

**BORİK ASİT TAKVİYELİ BİYOKÖMÜR ÜRETİMİNDE TORREFAKSİYON  
KOŞULLARININ TEPKİ-YÜZEY METODOLOJİSİ İLE BELİRLENMESİ VE  
AKTİF BİYOKÖMÜRÜN FENOL GİDERİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ**

**Murat TAŞKIN**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Temel işlemler ve termodinamik Bilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Esin APAYDIN VAROL**

**Eskişehir**

**Eskişehir Teknik Üniversitesi**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Ocak 2022**

## DANIŞMAN ONAYI

Danışmanlığını yürüttüğüm Yüksek Lisans öğrencisi Murat TAŞKIN, BORİK ASİT TAKVİYELİ BİYOKÖMÜR ÜRETİMİNDE TORREFAKSİYON KOŞULLARININ TEPKİ-YÜZEY METODOLOJİSİ İLE BELİRLENMESİ VE AKTİF BİYOKÖMÜRÜN FENOL GİDERİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımdan incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Esin APAYDIN VAROL

## ÖZET

BORİK ASİT TAKVİYELİ BİYOKÖMÜR ÜRETİMİNDE TORREFAKSİYON KOŞULLARININ TEPKİ-YÜZEY METODOLOJİSİ İLE BELİRLENMESİ VE AKTİF BİYOKÖMÜRÜN FENOL GİDERİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Murat TAŞKIN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel işlemler ve termodinamik Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak 2022

Danışman: Prof. Dr. Esin APAYDIN VAROL

Artan nüfus ile birlikte artan gıda talebinin karşılanması, tarıma elverişsiz toprakların değerlendirilmesi ve atık sular aracılığıyla toprakta biriken organik kirleticilerin zararlarının en aza indirilmesi son yıllarda dikkat çeken araştırma konularının başında gelmektedir. Biyokütle dönüşüm teknolojileri ve ürünleri söz konusu sorunların çözümünde önemli rol oynamaktadır.

Bu çalışmada, bor eksikliği olan topraklarda kullanılmak üzere borik asit ile takviye edilmiş biyokömür üretiminin optimizasyonu ve atık sulardan fenol gideriminde kullanılmak üzere su buharı ile aktive edilmiş biyokömür üretimi amaçlanmıştır. Biyokütle kaynağı olarak orman endüstrisi atığı olan kayın ağacı talaşı seçilmiş olup, 500°C'de piroliz uygulanmıştır. Biyokömüre farklı oranlarda borik asit (0,25-1,00 gg<sup>-1</sup>) emdirilmesinin ardından, 30-120 dk bekleme süreleri ve 160-240 °C sıcaklıklarda torrefaksiyon uygulanarak, en yüksek verim ve elementel karbon içeriğine sahip ürün elde edilen çalışma koşullarının belirlenmesi amacıyla istatistiksel deney tasarım yöntemlerinden biri olan Box-Behnken deney tasarımı kullanılmıştır. Üç faktörlü Box-Behnken tasarımına göre 160 °C torrefaksiyon sıcaklığı, 75 dk bekleme süresi ve 0,25 borik asit /biyokömür emdirme oranında en yüksek biyokömür verimi ve elementel karbon içeriği sırasıyla %91,5 ve %83,76 olarak elde edilmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise, toprakta atık sular nedeniyle birikim yapabilecek fenol kirliliğinde adsorban işlevi göreceк gözenek yapısı iyileştirilmiş / aktifleştirilmiş biyokömür üretimi için biyokömüre 550°C'de 15 dk bekleme süresince su buharı aktivasyon işlemi yapılmıştır. Sürekli adsorpsiyon

denemelerinde; 30 ppm başlangıç derişimi, 2 ml/dk akış hızı ve 3,5 cm aktifleştirilmiş biyokömür yatak yüksekliğinde fenol giderimi yaklaşık %28 olarak bulunmuştur.

Orman endüstrisi atığı olan kayın ağacı talaşının çevre dostu karbonlu malzemelerin üretiminde hammadde kaynağı olarak tercih edilmesinin uygun olacağı belirlenmiştir. Termokimyasal dönüşüm işlemleri sonucunda üretilen biyokömürün, doğrudan ya da uygulanacak iyileştirme basamaklarının ardından toprak düzenleyicisi ya da adsorban olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Sözcükler:** Biyokömür, Borik asit Torrefaksiyon, Box-Behnken Tasarım, Adsorpsiyon

## ABSTRACT

### DETERMINATION OF TORREFACTION CONDITIONS IN BORIC ACID REINFORCED BIOCHAR PRODUCTION BY RESPONSE SURFACE METHODOLOGY AND EVALUATION OF ACTIVATED BIOCHAR FOR PHENOL REMOVAL

Murat TAŞKIN

Department of Chemical Engineering

Programme in Basic operation and thermodynamics

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, January 2022

Supervisor: Prof. Dr. Esin APAYDIN VAROL

Meeting the increasing food demand with the increasing population, making use of unsuitable lands for agriculture, minimizing the harms of organic pollutants accumulating in the soil through wastewater are the leading research topics that have attracted attention in recent years. Biomass conversion technologies and products play an important role in solving these problems.

This study, it was aimed to optimize the production of boric acid supplemented biochar for use in boron-deficient soil and to produce activated biochar with steam to be used in phenol removal from wastewater. Beechwood sawdust, which is a waste of the forest industry, was chosen as the biomass source, and pyrolysis was applied at 500°C. To determine the working conditions in which the product with the highest yield and elemental carbon content is obtained by applying torrefaction at temperatures of 160-240 °C and 30-120 minutes residence times after the biochar is impregnated with different ratios of boric acid (0.25-1.00 gg<sup>-1</sup>), Box-Behnken experimental design, which is one of the statistical experimental design methods, was used. According to the three-factor Box-Behnken design, the highest biochar yield and elemental carbon content were obtained as 91.5% and 83.76%, respectively, at 160 °C torrefaction temperature, 75 min residence time, and 0.25 boric acid/biochar impregnation ratio. In the last stage of the study, water vapor activation was applied to the biochar for 15 minutes at 550°C for the production of activated biochar with an improved pore structure that will act as an adsorbent in phenol pollution that may accumulate in the soil due to

wastewater. In continuous adsorption studies; phenol removal was found to be approximately 28% at an initial concentration of 30 ppm, a flow rate of 2 ml/min, and a bed height of 3.5 cm of activated biochar.

It has been determined that it would be appropriate to prefer beechwood sawdust, which is a forest industry waste, as a raw material source in the production of environmentally friendly carbonaceous materials. It has been concluded that the biochar produced as a result of thermochemical conversion processes can be used as a soil conditioner or adsorbent directly or after the improvement steps.

**Keywords:** Biochar, Boric acid, Torrefaction, Optimization, Box-Behnken design, Adsorption

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışmanın Prof. Dr. Esin APAYDIN VAROL' a,

Deneysel çalışmalarım süresince yardımlarını benden esirgemeyen ve fikirlerinden yararlandığım, deneyimleri ile bana destek olan güler yüzleri ve yardımseverlikleriyle güzel bir çalışma ortamı sağlayan sayın Aygöl YURTAY ve Araş. Gör. Ağâh YILDIZ'a, motivasyonumu yükselten, dostluğu ve desteğiyle her zaman yanımda olan sevgili Gizem UNUTMAZ'a

Yaşamımın her evresinde olduğu gibi eğitim hayatımda da beni destekleyen, bu günü görmeyi heyecanla bekleyen çok kıymetli annem Merya TAŞKIN, babam Ahmet TAŞKIN, ağabeyim Cesur TAŞKIN, kız kardeşlerim Cansu TAŞKIN ve Metalurji ve Malzeme Mühendisi Aleyna TAŞKIN'a,

Katkılarından dolayı sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Murat TAŞKIN

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

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmamın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Murat TAŞKIN

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                  |      |
|--------------------------------------------------|------|
| BAŞLIK SAYFASI .....                             | i    |
| JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....                       | ii   |
| DANIŞMAN ONAYI .....                             | iii  |
| ÖZET .....                                       | iv   |
| ABSTRACT.....                                    | vi   |
| TEŞEKKÜR .....                                   | viii |
| ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ..... | ix   |
| İÇİNDEKİLER.....                                 | x    |
| TABLolar DİZİNİ.....                             | xiv  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                             | xvi  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....              | xx   |
| 1. GİRİŞ.....                                    | 1    |
| 2. BİYOKÜTLE .....                               | 4    |
| 2.1. Biyokütle Yapısı .....                      | 5    |
| 2.1.1. Selüloz.....                              | 6    |
| 2.1.2. Hemiselüloz .....                         | 6    |
| 2.1.3. Lignin.....                               | 7    |
| 2.1.4. Ekstraktifler .....                       | 7    |
| 2.1.5. İnorganik Bileşikler.....                 | 7    |
| 2.2. Biyokütle Kaynakları.....                   | 7    |
| 2.3. Kayın Ağacı .....                           | 8    |
| 2.3.1. Kayın ağacı talaşı özellikleri.....       | 10   |
| 3. BİYOKÖMÜR .....                               | 11   |
| 3.1. Biyokömür Üretim Teknolojileri.....         | 11   |
| 3.1.1. Piroliz.....                              | 12   |
| 3.1.2. Hidrotermal Karbonizasyon .....           | 13   |

|                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1.3. Gazlaştırma.....                                                        | 13 |
| 3.1.4. Torrefaksiyon .....                                                     | 13 |
| 3.1.4.1. Torrefaksiyon mekanizması .....                                       | 15 |
| 3.1.4.2. Sıcaklık, bekleme süresi ve ısıtma hızının torrefaksiyona etkisi..... | 16 |
| 4. BİYOKÖMÜRÜN İYİLEŞTİRİLMESİ .....                                           | 19 |
| 4.1. Piroliz Şartları .....                                                    | 19 |
| 4.2. Biyokütle Seçimi .....                                                    | 20 |
| 4.3. Biyokütle Sonrasında Uygulanan İşlemler .....                             | 21 |
| 4.3.1. Aktivasyon.....                                                         | 21 |
| 4.3.1.1. Fiziksel aktivasyon.....                                              | 22 |
| 4.3.1.2. Kimyasal aktivasyon .....                                             | 23 |
| 4.4. Piroliz Sonrası Torrefaksiyon .....                                       | 24 |
| 5. BİYOKÖMÜR UYGULAMA ALANLARI.....                                            | 25 |
| 5.1. Toprak Düzenleyicisi Olarak Kullanımı.....                                | 25 |
| 5.2. Adsorban Olarak Kullanımı .....                                           | 26 |
| 6. İSTATİSTİKSEL DENEY TASARIMI .....                                          | 27 |
| 6.1. Klasik Yöntem .....                                                       | 27 |
| 6.2. İstatistiksel Yöntemler .....                                             | 28 |
| 6.3. Deneysel Tasarım Aşamaları .....                                          | 29 |
| 6.4. Varyans Analizi .....                                                     | 31 |
| 6.5. İstatistiksel Deney Tasarım Türleri .....                                 | 33 |
| 6.5.1. Faktöriyel tasarımlar .....                                             | 33 |
| 6.5.1.1. Tam faktöriyel deney tasarımlar .....                                 | 33 |
| 6.5.1.2. Kesirli (kısmi) faktöriyel deney tasarımlar .....                     | 34 |
| 6.5.1.3. Plackett-Burman tasarımı .....                                        | 38 |
| 6.5.1.4. Taguchi yöntemi .....                                                 | 38 |
| 6.5.2. Cevap yüzey yöntemleri.....                                             | 39 |
| 6.5.2.1. Merkezi kompozit tasarım (CCD).....                                   | 40 |
| 6.5.2.2. Box-Behnken tasarım (BBD).....                                        | 42 |
| 7. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.....                                                  | 44 |
| 8. DENEYSEL YÖNTEMLER.....                                                     | 48 |

|                                                                  |           |
|------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>8.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler .....</b>                 | <b>50</b> |
| 8.1.1. Termogravimetrik Analiz (TGA) .....                       | 50        |
| 8.1.2. Fonksiyonel Grupların FT-IR Spektrumları.....             | 50        |
| 8.1.3. Elementel Analiz.....                                     | 50        |
| <b>8.2. Hammaddenin Sabit Yataklı Pirolizi .....</b>             | <b>50</b> |
| <b>8.3. Box–Behnken Deney Tasarım (BBD) ile Biyokömür Üretim</b> |           |
| <b>Koşullarının Optimizasyonu .....</b>                          | <b>51</b> |
| 8.3.1. Biyokömüre H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> emdirme.....    | 53        |
| 8.3.2. Torrefaksiyon deneyleri.....                              | 53        |
| <b>8.4. Su Buharı ile Fiziksel Aktivasyon.....</b>               | <b>54</b> |
| <b>8.5. Biyokömür Örneklerinin Karakterizasyonu .....</b>        | <b>55</b> |
| 8.5.1. Nem miktar tayini .....                                   | 55        |
| 8.5.2. Yığın yoğunluğu tayini.....                               | 55        |
| 8.5.3. Gerçek yoğunluk tayini.....                               | 55        |
| 8.5.4. pH değerlerinin belirlenmesi .....                        | 55        |
| 8.5.5. Elementel analiz.....                                     | 56        |
| 8.5.6. Kül miktar tayini .....                                   | 56        |
| 8.5.7. Uçucu madde tayini.....                                   | 56        |
| 8.5.8. Termogravimetrik analiz (TGA) .....                       | 57        |
| 8.5.9. FT-IR spektroskopisi .....                                | 57        |
| 8.5.10. Yüzey alanı ve gözeneklilik belirlenmesi.....            | 57        |
| 8.5.11. X ışını floresans spektrometresi .....                   | 58        |
| 8.5.12. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....          | 58        |
| <b>8.6. Sabit Yataklı Kolon Adsorpsiyonu .....</b>               | <b>58</b> |
| 8.6.1. Çalışmada kullanılan fenol'ün özellikleri .....           | 59        |
| 8.6.2. Sürekli sistem adsorpsiyon deneyleri .....                | 60        |
| <b>9. DENEYSEL SONUÇLAR .....</b>                                | <b>63</b> |
| <b>9.1. Hammadde Karakterizasyonu.....</b>                       | <b>63</b> |
| 9.1.1. Termogravimetrik analiz (TGA) .....                       | 63        |
| 9.1.2. Elementel analiz.....                                     | 64        |
| <b>9.2. Piroliz Ürün Dağılımı.....</b>                           | <b>64</b> |
| <b>9.3. Box–Behnken Deney Tasarım (BBD) İle Biyokömür Üretim</b> |           |

|                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| Koşullarının İstatistiksel Analizi .....                                   | 65  |
| 9.4. Biyokömür, Ürünlerinin Karakterizasyonu .....                         | 75  |
| 9.4.1. Kısa analiz ve elementel analiz.....                                | 75  |
| 9.4.2. Termogravimetrik analiz.....                                        | 76  |
| 9.4.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR).....            | 79  |
| 9.4.4. X-Işını floresans spektrometresi (XRF).....                         | 82  |
| 9.4.5. pH belirlenmesi.....                                                | 83  |
| 9.4.6. Yüzey alanı ve porozitenin (gözeneklilik) belirlenmesi.....         | 84  |
| 9.4.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....                     | 86  |
| 9.5. Sabit Yataklı Kolon Adsorpsiyonu .....                                | 88  |
| 9.5.1. Adsorban yüksekliğinin etkisi (H) .....                             | 88  |
| 9.5.2. Akış hızının etkisi (Q).....                                        | 90  |
| 9.5.3. Fenol Konsantrasyonunun Etkisi ( $C_0$ ).....                       | 92  |
| 9.5.4. Adsorban Yatağının Yeniden Kullanılabilirliği .....                 | 94  |
| 9.6. Sürekli Adsorpsiyon Sisteminde Kullanılan Matematiksel Modeller ..... | 95  |
| 9.6.1. Thomas modeli.....                                                  | 95  |
| 9.6.2. Adams-Bohart modeli .....                                           | 96  |
| 9.6.3. Yoon-Nelson modeli .....                                            | 97  |
| 9.7. Adsorpsiyon Sonuçlarının Literatürle Karşılaştırılması.....           | 106 |
| 10. SONUÇ VE ÖNERİLER.....                                                 | 107 |
| KAYNAKÇA.....                                                              | 112 |
| ÖZGEÇMİŞ                                                                   |     |

## TABLÖLAR DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1.</b> Türkiye’de ormanlık alanların ağaç türlerine göre dağılım .....                                                                                                         | 9  |
| <b>Tablo 2.2.</b> Kayın ağacı talaşının ön analiz ve bileşen dağılımları sonuçları .....                                                                                                  | 10 |
| <b>Tablo 3.1.</b> Biyokömür üretiminde kullanılan termokimyasal süreçler.....                                                                                                             | 11 |
| <b>Tablo 6.1.</b> Varyans analizi tablosu.....                                                                                                                                            | 32 |
| <b>Tablo 6.2.</b> 2 Seviyeli 4 faktör (X,Y,Z,T) için tam faktöriyel deney tasarım matrisi.....                                                                                            | 34 |
| <b>Tablo 6.3.</b> 2 Seviyeli 7 faktör için tam faktöriyel deney tasarımı.....                                                                                                             | 36 |
| <b>Tablo 6.4.</b> 2 Seviyeli 7 faktör için 1/2 kısmi faktöriyel deney tasarımı.....                                                                                                       | 36 |
| <b>Tablo 6.5.</b> 2 Seviyeli 7 faktör için 1/4 kısmi faktöriyel deney tasarımı.....                                                                                                       | 37 |
| <b>Tablo 6.6.</b> 2 Seviyeli 7 faktör için 1/8 kısmi faktöriyel deney tasarımı.....                                                                                                       | 37 |
| <b>Tablo 6.7.</b> 3 Faktör merkezi kompozit tasarım matrisi .....                                                                                                                         | 41 |
| <b>Tablo 6.8.</b> 3 Faktör için Box-Behnken deney tasarım matrisi .....                                                                                                                   | 43 |
| <b>Tablo 8.1.</b> Box-Behnken tasarımına (BBD) göre deneysel bağımsız değişkenlerin<br>sembolleri, kodlanmış seviyeleri ve değerleri .....                                                | 51 |
| <b>Tablo 8.2.</b> Farklı torrefaksiyon koşullarında kodlanmış ve gerçek değerlerde<br>deneysel faktörlerin çalışılmasına yönelik deneylerden oluşan Box-<br>Behnken tasarım matrisi ..... | 52 |
| <b>Tablo 8.3.</b> Fenol özellikleri .....                                                                                                                                                 | 59 |
| <b>Tablo 9.1.</b> Kayın ağacı talaşı elementel analiz sonuçları (alındığı gibi) .....                                                                                                     | 64 |
| <b>Tablo 9.2.</b> Kayın ağacı talaşından üretilen biyokömüre farklı koşullarda<br>torrefaksiyon işlemi uygulandığında biyokömür verimi ve elementel<br>karbon içeriği .....               | 65 |
| <b>Tablo 9.3.</b> Yanıtlar için model terimlerinin F- ve P-değerlerinin ANOVA<br>çizelgesi .....                                                                                          | 66 |
| <b>Tablo 9.4.</b> Yanıtlar için ANOVA sonuçları .....                                                                                                                                     | 66 |
| <b>Tablo 9.5.</b> Biyokömür örneklerinin elementel analizleri ( % ağırlıkça, alındığı<br>gibi) .....                                                                                      | 76 |
| <b>Tablo 9.6.</b> Biyokömür örneklerinin kısa analizleri ( % ağırlıkça, alındığı gibi) .....                                                                                              | 76 |
| <b>Tablo 9.7.</b> Biyokömür örneklerinin TGA sonuçları.....                                                                                                                               | 77 |
| <b>Tablo 9.8.</b> Biyokömür örneklerinin FT–IR fonksiyonel grupları ve karşılık gelen<br>dalga sayıları .....                                                                             | 82 |
| <b>Tablo 9.9.</b> Biyokömür örneklerinin XRF analizi .....                                                                                                                                | 83 |

|                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tablo 9.10.</b> Biyokömür örneklerinin pH değerleri.....                                                            | 84  |
| <b>Tablo 9.11.</b> Biyokömür örnekleri'nin gözenek özelliği, yüzey alanı, gerçek<br>yoğunluğu ve yığın yoğunluğu ..... | 85  |
| <b>Tablo 9.12.</b> Fenol için kolon kırılma eğrileri parametreleri, adsorpsiyon kapasitesi<br>ve % giderme .....       | 94  |
| <b>Tablo 9.13.</b> Farklı koşullarda Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson model<br>parametreleri sonuçları .....        | 106 |
| <b>Tablo 9.14.</b> Üretilen SBA-BC'nin literatürdeki fenol adsorpsiyonu çalışmalarıyla<br>karşılaştırılması .....      | 106 |



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Biyokütle oluşum, dönüşüm ve tüketim süreçleri .....                                                                                                                                                            | 5  |
| Şekil 2.2. Bitki hücresi bileşenleri.....                                                                                                                                                                                  | 6  |
| Şekil 2.3. Kayın ağacı ve kayın ağacı talaşının görüntüsü .....                                                                                                                                                            | 9  |
| Şekil 3.1. Biyokütlenin torrefaksiyon süreci boyunca kütle ve enerjisindeki değişimler.....                                                                                                                                | 14 |
| Şekil 3.2. Nemli biyokütlenin oda sıcaklığından istenen torrefaksiyon sıcaklığına ısıtılması ve sonrasında torrefiye edilmiş ürünün soğumasına kadar gerçekleşen aşamalar .....                                            | 15 |
| Şekil 3.3. Torrefaksiyon sıcaklığı – ürün verimi ilişkisi.....                                                                                                                                                             | 17 |
| Şekil 3.4. Torrefaksiyon sıcaklığı – enerji verimi ilişkisi.....                                                                                                                                                           | 17 |
| Şekil 3.5. Çeşitli biyokütle kaynaklarının farklı sıcaklık ve bekleme sürelerindeki enerji yoğunlukları .....                                                                                                              | 18 |
| Şekil 4.1. Biyokömür yapısının piroliz sıcaklığı ile değişimi .....                                                                                                                                                        | 20 |
| Şekil 4.2. Biyokütle hammaddesinin içermiş oldukları bileşenlerin piroliz sonrası ürün dağılımına etkisi .....                                                                                                             | 21 |
| Şekil 6.1. Bir prosesin genel şematik gösterimi .....                                                                                                                                                                      | 28 |
| Şekil 6.2. Deney tasarımının aşamaları .....                                                                                                                                                                               | 29 |
| Şekil 6.3. Güven aralığı .....                                                                                                                                                                                             | 31 |
| Şekil 6.4. 3 Faktör için merkezi kompozit tasarım sınırları .....                                                                                                                                                          | 40 |
| Şekil 6.5. 3 Faktör için Box-Behnken tasarım sınırları .....                                                                                                                                                               | 42 |
| Şekil 8.1. Deneysel yöntem akış diyagramı .....                                                                                                                                                                            | 49 |
| Şekil 8.2. Torrefaksiyon deney düzeneği .....                                                                                                                                                                              | 54 |
| Şekil 8.3. Fenol için kalibrasyon grafiği.....                                                                                                                                                                             | 59 |
| Şekil 8.4. Sürekli sistem çalışma düzeneği.....                                                                                                                                                                            | 60 |
| Şekil 9.1. Kayın ağacı talaşının termal bozunma eğrileri.....                                                                                                                                                              | 63 |
| Şekil 9.2. Biyokömür veriminin tahmin edilen ve gerçek değerleri arasındaki ilişki ....                                                                                                                                    | 69 |
| Şekil 9.3 Karbon içeriğinin tahmin edilen ve gerçek değerleri arasındaki ilişki.....                                                                                                                                       | 70 |
| Şekil 9.4. Üç deneysel ( $H_3BO_3$ /Biyokömür oranı, reaksiyon sıcaklığı ve bekleme süresi) değişkenin biyokömür verimi üzerine etkisi 3D yüzey (sağ) ve 2D Kontor (sol) grafikleri gösterimi, $H_3BO_3$ /Biyokömür oranı, |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Reaksiyon sıcaklığı ve sabit Bekleme süresinde(75 dk) biyokömür verimine etkisi.....                                                                                                                                                                                                                                                                      | 71 |
| <b>Şekil 9.5.</b> Üç deneysel ( $H_3BO_3$ /Biyokömür oranı, reaksiyon sıcaklığı ve bekleme süresi) değişkenin biyokömür verimi üzerine etkisi 3D yüzey (üst) ve 2D Kontor (alt) grafikleri gösterimi, $H_3BO_3$ /Biyokömür emdirme oranı, Reaksiyon bekleme süresi ve sabit Torrefaksiyon sıcaklığın 'da (200 °C) biyokömür verimine etkisi .....         | 72 |
| <b>Şekil 9.6.</b> Üç deneysel ( $H_3BO_3$ /Biyokömür oranı, reaksiyon sıcaklığı ve bekleme süresi) değişkenin yüzde karbon içeriği üzerine etkisi 3D yüzey (üst) ve 2D Kontor (alt) grafikleri gösterimi, $H_3BO_3$ /Biyokömür emdirme oranı, torrefaksiyon sıcaklığı ve Sabit Reaksiyon bekleme süresinde (75 dk) karbon içeriği üzerine etkisi .....    | 73 |
| <b>Şekil 9.7.</b> Üç deneysel ( $H_3BO_3$ /Biyokömür oranı, reaksiyon sıcaklığı ve bekleme süresi) değişkenin yüzde karbon içeriği üzerine etkisi 3D yüzey (üst) ve 2D Kontor (alt) grafikleri gösterimi, $H_3BO_3$ /Biyokömür emdirme oranı, Reaksiyon bekleme süresi ve sabit Torrefaksiyon sıcaklığın 'da (200 °C) karbon içeriği üzerine etkisi ..... | 74 |
| <b>Şekil 9.8.</b> BC ısıl bozunma eğrileri .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 77 |
| <b>Şekil 9.9.</b> E-BC ısıl bozunma eğrileri .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 77 |
| <b>Şekil 9.10.</b> SBA-BC ısıl bozunma eğrileri .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 78 |
| <b>Şekil 9.11.</b> SBA - E-BC ısıl bozunma eğrileri .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 78 |
| <b>Şekil 9.12.</b> BC FT-IR spektrumu.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 80 |
| <b>Şekil 9.13.</b> E-BC FT-IR spektrumu .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 80 |
| <b>Şekil 9.14.</b> SBA-BC FT-IR spektrumu.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 81 |
| <b>Şekil 9.15.</b> SBA- E-BC FT-IR spektrum.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 81 |
| <b>Şekil 9.16.</b> Farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri, sol; BC (a) 250x, (b) 500x ve (c) 1000x .....                                                                                                                                                                                                                                              | 86 |
| <b>Şekil 9.17.</b> . Farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri, sol; SBA-BC (a) 250x, (b) 500x ve (c) 1000x sağ; SBA- E-BC (a) 250x (b) 500x ve (c) 1000x.....                                                                                                                                                                                           | 87 |
| <b>Şekil 9.18.</b> Sürekli adsorpsiyon ile fenol giderimi :(a) 1.5 cm yatak yüksekliğinin kırılma eğrisi üzerine etkisi ( $Co= 30$ mg/L, $Q= 2$ mL/dk, $pH= 6$ , $T= 25^\circ C$ ). (b) 1.5 cm yatak yüksekliğinin fenol giderimi % üzerine etkisi ( $Co= 30$ mg/L, $Q= 2$ mL/dk, $pH= 6$ , $T= 25^\circ C$ ).....                                        | 88 |

- Şekil 9.19.** Sürekli adsorpsiyon ile fenol giderimi: (a) 3.5 cm yatak yüksekliğinin kırılma eğrisi üzerine etkisi ( $C_o = 30$  mg/L,  $Q = 2$  mL/dk,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ). (b) 3.5 cm yatak yüksekliğinin fenol giderimi % üzerine etkisi ( $C_o = 30$  mg/L,  $Q = 2$  mL/dk,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ) ..... 89
- Şekil 9.20.** Sürekli adsorpsiyon ile fenol giderimi: (a) 7 cm yatak yüksekliğinin kırılma eğrisi üzerine etkisi ( $C_o = 30$  mg/L,  $Q = 2$  mL/dk,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ). (b) 7 cm yatak yüksekliğinin fenol giderimi % üzerine etkisi ( $C_o = 30$  mg/L,  $Q = 2$  mL/dk,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ) ..... 89
- Şekil 9.21.** Sürekli adsorpsiyon ile fenol giderimi: (a) 2 ml/dk akış hızının kırılma eğrisi üzerine etkisi ( $C_o = 30$  mg/L,  $H = 3,5$  cm,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ). (b) 2 ml/dk akış hızının fenol giderimi % üzerine etkisi ( $C_o = 30$  mg/L,  $H = 3,5$  cm,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ) ..... 90
- Şekil 9.22.** Sürekli adsorpsiyon ile fenol giderimi : (a) 4 ml/dk akış hızının kırılma eğrisi üzerine etkisi ( $C_o = 30$  mg/L,  $H = 3,5$  cm,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ). (b) 4 ml/dk akış hızının fenol giderimi % üzerine etkisi ( $C_o = 30$  mg/L,  $H = 3,5$  cm,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ) ..... 91
- Şekil 9.23.** Sürekli adsorpsiyon ile fenol giderimi: (a) 6 ml/dk akış hızının kırılma eğrisi üzerine etkisi ( $C_o = 30$  mg/L,  $H = 3,5$  cm,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ). (b) 6 ml/dk akış hızının fenol giderim %i üzerine etkisi ( $C_o = 30$  mg/L,  $H = 3,5$  cm,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ) ..... 91
- Şekil 9.24.** Sürekli adsorpsiyon ile fenol giderimi: (a) 10 ppm başlangıç konsantrasyonunun kırılma eğrisi üzerine etkisi ( $Q = 2$  ml/dk,  $H = 3,5$  cm,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ). (b) 10 ppm başlangıç konsantrasyonunun % fenol giderimi üzerine etkisi ( $Q = 2$  ml/dk,  $H = 3,5$  cm,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ) ..... 92
- Şekil 9.25.** Sürekli adsorpsiyon ile fenol giderimi : (a) 30 ppm başlangıç konsantrasyonunun kırılma eğrisi üzerine etkisi ( $Q = 2$  ml/dk,  $H = 3,5$  cm,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ). (b) 30 ppm başlangıç konsantrasyonunun % fenol giderimi üzerine etkisi ( $Q = 2$  ml/dk,  $H = 3,5$  cm,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ) ..... 93
- Şekil 9.26.** Sürekli adsorpsiyon ile fenol giderimi :(a) 60 ppm başlangıç konsantrasyonunun kırılma eğrisi üzerine etkisi ( $Q = 2$  ml/dk,  $H = 3,5$  cm,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ). (b) 60 ppm başlangıç konsantrasyonunun %

|                                                                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| fenol giderimi üzerine etkisi ( $Q= 2$ ml/dk, $H= 3,5$ cm, $pH= 6$ , $T= 25^{\circ}C$ ) .....                                                                                   | 93  |
| <b>Şekil 9.27.</b> Adsorpsiyon kolonu rejenerasyon eğrisi .....                                                                                                                 | 94  |
| <b>Şekil 9.28.</b> SBA-BC üzerinde kolon adsorpsiyonu için; a) Thomas b) Bohart-Adams c) Yoon-Nelson kinetik grafiği (1.5 cm yatak yüksekliği, $Q= 2$ ml/dk, $Co= 30$ pm).....  | 99  |
| <b>Şekil 9.29.</b> SBA- BC üzerinde kolon adsorpsiyonu için; a) Thomas b) Bohart-Adams c) Yoon-Nelson kinetik grafiği (3.5 cm yatak yüksekliği, $Q= 2$ ml/dk, $Co= 30$ pm)..... | 100 |
| <b>Şekil 9.30.</b> SBA-BC üzerinde kolon adsorpsiyonu için; a) Thomas b) Bohart-Adams c) Yoon-Nelson kinetik grafiği (7cm yatak yüksekliği, $Q= 2$ ml/dk, $Co= 30$ pm).....     | 101 |
| <b>Şekil 9.31.</b> SBA-BC üzerinde kolon adsorpsiyonu için; a) Thomas b) Bohart-Adams c) Yoon-Nelson kinetik grafiği (3.5 cm yatak yüksekliği, $Q= 2$ ml/dk, $Co= 10$ pm).....  | 102 |
| <b>Şekil 9.32.</b> SBA-BC üzerinde kolon adsorpsiyonu için; a) Thomas b) Bohart-Adams c) Yoon-Nelson kinetik grafiği (3.5 cm yatak yüksekliği, $Q= 2$ ml/dk, $Co=60$ pm).....   | 103 |
| <b>Şekil 9.33.</b> SBA-BC üzerinde kolon adsorpsiyonu için; a) Thomas b) Bohart-Adams c) Yoon-Nelson kinetik grafiği (3.5 cm yatak yüksekliği, $Q= 4$ ml/dk, $Co= 30$ pm).....  | 104 |
| <b>Şekil 9.34.</b> SBA-BC üzerinde kolon adsorpsiyonu için; a) Thomas b) Bohart-Adams c) Yoon-Nelson kinetik grafiği (3.5 cm yatak yüksekliği, $Q= 6$ ml/dk, $Co= 30$ pm).....  | 105 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|                    |                                                                     |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------|
| $\theta$           | : Hacimsel akış hızı (mL/dk)                                        |
| $\tau$             | : Adsorplanacak maddenin %50 oranında adsorplanması için geçen süre |
| 2D                 | : Kontor grafiği                                                    |
| 3D                 | : Yüzey grafiği                                                     |
| Adj.R <sup>2</sup> | : Ayarlanmış belirleme katsayısı                                    |
| C.V.               | : Varyans katsayısı.                                                |
| C <sub>0</sub>     | : Başlangıç konsantrasyonu (mg/mL),                                 |
| C <sub>t</sub>     | : t anında konsantrasyon (mg/mL),                                   |
| F                  | : Çizgisel akış hızı (cm/dk)                                        |
| k <sub>AB</sub>    | : Adams- Bohart hız sabiti (L/mg.dk)                                |
| k <sub>T</sub>     | : Thomas hız model sabiti (mL/dk.mg),                               |
| k <sub>YN</sub>    | : Yoon-Nelson hız sabiti (1/dk)                                     |
| m                  | : Adsorban kütlesi (g),                                             |
| Mad                | : Yatak tamamen doygun hale gelene kadar tutulan fenol miktarı (g)  |
| N <sub>0</sub>     | : Doygunluk konsantrasyonu (mg/L)                                   |
| q <sub>Th</sub>    | : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),                                    |
| R <sup>2</sup>     | : Belirleme katsayısı                                               |
| S.D.               | : Standart sapma                                                    |
| t                  | : Zamanı (dk)                                                       |
| t <sub>e</sub>     | : Sabit derişime ulaşılan zaman (dk)                                |
| Z                  | : Kolon yatak yüksekliği (cm)                                       |
| ANOVA              | : Varyans analizi                                                   |
| ASTM               | : Amerikan Test ve Malzeme Kurumu                                   |
| BBD                | : Box-Behnken tasarım                                               |
| BC                 | : Biyokömür                                                         |
| BET                | : Brunauer, Emmett ve Teller teorisi                                |
| CCD                | : Merkezi kompozit tasarım                                          |
| E-BC               | : H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> emdirilmiş biyokömür               |
| FT-IR              | : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi                       |
| HHV                | : Üst ısı değeri                                                    |
| HTC                | : Hidrotermal karbonizasyon                                         |

|           |                                                               |
|-----------|---------------------------------------------------------------|
| IR        | : İmpregnasyon oranı                                          |
| RSM       | : Tepki yüzey metodolojisi                                    |
| SBA- BC   | : Su buharı ile aktive edilmiş biyokömür                      |
| SBA- E-BC | : Su buharı ile aktive edilmiş $H_3BO_3$ emdirilmiş biyokömür |
| SEM       | : Taramalı Elektron Mikroskobu                                |
| TGA       | : Termal Gravimetrik Analiz                                   |
| UV/VIS    | : Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektrofotometrisi             |
| XRF       | : X-Işınları Floresans Spektrometresi                         |



## 1. GİRİŞ

Güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, hidrolik enerji, jeotermal enerji, dalga enerjisi ve biyokütle enerjisi temel yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Bunlar içerisinde bulunan biyokütle, yenilenebilir enerji kaynakları arasında kullanımı eskiye dayanan ve farklı ürünlere dönüştürülme potansiyeline sahip karbon, hidrojen, oksijen ve azottan oluşan bitki veya hayvan kökenli fosilleşmemiş organik maddeler olarak bilinmektedir[1]. Biyokütle tükenmez bir kaynak olması her yerde yetiştirile bilinmesi, fosil kaynaklara göre kükürt ve azot içeriğinin daha düşük olması, CO<sub>2</sub> ve çeşitli sera gazı emisyonlarını azaltarak küresel ısınmayı önlemeye yardımcı olması, biyolojik olarak parçalanabilen ve sürdürülebilir ürünlerin eldesi ve sosyo-ekonomik gelişme sağlaması yönüyle önemli bir kaynaktır. Piroliz, sıvılaştırma ve gazlaştırma gibi termokimyasal dönüşüm yöntemleri ile biyokütleden enerjiye ek olarak yararlı ürünler elde etmek mümkündür. Piroliz katı ürünü olan biyokömür ve aktivasyon ile elde edilen aktif karbon bu ürünler arasındadır [2].

Karbonca zengin olan biyokömür materyali, tarımsal / kentsel organik atıkların günümüzde modern piroliz işlemleri ile oksijensiz veya az oksijenli ortamda yüksek sıcaklıkta elde edilen katı ürünüdür. Biyokömür; toprakta kullanıldığında karbon tutulmasını sağlamasının yanı sıra, toprak ve suda ağır metallerin gideriminde, toprağa besin maddesi sağlamada, su tutma ve havalandırmayı artırmada, kimyasal gübre ve pestisit kullanımı azaltmada, besin maddelerinin topraklardan yıkanmasını azaltmada, tarımsal üretim verimini arttırmada ve toprak özelliklerini geliştirmede etkin rol oynamaktadır [2].

Biyokömürün kimyasal bileşimi heterojen olmakla birlikte, temel olarak sabit karbon, uçucu madde, kül ve nem bileşenlerinden oluşmaktadır. Biyokömür özellikleri, piroliz işlem koşullarına ve biyokütlenin cinsi bağlıdır. Farklı koşullarda üretilen biyokömürün verimi ve fizikokimyasal özellikleri de farklı olmaktadır [3]. Bu nedenle, biyokömürün kullanım amacına uygun karakteristik özelliklere sahip olması için en uygun üretim koşullarının belirlenmesi gereklidir.

Biyokömür, toprakta uygulandığında toprak düzenleyicisi olarak görev yapmaktadır. Tek başına ya da farklı organik/inorganik bileşenler ile birlikte toprakta uygulanması ile sentetik gübre kullanımının azaltılması ve karbonun

toprakta depolanması mümkündür. Tarım ürünlerinin verimli bir şekilde üretilmesi için toprakta besleyici madde ve minerallerin yeterli oranlarda bulunması gereklidir. Bor da bitki büyümesinde gerekli olan bileşenlerden biridir. Topraktaki bor konsantrasyonları 2 ila 200 mg B kg<sup>-1</sup> arasında değişir, ancak genellikle %5-10'dan azı bitkiler için uygundur. Bor konsantrasyonu, topraktaki kil minerallerinin doğası, pH, kireçlenme, organik madde içeriği, diğer elementlerle ilişkisi, yağış ve hava gibi çeşitli çevresel faktörlerden etkilenir. Toprakta bor eksikliği olması durumunda bitkiler büyüyebilir ve yaprak yapabilirler ancak, meyve ve tohum üretiminde kayıplar meydana gelirken istenmeyen bazı hastalıkların oluşması da kaçınılmazdır. Yeterli miktarda bor, çiçeklenme ve ürün kapasitesinde artış meydana getirirken, bitki yapraklarında ve meyve kabuklarında oluşan hastalıklar ve bozulmaları azalmaktadır. Böylece bor kullanımı ile ürün veriminde artış ve elde edilen ürünlerin kalitesi artırılmış olur [4-5]. Ancak, bor organik madde içeriği düşük ve kumlu topraklardan kolayca yıkanabilen bir elementtir. Bu nedenle kumlu ve asidik topraklarda, yağışın çok olduğu bölgelerde ve sulamanın sık yapıldığı üretim mekanizmalarında bor elementinin büyük bir kısmı topraktan yıkanır. Bu tip tarım alanlarında toprağın bor ile düzenli olarak beslenmesi gereklidir [6,7]. Bor ile takviye edilmiş biyokömür bu soruna çözüm olabilecek niteliktedir.

Günümüzde insan sağlığını etkileyen en önemli problemlerin başında çevre kirliliği gelmektedir. Endüstriyel işlemler sonucunda oluşan kirleticiler her geçen gün daha karmaşık hale gelmekte ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Kimyasal maddelerin toprağa sızmaları veya atılmaları, atmosfere yapılan emisyonlar ve atıksu deşarjları, bu kirliliklerin ana nedenleridir. Endüstri ve sanayi kuruluşları, hayvancılık, tarım ve konutların kullanımı sonucu oluşan sular, içerdikleri sağlığa zararlı, kimyasal ve biyolojik maddelerden dolayı “atıksu” olarak tanımlanmaktadır. Petrokimya ve rafineri tesisleri, kimyasal tesisler, kömür fırınları, plastik endüstrisi, kağıt endüstrisi, pestisit sanayisi, tekstil ve boya endüstrisi atıksularında, organik maddeler özellikle fenol ve türevleri bol miktarda bulunmaktadır. Türkiye’de Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’ne göre, atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartlarında, maksimum fenol sınırı 10 mg/L olarak belirlenmiştir [8].

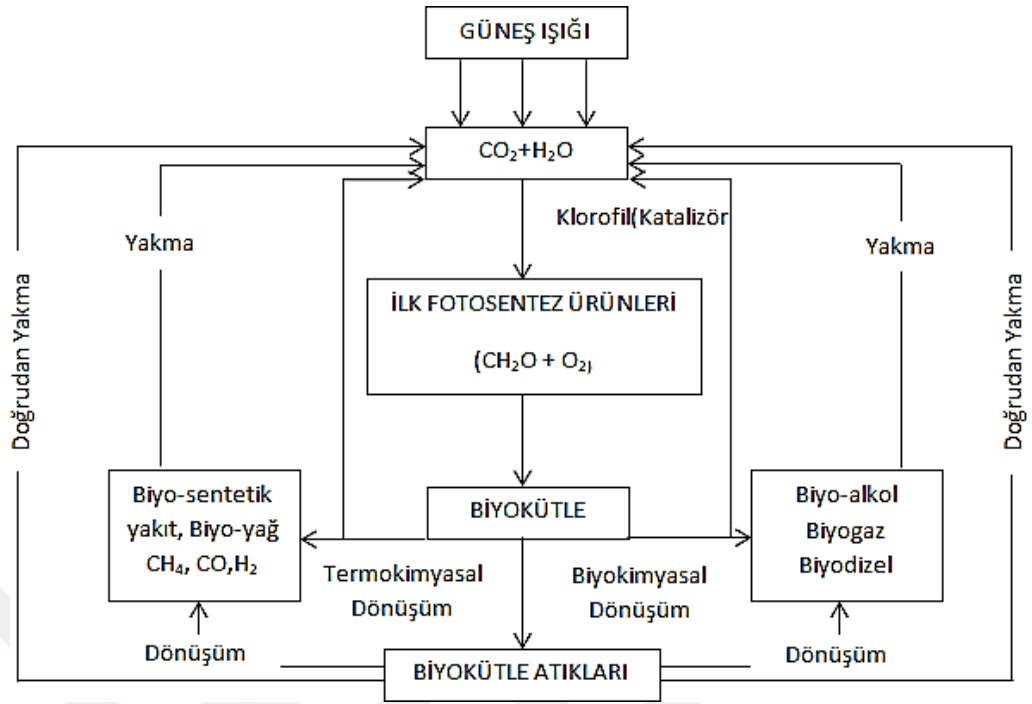
Atık suların saflaştırılmasında çöktürme, ekstraksiyon, yüzdürme, iyon değişimi, adsorpsiyon, filtrasyon, koagülasyon, gibi birçok yöntem kullanılmaktadır [9]. Bunlar içerisinde kullanımının kolay ve yüksek verime sahip olması sebebiyle adsorpsiyon fenol gideriminde temel mekanizma olarak ön plana çıkmaktadır. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek yüzey alanı, gözenekli yapısı, zengin fonksiyonel grupları ve kolay elde edilebilirliği nedeniyle biyokömür, adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan önemli bir adsorbenttir.

Yukarıda verilen bilgiler ışığında yürütülen tez çalışmasında, biyokütle kaynağı olarak orman endüstrisi atığı olan kayın ağacı talaşından piroliz ile üretilen biyokömürün iki farklı alanda kullanımının değerlendirilmesi amaçlanmıştır. İlk olarak, bor eksikliği bulunan topraklarda kullanılmak üzere borik asit takviyeli biyokömür üretiminde torrefaksiyon sürecine etki eden koşulların deney tasarımı ile optimizasyonu çalışılmıştır. En yüksek karbon içeriğine sahip en yüksek verimde üretilen biyokömür için torrefaksiyon çalışma koşullarının belirlenmesi hedeflenmiştir. İkinci amaç ise, atık sular nedeniyle toprakta birikim yapan organik kirleticilerden olan fenolün sudan giderimi için yüzey özellikleri iyileştirilmiş/geliştirilmiş biyokömür üretiminin ve bu aktif biyokömürün fenol adsorpsiyonunda kullanımının araştırılmasıdır. Bu hedefler kapsamında, tez çalışmasında piroliz, torrefaksiyon ve sürekli adsorpsiyon modelleri konularında çalışılmıştır.

## 2. BİYOKÜTLE

Güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, hidrolik enerji, jeotermal enerji, dalga enerjisi ve biyokütle enerjisi temel yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Bunlar içerisinde bulunan biyokütle, yenilenebilir enerji kaynakları arasında kullanımı eskiye dayanan ve farklı ürünlere dönüştürülme potansiyeline sahip karbon, hidrojen, oksijen ve azottan oluşan bitki veya hayvan kökenli fosilleşmemiş organik maddeler olarak bilinmektedir. Bitkilerin ve canlı organizmaların fotosentez işlemi ile edilen biyokütle, dünyadaki enerji kaynakları arasında, kömür, petrol ve doğalgaza göre dördüncü sırada yer almaktadır [1-10-11-12]. Biyokütle kaynakları olarak, orman atıkları (talaş, ağaç kütükleri vb), tarımsal atıklar (saman, küspe, şeker kamışı vb), endüstriyel organik atıklar, şehir kanalizasyon atıkları örnek olarak verilebilir [13]. Şekil 2.1’de biyokütle oluşumu, dönüşüm ve tüketim süreçleri gösterilmiştir [11,12].

