the resulting hydrochar as an adsorbent. Reaction temperature (200, 220, 240 and 260 °C), holding time (0.5, 1, 2, 4 hours), solid/liquid ratio (7%) and pH were examined as parameter effects on hydrothermal carbonization.

This study focuses on optimizing the reaction parameters and evaluating the resulting hydrochar energy values and calculating the adsorption efficiencies of the resulting hydrochars.

Studies have been carried out to obtain hydrochar by hydrothermal carbonization method of rice husk obtained from the Tavuk company. The reaction took place in a 250 ml stainless steel autoclave reactor without external pressure intervention. After the rice husks were dried in the oven at 105 °C until the mass changed, the moisture content of the total mass was obtained as 56.31%. After the rice husk reached a constant weight and was burned in a muffle furnace at 550°C for 120 minutes, the necessary calculations were made and the ash content of the rice husk was calculated as 19.60%. Using the IKA C200 calorimeter device, the upper calorific value of rice husk was determined as 15.648 MJ/kg. Elemental analysis values were measured at the Middle East Technology University Central Laboratory with a LECO, CHNS-932 brand elemental analyzer using a homogeneous and small amount (~2 mg) of sample. In the studies, the effects of different temperatures and waiting times on energy values were examined. The working volume was chosen as 100 ml since the internal volume of the Teflon vessel inside the reactor, which was taken as 250 ml, was approximately 150 ml. The experiments were carried out with a raw material ratio of 7% by weight due to the low density of rice husk. Temperature values were selected as 200 °C, 220 °C, 240 °C, 260 °C and holding times were selected as 30 min, 1, 2 and 4 hours. The prepared rice husk and pure water mixture was placed in the teflon container and then placed in the stainless steel reactor. Before putting the mixture into the reactor, fish were placed in the Teflon container to make it ready for magnetic stirring. The bolts on the reactor were tightened homogeneously, ensuring that there was no loss of gas or liquid. After the reaction, when the temperature of the reactor dropped to room temperature, the gas outlet was opened and the resulting gas was transferred to the gas bag. After gas analysis was performed with Shimadzu GC-2014 TCD (thermal conductivity detector), gas volume was measured with a Ritter brand gas meter. Before separating the resulting solid-liquid mixture, pH and conductivity measurements were made using a HACH HQ40D digital channel portable multimeter. Solid and liquid product were separated by filtering through 0.47 µm (glass fiber) glass filter paper with the AKM (suspended solids) kit. After HTK, the moisture content of hydrocarbons, volatile solids and ash were analyzed and energy values were measured with the IKA Bomb calorimeter. The resulting hydrocarbon was dried at 105°C for 24 h and

combusted in a muffle furnace at 550°C to reduce its volatile content. After being stored in the desiccator until it reached a constant weight, the energy value was measured with an IKA C200 bomb calorimeter. The liquid product was stored in the refrigerator at +4°C for later analysis. COD (chemical oxygen demand) tests of the liquid product were performed using Merck test kits. Rice husks were stored in ziplock storage bags with the date and sample name on them for adsorption studies after hydrothermal carbonization. From this supply, measurements were made on a precise scale and the necessary adsorbent was used for the studies.

As a result of the experiments, as different holding times increase, the energy values increase from 19.263 MJ/kg to 19.755 MJ/kg at a constant temperature of 260 °C, while the energy values of carbon coal increase from 200 °C to 260 °C. It increased from 16.526 MJ/kg to 19.755 MJ/kg with a constant holding period of 4 hours. The maximum energy value of the obtained hydrocarbons was 19.755 MJ/kg during 4 hours of storage at 260°C. Hydrocarbon yields during HTK decreased as reaction temperatures increased due to the decomposition of the biomass component through hydrolysis and oxygen consumption reaction. For example, increasing the reaction temperature from 200 °C to 260 °C during the 4-h holding period resulted in a significant decrease in the hydrocarbon content of rice husk waste from 67.88% to 46.74%. Another result is that by increasing the holding time from 0.5 hours to 4 hours at the same temperature value (200 °C), a decrease in hydrocarbon yield was observed from 68.29% to 67.88%. It is seen that the highest hydrocarbon yield in all reaction times is obtained at 200 °C. The energy efficiency value of rice husk coal generally decreased with increasing temperature. It was observed that the carbon content of the produced hydrocarbons was higher than that of waste biomass in all experiments. In coal samples, while nitrogen, hydrogen and oxygen values decreased compared to biomass, carbon content increased. FTIR analysis of raw rice husk and 200 °C-260 °C hydrocarbons was performed. BET analysis was performed on hydrochars obtained from the untreated rice husk at different temperatures (260°C, 200°C) at a fixed holding time (4 hours). As seen in the BET analysis, the surface area increased with increasing temperature. When we look at the hydrochars obtained at 200°C and 260°C, it is seen that the surface area increases significantly compared to raw organic waste.

Methylene blue removal from wastewater was studied using the adsorption method, and raw rice husk and hydrochars obtained by hydrothermal carbonization process at 200°C and 260°C were used as absorbents. Experiments were carried out in a 250 ml Erlenmeyer glass bottle. A temperature-controlled shaker was used for bulk adsorption experiments. There are 14 erlenmeyer flasks in the device, and mixing speed, time and temperature parameters can be adjusted digitally. After mixing, 0.45 µm membrane filters were used to separate the sample from the adsorbent. A Merck model spectrophotometer was used to read the absorbance values of the filtered samples. Adsorption experiments were carried out in a batch system at constant temperature. Experimental studies were carried out in the following order.

First of all, a stock solution with a concentration of 500 mg/l was prepared from the dye. Then, samples were taken at certain concentrations and at certain time intervals and their yields were measured in order to determine the optimum reaction time for the adsorption process. After the optimum time was determined, the optimal dose was determined from the efficiency curve obtained by using different adsorbent doses at a constant concentration during this period. After the optimum dose and optimal reaction time, the optimum temperature value was determined by working at different temperatures. Optimum conditions were determined within the speed and pH

parameters operating under predetermined optimum conditions. Afterwards, the effect of different initial concentrations on yield was investigated. The  $q_e$  equation was used to calculate the amount of dye removed in adsorption studies.

Experimental data on the removal of methylene blue dye from aqueous media by a bulk adsorption system using rice husk and rice husk ash were evaluated. Regarding dyes and adsorbents, the effects of adsorbent dose, exposure time, initial dye concentration, initial pH of the solution, mixing speed and temperature factors were investigated. The applicability of experimental results to Freundlich and Langmuir isotherms was investigated.

To determine the optimum adsorbent dose, doses of 0.075 g/200 ml, 0.1 g/200 ml, 0.15 g/200 ml, 0.175 g/200 ml and 0.2 g/200 ml were selected in the experiments. Studies have been conducted on the removal of methylene blue dye with rice husk and rice husk ash. It was observed that as the adsorption dose increased, the adsorption efficiency also increased. A dose of 0.075 g/200 ml for PKham and PK200 and 0.1 g/200 ml for PK260 was used in all studies. Removal of methylene blue dye was carried out with rice husk and rice husk ash at 20, 30, 45, 60, 80, 100 and 120 minutes. In all three experiments, it is seen that the adsorption efficiency decreases after the 45th minute. In order to determine the optimum temperature at which adsorption occurs, studies were carried out at temperatures of 20, 25, 30 and 40 °C, with the previously determined equilibrium time and dose. It was observed that the adsorption efficiency did not increase as much as expected with increasing temperature. Therefore, in determining the optimum temperature value, 25 °C was deemed appropriate because it is close to normal conditions. In this study, speed studies were carried out at 150-200-250-300 rpm, respectively. As a result of the study, it was revealed that the adsorption efficiency increased as the speed increased, there was no significant increase in the efficiency after the optimum speed was reached, and the efficiency decreased slightly when the speed was increased further. As a result of these results, the optimum mixing speed was found to be 200 rpm. In order to examine the industrial suction efficiency at different pollution loads in the light of optimum conditions, 50, 150 and 200 mg/L dye mixtures were diluted with pure water and prepared from the 500 mg/L stock dye solutions we had. It has been observed that the efficiency increases rapidly with increasing concentration of methylene blue.

Here, two different isotherm models were applied based on the resulting data. These isotherm models are Freundlich and Langmuir isotherms. When compared in terms of  $R^2$  values, it was observed that it was more compatible with the Langmuir isotherm.



## 1. GİRİŞ

Pirinç genellikle mısır ve buğday üretiminden sonra en fazla üretimi yapılan tahıldır. Pirinç kabuğu, pirincin dış kabuğunda oluşan kılıftır. Çeltiğin işlenmesi ile oluşan yan ürünler pirinç kavuzu ve pirinç kepeğidir. Pirinç kabuğu, hayvan yemi, gübre ve pirinç kepeği olarak kullanılmanın yanı sıra yağlı ve yağsız pirinç kepeği üretiminde de kullanılmaktadır. Hasatı yapılan pirinçlerin %20lik bölümünü çeltik oluşturmaktadır (El-Shafey, 2010; Zhang vd., 2010). Pirinç kabukları protein ve fazlaca kül içermektedir (Zhang vd., 2010).

Doğal atıklar ham madde olarak kullanıldığında çevredeki zararlı maddelerin bertaraf edilmesinde önemli rol oynamaktadır. Son dönemlerde gıda atıkları endüstriyel atık suların arıtılmasında reçine olarak kullanılmaktadır. Gıda atıklarından biri de pirinç kabuğudur. Tavuk çiftliklerinde kümeslerde hayvanların altına serilir. Demir çelik tesislerin de çimento üretiminde kullanıldığı bilinmektedir. Pirinci kabuğundan ayırma işlemi sırasında atık su oluşmakta, bu oluşan atık su organik yakıt olarak kullanılabilir. Havai fişeklerde kaplama işlerinde, yalıtım malzemesi üretiminde kullanılmaktadır. Günlük hayatımızda temizlik ürünlerinin içerisinde kullanıldığıyla da karşılaşılmaktadır. Pirinç kabuğundan yemeklerde kullanılacak özellikte yağda elde edilebilmektedir (Beagle, E.C.1978).

Pirinç kabukları düzenli depolama alanlarında bertaraf edilmektedir. Bu bertaraf yöntemi ötrafikasyona, görsel kirliliğe ve sucul ortamda sorunlar oluşturmaktadır. Çevre dostu endüstrilere yönelik farkındalık arttıkça, enerji eldesi pirinç kabuğunda da artış göstermektedir. Pirinç kabuğunun nem içeriği düşük (%10-8) ve kalori değeri 12,1-15,2 mJ/kg'dır. İnşaat ve kompostlama teknolojilerinde gübre olarak ve tek hücreli protein üretiminde mikrobiyal besin olarak kullanılmaktadır (Foo ve Hameed, 2009).

Pirinç kabuğu %70-75 selüloz, şeker ve lignin inorganik maddelerden oluşmakta, geri kalan %25-30 ise alkali ve iz elementlerle silika oluşturmaktadır. Pirinç kabuğu, yüksek silisyum içeriğinden dolayı silisyum nitrür, zeolit ve silisyum karbür gibi

birçok SI bileşiminin üretiminde kullanılan bir kaynak haline gelmiştir (Kurama, H., Kurama, S.K. 2003).

Kimyasal bileşenlerdeki değişiklikler; çeltik çeşidine, çeltik yetiştirme yöntemine, sulanan alanların özelliklerine, kullanılan gübreye, iklim koşullarına, coğrafi koşullara, toprak kimyasına, ürünün üretim zamanına ve çeltik yetiştirme sürecinde kullanılan tarımsal uygulamalara bağlıdır (Foo ve Hameed 2009, Zhang ve diğ. 2010).

Pirinç üretim atıkları, verimliliğin yüksek olduğu alanlarda geniş alanları kaplayabilen, çevresel zararlara ve bazen de kirliliğe neden olabilen kabuklardır. Gelişmekte olan ülkelerde bu kabuklardan yararlanabilmek için çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Kabuklar aynı zamanda içerikleri sebebiyle bir enerji kaynağı olduğundan yakıt olarak da yararlanılabilir. Pirinç kabuğunun ve pirinç kabuğu külünün son zamanlarda adsorbent olarak kullanılmasıyla ilgili araştırmalar, çalışmalar yapılmıştır. Bu tez çalışmasında pirinç kabuğu atığının hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle elde edilen hidrokömürünün adsorpsiyon deneyleri yapıp sonuçları incelenmiştir.

Hidrotermal karbonizasyon yöntemi, biyokütleden ve özellikle değersiz biyokütleden değerli karbon malzemelerinin sentezlenmesi için etkili bir teknik olma potansiyeline sahiptir. HTK sürecinde farklı reaksiyon koşullarına ve reaksiyon mekanizmasına göre iki farklı yol tanımlanabilir. Temelde biyokütle pirolizine benzeyen yüksek sıcaklık HTK prosesi ile karbon nanotüpler, grafit, aktif karbon malzemeleri yüksek sıcaklık ve basınçta sentezlenebilmektedir. 240 °C'ye kadar sıcaklıklarda gerçekleştirilen düşük sıcaklıkta hidrotermal karbonizasyon işlemi, yüksek sıcaklıkta hidrotermal karbonizasyon işlemine kıyasla kademeli bir kimyasal dönüşüm sunar (Maria-Magdalena Titirici). Hidrotermal karbonizasyon, daha yüksek bir kalorifik değer elde etmek amacıyla karbon içeriğini yükseltmek için bir yakıtın birleştirilmiş dehidrasyonu ve dekarboksilasyonu olarak tanımlanabilir. Birkaç saat boyunca doymuş basınç altında su ile süspansiyon halinde biyokütleyle yükseltilmiş sıcaklıklar (200–240°C) uygulanarak gerçekleştirilir. Bu dönüştürme işlemi ile iyi tanımlanmış özelliklere sahip, kullanımı kolay, linyit benzeri, yüksek nem içeriğinde bile, biyokütle kalıntılarından elde edilebilir. Böylelikle enerjik amaçlar için daha geniş bir biyokütle uygulamasına katkıda bulunabilir. Hidrotermal karbonizasyon yaklaşık bir yüzyıldır bilinmesine rağmen, mevcut biyokütle dönüşüm araştırmalarında çok az ilgi görmüştür (Cui X., Antonietti M., Yu ve S.H. 2006). Ayrıca HTK prosesinin reaksiyon ortamı olarak su, toksik solventlere ihtiyaç duyulması, başlangıç malzemesinin



maliyeti, toksik solventlere ihtiyaç duyulması gibi avantajları vardır ve proses, düşük işletme maliyetleri nedeniyle ucuz ve değiştirilebilirdir (B. Hu, Wu, S. Yu, M. K. Wang L. A.M. Titirici).

Biyokütleyi dönüştürmek için termokimyasal yöntemler dört farklı çeşitte kullanılır. Bunlar piroliz, gazlaştırma, yanma ve sıvılaştırma. Hepsi farklı reaktörler kullanıyor ve farklı çalışma koşulları altında çalışıyor. Sonuç olarak farklı özelliklere sahip ürünler ortaya çıkar. Son dönemde hidrotermal yöntemler ortaya çıktı. Hidrotermal dönüşüm kritik üstü koşullar ve kritik olmayan koşullar altında veya ılık koşullar altında meydana gelebilir (Schiffer H. W. 2008). HTK yönteminin avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz; HTK prosesinde kullanılan enerji miktarı ve çalışma koşulları çok daha hafiftir. Biyokütle yenilenebilir ve sürdürülebilir bir karbon kaynağı olarak kullanılmaktadır. Sentez sulu fazda gerçekleştirilir ve toksik solventlere ihtiyaç duyulmaz. Bu tek adımlı bir süreçtir. Kurulum için çok az malzeme kullanıldığı ve işletme maliyetleri düşük olduğundan ekonomik açıdan verimli bir yöntemdir. Sentezlenen ürünler uygulamaya bağlı olarak istenildiği gibi işlevsizleştirilebilir veya diğer malzemelerle birlikte kullanılabilir. Ortaya çıkan karbon malzemeleri için başka bir saflaştırmaya gerek yoktur. Bu tırmanış için uygun bir yöntemdir. Bu, büyük ölçekli sentezi mümkün kılar. Diğer proseslerde ihtiyaç duyulan ilave soğutma sistemlerine ihtiyaç duyulmaz. Pirinç kabuğu yakıldıktan sonra kalan kül, sıcaklığa, maruz kalma süresine vb. bağlıdır. Yanma şartlarına bağlı olarak amorf veya kristal yapıya sahiptir ve çok büyük miktarda silika içerir. Bu çalışmada adsorban olarak pirinç kabuğu hidrokarbonu kullanılmış ve sıcaklık, karıştırıcı hızı vb. adsorpsiyon çalışması parametreler dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir.



## **2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI**

### **2.1. Hidrotermal Karbonizasyon (HTK)**

HTK, karbon bakımından zengin bir katı fraksiyon (hidrokömür) elde etmek için sulu ortamda substratların reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır. Hidrokarbonlar, düşük dereceli fosil kömürler ile birlikte yakılarak kullanılabilir, bu da enerji üretimi için biyokütleden faydalanmanın çok etkili ve ekonomik bir yol olabilir (Libra ve diğerleri, 2011).

1910'lu yıllarda hidrotermal karbonizasyon işlemiyle ilgili çalışmalara başlanmıştır. Bergius ve meslektaşları selülozun hidrotermal olarak karbon benzeri yapılarla dönüşümü üzerine araştırmalarını yayınlamışlardır (Bergius ve diğ. 1913). Berl ve Schmidt, çeşitli biyokütlelerin 150 °C ila 350 °C arasındaki sıcaklıklarda hidrotermal karbonizasyonunu kullanmıştır (Berl ve diğ. 1932). Sonrasında Schuhmacher ve meslektaşları pH'ın hidrotermal kömürleşme süreci üzerindeki etkisini araştırmışlar ve C/H/O bileşimindeki değişikliklerden farklı bozunma mekanizmaları bulmuşlardır (Hu ve diğ. 2008). Hidrotermal karbonizasyon işlemi temel olarak biyokütlenin kapalı bir kap içerisinde belirli bir basınç ve sıcaklıkta üretilmesi işlemidir ve bu yöntem biyokütle dönüşüm yöntemlerinden biridir. Farklı reaksiyon mekanizmaları ve deney koşulları dikkate alındığında iki farklı hidrotermal karbonizasyon prosesi bulunmaktadır. 300-800 °C gibi yüksek sıcaklık ve basınçta ikinci olarak ise 300 °C'nin altındaki sıcaklıklarda meydana gelen hidrotermal karbonizasyondur. Nanoyapılı karbon malzemeler yüksek sıcaklıktaki işlemlerle elde edilirken, nanoyapılı karbon ürünleri ve karbon benzeri ürünler düşük sıcaklıklarda hidrotermal karbonizasyonla elde edilebilir. HTK sürecinde basınç kap içerisinde oluşmaktadır (Aydıncak 2012).