Biyokütle, biyokütlenin yapı taşlarını oluşturan karbonhidratları üretmek için fotosentez yoluyla hava, su ve güneş ışığındaki CO<sub>2</sub> arasındaki reaksiyondan elde edilen bitki materyalidir. Fotosentez, mevcut güneş ışığının %1’inden daha azını depolanmış kimyasal enerjiye dönüştürür. Biyokütlenin biyokimyasal ya da termokimyasal dönüşümü sırasında ya da elde edilen ürünlerin kullanımında yağığa çıkan CO<sub>2</sub> ağırlıklı gazlar atmosfere verildiğinde, daha sonra yeni biyokütlelerin fotosentezi sırasında kullanılacağı için biyokütle dönüşüm süreci döngüseldir ve CO<sub>2</sub> nötr olarak tanımlanır [14,15].

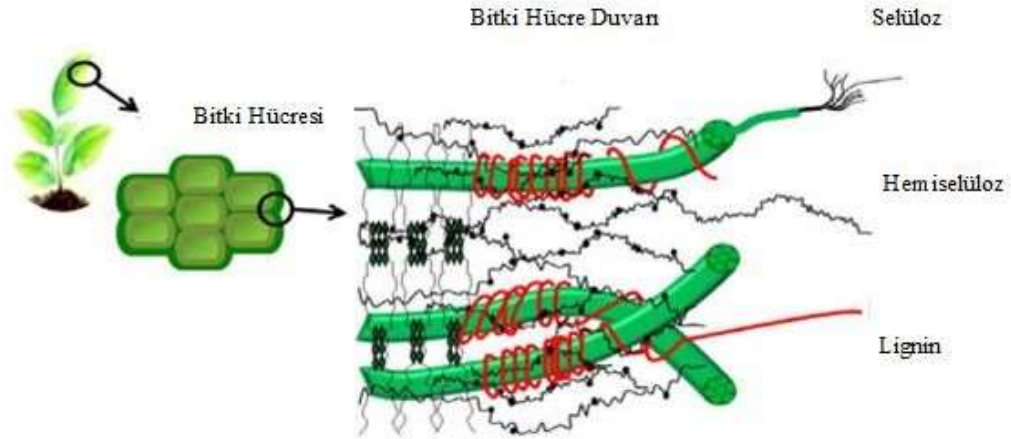


Şekil 2.1. Biyokütle oluşum, dönüşüm ve tüketim süreçleri [15]

## 2.1. Biyokütle Yapısı

Selüloz, hemiselüloz ve lignin biyokütlenin üç ana bileşenidir. Genel olarak, selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri biyokütlenin tipine bağlı olarak sırasıyla %40-60, %15-30 ve %10-25 oranlarında bulunmaktadır. Biyokütle içinde az miktarda bulunan diğer kimyasal yapılar inorganik maddeler ve düşük molekül ağırlıklı ekstraktlardır (reçineler, terpenler, yağlar vs.) [16]. Şekil 2.2’de bitki hücresi bileşenleri verilmiştir.

Bu yapıların oranları biyokütleden biyokütleyle farklılık göstermektedir. Örneğin sert odunsu yapılarda (talaş ve ağaç sapları gibi) selüloz daha çok bulunurken, yumuşak odunsu yapılarda (findık kabuğu gibi) lignin daha çok, ağaç yaprakları, otlar ve buğday sapı gibi bitkisel yapılarda ise hemiselüloz daha fazla bulunmaktadır [17,18, 19].



Şekil 2.2. Bitki hücresi bileşenleri [20]

### 2.1.1. Selüloz

Bitki hücrelerinin hücre duvarını oluşturan ve doğada en çok bulunan selülozun genel özellikleri aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- Biyokütlenin ana bileşeni olan selüloz, odunun kuru ağırlığının yaklaşık %45'ini oluşturur.
- Selüloz, birbirine  $\beta$ -1.4 glukozidik bağlarla bağlanmış tekrarlı D- glikoz ünitelerinden oluşan doğrusal bir polimerdir.
- Bu uzun zincirler birbirlerine hidrojen bağları ve van der Waals kuvvetleri ile bağlanırlar.
- Selüloz, biyokütlerdeki lifleri oluşturan yüksek molekül ağırlıklı bir polimerdir.
- Selüloz yapısının bozunması, kristal yapısının ısıl depolimerizasyona olan dayanıklılığı nedeniyle 240°C - 350°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşir [21,22].

### 2.1.2. Hemiselüloz

Biyokütlenin yapısını oluşturan hemiselüloz, selüloz ve ligninden sonra doğada en bol bulunan polimerlerden biridir. Hemiselülozun genel özellikleri aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Selülozun aksine hemiselüloz, odunu kuru ağırlığının yaklaşık %25-35 'ini oluşturur.

- Selülozdan farklı olarak hemiselüloz, daha kısa zincirlerden oluşan dallı polimerdir.
- Selülozda görülen polimer başına 7.000–15.000 glikoz molekülünün aksine 500–3000 şeker birimlerinden oluşan polisakkarittir.
- Hemiselülozun ısıtıl bozunması, 130–260 °C aralığında yavaş piroliz ile meydana gelir ve ağırlık kaybının çoğu 180°C'nin üzerinde sıcaklıkta başlar [21,22].

### 2.1.3. Lignin

Selülozdan sonra doğada bol miktarda bulunan ligninin genel özellikleri aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Odunun kuru ağırlığı %30-40 oranında lignin içerir.
- Lignin, amorf, çok dallı, çapraz bağlı makro moleküler bir yapıdır.
- Lignin ısıtıl işleme tabi tutulduğunda 280°C ile 500°C arasındaki sıcaklıkta bozunur.
- Lignin çapraz bağlara sahip olduğundan kimyasal bozunmaya karşı oldukça dirençlidir.
- Biyokütlenin hidrofobik ve aromatik kısmını oluşturur [21,22].

### 2.1.4. Ekstraktifler

Ekstraktifler, düşük molekül ağırlığına sahip ve nötral çözücülerde çözünebilen organik maddelerdir. Ekstraktifler reçine, yağlar, yağ asitleri, terpenin, tanen ve flavonoidler olarak da bilinmektedir. Organik ekstraktifler su veya alkol gibi polar veya toluen, hekzan gibi apolar çözücüler ile biyokütleden özütlenirler. Ekstraktifler enerji kaynağı, mikrop öldürücü ve böcek saldırılarına karşı savunma olarak kullanılmaktadır [23,24].

### 2.1.5. İnorganik Bileşikler

Biyokütle yapısında, alkali metaller (Na, K gibi), toprak alkaliler (Ca, Mg gibi ) ve S, Cl, N, P, Si, Al gibi bileşenler ile Cd, Zn, As, Pb, Cu, Hg gibi ağır metaller bulunmaktadır. İnorganik bileşenler genellikle biyokütlenin oldukça küçük bir kısmını oluşturmaktadır [24].

## 2.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynakları genel olarak karasal (tarım, orman ve enerji bitkileri), su kaynaklı (su yosunları algler) ve atıklar (hayvansal, kentsel ve endüstriyel)

olmak üzere üç farklı grupta sınıflandırılabilirler. Su bitkileri ve hayvansal atıklar yüksek nem içeriğine sahip biyokütle kaynaklarıdır, genellikle ıslak işleme tekniklerinden biri olan hidrotermal karbonizasyon (HTC) için uygun hammaddeyi oluştururlar. Talaş ve ağaç kütükleri gibi orman atıkları ise genellikle piroliz ve gazlaştırma prosesleri için uygun hammaddeyi oluştururlar [25,26]. Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak orman atığı olan kayın ağacı talaşı kullanılmıştır.

### 2.3. Kayın Ağacı

Kayın ağacı, bitkiler topluluğundaki *Fagace* familyasına dahil edilebilen bir orman ağacı çeşididir. Boyları yaklaşık 40 metreye kadar uzayabilen kayın ağaçları yaklaşık 750 yıl kadar yaşarlar. Ülkemizde Doğu Anadolu ve Doğu Karadeniz bölgelerinde rastlamak mümkündür. Yetiştigi bölgelerde süpürge ağacı olarak da bilinmektedir. İlkbahar ve sonbaharda kayın ağacında yapısal farklılıklara rastlanmamakla birlikte sonbaharda dış renkleri olduğundan daha koyudur. Kayın ağacının sıkı ve ince yapılı olduğu gözlemlenmekte, orta sertlikte ve bükülgen ve esnek bir ağaç olduğu bilinmektedir. Bu özelliği sayesinde kayın ağacı fiziksel etkilere karşı dayanıklıdır. Kayın ağacının açık havada çürümeye meyilli olduğu bilinmektedir. Kayın ağacı mobilya endüstrisinde tercih edilen ağaçlardanır. Ayrıca oymalı ahşap işlerinde, enstrüman yapımında, kayak ve kızak yapımında, fiç, makara, ayakkabı kalıbı vs. imalatında çok fazla kullanılır [27].

Ülkemiz ormanlarında yayılış alanı olarak en fazla 5.9 milyon hektar ile meşe, ardından alan büyüklüğü sırasına göre kızılçam, karaçam ve kayın gelmektedir. Ormanlarda yayılış gösteren ağaç türlerinin oluşturduğu toplam kapladıkları alanlar Tablo 2.1’de gösterilmiştir. Tablo 2.1 incelendiğinde 2015 verilerine göre ülkemizde yaklaşık 1,9 milyon hektar kayın ormanı bulunmaktadır [28,29].

**Tablo 2.1.** Türkiye’de ormanlık alanların ağaç türlerine göre dağılımı [28-29]

| Ağaç Türü  | Toplam Alan (hektar) |
|------------|----------------------|
| Meşe       | 5.886.195            |
| Kızılçam   | 5.610.215            |
| Karaçam    | 4.244.921            |
| Kayın      | 1.899.929            |
| Sarıçam    | 1.518.929            |
| Ardıç      | 958.423              |
| Göknar     | 584.781              |
| Sedir      | 482.391              |
| Ladin      | 322.857              |
| Kızılağaç  | 146.730              |
| Fıstıkçamı | 161.971              |
| Kestane    | 88.443               |
| Gürgen     | 34.989               |
| Kavak      | 16.288               |
| İhlamur    | 12.574               |
| Dişbudak   | 7.212                |

Kayın ağacının endüstriyel olarak kullanımı sonucunda elde edilen talaş atıklarının yakma dışında değerlendirildiği bir alan olmadığı için bu talaş atıkları yenilenebilir enerji kaynağı olarak bilimsel çalışmalar için kullanıma uygun biyokütle kaynağıdır. Kayın ağacı talaşına uygulanan termokimyasal işlemler sonucunda katı, sıvı ve gaz olmak üzere çeşitli alanlarda için kullanılabilecek yararlı ürünler elde edilmektedir. Şekil 2.3’de kayın ağacı ve kayın ağacı talaşının görüntüsü verilmiştir.



**Şekil 2.3.** Kayın ağacı ve kayın ağacı talaşının görüntüsü

### 2.3.1. Kayın ağacı talaşı özellikleri

Çalışma da kullanılan kayın ağacı talaşının nem, kül miktarı, sabit karbon, uçucu madde, hemiselüloz, selüloz, lignin, yağ ve ekstraktif madde tayinleri Tablo 2.2’de verilmiştir [30]. Tablo 2.2’de görüldüğü gibi kayın ağacı talaşı % 41,1’i selüloz, % 25,6’sı hemiselüloz, %25,3’si lignin, %7,9’u ekstraktif madde ve % 1,1’i yağdan oluşmaktadır.

**Tablo 2.2.** Kayın ağacı talaşının ön analiz ve bileşen dağılımları sonuçları [30]

| Analiz           | % Ağırlıkça | Yöntem         |
|------------------|-------------|----------------|
| Nem              | 9,73        | ASTM D 2016-74 |
| Kül              | 0,51        | ASTM D 1102-84 |
| Uçucu Madde      | 75,6        | ASTM E 872-82  |
| Sabit Karbon     | 14,16       | ASTM E 870-82  |
| Hemiselüloz      | 25,6        | TS 6812        |
| Lignin           | 25,3        | ASTM D 1106-96 |
| Ekstraktif Madde | 7,9         | ASTM D 1107-96 |
| Selüloz          | 41,1        | -              |
| Yağ              | 1,1         | TS-769         |

### 3. BİYOKÖMÜR

Karbon bakımından zengin olan biyokömür materyali, lignoselülozik biyokütlenin, alglerin, belediye katı atıklarının, kentsel organik atıkların ve hayvan atıklarının oksijenin sınırlı olduğu bir ortamda termokimyasal dönüşüm işlemi sırasında oluşan katı formdaki ürünlerdir [2]. Lehmann ve Joseph tarafından yayınlanan çalışmada biyokütlenin <700 °C sıcaklıkta ve oksijensiz ortamda ısı parçalanması ile oluşan karbon bakımından zengin ürün biyokömür olarak tanımlanmaktadır [31]. Hammaddelerin termokimyasal dönüşümü sırasında yapısındaki bağların kopması veya zincir kırılmaları sonucunda organik madde bozunarak katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüşür [32]. Oluşan katı, sıvı ve gaz ürünlere genellikle sırasıyla biyokömür, biyo-yag (katran) ve sentez gazı denilmektedir. Biyokömür elde edilirken oluşan biyoyakıt ve gazların (metan, karbonmonoksit gibi) alternatif enerji kaynağı olarak kullanılması ise biyokömürün diğer bir katma değeridir [33].

Farklı hammaddelerden üretilen biyokömür, yüksek karbon içeriği, yüzey alanı, gözenekliliği ve zengin fonksiyonel grupları nedeniyle toprakta, sera gazı tutulmasında, toprak ve atık sudaki ağır metal ve organik kirleticilerin giderilmesinde, hayvan çiftliklerinde slaj ek maddesinde ve enerji depolama sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [34].

#### 3.1. Biyokömür Üretim Teknolojileri

Biyokömür üretimin de yaygın olarak kullanılan termokimyasal dönüşüm süreçleri piroliz, gazlaştırma, hidrotermal karbonizasyon (HTC) ve torrefaksiyondur [35]. Biyokömür oluşumu biyokütlenin ısı dönüşümü ile gerçekleşmektedir. Termokimyasal yöntemlerle elde edilen biyokömür verimleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

**Tablo 3.1.** *Biyokömür üretiminde kullanılan termokimyasal süreçler [33,36]*

| Proses                    | Sıcaklık(°C) | Isıtma Hızı(°C/dk) | Bekleme süresi | Biyokömür verimi (%) |
|---------------------------|--------------|--------------------|----------------|----------------------|
| Hızlı piroliz             | ~ 500        | çok hızlı ( >50 )  | ~ 1 s          | 10 -15               |
| Yavaş piroliz             | ~ 400        | çok yavaş ( <10 )  | saat-gün       | 35                   |
| Gazlaştırma               | 750-900      | çok hızlı ( >50 )  | s-dk           | 10                   |
| Hidrotermal karbonizasyon | < 500        | çok yavaş ( <10 )  | -              | 10 - 20              |
| Torrefaksiyon             | ~ 290        | çok yavaş ( <10 )  | 10-60 dk       | 80                   |

### 3.1.1. Piroliz

Piroliz, oksijensiz ya da sınırlı miktarda oksijen varlığında yüksek sıcaklığın etkisi ile biyokütlenin ısı bozundurulması sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesi işlemidir.

Piroliz genel olarak üç aşamadan oluşmaktadır;

- İlk aşamada 100 – 110°C sıcaklık aralığında biyokütlenin yapısında bulunan su molekülleri uzaklaştırılır.
- İkinci aşama ön piroliz işlemi olarak tanımlanmaktadır. Artan sıcaklığın (100 – 300 °C) etkisiyle biyokütlenin yapısında kütle kaybı ve bağ kırılmalar (karbonil gruplarının oluşumu) gerçekleşerek düşük molekül ağırlıklı gazlar (CO ve CO<sub>2</sub>) oluşur.
- Üçüncü aşama ise ana piroliz işlemi olarak tanımlanmaktadır. Yaklaşık olarak 600 °C sıcaklığında biyokütle tamamen bozunarak katı (karbonca zengin), sıvı-biyoyağ ve gaz (CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) ürünler elde edilir.

Oluşan sıvı ürün saklanabilir ve enerji üretimi için birçok uygulamada kullanılabilir. Elde edilen gaz ürün ise düşük ısı değerlikli bir yakıt olup, güç santrallerinde ve ısıtma işlemlerinde kullanılabilir. Elde edilen bu üç ürün piroliz prosesini diğer dönüşüm yöntemlerine göre daha avantajlı hale getirir [33-37-38]. Piroliz ısıtma hızına bağlı olarak yavaş ve hızlı olmak üzere iki şekilde sınıflandırılır. Karbonizasyon işlemi olarak da tanımlanan yavaş piroliz uzun alıkonma süresi, düşük reaksiyon sıcaklığı ve düşük ısıtma hızı ile odun kömürü (char-coal) üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yavaş piroliz ile biyokütlenin ısı bozunma süreci genişleterek karbonlaşma arttırılır ve maksimum katı ürün verimi elde edilmiş olur. Hızlı piroliz süreci yüksek ısıtma hızı (> 50°C/dk) ve kısa alıkonma süresi (1 dakika) uygulanarak gerçekleştirilir. Bu yöntemle %70 sıvı ürün elde edilebilmektedir [38].

### 3.1.2. Hidrotermal Karbonizasyon

Hidrotermal karbonizasyon (HTC) yöntemi ile karbonca zengin ürün, biyokütlenin belirli oranda su ve katalizör ile karıştırılarak kapalı ortam içersinde, düşük sıcaklıkta (180-250°C) ve yüksek basınç altında gerçekleştirilmesiyle elde edilmektedir [2-39]. Hidrotermal karbonizasyon prosesi ile biyokütle ön kurutma işlemine tabi tutulmadığından bu yöntem ıslak biyokütleyi karbonca zengin ürüne dönüştürmek için etkili bir prosesdir. HTC prosesinden elde edilen katı ürüne hidrokömür denilmektedir. Oluşan hidrokömürler hidrofobik ve kırılğan özelliklere sahip olduğundan sıvı üründen kolayca ayrılırlar. Biyokütle su oranı, sıcaklık, zaman ve basınç parametreleri HTC prosesi ile oluşan ürün karakterini etkilemektedir [40].

### 3.1.3. Gazlaştırma

Gazlaştırma işlemi biyokütlenin yüksek sıcaklıkta (500-1400°C) ve az miktarda gazlaştırma ajanları (hava, oksijen, buhar vb.) ile gaz yakıt veya kimyasallara dönüştürüldüğü termokimyasal bir işlemdir [2]. Bu proses sonucunda büyük oranda gaz ürünler (karbon monoksit, karbon dioksit, hidrojen ve azot gibi) üretilmekte ve az miktarda katı, sıvı ürünler elde edilmektedir. Bu yöntem biyokömür üretiminin aksine hidrojen bakımından zengin gaz üretimi için kullanılan bir prosesdir. Gazlaştırma sonucu elde edilen biyokömür ile yavaş piroliz yöntemiyle elde edilen biyokömür karşılaştırıldığında, gazlaştırma prosesin de kullanılan yüksek sıcaklık etkisiyle oluşan biyokömürler yüksek miktarda karbon ve mineraller içermektedir. Bu nedenle gazlaştırma prosesi ile elde edilen biyokömür toprak düzenleyicisi olarak ya da adsorpsiyon işlemlerinde kullanılabilir [41].

### 3.1.4. Torrefaksiyon

Torrefaksiyon, oksijensiz inert ortamda, atmosferik basınç altında, 200-300°C gibi, düşük sıcaklıkta, düşük ısıtma hızlarında (10-30°C dk<sup>-1</sup>) ve 15-120 dk gibi bekleme sürelerinde biyokütlenin termal dönüşüme uğradığı termokimyasal dönüşüm işlemidir [42].

Bu süreç biyokütlenin fiziksel, biyokimyasal ve kimyasal bileşimini iyileştirerek birlikte yakma (co-firing) ve gazlaştırma süreçlerinden daha iyi performans elde edilmesini sağlar. Torrefaksiyon işlemi aynı zamanda yavaş piroliz, hafif piroliz, karbonizasyon ve yüksek sıcaklıkta kurutma olarak da bilinir.

Torrefaksiyon ham biyokütleyi yüksek ısıtma değerli, yüksek enerji yoğunluklu, hidrofobik, sıkıştırılabilir, öğütülebilir ve düşük (O/C) oranına sahip, yanma ve gazlaştırma uygulamaları için uygun bir katıya dönüştürür [43]. Şekil 3.1 torrefaksiyon prosesinde ki kütle ve enerji dengesini göstermektedir.

Torrefaksiyon prosesin de nem, uçucu hidrokarbonlar ve bir kısım gazların açığa çıkması ile biyokütlerde kütle kaybı meydana gelir. Bununla birlikte açığa çıkan gazlar biyokütlerdeki enerjinin küçük dilimine sahiptirler, bundan dolayı biyokütle kütle kaybı yaşıyor olsa da enerji içeriğinden az miktarda kayıp vermektedir. Şekil 3.1, 1 kg biyokütleden torrefaksiyon işlemi sonucu 0,3 kg uçucu madde ve 0,7 kg torrefiye edilmiş katı biyokütle elde edildiğini göstermektedir. 1 kg biyokütlenin enerji içeriği üst ısı değer (HHV (MJ/kg)) olarak düşünüldüğünde, uçucular bunun %10'unu (0.1 HHV) alırken, torrefiye edilmiş katı biyokütlede de bu enerjinin %90'ı (0.9 HHV) bırakılır. Bu nedenle, biyokütlenin enerji yoğunluğunda orjinal değerine göre %30'luk bir artış söz konusudur [44].

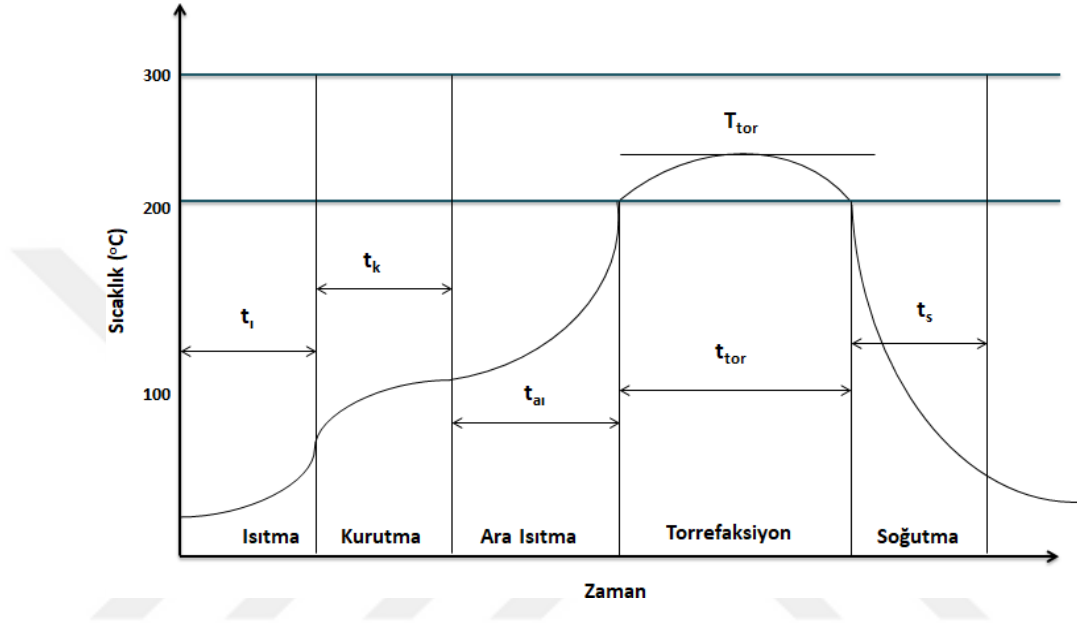


**Şekil 3.1.** *Biyokütlenin torrefaksiyon süreci boyunca kütle ve enerjisindeki değişimler [44]*

Torrefaksiyon sürecinde reaksiyon sıcaklığı, bekleme süresi ve biyokütlenin özelliklerine bağlı olarak ürün bileşimi ve verimi değişiklik göstermektedir.

### 3.1.4.1. Torrefaksiyon mekanizması

Bergman ve ark. tarafından yapılan çalışmada torrefaksiyon sürecinin basamakları ısıtma bölgeleri-sıcaklık-zaman profiline göre beş ana bölgeye ayrılmıştır. Tipik bir torrefaksiyon prosesi için nem çıkışı ve uçucu maddenin uzaklaşmasının sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 3.2’de verilmiştir [45].



Şekil 3.2. Nemli biyokütlenin oda sıcaklığından istenen torrefaksiyon sıcaklığına ısıtılması ve sonrasında torrefaksiyeye edilmiş ürünün soğumasına kadar gerçekleşen aşamalar [45]

Torrefaksiyon sürecinin basamakları şu şekilde açıklanmaktadır:

- **Ön Isıtma;** Torrefaksiyon işleminin birinci basamağı olan ön ısıtma nemin çıkmaya ve biyokütlenin de kurumaya başladığı aşama olarak tanımlanır. Biyokütle bu basamakta oda sıcaklığından, yaklaşık 100°C olan kurutma sıcaklığına kadar ısıtılır [46].
- **Kurutma;** Torrefaksiyon işleminin ikinci basamağı olan kurutma en yoğun enerji tüketiminin gerçekleştiği aşamadır. Bu aşama süresince yüksek nemli biyokütle içerisindeki nem buharlaşır. Buharlaşma tüm yüzey nemi çıkana kadar sabit sıcaklıkta gerçekleştiğinden biyokütlenin sıcaklığında çok az değişiklik olur [47].
- **Ara Isıtma;** Torrefaksiyon işleminin üçüncü basamağı olan ara ısıtmada biyokütlenin sıcaklığı ısıtmanın ilerlemesi ile birlikte 200°C'ye kadar yükselir. Bu aşama boyunca hafif organik bazı bileşiklerle beraber biyokütleyle fiziksel

olarak bağı bütün nem buharlaşır ve bu ara ısıtma basamağında uçucu maddenin organik bileşiklerinin de uzaklaşmasından dolayı kütle kayıpları da meydana gelebilir [45].

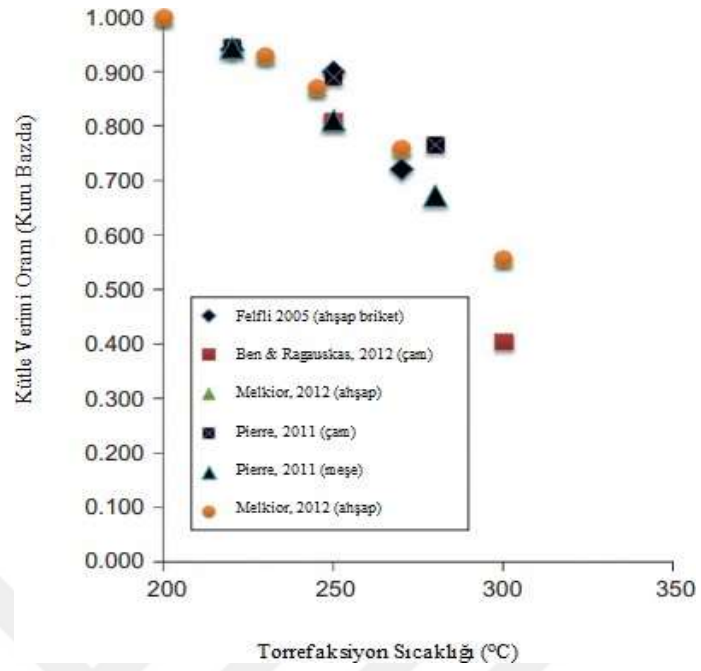
- **Torrefaksiyon;** Biyokütlenin asıl torrefaksiyon işlemi bu aşamada gerçekleşir. Torrefaksiyon, süresince ulaşılan maksimum sıcaklık 300°C'dir ve bu sıcaklık 200°C'nin altına düştüğünde torrefaksiyon sona erer [46]. Bu aşama sırasında hemiselüloz, lignin ve selülozdan daha reaktif olduğundan, kondenzasyon ve dehidrasyon reaksiyonları meydana gelir ve uçucu maddenin uzaklaşması sonucunda geriye torefiye edilmiş biyokütle kalır. En fazla ağırlık kaybının görüldüğü aşama bu torrefaksiyon aşamasıdır [47].
- **Soğutma;** Torrefaksiyon işleminin son basamağı olan soğutmada katı ürün 200°C'den istenen son sıcaklığa kadar soğutulur. Bu zaman süresince daha çok kütle kaybı meydana gelmez fakat adsorbe edilmiş reaksiyon ürünlerinin bir miktarının ayrılması sağlanır [45].

#### **3.1.4.2. Sıcaklık, bekleme süresi ve ısıtma hızının torrefaksiyona etkisi**

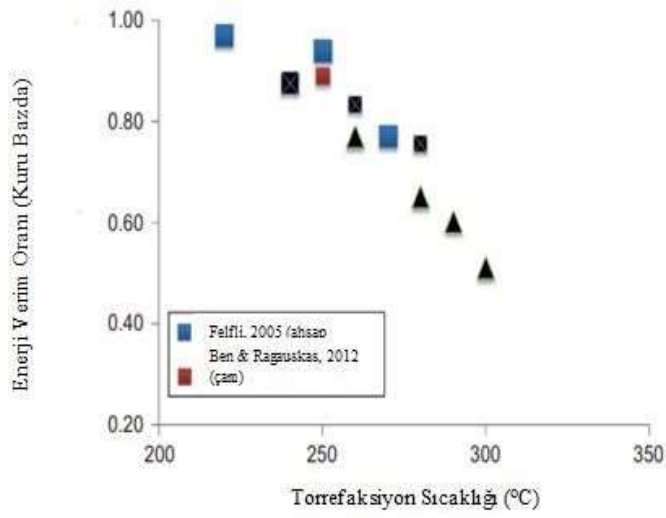
Sıcaklık, bekleme süresi, reaktör tipi, çalışılan atmosfer ve ısıtma hızı torrefaksiyonu etkileyen en önemli parametrelerdendir. Bu koşullar torrefaksiyon ürün özelliklerini de etkilemektedir.

- **Sıcaklık;** Yüksek sıcaklık biyokütlenin, termal bozunmasına ve dolayısıyla ağırlık kaybına yol açar. Biyokütlenin bozunması, ısıtma süresine ve ulaşılan maksimum sıcaklığa bağlıdır [44].

Yapılan birçok çalışma sıcaklığın torrefaksiyon üzerinde en etkili faktör olduğunu ortaya koymuştur. Torrefaksiyon sıcaklığının artmasıyla ürün veriminin (Şekil 3.3 ) ve enerji veriminin ( Şekil 3.4 ) azaldığı görülmektedir. Yüksek sıcaklık, düşük ürün ve enerji verimine sebep olurken, yüksek enerji yoğunluğu elde edilmesini sağlar. Bunun nedeni ise C/H ve C/O oranlarının artan sıcaklıkla artmaya başlamasıdır [48].

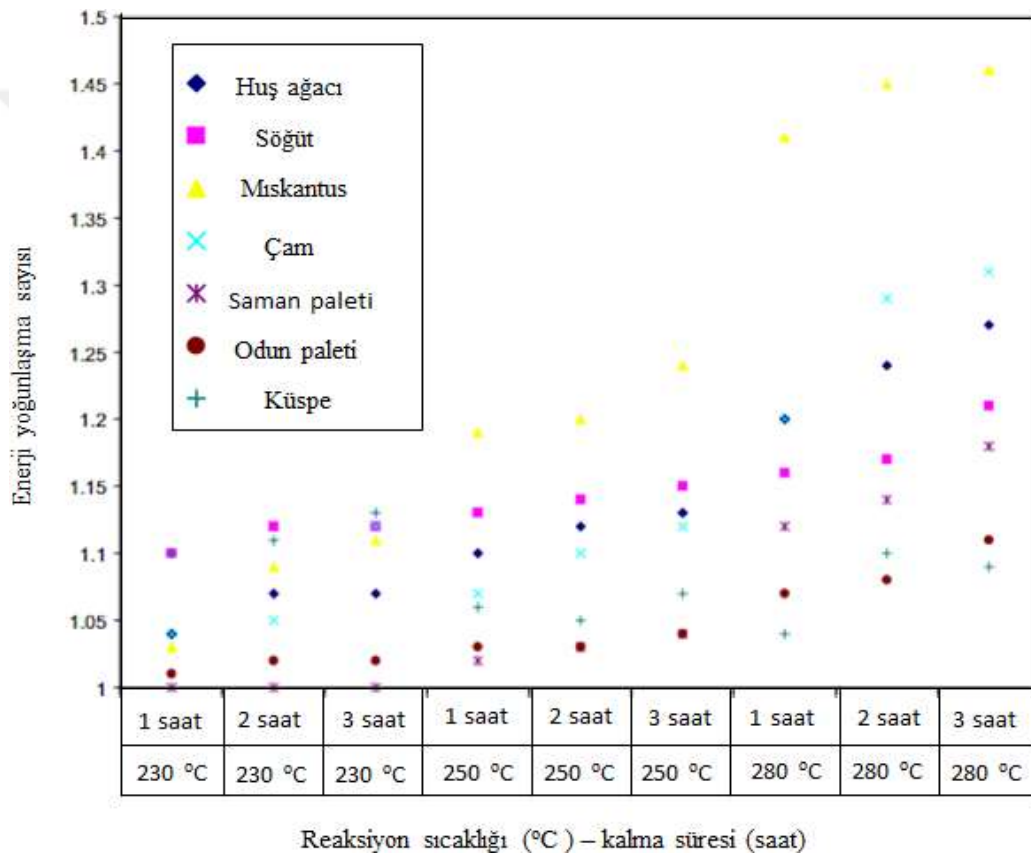


Şekil 3.3. Torrefaksiyon sıcaklığı – ürün verimi ilişkisi [48]



Şekil 3.4. Torrefaksiyon sıcaklığı – enerji verimi ilişkisi [48]

- **Bekleme Süresi;** Biyokütlenin termal bozunmasını etkileyen diğer en önemli faktörlerden biri de ulaşılan en yüksek sıcaklıktaki bekleme süresidir. Şekil 3.5’de farklı biyokütle kaynaklarının farklı sıcaklık ve bekleme sürelerinde elde edilen enerji yoğunlukları verilmiştir [49]. Yüksek sıcaklıklarda ve daha uzun bekleme sürelerinde katı ürün içindeki karbon içeriği artmakta, hidrojen ve oksijen içeriği azalmakta ve torrefiye edilmiş biyokütlenin ısı değeri artmaktadır [50].



Şekil 3.5. Çeşitli biyokütle kaynaklarının farklı sıcaklık ve bekleme sürelerindeki enerji yoğunlukları [50]

- **Isıtma hızı;** Torefaksiyon işlemi sırasında kullanılan ısıtma hızı ( $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ), nihai katı, sıvı ve gaz ürün dağılımını etkileyen ikincil bozunma reaksiyonlarını etkiler [51].

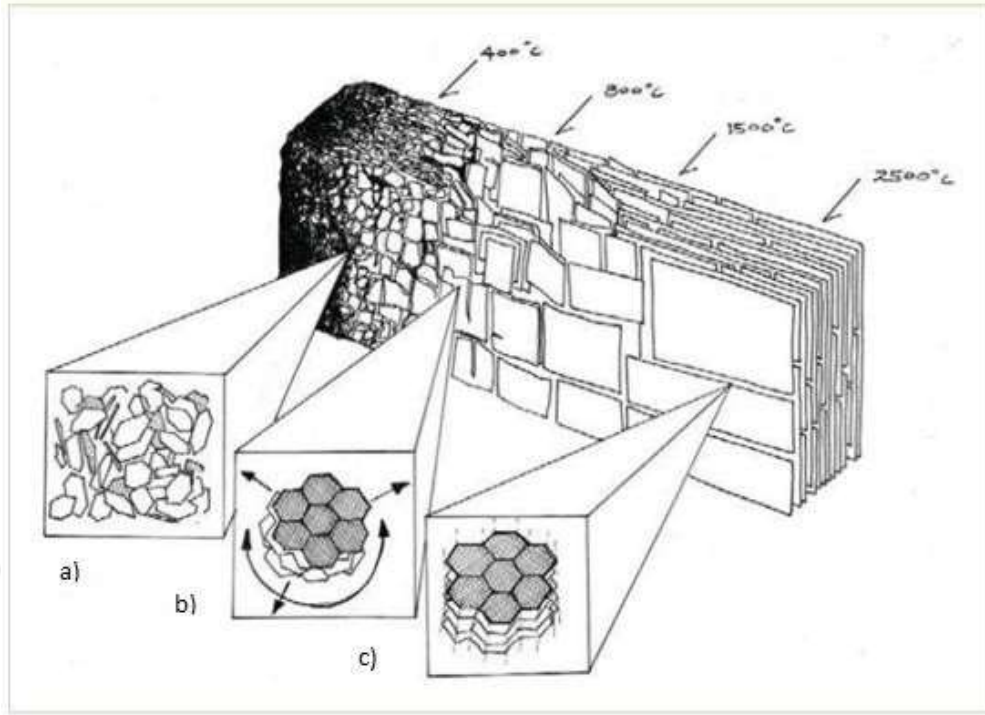
#### 4. BİYOKÖMÜRÜN İYİLEŞTİRİLMESİ

Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm işlemi olan piroliz sonucunda üretilen biyokömür, doğrudan toprak düzenleyicisi olarak kullanabileceği gibi, iyileştirme basamakları ile zenginleştirilerek toprağın eksik özelliklerinin tamamlanması ile organik gübre olarak da kullanılabilir. Bu nedenle daha etkin biyokömür üretimi için yeni yöntemler ve sistemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Biyokömürün verim ve fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde biyokütlenin kimyasal bileşimi, yapısı, boyutu ve şekli, termokimyasal dönüşüm süreç parametreleri (sıcaklık, ısıtma hızı ve kalma süresi) ve katalizörlerin eklenmesi gibi faktörler etkilidir [52,53]. Bu parametrelerin değiştirilmesi ile biyokömürün istenilen özellikleri geliştirilebilmektedir.

##### 4.1. Piroliz Şartları

Biyokütle pirolizinde reaktör sıcaklığı, ısıtma hızı, alıkonma süresi, partikül büyüklüğü, basınç, taşıyıcı gaz akış hızı ve katalizör dahil olmak üzere hazırlık koşulları da biyokömür verimini ve fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir [54].

Termokimyasal piroliz işlemi biyokütlenin 250°C'den yüksek sıcaklıklarda ve oksijensiz ortamda ısıl dönüşümü ile gerçekleşmektedir. Artan sıcaklık ile biyokütlenin yapısındaki kimyasal bağlar kırılarak düzensiz olan büyük hidrokarbon molekülleri daha düzenli küçük moleküllere parçalanırlar. Şekil 4.1' de biyokömür yapısının piroliz sıcaklığı ile değişimi gösterilmiştir [55].

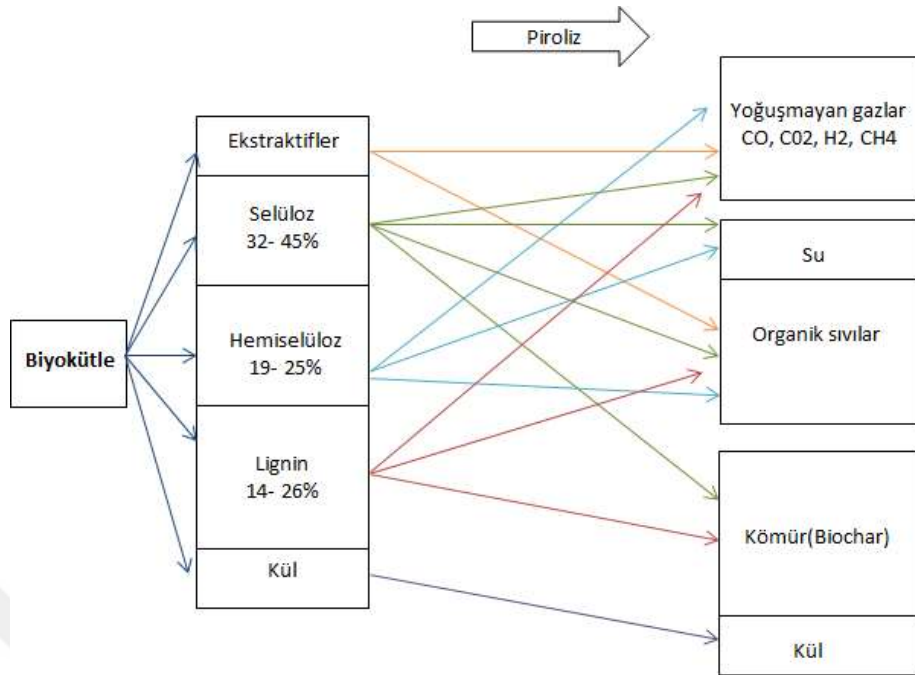


**Şekil 4.1.** *Biyokömür yapısının piroliz sıcaklığı ile değişimi [55]*

*a) Yüksek amorflik ve aromatik karbon oranında artış, b) Yapıda düzenlilik ve aromatik karbonların gelişmesi, c) Yapıda üç boyutlu grafitleşme*

## 4.2. Biyokütle Seçimi

Piroliz ürünlerinin dağılımını etkileyen en önemli parametrelerden biri biyokütle hammaddesinin seçimidir. Kullanılacak olan biyokütle türüne göre elde edilecek olan biyokömürlerin yüzey alanı, gözenek hacmi, su tutma kapasitesi, elementel bileşim, katyon değişim kapasitesi ve elektriksel iletkenlik gibi özellikleri değişkenlik göstermektedir [56]. Şekil 4.2’de biyokütle bileşenlerinin piroliz ürün dağılımına etkileri verilmiştir. Biyokömür oluşumunda selüloz ve ligninin katkısı olduğu görülmektedir [57].



**Şekil 4.2.** *Biyokütle hammaddesinin içermiş oldukları bileşenlerin piroliz sonrası ürün dağılımına etkisi*

#### 4.3. Biyokütle Sonrasında Uygulanan İşlemler

Biyokütlenin piroliz süreci ile elde edilen biyokömüre sonrasında bir takım iyileştirici işlemler uygulanır. Parçacık boyutu küçültme, ayırma, çözücü ile yıkama, torrefaksiyon, gazlaştırma gibi fiziksel işlemler, sıcak su ile yıkama asit ile yıkama, katalizör, element veya bileşik ekleme, buharla aktivasyon, kimyasal asit veya baz aktivasyonu ve biyolojik işlemler biyokütle pirolizi sonrasında uygulanacak işlemler arasında yer alırlar [58,59].

##### 4.3.1. Aktivasyon

Biyokütlenin pirolizi sırasında oluşan biyokömür az gelişmiş gözenekli bir yapıya ve düşük adsorplama kapasitesine sahiptir. Bu nedenle biyokömürlerin yüzey özelliklerinin, gözenek hacimlerini ve çaplarını geliştirmek için aktivasyon işlemine ihtiyaç duyulur. Aktivasyon prosesi fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere ikiye ayrılır [60].

#### 4.3.1.1. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon yöntemi, karbonizasyon ve karbondioksit ya da su buharlı aktivasyon prosedürü olmak üzere iki aşamadan meydana gelmektedir [61-62].

- Birinci basamak olan karbonizasyon aşamasında, hammadde, argon ya da azot gibi inert gaz ortamında ve yüksek reaksiyon sıcaklıklarında (200-900°C ısıtıl işlem uygulanarak katı ürün (biyokömür) elde edilir.
- İkinci aşamada ise oluşan yüksek karbonlu biyokömür, karbondioksit (CO<sub>2</sub>) ve su buharı gibi gazlarla veya ikisinin karışımı ile yüksek sıcaklıkta aktive edilir. Kullanılan oksitleyici gazlar, fonksiyonel grup kendilerine bağlayarak ve karbonlu katıdan bu yapıları ayırarak ürünün fizikokimyasal özelliklerinin (gözenek hacmi ve yüzey alanı gibi) iyileştirilmesini sağlar.

Fiziksel aktivasyon yönteminde kullanılan karbondioksit ve su buharı gazlarının katı karbon ile gerçekleştirdiği kimyasal tepkimeler aşağıda açıklanmıştır.

##### a) CO<sub>2</sub> gazı ile yapılan fiziksel aktivasyon:



CO<sub>2</sub> ile gerçekleşen fiziksel aktivasyon tepkimesi yüksek sıcaklıklarda ve oksijensiz ortamda meydana gelmekte olup, reaksiyon işlemi sırasında CO gazı açığa çıkmaktadır. Çoğunlukla katalizör maddesi olarak alkali metal karbonatları kullanılır ve sonuç olarak karbon yapısının yüzeyinde oksidasyon işlemi meydana gelerek karbonlu yapıdaki gözeneklerin daha fazla genişlemesine yardımcı olur [60,62].

##### b) Su buharı ile yapılan fiziksel aktivasyon:



Su buharı ile yapılan fiziksel aktivasyon yüksek sıcaklıklarda ve oksijensiz ortamda gerçekleştirilmektedir. Oksijenin yüksek reaksiyon sıcaklıklarında karbon yüzeyine tutunarak kütle kaybı meydana getirmesi nedeniyle, ortamda oksijen bulunması istenmemektedir.

Aktivasyon sırasında karbon su buharı ile tepkimeye girerek H<sub>2</sub> ve CO gazlarını oluşturmaktadır. H<sub>2</sub> gazı karbonun yapısındaki etkin merkezler tarafından adsorbe edildiği için reaksiyon hızının düşmesine sebep olmaktadır. Makromoleküler yapıdaki küçük organik gruplar, CO, CO<sub>2</sub>, yoğunlaşabilir sıvı ürünler ve su buharının ısıtma işlemi sonucunda uzaklaşmasıyla biyokömürün yüzey alanının artmasına yardımcı olmaktadır [60,62].

#### **4.3.1.2. Kimyasal aktivasyon**

Kimyasal aktivasyon yöntemi çeşitli kimyasalların kullanılmasıyla gerçekleşen bir aktivasyon yöntemidir. Kimyasal aktivasyonda, aktivasyon için yaygın olarak fosforik asit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), çinko klorür (ZnCl<sub>2</sub>), sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), potasyum karbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), sodyum hidroksit (NaOH), potasyum hidroksit (KOH), borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), demir klorür (FeCl<sub>3</sub>) ve dolomit (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) gibi çeşitli kimyasallar kullanılır [63,64].

Asit işlemi ile biyokömürün yüzey alanı ve gözenek yapısı gelişken, aynı zamanda amino, karboksilik ve diğer oksijen içeren fonksiyonel gruplar biyokömür yüzeyinde artmaktadır [65]. Kimyasal aktivasyon işlemi 2 farklı yöntem ile yapılmaktadır.

- Birinci yöntemde biyokütle farklı emdirme oranlarında uygun kimyasal maddelerle karıştırılıp, belirli sıcaklıklarda karbonize edildikten sonra yıkama işlemi yapılır.
- İkinci yöntemde ilk olarak biyokütle belirli sıcaklıklarda karbonize edilir ve oluşan gözenekli yapıya farklı emdirme oranlarında uygun kimyasal maddeler karıştırılmasıyla 300-800<sup>0</sup>C sıcaklık aralığında ısıtma işlemi uygulanır ve aktivasyon işlemi tamamlandıktan sonra yıkama işlemi yapılır.

Her iki yöntem de kimyasal aktivasyon işlemindeki yıkama genellikle saf su ile yapılmaktadır ve yıkama işleminin temel amacı gözeneklerde biriken kimyasalları temizlemektir.

#### 4.4. Piroliz Sonrası Torrefaksiyon

Torrefaksiyon, 200-300 °C gibi düşük sıcaklıklarda, atmosfer basıncında ve düşük ısıtma hızında ( $<10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ) gerçekleşen bir termokimyasal dönüşüm işlemidir [52]. Piroliz aşamasından sonra uygulanan torrefaksiyon süreci, biyokömüre uygulanan bazı desteklerin ısı kararlılığını gerçekleştirmek amacıyla kullanılmaktadır. Torrefaksiyon, oluşturulan kompleks yapısının tamamlanması için uygulanan son işlem olarak tanımlanabilir.

Biyokömür ile karıştırılan veya biyokömüre emdirilen bazı organik veya inorganik maddelerin, biyokömür yüzeyine sağlam bir şekilde tutunması için ısı etkileşiminden yararlanılmaktadır [66].

## **5. BİYOKÖMÜR UYGULAMA ALANLARI**

Birinci düzey başlıklar sola dayalı, kalın (bold) ve tamamı büyük harf olmalıdır. Karbonca zengin olan biyokömür materyali, tarımsal / kentsel organik atıkların günümüzde modern piroliz işlemleri ile oksijensiz veya az oksijenli ortamda yüksek sıcaklıkta elde edilen katı ürünüdür. Biyokömür kullanımı, CO<sub>2</sub> ve çeşitli sera gazı emisyonlarını azaltarak küresel ısınmayı önlemeye yardımcı olmakta, iklim değişikliklerini ertelemekte ve toprak özelliklerinde iyileştirmeler yapabilmektedir. Bunun yanında biyokömür bitki üretiminde sağlayabileceği toprak iyileştirici özellikleri, atık sulardan organik ve inorganik kirlilikleri uzaklaştırma, hayvan çiftliklerinde slaj ek maddesinde ve enerji depolama sistemlerinde kullanımı ile farklı ve ekonomik olarak başka şekilde kullanım alanı olmayan organik artıkların değerlendirilebilmesi amaçlı, önemli organik teknoloji ürünü materyaller olarak kabul görmektedir[2].

### **5.1. Toprak Düzenleyicisi Olarak Kullanımı**

Organik gübrelerin uygulandıkları yıl içerisinde neredeyse tamamen mineralizasyona uğrayarak yapılarında bulunan karbonun CO<sub>2</sub> şeklinde atmosfere verilmesine karşılık, toprak düzenleyici olarak kullanılan biyokömürün yapısında bulunan karbon stabil olduğundan uygulamadan sonra uzun yıllar toprakta bitkiler için tükenmez bir karbon kaynağı olarak görev yapmaktadır. Buna ek olarak, besin maddesi sağlama, su tutma ve havalandırmayı artırma, kimyasal gübre ve pestisit kullanımı azaltma, besin maddelerinin topraklardan yıkanmasını azaltma, tarımsal üretim verimini artırma gibi unsurlar biyokömür uygulamasının yararları arasında sıralanabilir.

Bor, organik madde içeriği düşük ve kumlu topraklardan kolayca yıkanabilen bir elementtir. Bu nedenle kumlu ve asidik topraklarda, yağışın çok olduğu bölgelerde ve sulamanın sık yapıldığı üretim mekanizmalarında bor elementinin büyük bir kısmı topraktan yıkanır. Yıkamanın fazla olduğu topraklarda organik madde miktarı az ise bor noksanlığı olasılığı artar. Bu nedenle bu özelliklere sahip topraklarda yetişen bitkilerin bor beslenme durumlarının izlenmesi son derece önemlidir [4,5].

Topraktaki bor konsantrasyonları 2 ila 200 mg B kg<sup>-1</sup> arasında değişir, ancak genellikle %5-10'dan azı bitkiler için uygundur. Bor konsantrasyonu, topraktaki kil minerallerinin doğası, pH, kireçlenme, organik madde içeriği, diğer elementlerle ilişkisi, yağış ve hava gibi çeşitli çevresel faktörlerden etkilenir. Yonca, şeker pancarı, ayçiçeği, kereviz, haşhaş, soya fasulyesi, mısır, patates ve pamuk gibi bitkiler bora en çok ihtiyaç duyan bitkilerdir [6-7]. Gerekli miktarda bor olmadan bitkiler büyüyebilir ve yaprak yapabilirler ancak meyve ve tohum üretiminde hem kayıplar meydana gelirken hem de bazı hastalıkların oluşmasına sebebiyet vermektedir. Yeterli miktarda bor, çiçeklenme ve ürün kapasitesinde artış meydana getirirken, bitki yapraklarında ve meyve kabuklarında oluşan hastalıklar ve bozulmaları azalmaktadır. Böylece bor kullanımı ile ürün veriminde artış ve elde edilen ürünlerin kalitesi arttırılmış olur.

## **5.2. Adsorban Olarak Kullanımı**

Sulardaki organik kirleticiler ve ağır metaller, insan sağlığına zarar vermekte, çevreyi kirletmekte ve su canlılarının yaşam koşullarını kötü etkilemektedir. Daha çok insan faaliyetleri ile ortaya çıkan bu kirliliklerin giderilmesinde içermiş olduğu yüksek adsorpsiyon kapasitesi, karbon içeriği, yüzey alanı, gözenekli yapısı, zengin fonksiyonel grupları ve kolay elde edilebilirliği özelliklerinden dolayı, topraktaki ve sudaki ağır metallerin ve fenolik bileşiklerin uzaklaştırılmasında uygun bir adsorbent olarak dikkat çekmektedir [34].

Bu yüzden tez çalışmasında yukarıda verilen bilgiler ışığında, kayın ağacı talaşı atığından piroliz ile biyokömür üretilmesi, karakterizasyonu, bor eksikliği olan topraklarda toprak düzenleyicisi olarak kullanılması durumunda borik asit katkılı biyokömür üretimi için torrefaksiyon koşullarının belirlenmesi ve toprakta atık sular nedeniyle birikim yapabilecek fenol kirliliğinde adsorban işlevi görerek fenol giderimin de kullanılması amacıyla gözenek yapısı iyileştirilmiş / aktifleştirilmiş biyokömür üretimi gerçekleştirilmiştir.

## 6. İSTATİSTİKSEL DENEY TASARIMI

Optimizasyon, bir sistem, süreç veya ürünün performansında maksimum fayda elde etmek amacıyla koşulların iyileştirmesi olarak bilinmektedir. Optimizasyon terimi, kimyada mümkün olan en iyi yanıtı veren prosedürün uygulanacağı koşulları araştırmanın bir yöntemi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [67]. Bilindiği üzere deneysel çalışmalarda birden fazla deneme gerçekleştirilir. Gerçekleştirilen bu deneyler laboratuvar ortamında, pilot ölçekte uygulama, endüstriyel uygulama ya da klinik olarak yapılabilmektedir. Deneysel çalışmalar genel olarak klasik yöntem ve istatistiksel yöntemler olmak üzere iki yöntem ile yürütülmektedir [68].

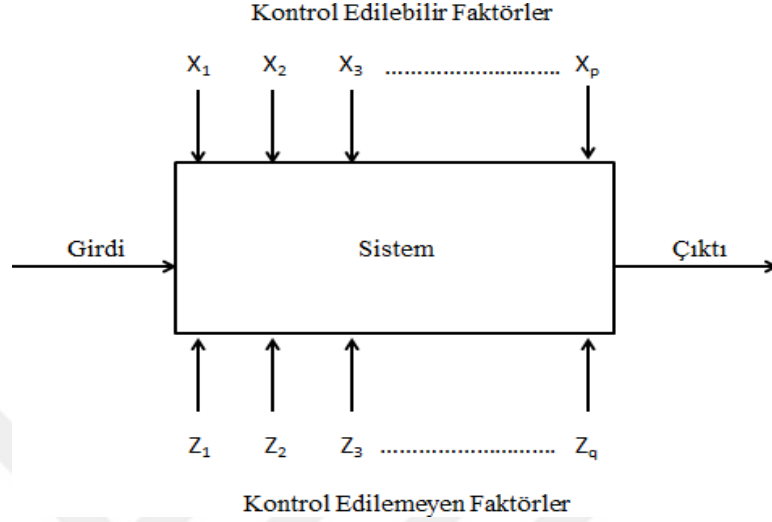
### 6.1. Klasik Yöntem

Klasik olarak optimizasyon, bir parametrenin değiştirilerek diğer parametrelerin sabit tutulması ile bir faktörün deneysel cevap üzerindeki etkisini gözlemleyerek gerçekleştirilmektedir. Her defasında tek bir parametrenin incelenmesi nedeniyle bu yöntem literatürde “One Factor At a Time-OFAT” olarak tanımlanır [68]. Bu yöntemin en büyük dezavantajlarından biri, incelenen değişkenler arasındaki etkileşimleri içermemesi ve bu nedenle parametrenin yanıt üzerindeki tüm etkilerini göstermemesidir. Tek faktörlü optimizasyonun başka bir dezavantajı ise, araştırmayı devam ettirmek için gerekli olan deney sayısındaki artıştır, bu da zaman ve giderlerin artmasına ve ayrıca reaktif maddelerin ve malzemelerin tüketiminde artışa sebep olmaktadır [67].

Bu sorunu ortadan kaldırabilmek için çok değişkenli istatistik teknikleri kullanılarak analitik prosedürlerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Analitik optimizasyonda kullanılan çok değişkenli teknikler arasında tepki yüzeyi metodolojisi (RSM) yer alır. RSM, iki veya daha fazla değişkenin etkileşimlerini incelemek için kullanılan yararlı bir araçtır. Esasen, deneyler tasarlamak, modeller oluşturmak, değişkenlerin etkilerini değerlendirmek ve hedeflenen tepkileri tahmin etmek için değişkenlerin optimum koşullarını aramak için belirli bir matematiksel ve istatistiksel yöntemler kümesidir [69].

Proses; insanlar, makineler, metotlar ve diğer kaynaklar gibi girdilerin birleşimiyle oluşan ve bir veya daha fazla tepki değişkeni olan bir çıktı olarak tanımlanır. Prosesin kontrol edilebilir değişkenleri,  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_p$  olarak,

kontrol edilemeyen değişkenleri ise  $Z_1, Z_2, Z_3, \dots, Z_q$  olarak tanımlanacak olunursa bir sistemin veya prosesin genel modeli Şekil 6.1'teki gibi gösterilmektedir [70].



Şekil 6.1. Bir prosesin genel şematik gösterimi [70]

## 6.2. İstatiksel Yöntemler

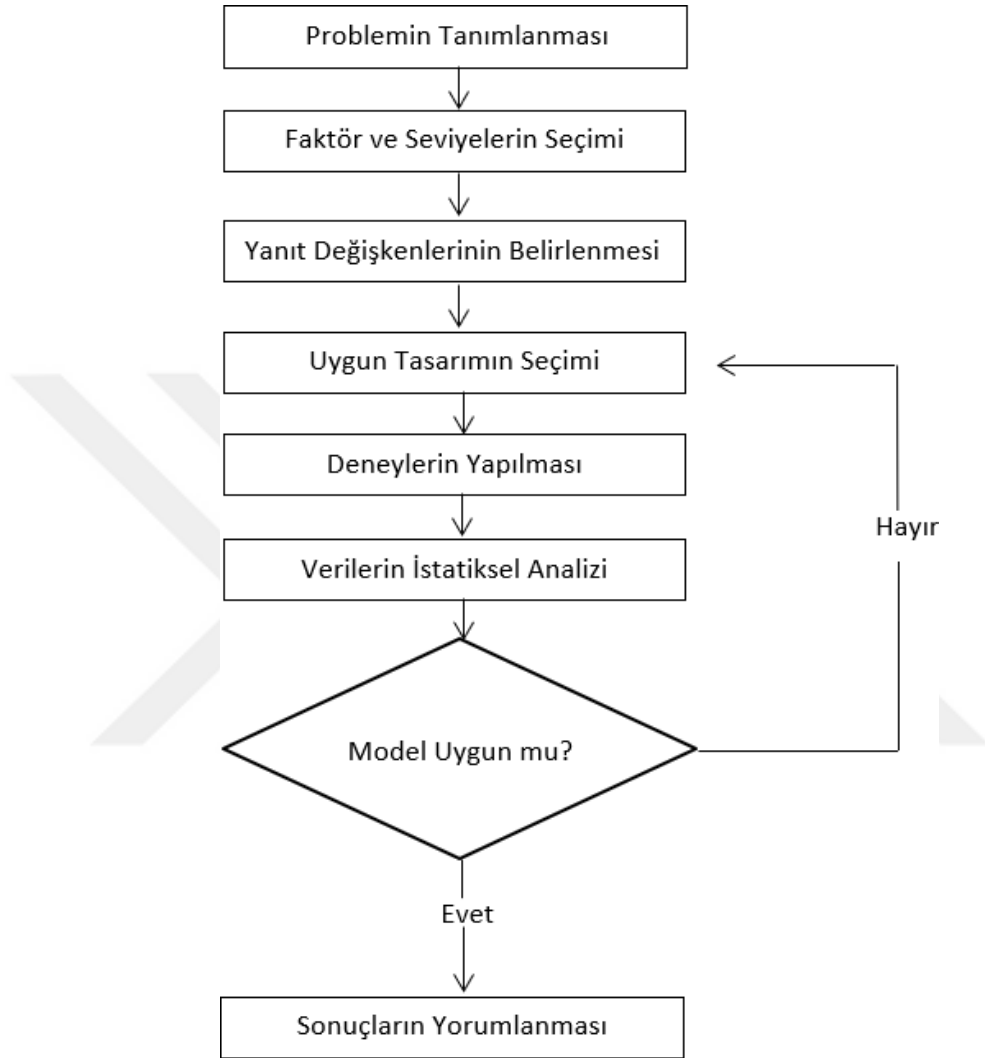
İstatistiksel deney tasarım yöntemleri, deneylerin planlanmasında ve bu deneylerden elde edilen bilgilerin nesnel bir şekilde değerlendirilmesinde kullanılan etkili bir tekniktir. Bu yöntemler birçok farklı tasarımları içermektedir. Kullanılacak tasarım ise; gerçekleştirilecek çalışmanın niteliğine, etkisi incelenecek faktörlere ve süre-bütçe gibi kısıtlamalara bağlı olarak değişmektedir.

Deney tasarımının amaçları;

- 1) Yanıt değişkenini en çok etkileyen faktörleri belirlemek,
- 2) Yanıt değişkenindeki sapmaları minimuma indirecek faktör seviyelerini belirlemek,
- 3) Yanıt değişkenini hedeflenen değere taşıyan uygun faktör seviyelerini belirlemek,
- 4) Kontrol edilemeyen faktörlerin etkisini minimuma indirecek faktör seviyelerini belirlemek [71].

### 6.3. Deneysel Tasarım Aşamaları

Deney tasarımının aşamaları Şekil 6.2’de gösterilmiş olup, tez çalışmasında kullanılan optimizasyon çalışması kapsamında bu aşamalar izlenmiştir.



Şekil 6.2. Deney tasarımının aşamaları

- **Problemin Tanımlanması;** Tasarımın uygulanmasında ilk aşama problemin tanımlanmasıyla başlar. Bu kısımda deneyin amacı net bir şekilde ortaya konmalıdır. Problemin kapsamlı olarak tanımlanması, sürecin anlaşılmasına ve sorunun çözümüne katkı sağlar.
- **Faktör ve Seviyelerin Seçimi;** Problem tanımlanma aşamasından sonra, belirlenen problemin çözümünde etkisi olacağı düşünülen tüm parametreler (faktör/bağımsız değişken) ve bunların alacağı değerler (seviyeler) belirlenir.

- **Yanıt Değişkenlerinin Belirlenmesi;** Belirlenen parametrelerin proses üzerindeki etkisini irdelemek için proses hakkında bilgi verecek yanıt değişkeni yani bağımlı değişken belirlenir. Seçilen yanıt değişkeni prosesi en iyi şekilde ifade edecek ve faktör etkilerini net bir şekilde ortaya koyacak nitelikte olmalıdır. Etkisi incelenecek bağımsız değişkenler ve seviyeleri ile yanıt değişkeni belirlendikten sonra, problemin amacına bağlı olarak uygun olan tasarım yöntemi seçilir.
- **Uygun Tasarımın Seçimi;** Uygun tasarım yöntemi seçilirken, deney sayısı, faktörler arası etkileşim gibi kriterlere dikkat edilmelidir. Örneğin bir faktörün yanıt değişkeni üzerindeki etkisi seçilen diğer bir faktörün seviyelerine bağlı olarak değişiyorsa faktörler arası etkileşim söz konusudur. Belirlenen faktörler arasında bu tip bir etkileşimin olacağı düşünülüyorsa tasarım seçilirken bu ölçüt büyük önem kazanmaktadır.
- **Deneylerin Yapılması;** İstatistiksel tasarım yöntemi seçildikten sonra, tasarıma uygun olarak ve belirli bir düzene bağlı kalmadan deneyler gerçekleştirilir.
- **Verilerin İstatistiksel Analizi;** Deneylerden elde edilen, yanıt değişkenine ait verilerin istatistiksel açıdan yorumlanması için genellikle MATLAB, SAS, SPSS, MINITAB ve DESIGN EXPERT gibi yazılım programlar kullanılmaktadır. Bu programlar, değerlendirme yaparken ANOVA (Varyans Analizi) kullanarak, faktörlerin yanıt değişkeni üzerindeki etkisinin istatistiksel açıdan anlamlılığını test eder. ANOVA ile faktör etkilerinin yanı sıra deneysel hataların da etkisi istatistiksel olarak belirlenmektedir. Yanıt değişkeni üzerinde etkin olan faktörler belirlendikten sonra, regresyon analizi ile süreci tanımlayan bir model oluşturulur. Oluşturulan model, iki seviyeli faktöriyel tasarımlarda faktörlerin doğrusal etkilerini tanımlarken, cevap yüzeyi yöntemlerinde faktörlerin hem doğrusal (linear) hem de karesel (quadratic) etkilerini tanımlayabilmektedir.
- **Sonuçların Yorumlanması;** İstatistiksel analizin yapılmasından sonra, elde edilen analiz sonuçları grafikler üzerinden de yorumlanarak sonuca gidilir. Son olarak ise, elde edilen sonuçların geçerliliğini denemek için belirlenen koşullarda doğrulama deneyleri gerçekleştirilmelidir [72,74].

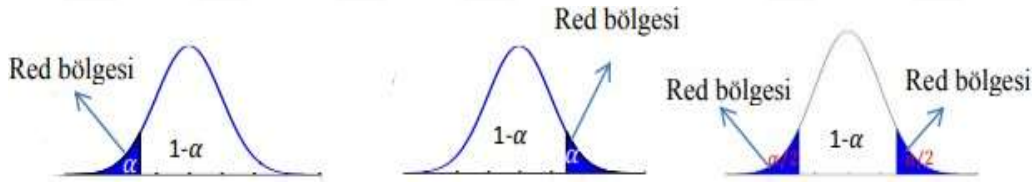
#### 6.4. Varyans Analizi

Deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin çözümlenip değerlendirilmesinde kullanılan temel yöntem olan varyans analizi, yanıt değişkeni üzerindeki kontrol edilebilir faktörler ve deneysel hatalarının neden olduğu değişimleri hesaplamaktadır [75].

Deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin varyans analizi ile değerlendirilmesinden önce, ilk olarak örnek ortalamaları ile ana kütle ortalaması arasında fark olup olmadığını deneyen hipotez testleri kurulmalıdır. Hipotez testlerinden ilki olan  $H_0$  hipotezi, her bir deneyden elde edilen yanıtın ( $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots$ ) ana kütle ortalaması ( $\mu$ ) ile arasında hiçbir farkın olmadığını kabul eder. Diğer Hipotez testlerinden biri ise  $H_1$  olarak belirtilen alternatif hipotezdir. Bu hipotez, yanıt değişkenine ait verilerin ana kütle ortalaması ile arasında bir fark olduğunu savunur. Eşitlik 6.1 ve 6.2  $H_0$  ve  $H_1$  hipotezlerini ifade etmektedir.

$$H_0 : \mu_i = \mu_j \quad i \neq j; i, j: 1, 2, 3, \dots, k \quad (6.1)$$

$$H_1 : \mu_i \neq \mu_j \neq \dots \neq \mu_{i,j} \quad (6.2)$$



Şekil 6.3. Güven aralığı [76]

$H_0$  ve  $H_1$  hipotez testlerinin kabul edilebilirliği F testi yardımıyla yapılmaktadır. F testi ile veriler üzerinden p (olasılık) değerleri belirlenir. Bu verilerden elde edilen p değerleri ile Şekil 6.3’de gösterilen grafik çizilmektedir. Bu grafikteki taralı alanlar, p değerlerinin minimum olduğu ve  $H_0$  hipotezinin reddedileceği aralıktır. Bu aralık  $\alpha$  önem seviyesi olarak tanımlanır. Önem seviyesi uygulamalarda genellikle 0.1, 0.05, 0.01 değerleri olarak alınmaktadır. Grafikte bu aralık dışında kalan kısım ise güven aralığı olarak nitelendirilir. Güven aralığı da kullanılan  $\alpha$  değerine bağlı olarak %90, %95, %99 değerlerini alabilmektedir.

Varyans analizi ile p değerlerinin hesaplanmasında Tablo 6.1'deki varyans analizi çizelgesi kullanılır. Tablo 6.1'de en soldaki sütunda yer alan  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  terimleri yanıt değişkenindeki değişimden sorumlu olan ana faktörleri ifade eder.  $x_1x_2$ ,  $x_1x_3$  gibi ikili terimler ise ana faktörlerin birbiriyle olan etkileşimlerinin yanıt değişkeni üzerindeki etkisini belirlemede kullanılır. Aynı şekilde  $x_1x_2x_3$  ise üçüncü mertebeden etkileşimi ifade ederken,  $x_1^2$ ,  $x_2^2$  gibi ifadeler ise faktörlerin karesel etkilerini vermektedir. Varyans analizi tablosundan elde edilen p değerleri, eşitlik 6.3'de verilen karar kuralına göre değerlendirilerek, değişkenlik kaynağının yanıt değişkeni üzerindeki etkisinin anlamlı olup olmadığını belirlemek için kullanılır [76].

$$P < \alpha \text{ veya } F_0 > F_{tablo} \rightarrow H_0 \text{ red.} \quad (6.3)$$

**Tablo 6.1.** Varyans analizi tablosu [76]

| Faktörler (Değişkenlik Kaynağı) | Serbestlik Derecesi (DF) | Kareler Toplamı (SS)         | Karelerin Ortalaması (MS)                                     | Fa, F değeri                   |
|---------------------------------|--------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| <b>Model</b>                    | $(x_1x_2x_3-1)$          |                              |                                                               |                                |
| $x_1$                           | $(x_1-1)$                | $SS_{x_1}$                   | $MS_{x_1} = SS_{x_1}/(x_1-1)$                                 | $MS_{x_1}/MS_{hata}$           |
| $x_2$                           | $(x_2-1)$                | $SS_{x_2}$                   | $MS_{x_2} = SS_{x_2}/(x_2-1)$                                 | $MS_{x_2}/MS_{hata}$           |
| $x_3$                           | $(x_3-1)$                | $SS_{x_3}$                   | $MS_{x_3} = SS_{x_3}/(x_3-1)$                                 | $MS_{x_3}/MS_{hata}$           |
| $x_1 x_2$                       | $(x_1-1)(x_2-1)$         | $SS_{x_1} SS_{x_2}$          | $MS_{x_1} MS_{x_2} = SS_{x_1}/(x_1-1)(x_2-1)$                 | $MS_{x_1} x_2 / MS_{hata}$     |
| $x_1 x_3$                       | $(x_1-1)(x_3-1)$         | $SS_{x_1} SS_{x_3}$          | $MS_{x_1} MS_{x_3} = SS_{x_1}/(x_1-1)(x_3-1)$                 | $MS_{x_1} x_3 / MS_{hata}$     |
| $x_2 x_3$                       | $(x_2-1)(x_3-1)$         | $SS_{x_2} SS_{x_3}$          | $MS_{x_2} MS_{x_3} = SS_{x_2}/(x_2-1)(x_3-1)$                 | $MS_{x_2} x_3 / MS_{hata}$     |
| $x_1 x_2 x_3$                   | $(x_1-1)(x_2-1)(x_3-1)$  | $SS_{x_1} SS_{x_2} SS_{x_3}$ | $MS_{x_1} MS_{x_2} MS_{x_3} = SS_{x_1}/(x_1-1)(x_2-1)(x_3-1)$ | $MS_{x_1} x_2 x_3 / MS_{hata}$ |
| $x_1^2$                         | $(x_1-1)^2$              | $SS_{x_1}^2$                 | $MS_{x_1}^2 = SS_{x_1}/(x_1-1)^2$                             | $MS_{x_1}^2 / MS_{hata}$       |
| $x_2^2$                         | $(x_2-1)^2$              | $SS_{x_2}^2$                 | $MS_{x_2}^2 = SS_{x_2}/(x_2-1)^2$                             | $MS_{x_2}^2 / MS_{hata}$       |
| $x_3^2$                         | $(x_3-1)^2$              | $SS_{x_3}^2$                 | $MS_{x_3}^2 = SS_{x_3}/(x_3-1)^2$                             | $MS_{x_3}^2 / MS_{hata}$       |
| <b>Hata</b>                     | $x_1x_2 x_3(n-1)$        | $SS_{hata}$                  | $MS_{hata}$                                                   |                                |
| <b>Toplam</b>                   | $(x_1x_2 x_3n-1)$        | $SS_{toplam}$                |                                                               |                                |

## 6.5. İstatiksel Deney Tasarım Türleri

### 6.5.1. Faktöriyel tasarımlar

#### 6.5.1.1. Tam faktöriyel deney tasarımlar

Faktörlerin etkilerinin değerlendirilmesi ve yorumlanması açısından en optimal gözüken deney tasarım yöntemi Tam Faktöriyel Tasarımlardır, çünkü bu tasarımlarda etkisi incelenecek faktör ve seviyelerinin bütün kombinasyonlarında denemeler yapılmaktadır. Bu tür tasarımlarda gerçekleştirilecek deney sayısı aşağıda gösterilen eşitlik 6.4. ile bulunmaktadır.

$$N = a^k * n \quad (6.4)$$

Burada a seviye, k faktör ve n ise tekrar sayısını temsil eder. Örneğin; 2 seviye ve 4 faktör ile hazırlanmış ( $2^4$ ) tasarım matrisini göz önüne aldığımızda, 2 değeri her faktörün iki seviyeli olduğunu yani bir düşük(-) bir de yüksek(+) seviyede olduğunu belirtir. Bu tasarım için olası bütün kombinasyonların oluşturduğu deney sayısı Tablo 6.2’de gösterildiği gibi  $2^4=16$ ’dır.

Hata teriminin hesaplanabilmesi için de bu deneylerin 1 kez tekrarlandığı varsayılırsa;  $16*2=32$  adet deney gerçekleştirilmesi gerekecektir. Tam faktöriyel deney tasarımı sadece çok az sayıda faktör söz konusu olduğunda kullanılır, çünkü tam faktöriyel deney tasarımında incelenen faktörlere ait seviyelerin bütün kombinasyonlarının bulunması, deney sayısının yükselmesine yol açmaktadır. Bu da deney maliyetini ve deneyler için harcanan sürenin artmasını etkilemektedir [77].

**Tablo 6.2.** 2 Seviyeli 4 faktör (X,Y,Z,T) için tam faktöriyel deney tasarım matrisi [77]

| DENEY SAYISI |   | FAKTÖRLER |   |   |   |
|--------------|---|-----------|---|---|---|
|              | N | X         | Y | Z | T |
| 1            |   | -         | - | - | - |
| 2            |   | +         | - | - | - |
| 3            |   | -         | + | - | - |
| 4            |   | +         | + | - | - |
| 5            |   | -         | - | + | - |
| 6            |   | +         | - | + | - |
| 7            |   | -         | + | + | - |
| 8            |   | +         | + | + | - |
| 9            |   | -         | - | - | + |
| 10           |   | +         | - | - | + |
| 11           |   | -         | + | - | + |
| 12           |   | +         | + | - | + |
| 13           |   | -         | - | + | + |
| 14           |   | +         | - | + | + |
| 15           |   | -         | + | + | + |
| 16           |   | +         | + | + | + |

NOT : (-) ifadesi faktörün düşük, (+) ifadesi ise yüksek seviyesini ifade etmektedir.

#### 6.5.1.2. Kesirli (kısmi) faktöriyel deney tasarımlar

Genel mühendislik çalışmaları içerisinde veya araştırma – geliştirme çalışmalarında yapılan deneylerde, faktörler arası etkileşimlerin yanıt değişkeni üzerindeki etkisi çoğu zaman istatistiksel açıdan önemsiz olacak derecede düşük kalmaktadır. Dolayısıyla tam faktöriyel tasarımlardaki birçok deney ve sonuçlarının çok gerekli olmayan bir bilgiyi elde etmek için gereksiz yere gerçekleştirildiğini ifade eder.

Bu durumda farklı bir yaklaşım olan kesirli faktöriyel deney tasarımı kullanılabilir. Kesirli faktöriyel deney tasarımı mümkün olan kombinasyonların belirli bir kısmını ele alır. Kısaca kesirli faktöriyel tasarım, tam faktöriyel tasarımların belirli bir kısmının (kesrinin) uygulandığı tasarımlar olarak da ifade edilir. Sonuç olarak, kesirli faktöriyel deney tasarımlarının kullanılması insan gücü, para ve zaman olmak üzere tüm kaynaklardan tasarruf etmeyi sağlar. Ancak, buna karşılık bir dezavantajı da bulunur. Seçilen kesirli faktöriyel seviyesine ve dolayısıyla deney sayısındaki azalmaya göre bir veya daha fazla ana etki ve etkileşimler birbirleri ile karıştırılmış olurlar ve etkiler birbirlerinden ayrı olarak incelenemezler. Böylece ilgili faktörler arasındaki etkileşimlerin ayrıştırılmasından fedakârlık edilirken, gerekli deney sayısında önemli azalmalara ulaşılır.

Tablo 6.3’de 2 seviyeli 7 faktör için tam faktöriyel ve Tablo 6.4, Tablo 6.5 ve Tablo 6.6 ‘da ise 2 seviyeli 7 faktör için çeşitli kısmi faktöriyel deney tasarım matrisleri verilmiştir. Tablolardaki tasarım matrisleri incelendiğinde, kısmi faktöriyel oranının azalmasıyla deney sayılarının yarıya düştüğü görülmüştür. Tablo 6.6’da gösterilen 1/8 kısmi faktöriyel tasarımında tamamlanması gereken deney sayısının toplam 128’den 16’ya düştüğü açık bir şekilde görülmektedir. Bu tür tasarımlar genellikle çok faktörün söz konusu olduğu sistemlerde ön deneme çalışması olarak kullanılırlar. Buradaki amaç hangi faktörlerin gerçekten sistem üzerinde önemli bir etkisinin olduğunu ortaya koyarak gerçek deney aşamasında elimine edilebilir durumda olan faktörleri tasarımdan çıkartabilmektir [78].



**Tablo 6.3.** 2 Seviyeli 7 faktör için tam faktöriyel deney tasarımı

|    |    |    | A1 |    |    |    |    |    |    |    | A2 |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
|    |    |    | B1 |    |    |    | B2 |    |    |    | B1 |    |    |    | B2 |    |    |    |
|    |    |    | C1 |    | C2 |    | C1 |    | C2 |    | C1 |    | C2 |    | C1 |    | C2 |    |
|    |    |    | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 |
| E1 | F1 | G1 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    |    | G2 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    | F2 | G1 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    |    | G2 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| E2 | F  | G1 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    |    | G2 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    | F2 | G1 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    |    | G2 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |

**Tablo 6.4.** 2 Seviyeli 7 faktör için 1/2 kısmi faktöriyel deney tasarımı

|    |    |    | A1 |    |    |    |    |    |    |    | A2 |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
|    |    |    | B1 |    |    |    | B2 |    |    |    | B1 |    |    |    | B2 |    |    |    |
|    |    |    | C1 |    | C2 |    | C1 |    | C2 |    | C1 |    | C2 |    | C1 |    | C2 |    |
|    |    |    | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 |
| E1 | F1 | G1 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    |    | G2 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    | F2 | G1 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    |    | G2 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| E2 | F  | G1 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    |    | G2 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    | F2 | G1 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    |    | G2 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |

**Tablo 6.5.** 2 Seviyeli 7 faktör için 1/4 kısmi faktöriyel deney tasarımı

|    |    |    | A1 |    |    |    |    |    |    |    | A2 |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
|    |    |    | B1 |    |    |    | B2 |    |    |    | B1 |    |    |    | B2 |    |    |    |
|    |    |    | C1 |    | C2 |    | C1 |    | C2 |    | C1 |    | C2 |    | C1 |    | C2 |    |
|    |    |    | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 |
| E1 | F1 | G1 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    |    | G2 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    | F2 | G1 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    |    | G2 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| E2 | F  | G1 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    |    | G2 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    | F2 | G1 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    |    | G2 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |

**Tablo 6.6.** 2 Seviyeli 7 faktör için 1/8 kısmi faktöriyel deney tasarımı

|    |    |    | A1 |    |    |    |    |    |    |    | A2 |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
|    |    |    | B1 |    |    |    | B2 |    |    |    | B1 |    |    |    | B2 |    |    |    |
|    |    |    | C1 |    | C2 |    | C1 |    | C2 |    | C1 |    | C2 |    | C1 |    | C2 |    |
|    |    |    | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 | D1 | D2 |
| E1 | F1 | G1 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    |    | G2 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    | F2 | G1 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    |    | G2 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| E2 | F  | G1 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    |    | G2 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    | F2 | G1 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    |    | G2 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |

#### **6.5.1.3. Plackett-Burman tasarımı**

Plackett Burman tasarımı çok faktörlü proseslerde, bütün parametrelerin az sayıda deneyler yapılarak etkili olan parametrelerin belirlenmesine yönelik bir tasarım yöntemidir.

Plackett ve Burman tarafından gerçekleştirilmiş bir çalışma ile 11 faktörün ana etkilerinin 12 deney ile incelenebileceği sonucu ortaya konulmuştur. Plackett Burman tasarımında kesirli faktöriyel tasarımda olduğu gibi ikili ve/veya daha yüksek dereceden etkileşimlerin etkisi hesaplanamamaktadır [79].

#### **6.5.1.4. Taguchi yöntemi**

Taguchi yöntemi, Japon kalite yönetim uzmanı Dr. Genichi Taguchi tarafından geliştirilmiş olup, süreç veya ürüne ait faktörlerin iyileştirilmesini ve kalite sürekliliğinin sağlanabilmesini esas alan bir deney tasarımı ve optimizasyon yöntemidir. Taguchi yöntemi, diğer yöntemlerin aksine süreç ve üründe, değişkenliği oluşturan ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı (gürültü faktörü), kontrol edilebilen faktörlerin optimum düzeylerini belirleyerek, ürün ve süreçteki parametreyi minimize etmeyi amaçlayan deneysel tasarım yöntemi olarak tanımlanmaktadır. Bu yöntem deneylerin uygulanmasında ve elde edilen deney sonuçlarının değerlendirilmesinde verimliliği artırarak, deney sayısının büyük ölçüde azaltılmasına olanak sağlamaktadır. Deney sayısındaki azalmanın diğer bir nedeni de, faktörler arasındaki etkileşimlerin etkisinin belirli ölçüde göz ardı edilmesindendir [80,81].

Taguchi yöntemi, kalite yönetim sistemi kapsamında toplanan tüm verilerin istatistiksel analizlerinin gerçekleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Taguchi Yöntem ile farklı faktörlerin farklı seviyeleri arasından optimum kombinasyon seçiminin yapılması oldukça işlevseldir. Yöntem az deney sayısı ile daha fazla sayıda faktörün incelenmesini mümkün kılmaktadır. Yöntemde, tasarım matrisi kısmında kontrol edilemeyen faktörlere (gürültü faktörlerine) yer verilerek ortam koşullarının benzeri oluşturulmaya çalışılmaktadır. Bu nedenle “Robust tasarım” olarak ifade edilmektedir [80,81].

### 6.5.2. Cevap yüzey yöntemleri

Cevap yüzeyleri yöntemi (Response Surface Methodology/RSM) bir tepki değişkeninin birçok girdi değişkenine bağlı olarak değiştiği ve tepkiyi optimize etmek için bir sorunun analizinde ve modelin kurulmasında kullanılan istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntemdir. Cevap yüzeyi analiz yaklaşımı, süreci etkileyen girdi değişkenleri arasında etkileşimin olup olmadığını, etkileşim var ise etkileşimin yönünü ve şiddetini, sürecin hangi bağımsız değişken üzerinde daha etkili olduğunu analiz eden bir yöntemdir. Başka bir ifadeyle cevap yüzeyi analiz metodunun temel yaklaşımı optimum (minimum veya maksimum) noktaya ulaşmak için maksimum artış ve düşüşün olduğu yönde hareket etmesidir [77,82].

Kaynaklarda optimum noktayı elde etmek için genel olarak kullanılan cevap yüzeyi tasarımları Merkezi Kompozit Tasarım (Central Composite Design-CCD) ve Box-Behnken Tasarımı (Box-Behnken Design -BBD)'dir [77,82].

Bu yöntemler ile planlanan deneyler sonucunda, sürecin modeli eşitlik 6.5'de ifade edildiği gibi ikinci dereceden polinom denklemleri (regresyon modeli) olarak elde edilir. Burada modelin ikinci dereceden terimler içermesi ile faktörlerin karesel etkileri de değerlendirilebilmektedir.

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (6.5)$$

Bu denklemde “Y” yanıt değişkeni, “ $\beta$ ” regresyon katsayıları, “x” bağımsız değişkenleri ve “ $\varepsilon$ ” ise hata terimini ifade etmektedir. Response Surface Methodology/RSM yöntemlerinde, etkisi incelenen faktörlerin yanıt değişkeni üzerindeki etkisi doğrusal olduğu durumlarda elde edilecek regresyon modeli birinci derecedendir ( $y = a + bx$ ). Karesel etkilerin regresyon modeli ile tanımlanabilmesi için faktörlerin en az 3 farklı seviyesinde deneylerin yapılması gereklidir ( $y = a + bx + cx^2$ ). Kübik etkinin tanımlanabilmesi için ise faktörün en az 4 seviyesinde deneylerin yapılmış olması gerekir ( $y = a + bx + cx^2 + dx^3$ ) [77,82].

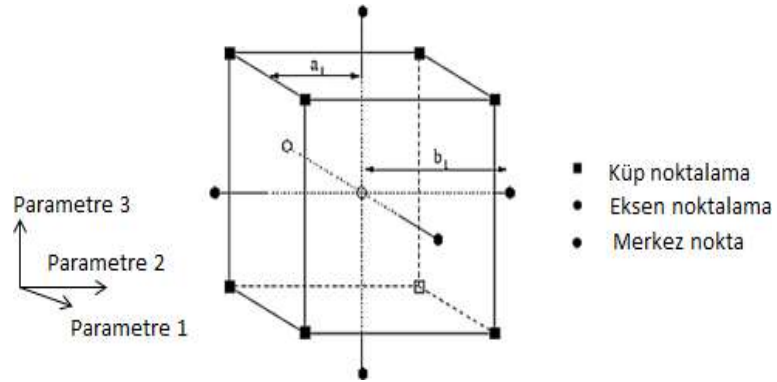
### 6.5.2.1. Merkezi kompozit tasarım (CCD)

Merkezi Kompozit Tasarımı (Central Composite Design-CCD), tüm faktörlerin alt (-1), üst (+1) seviyelerinin ve merkez (0) deney noktalarından deneylerin yapılacağı faktörlerin en düşük ve en yüksek olan seviyelerine olan uzaklığın minimum ve maksimum değerlere eşit olduğu bir tasarımdır.

Merkezi Kompozit Tasarım, genellikle 2. dereceden tepki yüzeyleri ile birlikte çalışılmakta olup, tasarım üç çeşit noktalama içermektedir;

- 1) Eksen noktalama (axial points);  $2 \cdot k$  nokta, tarama yöntemi ile elde edilir.
- 2) Küp noktalama (cube points); tam etkensel tasarım ile  $2^n$  küp noktalama ile elde edilir.
- 3) Merkez nokta (center point); nominal tasarım ile merkezde nokta oluşturularak elde edilir.

Şekil 6.4’de 3 boyutlu bir Merkezi Kompozit Tasarım grafiği verilmiştir. Burada axial noktalar, yarı çapı  $b_i$  olan bir hiper-küp üzerine yerleştirilmiştir. Küp, kenar uzunluğu  $2 \cdot b_i$  olan küp noktaları tarafından elde edilmiştir.



Şekil 6.4. 3 Faktör için merkezi kompozit tasarım sınırları [67]

Tablo 6,7’de ise 3 faktör için yapılması gereken Merkezi Kompozit Tasarım matrisi verilmiştir ve her sütunda ilgili deneyde o faktör için söz konusu olan seviyeler gösterilmiştir [67].

**Tablo 6.7. 3 Faktör merkezi kompozit tasarım matrisi**

| Tekrar            | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|
| 1                 | -1             | -1             | -1             |
| 1                 | +1             | -1             | -1             |
| 1                 | -1             | +1             | -1             |
| 1                 | +1             | +1             | -1             |
| 1                 | -1             | -1             | 1              |
| 1                 | +1             | -1             | 1              |
| 1                 | -1             | +1             | 1              |
| 1                 | +1             | +1             | 1              |
| 6                 | 0              | 0              | 0              |
| 1                 | - $\alpha$     | 0              | 0              |
| 1                 | $\alpha$       | 0              | 0              |
| 1                 | 0              | - $\alpha$     | 0              |
| 1                 | 0              | $\alpha$       | 0              |
| 1                 | 0              | 0              | - $\alpha$     |
| 1                 | 0              | 0              | $\alpha$       |
| Toplam Deneme= 20 |                |                |                |

CCD tasarımını diğer tasarımlardan ayıran en önemli özellik,  $\alpha$  (alfa) değeri olarak ifade edilen eksenel noktaların kullanılmasıdır. Eksenel noktalar, her faktör için düşük ve yüksek olmak üzere fazladan 2 seviyede deney gerektirir. Alfa terimi, istenilen tasarım özelliklerine ve faktör sayısına göre farklı değerler almaktadır [74,77]. Eksenel noktaları belirlemede kullanılan  $\alpha$  değerinin seçiminde birçok yöntem bulunmaktadır. Alfa değeri genel olarak eşitlik 6.6 ile hesaplanır.

$$\alpha = F^{\frac{1}{4}}; \quad F = 2k \quad (6.6)$$

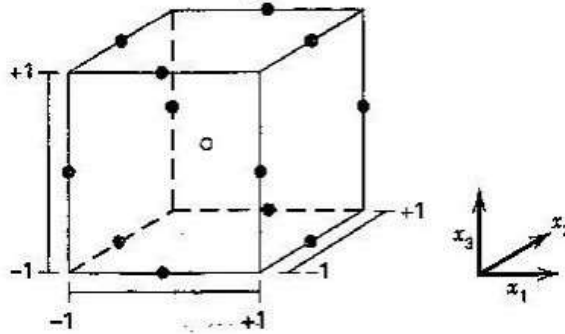
Burada F; CCD yönteminde faktöriyel noktaların sayısını, k ise faktör sayısını ifade etmektedir. CCD için gerçekleştirilecek deney sayısı ise eşitlik 6.7 ile hesaplanabilmektedir.

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad (6.7)$$

Bu eşitlikte;  $N$ = deney sayısını,  $n_0$ = merkezdeki deney sayısı ve  $k$ = faktör sayısını göstermektedir.

#### 6.5.2.2. Box-Behnken tasarım (BBD)

Box-Behnken Deney Tasarımı üç seviyeli faktörlerin ve ikinci seviyeden terimlerin söz konusu olduğu sistemlerin değerlendirilmesinde kullanılan bir deney tasarım yöntemidir. Box-Behnken Deney Tasarımı üç faktör ve merkez noktaları da dahil olmak üzere eşit aralıklarla üç seviyeyi incelediği için deney noktaları bir küpün üzerinde gösterilmektedir. Şekil 6.5’de görüldüğü gibi Box-Behnken “köşesiz” bir deney tasarımıdır, yani faktörlerin kombinasyonunda ortaya çıkan köşe noktalarda deney yapılmasına gerek duymamaktadır ve yapılan tüm deneylerde en az bir faktör orta seviyede bulunmalıdır. Bu nokta tasarım 0 noktası ile temsil edilir. Bu değerden eşit uzaklıkta bulunan noktalar ise +1 ve -1 değerleri ile belirtilir. Bu sistemin döndürülebilir olması için üç veya beş deney merkez noktasında gerçekleştirilir. Bunlara merkez deneyleri denir.