#### **2.1.1. HTK' da kullanılan biyokütle**

Doğa, karbonhidratlar, nükleotidler ve proteinler de dahil olmak üzere çok çeşitli hammaddelerin yapısal ve fonksiyonel materyalleri şekillendirmek için çok sayıda fırsat sunmaktadır. Bu bakımdan Koopman ve ark. endüstriyel açıdan biyokütleden

yeni başlangıç materyallerinin geliştirilmesinin önemini vurgulamıştır. Biyokütle, Dünyadaki en bol yenilenebilir kaynaktır. Karasal biyokütle büyümesinin yaklaşık tahmini 118 milyar ton / yıl olup, kurutulmaktadır. Tarımsal çevrimlerde yaklaşık 14 milyar ton biyokütle / yıl üretilmekte ve bunun yaklaşık 12 milyar ton / yılı atık olarak atılmaktadır. (Schiffer, H. W., 2008)

HTK' de en çok kullanılan girdi yukarıda da özellikleri anlatılan yenilenebilir enerji kaynağı da olan biyokütledir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının dünya genelinde enerji amaçlı kullanılmayan kırsal alanların değerlendirilmesine önemli katkı sağladığı bilinmektedir (Scheer 2004). Biyokütle, güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürerek depolayan bitkiler tarafından üretilen, biyolojik selüloz, bitki ve hayvan atığı gibi inorganik olmayan madde kaynağı olarak tanımlanabilir. Biyokütlelerin fazlaca olması, kolay yetiştirilebilmesi, çevre korunmasına katkı sağlaması ve hatta atıkların çöpe atılması nedeniyle çok önemli bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Biyokütle, örneğin orman atıklarını, mera atıklarını, kâğıt atıklarını, kendi kendini yenileyen bitkileri, yenilenebilir bitkilerin kullanımından arta kalan ürünleri (saman, ağaç kabuğu vb.), hayvan atıklarını (gübre vb.), algleri, arıtma çamuru ve endüstriyel atıklar. Bir atık Biyokütle dönüşüm yöntemleri; Bunlar üç ana gruba ayrılabilir: fiziksel, biyolojik ve kimyasal değişiklikler (Parikka 2004). Son yıllarda hidrotermal yöntemler ortaya çıkmıştır. Hidrotermal dönüşüm süperkritik koşullar altında, kritik altı koşullar altında veya ılıman koşullar altında meydana gelebilir (Schiffer, H. W. 2008).

HTK yöntemi uygulanırken farklı biyokütleler kullanılmıştır. Bunlar prina (zeytin posası), organik atık, katı atık, arıtma çamuru, tarımsal atıklar (mısır püskülleri) örnek olarak verilebilir. Bu kullanılan biyokütleler ile ilgili yapılan çalışmaların araştırmalara aşağıda değinilmiştir.

Türkiye aynı zamanda dünyanın en büyük fındık ve zeytin üreticisi konumundadır. Fındık ve zeytinin işlenmesi sırasında atık olarak büyük miktarda fındık kabuğu ve pres artıkları ortaya çıkar. Türkiye'de bu tür atıklar genellikle doğrudan yakılarak enerji elde etmek amacıyla kullanılmakta ancak bu yöntem oldukça verimsiz ve elde edilen kalorifik değer oldukça düşüktür (B. Hu ve ark.).milyar ton biyokütle / yıl üretilmekte ve bunun yaklaşık 12 milyar ton / yılı atık olarak atılmaktadır. (Schiffer, H. W., 2008)

HTK' de en çok kullanılan girdi yukarıda da özellikleri anlatılan yenilenebilir enerji kaynağı da olan biyokütledir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının dünya genelinde enerji amaçlı kullanılmayan kırsal alanların değerlendirilmesine önemli katkı sağladığı bilinmektedir (Scheer 2004). Biyokütle, güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürerek depolayan yeşil bitkiler tarafından üretilen, biyolojik selüloz ve her türlü yeşil bitki ve hayvan atığı gibi organik madde kaynağı olarak tanımlanabilir. Biyokütle, bol olması, her yerde yetiştirilebilmesi, çevrenin korunmasına katkı sağlaması ve hatta atıkların çöpe atılması nedeniyle çok önemli bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Biyokütle, örneğin orman atıklarını, mera atıklarını, kâğıt atıklarını, kendi kendini yenileyen bitkileri, yenilenebilir bitkilerin kullanımından arta kalan ürünleri (saman, ağaç kabuğu vb.), hayvan atıklarını (gübre, hayvansal yağlar), algleri, kanalizasyon atıkları ve endüstriyel atıklar. Bir atık Biyokütle dönüşüm yöntemleri; Bunlar üç ana gruba ayrılabilir: fiziksel, biyolojik ve kimyasal değişiklikler (Parikka 2004). Biyokütleyi dönüştürmek için dört ana termokimyasal yöntem kullanılır. Bunlar yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve pirolizi içerir. Hepsi için farklı reaktörler kullanılmakta ve farklı çalışma koşulları altında çalışmaktadır. Sonuç olarak farklı özelliklere sahip ürünler ortaya çıkmaktadır (Bridgwater 1991). Son yıllarda hidrotermal yöntemler ortaya çıkmıştır. Hidrotermal dönüşüm süperkritik koşullar altında, kritik altı koşullar altında veya ılıman koşullar altında meydana gelebilir (Schiffer, H. W. 2008).

HTK yöntemi uygulanırken farklı biyokütleler kullanılmıştır. Bunlar prina (zeytin posası), organik atık, katı atık, arıtma çamuru, tarımsal atıklar (mısır püskülleri) örnek olarak verilebilir. Bu kullanılan biyokütleler ile ilgili yapılan çalışmaların araştırmalara aşağıda değinilmiştir.

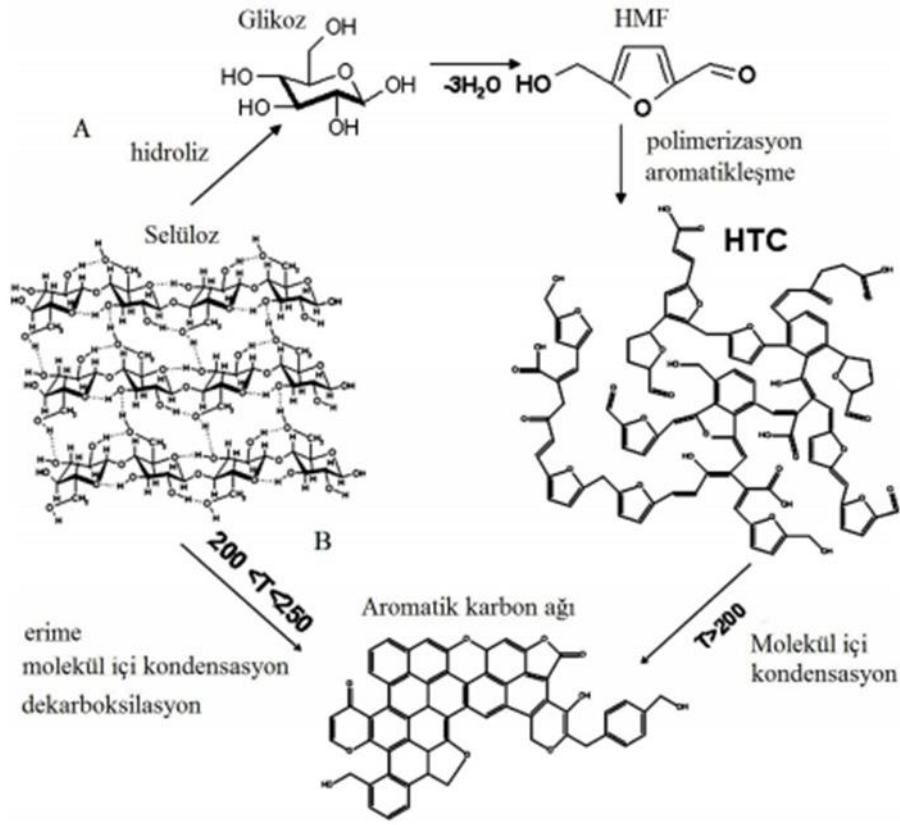
Türkiye aynı zamanda dünyanın en büyük fındık ve zeytin üreticisi konumundadır. Fındık ve zeytinin işlenmesi sırasında atık olarak büyük miktarda fındık kabuğu ve pres artıkları ortaya çıkar. Türkiye'de bu tür atıklar genellikle doğrudan yakılarak enerji elde etmek amacıyla kullanılmakta ancak bu yöntem oldukça verimsiz ve elde edilen kalorifik değer oldukça düşüktür (B. Hu ve ark.).



Şekil 2.1. HTK Biyokütlesi

### 2.1.2. Lignoselülozik biyokütle yapısı

Katı atık olarak çevreye salınan çeşitli tarımsal yan ürünler ve bitkisel atıklar da biyokütle kaynağı olarak kullanılabilir. Bu tür madde genel özellikleri ve kimyasal yapısı bakımından ahşaba benzemektedir. Odun ve odun biyokütlesi çok karmaşık bir polimer yapıya sahiptir. Bir bitki hücresi dıştan içe pektin, selüloz, lignin-hemiselüloz ve çözünür sitoplazmik maddelerden oluşmaktadır. Hücre içi bileşenler esas olarak şekerler, nişasta, proteinler, pektin ve lipitlerdir. Lignoselülozik malzemeler önemli bir hammadde kaynağıdır çünkü bu bileşenler hidroliz ve ekstraksiyon yoluyla ayrılabilir. Bitki hücre duvarlarında normalde bir arada bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenleri lignoselüloz olarak tanımlanabilir. Bu nedenle bol miktarda lignin, selüloz ve hemiselüloz molekülü içeren bitki yapılarına lignoselülozik maddeler de denir. Genel olarak bu yapıların %70-90'ı selüloz-hemiselüloz, geri kalanı ise ligninden oluşur. Daha önce de belirtildiği gibi lignoselülozik biyokütle, yeryüzünde en yaygın yenilenebilir enerji kaynağıdır. Lignin, polisakkaritlerden olan selüloz ve hemiselülozla karşılaştırıldığında üçlü çapraz bağlara ve hidrofobik bir yapıya sahiptir. Lignin ve hemiselüloz selülozdan çok daha kolay parçalanmaktadır (Pandey ve ark. 2011). Düşük sıcaklıkta şekerden elde edilen ürün polifuran yapısına sahiptir ancak aynı sıcaklıkta selülozdan elde edilen üründe bu yapıya rastlanmamıştır. Öte yandan, biyokütleden elde edilmiş lignoselülozik ürünler, işlemin başında gösterilen daha iyi bir aromatik bileşim sunar. Bu nedenle, hafif termal koşullar altında selülozun klasik pirolizde olduğu gibi bozunmaya uğradığına inanılmaktadır. 180-250 °C sıcaklık aralığında selüloz moleküller arası yoğunlaşma ve dekarboksilasyon yoluyla aromatik bir karbon ağına dönüşmektedir.

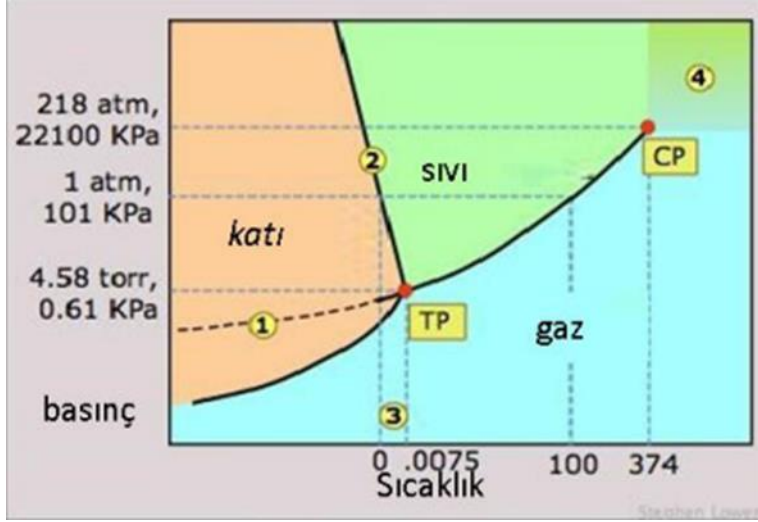


Şekil 2.2. Önerilen mekanizmanın şematik gösterimi (Falco ve ark. 2011)

### 2.1.3. Biyokütlenin hidrotermal yöntemle hidrokömüre dönüşümü

#### 2.1.3.1. Kritik altı ve kritik üstü suyun termofiziksel özellikleri

22100 kPa ve 374 °C suyun kritik noktasıdır. Kritik noktanın altındaki akışkana kritik altı, üstündeki akışkana ise süperkritik denir. Isının etkisi altında sudaki H bağları zayıflamaya başlar ve su, asidik hidronyum iyonlarına (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) ve bazik hidroksil iyonlarına (OH<sup>-</sup>) dönüşür. Kritik noktaya yakın yerlerde her malzemenin birçok hidrojen bağı yapısı çok farklı olabilir. Termal prosesler suyun yüksek sıcaklık ve basınçtaki özelliklerine bağlıdır. Şekil 2.3 suyun kısmi diyagramını göstermektedir.



**Şekil 2.3.** Su Faz Diyagramı

İlk satır soğutma suyunun buhar basıncını gösterir. Katı ve sıvı bölgeleri ayıran ikinci çizgi negatiftir. 3. bölgedeki suyun üçlü noktası (TP) donma noktasının yalnızca 0,0075°C üzerindedir. Ancak bu sıcaklık ve basınçta su üç fazda bulunur. Buhar ve sıvı fazlarının ayrılması, 374 °C'lik kritik nokta sıcaklığı (CP) ile belirlenir.

### 2.1.3.2. Hidrotermal sıvılaştırma

Hidrotermal dönüşüm 200-350 °C sıcaklıkta, bu sıcaklıkta ve buna karşılık gelen basınçlarda gerçekleşirse, biyo-yağı adı verilen çok viskoz bir yağ üretilir. Bu şekilde yapılan işleme hidrotermal karbonizasyonda sıvılaştırma işlemi adı verilmektedir (Kruse ve diğ. 2013).

### 2.1.3.3. Hidrotermal gazlaşma

Düşük ve yüksek su koşullarında biyokütlenin gazlı ürünlere dönüştürülmesine dayanan termal üretim yöntemleri. Çalışma sıcaklığı ürün kalitesi ve proses verimliliği açısından çok önemli bir parametredir. 374°C'nin altındaki sıcaklıklarda biyokütle hidrojenasyonu yavaştır ve ürün gazları üretmek için bir katalizör gerektirir. 374–500 °C sıcaklıktaki süperkritik su, organik biyokütle bileşenlerini çözer ve metal katalizörlerin varlığında gaz reaksiyonlarını destekler. Daha yüksek sıcaklıklarda (500-700°C), su, karbondioksitin saf hidrokarbonlara dönüştürülmesinde ve hidrojen gazının açığa çıkmasında katalizör olarak çok etkili hale gelir. (Onwudili ve diğ. 2009).



#### **2.1.3.4. Hidrotermal karbonlaştırma**

Hidrotermal karbonlaştırma, biyokütleyi kömüre benzer katı bir ürüne dönüştüren termokimyasal bir dönüşüm işlemidir. Hidrotermal karbonizasyon (HTK), ıslak biyokütleyi ve atık suyu dönüştürmek çevre dostu ve ucuz bir termokimyasal dönüşüm işlemidir. Fizibilitesini değerlendirmek ve olası ek uygulamaları bulmak için yeni araştırma projeleri devam etmektedir. (Bhaskar ve diğ. 2011). Bu, biyokütlenin kapalı bir reaktörde suya daldırılması ve otojen basınç altında geniş bir zaman ölçeğinde (birkaç dakikadan birkaç saate kadar) yüksek sıcaklıklara (180-280 0C) kadar ısıtılmasıyla elde edilmektedir.

#### **2.1.4. Hidrotermal karbonizasyon parametreleri**

Proses de HTK'yı etkileyen parametrelerin bilinmesi gereklidir. Bunlar; reaksiyon sıcaklığı, hammadde, reaksiyon süresi, katalizör, pH, katı yükü ve basınçtır. Her bir parametrenin etkileri aşağıda daha ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

##### **2.1.4.1. Sıcaklık**

Sıcaklığın temel rolü, biyokütle bağının parçalanması için parçalanma ısısı sunmaktır. Proseslerin verimlerindeki farklılıklar, biyokütleyi parçalamak için sıcaklığın yeterliliğini açıklar ve ölçer. Biyokütle dönüşümünün etkinliği sıcaklıktaki artışla artar. Bu, genellikle biyokütle bağlarını kırmak için sıcaklık tarafından verilen ilave enerji nedeniyle (Akhtar J, 2012) HTK işleminin ana ürünleri gaz, sıvı ve katı ürünlerdir. Genellikle, ılımlı sıcaklıklar yağ verimini arttırırken, daha yüksek sıcaklıklar gaz üretir ve kömür ürünleri baskın şekildedir.

##### **2.1.4.2. Ham madde**

Biyokütle türlerinin yapısı ve bileşimi birbirlerinden farklıdır. Biyokütlenin ana bileşenleri selüloz, hemiselülozlar ve lignindir. Her bileşen sıcaklık değişimleriyle birlikte farklı davranır. Genellikle, daha yüksek selüloz ve hemiselüloz içeriği yağ verimini arttırır. Bu sebeple, biyokütlerde lignin içeriği arttıkça, üretilen kömürün daha büyük olduğu da gözlenir. Bunun nedeni, ligninin karmaşık dallanmasından dolayı bozulmasının zor olması ve bu nedenle bir artık olarak kalmasıdır (Peterson AA. 2008) Hidrotermal koşullar altında, selüloz 200°C'nin üzerinde önemli bir şekilde hidrolize olur (Peterson AA. 2008), hemiselülozlar yaklaşık 180°C'de ve lignin yaklaşık 200°C'de bozulur (Funke A. 2010). Deneysel gözlem, daha yüksek lignin içeriğinin

biyo-yağın azalmasına ve biyokömürün üretiminin artmasına neden olduğunu kanıtlamıştır. Bu açıkça, daha yüksek lignin içeriğine sahip biyokütlenin bozunmasının daha fazla kömür ürettiğini göstermektedir (Gani ve ark. 2009).