Şekil 6.5. 3 Faktör için Box-Behnken tasarım sınırları [83]

Şekil 6.5’de gösterildiği gibi Box-Behnken deney tasarımı bütün noktaların yarıçapı  $\sqrt{2}$  olan bir küre üzerinde olduğu küresel bir dizayndır. Kübik bölge her bir değişkenin alt ve üst sınırları tarafından oluşturulur. Küpün içindeki noktalar, prosesin fiziksel kısıtlamalarından dolayı uygulanması imkânsız veya çok yüksek maliyetli olan faktör-seviye kombinasyonlarını ifade ettiğinden avantajlı bir yöntemdir. Tablo 6.8’de ise 3 faktör için yapılması gereken Box-Behnken deney tasarım matrisi verilmiştir ve her sütunda ilgili deneyde o faktör için söz konusu olan seviyeler gösterilmiştir [77,83].

**Tablo 6.8.** 3 Faktör için Box-Behnken deney tasarım matrisi

| <b>Tekrar</b>            | <b>X<sub>1</sub></b> | <b>X<sub>2</sub></b> | <b>X<sub>3</sub></b> |
|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| <b>1</b>                 | -1                   | -1                   | 0                    |
| <b>1</b>                 | +1                   | -1                   | 0                    |
| <b>1</b>                 | -1                   | +1                   | 0                    |
| <b>1</b>                 | +1                   | +1                   | 0                    |
| <b>1</b>                 | -1                   | 0                    | -1                   |
| <b>1</b>                 | +1                   | 0                    | -1                   |
| <b>1</b>                 | -1                   | 0                    | +1                   |
| <b>1</b>                 | +1                   | 0                    | +1                   |
| <b>1</b>                 | 0                    | -1                   | -1                   |
| <b>1</b>                 | 0                    | +1                   | -1                   |
| <b>1</b>                 | 0                    | -1                   | +1                   |
| <b>1</b>                 | 0                    | +1                   | +1                   |
| <b>3</b>                 | 0                    | 0                    | 0                    |
| <b>Toplam Deneme= 15</b> |                      |                      |                      |

## 7. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Biyokömür farklı kullanım alanları olması nedeniyle son yıllarda dikkat çeken konuların başında gelmektedir. Özellikle üretim koşullarının iyileştirilmesi için deney tasarımı yöntemleri kullanılarak piroliz ya da karbonizasyon süreçlerinin optimizasyonu çalışılan konular arasındadır. Buna ek olarak biyokömürün adsorban olarak kullanımı da son derece yaygındır. Bu bölümde literatürde yer alan biyokömür üretimi ile ilgili çalışmalar kısaca anlatılmıştır

Saba Yavari ve arkadaşları (2018) tarafından yapılan bir çalışmada tepki yüzey metodolojisi kullanılarak tarımsal atıklardan üretilen biyokömürlerin sorpsiyon özellikleri üzerindeki etkileri araştırmıştır. Hammadde kaynağı olarak yağlı hurma meyvesi (EFB) ve pirinç kabuğu (RH) biyokütlelerini kullanmışlardır. Reaksiyon sıcaklığı ( $300-700^{\circ}\text{C}$ ), ısıtma hızı ( $3-10^{\circ}\text{C/dk}$ ) ve kalış süresi (1-3 saat) gibi belirli çalışma parametrelerinin biyokömürlerin organik karbon içeriği, katyon değişim kapasitesi, yüzey alanı ve gözenek hacmine etkilerini incelemişler ve süreç koşullarını optimize etmek için tepki yüzey metodolojisine (RSM) dayalı Box-Behnken tasarımı ve kuadratik modelinin istatistiksel önemini doğrulamak için varyans analizi (ANOVA) kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre, en etkili çalışma parametresinin piroliz sıcaklığı olduğunu, ardından kalma süresi ve ısıtma hızının geldiğini belirlemişlerdir. EFB ve RH biyokömürleri için optimum çalışma koşulları sırasıyla  $493.44^{\circ}\text{C}$  ve  $700^{\circ}\text{C}$  piroliz sıcaklığı, 1 saat ve 3 saat kalış süresi ve her iki biyokömür için de en iyi ısıtma hızı  $3^{\circ}\text{C/dk}$  olarak bulunmuştur. Optimum çalışma koşullarında EFB ve RH biyokömürleri için organik karbon içeriği sırasıyla  $65.14\%$  ve  $57.47\%$ , katyon değişim kapasitesi sırasıyla  $65.89\text{ (cmol(+)/kg)}$  ve  $44.0\text{ (cmol(+)/kg)}$ , yüzey alanı sırasıyla  $2.026\text{ g/m}^2$  ve  $202,115\text{ g/m}^2$  ve gözenek hacimleri sırasıyla  $0.008177\text{ cm}^3/\text{g}$  ve  $0.113707\text{ cm}^3/\text{g}$  olarak hesaplamışlardır. Çalışmanın son kısmında ise optimize edilmiş biyokömür örnekleri ile polar imidazolinon herbisitini topraktan arıtılmasını araştırmışlardır [84].

Dhanavath Kotaiah Naik ve arkadaşları (2019) reaksiyon sıcaklığı  $450-575^{\circ}\text{C}$  aralığında, alıkonma zamanı 30-60 dk aralığında ve  $\text{N}_2$ (azot gazı) akış hızının 0,1-0,5 L/dk aralığında secildiğinde sıvı ve katı ürün üretimine proses parametrelerinin etkilerini incelemek için neem pres tohumu pastasının (NPSC)

yavaş pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Sıvı (bio-yağ) ve biyokömür(char) verimini en üst düzeye çıkarmak için optimum çalışma koşullarını belirlemek için Box-Behnken tasarımına dayalı yanıt yüzeyi metodolojisini (RSM) kullanmışlardır. Ağırlıkça %52.1 ile en yüksek sıvı verimi, 0.5 L/dk N<sub>2</sub> akış hızı kullanılarak 60 dakika reaksiyon süresinde ve 512.5 °C'de elde edilmiş olup, ağırlıkça %42,92 ile en yüksek biyokömür verimi ise 450 °C 'de, 30 dk reaksiyon süresinde ve 0.3 L / dk N<sub>2</sub> gazı akış hızında elde edilmiştir. Optimum koşullarda elde edilen sıvı ve kömürün fizikokimyasal özelliklerini belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM), elementel analiz, kalorimetre, Fourier dönüşümü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi, X-ışını toz kırınım teknikleri ve gaz kromatografi-kütle spektrometrisi (GCeMS) ile kullanılmıştır. GCeMS analizi ile yağın 9 oktadesenamid, 2-propenil dekanolat, heptadekannitril ve oleanitril açısından zengin olduğunu, SEM analizi ile de biyokömürün, katı yakıtın yanı sıra adsorban olarak da kullanılabileceğini gösteren büyük gözeneklerin varlığını ortaya koymuşlardır [85].

P. Muthamilselvi ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada, fenolün sulu sistemlerden dolgu yataklı kolon adsorpsiyonu ile arıtılabilirliğini araştırmışlardır. Kuru mutfak atıklarından olan sarımsak kabuklarını musluk suyu ile yıkamışlar ve daha sonra damıtılmış su ile durulandıktan sonra elektrikli fırında 45 °C'de gevrekleşene kadar kurutulmuş ve desikatörde muhafaza etmişlerdir. Daha sonra öğütme makinesi kullanılarak toz haline getirilen sarımsak kabukları tozları herhangi bir işleme tabi tutulmadan kolon dolgu materyali olarak kullanılmıştır. Sarımsak kabuğu tozu, fizikokimyasal özellikleri, kısa analizler ve BET analizi ile karakterize edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan sarımsak kabuğu tozlarının nem içeriği %2,69, uçucu madde içeriği %68,54, kül içeriği %7,67, sabit karbon içeriği %21,12 ve BET yüzey alanı 1.34425 m<sup>2</sup> /g olarak rapor edilmiştir. Sürekli sistem adsorpsiyon deneylerini, toz haline getirilmiş sarımsak kabuğu ile doldurulan iç çapı 3 cm ve uzunluğu 53 cm olan kolonda gerçekleştirilmişlerdir. Seçilen çalışma parametrelerinin her biri için, belirli zamanlarda alınan fenol çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonuna oranı (Ct/Co) grafiğe geçirilerek kırılma eğrileri çizilmiştir. Kırılma eğrisi verilerine göre seçilen en iyi koşullarda (15 cm yatak yüksekliği, 15 mL/dk akış hızı ve 150 mg/L başlangıç konsantrasyonu) elde edilen adsorpsiyon kapasitesi (qm) 34,69 mg/g'dır. Kırılma eğrisinden elde ettikleri

verileri Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modellerine uyarlanmışlar ve elde edilen sonuçlar göre Yoon-Nelson modelinin kırılma eğrilerinin tanımlanması için daha uygun olduğunu belirlemişlerdir [86].

Bir başka çalışmada Muftah H. El-Naas ve arkadaşları (2017) petrol rafinerisi atık sularından fenollerin uzaklaştırılması için granüler aktif karbon (AC) ile doldurulmuş adsorpsiyon kolonunun performansını değerlendirmişlerdir. Çalışmada adsorban olarak kullanılacak olan AC'nin parçacık boyutu 0,85–1,7 mm, BET yüzey alanı 1220 m<sup>2</sup> /g, mikro gözenek bölgesindeki toplam gözenek hacmi 479 cm<sup>3</sup> /kg ve toplam gözenek hacmi 534 cm<sup>3</sup> /kg olarak belirlenmiştir. Sürekli sistem adsorpsiyon deneylerini 25 ± 1 °C sıcaklıkta ve rafineri atık suyunun orijinal pH'ı olan 8–8,5 pH'da, adsorban miktarı 5-15g aralığında, akış hızı 5-15 ml/dk aralığında, fenol başlangıç konsantrasyonu 80–182 mg/l aralığında gerçekleştirmişlerdir. Seçilen çalışma parametrelerinin her biri için, fenol çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonuna oranına (Ct/Co) karşılık belirli sürelerde okunan değerler grafiğe geçirilerek kırılma eğrileri çizilmiştir. Kırılma eğrisi verilerine göre seçilen en iyi koşullarda (15 g adsorban miktarı, 10 mL/dk akış hızı ve 178 mg/L başlangıç konsantrasyonu) elde edilen adsorpsiyon kapasitesi (qm) 63 mg/g olmuştur. Kırılma eğrisinden elde ettikleri verileri Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modellerine uyarlanmışlar ve elde edilen sonuçlara göre Thomas modelinin kırılma eğrilerinin tanımlanması için daha iyi uyum sağladığını belirlemişlerdir [87].

Y. P. Chauhan ve ark. (2018) yapmış olduğu çalışmada atık sulardan fenolün dolgu yataklı kolon adsorpsiyonu ile arıtılabilirliğini araştırmıştır. Çalışmada dolgu maddesi olarak modifiye kömür uçucu külü (MCFA) kullanılmıştır. MCFA, hidrotermal alkali arıtma yöntemi ile kömür uçucu külünden (CFA) sentezlenmiştir. Sürekli sistem adsorpsiyon deneyleri, MCFA ile doldurulan iç çapı 10 mm ve uzunluğu 45 cm olan bir cam kolonda gerçekleştirmiştir. Çalışmada yatak yüksekliğinin (7,5, 13,5, 27,5 cm), akış hızının (0,375, 0,750, 1,0 ml/dk) ve başlangıç fenol konsantrasyonunun (70,0, 292,7, 651,2, 1039,9 mg/l) adsorpsiyon üzerindeki etkisini incelemiştir. Giriş maddesinin pH'ı bütün deneyler boyunca pH 6.0'da tutulmuştur. Seçilen çalışma parametrelerinin her biri için, fenol çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonuna oranına (Ct/Co) karşılık belirli

sürelerde okunan değerler grafiğe geçirilerek kırılma eğrileri çizilmiştir. Kırılma eğrisi verilerine göre seçilen en iyi koşullarda (27,5cm yatak yüksekliği, 1mL/dk akış hızı ve 1039,9 mg/L başlangıç konsantrasyonu) elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ( $q_m$ ) 111 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kırılma eğrisinden elde ettiği verileri Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modellerine uyarlanmış ve elde edilen sonuçlara göre Thomas modelinin kırılma eğrilerinin tanımlanması için daha iyi uyum sağladığını belirtmiştir [88].



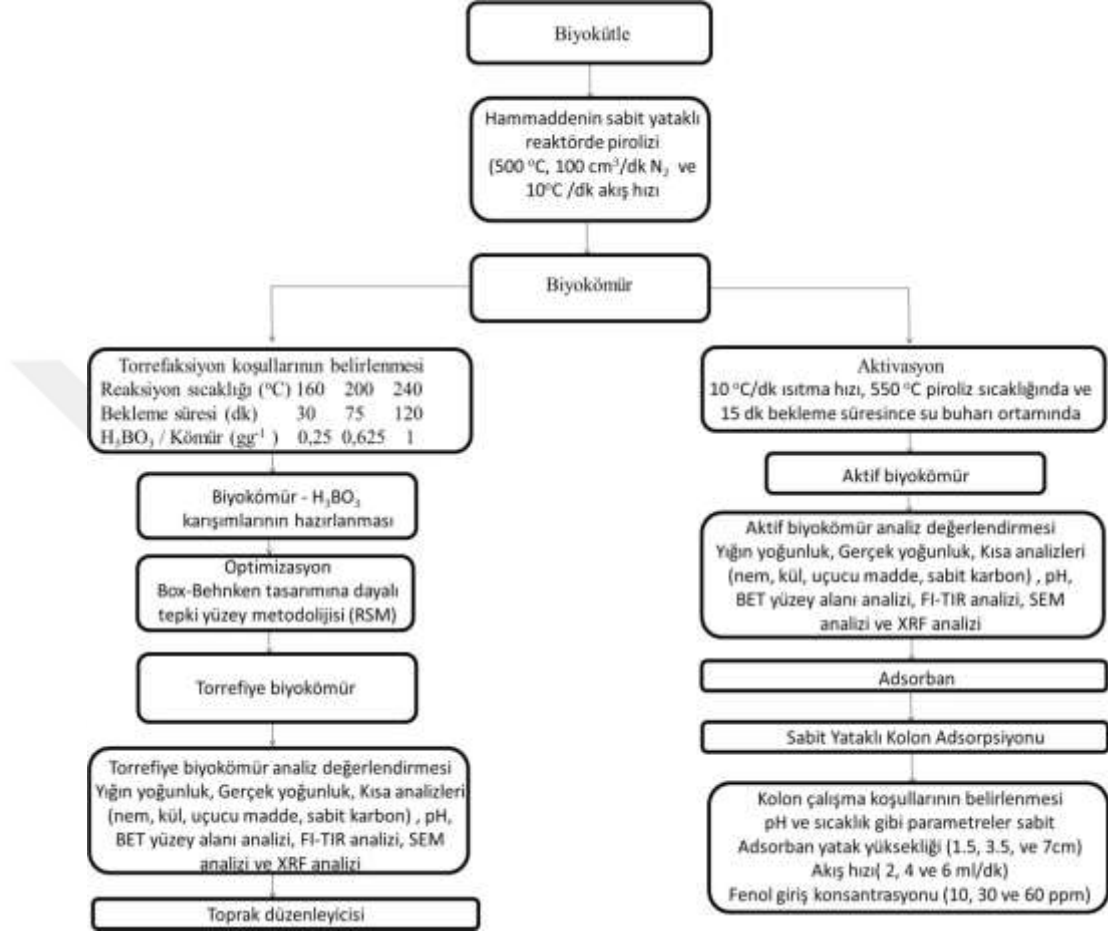
## 8. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu çalışma kapsamında biyokütle kaynağı olarak mobilya endüstrisi artığı olan kayın ağacı talaşı biyokütlesi kullanılmış olup, planlanan çalışma 4 aşamada gerçekleştirilmiş ve yapılan çalışmalara ait deneysel akış diyagramı Şekil 8.1’de gösterilmiştir

- 1- İlk olarak, oksijensiz ortamda, 500°C reaksiyon sıcaklığında, 100 cm<sup>3</sup>/dk N<sub>2</sub> gaz akış hızında ve 10°C/dk ısıtma hızında kayın ağacı talaşının pirolizinden biyokömür üretilmiştir. Biyokömürün C-H-N-O içeriği, yüzey alanı ve yüzey fonksiyonel grupları, pH, gözeneklilik, yığın ve gerçek yoğunluk gibi özellikleri belirlenmiştir.
- 2- İkinci aşamada, ilk aşamada üretilen biyokömürün fizikokimyasal özelliklerini iyileştirmek ve bor eksikliği olan topraklarda toprak düzenleyicisi olarak kullanılması durumunda borik asit katkılı biyokömür üretimi için piroliz sonrası torrefaksiyon işlemi uygulanmıştır. Torrefaksiyon prosesini etkileyen belirli hazırlama değişkenlerinin; torrefaksiyon sıcaklığı (°C), reaksiyon bekleme süresi (dk) ve emdirme oranının (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> / biyokömür ) (gg<sup>-1</sup>) elde edilen biyokömürün verimine ve elementel karbon içeriğine etkisi incelenmiş ve optimum çalışma koşullarını belirlemek için istatistiksel deney tasarım yöntemlerinden biri olan Box-Behnken Deney Tasarımı kullanılmıştır.
- 3- Üçüncü aşamada, biyokömürün adsorban olarak değerlendirilmesi durumunda gözenek yapısının iyileştirilmesi amacıyla aktivasyon uygulanmıştır. Kayın ağacı talaşı biyokömürüne ve optimum koşullarda elde edilen borik asit takviyeli biyokömürlere 10 °C/dk ısıtma hızında, 550 °C sıcaklığında ve 15 dk bekleme süresince su buharı aktivasyon işlemi uygulanmıştır.
- 4- Son aşamada biyokömürün uygulama alanlarından biri olan adsorban olarak kullanımı için kolon adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Atık sulardan fenol gideriminin incelendiği sürekli sistem adsorpsiyon çalışmalarında kolonda kullanılan adsorban miktarının (0.15, 0.4 ve 0.8 g), başlangıç konsantrasyonunun (10, 30 ve 60 ppm) ve akış hızının (2, 4, 6 mL/dk) fenol giderimine etkisi incelenmiş ve bunun yanında adsorban yatağının yeniden kullanılabilirliği için kolon rejenerasyonu gerçekleştirilmiştir. Adsorban olarak su buharı ile aktive edilmiş biyokömür (SBA-BC) kullanılmıştır. Son olarak sabit yatak kolon çalışmasında elde edilen adsorpsiyon verileri ,Thomas,

Adams-Bohart ve Yoon-Nelson gibi matematiksel modelleri kullanarak analiz edilmiştir.



Şekil 8.1. Deneysel yöntem akış diyagramı

## **8.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler**

### **8.1.1. Termogravemetrik Analiz (TGA)**

Kayın ağacı talaşının ısı davranışını incelemek için termogravemetrik analizi Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan SETARAM-LABSYS Evo cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Hammadde  $10 \pm 0,5$  mg tartılarak alümina kroze konulmuştur. Daha sonra cihazın numune bölümüne yerleştirilen örnek,  $25^{\circ}\text{C}$ 'den  $1000^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar  $20 \text{ ml /dk}$  azot akışı altında,  $10^{\circ}\text{C/dk}$  ısıtma hızı ile ısıtılmış ve kütle kaybı (TG) ile kütle kaybının türevi (dTG) eğrilerini kullanarak hammaddenin ısı davranışı incelenmiştir.

### **8.1.2. Fonksiyonel Grupların FT-IR Spektrumları**

Kayın ağacı talaşının fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Thermo Fisher Scientific-Nicolet™ İZ™ 10 marka ve model FI-TIR cihazı kullanılmıştır. Örneğin spektrumu için, % 99 oranında KBr (nemi giderilmiş) ve % 1 oranında örnek homojen bir şekle gelinceye kadar havanda ezilmiştir. Hazırlanan karışım, yaklaşık 8-10 ton basınç altında pellet haline getirilmiş ve  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında spektrumları alınmıştır.

### **8.1.3. Elementel Analiz**

Kayın ağacı talaşının içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen içerikleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan elementel analiz LECO CHNS/628 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

## **8.2. Hammaddenin Sabit Yataklı Pirolizi**

Hammaddenin pirolizi Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan sabit yataklı piroliz reaktöründe (MSE Piroliz 850)  $500^{\circ}\text{C}$  reaksiyon sıcaklığı,  $100 \text{ cm}^3 / \text{dk}$  azot gazı akış hızı ve  $10^{\circ}\text{C/dk}$  ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

### 8.3. Box–Behnken Deney Tasarım (BBD) ile Biyokömür Üretim Koşullarının Optimizasyonu

Torrefaksiyon çalışmalarında, sıcaklık, reaksiyon alıkonma süresi ve katalizör gibi parametrelerin elde edilen ürün özellikleri üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Bu gibi bağımsız parametrelerin sonuçlar üzerinde nicel ve nitel etkilerini ortaya koymak üzere geliştirilmiş birçok istatistiksel metot vardır. Bu metotlar sayesinde deney tasarımı ve sonuçların yorumlanması daha kolay ve doğru yapılmaktadır.

Bu çalışmada deneysel tasarım ve veri analizleri için Design Expert yazılımı (sürüm 6.0.6, Stat-Ease Inc., Minneapolis, ABD) kullanılmıştır. Torrefaksiyon değişkenleri, yanıt yüzey metodolojisi (RSM) ve Box-Behnken modeli üç seviyede uygulanarak optimize edilmiştir.

RSM, iki veya daha fazla değişkenin etkileşimlerini incelemek için kullanılan yararlı bir araçtır. Esasen, deneyler tasarlamak, modeller oluşturmak, değişkenlerin etkilerini değerlendirmek ve hedeflenen tepkileri tahmin etmek için değişkenlerin optimum koşullarını aramak için belirli bir matematiksel ve istatistiksel yöntemler kümesidir [69].

Bu kapsamda, biyokömür örneklerinin torrefaksiyonu için merkez noktalarda 3 tekrar içeren 15 deneysel çalışma oluşturulmuştur. Seçilen üç çalışma parametresi, torrefaksiyon sıcaklığı, reaksiyon kalma süresi ve emdirme oranı (IR)( $H_3BO_3$  /biyokömür) sırasıyla A, B ve C olarak tanımlanmıştır. Parametreler, tüm ilgi alanını kapsayan üç seviyede, -1 (minimum), 0 (merkez nokta) ve +1 (maksimum) olarak kodlanmıştır. Deneysel yanıt olan biyokömür verimi ve karbon içeriği sırasıyla Y1 ve Y2 olarak tanımlanmıştır. (Tablo 8.1.)

**Tablo 8.1.**Box-Behnken tasarımına (BBD) göre deneysel bağımsız değişkenlerin sembolleri, kodlanmış seviyeleri ve değerleri

| Deneysel değişkenler               | Sembol | Kodlanmış seviyeler ve değerler |       |     |
|------------------------------------|--------|---------------------------------|-------|-----|
|                                    |        | -1                              | 0     | +1  |
| Torrefaksiyon sıcaklığı (°C)       | A      | 160                             | 200   | 240 |
| Reaksiyon kalma süresi (dk)        | B      | 30                              | 75    | 120 |
| $H_3BO_3$ /biyokömür ( $gg^{-1}$ ) | C      | 0,25                            | 0,625 | 1   |

Box-Behnken deney tasarımına ait faktörler ve kodlanmış değerleri Tablo 8.2'de gösterilmiştir. İkinci dereceden polinomu deneysel verilere uydurmak ve ilgili model terimlerini belirlemek için doğrusal olmayan bir regresyon yöntemi kullanılmıştır. Öngörücü polinom ikinci dereceden denklemin genel formu eşitlik 8.1 deki gibi ifade edilir.

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum_{i<j} \beta_{ij} x_i x_j \quad (8.1)$$

burada Y yanıt (biyokömür verimi ve karbon yüzdesi);  $\beta_0$ , kesişme katsayısı;  $\beta_j$ ,  $\beta_{jj}$  ve  $\beta_{ij}$  doğrusal, ikinci dereceden terimlerin etkileşim katsayıları; k, bağımsız parametrelerin sayısı (bu çalışmada k = 3);  $x_j$  bağımsız değişkenlerdir (Torrefaksiyon sıcaklığı (A) , Reaksiyon kalma süresi (B) emdirme oranı (IR) (C) (  $H_3BO_3$  /biyokömür). Veriler, varyans analizi (ANOVA) kullanılarak istatistiksel olarak analiz edilmiştir [86]

**Tablo 8.2.** Farklı torrefaksiyon koşullarında kodlanmış ve gerçek değerlerde deneysel faktörlerin çalışılmasına yönelik deneylerden oluşan Box-Behnken tasarım matrisi

| Deney<br>No | Kodlanmış değerler |    |    | Gerçek değerler |     |       |
|-------------|--------------------|----|----|-----------------|-----|-------|
|             | A                  | B  | C  | A               | B   | C     |
| 1           | -1                 | -1 | 0  | 160             | 30  | 0,625 |
| 2           | 1                  | -1 | 0  | 240             | 30  | 0,625 |
| 3           | -1                 | 1  | 0  | 160             | 120 | 0,625 |
| 4           | 1                  | 1  | 0  | 240             | 120 | 0,625 |
| 5           | -1                 | 0  | -1 | 160             | 75  | 0,250 |
| 6           | 1                  | 0  | -1 | 240             | 75  | 0,250 |
| 7           | -1                 | 0  | 1  | 160             | 75  | 1,000 |
| 8           | 1                  | 0  | 1  | 240             | 75  | 1,000 |
| 9           | 0                  | -1 | -1 | 200             | 30  | 0,250 |
| 10          | 0                  | 1  | -1 | 200             | 120 | 0,250 |
| 11          | 0                  | -1 | 1  | 200             | 30  | 1,000 |
| 12          | 0                  | 1  | 1  | 200             | 120 | 1,000 |
| 13          | 0                  | 0  | 0  | 200             | 75  | 0,625 |
| 14          | 0                  | 0  | 0  | 200             | 75  | 0,625 |
| 15          | 0                  | 0  | 0  | 200             | 75  | 0,625 |

### 8.3.1. Biyokömüre H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> emdirme

Kayın ağacı talaşının piroliz prosesi ile elde edilen biyokömür torrefaksiyon deneylerinde kullanılmak üzere Retsh-Vibra marka elek setinde altı farklı parçacık boyutu (1,8> D<sub>p</sub>>1,25; 1,25> D<sub>p</sub>>0,85; 0,85> D<sub>p</sub>>0,625; 0,625> D<sub>p</sub>>0,475; 0,475> D<sub>p</sub>>0,225; 0,225> D<sub>p</sub>>0,112) elde etmek için elenmiş ve ortalama parçacık boyutu 1,49 mm olarak hesaplanmıştır. Bu durumda terrefaksiyon deneylerinde 1,8> D<sub>p</sub>>1,25 mm parçacık boyutu aralığı kullanılmıştır.

Üretilen kayın ağacı talaşı biyokömürü, farklı emdirme oranları (IR) kullanılarak H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> çözeltisiyle karıştırılmıştır. Eşitlik 8.2' de verilen doyurma oranına göre hazırlanacak H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> çözeltisinin derişimi belirlenmiştir. Karışım daha sonra 1 gece karanlıkta bırakılmış ve ardından 85 ° C'de 1 gün fırında dehidre edilmiştir.

$$IR = \frac{H_3BO_3 (g)}{Biyokömür (g)} \quad (8.2)$$

### 8.3.2. Torrefaksiyon deneyleri

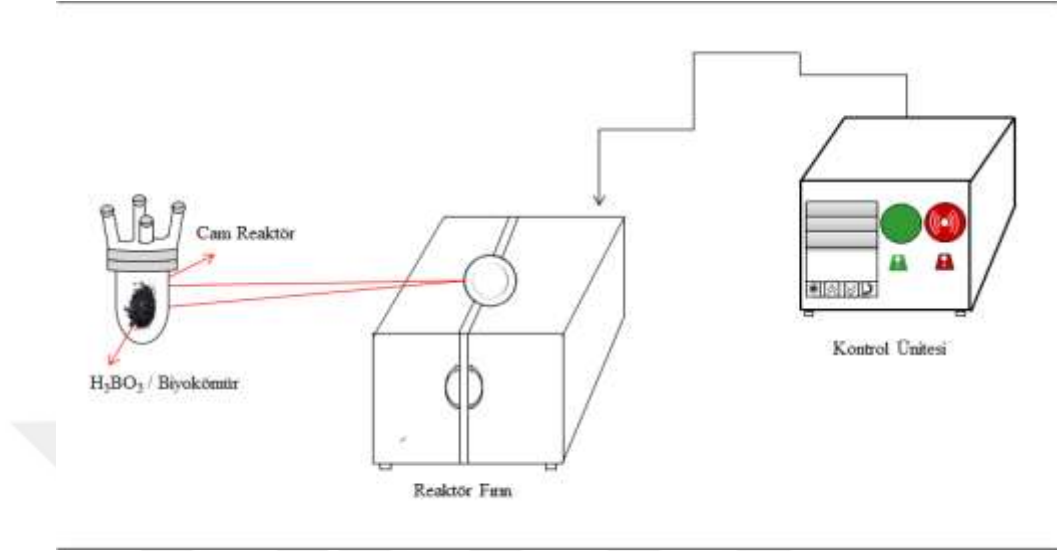
Kayın ağacı talaşı biyokömürünün torrefaksiyon deneyleri, atmosferik basınçta ve Tablo 8. 2'de gösterilen deneysel tasarım yöntemi ile belirlenen farklı koşullar altında bir cam reaktöre 2 g beslenerek gerçekleştirilmiştir. Elde edilen biyokömürlerin verimi eşitlik 8.3 ile hesaplanmıştır. Deneyler sırasında, reaksiyon kalma süresi ve torrefaksiyon sıcaklığı bir PID (orantılı integral türev) kontrolör ile kontrol edilmiştir. Ünitenin şematik diyagramı Şekil 8.2'de gösterilmiştir.

$$\% \text{ Biyokömür} = \left[ \frac{M_2}{M_1} \right] * 100 \quad (8.3)$$

Eşitlikte;

M<sub>1</sub>: Torrefaksiyon işlemi öncesi tartılan örnek (g)

M<sub>2</sub>: Torrefaksiyon işlemi sonrası tartılan örnek (g)



**Şekil 8.2.** *Torrefaksiyon deney düzeneği*

#### **8.4. Su Buharı ile Fiziksel Aktivasyon**

Kayın ağacı talaşı biyokömürü ve optimum koşullarda borik asit takviyeli biyokömürlerin adsorban olarak değerlendirilmesi durumunda gözenek yapısının iyileştirilmesi amacıyla 10 °C/dk ısıtma hızında, 550 °C sıcaklığında ve 15 dk bekleme süresince su buharı aktivasyon işlemi uygulanmıştır.

## 8.5. Biyokömür Örneklerinin Karakterizasyonu

### 8.5.1. Nem miktar tayini

BC (biyokömür), E-BC (borik asit emdirilmiş biyokömür), SBA-BC (su buharı ile aktive edilmiş biyokömür) ve SBA-E-BC 'nin (borik asit emdirilmiş su buharı ile aktive edilmiş biyokömür) nem tayini Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Precisa XM60 cihazında 105 °C' de yapılmıştır.

### 8.5.2. Yığın yoğunluğu tayini

BC, E-BC, SBA-BC ve SBA-E-BC' nin yığın yoğunluğu ASTM E-873-82 metodu ile belirlenmiştir. Yığın yoğunluğunu saptamak için, hacmi ve ağırlığı bilinen küp şeklindeki kapaklı kutuya örnekler konularak tartım alınmış ve Eşitlik 8.4 ile yığın yoğunluk hesaplanmıştır.

$$\text{Yığın Yoğunluk (g/cm}^3\text{)} = \left[ \frac{M}{V} \right] * 100 \quad (8.4)$$

Eşitlikte;

M: Tartılan kuru örnek (g)

V: Ölçüm elemanı hacmi (cm<sup>3</sup>)

### 8.5.3. Gerçek yoğunluk tayini

BC, E-BC, SBA-BC ve SBA-E-BC' nin gerçek yoğunluk değerleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Quantachrome marka Ultra Foam 1200E model otomatik Helyum piknometresi ile belirlenmiştir.

### 8.5.4. pH değerlerinin belirlenmesi

BC, E-BC, SBA-BC ve SBA-E-BC' nin pH değerlerinin belirlenmesi için 0,500 g örnek tartılmış ve üzerine 20 ml 100° C'de saf su eklenerek 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığında soğutularak süzülen örneklerin pH değerleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan PT\_10 Sartorius marka pH metre ile ölçülmüştür.

#### 8.5.5. Elementel analiz

Örneklerin içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen içerikleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan LECO CHN628 elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir.

#### 8.5.6. Kül miktar tayini

BC, E-BC, SBA-BC ve SBA-E-BC' nin kül miktarı ASTM D1762-84 metodu ile belirlenmiştir. Yüzde kül miktarını saptamak için sabit tartıma getirilen krozeler içine 24 saat 105 °C'de kurutulmuş, örnekten yaklaşık 1.0 g ağırlığında yerleştirilip 750°C'de fırında yakma işlemine tutulmuştur. Bu ısı işleminden sonra fırından çıkartılan kroze desikatörde soğutularak tartım alınmıştır. Eşitlik 8.5 ile kül miktarı, ağırlık yüzdesi olarak yüzdesi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kül Miktarı} = \left[ \frac{M_1}{M_2} \right] * 100 \quad (8.5)$$

Eşitlikte;

M<sub>1</sub>: Tartılan kuru örnek (g)

M<sub>2</sub>: 750°C ısı işlem sonrası tartılan örnek (g)

#### 8.5.7. Uçucu madde tayini

BC, E-BC, SBA-BC ve SBA-E-BC' nin uçucu madde yüzdesi ASTM D1762-84 metodu ile belirlenmiştir. Uçucu madde yüzdesini saptamak için sabit tartıma getirilen krozeler içine 24 saat 105 °C'de kurutulmuş, örnekten yaklaşık 1.0 g ağırlığında yerleştirilip 950 °C'de 7 dakika fırında tutulmuştur. Bu ısı işleminden sonra fırından çıkartılan kroze, desikatörde soğutularak tartım alınmış ve Eşitlik 8.6 ile uçucu madde yüzdesi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Uçucu Madde} = \left[ \frac{M_1 - M_2}{M_1} \right] * 100 \quad (8.6)$$

Eşitlikte;

M<sub>1</sub>: Tartılan kuru örnek (g)

M<sub>2</sub>: 950 °C ısı işlem sonrası tartılan örnek (g)

#### 8.5.8. Termogravimetrik analiz (TGA)

BC, E-BC, SBA-BC ve SBA-E-BC' nin ısı davranışlarını incelemek için termogravimetrik analizleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan SETARAM-LABSYS Evo cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Biyokömür örnekleri  $10 \pm 0,5$  mg tartılarak alümina termal analiz potalarına konulmuştur. Daha sonra cihazın numune bölümüne yerleştirilen örnekler,  $25^\circ\text{C}$ 'den  $1000^\circ\text{C}$ 'ye kadar 20 ml /dk azot akışı altında,  $10^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızı ile ısıtılmış ve kütle kaybı (TG) ile kütle kaybının türevi (dTG) eğrilerini kullanarak biyokömürlerin ısı davranışları saptanmıştır.

#### 8.5.9. FT-IR spektroskopisi

BC, E-BC, SBA-BC ve SBA-E-BC' nin fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Thermo Fisher Scientific-Nicolet™ IS™ 10 marka ve model FI-TIR cihazı kullanılmıştır. Örneklerin spektrumları için, % 99 oranında KBr (nemi giderilmiş) ve % 1 oranında örnek homojen bir şekilde gelinceye kadar havanda ezilmiştir. Hazırlanan karışım, yaklaşık 8-10 ton basınç altında pellet haline getirilmiş ve  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında spektrumları alınmıştır.

#### 8.5.10. Yüzey alanı ve gözeneklilik belirlenmesi

BC, E-BC, SBA-BC ve SBA-E-BC' nin BET yüzey alanı ( $S_{\text{BET}}$ ) ve yüzey özellikleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarları'nda bulunan Quantachrome Autosorb 1 analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir.  $50 \pm 5$  mg olarak tartılan örneklerle analize başlamadan önce  $120^\circ\text{C}$ ' de degaz işlemi uygulanmış, ardından örneklerin  $77\text{ K}$ ' de gerçekleştirilen  $\text{N}_2$  adsorpsiyon izotermi alınmıştır.

Örneklerin yüzey alanı hesaplamalarında, Brunauer-Emmett-Teller (BET) eşitliği kullanılmıştır.  $P/P_0$ , bağıl basınç değeri 0,995 olduğunda toplam gözenek hacmi bulunmuştur.

Toplam gözenek hacmi ( $V_t$ ), ortalama gözenek boyutu (D) parçacık yoğunluğu ve porozite değerleri hesaplanmıştır. Numunelerin parçacık yoğunluğu ( $\rho_p (\text{gcm}^{-3})$ ), gerçek yoğunluk ( $\rho_s (\text{gcm}^{-3})$ ) ve toplam gözenek hacmi ( $V_t (\text{cm}^3\text{g}^{-1})$ ) değeri kullanarak hesaplanmıştır. Porozite ( $\epsilon_p$ ) ise parçacık yoğunluğu ( $\rho_p$ ) ve

gerçek yoğunluk ( $\rho_s$ ) değerlerini kullanarak eşitlik 8.7 ve 8.8' deki bağıntı ile hesaplanmıştır.

$$\rho_p = 1 / [Vt + \frac{1}{\rho_s}] \quad (8.7)$$

$$\text{Porozite, } \varepsilon_p = 1 - [\frac{\rho_p}{\rho_s}] \quad (8.8)$$

#### 8.5.11. X ışını floresans spektrometresi

BC, E-BC, SBA-BC ve SBA-E-BC' nin inorganik elementel kül bileşimini belirlemek amacıyla Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan ZSX Primus, model XRF cihazı kullanılmıştır.

#### 8.5.12. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

BC, E-BC, SBA-BC ve SBA-E-BC' nin yüzey yapısının gözlemlenmesi amacıyla SEM görüntüleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesinde ARUM laboratuvarında bulunan JEOL JSM 5<sup>600</sup> marka SEM cihaz ile alınmıştır. Görüntüler alınmadan önce, karbon bant tutucuların üzerine örnekler yerleştirilmiş ve vakum altında çalışan kaplama cihazında örnekler altın paladyum ile kaplanmıştır.

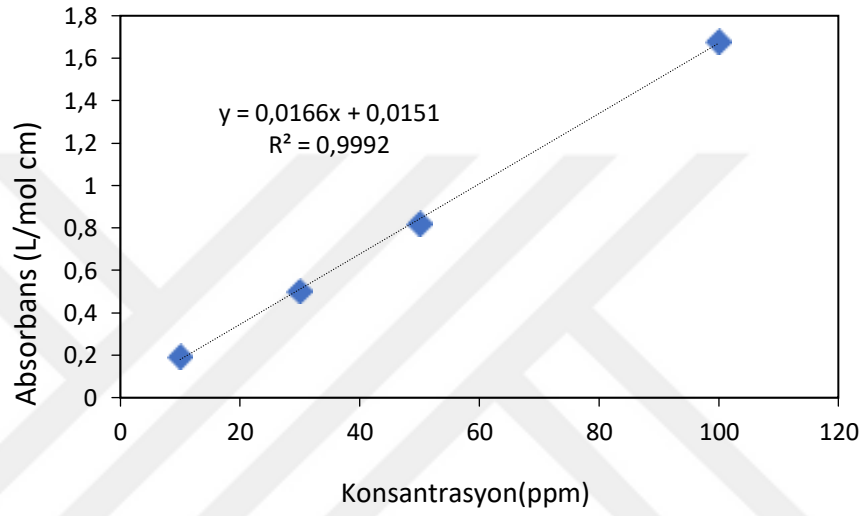
#### 8.6. Sabit Yataklı Kolon Adsorpsiyonu

Sabit yataklı adsorpsiyon sistemi için adsorban veriminin değerlendirilmesi, endüstriyel açıdan kesikli sistem çalışmalarına göre daha faydalıdır. Çünkü kesikli sistem çalışmalardan elde edilen veriler, kolon çalışmalarından elde edilen veriler ile tutarsızlıklar göstermektedir. Bu nedenle, sabit yataklı sistemler kullanılarak adsorpsiyon sisteminin araştırılması oldukça önemlidir.

Bu çalışmada, fenolün atık sudan uzaklaştırılması SBA-BC kullanılarak sürekli sistem adsorpsiyon kolonunda gerçekleştirilmiştir. Çalışma boyunca pH ve sıcaklık gibi parametreler sabit tutulmuş olup, adsorban yatak yüksekliği (1.5, 3.5, ve 7cm) , akış hızı( 2, 4 ve 6 ml/dk), fenol giriş konsantrasyonu (10, 30 ve 60 ppm) ve adsorban yatağının yeniden kullanılabilirliği (rejenerasyon) gibi çeşitli çalışma parametrelerinin etkisi araştırılarak SBA-E-BC sürekli sistem adsorpsiyon kolonunda fenol giderim verimi araştırılmıştır.

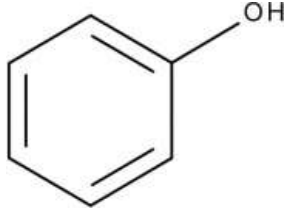
### 8.6.1. Çalışmada kullanılan fenol'ün özellikleri

Fenol sisteme yüklenmeden önce; 10 ppm, 30 ppm, 50 ppm ve 100 ppm konsantrasyonlara sahip çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin spektrofotometrede öncelikle maksimum dalga boyu belirlenmiş ardından o dalga boyunda absorbansları ölçülerek fenol'e ait kalibrasyon grafiği çizilmiştir (Şekil 8.3). Çalışmada kullanılan fenol'ün özellikleri ve fenole ait maksimum dalga boyu Tablo 8.3'de verilmiştir.



Şekil 8.3. Fenol için kalibrasyon grafiği

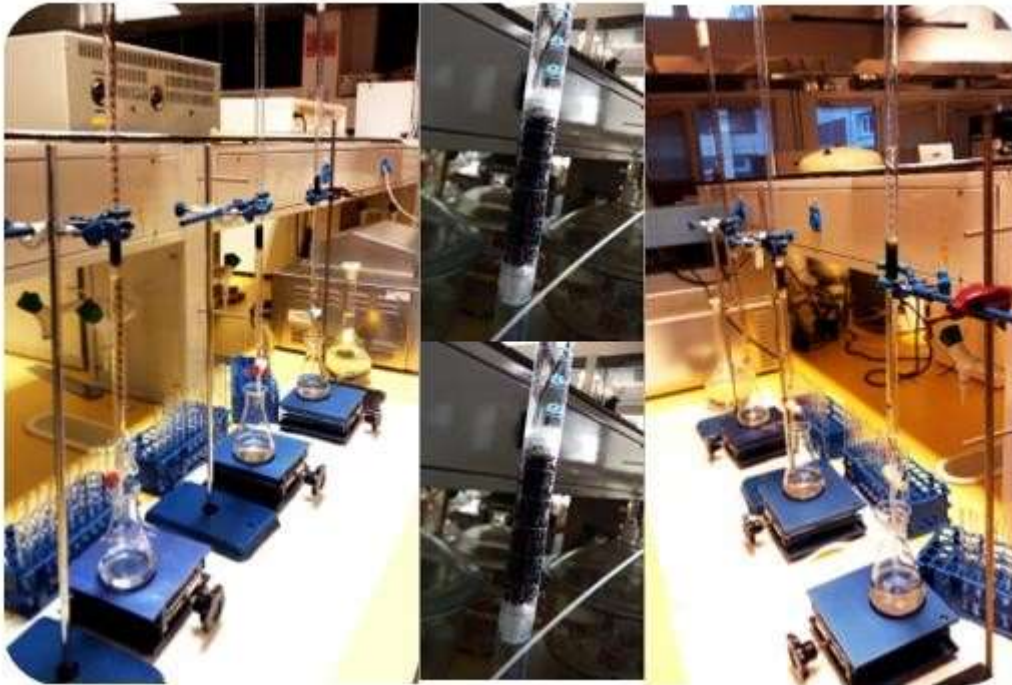
Tablo 8.3. Fenol özellikleri

| FENOL                      |                                                                                       |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| MOLEKÜLER YAPI             |  |
| MOLEKÜL AĞIRLIĞI           | 94.11 g/mol                                                                           |
| CAS Kayıt Numarası         | 108-95-2                                                                              |
| DALGA BOYU $\lambda_{max}$ | 269 nm                                                                                |

### 8.6.2. Sürekli sistem adsorpsiyon deneyleri

Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmaları, iç çapı 1 cm olan 50 cm uzunluğunda cam kolonda gerçekleştirilmiştir. Kolon alt kısmına cam yünü yerleştirildikten sonra istenilen miktarda adsorban madde kolona yerleştirilmiş ve adsorbanın üst kısmına tekrar cam yünü yerleştirilmiştir. Hazırlanan adsorban yatağının içindeki hava kabarcıklarını uzaklaştırmak ve kolon içinde sıvının uygun dağılımını sağlamak için yatak de-iyonize su ile yıkanmıştır.

Belirlenen konsantrasyonlarda hazırlanan fenol çözeltisi, belirlenen akış hızında adsorban yatağına beslenmiştir. Fenol çözeltisinin sistemden çıkışa ulaştığı an  $t=0$  olarak kabul edilerek bu andan itibaren önce sık aralıklarla, daha sonra belirli aralıklarla sistem yatak doygunluğuna ulaşmaya kadar örnekler alınmıştır. Belirli sürelerde kolon çıkışından alınan fenol çözeltisinin konsantrasyonları UV Spektroskopisi, Varian Cary 100 cihazı ile analiz edilmiştir. Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan deney düzeneği Şekil 8.4' de gösterilmiştir.



Şekil 8.4. Sürekli sistem çalışma düzeneği

Sürekli sistem adsorpsiyon kolonlarında kolonun adsorpsiyon verimi kırılma (breakthrough) eğrileri yardımıyla hesaplanır.

Adsorpsiyon veriminin hesaplanabilmesi yatak yüksekliği, akış hızı ve kolona beslenen kirletici konsantrasyonu gibi kolon çalışma koşullarına bağlıdır.  $C_t/C_i$ 'nin zamana karşı kırılma eğrileri (burada  $C_t$ , t (dk) süre sonunda kolon çıkışındaki fenol konsantrasyonu ve  $C_i$ , giriş konsantrasyonudur) farklı kolon çalışma parametreleri için çizilmiş ve elde edilen veriler Thomas, Adams-Bohart ve Yoon-Nelson gibi matematiksel modelleri kullanarak değerlendirilmiştir.

Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon bölgesi yatak şekline ve çözelti akış hızına bağlı olarak kolonda yukarıdan aşağıya doğru büyür. Bu konumda çözelti aşağıya doğru hareket ettikçe kolon çıkış çözelti derişimi zamanla giderek artar. Sürekli akımdaki fenol derişimi ilk defa belirlenebilir bir değere ulaştığında kırılma noktasına gelinir ve kırılma noktasına kadar geçen süre geçiş zamanı (tb) olarak bilinir. Kolon çıkışındaki fenol derişiminin giriş derişiminin %95 'ini geçtiği zaman ise yatak tükenme veya doygunluk süresi (te) olarak tanımlanır [87].

Sabit yataklı dolgulu kolonlarda maksimum adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g), adsorbe edilmiş fenol kütlesinin kolon içindeki adsorban kütlesine oranı olarak aşağıdaki denklemle ifade edilir .

$$q = \frac{M_{ad}}{M} \quad (8.9)$$

Denklemde;

M = Adsorban kütlesi (g),

$M_{ad}$ = Yatak tamamen doygun hale gelene kadar tutulan fenol miktarı (mg)  
aşağıdaki denklem yardımıyla belirlenir.

$$M_{ad} = Q \int_t^{te} (C_o - C_t) dt \quad (8.10)$$

Denklemde;

$C_o$  = Baslangıç konsantrasyonu (mg/mL),

Q = Hacimsel akış hızı (mL/dk),

$t_e$  = Sabit derişime ulaşıldığı zamanı (dk)'dır.

Adsorblanan madde miktarı değerlerini belirlemek için  $t$ 'ye karşı çizilen  $(C_o - C_t)$ 'e grafiğinde eğrinin altında kalan alan hesaplanarak denklem 8.9' da yerine yazılarak adsorblanan fenol miktarı belirlenir.

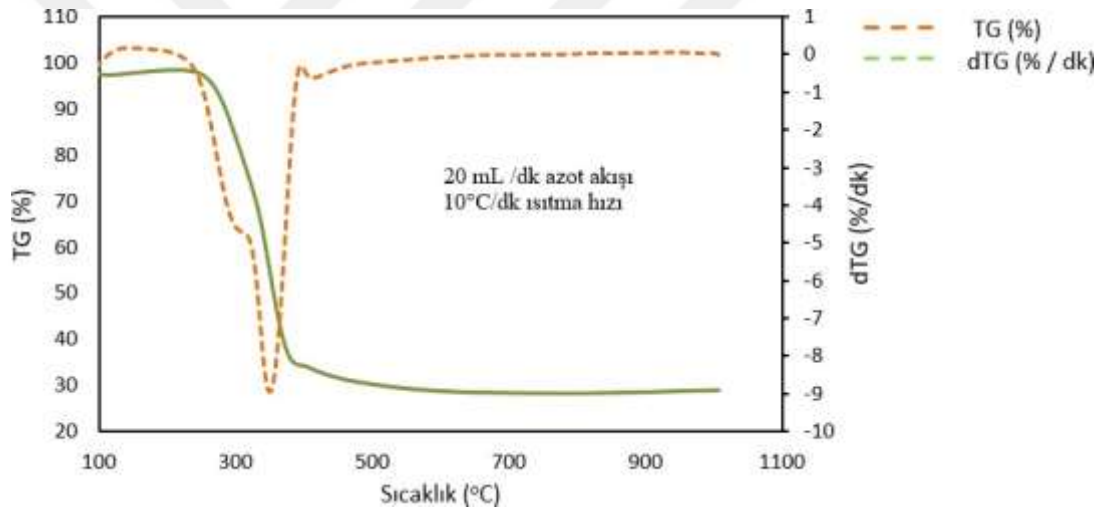
## 9. DENEYSEL SONUÇLAR

### 9.1. Hammadde Karakterizasyonu.

#### 9.1.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Biyokütle esas olarak; selüloz, hemiselüloz, lignin ve az miktarlarda pektin, protein, mineraller, fenolik sübstitüentler, ekstraktifler (reçineler ve uçucu yağlar) ve külden oluşmaktadır [89]. Farklı sıcaklıklarda bozunan bu yapılardan lignin daha geniş sıcaklık aralığında bozunurken, hemiselüloz ve selüloz daha dar sıcaklık aralığında hızla bozunmaktadır [90].

Kayın ağacı talaşının ısıl davranışını incelemek için termogravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir. Hammaddenin TGA analizi sonucunda elde edilen kütle kaybı (TG) ile kütle kaybının türevi (dTG) eğrileri Şekil 9.1’de gösterilmiştir.



Şekil 9.1. Kayın ağacı talaşının termal bozunma eğrileri

Literatürde biyokütlenin temel yapısını oluşturan yapıların, termal bozunmaları sırasında gözlemlenen piklerin sırasıyla 250-350 °C aralığında hemiselüloz, 325-400 °C aralığında selüloz ve 200-720 °C aralığında ise ligninin bozunmasından kaynaklandığı ortaya koyulmuştur [91]. Bu yapıların farklı sıcaklıklarda bozunmaları kimyasal yapıların farklılığı ile açıklanabilmektedir.

Amorf yapıya sahip olan hemiselüloz; mannoz, glikoz ve galaktoz gibi çeşitli sakkaritlerin yapıda rastgele dallanmasıyla meydana gelmektedir. Bu yüzden hemiselüloz düşük sıcaklıklarda kolay bir şekilde bozunur. Selülozun yapısı ise hemiselülozun aksine uzun glikoz polimerlerinin düzenli olarak dizilimi sonucunda

oluşmaktadır. Lignin ise, farklı dallardan meydana gelen aromatik halkalardan oluşur ve bu yapıdaki kimyasal bağların bozunması oldukça geniş bir sıcaklık aralığını içermektedir [92].

Elde edilen TGA eğrileri incelendiğinde, hammaddenin 150-280°C sıcaklık aralığında bozunmaya başladığı ve 300-400°C sıcaklık aralığında ise bozunma reaksiyonları tamamlanarak ani kütle kaybının sonlandığı görülmektedir. Bu sıcaklık aralığında hammaddenin yapısındaki selüloz ve hemiselüloz parçalanarak hammaddeden uzaklaşır. Maksimum bozunma ise 349 °C sıcaklıkta ve 32. dakikada gerçekleşmiştir. Bu dakikadan sonra ise hammaddenin diğer bir bileşeni olan lignin bozunmaya devam etmiştir. Kütle kaybının 500-530 °C sıcaklık aralığında sabitlendiği görülmüştür. Ana reaksiyon tamamlandıktan sonra kalan katı ürün yaklaşık ağırlıkça %28 olarak belirlenmiştir.

### 9.1.2. Elementel analiz

Hammaddenin elementel bileşimi yüksek sıcaklıkta (1000-1100 °C) yakma yoluyla belirlenmektedir. Yaklaşık 1 mg'lık örnek, kalay veya gümüş kapsüller içerisine yerleştirilip, örnek yükleme kısmına konmakta, ortama bu esnada oksijen beslenerek örnek fırına düşürülüp yakma işlemi gerçekleştirilmektedir. CHNS analizinde karbonun yanması sonucu oluşan CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> ve SO<sub>2</sub> gazları üzerinden, örnekteki C, H, N ve S miktarları yüzde olarak ölçülmektedir.

Tablo 9.1'de biyokömür üretiminde hammadde olarak kullanılan kayın ağacı talaşının elementel analiz sonuçları verilmiştir.

**Tablo 9.1.** *Kayın ağacı talaşı elementel analiz sonuçları (alındığı gibi)*

| Biyokütle          | C(%)  | H(%) | N(%) | O(%) <sup>*</sup> |
|--------------------|-------|------|------|-------------------|
| Kayın ağacı talaşı | 48.57 | 5.87 | 0.35 | 45.21             |

<sup>\*</sup>Farktan hesaplanmıştır.

### 9.2. Piroliz Ürün Dağılımı

Yapılan çalışmada ortalama parçacık boyutu 1,25 mm olan kayın ağacı talaşı piroliz deneyinde kullanılmıştır. Lignoselülozik yapıya sahip kayın ağacı talaşı pirolizinden % 25 katı ürün , %22,5 sıvı ürün, %27,5 gaz ürün elde edilirken; ürünlerin %25 'nin oluşan su olduğu belirlenmiştir [93].

### 9.3. Box–Behnken Deney Tasarım (BBD) İle Biyokömür Üretim Koşullarının İstatistiksel Analizi

Optimizasyon çalışmalarındaki 15 farklı torrefaksiyon deney koşulu için Desing Expert Software programı kullanılarak kayın ağacı talaşı atıklarından piroliz ile elde edilen biyokömürün özelliklerini iyileştirmek için piroliz sonrası torrefaksiyon işlemi uygulanmıştır; Torrefaksiyon sıcaklığı, reaksiyon kalma süresi ve emdirme oranını (IR) faktörleri ile oluşturulan deney tasarımı ve deneyler sonucu elde edilen biyokömürlerin verimi ve elementel karbon içeriği Tablo 9.2’de verilmiştir.

**Tablo 9.2.** Kayın ağacı talaşından üretilen biyokömüre farklı koşullarda torrefaksiyon işlemi uygulandığında biyokömür verimi ve elementel karbon içeriği

| Deney No | Kodlanmış değerler |    |    | Gerçek değerler |     |       | Yanıt Değerleri (%)   |                       |
|----------|--------------------|----|----|-----------------|-----|-------|-----------------------|-----------------------|
|          | A                  | B  | C  | A               | B   | C     | %<br>Biyokömür verimi | %C<br>(alındığı gibi) |
| 1        | -1                 | -1 | 0  | 160             | 30  | 0,625 | 79,5                  | 66,134                |
| 2        | 1                  | -1 | 0  | 240             | 30  | 0,625 | 76                    | 67,936                |
| 3        | -1                 | 1  | 0  | 160             | 120 | 0,625 | 72,5                  | 61,111                |
| 4        | 1                  | 1  | 0  | 240             | 120 | 0,625 | 68                    | 69,997                |
| 5        | -1                 | 0  | -1 | 160             | 75  | 0,250 | 91,5                  | 83,758                |
| 6        | 1                  | 0  | -1 | 240             | 75  | 0,250 | 88,5                  | 79,682                |
| 7        | -1                 | 0  | 1  | 160             | 75  | 1,000 | 71                    | 58,981                |
| 8        | 1                  | 0  | 1  | 240             | 75  | 1,000 | 64,5                  | 68,555                |
| 9        | 0                  | -1 | -1 | 200             | 30  | 0,250 | 87,5                  | 76,673                |
| 10       | 0                  | 1  | -1 | 200             | 120 | 0,250 | 83,5                  | 81,504                |
| 11       | 0                  | -1 | 1  | 200             | 30  | 1,000 | 70,5                  | 55,682                |
| 12       | 0                  | 1  | 1  | 200             | 120 | 1,000 | 64                    | 63,718                |
| 13       | 0                  | 0  | 0  | 200             | 75  | 0,625 | 73                    | 68,341                |
| 14       | 0                  | 0  | 0  | 200             | 75  | 0,625 | 73                    | 68,462                |
| 15       | 0                  | 0  | 0  | 200             | 75  | 0,625 | 73                    | 68,765                |

**Tablo 9.3.** Yanıtlar için model terimlerinin F- ve P-değerlerinin ANOVA çizelgesi

| Deneysel yanıtlar       | Kaynak                                             | Kareler Toplamı | Df | Ortalama Kareler | F - değeri | P- değeri |        |
|-------------------------|----------------------------------------------------|-----------------|----|------------------|------------|-----------|--------|
| <b>Biyokömür verimi</b> | <b>Model</b>                                       | 1020,12         | 9  | 113,35           | 52,41      | 0,0002    | Önemli |
|                         | A –Torrefaksiyon sıcaklığı                         | 38,28           | 1  | 38,28            | 17,70      | 0,0084    |        |
|                         | B – Reaksiyon kalma süresi                         | 81,28           | 1  | 81,28            | 37,59      | 0,0017    |        |
|                         | C – H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> /biyokömür (IR) | 820,13          | 1  | 820,13           | 379,25     | <0.0001   |        |
|                         | AB                                                 | 0,2500          | 1  | 0,2500           | 0,1156     | 0,7477    |        |
|                         | AC                                                 | 3,06            | 1  | 3,06             | 1,42       | 0,2875    |        |
|                         | BC                                                 | 1,56            | 1  | 1,56             | 0,7225     | 0,4341    |        |
|                         | A <sup>2</sup>                                     | 11,31           | 1  | 11,31            | 5,23       | 0,0709    |        |
|                         | B <sup>2</sup>                                     | 2,08            | 1  | 2,08             | 0,9604     | 0,3721    |        |
|                         | C <sup>2</sup>                                     | 62,83           | 1  | 62,83            | 29,04      | 0,0030    |        |
|                         | <b>Artık</b>                                       | 10,81           | 5  | 2,16             | 13,79      |           |        |
|                         | Uyum Eksikliği                                     | 10,81           | 3  | 3,60             | 4,57       |           |        |
|                         | Teorik Hata                                        | 0,0000          | 2  | 0,0000           | 1,71       |           |        |
|                         | <b>Toplam</b>                                      | 1030,93         | 14 |                  |            |           |        |
| <b>C %</b>              | <b>Model</b>                                       | 889,29          | 9  | 98,81            | 13,79      | 0,0050    | Önemli |
|                         | A –Torrefaksiyon sıcaklığı                         | 32,75           | 1  | 32,75            | 4,57       | 0,0855    |        |
|                         | B – Reaksiyon kalma süresi                         | 12,26           | 1  | 12,26            | 1,71       | 0,2476    |        |
|                         | C – H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> /biyokömür (IR) | 697,16          | 1  | 697,16           | 97,33      | 0,0002    |        |
|                         | AB                                                 | 12,55           | 1  | 12,55            | 1,75       | 0,2430    |        |
|                         | AC                                                 | 46,58           | 1  | 46,58            | 6,50       | 0,0513    |        |
|                         | BC                                                 | 2,57            | 1  | 2,57             | 0,3585     | 0,5754    |        |
|                         | A <sup>2</sup>                                     | 1,16            | 1  | 1,16             | 0,1621     | 0,7039    |        |
|                         | B <sup>2</sup>                                     | 28,72           | 1  | 28,72            | 4,01       | 0,1016    |        |
|                         | C <sup>2</sup>                                     | 49,48           | 1  | 49,48            | 6,91       | 0,0466    |        |
|                         | <b>Artık</b>                                       | 35,81           | 5  | 7,16             |            |           |        |
|                         | Uyum Eksikliği                                     | 35,72           | 3  | 11,91            | 249,58     | 0,0040    |        |
|                         | Teorik Hata                                        | 0,0954          | 2  | 0,0477           |            |           |        |
|                         | <b>Toplam</b>                                      | 925,10          | 14 |                  |            |           |        |

**Tablo 9.4.** Yanıtlar için ANOVA sonuçları

| Biyokömür | Yanıt                    | İndirgenmiş denklem                              | R <sup>2</sup> | Adj. R <sup>2</sup> | S.D. | C.V. |
|-----------|--------------------------|--------------------------------------------------|----------------|---------------------|------|------|
|           | Y1 (Biyokömür verimi % ) | 73 – 2.19A – 3.19B – 10.13C + 4.12C <sup>2</sup> | 0,9895         | 0,9706              | 1,47 | 1,94 |
| E-BC      | Y2 ( C %)                | 68,52– 9.34C + 6,66C <sup>2</sup>                | 0,9613         | 0,8916              | 2,68 | 3,86 |

R<sup>2</sup>: belirleme katsayısı; Adj.R<sup>2</sup>: ayarlanmış belirleme katsayısı; S.D.; standart sapma; C.V.; varyans katsayısı.

Biyokömürün torrefaksiyon işleminde bağımsız değişkenler (Torrefaksiyon sıcaklığı, Reaksiyon kalma süresi ve  $H_3BO_3$  /biyokömür oranı) ile proses yanıtları (biyokömür verimi ve karbon yüzdesi) arasındaki ilişki, RSM uygulanan istatistiksel analizlerle belirlenmiştir. Etkilerin istatistiksel önemi % 95 güven seviyesiyle F-testleri ile analiz edilmiş ve yanıt yüzeyi ikinci dereceden modeli için ANOVA sonuçları Tablo 9.3 ve 9.4'de gösterilmiştir. Her bir terimin önemi hem F değeri hem de P değerleri kullanılarak belirlenmiştir.

Daha büyük F değerleri, terimin önemli olduğunu gösterir. Biyokömür verimi ve karbon yüzdesi için F-değeri sırasıyla 52,41, 13,79 olması, modelin anlamlı olduğunu belirtir. Ayrıca "P" değerleri, karşılık gelen katsayıların önemini kontrol etmek için bir araç olarak kullanılmıştır. 0,0500'den küçük "P" değerleri, model terimlerinin anlamlı olduğunu gösterir. Modelin "P" değerleri, biyokömür verimi ve karbon içeriği için sırasıyla modelin anlamlı olduğunu gösteren 0.0002 ve 0.0050'dir.

Doğrusal etkileşimi ve ikinci dereceden terimleri karşılaştırmak için biyokömür verimi açısından bakıldığında, Tablo 9.3'de A, B, C,  $C^2$ 'nin 0,0500'den düşük "P" değerlerine sahip olması nedeniyle bunların anlamlı terimler olduğu sonucuna varılabilir. Diğer bir deyişle, doğrusal ve ikinci dereceden faktör terimleri biyokömür verimi üzerinde önemlidir.

Bununla birlikte, Torrefaksiyon sıcaklığı ve Reaksiyon kalma süresi (AB), Torrefaksiyon sıcaklığı ve  $H_3BO_3$  /biyokömür oranı (AC) ile Reaksiyon kalma süresi ve  $H_3BO_3$  /biyokömür oranı (BC) arasındaki etkileşim biyokömür verimini önemli ölçüde etkilememiştir. Ayrıca, ikinci dereceden  $H_3BO_3$  /biyokömür terimi ( $C^2$ ), Torrefaksiyon sıcaklığına ( $A^2$ ) ve Reaksiyon kalma süresine ( $B^2$ ) göre yüksek F değerine (29,04) sahip olması nedeniyle biyokömür verimi üzerinde daha büyük anlamlı etkiye sahiptir.

Doğrusal etkileşimi ve ikinci dereceden terimleri karşılaştırmak açısından karbon içeriği optimizasyonu için Tablo 9.3 incelendiğinde, C ve  $C^2$ 'nin 0,0500'den düşük "P" değerlerine sahip olması anlamlı terimler olduğu sonucuna varılabilir. Diğer bir deyişle, doğrusal ve ikinci dereceden faktör terimleri karbon yüzdesi üzerinde önemlidir.

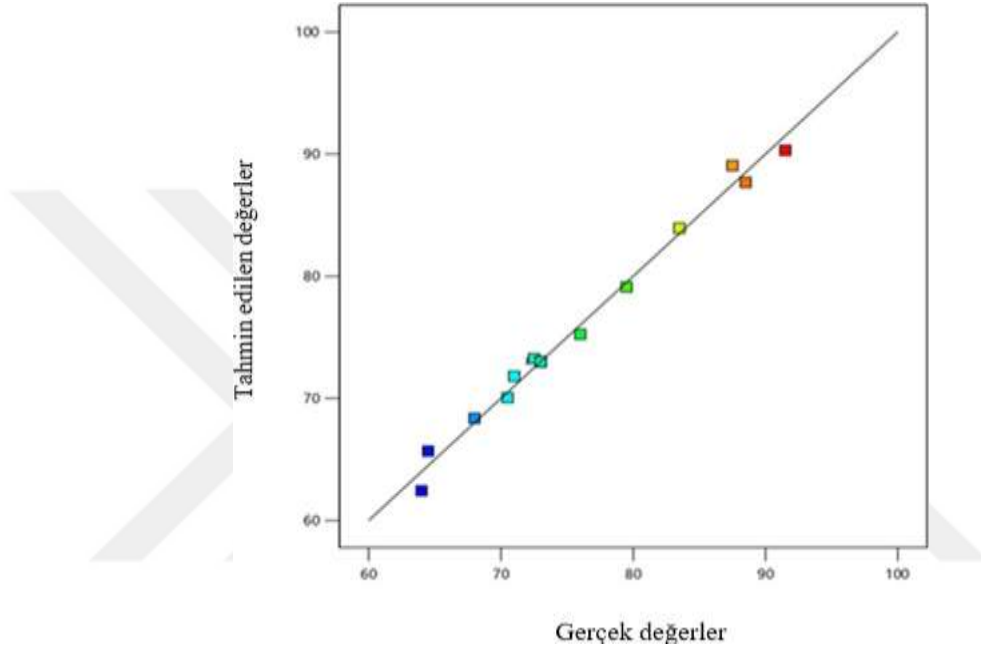
Bununla birlikte, Torrefaksiyon sıcaklığı ve Reaksiyon kalma süresi (AB), Torrefaksiyon sıcaklığı ve  $H_3BO_3$  /biyokömür oranı (AC) ile Reaksiyon kalma süresi ve  $H_3BO_3$  /biyokömür oranı (BC) arasındaki etkileşim karbon yüzdesini önemli ölçüde etkilememiştir. Ayrıca, ikinci dereceden  $H_3BO_3$  /biyokömür oranı terimi ( $C^2$ ), Torrefaksiyon sıcaklığına ( $A^2$ ) ve Reaksiyon kalma süresine ( $B^2$ ) göre yüksek F değerine (6,91) sahip olması nedeniyle karbon yüzdesi üzerinde daha büyük anlamlı etkiye sahiptir.

Denklemleri iyileştirmek için önemsiz (etkisi anlamsız) olan model terimleri kaldırılarak model düzenlemesi yapılmıştır. Bu nedenle, Tablo 9.4'te verilen ifadeler yanıtların birinci dereceden, ikinci dereceden ve etkileşim etkilerinin bir fonksiyonudur. Şekil 9.2 ve Şekil 9.3 biyokömür veriminin ve karbon içeriğinin tahmini ve gerçek değerleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Grafikten de görülebileceği gibi, tahmin edilen değerlerin deneysel değerlere yakın olması, geliştirilen modelin torrefaksiyon parametrelerinin etkisinin incelenmesinde oldukça etkili olduğunu göstermektedir.

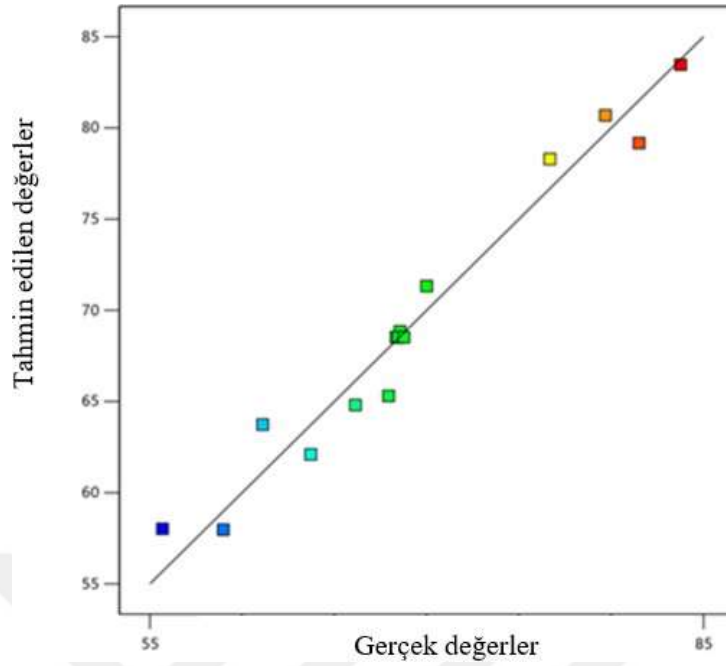
Ek olarak, korelasyon katsayısı ( $R^2$ ), modeldeki bağımsız faktör değişkenleri tarafından elde edilen yanıtın değişkenliğindeki azalma miktarının bir ölçümüdür.  $R^2 = 1$ , mükemmel bir uyum olduğunda (hataların tümü sıfırdır) oluşur,  $R^2 = 0$ , ise yanıtın genel ortalamadan daha iyi tahmin edilmediğinde görülür. Bu çalışmada elde edilen yüksek  $R^2$  değerleri biyokömür verimi (0,9895) ve elementel karbon içeriği (0,9613) için bağımsız değişkenler arasında iyi bir korelasyon olduğunu göstermektedir.

RSM sonucunda elde edilen veriler ile (3D) yanıt yüzey grafikleri ve üç faktörün kontur grafikleri oluşturulmuştur. 3D yüzey grafiğinin amacı temel olarak kullanılan çeşitli parametreler için yüzey şeklini sınıflandırmak ve her bir parametrenin biyokömür üretim yüzdesi ve elementel karbon içeriği yüzdesi üzerindeki etkinliğini göstermektir [77]. Tepki yüzeyinin doğasını karakterize etmenin en basit yolu, uygun modelin kontur grafiğini incelemektir. Yalnızca iki veya üç işlem değişkeni varsa, bu kontur grafiğinin oluşturulması ve yorumlanması nispeten daha kolaydır. İkinci dereceden modelin değerlendirilmesinden, yanıt değişkenine karşılık gelen bir dizi değer elde edilebilir.

Torrefaksiyon sürecini etkileyen üç faktör olduğundan, tüm etkileri aynı 3D ve kontur grafiğinde sunmak imkansızdır. Bu nedenle, şekillerde bir faktör sabit iken diğerleri değişkendir. 3D yüzey grafikleri (sağ) ve 2D kontur grafikleri (sol) yardımıyla üç deneysel değişkenin ( $H_3BO_3$  /biyokömür oranı, Torrefaksiyon sıcaklığı ve Reaksiyon kalma süresi) biyokömür verimi ve karbon içeriğine etkileri Şekil 9.4, 9.5, 9.6 ve 9.7’de gösterilmiştir.



Şekil 9.2. Biyokömür veriminin tahmin edilen ve gerçek değerleri arasındaki ilişki



**Şekil 9.3** Karbon içeriğinin tahmin edilen ve gerçek değerleri arasındaki ilişki

Şekil 9.4 160 °C'den 240 °C'ye yükselen sıcaklıkla biyokömür veriminin düştüğünü açıkça göstermektedir. Öte yandan emdirme oranının 0,25'ten 1,0 gg<sup>-1</sup>'a yükseltilmesi, biyokömür veriminde düşüşe neden olmuştur. Şekil. 9.4 'de gösterildiği gibi sıcaklık ve emdirme oranı etkisinin 2D kontur grafikleri 3D yüzey grafiği ile benzer sonuçları göstermektedir. Sonuç olarak, maksimum biyokömür verimi bölgesinin 160-180 °C torrefaksiyon sıcaklığı ve 0,25-0,4 gg<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> /biyokömür emdirme oranı civarında elde edilebileceği açıktır.

Kalma süresi ve emdirme oranının biyokömür verimi üzerindeki etkileri karşılaştırıldığında, biyokömür veriminin, reaksiyon kalma süresinin 240 dakikaya kadar arttırılmasıyla düştüğü görülebilmektedir (Şekil 9.5). 2D kontur grafikleri ile 3D yüzey grafiği incelendiğinde, reaksiyon kalma süresi ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> /biyokömür emdirme oranı karşılaştırıldığında biyokömür verimini önemli ölçüde etkilediği anlaşılmaktadır.

Factor Coding: Actual

**% biochar yield**

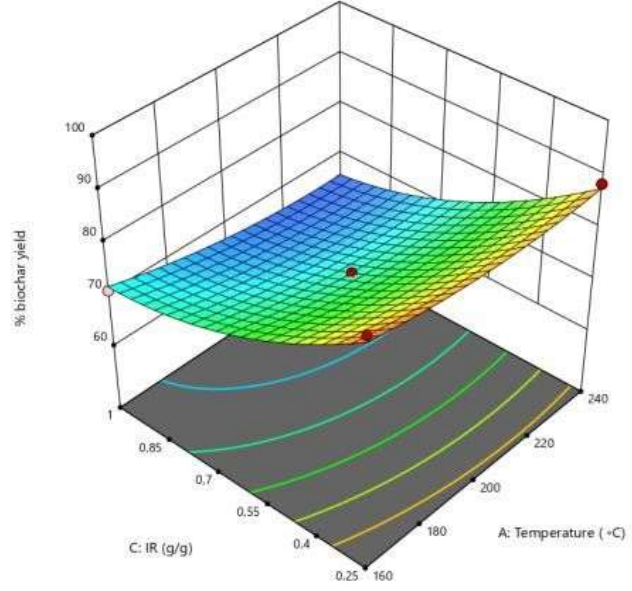
Design Points:

- Above Surface
- Below Surface

64 91,5

X1 = A  
X2 = C

**Actual Factor**  
B = 75



Factor Coding: Actual

**% biochar yield**

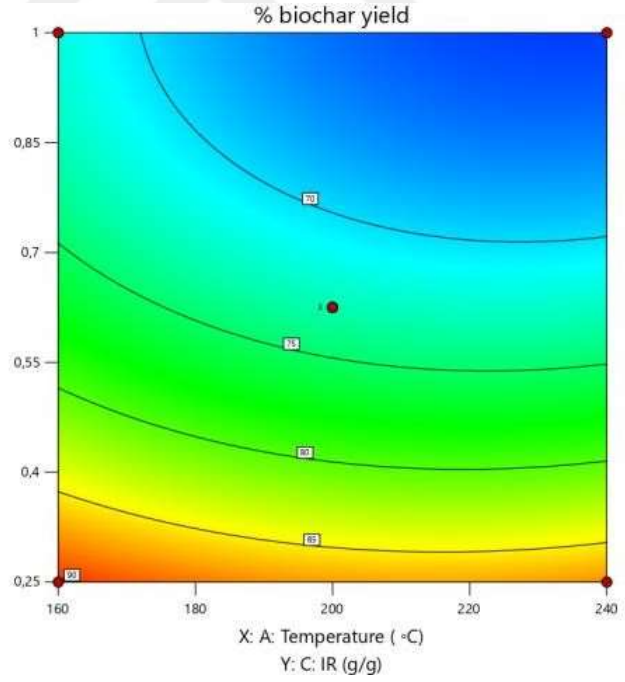
Design Points

- Design Points

64 91,5

X1 = A  
X2 = C

**Actual Factor**  
B = 75



**Şekil 9.4.** Üç deneysel ( $H_3BO_3$ /Biyokömür oranı, reaksiyon sıcaklığı ve bekleme süresi) değişkenin biyokömür verimi üzerine etkisi 3D yüzey (sağ) ve 2D Kontor (sol) grafikleri gösterimi,  $H_3BO_3$  /Biyokömür oranı, Reaksiyon sıcaklığı ve sabit Bekleme süresinde(75 dk) biyokömür verimine etkisi

Factor Coding: Actual

**% biochar yield**

Design Points:

- Above Surface
- Below Surface

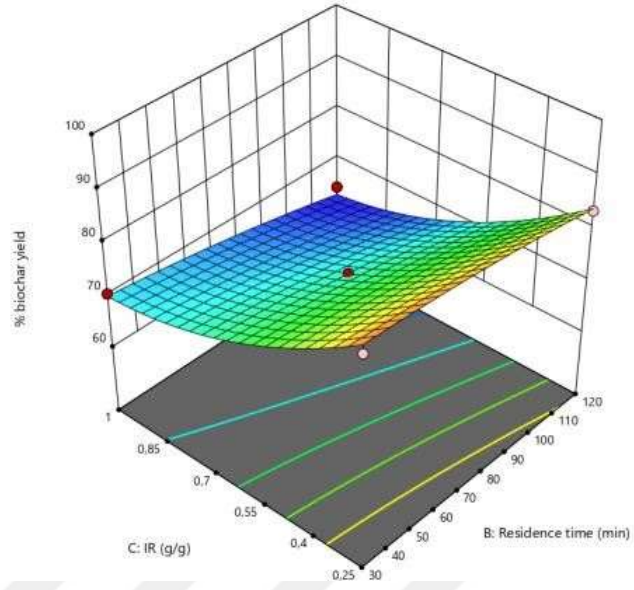
64 91,5

X1 = B

X2 = C

**Actual Factor**

A = 200



Factor Coding: Actual

**% biochar yield**

Design Points

- Design Points

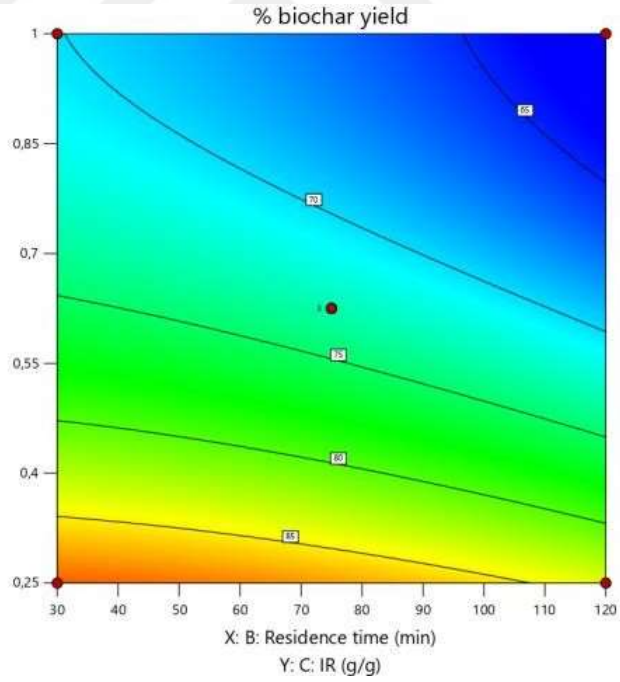
64 91,5

X1 = B

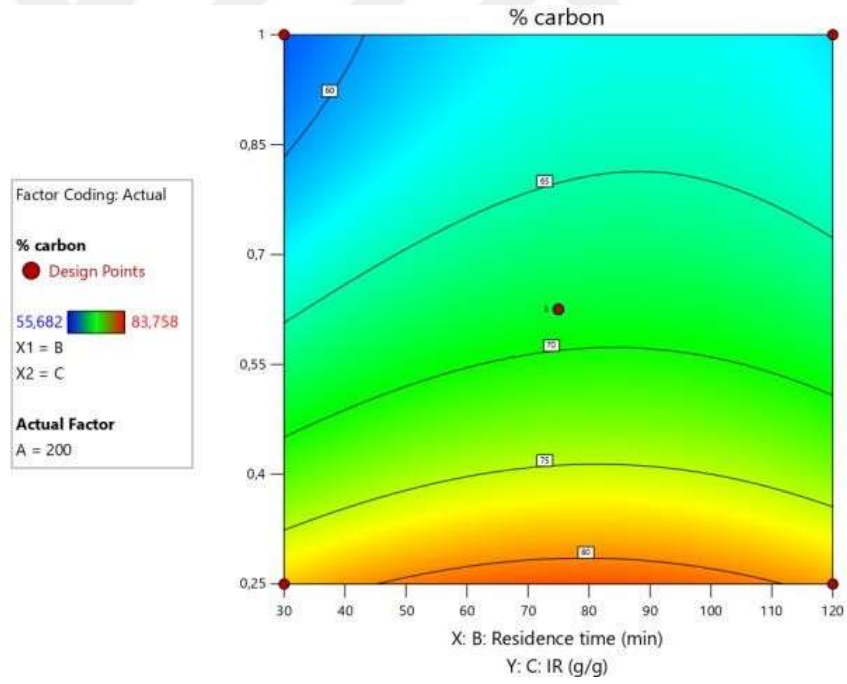
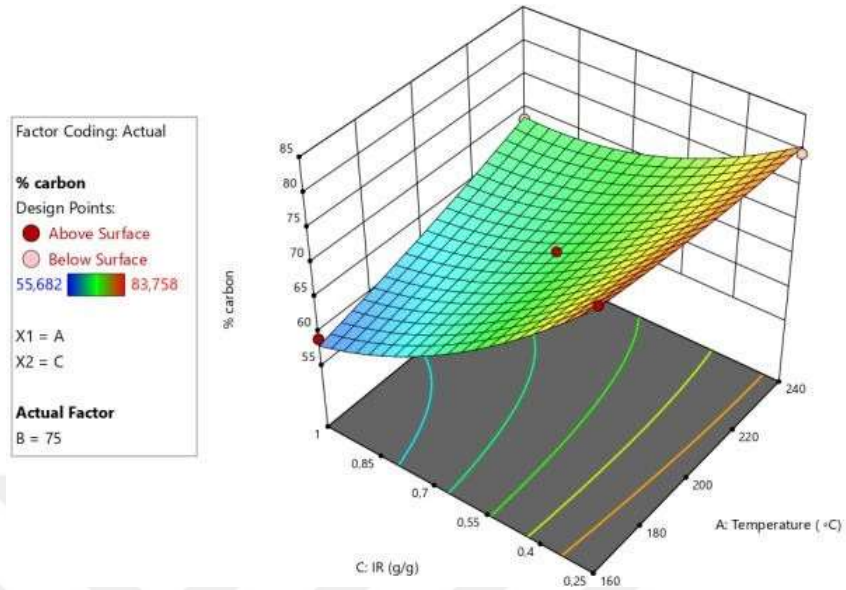
X2 = C

**Actual Factor**

A = 200



**Şekil 9.5.** Üç deneysel ( $H_3BO_3$  /Biyokömür oranı, reaksiyon sıcaklığı ve bekleme süresi) değişkenin biyokömür verimi üzerine etkisi 3D yüzey (üst) ve 2D Kontor (alt) grafikleri gösterimi,  $H_3BO_3$  /Biyokömür emdirme oranı, Reaksiyon bekleme süresi ve sabit Torrefaksiyon sıcaklığın 'da (200 °C) biyokömür verimine etkisi



**Şekil 9.6.** Üç deneysel ( $H_3BO_3$ /Biyokömür oranı, reaksiyon sıcaklığı ve bekleme süresi) değişkenin yüzde karbon içeriği üzerine etkisi 3D yüzey (üst) ve 2D Kontor (alt) grafikleri gösterimi,  $H_3BO_3$ /Biyokömür emdirme oranı, torrefaksiyon sıcaklığı ve Sabit Reaksiyon bekleme süresinde (75 dk) karbon içeriği üzerine etkisi

Factor Coding: Actual

**% carbon**

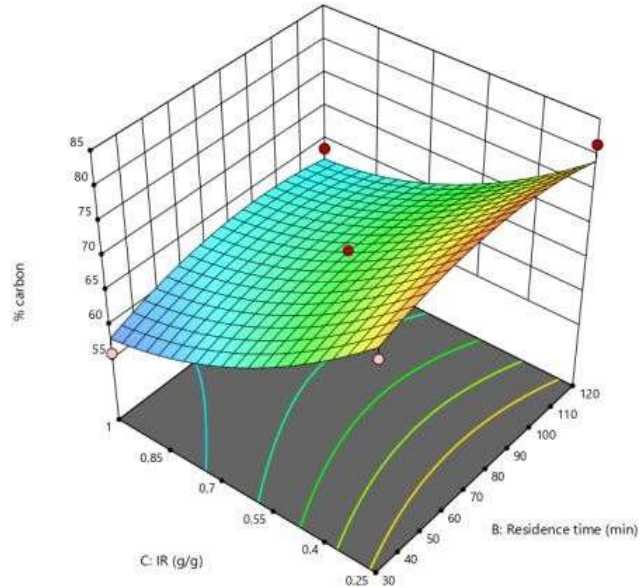
Design Points:

- Above Surface
- Below Surface

55,682 83,758

X1 = B  
X2 = C

**Actual Factor**  
A = 200



Factor Coding: Actual

**% carbon**

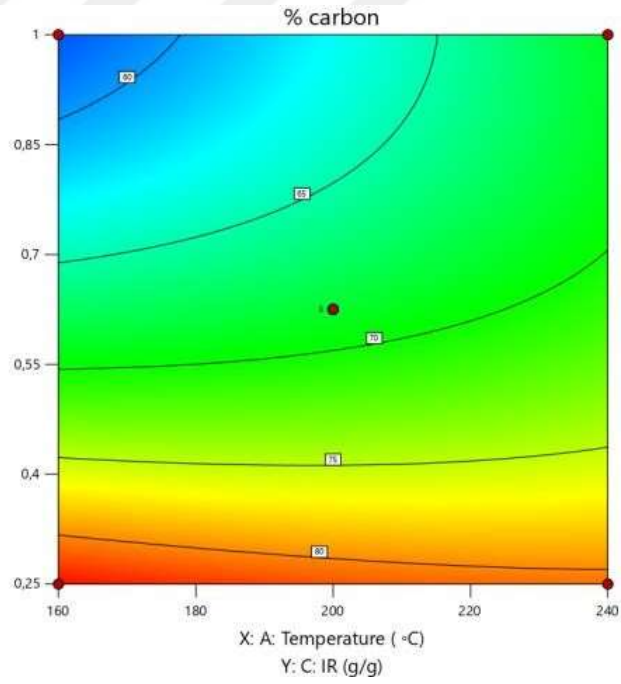
Design Points:

- Design Points

55,682 83,758

X1 = A  
X2 = C

**Actual Factor**  
B = 75



**Şekil 9.7.** Üç deneysel ( $H_3BO_3$ /Biyokömür oranı, reaksiyon sıcaklığı ve bekleme süresi) değişkenin yüzde karbon içeriği üzerine etkisi 3D yüzey (üst) ve 2D Kontor (alt) grafikleri gösterimi,  $H_3BO_3$  /Biyokömür emdirmе oranı, Reaksiyon bekleme süresi ve sabit Torrefaksiyon sıcaklığın 'da (200 °C) karbon içeriği üzerine etkisi

Şekil 9.6 torrefaksiyon sıcaklığının ve  $H_3BO_3$  /Biyokömür emdirme oranının biyokömürün elementel karbon içeriği (%) üzerindeki etkisini göstermektedir. 160 ° C'den 240 ° C'ye yükselen sıcaklıkla biyokömürün karbon içeriğinin arttığı açıkça görülmektedir. Öte yandan,  $H_3BO_3$  /Biyokömür emdirme oranının 0,25'ten 1,0  $gg^{-1}$ 'e yükseltilmesi, biyokömürün karbon içeriğinde azalmaya neden olmuştur. Bu nedenle, biyokömürün maksimum karbon içeriği 200–240 °C torrefaksiyon sıcaklığı ve 0,25–0,4  $gg^{-1}$   $H_3BO_3$  /Biyokömür emdirme oranında elde edilmiştir.

Reaksiyon bekleme süresi ve  $H_3BO_3$  /Biyokömür emdirme oranının biyokömürün karbon içeriği üzerindeki etkileri karşılaştırıldığında, biyokömürün karbon içeriğinin 120 dakikaya kadar artan reaksiyon kalış süresiyle arttığı Şekil 9.7 'de görülebilir.

Sonuç olarak, torrefaksiyon sıcaklığının, reaksiyon kalma süresinin ve  $H_3BO_3$  /Biyokömür emdirme oranının biyokömürün karbon içeriği üzerindeki etkileri karşılaştırıldığında, her birinin biyokömür verimine ve karbon içeriğine önemli etkilere sahip olduğu sonucuna varılabilir.

Üç faktörlü Box-Behnken tasarımına göre deneyler sonucunda biyokömür verimi ve karbon içeriği için optimum çalışma koşullarının 160 °C torrefaksiyon sıcaklığı, 75 dk reaksiyon kalış süresi ve 0.25  $H_3BO_3$  /Biyokömür emdirme oranında ulaşılabileceği belirlenmiştir. Optimum koşullarda maksimum biyokömür verimi ve karbon içeriği sırasıyla %91,5 ve %83,76 olarak elde edilmiştir.

#### **9.4. Biyokömür, Ürünlerinin Karakterizasyonu**

##### **9.4.1. Kısa analiz ve elementel analiz**

Biyokömür (BC),  $H_3BO_3$  emdirilmiş biyokömür (E-BC), su buharı ile aktive edilmiş biyokömür (SBA-BC) ve  $H_3BO_3$  emdirilmiş su buharı ile aktive edilmiş biyokömür (SBA-E-BC)'lerin elementel analizleri Tablo 9.5'de ve nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon içerikleri Tablo 9.6'da verilmiştir. Su buharı aktivasyonu ile elde edilen örneklerin biyokömür ve torrefiye biyokömüre göre daha az uçucu madde, daha fazla sabit karbon içerdiği saptanmıştır.

**Tablo 9.5.** *Biyokömür örneklerinin elementel analizleri ( % ağırlıkça, alındığı gibi)*

| Örnekler | C      | H     | N     | O*     |
|----------|--------|-------|-------|--------|
| BC       | 85,931 | 0,723 | 2,942 | 10,404 |
| E-BC     | 83,758 | 3,257 | 1,694 | 11,298 |

\*Farktan hesaplanmıştır.