#### **2.1.4.3. Reaksiyon süresi**

HTK, yavaş bir reaksiyon olarak tanınır. HTK için reaksiyon süresi birkaç dakika ila birkaç gün arasında değişir. Bununla birlikte reaksiyon süresi, yalnızca süreç üzerinde belirli bir etkisi olmayan belirli bir zaman aralığına kadar olan hidroliz reaksiyonlarını etkiler. Genellikle, daha yüksek reaksiyon sürelerinde daha fazla miktarda katı ürün elde edildiği gözlenir. Reaksiyon süresi, ürün kompozisyonunun yanı sıra genel biyokütle dönüşümünü de tanımlar. Süperkritik koşullar altında, hidroliz oranı ve biyokütle hızının bozulması nispeten hızlıdır (Sasaki M, Adschiri T, Arai K., 2003). Bu nedenle, biyokütlenin etkili bir şekilde ayrıştırılması için nispeten daha küçük bir süre gereklidir. Reaksiyon süresinin katı, sıvı veya gaz halindeki ürüne etkisini incelemek için çeşitli çalışmalar ve araştırmalar yapılmıştır. Boocock ve diğ. (Boocock D, Sherman K. Further, 1985) biyokütlenin suya oranı çok yüksek olanlar hariç, artan biyo-yağ üretimi için daha uzun reaksiyon sürelerinin gerekli olduğunu kanıtlayan bir çalışma yürütmüştür. Yan ve diğ. (Yan Y.-Ren Z.-Li T.-Xu J.1999) biyo-yağ üretiminde uzun çalışma süreleri ile hafif bir artış gözlemledi. Daha uzun reaksiyon süreleri, biyo-yağ verimini ve biyokütlenin daha düşük bir sıcaklıkta (150 ° C) ürünlere dönüşümünü desteklemektedir. Bununla birlikte, daha yüksek sıcaklıklarda (250-280°C), genel dönüşüm ve gaz halinde ürün oranı artmaktadır (Karagöz S. Ve ark. 2004). Dönüşümlerde çalışma zamanlarındaki değişimin etkisi zaman içindeki artışın dönüşümü arttırdığını göstermiştir Zhang ve diğ. (2009) daha uzun kalma süresinin sıvı ürün oluşumunun aksine gaz ve katı ürün oluşumunu desteklediğini gözlemlemiştir. Ayrıca, kalma süresi ürün bileşimini de etkilemektedir. Karagöz ve ark. (Karagöz S. Ve ark. 2004) ürünlerin yalnızca kısa ve uzun çalışma sürelerinde farklılık göstermediğini; bunların ayrıca daha düşük ve daha yüksek sıcaklıklarda da (180°C veya 250°C) farklılıklar gösterdiğini belirtmiştir.

#### **2.1.4.4. Basınç**

Basınç, bozunmayı önemli ölçüde etkileyen diğer bir faktördür. Biyokütle ayrışması ve hidroliz oranı, ortamın kritik basıncının üzerinde bir basınç tutularak kontrol edilebilir. Bu, biyokütlenin değerli ürünlere dönüştürülmesini termodinamik olarak

destekleyen tatmin edici reaksiyon yollarını önemli ölçüde artırabilir. Basınç, çözücü veya ortamın yoğunluğu üzerinde, yoğunlukları arttırdığı için pozitif bir etkiye sahiptir. Yüksek basınçlar yüksek sıcaklıklara neden olur; biyokütle bileşiminin parçalanması aceleci bir şekilde gerçekleşir ve yüksek kalitede hidrokömür ile elde edilen son ürün elde edilir (Akhtar J. ve diğ. 2011).

#### **2.1.4.5. Katalizörün etkisi**

Katalizör yanal olarak hidroliz seviyesini artırır. Katalizörler kullanılan hidroliz işlemine göre farklılık gösterir. Genel olarak, asit katalizörleri hidroliz için en etkilidir (Wang W-C. 2011), bazik katalizörler ise kömür oluşumunu engeller ve sıvı yağ oluşumunu destekler. Katalizör kullanımı ayrıca NOx'te azalmaya neden olur. Bunun nedeni, katalitik kimyasal reaksiyonların hızlı bir şekilde NOx'i azot ve suya dönüştürmesidir. Karagoz ve diğ. (2005) RbOH ve CsOH (bazik katalizörler) 'in çam ağacı üzerindeki etkisini incelemiş ve katı halde azaldıkça sıvı ürünün arttığını gözlemlemişlerdir. Talaşta K<sub>2</sub>C<sub>03</sub> (baz) kullanılarak da benzer bir etki gözlemlenmiştir (Karagoz ve diğ. 2006).

#### **2.1.4.6. pH**

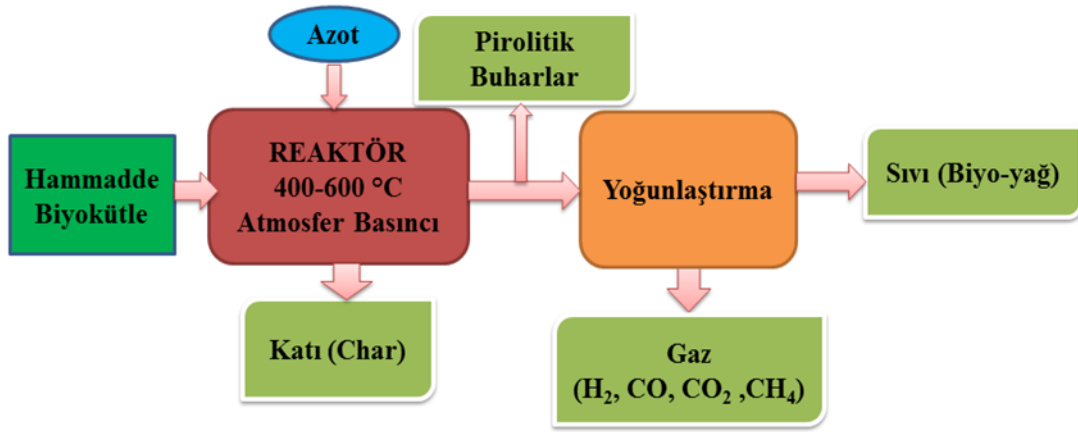
Asitlerin eklenmesi hem reaksiyon hızını hem de reaksiyon koşullarını etkiler. Zayıf asit koşulları HTK' nın genel oranını artırma eğilimindedir ve HTK kömürünün karbon verimini ve içeriğini yükseltir.

#### **2.1.4.7. Katı yükü**

Katı yükü biyokütlenin suya oranıdır. Yüksek bir katı yükü düşük bir total bekleme süresine neden olur. Reaktörde kömür üretimini maksimize etmek için katı yükün olabildiğince yüksek olması gerekir. Bu maksimizasyon biyokütlenin tamamen suyun içinde kalması ve karışımı pompalayan karıştırıcı kullanılırsa pompalamayı ve karıştırmayı engellemeyecek şekilde yapılması gerekir (Funke ve ark. 2009).

#### **2.1.5. Hidrotermal karbonizasyonun yan ürünleri**

HTK' ın ana ürünü, hidrokömür adlı katı üründür. Ek olarak hidrokömür ile birlikte sıvı yan ürün (proses suyu) ve gaz yan ürün elde edilmektedir. Bu ürünlerin dağılımı biyokütlenin türüne bağlıdır.



Şekil 2.4. HTK Yan Ürünleri

#### 2.1.5.1. Kati

HTK üzerinde yapılan hemen hemen tüm çalışmalar kati kütle verimi ve hidrokömürün karakterizasyonu hakkında bilgi vermektedir. Yakın ve nihai analiz, kütle ve enerji yoğunluğu, basınç dayanımı, dayanıklılık, hidrofobiklik ve su direnci, hidrojin karakterizasyon yöntemlerinden bazılarıdır (H.S. Kambo ve diğ. 2014).

Doğal kömüre benzer şekilde, farklı kimyasal maddelerin aglomerasyonunu temsil etmektedir. Hidrokömürün içindeki azot, kükürt ve oksijen elementel analizörler kullanılarak bulunabilir. Bu elementlerin konsantrasyonu, hidrojin kalorifik değeri ve hidrojin için empirik bir formül bulmak için kullanılabilir. Ayrıca, kalorifik değer genellikle; bomba kalorimetreleriyle küçük bir miktar numuneyi yakıp belirli bir su miktarındaki sıcaklık artışını ölçerek bulunur (R. Gamgoum ve diğ. 2016).

#### 2.1.5.2. Sıvı

Sıvı faz ürününü veya işlem suyunu karakterize etmek için, yüksek performanslı sıvı kromatografisi yöntemi ile kullanılır (R.E. Ardrey, 2003).

Küçük organik asitlerin analizi için, IC daha yaygındır. Çalışmanın amaçlarına bağlı olarak, bu yöntemler kullanılabilir. Örneğin, Hoekman ve diğ. (2013) laktik, asetik, formik, metan sülfonik gibi organik asitleri analiz etmek için IC kullanmışlardır. Ayrıca TOC analizi ve pH testinin tipik olarak PW'yi karakterize etmek için birincil ve en yaygın yöntemler olduğunu belirtmişlerdir. TOC analizi hızlı ve basit analitik yöntem olup, organik ve karbon içeren tüm türlerin tespitini tek bir toplam organik karbon değeri olarak rapor etmektedir.

Genel olarak, işlem suyunda çözülen organik bileşiklerin, esas olarak uçucu yağ asitlerini (VOC, formik asit ve asetik asit) içerdiği sonucuna varılabilmektedir. Ayrıca, fenoller, ve bunların türevleri daha düşük konsantrasyonlarda bulunabilmektedir (M.T. Reza ve diğ. 2014). Bu bileşiklerin mevcudiyeti, hammadde cinsi ve işlem koşulları ile güçlü bir şekilde ilişkilendirilebilir.

### **2.1.5.3. Gaz**

Proses sıcaklığının artırılması, daha fazla gaz ürünüyle sonuçlanmaktadır. Dekarboksilasyon, HTK işlemi sırasında gazın oluşumundan sorumlu ana reaksiyondur. Genellikle%70 ila 90 aralığında bir konsantrasyona sahip olan CO<sub>2</sub>'ye ek olarak, CH<sub>4</sub>, CO ve H<sub>2</sub> gibi diğer gazlar bulunabilir (H. Ramke ve diğ. 2009).

Biyokütlenin subkritik su içinde ilk hidrolizinden sonra, formik asit ve asetik asit gibi birçok ara ürün oluşmaktadır. Bu bileşikler daha sonra bir dekarboksilasyon işlemine tabi tutulur.

### **2.1.6. Hidrotermal karbonizasyonun avantajları**

HTK prosesinde kullanılan çalışma koşulları ve enerji miktarı hafiftir. Sentez sulu fazda gerçekleştirilir ve toksik solventlere ihtiyaç duyulmaz. Biyokütle yenilenebilir ve sürdürülebilir bir C kaynağı olarak kullanılmaktadır. Girdi olarak kullanılan malzemelerin pahalı olmaması ve işletme maliyetlerinin yüksek olmaması nedeniyle ekonomik açıdan avantajlıdır. Hidrotermal karbonizasyon tek adımlı bir süreçtir. Sentetik ürünler uygulamaya göre isteğe göre işlevselleştirilebilir veya başka malzemelerle birlikte kullanılabilir. Ortaya çıkan karbon malzemelerinin daha fazla saflaştırılmasına gerek yoktur. Tırmanış için uygun bir yöntemdir. Bu, büyük ölçekli sentezi mümkün kılar. Diğer proseslerde ilave soğutma sistemlerine gerek yoktur (B. Hu, ve diğ.).

## **2.2. Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon, sıvı-sıvı, gaz-katı, katı-sıvı veya gaz-sıvı gibi ikili fazların arayüzünde meydana gelen bir kütle transferi olgusudur. Adsorpsiyonda yüzeydeki maddeye "adsorplanmış", yüzeydeki maddeye ise "adsorbent" adı verilir. Adsorbanların ve adsorbanların özellikleri, içerdikleri bileşenlerin karakteristiğidir. Katı yüzey ile adsorbe eden moleküller arasındaki etkileşim fiziksel ise buna fiziksel adsorpsiyon

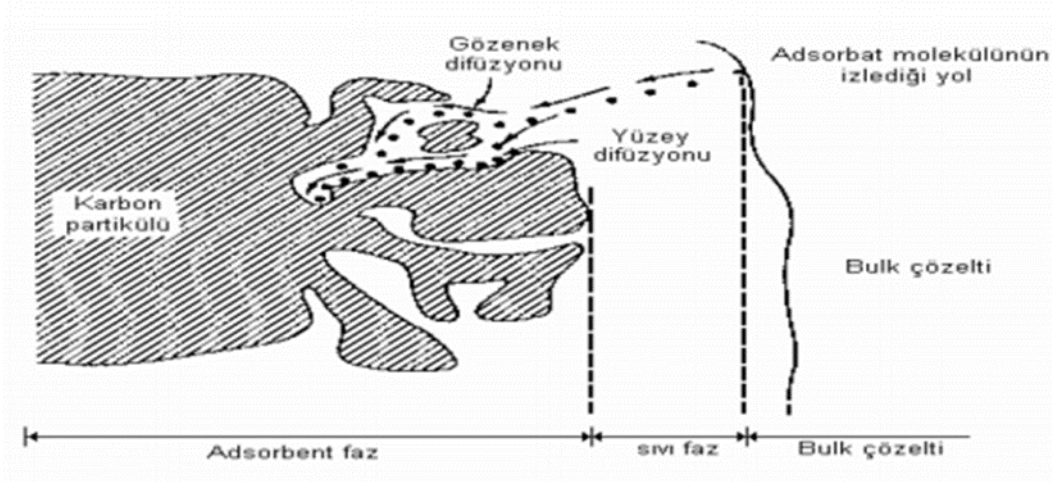
denir. Bu durumda Van der Waals etkileşimleri mevcuttur ve süreç tersine çevrilebilir. Öte yandan moleküller ile katı yüzey arasındaki çekim kuvvetleri kimyasal bağlarla birbirine bağlanır ve bu yapışma işlemine kemisorpsiyon adı verilir. (Gisi, S 2016) Adsorpsiyon yöntemi, uygulanması kolay, hızlı, ekonomik, gideriminde etkili olması ve zararlı yan ürünler üretmemesi nedeniyle atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında sıklıkla avantajlıdır. Ayrıca adsorpsiyonu diğer yöntemlere göre üstün kılan hem adsorban hem de kirletici türlerin adsorpsiyon sonrasında geri kazanılıp kullanılabilmesidir (Elmas, A 2014).

Adsorpsiyon, bir yüzey veya yüzey arayüzünde yabancı maddelerin birikmesi ve konsantrasyonunun artmasıdır. Su ve atık su arıtımında katı ve sıvı madde arasında adsorpsiyon meydana gelir. Yüzeydeki maddeye adsorban veya adsorban denir. Adsorpsiyonun temel mekanizması, çözünenin çözücüye terk edebilme yeteneğine ve katıya olan ilgisine bağlıdır. Bu sistemlerde her iki fonksiyonun birleşimi önemlidir. Çözünürlük dahil bu özellikleri etkileyen tüm faktörler adsorpsiyon için önemlidir. Sıvı-katı sisteminde, çözeltilinin katı fazın yüzeyine adsorpsiyonu sırasında katı-sıvı fazdaki maddelerin konsantrasyonları arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge, sıvı ve katı fazdaki madde konsantrasyonları arasındaki adsorpsiyon verimliliği açısından önemlidir (Akgün 1999). Fiziksel adsorpsiyon esas olarak çevre mühendisliği uygulamalarında kullanılır (Keskinler ve ark., 1994).

### **2.2.1. Adsorpsiyon teorisi**

Su ve atık su proseslerinde kullanılan adsorpsiyon türü, katı-sıvı adsorpsiyondur ve çözünen maddelerin su ara yüzeyinde birikmesi, adsorbat ile çözücü arasındaki bağli çekim kuvvetlerine bağlıdır. Suda çözülmüş polar olmayan moleküller adsorban ile sıvı arasındaki arayüzlere doğru hareket eder. Bunun sonucunda solventin yüzey gerilimi azalır ve adsorbanın yüzeyi ıslanır. (Clark ve Lykins, 1989). Kirletici adsorpsiyonunda dört ardışık adım önemlidir. İlk aşamada kirletici, çözeltiden adsorban parçacığı çevreleyen su katmanının sınırına doğru hareket eder; İkinci aşamada çözeltiden katı yüzeye (arayüz katmanına) taşınır. Bu olaya "zar difüzyonu" denir. Üçüncü aşamada, kirletici sınır tabakasına yayılır ve adsorpsiyon yüzeylerinin (yüzeyin gözeneklerindeki makro ve mikro gözenekler) bağlanma noktalarına bağlanır. Bu olaya "port difüzyonu" denir. Dördüncü aşamada, Şekil 2.5'te gösterildiği gibi gözenekli ve kılcal yüzeylerde bağlanma meydana gelir. Adsorpsiyon hızının

arttırılmasıyla kirleticiyi içeren çözelti uygun şekilde karıştırılır ve adsorban ile çözelti arasındaki sınır tabakasının kalınlığı en aza indirilir ve difüzyon yoluyla taşınma hızlandırılır. Ancak karıştırma adsorbanın gözeneklerdeki difüzyonunu hızlandırmaz. (Clark ve Lykins, 1989).



**Şekil 2.5.** Gözenek ve Kapiler Yüzeylerinde Bağlanma

Moleküllerin adsorpsiyonu aynı zamanda membran difüzyonu ile de yapılabilir. Su, adsorbanı çevreleyen katı suyun sınır tabakası boyunca taşındığında adsorban moleküler difüzyonla taşınır. Kirletici moleküllerin adsorbanın gözeneklerine girişi; Adsorban hidrodinamik sınır tabakasını geçtikten sonra adsorpsiyona uygun gözeneklere doğru hareket eder. Parçacıklar arasındaki geçiş, çözelti boyunca moleküler difüzyonla (gözenek difüzyonu) meydana gelir veya yüzey difüzyonu, adsorpsiyon yüzeyinden adsorpsiyondan sonra meydana gelir (Şencan, 2001; Kobya, 2004). Adsorpsiyonda geçiş mekanizması tamamlandıktan sonra adsorban ile adsorbat arasında bir adsorpsiyon bağı oluşur. Bu adım fiziksel adsorpsiyonda çok hızlıdır. Adsorpsiyon bir molekülün yapısını değiştiren bir kimyasal reaksiyon içeriyorsa, kimyasal reaksiyon hızı difüzyon hızından daha az olduğundan kimyasal reaksiyon giderim hızını kontrol eder (Kobya, 2004). Adsorpsiyon kinetiğinde, taşıma ve dolayısıyla uzaklaştırma hızını kontrol eden birinci basamak en yavaş adımdır (Kobya, 2004). Girdap akımında, uzaklaştırma hızı genellikle membran difüzyonu ve gözenek difüzyonu ile kontrol edilir. İlk adımda membran difüzyonu hız sınırlayıcıdır ve adsorbanın gözeneklerinde birikir. Son olarak kapı difüzyonu hakimdir (Kobya, 2004, Şencan, 2001).