**Tablo 9.6.** *Biyokömür örneklerinin kısa analizleri ( % ağırlıkça, alındığı gibi)*

| Örnekler  | Nem   | Kül   | Uçucu Madde | Sabit Karbon |
|-----------|-------|-------|-------------|--------------|
| BC        | 9,229 | 0,106 | 19,739      | 70,926       |
| E-BC      | 10,29 | 0,385 | 19,813      | 69,512       |
| SBA-BC    | 9,035 | 0,127 | 15,647      | 75,191       |
| SBA- E-BC | 8,275 | 0,317 | 14,885      | 76,523       |

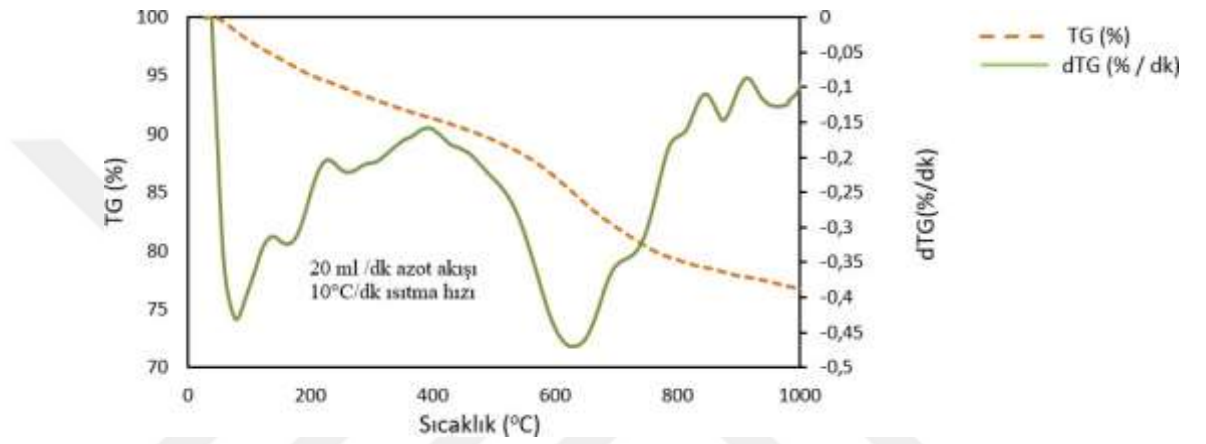
#### 9.4.2. Termogravimetrik analiz

Biyokömür (BC),  $H_3BO_3$  emdirilmiş biyokömür (E-BC), su buharı ile aktive edilmiş biyokömür (SBA-BC) ve  $H_3BO_3$  emdirilmiş su buharı ile aktive edilmiş biyokömürün (SBA-E-BC) ısı davranışları gerçekleştirilen tez çalışması kapsamında incelenmiş, elde edilen kütle kaybı (TG) ile kütle kaybının türevi (dTG) eğrileri sırasıyla Şekil 9.8, Şekil 9.9, Şekil 9.10 ve Şekil 9.11’de gösterilmiştir. Bunun yanında BC, E-BC, SBA-BC ve SBA-E-BC’nin toplam kütle kayıpları ve maksimum ısıl bozunmaları Tablo 9.7’ de verilmiştir. Isıl bozunma eğrilerinde ilk küle kaybı, örneklerin yüzeyinde tutulan nemin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır ve 45-160 °C arasında tamamlanmaktadır. Ana bozunma ise daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bozunma hızının en yüksek olduğu sıcaklıklar incelendiğinde BC, E-BC, SBA-BC ve SBA-E-BC için sırasıyla 610 °C, 626 °C, 627 °C ve 635 °C olduğu görülmektedir. Tüm örnekler için bozunma yaklaşık 640 °C sıcaklığında tamamlanmıştır.

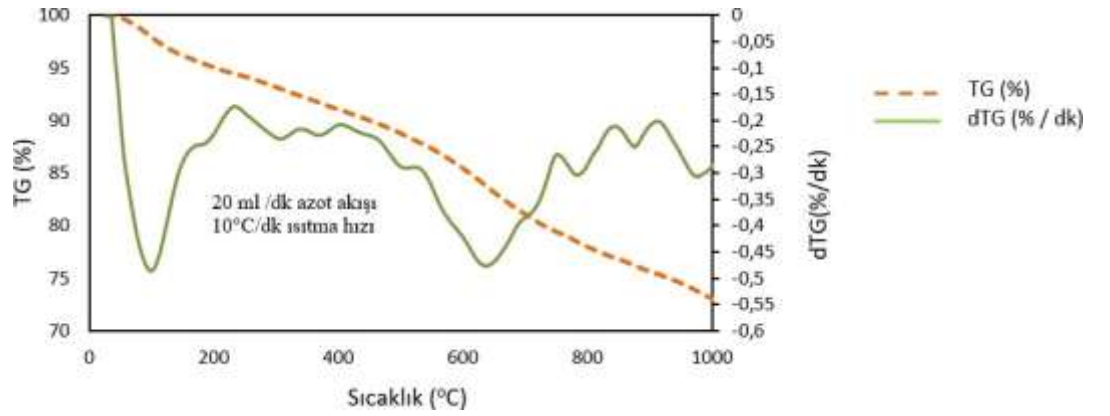
**Tablo 9.7.** Biyokömür örneklerinin TGA sonuçları

| Ürünler  | Toplam kütle kaybı<br>(% ağırlıkça) | T <sub>mak</sub> (°C) | Maksimum bozunma hızı<br>(% dk) |
|----------|-------------------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| BC       | 76,5                                | 610,01                | 0,45                            |
| E-BC     | 72,5                                | 626,57                | 0,47                            |
| SBA-BC   | 78,15                               | 627,52                | 0,49                            |
| SBA-E-BC | 74,95                               | 635,11                | 0,51                            |

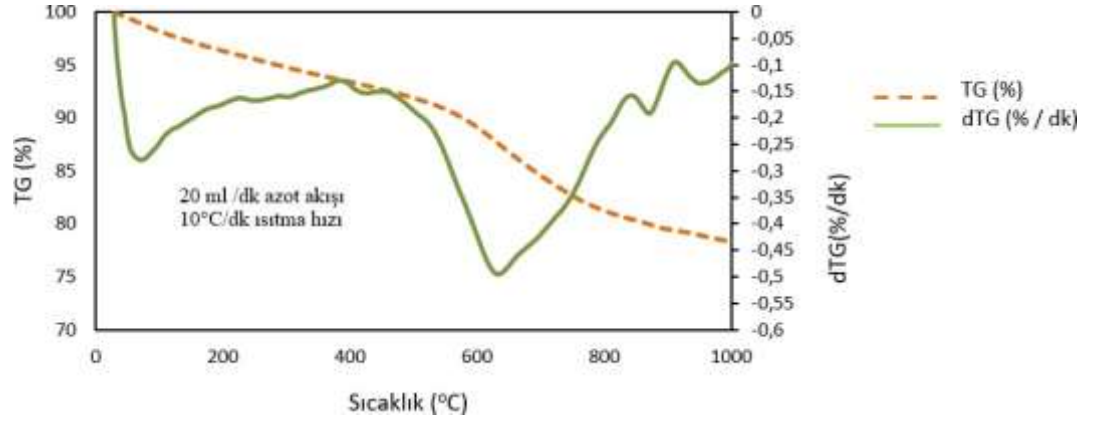
T<sub>mak</sub>(°C) : Bozunmanın en fazla olduğu sıcaklık



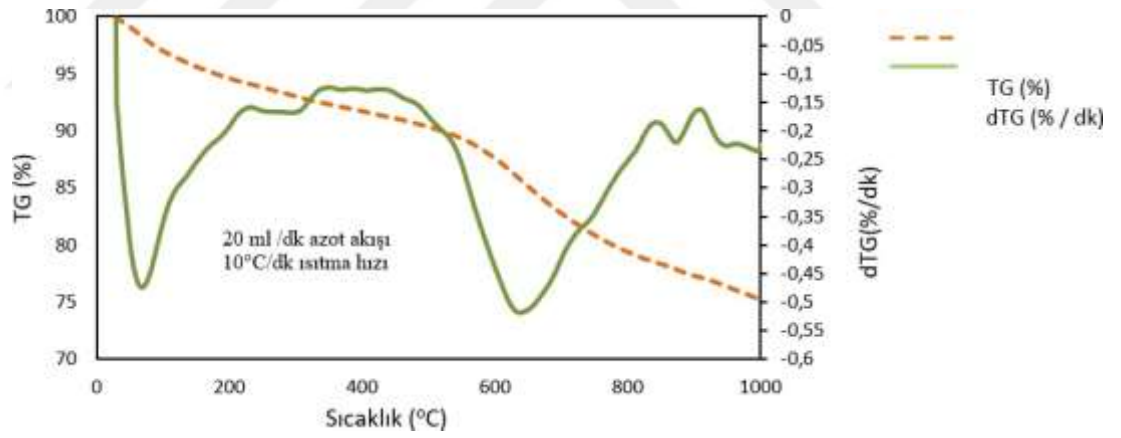
**Şekil 9.8.** BC ısıl bozunma eğrileri



**Şekil 9.9.** E-BC ısıl bozunma eğrileri



Şekil 9.10. SBA-BC ısıl bozunma eğrileri



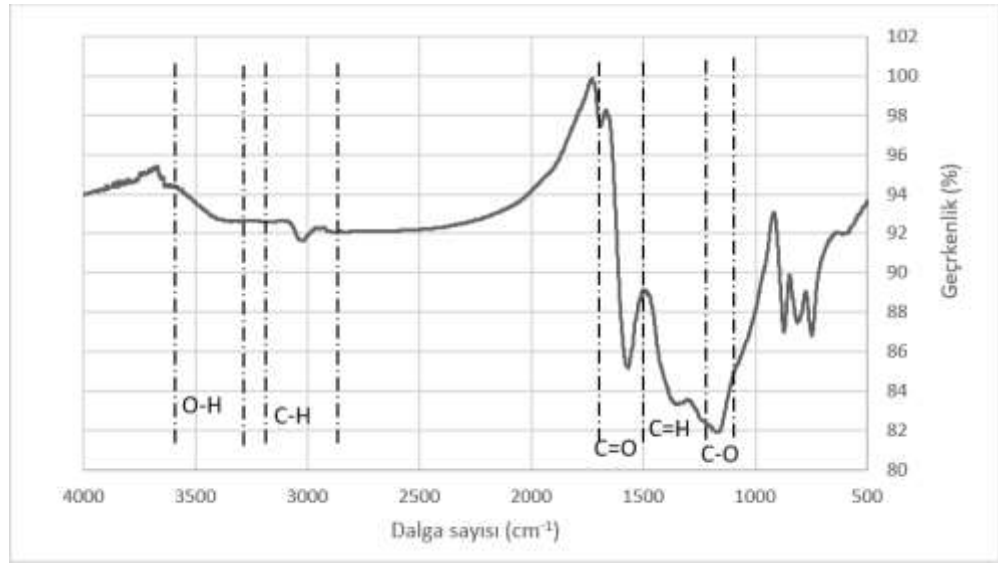
Şekil 9.11. SBA - E-BC ısıl bozunma eğrileri

#### 9.4.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

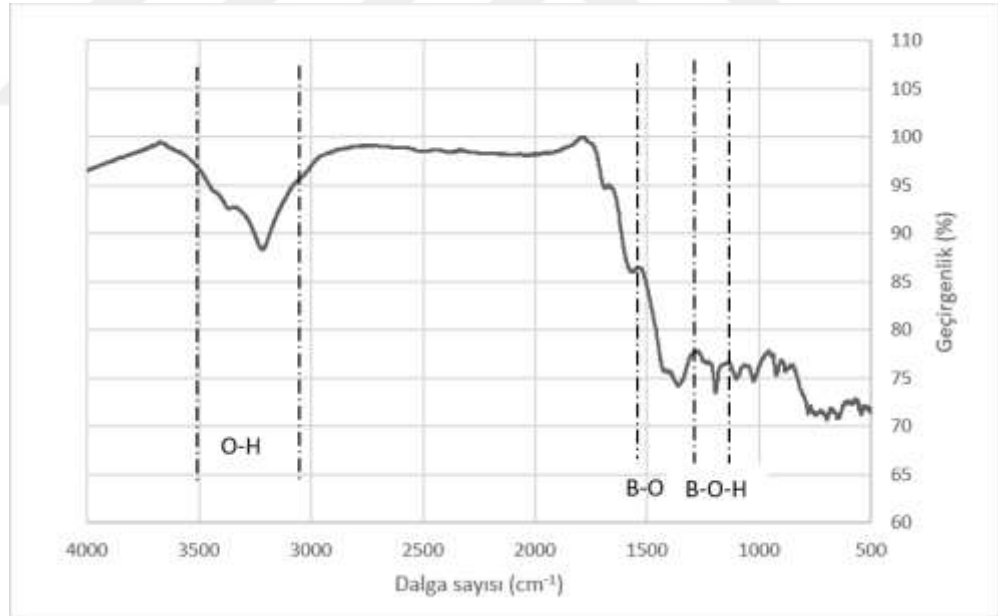
Biyokömür (BC),  $H_3BO_3$  emdirilmiş biyokömür (E-BC), su buharı ile aktive edilmiş biyokömür (SBA-BC) ve  $H_3BO_3$  emdirilmiş su buharı ile aktive edilmiş biyokömürün (SBA-E-BC) fonksiyonel grupları belirlemek için FT-IR kullanılmıştır. Bu ürünlerin FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 9.12, Şekil 9.13, Şekil 9.14 ve Şekil 9.15’de ve bu ürünlerde bulunan fonksiyonel gruplar ise Tablo 9.8’de verilmiştir.

BC, E-BC, SBA-BC ve SBA-E-BC örneklerinin FT-IR spektrumlarında (Şekil 9.12, Şekil 9.13, Şekil 9.14 ve Şekil 9.15)  $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ ’de geniş ve yaygın bant O-H gerilme titreşimlerine ait olup, bu bant yapıda bulunan nemden kaynaklanmaktadır. Buna ek olarak fenolik yapıların varlığına da işerettir.  $2800-3100\text{ cm}^{-1}$ ’deki görülen titreşimler aromatik C—H gerilimi olarak yorumlanabilir.  $1750-1600\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen pikler aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C ve C=O titreşimleri konjüge olmamış ve karbonil yanında elektronegatif atomları bulunmayan aldehit ve keton gibi oksijenli bileşiklerin varlığını göstermektedir [94].

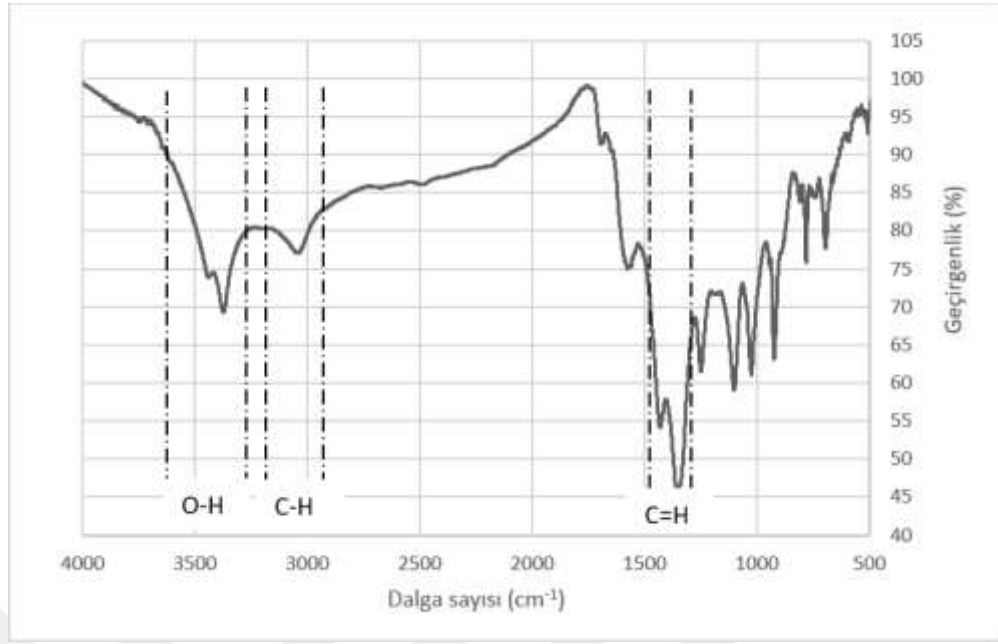
$H_3BO_3$  emdirilmiş biyokömürlerin spektrumlarında  $1300-1600\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen geniş bantlar B-O gerilmesine karşılık gelmekte ve yaklaşık  $1200\text{ cm}^{-1}$ ’deki güçlü bant ise B-OH’nin bükülme titreşimine ait olduğu belirlenmiştir [95].



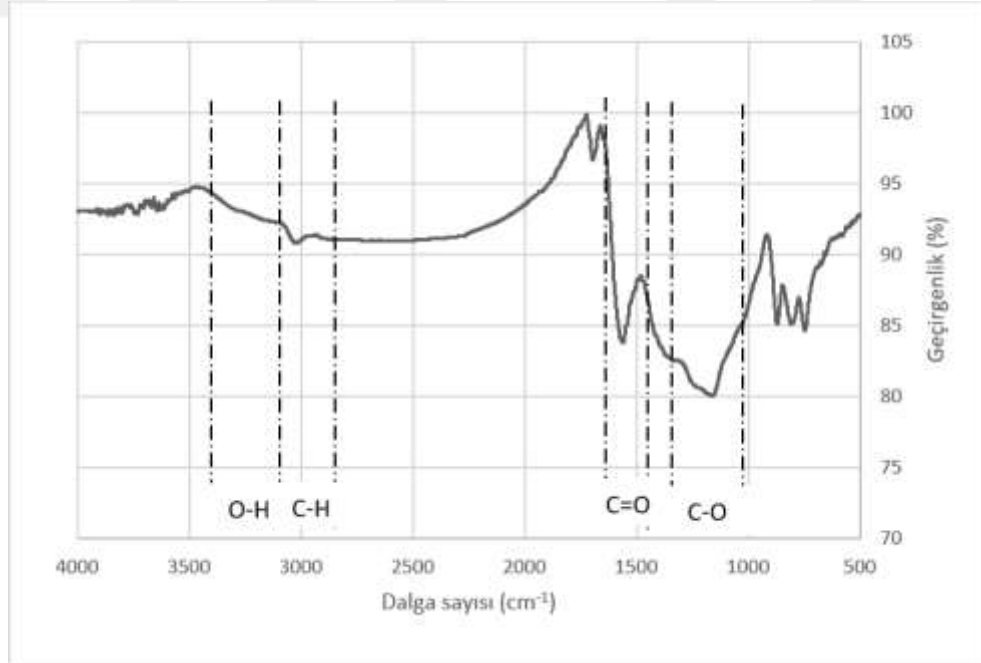
Şekil 9.12. BC FT-IR spektrumu



Şekil 9.13. E-BC FT-IR spektrumu



Şekil 9.14. SBA-BC FT-IR spektrumu



Şekil 9.15. SBA- E-BC FT-IR spektrum

**Tablo 9.8.** *Biyokömür örneklerinin FT-IR fonksiyonel grupları ve karşılık gelen dalga sayıları*

| Dalga sayısı( $\text{cm}^{-1}$ )                 | Titreşim tipi                  | Fonksiyonel grubun adı                                                                                                     | BC | E-BC | SBA-BC | SBA-E-BC |
|--------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|------|--------|----------|
| 3590-3650<br>3200-3600<br>2500-3650<br>2500-2700 | O-H (gerilme,<br>güçlü, geniş) | Monomerik alkol, fenol<br>H-bağlı alkol, fenol, H <sub>2</sub> O<br>Monomerik karboksilik asit<br>H-bağlı karboksilik asit | +  | +    | +      | +        |
| 3010-3095                                        | C-H esneme                     | Aromatik halka                                                                                                             | +  | +    | +      | -        |
| 3000-2800                                        | C-H esneme                     | Alkanlar                                                                                                                   | +  | -    | +      | +        |
| 1750-1600                                        | C=O gerilme                    | Aldehitler, ketonlar,<br>karboksilik asitler, esterler                                                                     | +  | -    | -      | +        |
| 1650-1500                                        | C=C gerilme                    | Alkenler                                                                                                                   | +  | -    | -      | -        |
| 1300-1600                                        | B-O gerilme                    |                                                                                                                            | +  | +    | +      | +        |
| 1375                                             | C-H güçlü<br>bükülme           | Alkanlar                                                                                                                   | +  | -    | -      | -        |
| 1200-1250                                        | B-OH bükülme                   |                                                                                                                            | -  | +    | -      | -        |
| 1050-1300                                        | C-O esneme                     | Alkoller Fenol Ester, Eter                                                                                                 | +  | +    | +      | +        |

#### 9.4.4. X-Işını floresans spektrometresi (XRF)

Her element kendine özgü enerji seviyesi spektrumuna sahip olduğu için X ışınları flüoresans analizleri ile elementler birbirinden kolayca ayrılıp analiz edilebilir. Biyokömürlerin kül içeriği özelliklerine referans olması açısından tez çalışması kapsamında çalışılan biyokömür (BC), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> emdirilmiş biyokömür (E-BC), su buharı ile aktive edilmiş biyokömür (SBA-BC) ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> emdirilmiş su buharı ile aktive edilmiş biyokömür (SBA-E-BC) küllerine XRF analizleri uygulanmıştır.

XRF analizi ile belirlenen biyokömürlerin elementel bileşimi Tablo 9.9'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar biyokömürlerin zengin mineralojik yapısını göstermektedir. CaO gibi bazı minerallerin BC'de %27,87'den E-BC'de ise %37,48'e yükseldiği Tablo 9.9'da görülmüştür. Na<sub>2</sub>O, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve MnO için benzer bir eğilim gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığındaki artışla birlikte artan mineral kütlesinin (%) nedeni, inorganik içeriklerin birikmesiyle sonuçlanan organiklerin bozunması olarak açıklanmaktadır [96].

Ayrıca belirli minerallerin ağırlıkça yüzdelерinin sıcaklık,  $H_3BO_3$  / biyokömür oranı ve reaksiyon kalma süresi ile azaldığı fark edilmiştir. Örneğin, BC'de gözlemlenen  $SO_3$  %1,33 iken, bu oranın E-BC'de % 0,085'e azaldığı gözlemlenmiştir. Tüm biyokömür örneklerinin magnezyum, kalsiyum ve potasyum elementleri açısından zengin olduğu belirlenmiştir.

**Tablo 9.9.** *Biyokömür örneklerinin XRF analizi*

|               | BC            | E-BC          | SBA-BC        | SBA-E-BC      |
|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Bileşen       | Kütle %       | Kütle %       | Kütle %       | Kütle %       |
| $Na_2O$       | 1.1228        | 1.8906        | 0.8665        | 2.2186        |
| $MgO$         | 8.4290        | 9.8811        | 7.6207        | 10.5884       |
| $Al_2O_3$     | 0.9842        | 2.6621        | 1.1103        | 1.1127        |
| $SiO_2$       | 2.9042        | 10.126        | 3.0661        | 3.4078        |
| $P_2O_5$      | 2.0226        | 2.2683        | 1.6876        | 2.4528        |
| $SO_3$        | 1.3343        | 0.0853        | -             | 2.4831        |
| $K_2O$        | 13.886        | 22.514        | 17.7780       | 3.9633        |
| $CaO$         | 22.874        | 37.467        | 25.9172       | 33.5197       |
| $MnO$         | 0.7803        | 2.6561        | 2.0963        | 2.2053        |
| $Fe_2O_3$     | 0.6397        | 1.9590        | 0.9871        | 1.0427        |
| Cl            | 5.9215        | -             | -             | -             |
| BaO           | -             | 1.6466        | 0.6501        | -             |
| $Cr_2O_3$     | 0.0524        | -             | 0.1762        | 0.1455        |
| <b>Toplam</b> | <b>60.951</b> | <b>93.156</b> | <b>62.956</b> | <b>63,139</b> |

#### 9.4.5. pH belirlenmesi

pH, biyokütle çeşidine, proses tipine ve sıcaklığa göre değişir. Tablo 9.10'da verilen pH değerleri karşılaştırıldığında, E-BC'nin pH değerinin diğerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. E-BC'nin yapısında bulunan borik asit nedeniyle pH'ın nötre yakın olması beklenen bir sonuçtur. Diğer örneklerin pH 'ları 8'den yüksektir ve bazik özellik göstermektedir.

Literatürdeki çalışmalarda biyokömürlerin alkali pH değerleri aldığını görmek mümkündür [97, 98].

**Tablo 9.10.** *Biyokömür örneklerinin pH değerleri*

| pH   |      |        |           |
|------|------|--------|-----------|
| BC   | E-BC | SBA-BC | SBA- E-BC |
| 8,36 | 7,27 | 8,86   | 8,54      |

#### **9.4.6. Yüzey alanı ve porozitenin (gözeneklilik) belirlenmesi**

Biyokömür örneklerinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrilerinden elde edilen verilerden yararlanarak hesaplanan yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacimleri, bunun yanında gerçek ve yığın yoğunluk değerleri Tablo 8.11'de verilmiştir.

Tablo 9.11 'de görüldüğü gibi BC ve E-BC örnekleri için BET yüzey alanı sırasıyla 37,3 ve 50,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, torrefaksiyon işleminin E-BC 'nin spesifik yüzey alanı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Biyokömürlerin spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek genişliğinden etkilenen gözenek yapısı ile ilgilidir. Genel olarak, büyük gözenek hacmi ve küçük ortalama gözenek genişliği, yüksek spesifik yüzey alanı ile sonuçlanır [97]. Bu nedenle, biyokömürün pürüzlü bir yüzeye sahip olması ve genellikle çok gözenekli ve yapılandırılmış bir malzeme olmaması nedeniyle BC ve E-BC'nin yüzey alanı 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> ve altında hesaplanmıştır [94].

Toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı BC için sırasıyla 0,0502 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> ve 26,9 nm iken; E-BC için sırasıyla 0,0628 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> ve 24,9 nm olarak belirlenmiştir.

Biyokömürlerin yüzey özelliklerini geliştirilmek için uygulanan fiziksel aktivasyon işlemi 550 °C sıcaklıkta ve oksidant (su buharı) ile gerçekleştirilmiştir. Tablo 9.11 'de görüldüğü gibi SBA- BC ve SBA- E-BC örnekleri için BET yüzey alanı sırasıyla 252,51 ve 176 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, su buharı aktivasyonunun SBA-BC'nin spesifik yüzey alanı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Hesaplanan toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek

yarıçapı SBA- BC için sırasıyla 0,2056 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> ve 16,28 nm iken; SBA- E-BC için sırasıyla 0,1620 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> ve 18,42 nm olarak belirlenmiştir.

Ayrıca piroliz sonrası torrefaksiyon işlemi ve su buharı aktivasyonu ile üretilen biyokömürlerin helyum piknometresi analizleri sonucunda elde edilen gerçek yoğunluk değerleri ve yığın yoğunluk değerleri piroliz prosesi ile üretilen biyokömüre göre daha yüksektir. Bunun nedeni sıcaklık yükseldikçe gerçekleşen hacim kaybının kütle kaybından daha büyük olmasıdır.

Sonuç olarak piroliz sonrası torrefaksiyon işlemi ve su buharı aktivasyonu ile elde edilen yüksek yüzey alanlı biyokömürlerin adsorpsiyon kabiliyetinin artırılmasına yardımcı olacaktır.

**Tablo 9.11.** *Biyokömür örnekleri'nin gözenek özelliği, yüzey alanı, gerçek yoğunluğu ve yığın yoğunluğu*

| Örnek     | $S_{BET}(m^2 g^{-1})^a$ | $V_t(cm^3 g^{-1})^b$ | $D_{ort}(nm)$ | $\rho_p(g cm^{-3})^d$ | $\rho_s(g cm^{-3})^e$ | $\rho_{yığın}(g cm^{-3})$ | % Gözeneklilik ( $\epsilon_p$ ) <sup>f</sup> |
|-----------|-------------------------|----------------------|---------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
| BC        | 37,3                    | 0,0502               | 26,9          | 2,0159                | 1,6395 ± 0,0013       | 0,0554 ± 0,00310          | 7,6                                          |
| E-BC      | 50,5                    | 0,0628               | 24,93         | 1,3880                | 1,5208 ± 0,0005       | 0,1067 ± 0,00258          | 8,7                                          |
| SBA-BC    | 252,5                   | 0,2056               | 16,28         | 1,5152                | 1,6201 ± 0,0003       | 0,1074 ± 0,00025          | 25,0                                         |
| SBA- E-BC | 176                     | 0,1620               | 18,42         | 1,2785                | 1,6126 ± 0,0007       | 0,1054 ± 0,00027          | 20,7                                         |

<sup>a</sup> BET yüzey alanı

<sup>b</sup> 0,995'e yakın bağıl basınçta tek nokta adsorpsiyonundan elde edilen toplam gözenek hacmi

<sup>c</sup>  $S_{BET}$  ve  $V_t$  ile tahmin edilen ortalama gözenek çapı ( $D_{ort} = 4 \times V_t / S_{BET}$ )

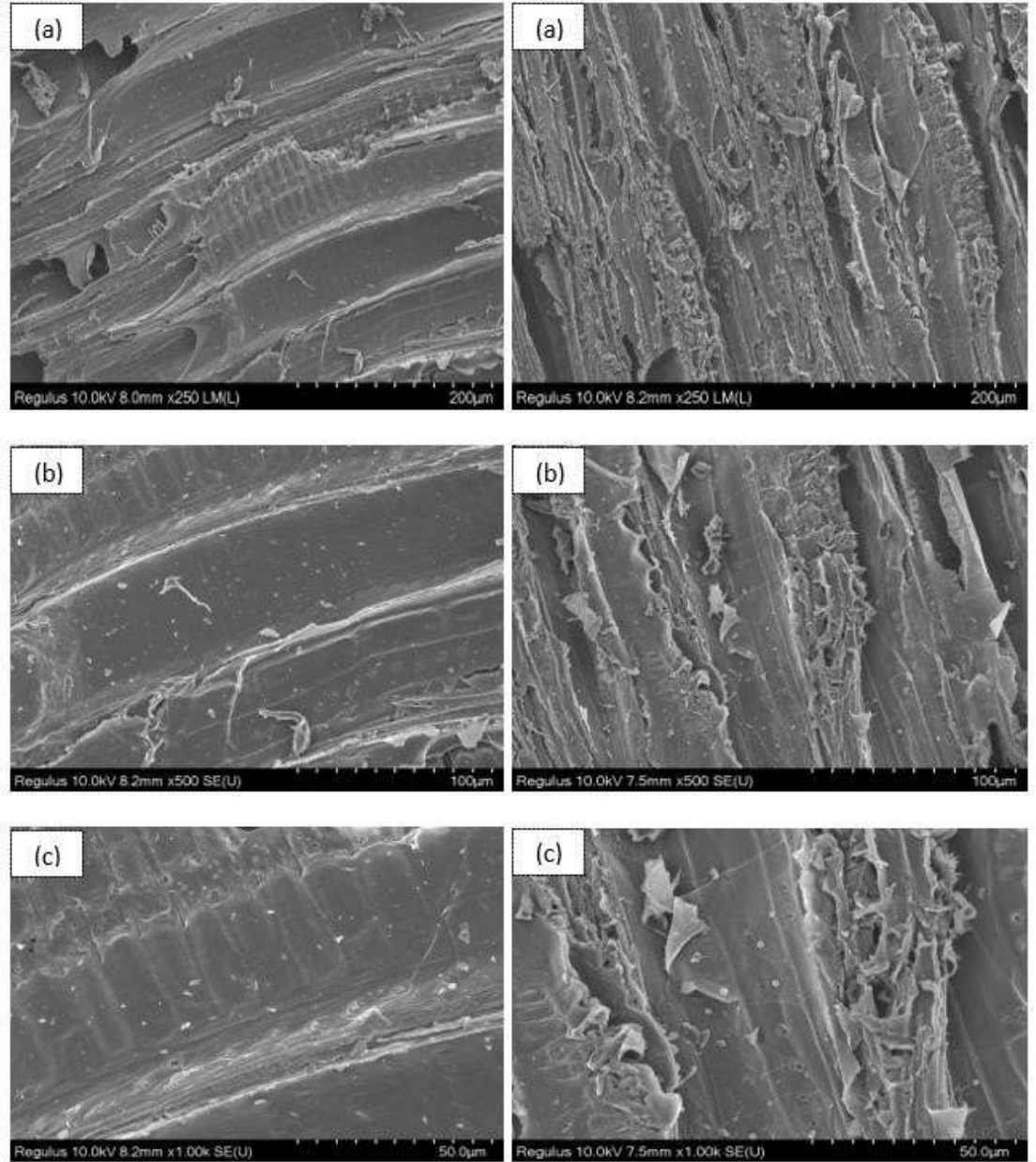
<sup>d</sup> Eşitlik ile hesaplanan parçacık yoğunluğu,  $\rho_p = 1 / [V_t + (1 / \rho_s)]$

<sup>e</sup> Helyum – yer değiştirme yöntemiyle ölçülen gerçek yoğunluk ( $\rho_s$ )

<sup>f</sup> Eşitlik ile hesaplanan gözeneklilik,  $\epsilon_p = 1 - (\rho_p / \rho_s)$  [99].

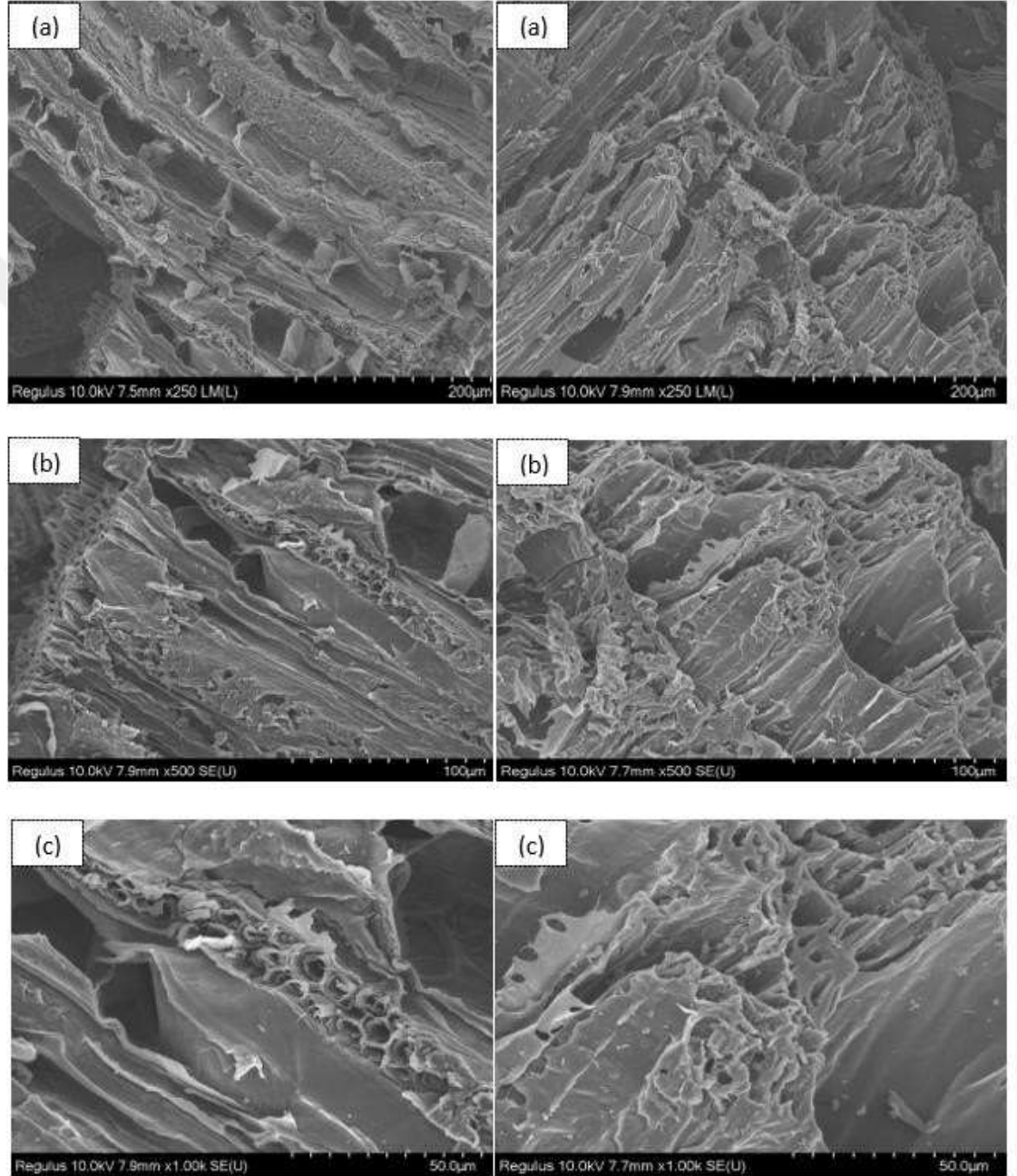
#### 9.4.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

BC, E-BC, SBA-BC ve SBA-E-BC'nin 250x, 500x ve 1000x büyütmede SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 9.16 ve Şekil 9.17'de gösterilmiştir. BC ve E-BC yüzeyleri karşılaştırıldığında, BC 'nin yüksek büyütmede E-BC 'ye göre daha düz ve pürüzsüz olduğu görülmektedir. E-BC' de görülen içi boş süngerimsi gözenekler yüksek yüzey alanını işaret etmektedir.



**Şekil 9.16.** Farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri, sol; BC (a) 250x, (b) 500x ve (c) 1000x sağ; E-BC (a) 250x (b) 500x ve (c) 1000x

Su buharı aktivasyonu uygulanan örneklerde açılan gözenekler Şekil 9.17’de net olarak görülmektedir. Lignoselülozik yapıda buluna ana hatların korunduğu, ancak yapıda gözeneklerin oluştuğu belirlenmiştir. Su buharı ile aktive edilen örneklerin biyokömür örneklerine göre daha girintili-çıkıntılı yüzeye sahip olduğu görülmektedir.



**Şekil 9.17.** . Farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri, sol; SBA-BC (a) 250x, (b) 500x ve (c) 1000x sağ; SBA- E-BC (a) 250x (b) 500x ve (c) 1000x

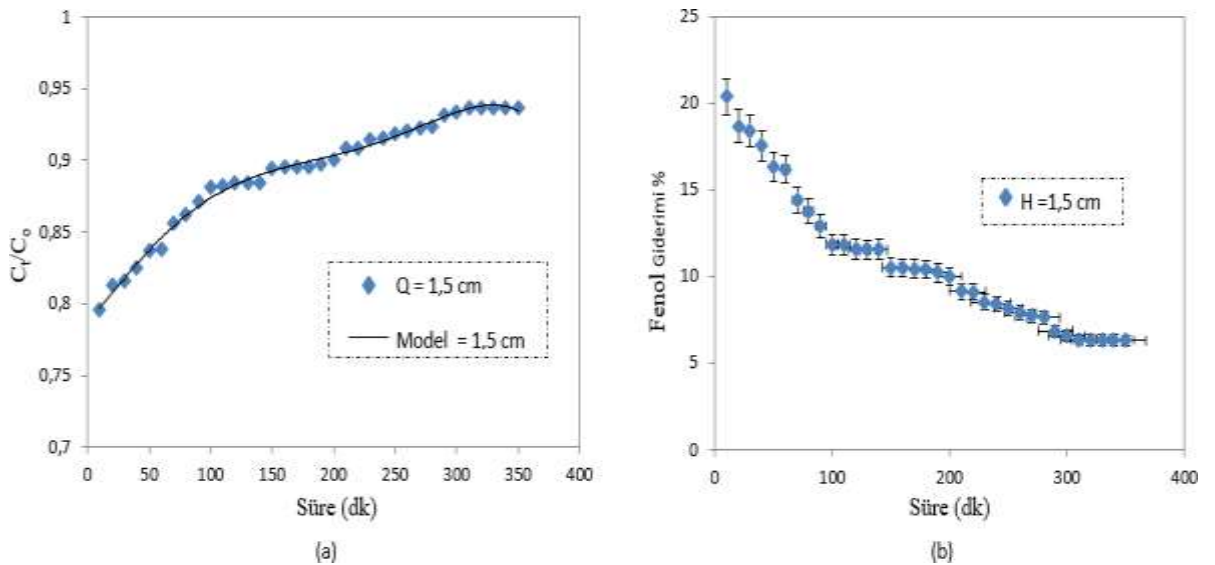
## 9.5. Sabit Yataklı Kolon Adsorpsiyonu

### 9.5.1. Adsorban yüksekliğinin etkisi (H)

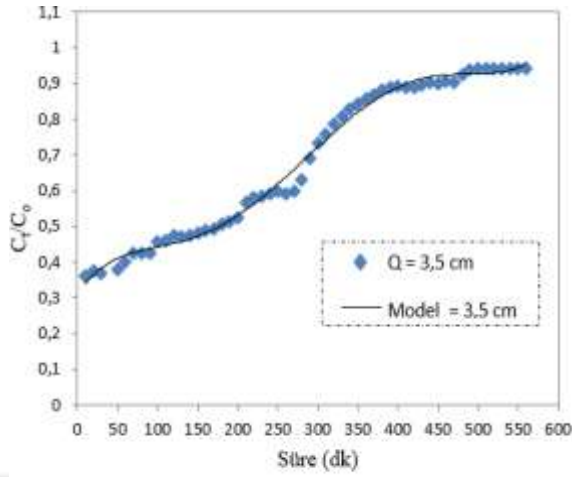
Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmalarında kolonda kullanılan adsorban miktarına göre fenol giderimi değişmektedir. Buna bağlı olarak yapılan çalışmada adsorban miktarının fenol giderimine etkisini incelemek amacıyla 30 ppm'lik fenol konsantrasyonunda, 2 ml/dk akış hızında, pH 6 olduğunda ve 25 °C sıcaklıkta 1.5, 3.5 ve 7 cm'lik yatak yükseklikleri için sırasıyla 0.15, 0.4 ve 0,8 gr SBA-BC kolona adsorban olarak yerleştirilmiştir.

Farklı yatak yükseklikleri ile elde edilen kırılma eğrileri Şekil 9,18, Şekil 9,19 ve Şekil 9,20'de verilmiştir. Adsorban miktarı, yani yatak yüksekliği arttıkça yatakta alıkonma süresi ve adsorbanın yüzey alanı artacağından, fenol moleküllerinin adsorban yüzeyi ile daha fazla temas etmesi sağlanır. Bunun sonucunda da, adsorban miktarı ile kirletici giderimi artar.

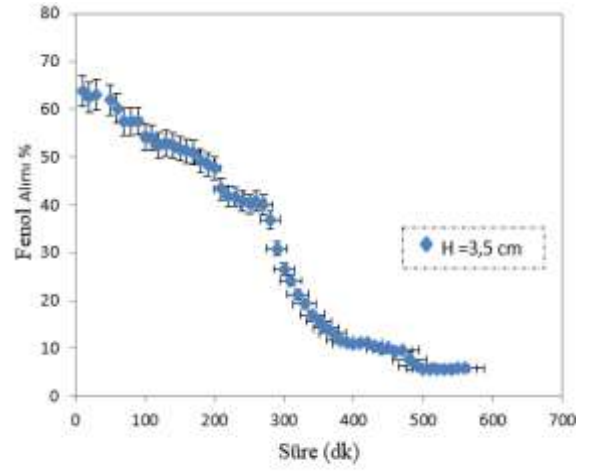
Kolondaki adsorban yüksekliği 1,5 cm'den 7 cm'ye çıkarıldığında, kolonun fenolü alım kapasitesi 15,23 mg/g'dan 26,44 mg/g'a yükselmiştir. Tablo 9.12'deki verilere göre kolon yüksekliği 3,5 ve 7 cm karşılaştırıldığında kolon, adsorpsiyon kapasitelerinin birbirine yakın görülmektedir. Bu nedenle, sonraki adsorpsiyon deneyleri için kolon yüksekliği 3,5 cm olarak seçilmiştir.



**Şekil 9.18.** Sürekli adsorpsiyon ile fenol giderimi : (a) 1.5 cm yatak yüksekliğinin kırılma eğrisi üzerine etkisi ( $C_0 = 30$  mg/L,  $Q = 2$  mL/dk, pH= 6,  $T = 25^\circ\text{C}$ ). (b) 1.5 cm yatak yüksekliğinin fenol giderimi % üzerine etkisi ( $C_0 = 30$  mg/L,  $Q = 2$  mL/dk, pH= 6,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

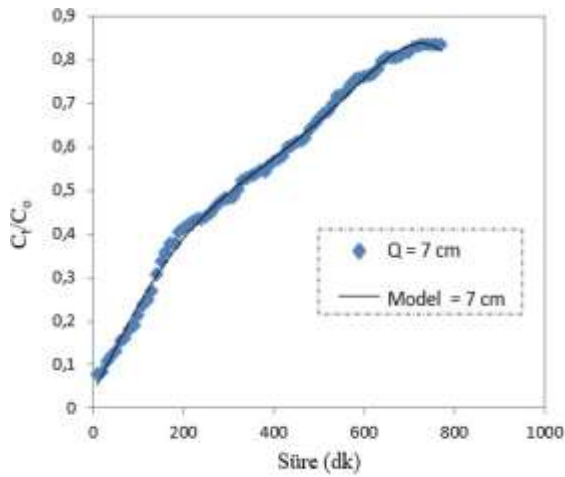


(a)

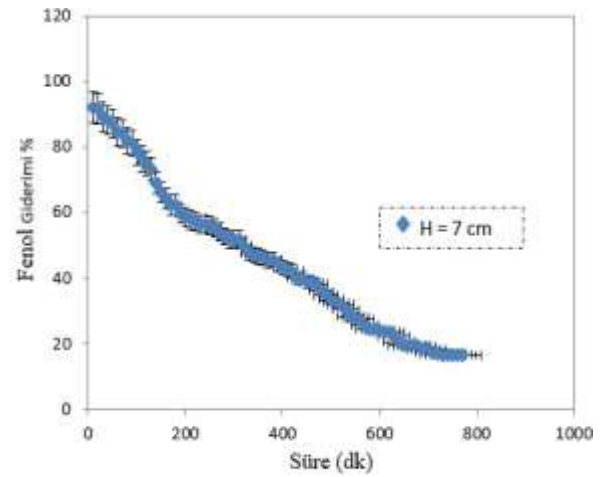


(b)

**Şekil 9.19.** Sürekli adsorpsiyon ile fenol giderimi: (a) 3.5 cm yatak yüksekliğinin kırılma eğrisi üzerine etkisi ( $C_0 = 30$  mg/L,  $Q = 2$  mL/dk,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ). (b) 3.5 cm yatak yüksekliğinin fenol giderimi % üzerine etkisi ( $C_0 = 30$  mg/L,  $Q = 2$  mL/dk,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



(a)



(b)

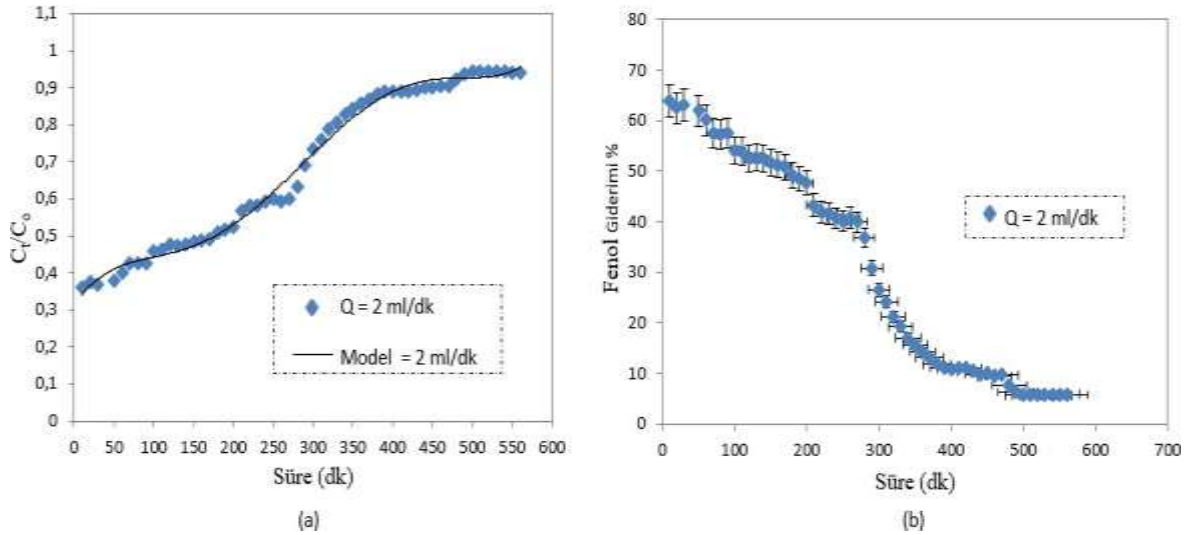
**Şekil 9.20.** Sürekli adsorpsiyon ile fenol giderimi: (a) 7 cm yatak yüksekliğinin kırılma eğrisi üzerine etkisi ( $C_0 = 30$  mg/L,  $Q = 2$  mL/dk,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ). (b) 7 cm yatak yüksekliğinin fenol giderimi % üzerine etkisi ( $C_0 = 30$  mg/L,  $Q = 2$  mL/dk,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

### 9.5.2. Akış hızının etkisi (Q)

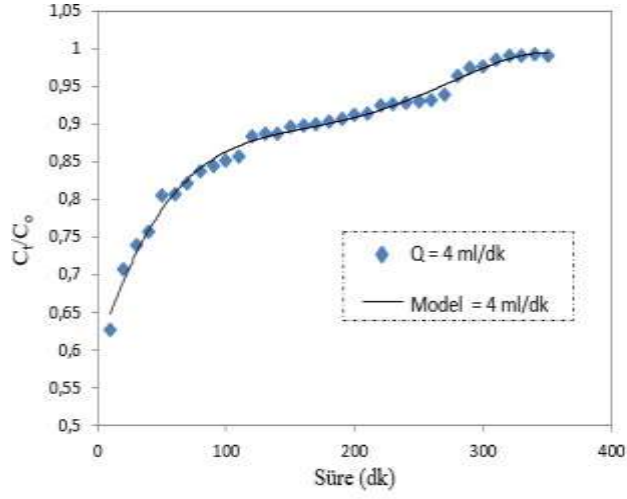
SBA-BC'nin fenol adsorpsiyonu üzerine akış hızının etkisi 2, 4, 6 mL/dk olmak üzere üç farklı akış hızında, pH 6, 3.5cm yatak yüksekliği ve 25 °C sıcaklıkta incelenmiş ve elde edilen kırılma eğrileri Şekil 9.21, Şekil 9.22 ve Şekil 9.23'de gösterilmiştir.