## **2.2.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler**

### **2.2.2.1. Adsorbentin yüzey alanı**

Adsorpsiyon sürecinde adsorbanın yüzey alanı adsorpsiyon yüzdesini etkiler. Adsorbanın toplam alanının adsorpsiyon için kullanılacak kısmına "spesifik yüzey alanı" denir (Koçer 2013). Adsorpsiyon bir yüzey işlemidir, spesifik yüzey alanıyla orantılıdır (Serin 2010). Adsorban maddenin yüzey alanı fazlaştıkça adsorbe edilen maddenin miktarı da artar (Koçer 2013).

### **2.2.2.2. Adsorbentin gözenek büyüklüğü**

Adsorbanın gözenekli yapısı mikro, mezo veya makro olabilir. Mikro gözeneklerin adsorban içerisinde çok fazla yer kaplaması geniş bir yüzey alanı sağlar. Böylece küçük moleküller kolayca adsorbe edilir. Adsorbanın çok sayıda makro gözenekleri büyük moleküllerin depolanması için uygundur (Koçer 2013).

### **2.2.2.3. Adsorbentin tanecik boyutu**

Adsorban parçacıklarının boyutu adsorpsiyon hızını etkiler. Parçacık boyutu küçüldükçe adsorbanın adsorpsiyon hızı artar. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbentin boyutu küçüldükçe yüzey alanı artar ve dolayısıyla adsorplanmış miktar da artar. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan tozun adsorpsiyon hızı, büyük cisimlerdeki adsorbanın adsorpsiyon oranından daha yüksektir. (Kule 2014).

### **2.2.2.4. Adsorbatın çözünürlüğü**

Emilimi etkileyen en önemli faktörlerden biri adsorbatın çözünürlüğüdür. Bir çözünenin adsorpsiyon hızı ile sulu fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Buna Ludelius yasası denir. Çözünen maddenin çözünürlüğü arttıkça, çözücü ile çözünen arasındaki bağ güçlenir ve emilim derecesi azalır. (Gündüzoğlu 2008). Organik bileşiklerde zincir uzunluğu arttıkça bileşikteki karbon atomu sayısı artar. Karbon sayısının artması organik bileşiklerin çözünürlüğünü azaltacak ve emilimi olumlu yönde etkileyecektir. Bu yasa Traube yasası olarak bilinir (Kule 2014).

### **2.2.2.5. Adsorbatın iyon yükü**

Adsorpsiyon azalması iyonlaşmanın artmasını göstermektedir. Adsorpsiyonda yüklü moleküller, nötr moleküllerin adsorpsiyonundan daha düşüktür (Kıvanç 2011).



#### **2.2.2.6. Polarite etkisi**

Polaritenin adsorpsiyon üzerindeki etkisi benzer maddelerin itilmesi prensibine dayanmaktadır. Örneğin, polar çözücüler, polar çözünenleri, polar olmayan çözünenlere göre daha kolay emer (Arslanoğlu Işık 2012).

#### **2.2.2.7. Adsorpsiyon çözeltisinin pH'ı**

Adsorpsiyonun gerçekleştiği çözeltinin pH'ı adsorpsiyonu etkiler. Hidronyum ve hidroksil iyonları güçlü bir şekilde adsorbe edildiğinden, çözeltinin pH'ı diğer iyonların adsorpsiyonunu etkiler (Serin 2010). Yüksek pH'lı ortamda adsorpsiyon yüzeyi daha negatif hale gelir ve yüzeyde pozitif yüklü adsorpsiyon meydana gelir. Düşük pH'lı ortamlarda emilim yüzeyi daha uygun hale gelir ve zararlı bileşiklerin emilimi artar. Ayrıca ortamın pH'ı pozitif ve negatif moleküllerin iyonizasyonunu ve nötralizasyonunu etkiler. Bazı maddeler düşük pH'ta daha iyonik hale gelirken bazıları daha yüksek pH'ta daha çözünür hale gelir (Koçer 2013). Bu nedenle maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH değerinin belirlenmesi gerekir.

#### **2.2.2.8. Ortam sıcaklığı**

Sıcaklığın etkisi adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon ekzotermik ise, sıcaklığın artırılması adsorbe edilen malzeme miktarını azaltır. Reaksiyon endotermik ise, reaktanların miktarı artan sıcaklıkla artar (Gündüzoğlu 2008).

#### **2.2.2.9. Karıştırma hızı**

Adsorpsiyon hızı, sistemin çalkalama hızına bağlı olarak membran difüzyonu veya gözenek difüzyonu ile kontrol edilir. Düşük göç hızlarında, parçacığın çevreleyen sıvı film kalındır ve filmin hızlı difüzyonu sürüklenmeyi sınırlayıcı bir faktör haline gelir. Sistemde yeterli karışım varsa membran difüzyon hızı, hız sınırlayıcı faktör olan difüzyon gözeneği noktasına kadar artar. Genel olarak gözeneklilik, yüksek hızlı sistemlerde kurulum için sınırlayıcı bir faktör olabilir (Kıvanç 2011).

#### **2.2.2.10. Temas süresi**

Adsorpsiyon ve süre arasındaki ilişkiye dayanarak başlangıçta geniş yüzey alanına bağlı olarak adsorbe edilen miktarın artması beklenir. Zaman ilerledikçe yüzey alanının azalmasına bağlı olarak adsorpsiyon hızı düşmeye başlamalıdır. adsorbat

miktarı. Doygunluk değerine ulaşıldığında adsorbanın dış yüzeyi yerine gözeneklerinde adsorpsiyon meydana gelir ve iç yüzeyin daha küçük olması nedeniyle temas süresinin artması adsorpsiyonun azalmasına neden olmaktadır (Kule 2014).

### **2.2.3. Adsorpsiyon izotermi**

Denge reaksiyonlarından biri adsorpsiyondur. Bir çözelti belirli miktarda adsorbanla etkileşime girdiğinde, adsorplanan maddenin çözeltideki konsantrasyonu, adsorbanın yüzeyindeki konsantrasyonla dengeye gelinceye kadar azalır. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığında, adsorbe edilen maddenin konsantrasyonu çözelti fazında sabit kalır. Adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak belirlenir. Adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuçtaki fonksiyon, sabit bir sıcaklıkta dengede çözeltideki çözünen madde konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe edilen çözünen madde miktarının grafiğinin çizilmesiyle elde edilir. Adsorpsiyon izotermelerini formülize etmek için birçok model önerilmiştir (Şencan, 2001).

Çevre mühendisliği uygulamalarında adsorpsiyon izotermi, su ve atık sudaki kirleticilerin adsorpsiyon davranışını tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon izotermi, adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe edilen madde miktarı ile sabit sıcaklıkta su ve atık su içinde kalan madde miktarı ile olan ilişkiyi ortaya koyan bir eğridir. Adsorpsiyon izotermi; Su arıtımında adsorban kullanımının ekonomik olup olmadığını, adsorbanın ne kadar kirliliği adsorbe edebildiğini ve adsorbanın adsorban içerisindeki ömrünü değerlendirmek için kullanılır (Gül, 2001).

İzoterm, sabit hacimli su numunesi tarafından farklı konsantrasyonlarda farklı miktarlarda karbon veya atık suyun adsorpsiyonu üzerinde farklı fizikokimyasal parametrelerin etkisinin belirlenmesi işlemidir (Aksu ve Tezer, 2005).

Bir adsorbanın en önemli özelliklerinden biri biriken madde miktarıdır; adsorbe edilebilir miktar. Sabit bir sıcaklıkta,  $q_e$  (adsorpsiyon ünitesinde biriken madde miktarı) ile  $C_e$  (maddenin çözeltideki denge konsantrasyonu) arasındaki denge ilişkisine adsorpsiyon izotermi denir. Genel olarak birim kütle başına adsorbe edilen madde miktarı. Adsorpsiyon izotermilerinin deneysel sonuçları Sonuçları açıklamak için iki veya üç parametrelili modeller geliştirildi. En sık kullanılan modeller Langmuir, Freundlich ve Temkin'dir.

### 2.2.3.1. Adsorpsiyon yönteminde langmuir izotermi

Homojen yüzeylerde adsorpsiyon için kullanılır ve aşağıdaki varsayımlara dayanır. Adsorbanın aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölgesi vardır ve aktivasyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabaka halinde meydana gelir ve maksimum adsorpsiyon, adsorbanın yüzeyine bağlı moleküllerin hareket etmediği doymuş bir tabaka oluştuğunda adsorpsiyondur. Ek olarak adsorpsiyon hızı, adsorbe edilen maddenin konsantrasyonu ve adsorbanın açıkta kalan yüzeyi ile doğru orantılıdır ve adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşimin olmadığı varsayımına dayanmaktadır (Langmuir 1916; Koby 2004; Ho ve diğ. 2005; Allen ve diğ. 2004; Jumasih ve diğ. 2005).

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$q_e = \frac{X}{M} = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2.1)$$

$q_e$ : birim kütle başına adsorbanda tutulan madde miktarı (mg/g), X: adsorbe edilen maddenin kütlesi (mg/l),

M: adsorpsiyon kütlesi (g/l),

$C_e$ : çözünen maddenin denge konsantrasyonu (mg/l), b: test sabiti,

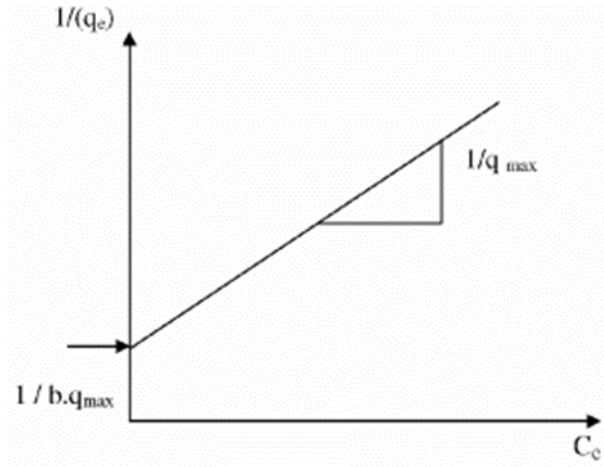
$q_{max}$ : Bu, adsorbanın bir birim geçişini (tek katmanda) tamamen doyurmaya yeterli adsorbe edilen madde miktarını (mg/g) ifade eder.

Aşağıdaki ifade izotermin doğrusallaştırılmış bir versiyonudur:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e \quad (2.2)$$

Şekil 2.6 bu ifadenin grafik versiyonunu göstermektedir.  $C_e/q_e$  değerleri  $C_e$ 'ye karşı çizilir ve grafik kullanılarak  $q_{max}$  ve b sabitleri bulunur.  $Q_{max}$  sabiti grafik

çizgisinin eğiminden hesaplanır ve b sabiti düz çizginin y kesim noktasından hesaplanır.



Şekil 2.6. Langmuir İzoterminin Doğrusallığı

Langmuir izotermlerinin temel özellikleri aynı zamanda varyasyon katsayısı (RL) ile de değerlendirilebilir.

$$R_L = 1 / (1 + b \cdot C_0) \quad (2.3)$$

Buna dayanarak;

$R_L > 1$  Uygulanamaz

$R_L = 1$  Doğrusal

$0 < R_L < 1$  mevcut

$R_L = 0$  Geri döndürülemez (Vadivelan ve diğ. 2005, Hameed ve diğ. 2008).

### 2.2.3.2. Freundlich izotermi

Bazı sistemler, yüzeylerin heterojen olması ve adsorbe edilen moleküllerin etkileşimi olması nedeniyle Langmuir izoterm denkleminde sapmaktadır. Freundlich izoterm denklemini, adsorbe edilen madde miktarı ile sınırlı bir konsantrasyon aralığında konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi ifade eder ve şu şekilde ifade edilebilir: (Moral, 2006).

$$q_e = K_f \cdot C_e^{(1/n)} \quad (2.4)$$

Burada;  $C_e$ : Adsorpsiyondan sonra çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/l)

qe: Adsorplanan birim başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Kf: sabit adsorpsiyon kapasitesi (deneysel olarak hesaplanmıştır) (l/g)

n: Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz) Freundlich izoterm denklemi, denklemin her iki tarafının logaritması alınarak doğrusallaştırılırsa:

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (2.5)$$

Logqe'deki değişimin logCe'nin bir fonksiyonu olarak grafiğinin çizilmesi Kf ve n sabitlerini verir. Grafikten elde edilen düz y ekseninin kesişimi logKf'yi ve 1/n'lik bir eğimi verir. 1/n heterojenlik faktörüdür ve değerleri 0-1 arasında değişmektedir. Yüzey ne kadar heterojen olursa 1/n değeri sıfıra o kadar yaklaşır. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemleri için Langmuir izoterminden daha iyidir (Aksu, 2001).

### 2.3. Literatüre Örnekleri

Literatürde bazı araştırmacılar tarımsal ürünlerin (atık) yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip aktif karbon üretimi için hammadde olarak kullanımını araştırmışlardır. Hurma ve zeytin çekirdekleri, çay yaprakları, hindistan cevizi ve badem kabukları, muz kabukları, portakal kabukları, fındık, pirinç kabukları ve şeker kamışı posası, AC uygulamalarında başarıyla kullanılmaktadır. Birçok araştırma, biyoatıktan AC elde edilmesi gibi birçok değerli ürünün hem çevreye hem de ekonomiye fayda sağladığını tahmin ediyor (Kalderis ve diğ. 2008; Naiya ve diğ. 2009; Foo ve Hameed 2009).

Pirinç kabuğu birçok çalışmada adsorban olarak kullanılan biyoatıklardan biridir. İyi ve ekonomik adsorpsiyon özelliklerine sahip olan pirinç kabuğu gibi tarımsal atıkların arıtılması ve bertarafı ciddi çevre sorunlarına neden olmaktadır (Kalderis ve diğ. 2008; Asadi ve diğ. 2008). 2008 yılından bu yana dünyada yılda 660 milyon ton, ülkemizde ise 700 bin ton pirinç üretilmektedir (Anonim 1). Tarım ürünleri arasında pirinç üretimi, ekim alanı bakımından buğday ve mısırdan sonra üçüncü, üretim açısından ise mısırdan sonra ikinci sırada yer almaktadır. TÜİK'e göre İrlanda'nın 2018/19 üretimi 940 bin tondur. Ülkemizde çeltik ekimi ve üretiminde Edine, Samsun, Balıkesir ve Çorum illeri ilk sıralarda yer almaktadır. Pirinç kepeği hayvan yemi ve gübre olarak kullanılsa da saflaştırılmış pirinç kepeği yağı ve yağı alınmış pirinç kepeği

üretilebilmektedir. Üretilen pirincin %20'si pirinç kabuğundan (kabuk) oluşmaktadır (El-Shafey, 2010; Zhang ve diğ. 2010). Edirne ilindeki bazı pirinç işleme tesislerinde yüksek sıcaklıklarda (700 o C) çalışan özel pirinç kabuğu yakma fırınları bulunmaktadır. Elde edilen pirinç kabuğu külü demir-çelik endüstrisinde kullanılabilir. Pirinç kabuğu suda çözünmeyen, silika-selüloz yapılı, odunsu, aşındırıcı dokulu ve %20 silisli bir malzemedir. Selüloz, hemiselüloz, lignin, hidratlı silika ve kül içeriğinde bulunan önemli maddelerdir. Pirinç kabuğunun kimyasal bileşenleri SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, CaO ve MgO'dur (Foo ve Hameed, 2009). Kimyasal bileşenlerdeki değişiklikler; çeltik çeşidine, çeltik yetiştirme yöntemine, sulanan alanların özelliklerine, coğrafi koşullara, kullanılan gübreye, iklim koşullarına, toprak kimyasına, ürünün üretim zamanına ve çeltik yetiştirme sürecinde kullanılan tarımsal uygulamalara bağlıdır (Foo ve Hameed, 2009; Zhang ve diğ. 2010). Pirinç kabuğunun yenilenebilir ve sürdürülebilir bir enerji kaynağı ve özellikle ideal bir adsorpsiyon sistemi olarak uygun olduğu çeşitli çalışmalarla desteklenmiştir (Foo ve Hameed, 2009; Zhang ve diğ. 2010).

Pirinç külü %80-95 oranında silikon dioksit (kristal formda) ve az miktarda metalik element içerir. Külün türü yanma tekniği, sıcaklık rejimi ve gazlaştırma yapısı ile ilişkilidir. 550-800 oC'de yanma sırasında kristal silikon dioksit oluşur. Havanın yanması beyaz pirinç kabuğu külünün oluşmasına neden olur. Yaklaşık %95 saf silika içerirler ve yüksek gözenekliliğe ve reaktiviteye sahiptirler. Nitrojen atmosferi altında kontrollü piroliz, siyah pirinç kabuğu külü üretir. Ayrıca değişen miktarlarda karbon ve silika içerirler (Foo ve Hameed, 2009).

Pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbon, ticari aktif karbon uygulamalarına iyi bir alternatif olabilir (Liou ve Wu, 2009). Pirinç kabuklarının ekonomik açıdan değerlendirilmesi konusunda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Kim ve arkadaşları (2008) yaptıkları çalışmada soya fasulyesinden serbest yağ asitlerinin adsorpsiyonu için pirinç kabuğu külü (RHA) ve pirinç kabuğu silikasının (RHS) mikroyapılarını araştırmışlardır. RHA, pirinç kabuklarının 300, 500, 700, 900 oC'de yakılmasıyla elde edildi. RHS500, amorf silikanın RHA500'den alkalın ekstraksiyonuyla elde edildi. Yanma sıcaklıkları RHA'ların gözenek gelişimini etkiler. Küçük bir yüzey alanına sahip olmalarına rağmen uçucu yağ asitlerinin giderilmesinde aynı etkiye sahip olduklarını bulmuşlardır. Lim ve diğerleri (2010) tarafından yapılan bir çalışmada, etilendiaminle modifiye edilmiş pirinç kabukları ve aktif karbon tarafından

desteklenen Sıralı Kesikli Reaktörün (SBR) ev işleriyle birlikte atık sudan COD ve nitrojenin uzaklaştırılması için performansı değerlendirilmiştir. Reaksiyon periyodunda farklı atık su karışım oranlarıyla numuneler alındı. Çalışma, hidrokömür pirinç kabuğu tarafından desteklenen SBR'nin iyi performansının, artan biyokütlenin varlığına atfedilebileceğini iddia ediyor. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre modifiye pirinç kabuğu, atık su arıtımında alternatif bir aktif karbon adsorbanıdır. Pirinç kabuğu adsorpsiyonu üzerine yapılan araştırmaların çoğu, ağır metallerin uzaklaştırılmasına odaklanmıştır. Renk giderimi için adsorpsiyon çalışmaları da pirinç kabuğu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ancak renk giderimi üzerine yapılan araştırmalar oldukça sınırlıdır. El-Halwany (2010) tarafından metilen mavisi adsorpsiyonunun değerlendirildiği bir çalışmada aktif karbon esas olarak pirinç kabuğundan elde edilmiştir. Sonuçlara göre metilen mavisinin giderimi 25 oC'de %99'u aşmıştır ve adsorpsiyon prosesi kuvvetli bir şekilde pH'a bağlıdır. Optimum pH aralığının 5 ile 9 arasında olması gerektiğini belirledi. Metilen mavisinin sulu çözeltilerden adsorpsiyon miktarı, başlangıçtaki metilen mavisi konsantrasyonunun ve sıcaklığın artmasıyla arttı. Metilen mavisi çıkarma verimliliğini artırmak için daha küçük adsorban parçacıkları eklendi. Ayrıca çalışma, metilen mavisinin pirinç kabuğu külü üzerindeki adsorpsiyonuna BET modelini uyguladı. Böylece, adsorplanan maddenin yüzeyinde ince bir adsorbe edilmiş boya tabakasından daha fazlasının bulunabileceği varsayımı doğrulanır. Kinetik modellerin karşılaştırılması pH, sıcaklık, adsorban parçacık boyutu, adsorban dozu ve adsorban konsantrasyonu gibi farklı koşullar altında gerçekleştirildi. Ong ve arkadaşları (2007), etilendiamin ile modifiye edilmiş pirinç kabuğunun yüzey alanını genişleterek Basic Blue 3 (BB3) ve Reactive Orange 16 (RO16) boyaalarının adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Emilimin pH ve konsantrasyona bağlı olduğunu buldular. BB3 ve RO16'nın uzaklaştırılmasının 4'ün üzerindeki pH'ta aynı olduğunu, ancak hareket hızının artırılmasının BB3 emilimi için etkisiz olduğunu, RO16 emilimini artırdığını buldular. Boyanın adsorpsiyon kinetiğinin belirgin bir ikinci sırayı takip ettiğini buldular. Denge verilerinin hem Langmuir hem de Freundlich izotermiyle tutarlı olduğu görüldü. Çalışmada pirinç kabuğunun tekstil atık suyundan boyaların emilmesinde etkili bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varmışlardır. Özdeş ve diğerleri (2009) yaptıkları çalışmada, endüstride yaygın olarak kullanılan katyonik bir boya olan Rhodamine 6G'nin su ve atık sudan adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında doğal pirinç kabuğunun adsorban olarak kullanılabilirliğini araştırmışlar ve adsorbanın aktivasyonsuz

olduğu sonucuna varmışlardır. İşlem boyanın uzaklaştırılmasında etkili olmuştur. Kalderis ve arkadaşları (2008) pirinç kabuklarını ve şeker kamışı atıklarını  $ZnCl_2$  ile kimyasal olarak işlemden geçirerek büyük bir döner fırında 700 oC'de karbonlaştırmışlardır. Pirinç kabuğu ve şeker kamışı atığı aktif karbonunun BET yüzey alanının sırasıyla 811 ve 864 m<sup>2</sup>/g olduğunu buldular ve bunun oldukça mikro gözenekli olduğunu düşündüler. Ortaya çıkan aktif karbon, arsenik, hümik asit, fenol ve sızıntı suyunu uzaklaştırmak için kullanıldı. Yapılan çalışmalarda en iyi adsorpsiyon davranışı, 4 saatlik temas süresi ve %80 giderim verimliliği ile fenol ile elde edilmiştir. Sonuç olarak pirinç kabuğu aktif karbon (30 g/L) ile sızıntı suyunda %60 renk ve %70 KOİ giderim verimi elde ettiler. Bu yöntemin arıtma öncesi veya sonrası olarak kullanılmasıyla kısıtlayıcı emisyon sınırlarına ulaşılabilir. Pirinç kabuğundan aktif karbon alınarak renk giderimi için adsorban olarak kullanılmasıyla pirinç kabuğu atığı kısmen azaltılmış ve ucuz bir adsorban geliştirilmiş olur. Bu sayede hem tarımsal atık hem de su kirliliği sorunlarının önüne geçilmektedir. (Foo ve Hameed, 2009).



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

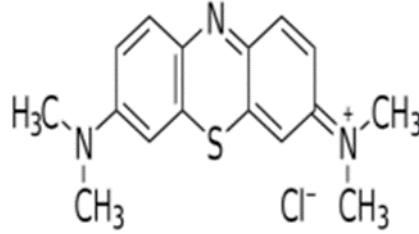
#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Çalışmada kullanılan boyar madde

Bu çalışmada; ana boya olarak metilen mavisi (MM) kullanılmıştır. MM'nin özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir. MM için net bir formül Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Renk çözeltilerinin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır. PH'ı ayarlamak için seyreltik bir hidroklorik asit ve sodyum hidroksit çözeltisi kullanılmıştır.

**Tablo 3.1.** Boyar Maddenin Özellikleri

Boyar Madde	Kapalı Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	CAS Numarası
Metilen Mavisi	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCl	319,85	61-73-4



**Şekil 3.1.** Metilen Mavisi Açık Formülü

##### 3.1.2. Adsorbent ve özellikleri

Bu çalışmada adsorban olarak hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle yakılan pirinç kabuğu kullanılmıştır. Pirinç kabuğu, pirincin büyümesi sırasında pirinç tanelerinden oluşan doğal kabuklardır. Pirincin işlenmesi sırasında ayrılan bu kabukların ticari bir değeri yoktur. Kabuğun esas olarak %70-75'i lignin, selüloz ve şeker gibi organik maddelerden oluşur, geri kalanı ise az miktarda alkali ve diğer iz elementlerle birlikte silikadır. . Kabuğun bileşimi C, H, O, N, Si, Fe, Al, Ca, Mg, Na, K, P, Cu, Mn, Zn elementlerini içerir.

## 3.2. Yöntem

### 3.3. Deneysel Çalışmalar

#### 3.3.1.1. Pirinç kabuğunun hidrotermal karbonizasyonu

Tavuk firmasından temin edilen pirinç kabuğunun (Şekil 3.2) hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle hidrokömür elde edilmesi için çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 3.2. Pirinç Kabuğu Ham Hali

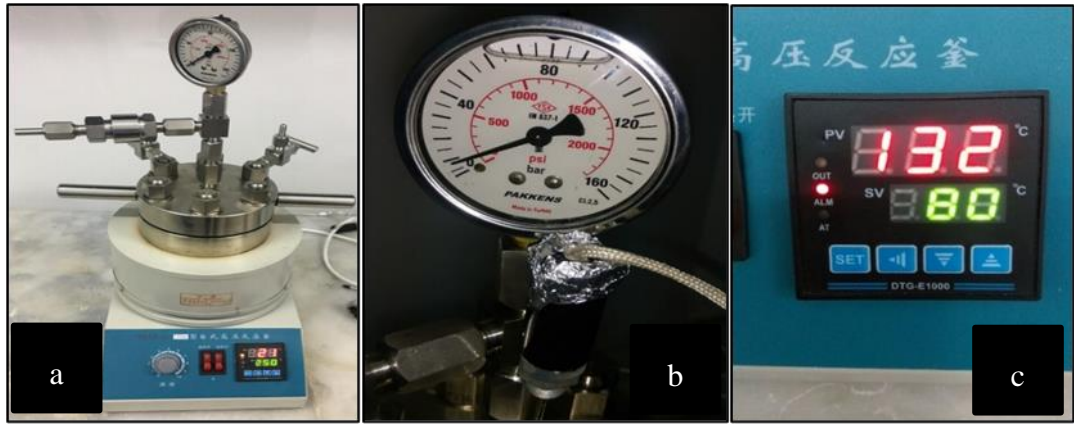
250 ml paslanmaz çelik otoklav reaktör içerisinde gerçekleşen reaksiyon dışarıdan basınç müdahalesi olmadan gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3).

**Tablo 3.2.** Ham pirinç kabuğu yaklaşık proximate analiz sonuçları ve enerji değerleri

<b>%100 HAM KATI</b>	<b>NEM (%)</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>O (%)</b>	<b>ENERJİ DEĞERİ (MJ/Kg)</b>
100 g	56,31	37,35	5,09	0,37	57,19	15,648

Pirinç kabukları 105 °C sıcaklıktaki fırında kütle değişene kadar kurutulduktan sonra toplam kütlenin nem içeriği %56,31 olarak elde edilmiştir. Sabit ağırlığa ulaşan pirinç kabuğunun kül fırınında 550°C'de 120 dakika yakılmasının ardından gerekli hesaplamalar yapılmış ve pirinç kabuğunun kül içeriği %19,60 olarak hesaplanmıştır. IKA C200 kalorimetre cihazı kullanılarak pirinç kabuğunun üst kalorifik değeri 15.648 MJ/kg olarak belirlendi. Element analiz değerleri Orta Doğu Teknoloji Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda LECO, CHNS-932 marka element analiz cihazı ile homojen ve az miktarda (~2 mg) numune kullanılarak ölçülmüştür (Tablo 3.3).

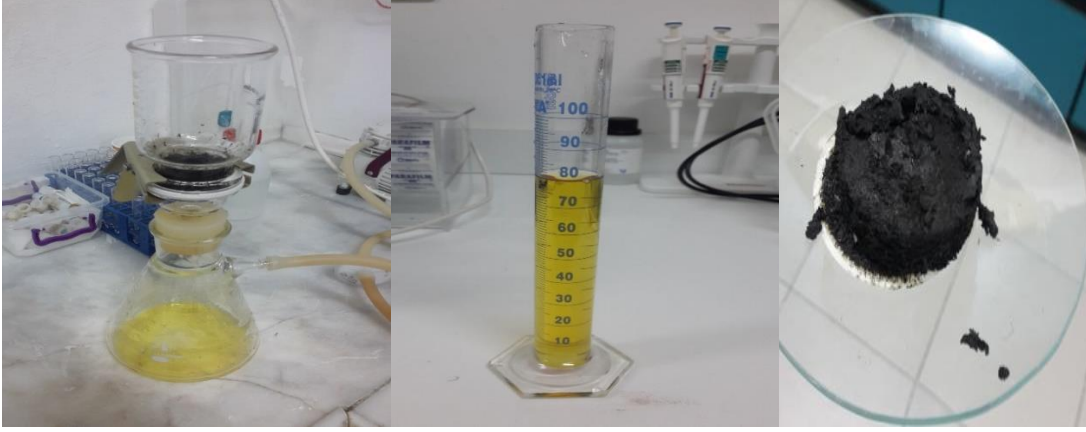
Çalışmalarda farklı sıcaklık ve bekleme sürelerinin enerji değerlerine etkisi incelenmiştir. 250 ml olarak alınan reaktör içindeki teflon kabın iç hacminin yaklaşık 150 ml olması nedeniyle çalışma hacmi 100 ml olarak seçilmiştir. Deneyle pirinç kabuğunun yoğunluğu düşük olması nedeniyle %7 ağırlık oranda hammadde oranıyla çalışılmıştır. Sıcaklık değerleri 200 °C, 220 °C, 240 °C, 260 °C ve bekleme süreleri 30 dk, 1, 2 ve 4 saat olarak seçilmiştir. Hazırlanan pirinç kabuğu ve saf su karışımı teflon kaba konulduktan sonra paslanmaz çelik reaktör içerisine yerleştirilmiştir. Reaktöre koymadan önce karışımın konulduğu teflon kap içerisine balık atılarak manyetik karıştırmaya hazır hale gelmesi sağlanmıştır. Gaz veya sıvı kaybı olmamasına dikkat edilerek reaktör üzerindeki cıvatalar homojen bir şekilde sıkılmıştır.



**Şekil 3.3.** (a) Hidrotermal Reaktörü, (b) Manometre, (c) PID kontrollü Reaktör Isıtıcı Dijital Gösterge

Reaksiyon sonrasında reaktörün sıcaklığı oda sıcaklığına düştüğünde gaz çıkışı açılarak oluşan gaz gaz torbasına aktarılmıştır (Şekil 3.7). Shimadzu GC-2014 (Şekil 3.7) TCD (ısı iletkenlik dedektörü) ile gaz analizi yapıldıktan sonra, Ritter marka gaz sayacı ile gaz hacmi ölçülmüştür (Şekil 3.7). Elde edilen katı-sıvı karışımını ayırmadan önce, HACH HQ40D (Şekil 3.5) dijital kanallı taşınabilir multimetre kullanılarak pH ve iletkenlik ölçümleri yapıldı. AKM kiti ile 0,47 µm (cam elyaf) cam filtre kağıdından süzülerek katı ve sıvı ürün ayrıldı (Şekil 3.4). HTK sonrasında hidrokarbonların, uçucu katıların ve külün nem içeriği analiz edilmiş ve enerji değerleri IKA Bomb kalorimetresi ile ölçülmüştür (Şekil 3.6). Nihai hidrokarbon, 105°C'de 24 saat kurutulmuş ve uçucu içeriğini azaltmak için bir kül fırınında 550°C'de yakılmıştır. Sabit ağırlığa ulaşmaya kadar desikatörde saklandıktan sonra enerji değeri IKA C200 bomba kalorimetresi ile ölçüldü. Sıvı ürün daha sonra analiz edilmek üzere

buzdolabında +4°C'de saklandı. Sıvı ürünün COD testleri Merck test kitleri kullanılarak yapıldı. Bu bir Merck spektrofotometresi kullanılarak okunmuştur (Şekil 3.8).



Şekil 3.4. AKM Düzeneği



Şekil 3.5. pH ve İletkenlik Ölçer



Şekil 3.6. Kalorimetri Sistemi



Şekil 3.7. GC-TCD Cihazı Ve Gaz Ölçer



**Şekil 3.8.** Spektrofotometre

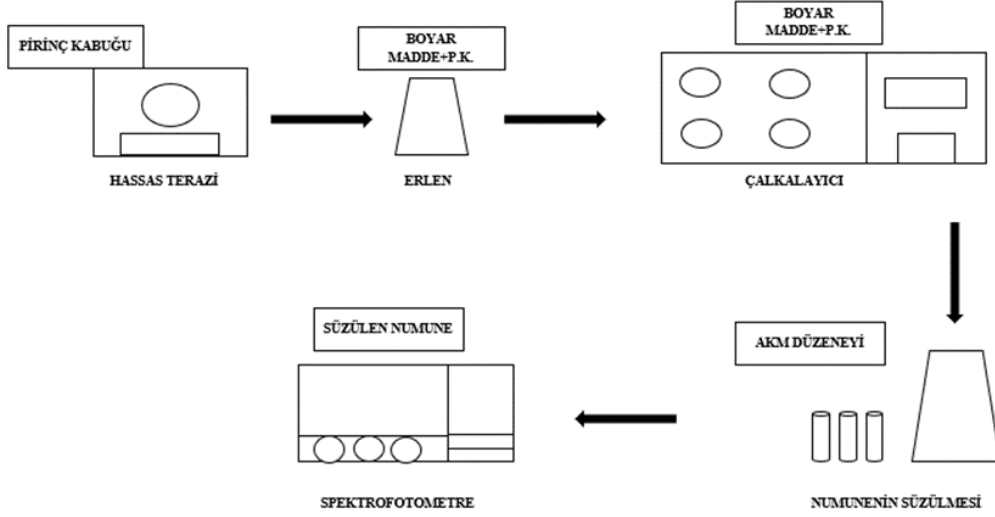
Pirinç kabukları hidrotermal karbonizasyon sonrasında adsorpsiyon çalışmaları için kilitli saklama poşetlerinde üzerine tarih ve numune adı verilerek saklanmıştır. Bu tedarikten, hassas ölçekte ölçümler yapılarak çalışmalar için gerekli adsorban kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak pirinç kabuğu hidrokömürüne ait yaklaşık proximate analiz sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

**Tablo 3.3.** Yaklaşık Proximate Analiz Sonuçları

SICAKLIK (°C)	SÜRE (saat)	%C	%H	%N	%O
200	0,5	34,95	4,54	0,29	60,22
200	1	37,49	4,77	0,3	57,44
200	2	37,86	4,69	0,3	57,15
200	4	40,31	4,72	0,37	54,6
220	0,5	37,92	4,56	0,29	57,23
220	1	39,97	4,63	0,38	55,02
220	2	38,85	4,26	0,32	56,57
220	4	40,35	4,28	0,42	54,95
240	0,5	38,74	4,23	0,39	56,64
240	1	41,73	4,18	0,49	53,6
240	2	43,05	3,83	0,47	52,65
240	4	45,47	3,93	0,52	50,08
260	0,5	46,88	3,96	0,51	48,65
260	1	44,68	3,84	0,49	50,99
260	2	42,84	3,64	0,48	53,04
260	4	45,65	3,79	0,5	50,06

### 3.3.1.2. Pirinç kabuğunun adsorpsiyonu

Hidrotermal karbonizasyonla pirinç kabuğundan elde edilen hidrokarbon adsorban olarak kullanıldı. Deneyler 250 ml'lik bir Erlenmeyer cam şişede gerçekleştirildi. Toplu adsorpsiyon deneyleri için sıcaklık kontrollü bir çalkalayıcı kullanıldı. Cihazda 14 adet erlenmeyer bulunmakta, karıştırma hızı, süre ve sıcaklık parametreleri dijital olarak ayarlanabilmektedir. Karıştırma sonrasında numuneyi adsorbandan ayırmak için 0,45 µm membran filtreler kullanıldı. Filtrelenen numunelerin absorbans değerlerini okumak için Merck model spektrofotometre kullanıldı. Tezde kullanılan malzeme ve ekipmanlardan oluşan test sistemi basitçe Şekil 3.9'te gösterilmiştir.



**Şekil 3.9.** Adsorpsiyon Deney Sistemi

Adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemde sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar aşağıdaki sırayla gerçekleştirilmiştir.

1) Öncelikle boyadan konsantrasyonu 500 mg/l olan stok solüsyon hazırlanmıştır. 2) Daha sonra adsorpsiyon prosesi için optimum reaksiyon süresini belirlemek amacıyla belirli konsantrasyonlarda ve belirli zaman aralıklarında numuneler alınmış ve verimleri ölçülmüştür. 3) Optimum süre belirlendikten sonra, bu süre boyunca sabit konsantrasyonda farklı adsorban dozları kullanılarak elde edilen verimlilik eğrisinden optimal doz belirlenmiştir. 4) Optimum doz ve optimal reaksiyon süresinden sonra farklı sıcaklıklarda çalışılarak optimum sıcaklık değeri belirlenmiştir. 5) Önceden belirlenen optimum şartlarda çalışan hız ve pH parametreleri dahilinde optimum koşullar belirlenmiştir. 6) Sonrasında değişik başlangıç konsantrasyonlarının verim üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

#### - Sucul Ortamdan Arıtılan Boyar Madde Miktarlarının Hesaplanması

Adsorpsiyon çalışmalarında uzaklaştırılan boya miktarını hesaplamak için aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

$$q_e = (C_0 - C_e)V/W \quad (3.6)$$

$q_e$  = adsorbanın birim kütlesi başına madde miktarı (mg/g)

$C_0$  = boyanın başlangıç konsantrasyonu (mg/l)

$C_e$  = adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/l)

$V$  = kullanılan çözelti miktarı (L)  $W$  = kullanılan adsorban miktarı (g) (Hameed et al. 2008).



#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

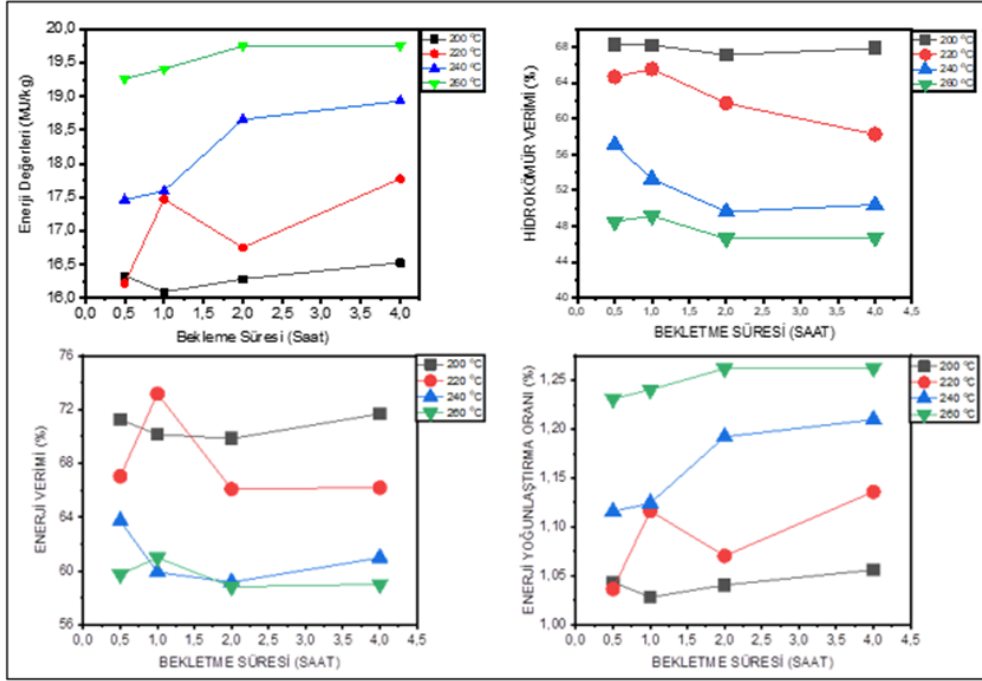
Bu çalışmada hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle adsorban olarak elde edilen pirinç kabuğu hidrokarbonu kullanılarak suda renk değiştiren boyaların giderimi ve adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi belirlendi. Adsorpsiyon deneylerinde boyaların sulu ortamdan uzaklaştırılmasının adsorpsiyon süresine, adsorpsiyon dozuna, sıcaklığa, karıştırma hızına ve başlangıç boya konsantrasyonuna bağımlılığı araştırıldı. Sonuçlar sonucunda Langmiur ve Frenlich izotermine yakınlığı hesaplanmıştır.

##### Optimizasyon Çalışması (Biyokütle/Su Oranı, Sıcaklık ve Bekletme Süresi)

250 ml olarak alınan reaktör içindeki çelik kabın iç hacminin yaklaşık 150 ml olması nedeniyle çalışma hacmi 100 ml olarak seçilmiştir. Deneyler pirinç kabuğunun yoğunluğunun düşük olması nedeniyle %7 ağırlık oranında hammaddeyle çalışılmıştır. Sıcaklık değerleri 200 °C, 220 °C, 240 °C, 260 °C ve bekletme süreleri 0.5, 1, 2 ve 4 saat olarak seçilmiştir.

Şekil 4.1, pirinç kabuğu atığı üzerine yapılan araştırma sonucunda katı içeriği %7 olan bir hidrokarbonun enerji değerinin sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi sıcaklıktaki artış ve alıkonma süresindeki artış hidrokarbonların enerji değerlerini olumlu yönde etkilemektedir. Farklı bekletme süreleri arttıkça enerji değerleri 260 °C sabit sıcaklık değerinde 19.263 MJ/kg'dan 19.755 MJ/kg'a çıkarken, karbon kömürünün enerji değerleri 200 °C'den 260 °C'ye çıkmaktadır. 4 saatlik sabit tutma süresi ile 16.526 MJ/kg'dan 19.755 MJ/kg'a çıkmıştır. Elde edilen hidrokarbonların maksimum enerji değeri 260°C'de 4 saatlik depolama sırasında 19.755 MJ/kg olmuştur. HTK sırasında hidrokarbon verimleri, biyokütle bileşeninin hidroliz ve oksijen tüketimi reaksiyonu yoluyla ayrışması nedeniyle reaksiyon sıcaklıkları arttıkça azalmıştır. Örneğin, 4 saatlik bekletme süresi boyunca reaksiyon sıcaklığının 200 °C'den 260 °C'ye arttırılması, pirinç kabuğu atıklarının hidrokarbon içeriğinde %67,88'den %46,74'e önemli bir düşüşle sonuçlanmıştır. Diğer bir sonuç ise aynı sıcaklık değerinde (200 °C) bekletme süresinin 0,5 saatten 4 saate çıkarılmasıyla hidrokarbon veriminde %68,29'dan %67,88'e düşüş gözlemlenmiştir. Benzer sonuçları literatürde Nakaso ve ark.'nın (2017) çalışmasında da görmek mümkündür. Proses

sıcaklığı 140°C'den 200°C'a yükseltildiğinde, hindistancevizi ve pirinç kabuğu hidrokarbonlarının verimi sırasıyla %77,1'den %67'ye ve %86,7'den %69,0'a düşmüştür. Hidrokömür verimleri 1 ila 4 saatlik bekleme süresinde sırasıyla %70,9'dan %67,8'e, %70,1'den %69,0'a hafif bir düşüşle sonuçlanmıştır. Mısır silajı ile yapılan başka bir çalışmada ise 190 °C'de %71, 250 °C'de ise %35 verim elde edilmiştir. (Mumme vd, 2011).



**Şekil 4.1.** Pirinç Kabuğu Atığı Hidrokömür Yakıt Karakteristiği

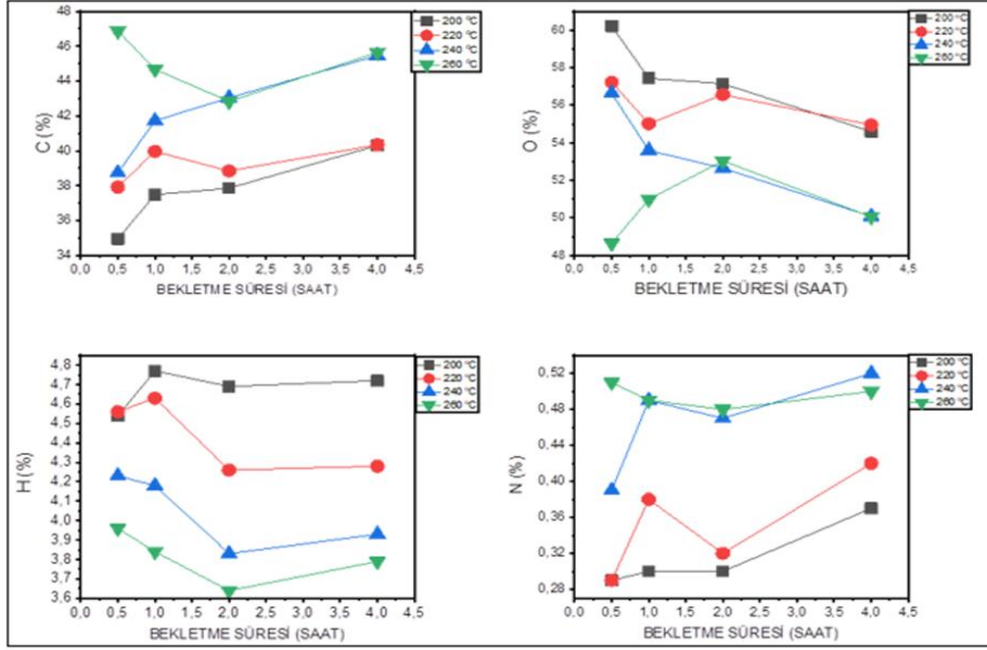
Tüm reaksiyon sürelerinde en yüksek hidrokarbon veriminin 200 °C'de elde edildiği görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda hidrokarbon verimi azaldığı için enerji verimliliği de azalır. Hidrokarbonlardan elde edilen enerjiyi en üst düzeye çıkarmak için hidrokarbon verimine de dikkat edilmesi gerektiği görülmektedir. Pirinç kabuğu kömürünün enerji verimliliği değeri genellikle artan sıcaklıkla birlikte azalmıştır (Şekil 4.1). 1 saatlik sürekli beklemeye bakıldığında sıcaklık 200 °C'den 260 °C'ye çıktıkça %70,15'ten %60,96'ya düşüş görülmektedir. Kömürün enerji içeriği, dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarının (yüksek karbon içeriği ve azalan oksijen içeriği nedeniyle) neden olduğu katı kütlenin azalmasından gelir. Sıcaklık farklı bekleme sürelerinde 200 °C'den 260 °C'ye çıktığında kömürün karbon bağlantılı enerji içeriği katsayıları 1,04'ten 1,26'ya önemli ölçüde yükselmektedir.

Şekil 4.1 farklı sıcaklıklarda ve bekletme sürelerinde gerçekleştirilen deneylerin enerji konsantrasyonlarını göstermektedir. Şekil 4.1'de gösterildiği gibi, artan sıcaklıklarla birlikte enerji içeriği değerleri önemli ölçüde arttı.

Zheng ve meslektaşları, kampüs kantininden toplanan, az miktarda soya, domuz eti, balık ve kemik ile bol miktarda pirinç ve sebzeden oluşan mutfak atıklarıyla ilgili bir hidrotermal karbonizasyon çalışması yürütmüşlerdir. 180, 230 ve 280 °C'de yapılan çalışmalarda elde edilen enerji içerik oranları 1,23-1,37-1,40 olarak verilmiştir (Zheng vd., 2019).

#### **4.1. Pirinç Kabuğu Atıklarından Elde Edilen Hidrokömürün Karakterizasyonu**

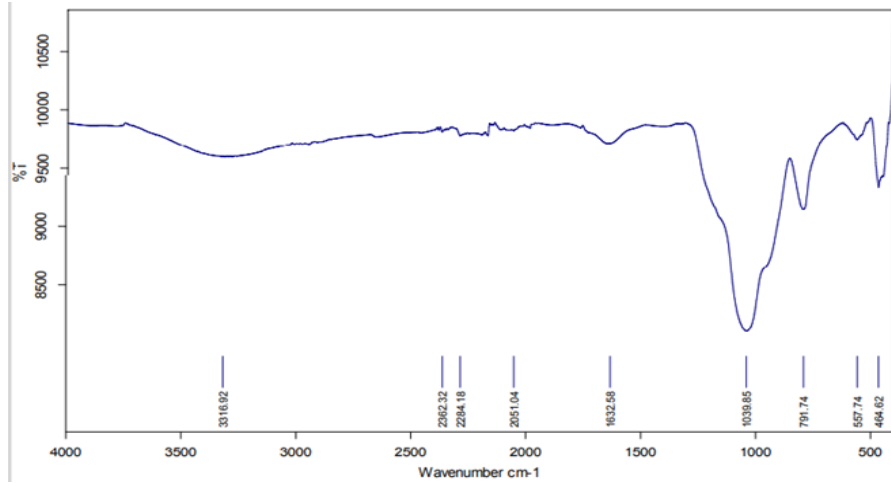
Oksijen ve hidrojen oranının karbona göre daha yüksek olması, yakıtın enerji değerini düşürür çünkü karbon-oksijen ve karbon-hidrojen bağlarının içerdiği enerji, karbon-karbon bağlarına göre daha düşüktür (Mc. Kendry 2002). Hidrotermal karbonizasyon sırasında dehidrasyon ve karbonizasyon, H/C (hidrojen/karbon) ve O/C (oksijen/karbon) oranlarını azaltarak biyokütleyi karbonize eden işlem adımlarıdır (Funke ve Ziegler, 2010). Hidroksil grupları genellikle dehidrasyon yoluyla uzaklaştırılırken, karboksil ve karbonil grupları dekarboksile edilir. Elementel analizin sonuçları Şekil 4.2'de gösterilmektedir; Üretilen hidrokarbonların karbon içeriği tüm deneylerde atık biyokütleye kıyasla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Kömür örneklerinde biyokütleye göre nitrojen, hidrojen ve oksijen değerleri azalırken karbon içeriği artmıştır. Pirinç kabuğu atıklarının hidrokarbon içeriği %34 ila %47 arasında değişmektedir.



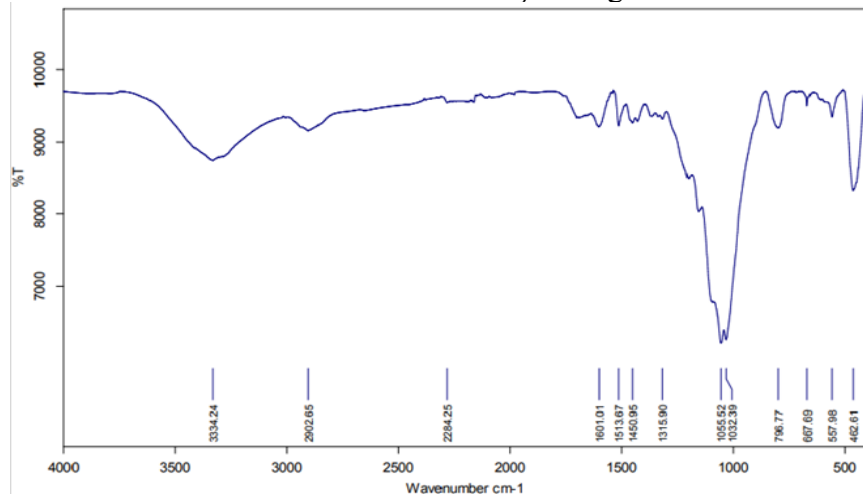
**Şekil 4.2.** Pirinç Kabuğu Atığının Hidrokömür Elementel Analiz Sonuçları

Ham pirinç kabuğu ve 200 °C-260 °C hidrokarbonların FTIR analizi sonuçları Şekil 4.2'de sunulmaktadır. 3570 ile 3200  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki geniş adsorpsiyon bantları temel olarak hidroksil gruplarındaki (-OH) titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Coates, 2006; Nandiyanto ve ark., 2019). Şekilde ham pirinç kabuğunda 3316  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen bant, hidrotermal karbonizasyondan sonra daha az yoğun hale gelmiştir. Karbon zirvesinin yoğunluğundaki bir azalma, dehidrasyon reaksiyonunun meydana geldiğini gösterir. (Chen ve diğ. 2018; Wang ve diğ. 2018; He ve diğ. 2019, Zheng ve diğ. 2019). Hidroksil bölgesinin zirvesi çığ pirinç kabuğunun reaksiyonunda büyük bir azalma gösterirken, 260 °C'deki reaksiyonda neredeyse yok olmuştur. -OH bölgesindeki pikin kaybolması hidrokarbona su bulunmadığını gösterir (Ul ve diğ, 2018). 2935–2915  $\text{cm}^{-1}$  ve 2865–2845  $\text{cm}^{-1}$  bant aralığı simetrik ve asimetric olmak üzere metilen (-C-H) gruplarındaki titreşimi temsil eder (Coates, 2006; Nandiyanto ve ark., 2019). Şekil 4.3'de 2936  $\text{cm}^{-1}$  ve 2902  $\text{cm}^{-1}$  de görülen yükselişlerin hidrokömürlerde daha belirgin hale gelmesi hidrotermal karbonizasyon işlemi sonrası alifatik yapıların varlığını göstermiştir (He ve ark., 2019; Wang ve ark., 2018). Hidrokömür yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığını gösterir ve hidrokömürlerde 1690  $\text{cm}^{-1}$  de görülen pik, bir karboksil, karbonil veya ester grubuna karşılık gelir (Wang ve ark., 2018). 1445  $\text{cm}^{-1}$  de hidrokömürlerde de görülen yükseliş, HTK dan sonra artan

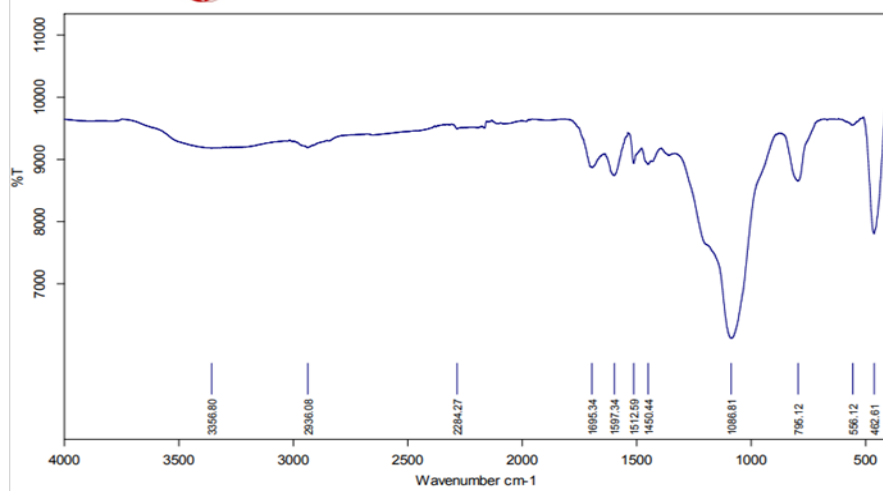
aromatik bileşiklerde C=C bağının gerilme titreşimini göstermektedir (He ve ark., 2019).



a. Ham Pirinç Kabuğu



b. Pirinç Kabuğu 200°C HTK



c. Pirinç Kabuğu 260°C HTK

Şekil 4.3. Ham Pirinç Kabuğu, 200°C ve 260°C HTK Yapılan Pirinç Kabuğu FTIR Sonuçları

Pirinç kabuğunun işlemsiz hali ve sabit bekletme süresinde (4 saat) değişik sıcaklıklar (260°C, 200°C) ile elde edilen hidrokömürlere BET analizi yapılmıştır. Kömürün mikroskobik parçacıklarının şekli ve boyutu doğrudan yüzey alanını ve gözenekliliğini etkiler. Brunauer-Emmett - Teller (BET) analizi ile yapılan yüzey alanı analizlerinin sonuçları Tablo 4.1 gösterilmektedir.

**Tablo 4.1.** Pirinç Kabuğunun 4 saat bekletme süresinde farklı sıcaklıklarda bulunan yüzey alanı sonuçları

Pirinç Kabuğu	Ham Hali	200°C	260°C
Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	1.649	2.568	3.604

Yapılan BET analizinde de görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla yüzey alanı artmıştır. 200°C ve 260°C de elde edilen hidrokömürlere bakıldığında ham organik atığa göre önemli derecede yüzey alanının arttığı görülmektedir. Yüzey alanının artması gözenekliliğin sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığını göstermektedir. Gözenekliliğin artması iyi bir adsorplanmasının işaretidir. Yapılan BET analizinin sonucu pirinç kabuğunun nispeten aktif karbon özelliği göstereceği sonucunu doğurmaktadır.

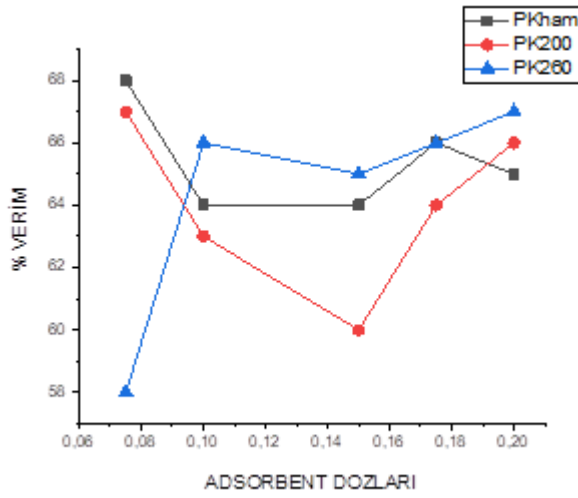
## 4.2. Adsorpsiyon Sonuçları

Pirinç kabuğu ve pirinç kabuğu külü kullanılarak bir toplu adsorpsiyon sistemi ile sulu ortamdan metilen mavisi boyasının çıkarılmasına ilişkin deneysel veriler değerlendirilmiştir. Boyalar ve adsorbanlarla ilgili olarak adsorban dozu, maruz kalma süresi, başlangıç boya konsantrasyonu, çözeltinin ilk pH'ı, karıştırma hızı ve sıcaklık faktörlerinin etkileri araştırıldı. Deneysel çıktıların Freundlich ve Langmuir izotermine uygulanabilirliği araştırılmıştır.

### 4.2.1. Adsorbent dozunun etkisi

Optimum adsorban dozunu belirlemek için deneylerde 0,075 g/200 ml, 0,1 g/200 ml, 0,15 g/200 ml, 0,175 g/200 ml ve 0,2 g/200 ml dozları seçilmiştir. Metilen mavisi boyasının pirinç kabuğu ve pirinç kabuğu külü ile giderimi konusunda çalışmalar yapılmıştır. Pirinç kabuğu külünün birim ağırlık başına etkin yüzey alanının pirinç kabuğu külüne göre daha büyük olması nedeniyle şekilde gösterilen pirinç kabuğu külünün verim değerlerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Normal olarak her iki

adsorbanın adsorpsiyon verimliliği küçük dozlarda daha düşüktü. Adsorpsiyon dozu arttıkça adsorpsiyon verimi de artmıştır. (Şekil 4.4).

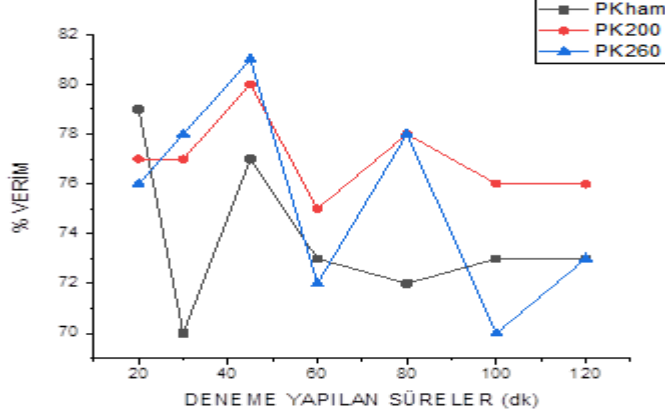


**Şekil 4.4.** Adsorbent dozu- Verim

Doz belirleme çalışmalarının tüm deneysel sonuçları dikkate alındığında çığ pirinç kabuğunun en düşük adsorbent dozu olan 0,075 g/200 ml ile daha yüksek verim elde edildiği görülmektedir. 200 °C'de HTK işlemi sonucu oluşan pirinç kabuğundan en yüksek verimin 0,075g/200mL gibi en küçük dozla alınabileceği görülmektedir. 260 °C'de HTK prosesi sonucu oluşan pirinç kabuğu külünün adsorpsiyonu için en etkili adsorban dozu 0,1g/200mL'dir. Diğer tüm çalışmalarda PKham ve PK200 için 0,075 g/200 ml ve PK260 için 0,1 g/200 ml doz kullanılmıştır.

#### 4.2.2. Çalışma süresinin etkisi

Maksimum adsorbent dozunu belirlemek için yapılan deneylerde PKham ve PK200 için 0,075g/200mL, PK260 için ise 0,1g/200mL dozları seçilerek; 20, 30, 45, 60, 80, 100 ve 120 dakikalarında pirinç kabuğu ve pirinç kabuğu külü ile metilen mavisi boyarmaddesinin giderimi çalışmaları yapılmıştır. (Şekil 4.5)



**Şekil 4.5.** Optimum Süre Belirleme Çalışması

Çalışma süresinin etki çalışmalarına ait tüm deney sonuçları incelendiğinde, ham pirinç kabuğunun 30. dakikada %70,33 ile en düşük verimi; 45. dakikada ise %77,95 verim ile en yüksek verimi gösterdiği gözlemlenmiştir. 200 °C de HTK işlemi sonucu oluşan pirinç kabuğunda 60. dakikada %75,80 ile en düşük verimi; 45. dakikada %80,36 verimle en yüksek verimi gösterdiği görülmektedir. Aynı şartlar altında 260 °C sıcaklıkta HTK işlemi sonucu oluşan pirinç kabuğu külü adsorpsiyonunda 45. dakikada %81,52 verimle en yüksek verimin, 100. dakikada %70,32 ile en düşük verimi oluşturduğu gözlemlenmektedir. Her üç deneyde de 45. dakikadan sonra adsorpsiyon veriminin düştüğü görülmektedir.

#### 4.2.3. Tepkime sıcaklığının etkisi

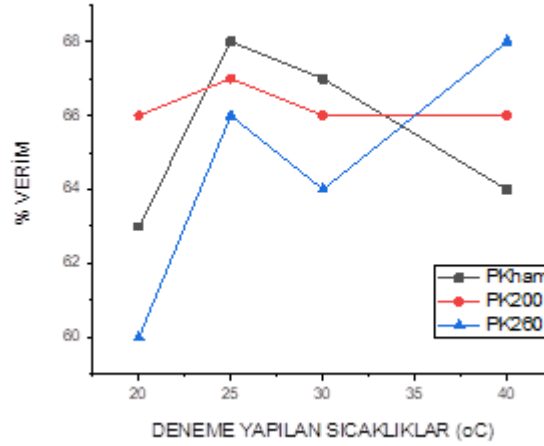
Adsorpsiyonun gerçekleştiği optimum sıcaklığı belirlemek için öncesinde belirlenen denge süresi ve dozda 20, 25, 30 ve 40 °C sıcaklıklarda çalışma ortam koşulları Tablo 4.2’de verilmiştir.

**Tablo 4.2.** Tepkime Sıcaklığı Çalışması

PARAMETRELER	PK <sub>HAM</sub>	PK <sub>200</sub>	PK <sub>260</sub>
Denge Süresi (dk)	45	45	45
Doz (g/200mL)	0,075	0,075	0,1
Karıştırma hızı (rpm)	200	200	200
pH	5,5-6,5	5,5-6,5	5,5-6,5
Boya Konsantrasyonu (mg/L)	50	50	50



Şekil 4.6’de verimlilik-sıcaklık eğrisi incelendiğinde, artan sıcaklıkla adsorpsiyon veriminin beklendiği kadar artmadığı görüldü. Bu nedenle optimum sıcaklık değerinin belirlenmesinde normal koşullara yakın olması nedeniyle 25 °C uygun görülmüştür.



Şekil 4.6. Optimum Sıcaklık Belirleme

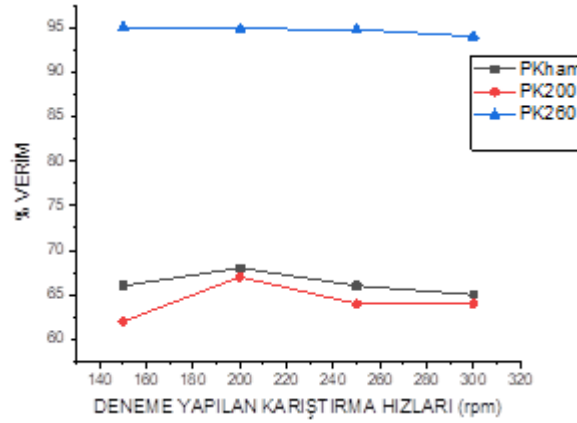
#### 4.2.4. Çalkalayıcı hızının etkisi

Sürekli sistemlerde en önemli şartlardan biri; Bu, adsorbanın adsorbe edilen maddeyle en verimli şekilde temas etmesini sağlamak içindir. Adsorban düşük hızlarda adsorbanla temas ederse adsorban dibe çökebilir ve verimin düşmesine neden olabilir. Bu nedenle adsorpsiyonlu karıştırma hızı verimi etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Karıştırma hızı enerji ile doğru orantılı olduğundan maliyetleri de artırır. Bu çalışmada sırasıyla 150-200-250-300 rpm’de hız çalışması yapılmıştır. Çalışma sırasındaki ortam şartları Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3. Karıştırma Hızının Etkisi

PARAMETRELER	PK <sub>HAM</sub>	PK <sub>200</sub>	PK <sub>260</sub>
Denge Süresi (dk)	45	45	45
Doz (g/200mL)	0,075	0,075	0,1
Sıcaklık (°C)	25	25	25
pH	5,5-6,5	5,5-6,5	5,5-6,5
Boya Konsantrasyonu (mg/L)	50	50	50

Yukarıdaki Tablo 5.3 koşullarında yapılan çalışma sonucunda hız arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı, optimum hıza ulaşıldıktan sonra verimde önemli bir artış olmadığı ve hız daha da artırıldığında verimin bir miktar azaldığı ortaya çıkmıştır (Şekil 5.7).



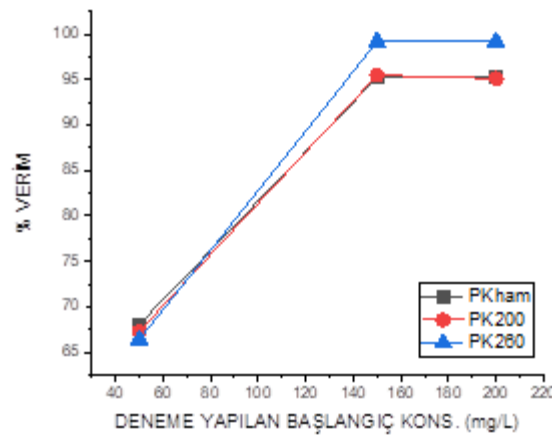
Şekil 4.7. Optimum Karıştırma Hızı Belirleme

#### 4.2.5. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Süre, doz, sıcaklık, hız ve PH gibi önemli tüm parametreler incelenmiş ve bunların pirinç kabuğu külü ve pirinç kabuğu ile adsorpsiyona etkisi saptanmıştır. Etkileri sonucunda da bunların pirinç kabuğu külü ve pirinç kabuğu ile adsorpsiyon için en ideal şartlar belirlenmiştir. Tablo 4.4'deki verilen bu optimum şartlar ışığında farklı kirlilik yüklerinde endüstriyel emiş verimini incelemek için elimizde mevcut 500 mg/L stok boya çözeltilerinden 50, 150 ve 200 mg/L boya karışımları saf su ile seyreltilip hazırlanmıştır.

Tablo 4.4. İdeal Şartlar

PARAMETRELER	PK <sub>HAM</sub>	PK <sub>200</sub>	PK <sub>260</sub>
Denge Süresi (dk)	45	45	45
Doz (g/200mL)	0,075	0,075	0,1
Sıcaklık (°C)	25	25	25
Karıştırma Hızı (rpm)	200	200	200
pH	5,5-6,5	5,5-6,5	5,5-6,5
Boya Konsantrasyonu (mg/L)	50	50	50



Şekil 4.8. Optimum Başlangıç Konsantrasyonu Belirleme

Optimum şartlar altında yürütülen deney sonucunda Şekil 4.8’de görüldüğü gibi metilen mavisinde artan konsantrasyon ile birlikte verim hızlı bir şekilde yükselişe geçmiştir.

### 4.3. Metilen Mavisiyle Yapılan Çalışma Sonucunda Elde Edilen Sonuçlar

Pirinç kabuğu ile çalışılan işlemde; sabit dozda ve aynı zamanda sabit konsantrasyonda denge süresi 45 dk olarak gözlemlenmiştir. Daha sonra nominal süre olan 45 dk için farklı dozlarda çalışarak uygun olan en iyi doz belirlenmiştir. En uygun doz; doz miktarındaki artış ile verimin sabit kalmaya en yakın olduğu noktada seçilmiştir. Bunun sebebi verimdeki artışa oranla pirinç kabuğu maliyetinin fayda/maliyet ilişkisine negatif yönde etki yapmaya başlamasıdır. Bu sebeple nominal doz PKham ve PK200 için 0.075g/200 ml, PK260 için ise 0.1g/200 ml seçilmiştir.

Tablo 4.5’de bu çalışma sonucunda MM için elde edilen veriler görülmektedir.

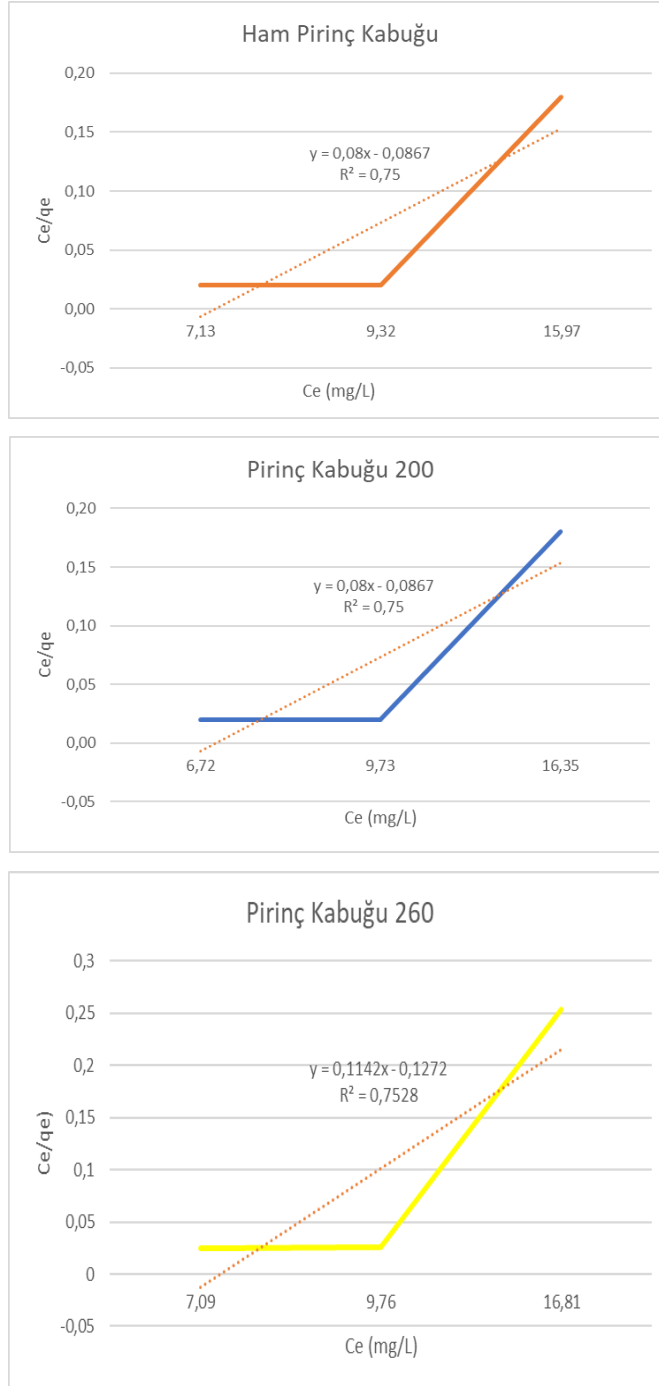
**Tablo 4.5.** Ham Pirinç Kabuğu, PK200 ve PK260 için elde edilen veriler

<b>Cbaşlangıç Kon. Mg/L</b>	<b>Ham PK</b>	<b>Konsantrasyon mg/l</b>	<b>% Verim</b>	<b>qe</b>	<b>ln(Ce)</b>	<b>ln(qe)</b>	<b>Ce/qe</b>
50	2,459	15,97	68,05	90,73	2,77	4,51	0,18
150	1,203	7,13	95,25	380,99	1,96	5,94	0,02
200	1,514	9,32	95,34	508,48	2,23	6,23	0,02
<b>Cbaşlangıç Kon. Mg/L</b>	<b>PK 200</b>	<b>Konsantrasyon mg/l</b>	<b>% Verim</b>	<b>qe</b>	<b>ln(Ce)</b>	<b>ln(qe)</b>	<b>Ce/qe</b>
50	2,513	16,35	67,29	89,72	2,79	4,50	0,18
150	1,145	6,72	95,52	382,08	1,91	5,95	0,02
200	1,572	9,73	95,14	507,39	2,28	6,23	0,02
<b>Cbaşlangıç Kon. Mg/L</b>	<b>PK 260</b>	<b>Konsantrasyon mg/</b>	<b>% Verim</b>	<b>qe</b>	<b>ln(Ce)</b>	<b>ln(qe)</b>	<b>Ce/qe</b>
50	2,577	16,81	66,39	66,39	2,82	4,20	0,25
150	1,197	7,09	99,20	285,83	1,96	5,66	0,02
200	1,576	9,76	99,21	380,49	2,28	5,94	0,03

İçeriği boyar maddesi metilen mavisini olan sulu çözeltinin ayrıştırılması için pirinç kabuğu ve pirinç kabuğu külü üzerine denge grafikleri zaman (dk), miktar (mg), hız (rpm), sıcaklık ( $^{\circ}$ C) incelenmiştir. Pirinç kabuğu derişimleri 50-200 mg/L arasında değiştirilerek gram tutucu üzerine adsorplanan kirletici miktarının 25  $^{\circ}$ C sabit sıcaklık ve 200 rpm değişimi belirlenerek elde edilen izotermiler ile sabit karıştırma hızında çalışan karıştırıcıda dengedeki çözeltide kalan kirletici miktarı aşağıda verilmiştir. Burada çıktılar sonucundaki verilere binaen iki değişik izoterm modeli uygulanmıştır. Bu izoterm modelleri, Freundlich ve Langmuir izotermileridir.

### 4.3.1. Metilen mavisi için langmuir izotermi uygulaması

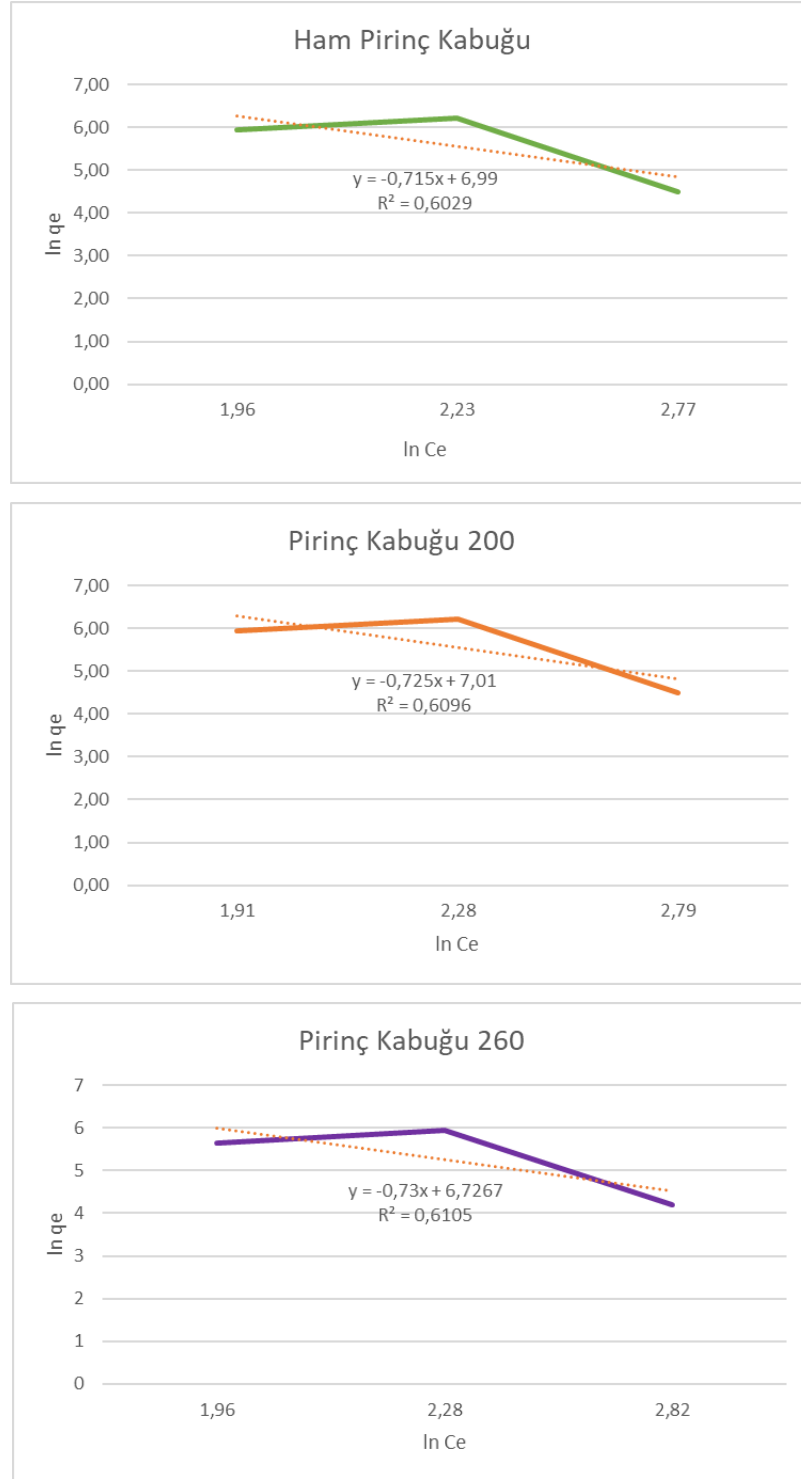
Şekil 4.9’de metilen mavisi çalışmasında  $C_e/q_e$  ile  $C_e$  arasında çizilen grafiği vermektedir.



Şekil 4.9. PKham, PK200 ve PK260 için Langmuir İzotermi

#### 4.3.2. Metilen mavisi için freundlich izotermi uygulaması

Şekil 4.10'de log qe, metilen mavisi çalışmasında log Ce arasındaki ilişki gösterilmektedir.



Şekil 4.10. PKham, PK200 ve PK260 için Freundlich İzotermi

Şekiller incelendiğinde  $R^2$  değerleri bakımından kıyaslandığında Langmiur izotermine daha çok uygunluk gösterdiği gözlemlenmiştir.

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile atık biyokütle örneği pirinç kabuğunun karbon içeriğince zenginleştirilmiş hidrokömüre dönüştürmüş ve adsorpsiyon verimleri elde edilerek izoterm uygunluğu incelenmiştir. Hidrotermal karbonizasyon işlemi sırasında değişen sıcaklık (200°C, 220°C, 240°C, 260°C), bekletme süresi (0,5, 1, 2, 4saat) ve atık/su (%7) oranı gibi proses parametrelerinin hidrokömür kalitesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlar doğrultusunda birincil deney değişkenleri olarak sıcaklık, deney süresi ve biyokütle/su oranlarındaki artışlar ile enerji değerlerinin önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Yapılan farklı karbonizasyon işlemlerinde elde edilen hidrokömür örneklerinin en yüksek enerji değerleri %7 katı oranı için en yüksek sıcaklık (260°C) ve en uzun bekletme süresinde (4 saat) 19,755 MJ/kg olarak ölçülmüştür. Enerji değerlerindeki artışlar elementel analiz sonuçları ile desteklenmektedir. Hidrotermal karbonizasyon işleminde tüm numunelerin karbon içerikleri giriş maddesine kıyasla artış gösterirken aynı zamanda oksijen miktarında da azalma gözlenmiştir.

Elde edilen hidrokömürlerden 220°C, 260°C ve pirinç kabuğunun ham hali kullanılarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. BET analizinde sıcaklığın artmasıyla yüzey alanı artmıştır. 200°C ve 260°C de elde edilen hidrokömürlere bakıldığında ham organik atığa göre önemli derecede yüzey alanının arttığı görülmektedir. Yapılan BET analizinin sonucu pirinç kabuğunun nispeten aktif karbon özelliği göstereceği sonucunu doğurmaktadır. Pirinç kabuğu ve pirinç kabuğu külü kullanılarak adsorpsiyon sistemi ile sulu ortamdan metilen mavisi boyasının çıkarılmasına ilişkin deneysel veriler değerlendirilmiştir. Boyalar ve adsorbanlarla ilgili olarak adsorban dozu, maruz kalma süresi, başlangıç boya konsantrasyonu, karıştırma hızı ve sıcaklık faktörlerinin etkileri araştırılmıştır. Deneysel çıktıların Freundlich ve Langmuir izotermine uygulanabilirliği araştırılmıştır. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ham pirinç kabuğu ve PK200 için maksimum adsorbent dozu 0,075 g/200 ml ve PK260 için 0,1 g/200 ml doz olarak bulunmuştur. Her durum içinde optimum süre 45 dk olarak belirlenmiştir. Verimlilik-sıcaklık eğrisi incelendiğinde, artan sıcaklıkla adsorpsiyon veriminin beklendiği kadar artmadığı görülmüştür. Bu nedenle optimum

sıcaklık değerinin belirlenmesinde normal koşullara yakın olması nedeniyle 25 °C uygun görölmüştür. Bu çalışmada sırasıyla 150-200-250-300 rpm'de hız çalışması yapılmıştır. Optimum alkalayıcı hızı 200 rpm olarak belirlenmiştir. Optimum şartlar altında yürütölen deney sonucunda metilen mavisinde artan konsantrasyon ile birlikte verim hızlı bir şekilde yükselişe geçmiştir. Bu ıktılar sonucundaki verilere binaen iki değişik izoterm modeli uygulanmıştır. Bu izoterm modelleri, Freundlich ve Langmuir izotermidir. İzoterm R<sup>2</sup> değerleri bakımından kıyaslandığında Langmuir izotermine daha çok uygunluk gösterdiği gözlemlenmiştir.



## KAYNAKLAR

- Yan Y, Xu J, Li T, Ren Z. Liquefaction of sawdust for liquid fuel. *Fuel Process Technol* 1999;60:135–43.
- Akhtar J, Amin NAS. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renew Sustain Energy Rev* 2011;15:1615–24.
- Akhtar J, Amin NS. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16:5101–9.
- Aydıncak K. Hidrotermal karbonizasyon yönetimiyle gerçek ve model biyokütlelerden karbon nanoküre sentezi ve karakterizasyonu Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara 2012.
- B. Hu, K. Wang, L. Wu, S. Yu, M. Antonietti, M.-M. Titirici, Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass, *Adv. Mater.*
- B. Hu, K. Wang, L. Wu, S. Yu, M. Antonietti, M.-M. Titirici, Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass, *Adv. Mater.*
- Beagle, E.C., 'Rise husk conversion to energy', FAO Agricultural Services bulletin 31, Food and Agricultural Organisation of the United Nations, Rome, 1978
- Bergius, F. 1913. Die anwendung hoher drucke bei chemischen vorgangen und eine nachbildung des entstehungsprozesses der steinkohle. Verlag Wilhelm Knapp, Halle an der Saale, Germany.
- Berl, E., Schmidt, A. and Koch, H. 1932. Über die Entstehung der Kohlen. *Angewandte Chemie*; Vol.45(32); pp.517-519.
- Boocock D, Sherman K. Further aspects of powdered poplar wood liquefaction by aqueous pyrolysis. *Can J Chem Eng* 1985;63:627–33.
- Cui, X., Antonietti, M., Yu and S.H. 2006. Structural Effects of Iron Oxide Nanoparticles and Iron Ions on the Hydrothermal Carbonization of Starch and Rice Carbohydrates. *Small*, Vol.2 (6); pp.756–759.
- D. Kalderis, M. S. Kotti1, A. Méndez, and G. Gascó. 2014 Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of rice husk. *Solid Earth*, 5, 477–483, 2014
- El-Shafey E.I., Removal of Zn(II) and Hg(II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent chemically prepared from rice husk, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 319–327, (2010).
- Foo K.Y., Hameed B.H., Utilization of rice husk ash as novel adsorbent: A judicious recycling of the colloidal agricultural waste, *Advances in Colloid and Interface Science*, 152, 39–47, (2009).

- Funke A, Ziegler F. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels Bioprod Biorefin* 2010;4:160–77.
- H. Ramke, D. Blohse, H. Lehmann, J. Fettig, Hydrothermal carbonization of organic waste, *Twelfth Int. Waste Manag. Land € fill Symp.* (2009).
- H.S. Kambo, A. Dutta, Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization, *Appl. Energy* 135 (2014) 182e191.
- Hu, B., Yu, S.H., Wang, K., Liu, L and Xu, X.W. 2008. Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process. *Dalton Transactions*, Vol.40; pp.5414-5423.
- Karagöz S, Bhaskar T, Muto A, Sakata Y, Uddin MA. Low-temperature hydro- thermal treatment of biomass: effect of reaction parameters on products and boiling point distributions. *Energy Fuels* 2004;18:234–41.
- Karagöz S, Bhaskar T, Muto A, Sakata Y. Catalytic hydrothermal treatment of pine wood biomass: effect of RbOH and CsOH on product distribution. *J Chem Technol Biotechnol* 2005;80:1097–102.
- Karagöz S, Bhaskar T, Muto A, Sakata Y. Hydrothermal upgrading of biomass: effect of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> concentration and biomass/water ratio on products distribution. *Bioresour Technol* 2006;97:90–8.
- Kurama, H. , Kurama, S.K. 2003 Kimyasal İşlemin Pirinç Kabuğundan Aktif Silika Elde Edilmesi Üzerine Etkisi Maden Mühendisliği Bölümü. Osmangazi Üniversitesi, Balı Meşelik, Eskişehir., Malzeme Bilimleri re Mühendisliği Bolümü. Anadolu üniversitesi, Eskişehir. TürkiyeTürkiye 18. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi - IMCET 2003, © 2003, ISBN 975-395-606-1
- M.T. Reza, et al., Hydrothermal carbonization of biomass for energy and crop production, *Appl. Bioenergy* 1 (1) (2014) 11e29.
- Maria-Magdalena Titirici,a,\* Axel Funke,bSchool of Engineering and Materials Science, Queen Mary University of London, London, UK.
- Mazlum, F .1989 Pirinç Kabuğu Külünün Puzzolanik Özellikleri ve Külün Çimento Harcının Dayanıklılığına Etkisi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Peterson AA, Vogel F, Lachance RP, Fröling M, Antal MJ, Jr, Tester JW. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies. *Energy Environ Sci* 2008;1:32–65
- R. Gamgoum, A. Dutta, R. Santos, Y. Chiang, Hydrothermal conversion of neutral sulfite semi-chemical red liquor into hydrochar, *Energies* 9 (6) (2016) 435.
- R.E. Ardrey, *Liquid Chromatography - Mass Spectrometry: an Introduction*, 1, 2003.
- S.K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, B. Zielinska, L. Felix, Hydrothermal carbonization ( HTC ) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks, *Biomass Convers.Biorefinery* 3 (2) (2013) 113e126.
- Sasaki M, Adschiri T, Arai K. Production of cellulose II from native cellulose by near- and supercritical water solubilization. *J Agric Food Chem* 2003;51:5376–81.

- Schiffer, H. W., 2008, "WEC Energy Policy Scenarios to 2050", *Energy Policy*, Vol. 36(7), pp. 2464–2470.
- Wang W-C. Development of a small scale continuous hydrolysis process for drop- in biofuel production. Raleigh, North Carolina: North Carolina State University; 2011.
- Yıldız S., Balaydin Ğ., Çınar Ulucan Z., Pirinç Kabuğu Külünün Beton Dayanımına Etkisi, *Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi* 19 (1), 85-91, (2007).
- Zhang B, von Keitz M, Valentas K. Thermochemical liquefaction of high-diversity grassland perennials. *J Anal Appl Pyrolysis* 2009;84:18–24.
- Zhang H., Zhao X., Ding X., Lei H., Xue C., Dongmin A., Yunling L., Wang Z., A study on the consecutive preparation of D-xylose and pure superfine silica from rice husk, *Bioresource Technology*, 101, 1263–1267, (2010).
- Clark, R.M. and B.W. Lykins Jr., 1989, *Granular Activated Carbon: Design, Operation, and Cost*, Lewis Publishers, p335.
- Kobyas, M., 2004, Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon, kinetic and equilibrium studies, *Bioresource Technology*, 91, 317–321.
- Kocaer, F.O., Alkan, U., 2002, Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, 47-55
- Aksu, Z., Tezer, S., 2005, Biosorption Of Reactive Dyes On The Green Alga *Chlorella Vulgaris*, *Process Biochemistry*, 40, 1347–1361
- Langmuir, I., 1916, *The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids*, *J. American Chem. Soc.*, 38, 2221-2232.
- Ho, Yuh-Shan; CHIANG, Tzu-Hsuan and HSUEH, Yu-Mei., 2005, Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a bioadsorbent, *Process Biochemistry*, vol. 40, no. 1, p. 119-124.
- Allen, G., Müller R-A, Courchesne E., 2004, Cerebellar function in autism: functional magnetic resonance image activation during a simple motor task, *Biol Psychiatry* 56: 269-278.
- Jumasiah, A., Chuah, T.G., Gimbon, J., T.S.Y. Choong, Azani I, 2005, Adsorption of basic dye onto palm kernel shell activated carbon: Sorption equilibrium and kinetics studies, *Desalination*, 186: 57-64.
- Vandevivere, P.C., Bianchi, R. and Verstrete, W. (1998) Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet Processing Industry: Review of Emerging Technologies, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 289-302.
- Moral, E., 2006, Farklı iyon değiştirici reçineler ve doğal adsorbanlarla hazırlanan katıfaz kolonlarla krom türleri tayini, *Kimya A.B.D. Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta



## ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Ebru TÜRKAN YILDIZ

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2019, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
- **Yükseklisans** : 2021, Sakarya Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İş Sağlığı ve Güvenliği

### TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Türkan E. Erses Yay S. (2022, 11-12, Kasım). The International Symposium On The Environment and morals International Congress - Termal Otel, Yalova, Turkey.