Tablo 9.12'de görüldüğü üzere akış hızı 2'den 6 mL/dk'ya çıkarıldığında kolon adsorpsiyon kapasitesi (q) 25,75 mg/g'dan 4,01mg/g'a azalmıştır. Tablo 9.12'deki değerler karşılaştırıldığında 2 ile 4 mL/dk akış hızları arasında q değeri sırasıyla 25,75 mg/g ve 11,73 olarak bulunmuştur.

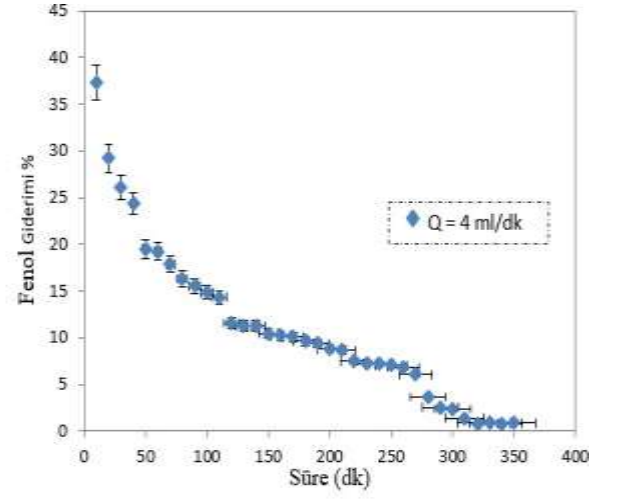
Akış hızı arttığında, kolondaki adsorban ve kirletici madde arasındaki temas süresi azalır. Bu nedenle, artan akış hızı adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına neden olmuştur. Daha düşük akış hızında ise, fenol adsorban ile temas etmek için daha fazla süreye sahip olacağından, kolonda fenol moleküllerinin daha fazla giderilmesi sağlanmıştır. Daha aktif ve hızlı temas için 2 mL/dk akış hızında çalışmanın avantajlı olacağı düşünüldüğünden, çalışmaya bu akış hızında devam edilmiştir.



**Şekil 9.21.** Sürekli adsorpsiyon ile fenol giderimi: (a) 2 ml/dk akış hızının kırılma eğrisi üzerine etkisi ( $C_0 = 30$  mg/L,  $H = 3,5$  cm,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ C$ ). (b) 2 ml/dk akış hızının fenol giderimi % üzerine etkisi ( $C_0 = 30$  mg/L,  $H = 3,5$  cm,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ C$ ).

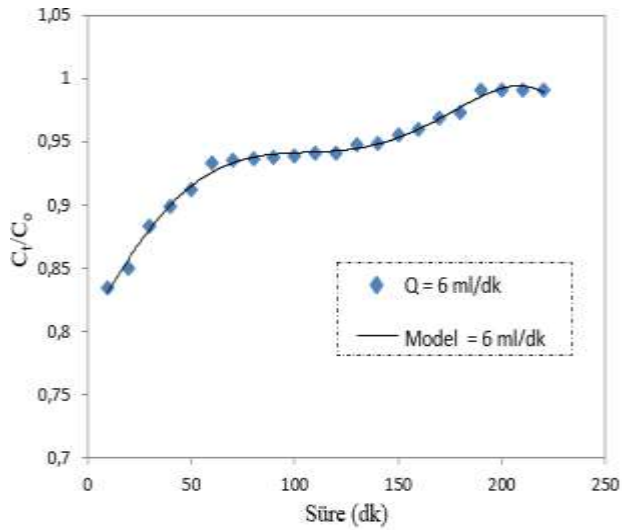


(a)

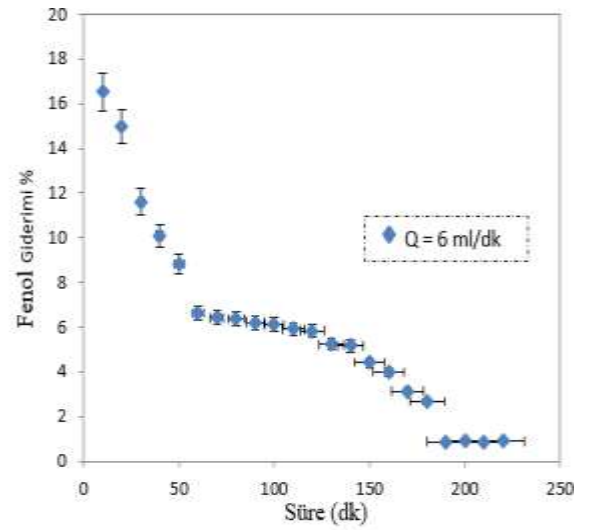


(b)

**Şekil 9.22.** Sürekli adsorpsiyon ile fenol giderimi : (a) 4 ml/dk akış hızının kırılma eğrisi üzerine etkisi ( $C_o = 30$  mg/L,  $H = 3,5$  cm,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ C$ ). (b) 4 ml/dk akış hızının fenol giderimi % üzerine etkisi ( $C_o = 30$  mg/L,  $H = 3,5$  cm,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ C$ )



(a)



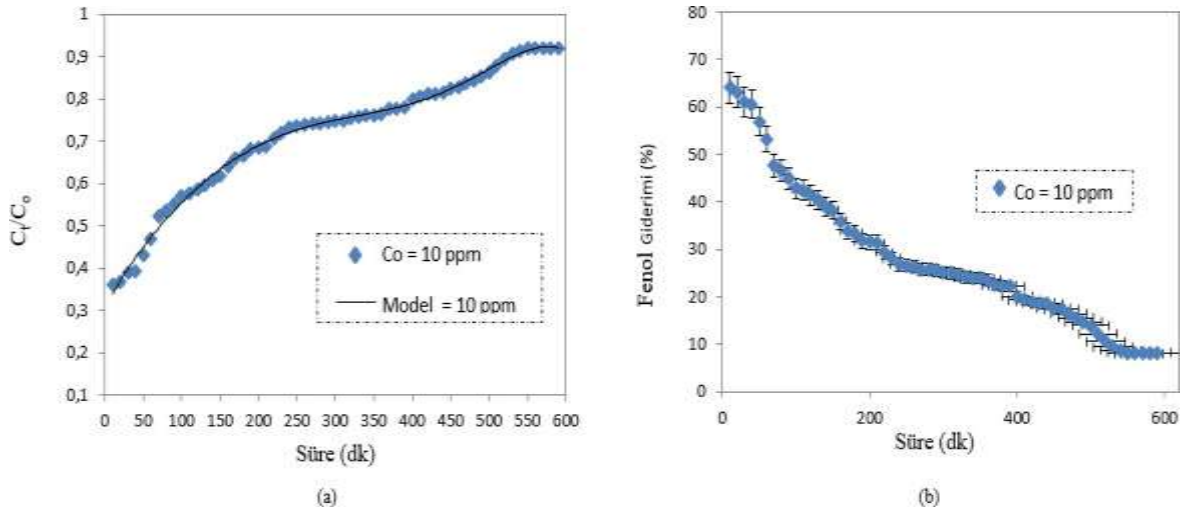
(b)

**Şekil 9.23.** Sürekli adsorpsiyon ile fenol giderimi : (a) 6 ml/dk akış hızının kırılma eğrisi üzerine etkisi ( $C_o = 30$  mg/L,  $H = 3,5$  cm,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ C$ ). (b) 6 ml/dk akış hızının fenol giderim %i üzerine etkisi ( $C_o = 30$  mg/L,  $H = 3,5$  cm,  $pH = 6$ ,  $T = 25^\circ C$ )

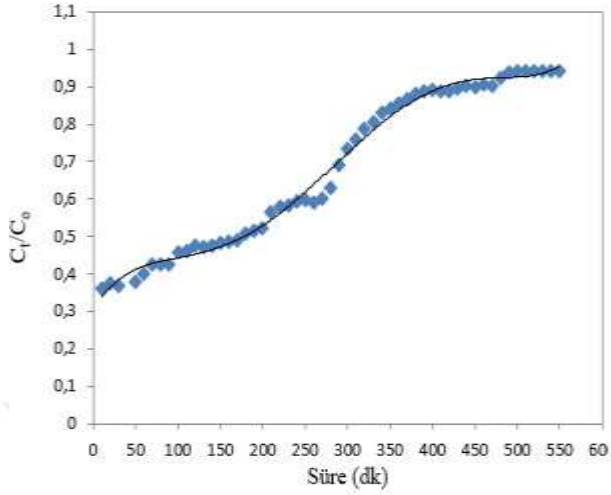
### 9.5.3. Fenol Konsantrasyonunun Etkisi ( $C_0$ )

SBA-BC'nin fenol adsorpsiyonu üzerine başlangıç konsantrasyonunun 10, 30 ve 60 ppm olmak üzere üç farklı başlangıç konsantrasyonunda ve sabit pH'da 3.5cm yatak yüksekliğinde, 2ml/dk akış hızında ve 25 °C sıcaklıkta incelenmiş ve elde edilen kırılma eğrileri Şekil 9.24, Şekil 9.25 ve Şekil 9.26 'da verilmiştir.

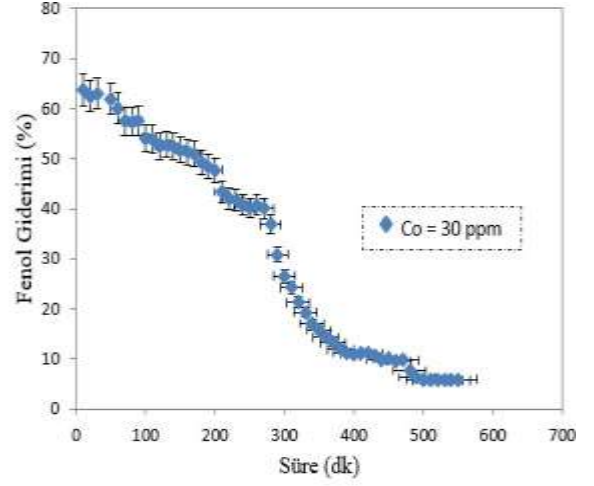
Şekiller incelendiğinde fenolün düşük giriş konsantrasyonunda, kırılma eğrisinde doygunluk noktasına ulaşması için geçen sürenin daha fazla olduğu gözlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonun giderek artmasıyla eğimi daha dik olan bir kırılma eğrisi elde edilmiştir. Ek olarak, kolon girişinde fenol konsantrasyonun 10 ppm 'den 60 ppm'e arttığında SBA-BC'nin adsorpsiyon kapasitesi 8,32 mg/g'den 27,67 mg/g'a artmıştır. Fenol giderim veriminin artan konsantrasyonla azaldığı anlamına gelmektedir. Sürekli adsorpsiyon prosesinde daha seyreltik fenol konsantrasyonlarının arıtımı SBA-BC'nin daha avantajlı olduğu sonucuna varılabilir.



**Şekil 9.24.** Sürekli adsorpsiyon ile fenol giderimi: (a) 10 ppm başlangıç konsantrasyonunun kırılma eğrisi üzerine etkisi ( $Q= 2$  ml/dk,  $H= 3,5$  cm,  $pH= 6$ ,  $T= 25^\circ C$ ). (b) 10 ppm başlangıç konsantrasyonunun % fenol giderimi üzerine etkisi ( $Q= 2$  ml/dk,  $H= 3,5$  cm,  $pH= 6$ ,  $T= 25^\circ C$ )

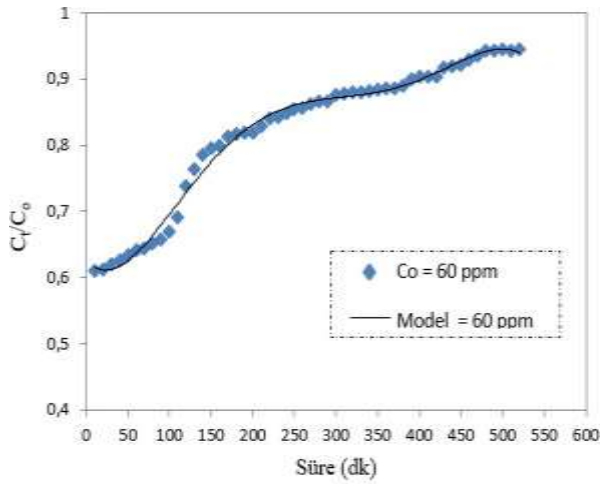


(a)

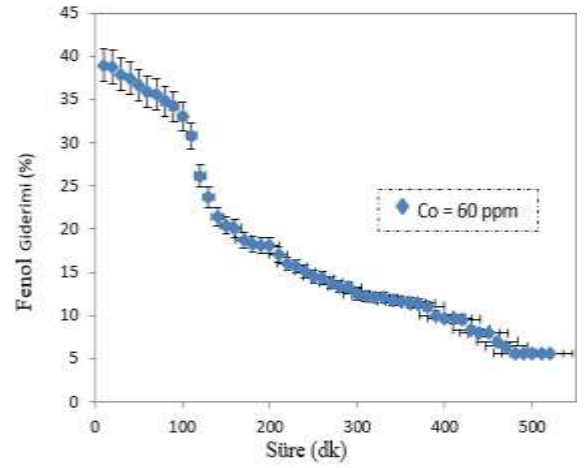


(b)

**Şekil 9.25.** Sürekli adsorpsiyon ile fenol giderimi : (a) 30 ppm başlangıç konsantrasyonunun kırılma eğrisi üzerine etkisi ( $Q= 2$  ml/dk,  $H= 3,5$  cm,  $pH= 6$ ,  $T= 25^{\circ}C$ ). (b) 30 ppm başlangıç konsantrasyonunun % fenol giderimi üzerine etkisi ( $Q= 2$  ml/dk,  $H= 3,5$  cm,  $pH= 6$ ,  $T= 25^{\circ}C$ ).



(a)



(b)

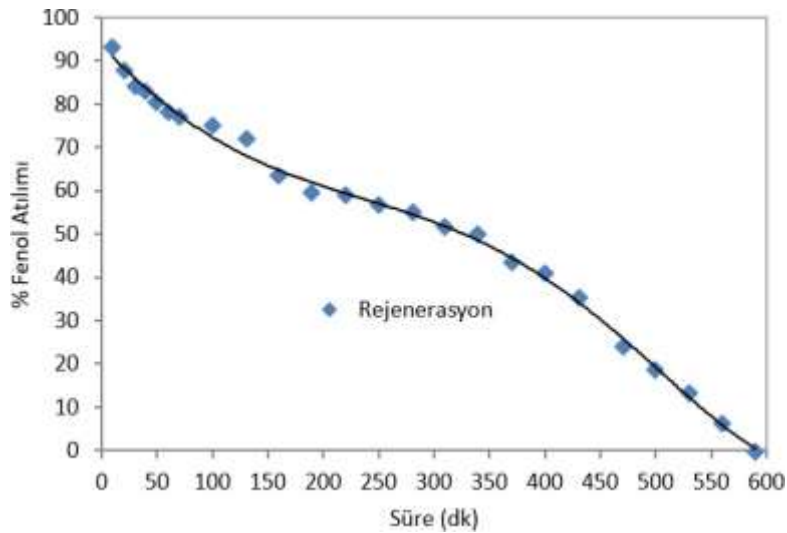
**Şekil 9.26.** Sürekli adsorpsiyon ile fenol giderimi : (a) 60 ppm başlangıç konsantrasyonunun kırılma eğrisi üzerine etkisi ( $Q= 2$  ml/dk,  $H= 3,5$  cm,  $pH= 6$ ,  $T= 25^{\circ}C$ ). (b) 60 ppm başlangıç konsantrasyonunun % fenol giderimi üzerine etkisi ( $Q= 2$  ml/dk,  $H= 3,5$  cm,  $pH= 6$ ,  $T= 25^{\circ}C$ ).

**Tablo 9.12.** Fenol için kolon kırılma eğrileri parametreleri, adsorpsiyon kapasitesi ve % giderme

| H (cm) | Q (mL/dk) | C <sub>o</sub> (mg/L) | q (mg/g) | % giderim |
|--------|-----------|-----------------------|----------|-----------|
| 1,5    | 2         | 30                    | 15,23115 | 10,87939  |
| 3,5    | 2         | 30                    | 25,75942 | 28,21333  |
| 7      | 2         | 30                    | 26,44449 | 45,79133  |
| 3,5    | 4         | 30                    | 11,73902 | 11,18002  |
| 3,5    | 6         | 30                    | 4,012222 | 4,052747  |
| 3,5    | 2         | 60                    | 27,67380 | 17,73962  |
| 3,5    | 2         | 10                    | 8,322932 | 31,11811  |

#### 9.5.4. Adsorban Yatağının Yeniden Kullanılabilirliği

SBA-BC'nin fenol Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmalarında kolonun rejenerasyonu, adsorpsiyon sürecinin maliyeti ve endüstriyel kullanım yönünden önemli bir etkidir. Bu sebeple kolon rejenerasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Öncelikli olarak 30 mg/L konsantrasyonun da fenol çözeltisi 2mL/dk akış hızıyla 3,5 cm yatak yüksekliğinden kolon boyunca geçirilerek adsorpsiyon prosedürü gerçekleştirilmiştir. Devamında 0,2 M NaOH çözeltisi 2 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirilmiş ve sonra kolandaki NaOH çözeltisi uzaklaşana kadar sıcak saf su ile ph nötr olana kadar yıkanarak kolonun rejenerasyonu gerçekleştirilmiştir. Rejenerasyon süreci 590 dk sonunda tamamlanmıştır (Şekil 9.27)



**Şekil 9.27.** Adsorpsiyon kolonu rejenerasyon eğrisi

## 9.6. Sürekli Adsorpsiyon Sisteminde Kullanılan Matematiksel Modeller

Sabit yatak kolon çalışmaları kirleticilerin uzaklaştırılmasında elde edilen adsorpsiyon verileri Thomas, Adams-Bohart ve Yoon-Nelson gibi matematiksel modelleri kullanarak analiz edilmiştir.

### 9.6.1. Thomas modeli

Sürekli Thomas modeli, kolon içindeki adsorbanın akışını ele alan ve Langmuir izotermini kullanan ikinci dereceden tersinir reaksiyon kinetiğini inceleyen modeldir. Thomas modelinin formülize edilmiş şekli aşağıdaki gibidir [100].

$$\ln \left( \frac{C_o}{C_t} - 1 \right) = \frac{k_{Th} q_{Th} m}{Q} - k_{Th} C_o t \quad (9.1)$$

Eşitlikte;

$C_o$  = Baslangıç konsantrasyonu (mg/mL),

$C_t$  = t anındaki konsantrasyonu (mg/mL),

$k_{Th}$  = Thomas hız model sabiti (mL/dk.mg),

$q_{Th}$  = Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

$m$  = Adsorban kütlesi (g),

$\theta$  = Hacimsel akış hızı (mL/dk),

$t$  = Numune alma zamanı (dk)'dır.

Kolon çalışmasında elde edilen veriler ile Thomas sabiti ( $k_{Th}$ ) ve adsorpsiyon kapasitesi ( $q_{Th}$ ) değerleri, çalışılan akış hızında ve giriş konsantrasyonunda  $t$ 'ye karşı çizilen  $\ln[(C_o/C_t)-1]$ 'in grafiğinin eğim ve kesim noktasından elde edilir.

### 9.6.2. Adams-Bohart modeli

Thomas Bohart ve Adams sürekli akışlı kolon sistemlerinin performanslarını tahmin edebilmek için yüzey reaksiyon oranı üzerine kurulu bir teori geliştirmişlerdir. Adams-Bohart modelinin formülize edilmiş şekli aşağıdaki gibidir.

$$\ln \left( \frac{C_t}{C_o} \right) = \frac{k_{AB} C_o t}{Q} - k_{AB} N_o \frac{Z}{F} \quad (9.2)$$

Eşitlikte;

$C_o$  = Baslangıç konsantrasyonu (mg/mL),

$C_t$  = t anındaki konsantrasyonu (mg/mL),

$k_{AB}$  = Adams- Bohart hız sabiti (L/mg.dk)

$N_o$  = Doygunluk konsantrasyonu (mg/L)

$F$  = Çözeltini doğrusal akış hızı (cm/dk)

$Z$  = Kolon yatak yüksekliği (cm)

$t$  = Numune alma zamanı (dk)'dır.

Kolon çalışmasında elde edilen veriler ile Adams-Bohart sabiti ( $k_{AB}$ ) ve doyunluk konsantrasyonu ( $N_o$ ) değerleri çalışılan akış hızında ve giriş konsantrasyonunda  $t$ 'ye karşı çizilen  $\ln(C_t/C_o)$ 'in grafiğinin eğim ve kesim noktasından elde edilir [101]

### 9.6.3. Yoon-Nelson modeli

Yoon-Nelson modeli kolonun değiştirilmesi veya rejenerasyonu yapılmadan kolonun çalışma performansı ve süresini belirlemek için kullanılır. Model, her adsorban molekülü için adsorpsiyon ihtimalindeki azalma hızının adsorplanan içeriğin adsorpsiyon oranına bağlı olduğunu ve adsorban üzerindeki adsorplanan içeriğin dengede olduğunu varsayar. Yoon-Nelson modelinin formülize edilmiş şekli aşağıdaki gibidir [102].

$$\ln \left( \frac{C_t}{C_0 - C_t} \right) = k_{YN} t - \tau_{YN} \quad (9.3)$$

Eşitlikte;

$C_0$  = Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

$C_t$  = t anındaki konsantrasyonu (mg/L),

$k_{YN}$  = Yoon-Nelson hız sabiti (1/dk)

$\tau$  = Adsorban maddenin %50 oranında adsorplanması için geçen süre

t = Numune alma zamanı (dk) 'dir.

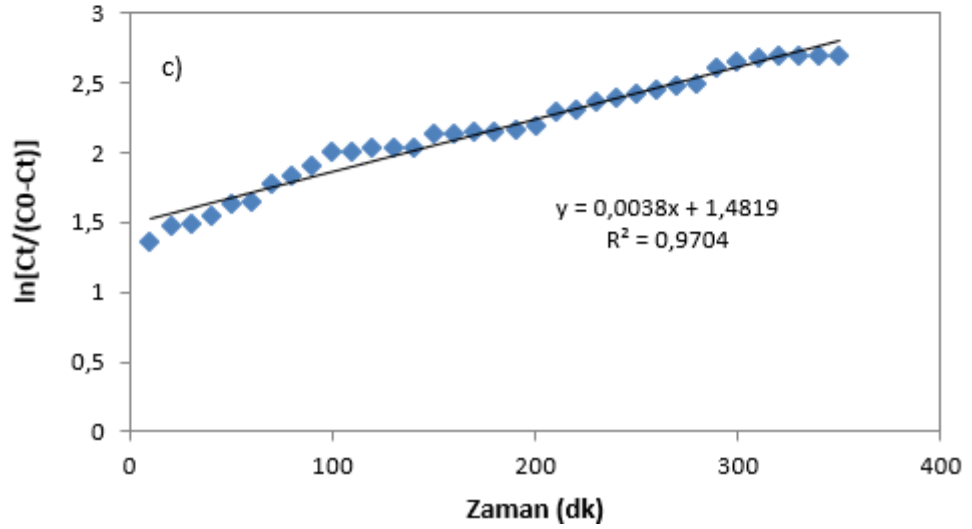
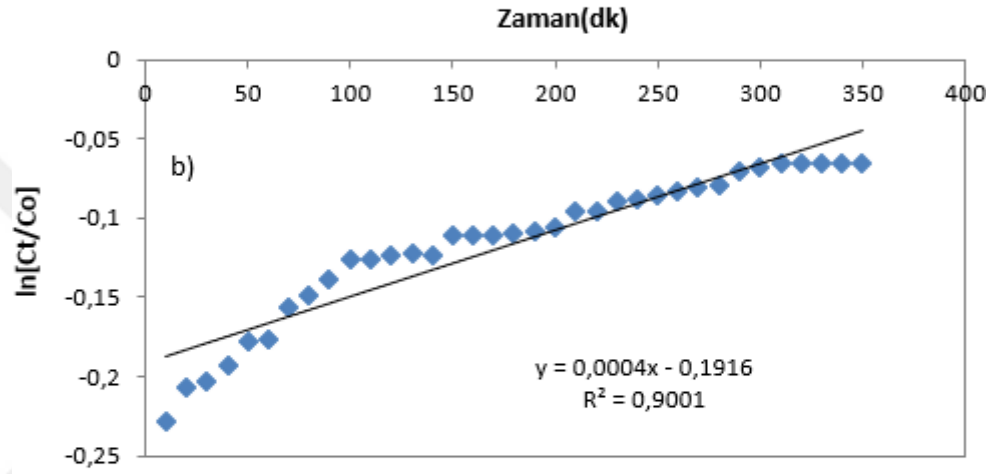
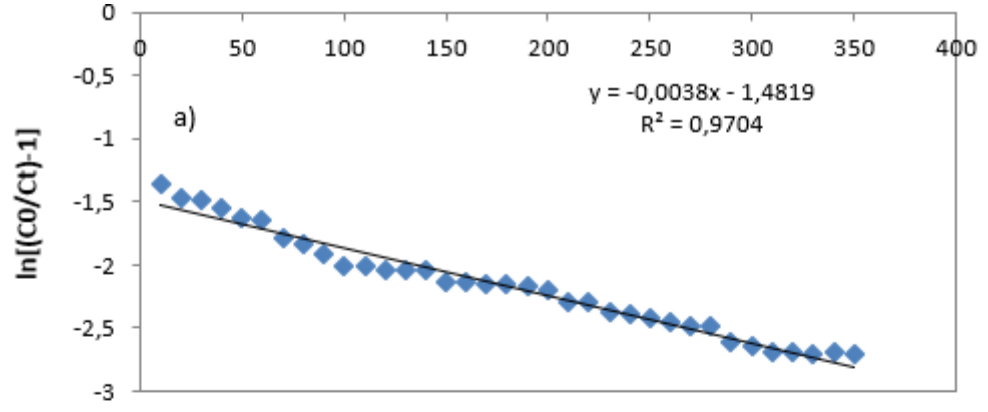
Kolon çalışmasında elde edilen veriler ile Yoon-Nelson hız model sabiti ( $k_{YN}$ ) ve başlangıç derişiminin %50'sinin adsorplanması için gerekli olan süre ( $\tau$ ) değerleri çalışılan akış hızında ve giriş konsantrasyonunda  $\ln[C_t/(C_0 - C_t)]$ 'ye karşı çizilen t grafiğinin eğim ve kesim noktasından elde edilir.

SBA-BC kullanılarak sürekli sistem adsorpsiyon kolonunda farklı deneysel koşullarda elde edilen veriler; Thomas, Bohart-Adams ve Yoon-Nelson kinetik modellerine uygulanmıştır. Bu kinetik modeller Şekil 9.28, Şekil 9.29, Şekil 9.30, Şekil 9.31, Şekil 9.32, Şekil 9.33 ve Şekil 9.34' da gösterilmiş ve kinetik modellerden elde edile sonuçlar Tablo 9.13'de verilmiştir.

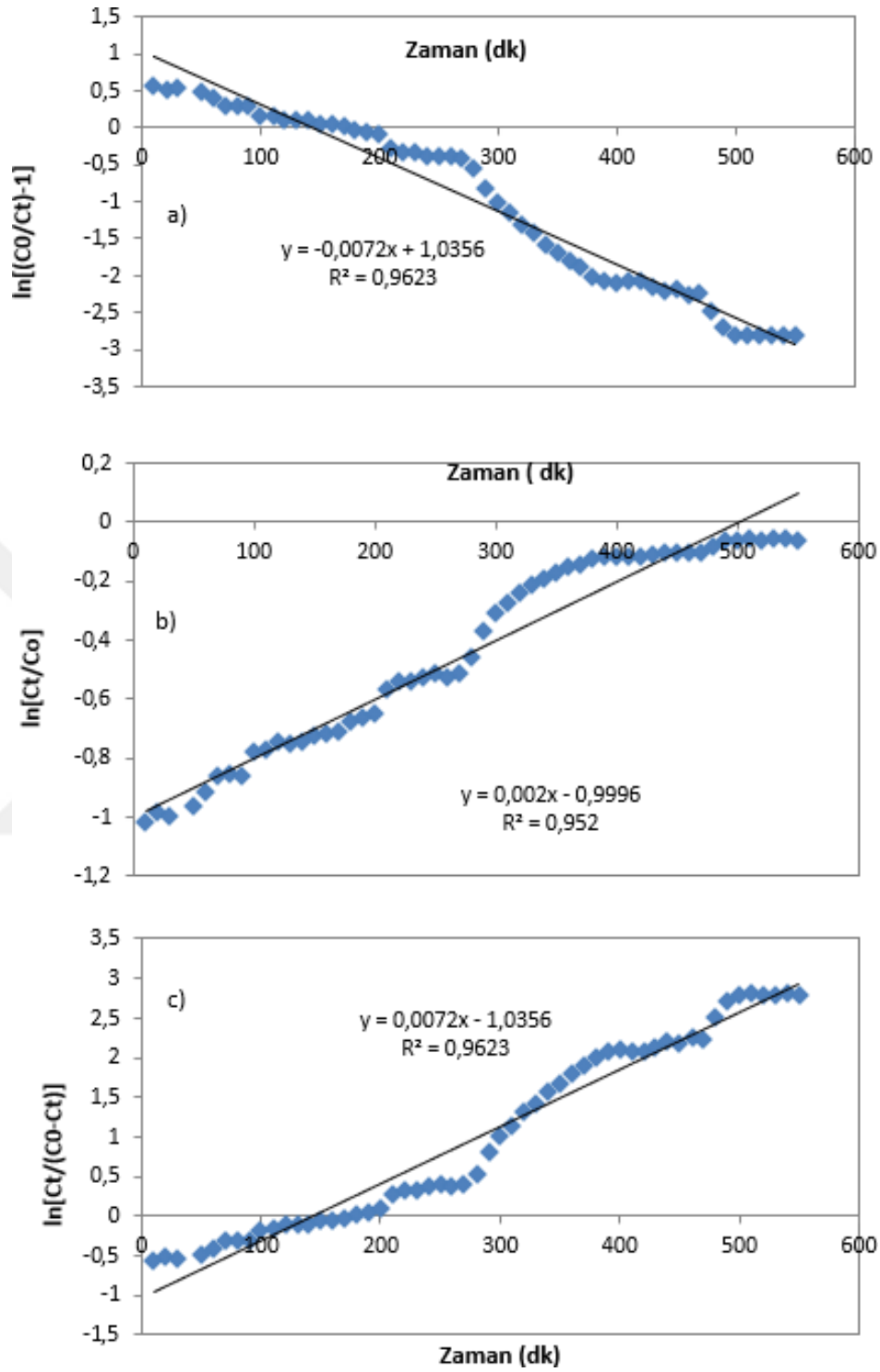
Uygulanan modellerin birbirine yakın  $R^2$  sonuçları verdiği görülmüştür. Adams-Bohart modelinde kırılma eğrisinden elde edilen veriler diğer modellere göre daha az uygunluk göstermiştir (ortalama  $R^2$  değeri 0,8577). Thomas ve Yoon-Nelson modellerinin verilere uygulanabileceği ve kolon sistemini yorumlamak için kullanılabileceği (ortalama  $R^2$  değeri 0,9379) sonucuna varılmıştır.

Adams-Bohart modelinden elde edilen  $k_{AB}$  ve  $N_0$  parametreleri Tablo 9.13’de verilmiştir. Görüldüğü üzere başlangıç fenol konsantrasyonundaki artış  $N_0$  değerinde artışa ve  $k_{AB}$  değerinde azalmaya yol açmıştır. Akış hızındaki artış da  $N_0$  değerini artırmıştır.

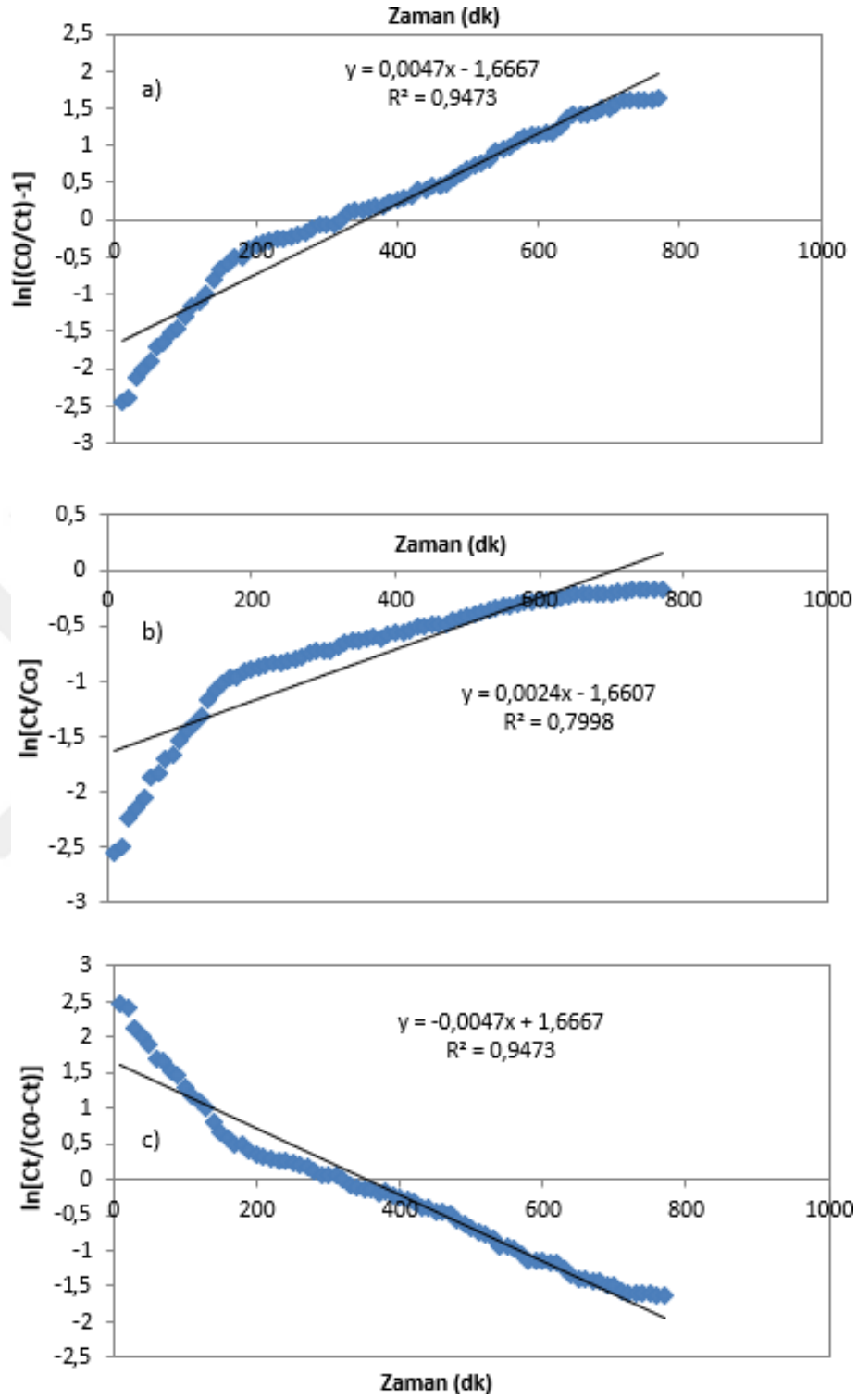
Thomas modeli, Langmuir izotermi ve ikinci dereceden reaksiyon kinetik modelinin bir arada kullanıldığı kolon adsorpsiyon çalışmalarında sıklıkla kullanılan popüler modellerden biridir. Thomas modeli için farklı çalışma koşullarında elde edilen  $R^2$  değerleri incelendiğinde, 1.5 cm yatak yüksekliği, 2 mL/dk akış hızı ve 30 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonunda elde edilen  $R^2$  değerinin (0,9704) daha iyi olduğu görülmektedir. Ayrıca Tablo 9.13’de elde edilen verilere göre, giriş fenol konsantrasyonu arttığında, Thomas modeline ait  $q_{Th}$  değeri artmış, fakat  $k_{Th}$  değeri azalmıştır. Aynı şekilde Tablo 9.12’deki  $q_m$  (mg/g) değeri de artmıştır. Daha yüksek konsantrasyonlarda  $q_{Th}$  değerindeki artış, kütle transferi için konsantrasyon itici gücündeki artışla ilişkilidir. Tablo 9.12’den de görüldüğü üzere 3,5 cm yatak yüksekliği, 2 mL/dk akış hızı ve 60 mg/L fenol konsantrasyonunda en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ( $q_m=27,67$  mg/g) ulaşılmıştır.



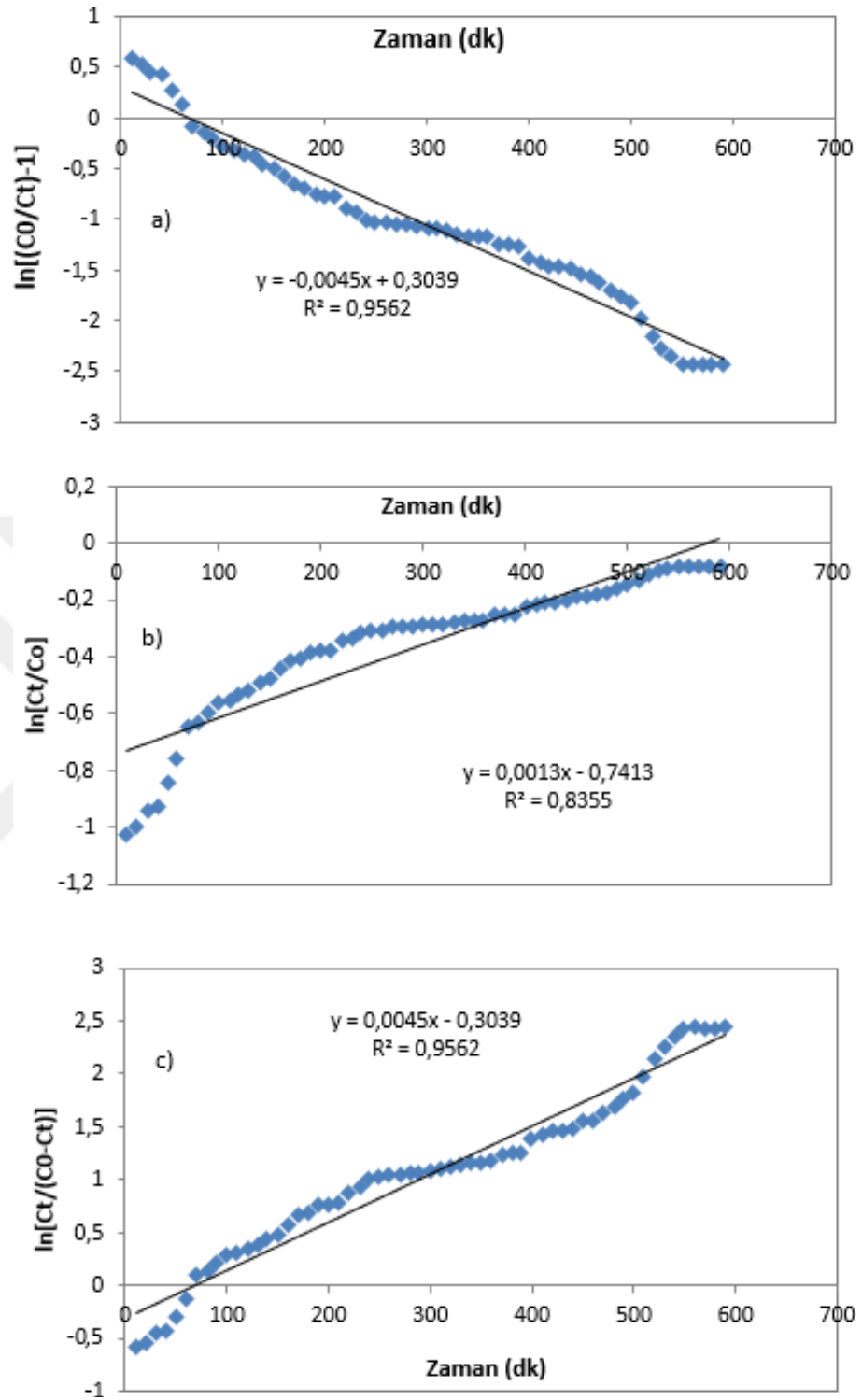
**Şekil 9.28.** SBA-BC üzerinde kolon adsorpsiyonu için; a) Thomas b) Bohart-Adams c) Yoon-Nelson kinetik grafiği (1.5 cm yatak yüksekliği,  $Q=2$  ml/dk,  $Co=30$  pm).



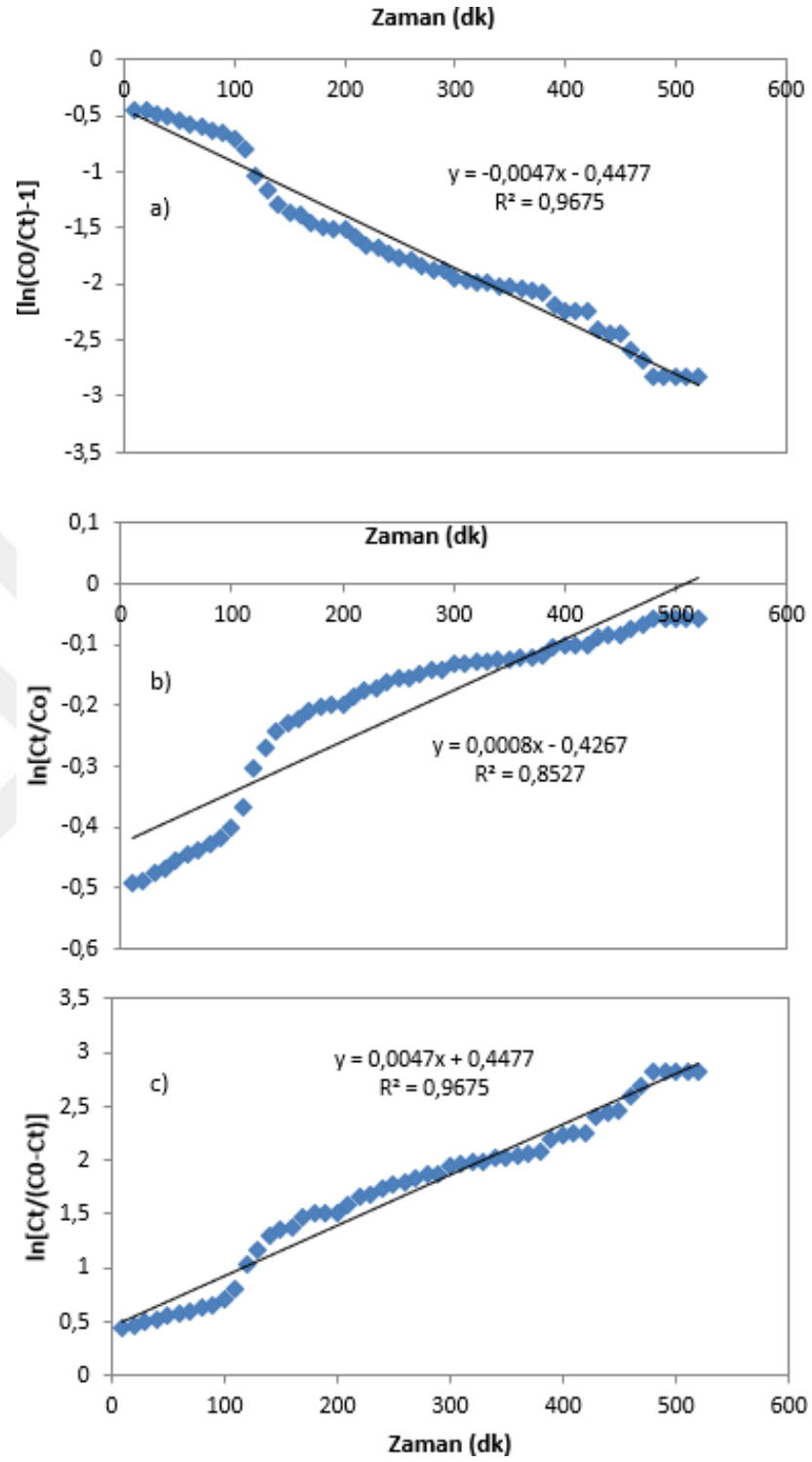
**Şekil 9.29.** SBA- BC üzerinde kolon adsorpsiyonu için; a) Thomas b) Bohart-Adams c) Yoon-Nelson kinetik grafiği (3.5 cm yatak yüksekliği,  $Q= 2$  ml/dk,  $C_0= 30$  pm).



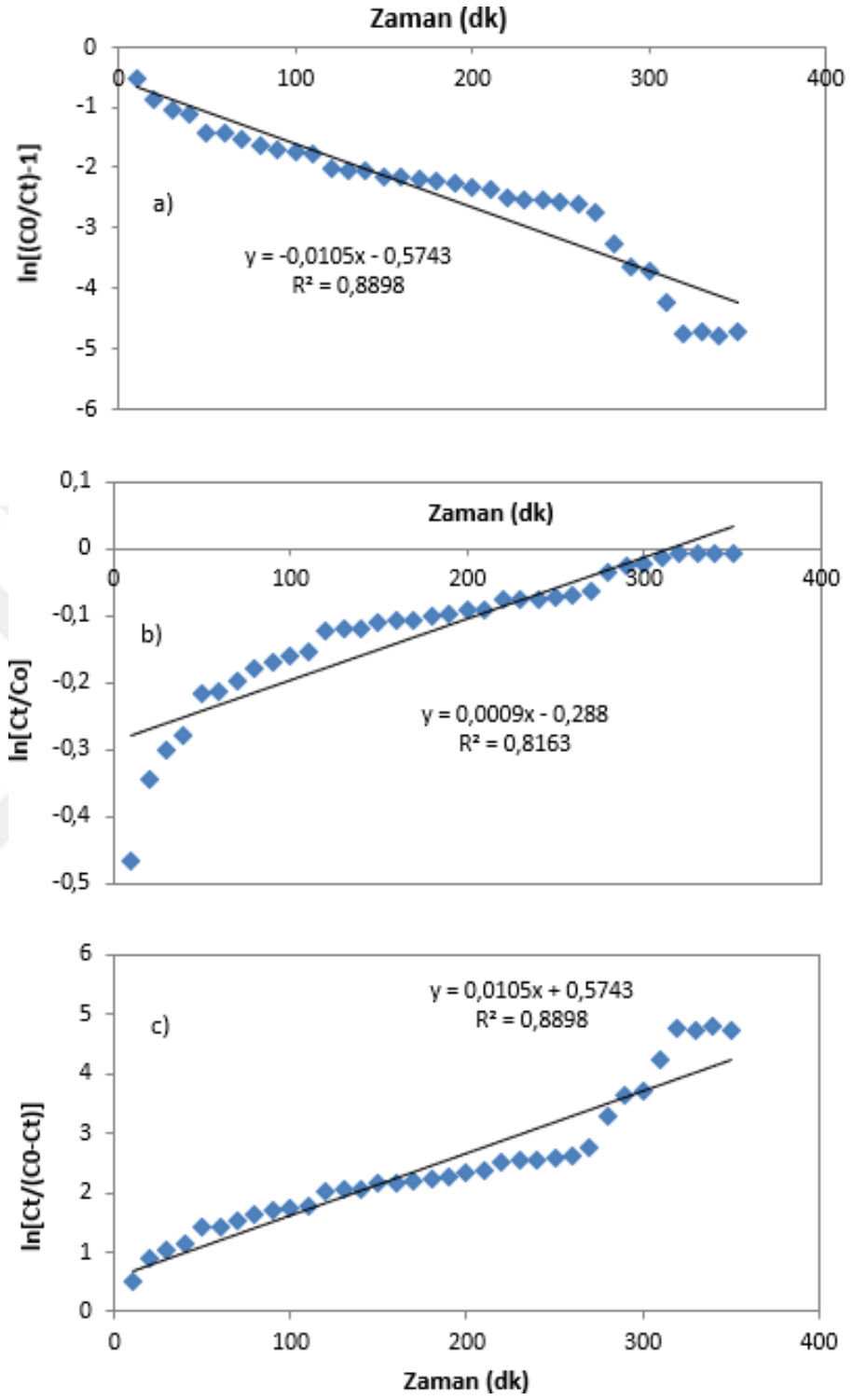
**Şekil 9.30.** SBA-BC üzerinde kolon adsorpsiyonu için; a) Thomas b) Bohart-Adams c) Yoon-Nelson kinetik grafiği (7cm yatak yüksekliği,  $Q=2$  ml/dk,  $C_0=30$  pm).



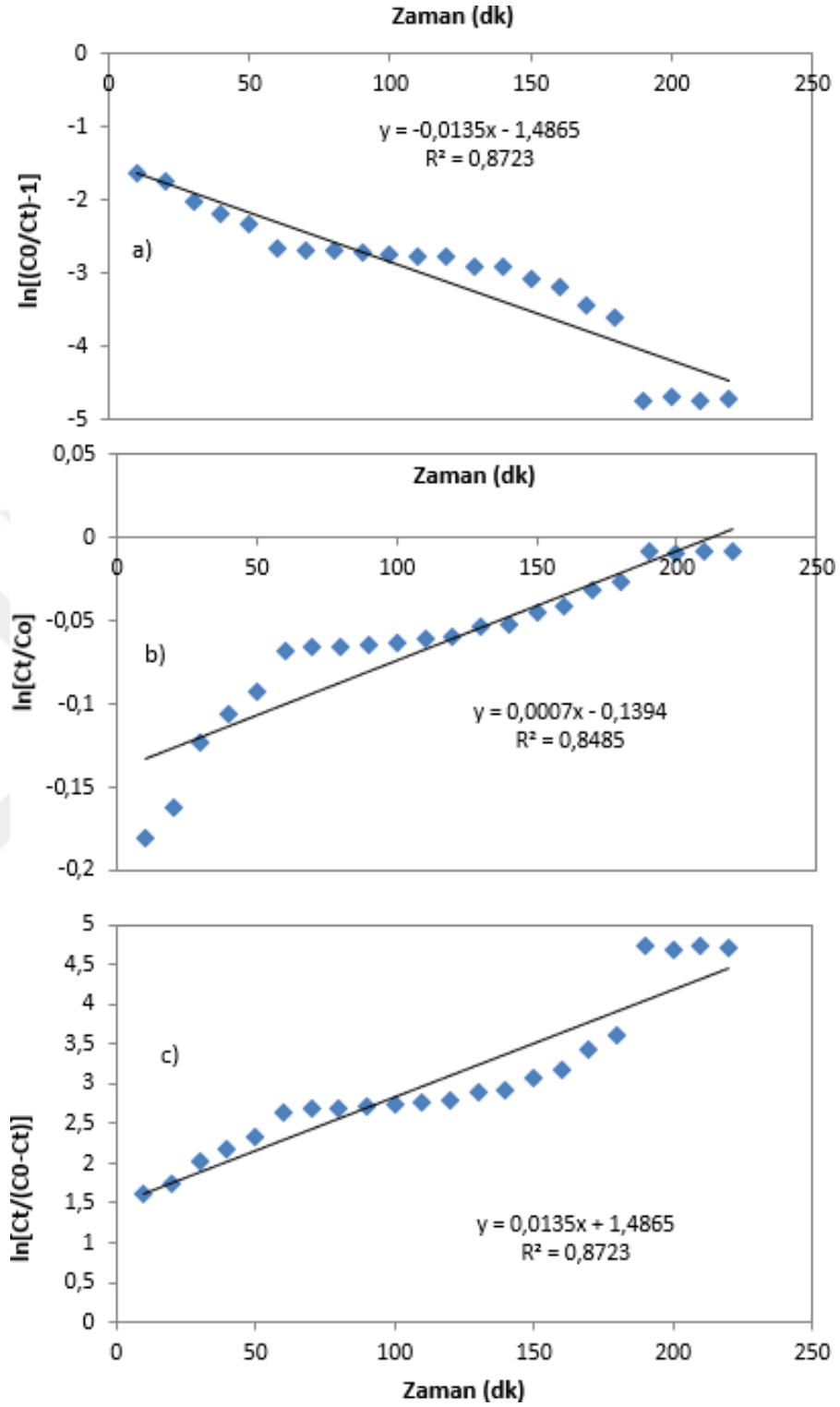
**Şekil 9.31.** SBA-BC üzerinde kolon adsorpsiyonu için; a) Thomas b) Bohart-Adams c) Yoon-Nelson kinetik grafiği (3.5 cm yatak yüksekliği,  $Q = 2$  ml/dk,  $C_0 = 10$  pm).



**Şekil 9.32.** SBA-BC üzerinde kolon adsorpsiyonu için; a) Thomas b) Bohart-Adams c) Yoon-Nelson kinetik grafiği (3.5 cm yatak yüksekliği,  $Q = 2$  ml/dk,  $C_0 = 60$  ppm).



**Şekil 9.33.** SBA-BC üzerinde kolon adsorpsiyonu için; a) Thomas b) Bohart-Adams c) Yoon-Nelson kinetik grafiği (3.5 cm yatak yüksekliği,  $Q=4\text{ml/dk}$ ,  $C_0=30\text{ pm}$ ).



**Şekil 9.34.** SBA-BC üzerinde kolon adsorpsiyonu için; a) Thomas b) Bohart-Adams c) Yoon-Nelson kinetik grafiği (3.5 cm yatak yüksekliği,  $Q= 6$  ml/dk,  $C_0= 30$  pm).

**Tablo 9.13.** Farklı koşullarda Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson model parametreleri sonuçları

| Kolon               | H (cm)                                                  | 1,5     | 3,5     | 7       | 3,5     | 3,5     | 3,5     | 3,5     |
|---------------------|---------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Parametreleri       | Q (mL/dk)                                               | 2       | 2       | 2       | 4       | 6       | 2       | 2       |
|                     | C <sub>0</sub> (mg/L)                                   | 30      | 30      | 30      | 30      | 30      | 10      | 60      |
| <b>Adams-Bohart</b> | k <sub>AB</sub> (L mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )  | 1,3E-05 | 6,7E-05 | 0,00008 | 0,00003 | 2,3E-05 | 0,00013 | 1,3E-05 |
| <b>Modeli</b>       | N <sub>0</sub> (mg/L)                                   | 19160,0 | 8568,00 | 5931,07 | 10971,4 | 21159,2 | 3258,46 | 18287,1 |
|                     | R <sup>2</sup>                                          | 0,9001  | 0,9520  | 0,7998  | 0,8163  | 0,8485  | 0,8355  | 0,8527  |
| <b>Thomas</b>       | k <sub>Th</sub> (mL dk <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> ) | 0,00012 | 0,00024 | 0,00015 | 0,00035 | 0,00045 | 0,00045 | 7,8E-05 |
| <b>Modeli</b>       | (q <sub>Th</sub> )(mg/g)                                | 15,5983 | 21,6750 | 26,5962 | 16,4085 | 49,5500 | 3,37666 | 28,5765 |
|                     | R <sup>2</sup>                                          | 0,9704  | 0,9623  | 0,9473  | 0,8898  | 0,8723  | 0,9562  | 0,9675  |
| <b>Yoon-Nelson</b>  | k <sub>YN</sub> (dk <sup>-1</sup> )                     | 0,0038  | 0,0072  | 0,0047  | 0,0105  | 0,0135  | 0,0045  | 0,0047  |
| <b>Modeli</b>       | τ (dk)                                                  | 389,97  | 143,83  | 354,61  | 54,695  | 110,11  | 67,533  | 95,255  |
|                     | R <sup>2</sup>                                          | 0,9704  | 0,9623  | 0,9473  | 0,8898  | 0,8723  | 0,9562  | 0,9675  |

## 9.7. Adsorpsiyon Sonuçlarının Literatürle Karşılaştırılması

Adsorpsiyon sonuçlarının literatürle karşılaştırılması Tablo 9.14'te gösterilmiştir. Literatürde kullanılan aktif karbonların özellikleri ile çalışmada seçilen iyileştirilmiş (aktifleştirilmiş) biyokömür özellikleri farklı olduğundan adsorpsiyon kapasiteleri farklılık göstermektedir.

**Tablo 9.14.** Üretilen SBA-BC'nin literatürdeki fenol adsorpsiyonu çalışmalarıyla karşılaştırılması

| Adsorbant            | Aktivasyon Ajanı               | H (cm) | C <sub>0</sub> (mg/L) | Q (mL/dk) | k <sub>Th</sub> (mL dk <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> ) | Adsorpsiyon Kapasitesi q <sub>eq</sub> (mg/g) | Adsorpsiyon Kapasitesi q <sub>eq</sub> exp (mg/g) | R <sup>2</sup> | Kaynak     |
|----------------------|--------------------------------|--------|-----------------------|-----------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------|------------|
| Kömür uçucu külü     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 27,5   | 1039,9                | 1,0       | 8,65E-07                                                | 57,772                                        | 111,0                                             | 0,9634         | [88]       |
| Sarımsak kabuğu tozu | -                              | 15     | 150                   | 0,015     | 2,0E-04                                                 | 34,46                                         | 34,69                                             | 0,9524         | [86]       |
| Zeytin çekirdeği     | -                              | 10     | 150                   | 8,4       | 3,3E-05                                                 | 114,74                                        | -                                                 | -              | [103]      |
| GAC                  | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 15     | 178                   | 10        | 6,95E-05                                                | 60,1                                          | 63                                                | 0,99           | [87]       |
| SBA-BC               | Oksidant (su buharı)           | 3,5    | 60                    | 2,0       | 7,8E-05                                                 | 28,6                                          | 27,6                                              | 0,9675         | Bu çalışma |

## 10. SONUÇ VE ÖNERİLER

Fosil kaynakların kullanılması sonucu oluşan hava kirliliği ve iklim değişikliği gibi artan çevresel sorunlardan dolayı, tüm dünyada atmosfere daha az karbondioksit salan, fosil kaynaklara alternatif, çevreyi daha az kirleten yenilenebilir enerji kaynakları ve karbon malzeme araştırmaları önem kazanmıştır.

Yapılan tez çalışmasında, biyokütle kaynağı olarak orman endüsrisi atığı olan kayın ağacı talaşından piroliz ile üretilen karbon içerikli, biyokömürün özellikle tarıma elverişsiz, kumlu topraklarda su tutma kapasitesinin iyileştirilmesi, gereksiz suni gübre kullanımını azaltılması, ürün verimliliğini arttırması ve bor eksikliği olan topraklarda toprak düzenleyicisi olarak kullanılması durumunda borik asit katkılı biyokömür üretimi için torrefaksiyon koşullarının tepki yüzey metodolojisi kullanarak belirlenmesi ve toprakta atık sular nedeniyle birikim yapabilecek fenol kirliliğinde adsorban işlevi görerek fenol gideriminde kullanılması amacıyla gözenek yapısı iyileştirilmiş / aktifleştirilmiş biyokömür üretimi gerçekleştirilmiştir.

Hammadde analiz sonuçlarına göre %48,57 karbon, %41.1 selüloz ve %25.3 lignin içeriğine sahip olması nedeniyle seçilen biyokütlenin biyokömür üretimi için uygun olduğu belirlenmiştir.

Hammaddenin ısı davranışını incelemek için termogravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir. TGA eğrileri incelendiğinde, maksimum bozunmanın 349 °C sıcaklıkta ve 32. dakikada gerçekleştiği, kütle kaybının ise 500-530 °C sıcaklık aralığında sabitlendiği görülmüştür. Ana reaksiyon tamamlandıktan sonra ise kalan katı ürünün ağırlıkça yaklaşık %28 olarak belirlenmiştir.

TGA sonuçlarından elde edilen veriler ışığında kayın ağacı talaşına, 500°C sıcaklıkta, N<sub>2</sub> gaz akış altında ve 10°C/dk akış hızında piroliz işlemi uygulanmıştır. Piroliz sonucunda ağırlıkça %25 katı ürün (biyokömür) elde edilmiştir.

Elde edilen biyokömürün fizikokimyasal özelliklerini belirlemek için karakterizasyon uygulanmıştır. N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrilerinden hesaplanan yüzey alanı 37,3 m<sup>2</sup> /g olarak bulunmuştur.

Biyokömürün spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek genişliğinden etkilenen gözenek yapısı ile ilgilidir. Genel olarak, büyük gözenek hacmi ve küçük ortalama gözenek genişliği, yüksek spesifik yüzey alanı ile sonuçlanır. Toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı sırasıyla  $0,0502 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  ve  $2,69 \text{ nm}$  olarak bulunmuştur. Biyokömürün yüzey morfolojisi SEM görüntüleri ile incelenmiş ve lignoselulozik yapının piroliz sonrasında da korunduğu ve gözeneklerin açılmadığı görülmüştür. Bu da düşük yüzey alanını doğrulamaktadır.

Biyokömür ağırlıkça %85,9 elementel karbon içermektedir ve piroliz ile karbonca zengin biyokömür elde edilmiştir. FT-IR spektrumunda ise O-H, C-H, C=O ve C=C titreşimlerine ait bantlar görülmüştür. Bu bantlar, yapıda fenolik, aromatik, karbonil gibi fonksiyonel grupların varlığını göstermiştir.

Sonuç olarak, biyokütlenin pirolizi sırasında elde edilen biyokömür az gelişmiş gözenekli bir yapıya ve düşük adsorplama kapasitesine sahiptir. Ayrıca biyokömürün toprakta kullanılması durumunda, daha yararlı olması için toprakta eksikliği bulunan elementler ile zenginleştirilmesi de biyokömürün değerlendirilmesi için önemli bir basamaktır. Bu nedenle çalışmanın amacına ulaşması için, piroliz sonrası torrefaksiyon işlemi uygulanmıştır. Torrefaksiyon prosesini etkileyen belirli hazırlama değişkenlerinin; torrefaksiyon sıcaklığı ( $160\text{--}200\text{--}240 \text{ }^\circ\text{C}$ ), reaksiyon bekleme süresi ( $30\text{--}75\text{--}120 \text{ dk}$ ) ve emdirme oranının ( $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{biyokömür}$ ) ( $0,25 - 0,625 - 1 \text{ gg}^{-1}$ ) elde edilen biyokömürün verimine ve elementel karbon içeriğine etkisi incelenmiş ve optimum çalışma koşullarını belirlemek için istatistiksel deney tasarım yöntemlerinden biri olan Box-Behnken Deney Tasarımı kullanılmıştır.

Üç faktörlü Box-Behnken Tasarımına göre deneyler sonucunda, biyokömür verimi ve elementel karbon içeriği için optimum koşulların  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  torrefaksiyon sıcaklığı,  $75\text{dk}$  reaksiyon kalış süresi ve  $0.25 \text{ gg}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$  /Biyokömür emdirme oranı olduğu belirlenmiştir. Optimum koşullarda maksimum biyokömür verimi ve elementel karbon içeriği sırasıyla %91,5 ve % 83,76 olarak elde edilmiştir.

Biyokömürün toprakta atık sular nedeniyle birikim yapabilecek fenol kirliliğinde adsorban işlevi görerek fenol giderimin de kullanılması amacıyla gözenek yapısı iyileştirilmiş / aktifleştirilmiş biyokömür üretimi için, 550°C piroliz sıcaklığında ve 15 dk bekleme süresince su buharı aktivasyon işlemi yapılmıştır.

Torrefaksiyon ve aktivasyon sonrası elde edilen biyokömür örnekleri fizikokimyasal özellikleri belirlenmesi için karakterize edilmiştir. E-BC'nin yüzey alanı 50,5 m<sup>2</sup>/g ve hesaplanan toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı 0,0628 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> ve 24,93 nm olarak bulunmuştur. SBA- BC ve SBA- E-BC örnekleri için BET yüzey alanı 252,5 ve 176 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, su buharı aktivasyonunun SBA-BC'nin spesifik yüzey alanı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Optimum koşullarda uygulanan torrefaksiyon ile elde edilen borik asit katkılı biyokömürün (E-BC) yüzey alanı %35,4 artarak 50,5 m<sup>2</sup>/g'a arttığı yükselmiştir. Su buharı aktivasyonu ise, SBA-BC ve SBA-E-BC'nin yüzey alanında sırasıyla % 85,1 ve % 71,3 artışla daha etkili olmuş ve yüzey alanları SBA-BC ve SBA-E-BC için sırasıyla 252.5 ve 176 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, piroliz sonrası torrefaksiyon işlemi ve su buharı aktivasyonu ile elde edilen biyokömürlerin artan yüzey alanı örneklerin adsorpsiyon kabiliyetinin artmasına yardımcı olacağı öngörülmüştür.

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> emdirilmiş biyokömürler FT-IR spektrumlarında biyokömür yapısında bulunan fonksiyonel gruplara ek olarak (1600-1300 cm<sup>-1</sup>) aralığında B-O gerilmesine, 1200 cm<sup>-1</sup> de ise B-OH'nin bükülme titreşimleri görülmüştür. Borik asit ile takviye edilmiş biyokömür örneklerinin nötr pH'a sahip olduğu, öte yandan diğer biyokömür örneklerinin bazik olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında, biyokömürün adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmış olup, fenolün atık sudan uzaklaştırılması SBA-BC kullanılarak sürekli sistem adsorpsiyon kolonunda gerçekleştirilmiştir. Çalışma boyunca pH ve sıcaklık gibi parametrelerde değişiklik yapılmamış olup, adsorban yatak yüksekliği (1.5, 3.5, ve 7cm) , akış hızı( 2, 4 ve 6 ml/dk), fenol giriş konsantrasyonu (10, 30 ve 60 ppm) gibi çeşitli çalışma koşullarının etkisi araştırılarak SBA-BC sürekli sistem adsorpsiyon kolonunda fenol giderim verimi belirlenmiştir.

Kolonda kullanılan adsorban yatak yüksekliğinin 1.5 cm'den 7 cm'ye artmasıyla fenol giderim veriminin %10,87'den % 45.89'a ve adsorpsiyon kapasitesinin ise 15,23 mg/g'dan 26,44 mg/g'a yükseldiği tespit edilmiştir. Kısaca adsorban miktarı, yani yatak yüksekliği arttıkça, yatakta alıkonma süresi ve adsorbanın toplam yüzey alanı artmış ve böylelikle fenol moleküllerinin adsorban yüzeyi ile daha fazla temas etmesi sağlanmıştır. Bunun sonucunda da, artan adsorban miktarı ile kirletici giderimi artmıştır.

Akış hızının 2 mL/dk 'dan 6 mL/dk'ya artmasıyla, kolonun fenol arıtma veriminin %28,21'den % 4.05'e adsorpsiyon kapasitesinin ise 25,75 mg/g'dan 4,01mg/g'a azaldığı tespit edilmiştir. Akış hızı arttığında kolondaki adsorban ve kirletici madde arasındaki temas süresi azalmıştır. Bu nedenle, adsorpsiyon kapasitesi de azalmıştır. Daha düşük akış hızında ise, fenol adsorban ile temas etmek için daha fazla süreye sahip olacağından, kolonda fenol moleküllerinin daha fazla giderilmesi sağlanmıştır.

Başlangıç fenol konsantrasyonunun etkisi incelendiğinde, fenol derişiminin artmasıyla eğimi daha dik olan bir kırılma eğrisi elde edilmiştir. Ek olarak, kolon girişinde fenol konsantrasyonu 10 ppm 'den 60 ppm 'e arttırıldığında, adsorpsiyon kapasitesi 8,32 mg/g'den 27,67 mg/g'a yükselmiştir. Bu veriler fenol giderim veriminin artan konsantrasyonla azaldığı anlamına gelmektedir. Sonuç olarak, adsorpsiyon prosesinin daha seyreltik fenol konsantrasyonlarının arıtımı için daha avantajlı olduğu sonucuna belirlenmiştir.

Adams-Bohart, Thomas ve YoonNelson modelleri sürekli sistemden elde edilen deneysel sonuçlara uyarlanmıştır. Sonuçlar Thomas modelin, kırılma eğrilerinin tanımlanması için daha uygun olduğunu göstermektedir. Thomas modeli için farklı çalışma koşullarında elde edilen  $R^2$  değerleri incelendiğinde 3,5 cm yatak yüksekliği, 2 mL/dk akış hızı ve 30 ppm başlangıç fenol konsantrasyonunda elde edilen  $R^2$  değerinin (0,9623) daha iyi olduğu ve elde edilen maksimum kolon kapasitesinin (qm) 25,76 mg/g, kırılma zamanının 380 dk, tükenme zamanının ise 570 dk olduğu tespit edilmiştir.

Kayın ağacının endüstriyel olarak kullanımı sonucunda elde edilen talaş atıklarının yakma dışında değerlendirildiği bir alan olmadığı için bu yenilenebilir kaynağın çevre dostu karbonlu malzemelerin üretiminde hammadde kaynağı olarak tercih edilmesinin uygun olacağı belirlenmiştir. Bu biyokütle kaynağından termokimyasal dönüşüm işlemleri sonucunda üretilen biyokömürün, doğrudan ya da uygulanacak iyileştirme basamaklarının ardından toprak düzenleyicisi ya da adsorban olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Çalışmanın sonraki aşamalarında toprak denemelerinin yapılması ve bor eksikliği olan toprakta torrefiye biyokömür uygulandığında bitki yetiştirilme potansiyelinin araştırılması öngörülmektedir. Ayrıca, adsorban olarak kullanılması durumunda biyokömür örneklerinin ağır metal, pestisit gibi diğer toprak kirliliklerinin giderilmesinde kullanılmasının incelenmesi uygun olacaktır.

## KAYNAKÇA

- [1] Gökhan Devekıran. (2019). Kızılçam Talaşı Ve Fındık Kabuğundan Biyokömür Üretim Sürecinin İncelenmesi Ve En Uygun Proses Parametrelerinin Belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- [2] James, M., Yuan, W., Boyette, M. D., Wang, D., & Kumar, A. (2016). Characterization of biochar from rice hulls and wood chips produced in a top-lit updraft biomass gasifier. *Transactions of the ASABE*, 59(3), 749–756.
- [3] McLaughlin, H., Anderson, P. S., Shields, F. E., Reed, T. B. (2009). All biogas are not created equal, and how to tell them apart. In proceedings of the North American Biochar Conference, Boulder, Colorado.
- [4] Goldberg, S., & Suarez, D. L. (2012). Role of organic matter on boron adsorption-desorption hysteresis of soils. *Soil Science*, 177(7), 417–423.
- [5] Ahmad, W., H., M., S., S., Niaz, A., & Saifullah. (2012). Boron Deficiency in Soils and Crops: A Review. *Crop Plant*.
- [6] Reid, R., & Fitzpatrick, K. (2009). Influence of leaf tolerance mechanisms and rain on boron toxicity in barley and wheat. *Plant Physiology*, 151(1), 413–420.
- [7] Princi, M. P., Lupini, A., Araniti, F., Longo, C., Mauceri, A., Sunseri, F., & Abenavoli, M. R. (2015). Boron Toxicity and Tolerance in Plants: Recent Advances and Future Perspectives. In *Plant Metal Interaction: Emerging Remediation Techniques*
- [8] Jakko.A. Puhakka., & Kimmo Jarvinen (1992). Aerobic fluidized-bed treatment of polychlorinated phenolic wood preservative constituents. *Institute of water and environmental Engineering, Tampere university of Technology* (Vol. 26, pp. 765–770).
- [9] Lai, S. (2017). Sorptive separation of phenolic compounds from wastewater. *Ph.D. Undergraduate Thesis. Waterloo University.*

- [10] da Silva, C. M. S., Carneiro, A. de C. O., Vital, B. R., Figueiró, C. G., Fialho, L. de F., de Magalhães, M. A., Carvalho, A. G., & Cândido, W. L. (2018). Biomass torrefaction for energy purposes – Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. *In Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 82, pp. 2426–2432).
- [11] Singh Bhatia, J., & Kumar, A. (2013). Performance Analysis of Circulating Fluidized Bed Biomass Gasifier: Aspen Simultaion. *Department of Chemical Engineering National Institute of Technology Rourkela-769008, India*
- [12] Saxena, R. C., Adhikari, D. K., & Goyal, H. B. (2009). Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. *In Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 13, Issue 1, pp. 167–178).
- [13] Nunes, L. J. R., Causer, T. P., & Ciolkosz, D. (2020). Biomass for energy: A review on supply chain management models. *In Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 120).
- [14] Jeong, Y. S., Choi, Y. K., Kang, B. S., Ryu, J. H., Kim, H. S., Kang, M. S., Ryu, L. H., & Kim, J. S. (2020). Lab-scale and pilot-scale two-stage gasification of biomass using active carbon for production of hydrogen-rich and low-tar producer gas. *Fuel Processing Technology*, 198
- [15] Demirbas, A. (2008). Importance of biomass energy sources for Turkey. *Energy Policy*, 36(2), pp. 834–842.
- [16] H.J. Veringa. (2011). Chemistry and reaction kinetics of biowaste torrefaction.
- [17] Isikgor, F. H., & Becer, C. R. (2015). Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*, 6(25), pp. 4497–4559.
- [18] Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *In Energy and Fuels* (Vol. 20, Issue 3, pp. 848–889).

- [19] Sun, X., Atiyeh, H. K., Li, M., & Chen, Y. (2020). Biochar facilitated bioprocessing and biorefinery for productions of biofuel and chemicals: A review. In *Bioresource Technology* (Vol. 295).
- [20] Osman, A. (2013). Derleme / Review Biyoetanolün Genel Özellikleri ve Üretimi İçin Gerekli Hammadde Kaynakları. *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi BEU Journal of Science* (Vol. 2, Issue 2).
- [21] Pérez, J., Muñoz-Dorado, J., de La Rubia, T., & Martínez, J. (2002). Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: An overview. *International Microbiology* (Vol. 5, Issue 2, pp. 53–63). *Sociedad Espanola de Microbiologia*.
- [22] Shankar, J., Shahab, T., Christopher, S., Wright, T., Boardman, R. D., & Hess, J. R. (2011). Review on Biomass Torrefaction Process and Product Properties and Design of Moving Bed Torrefaction System Model Development 2011 ASABE Annual International Meeting
- [23] Demirbas, A. (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 167, Issues 1–3, pp. 1–9).
- [24] Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. In *Energy and Fuels* (Vol. 20, Issue 3, pp. 848–889).
- [25] Biyokütle Kullanımının Enerji, Çevre, Sağlık ve Ekonomi Açısından Değerlendirilmesi. (2017). *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 19(1), 148–160.
- [26] Şenol, H., Aşkın ELİBOL, E., Açikel, Ü., Şenol, M., Üniversitesi, G., ve Biyomühendislik Bölümü, G., Mühendisliği Bölümü, M., Üniversitesi, C., Mühendisliği Bölümü, K., Anadolu Lisesi, B., & öğretmenliği Bölümü, İ. (2017). Derleme Makalesi / Review Article Türkiye’de Biyogaz Üretimi İçin Başlıca Biyokütle Kaynakları. In *BEU Journal of Science* (Vol. 6, Issue 2).
- [27] [https://talassan.com/?\\_ga=2.238892424.905335099.1630837022](https://talassan.com/?_ga=2.238892424.905335099.1630837022)  
(ErişimTarihi: 05.09.2021)

[28] [https://cografyahocasi.com/istatistikler/turkiyede-en-cok-bulunan-agac\\_turleri.html](https://cografyahocasi.com/istatistikler/turkiyede-en-cok-bulunan-agac_turleri.html)  
(ErişimTarihi: 05.09.2021)

[29] <http://www.orkoop.org.tr/link/agac.pdf> (ErişimTarihi: 05.09.2021)

[30] Düriye Elif S. (2016). Kayın Ağacı Talaşının Hızlı Pirolizinden Elde Edilen Sıvı Ürünün Metal Yüklü Modifiye Zeolitlerle İyileştirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.*

[31] Y., Yılmaz, S. & Cořkan, A. (2018). Posasından, E., Edilen, E., Fide, B., Kullanımı, *Yüksek Lisans Tezi Toprak Bilimi Ve Bitki Besleme Anabilim Dalı Isparta-2018*

[32] Wang, J., & Wang, S. (2019). Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *In Journal of Cleaner Production*(Vol.227,pp.1002–1022).

[33] Bridgwater, A. v. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94.

[34] Akgül, G. (2017). Biyokömür üretimi ve kullanım alanları. *Selçuk Üniversitesi Journal of Engineering ,Science and Technology*, 5(4), 485–499.

[35] Gunarathne, V., Ashiq, A., Ginige, M. P., Premarathna, S. D., de Alwis, A., Athapattu, B., Rajapaksha, A. U., & Vithanage, M. (2018). *Municipal Waste Biochar for Energy and Pollution Remediation* (pp. 227–252).

[36] Giulia Cimò, T. di, & Alonzo Coordinatore Del Dottorato Sebastiano Calvo, G. (2013). Characterization of Chemical And Physical Properties of Biochar For Energy Purposes And Environmental Restoration.

[37] Okolie, J. A., Nanda, S., Dalai, A. K., Berruti, F., & Kozinski, J. A. (2020). A review on subcritical and supercritical water gasification of biogenic, polymeric and petroleum wastes to hydrogen-rich synthesis gas. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 119).

[38] Chen, D., Gao, A., Cen, K., Zhang, J., Cao, X., & Ma, Z. (2018). Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. *Energy Conversion and Management*, 169, 228–237.

- [39] Khan, T. A., Saud, A. S., Jamari, S. S., Rahim, M. H. A., Park, J. W., & Kim, H. J. (2019). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: *A review. Biomass and Bioenergy* (Vol. 130).
- [40] Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., Titirici, M. M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J., & Emmerich, K. H. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: *A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. Biofuels*, 2(1), 71–106.
- [41] Igalavithana, A. D., Choi, S. W., Dissanayake, P. D., Shang, J., Wang, C. H., Yang, X., Kim, S., Tsang, D. C. W., Lee, K. B., & Ok, Y. S. (2020). Gasification biochar from biowaste (food waste and wood waste) for effective CO<sub>2</sub> adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, (Vol. 391).
- [42] Dong Li, B., Turn, S., & Stephen Masutani Andrew Hashimoto, C. (2015). Impact Of Torrefaction On Grindability, Hydrophobicity And Fuel Characteristics Of Biomass Relevant To Hawai'i.
- [43] Saleh, S. B. (2013). Torrefaction of biomass for power production. *Technical University of Denmark, Department of Chemical and Biochemical Engineering*.
- [44] Boersma, A., & Kiel, J. H. A. (2005). Torrefaction for Biomass Co-Firing in Existing Coal-Fired Power Stations SECTOR-Production of Solid Sustainable Energy Carriers from Biomass by Means of Torrefaction View project.
- [45] Prabir Basu.(2013) Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction Practical Design and Theory Second Edition Dalhousie University and Greenfield Research Incorporated
- [46] Ribeiro, J. M. C., Godina, R., Matias, J. C. de O., & Nunes, L. J. R. (2018). Future perspectives of biomass torrefaction: *Review of the current state-of-the-art and research development. Sustainability* (Switzerland) (Vol. 10, Issue 7).
- [47] Stelte, W. (2012). Energy & Climate Centre for Renewable Energy and Transport Section for Biomass Guideline: Densification of torrefied biomass Resultat Kontrakt (RK) Report.

- [48] Medic, D. (n.d.). Investigation of torrefaction process parameters and characterization of torrefied biomass.
- [49] Van der Stelt, M. J. C., Gerhauser, H., Kiel, J. H. A., & Ptasiński, K. J. (2011). Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: *A review. Biomass and Bioenergy* (Vol. 35, Issue 9, pp. 3748–3762).
- [50] Zanzi Vigouroux, R. A. (2002). Torrefied Biomass a Substitute for Wood and Charcoal Simulation and Optimization of Hybrid Power Systems based on Renewable Energies View project Estudio de la biomasa forestal de la Provincia de Pinar del Río con fines energéticos y para la obtención de carbones activados con fines medioambientales View project.
- [51] Ribeiro, J. M. C., Godina, R., Matias, J. C. de O., & Nunes, L. J. R. (2018). Future perspectives of biomass torrefaction: *Review of the current state-of-the-art and research development. Sustainability (Switzerland)* (Vol. 10, Issue 7). MDPI AG.
- [52] Cao, X., & Harris, W. (2010). Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource Technology*, 101(14), 5222–5228.
- [53] McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): *Overview of biomass. Bioresource Technology*, 83(1), 37–46.
- [54] [www.intechopen.com](http://www.intechopen.com) (ErişimTarihi: 05.10.2021)
- [55] Cha, J. S., Park, S. H., Jung, S. C., Ryu, C., Jeon, J. K., Shin, M. C., & Park, Y. K. (2016). Production and utilization of biochar: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (Vol. 40, pp. 1–15). *Korean Society of Industrial Engineering Chemistry*.
- [56] Daful, A. G., & R Chandraratne, M. (2020). Biochar Production From Biomass Waste-Derived Material. *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials* (pp. 370–378).
- [57] Brownsort, P. A. (2009). Biomass Pyrolysis Processes: Performance Parameters And Their Influence On Biochar System Benefits.
- [58] Tong, Z., Cheng, N., & Pullammanappallil, P. (2015). Pretreatment of Ligno-cellulosic Biomass for Biofuels and Bioproducts

[59] <https://www.forestresearch.gov.uk/> (ErişimTarihi: 05.10.2021)

[60] Kwiatkowski, M., & Broniek, E. (2017). An analysis of the porous structure of activated carbons obtained from hazelnut shells by various physical and chemical methods of activation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 529, 443–453.

[61] Menéndez-Díaz, J. A., & Martín-Gullón, I. (2016). Published in Activated carbon surfaces in environmental remediation (Interface science and technology series, 7) T. Badosz Ed. ELSEVIER 2006 (ISBN: 0-12-370536-3) 1-48 Types of carbon adsorbents and their production.

[62] Melih, Çeliktaş, S. (2019). Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi Kullanılarak Model Biyokütlenin Yüksek İletkenlik Özelliğine Sahip Karbon Bazlı Malzemeye Dönüştürülmesi, *Yüksek Lisans, Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi*

[63] Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., & Ngah, C. W. Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 46, pp. 218–235).

[64] Reza, M. S., Yun, C. S., Afroze, S., Radenahmad, N., Bakar, M. S. A., Saidur, R., Taweekun, J., & Azad, A. K. (2020). Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences* (Vol. 27, Issue 1, pp. 208–238).

[65] Tan, X. fei, Liu, S. bo, Liu, Y. guo, Gu, Y. ling, Zeng, G. ming, Hu, X. jiang, Wang, X., Liu, S. heng, & Jiang, L. hua. (2017). Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage. *Bioresource Technology* (Vol. 227, pp. 359–372).

[66] Cao, X., & Harris, W. (2010). Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource Technology*, 101(14), 5222–5228.

[67] Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., & Escaleira, L. A. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* (Vol. 76, Issue 5, pp. 965–977).

- [68] Czitrom, V. (1999). One-factor-at-a-time versus designed experiments. *American Statistician*, 53(2), 126–131.
- [69] Ghani, Z. A., Khamil, I. N. M., Isa, M. R. M., Jamaluddin, M. A. Bin, Ishak, M. A. M., & Ismail, K. (2011). Pyrolysis of *Jatropha Curcas* L. Husk: Optimization solid, liquid and gas yield by using response surface methodology (RSM). 3rd ISESEE 2011 - *International Symposium and Exhibition in Sustainable Energy and Enviroment*, pp. 78-83.
- [70] Sağol, E. (2015). Application of Statistical Design of Experiments to Flotation of Cayirhan Region Lignites.
- [71] Rushing, Heath., Karl, Andrew., Wisnowski, James.( 2013) Design and Analysis of Experiments by Douglas Montgomery: *A Supplement for Using JMP*
- [72] Duduhan Taylan (2009). Taguchi Deney Tasarımı Uygulaması. *Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- [73] Rakić, T., Kasagić-Vujanović, I., Jovanović, M., Jančić-Stojanović, B., & Ivanović, D. (2014). Comparison of Full Factorial Design, Central Composite Design, and Box-Behnken Design in Chromatographic Method Development for the Determination of Fluconazole and Its Impurities. *Analytical Letters*, 47(8), 1334–1347.
- [74] <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/search.htm> (Erişim Tarihi: 05.09.2021)
- [75] Gupta, V. K., & Parsad, R. Fundamentals of Design of Experiments.
- [76] Leyla Demir. (2004). İstatistiksel Deney Tasarımı Yöntemi ve Bir Tekstil İşletmesinde Uygulanması. *Yüksek Lisans Tezi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*
- [77] Montgomery, D. C. A. S. U. (2017). Design and Analysis of Experiments Ninth Edition.
- [78] Metin Savaşkan. (2003). Deney Tasarımı Yöntemlerinin Karşılaştırmalı Kullanımı İle İnce Sert Seramik Kaplı Matkap Uçlarının Performans Değerlendirmesi ve Optimizasyonu, *Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- [79] [https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri33.htm#Response%20Surface\(method\)](https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri33.htm#Response%20Surface(method)) (Erişim Tarihi: 05.09.2021)

[80] [https://www.en.wikipedia.org/wiki/Taguchi\\_method](https://www.en.wikipedia.org/wiki/Taguchi_method) (ErişimTarihi: 05.09.2021)

[81] Deniz Yazıcı. (2010). Halı Üretiminde Elyaf Boyama Prosesinin Deneysel Tasarım Metoduyla İyileştirilmesi *Yüksek Lisans Tezi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*

[82] Khuri, A. I., & Mukhopadhyay, S. (2010). Response surface methodology. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics (Vol. 2, Issue 2, pp. 128–149).

[83] Sema Yıldız. (2019). Hidrotermal Yöntem Kullanılarak Sentezlenen Nanoparçacıklar İle Sulardan Ağır Metal Gideriminin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi-Cerrahpařa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*

[84] Yavari, S., Malakahmad, A., Sapari, N. B., & Yavari, S. (2017). Sorption properties optimization of agricultural wastes-derived biochars using response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 509–519.

[85] Dhanavath, K. N., Bankupalli, S., Sugali, C. S., Perupogu, V., V Nandury, S., Bhargava, S., & Parthasarathy, R. (2019). Optimization of process parameters for slow pyrolysis of neem press seed cake for liquid and char production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102905.

[86] Muthamilselvi, P., Karthikeyan, R., Kapoor, A., & Prabhakar, S. (2018). Continuous fixed-bed studies for adsorptive remediation of phenol by garlic peel powder. *International Journal of Industrial Chemistry*, 9(4), 379–390.

[87] Muftah H. , E.-N., Manal A., A., & Sulaiman , A.-Z. (2017). Evaluation of an activated carbon packed bed for the adsorption of phenols from petroleum refinery wastewater. 7511-7520.

[88] Chauhan, Y. P., Talib, M. I., & Parate, V. R. (2018). Packed Bed Adsorption study on phenol removal and its modelling, Synthesis and characterization of Modified Coal Fly Ash (MCFA) and its use as an adsorbent for removal of phenol from waste water. Project Plastic Waste Management, project Packed Bed Adsorption study on phenol removal and its modelling.

[89] Wang, Q., & Sarkar, J. (2018). Pyrolysis behaviors of waste coconut shell and husk biomasses. *International Journal of Energy Production and Management*, 3(1), 34–43.

- [90] Bridgwater, A. V., Meier, D., & Radlein, D. (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, 30(12), 1479–1493.
- [91] Yurdakul, S. (2006). Investigation of Emissions and Combustion Kinetics of Waste Wood Samples With Thermal and Spectral Methods Thesis Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University.
- [92] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12–13), 1781–1788.
- [93] Nefize Şenacay.(2019) Piroliz Sıvı Ürününden Biyo-Zift Eldesi Ve Karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*
- [94] Dhanavath, K. N., Shah, K., Bankupalli, S., Bhargava, S. K., & Parthasarathy, R. (2017). Derivation of optimum operating conditions for the slow pyrolysis of Mahua press seed cake in a fixed bed batch reactor for bio-oil production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), 4051–4063.
- [95] Dateraksa, K., & Sinchai, S. (2019). Phase formation of boron carbide powder synthesized from glutinous rice flour. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 29(3), 48–53.
- [96] Waqas, M., Aburiazaiza, A. S., Miandad, R., Rehan, M., Barakat, M. A., & Nizami, A. S. (2018). Development of biochar as fuel and catalyst in energy recovery technologies. *Journal of Cleaner Production*, 188(October), 477–488.
- [97] Lehmann, J., Rillig, M. C., Thies, J., Masiello, C. A., Hockaday, W. C., & Crowley, D. (2011). Biochar effects on soil biota - A review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(9), 1812–1836.
- [98] Inyang, M., Gao, B., Pullammanappallil, P., Ding, W., & Zimmerman, A. R. (2010). Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 101(22), 8868–8872.

- [99] Jimenez-Cordero, D., Heras, F., Alonso-Morales, N., Gilarranz, M. A., & Rodriguez, J. J. (2013). Porous structure and morphology of granular chars from flash and conventional pyrolysis of grape seeds. *Biomass and Bioenergy*, 54, 123–132.
- [100] Fatiha, B., Safia, S., Djemal, H., Philippe, M., Mounira, K., & Mohammed, B. (2018). Breakthrough Curves Analysis and Statistical Design of Phenol Adsorption on Activated Carbon. 355-369.
- [101] Umembamalu, C. J., Adaobi Igwegbe, C., Osuagwu, E. U., & Nwabanne, J. T. (n.d.). Packed bed column adsorption of oil and grease from refinery desalter effluent, using rice husks derived carbon as the adsorbent: Influence of process parameters and Bohart-Adams kinetics study.
- [102] Ozdemir, C., & Onay, M. (2018). Determination of Parameters in Fixed Bed with Industrial Waste Used as Adsorbent. 25-33.
- [103] Nouri, H. (2013). Modeling of the Dynamics Adsorption of Phenol from an Aqueous Solution on Activated Carbon Produced from Olive Stones. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 04(03).

## ÖZGEÇMİŞ

Adı – Soyadı : Murat TAŞKIN

Yabancı Dil : İngilizce

### Eğitim ve Mesleki Geçmişi

2022, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı

2019, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

2018, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü