

GAZİ

JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCES

Removal of Astrazon Blue in The Electro-Fenton System with Thermally Modified Biochar Electrodes Prepared from Pyrolysis of Waste Biomass

Başak Temur Ergan^{a*}, Ebubekir Sıddık Aydın^b, Erhan Gengec^c

Submitted: 26.07.2022 Revised: 13.10.2022 Accepted: 27.10.2022 doi:10.30855/gmbd.0705038

ABSTRACT

In this study, Firstly, an Electro-Fenton (EF) system was established by converting the biochar products obtained by pyrolysis from the mixed furniture waste biomass to electrodes of without modification (raw) and after thermal modification. The modification variables of biochars were determined as: gas type (N₂,CO₂), temperature (500-900°C) and time (1-4 h). In the EF system, the effects of modified biochar electrodes used as cathodes on peroxide production-current efficiency (CE) and dye removal efficiency were examined and the most effective biochar electrode and modification conditions were determined. In the study, pH:3, EF time: 0.5 hours, cathodic potential:2 V, catalyst (FeSO₄) concentration:0.2 mM, electrolyte (Na₂SO₄) concentration: 50 mM as EF conditions and Astrazon blue aqueous solution (50 mg/L) were chosen as a model contaminant. Among the electrodes, the most effective electrode was determined as the electrode (CO₂-700-1), which was thermally modified in CO₂ gas at 700°C for 1 hour. In addition, the energy efficiency and economic results of the study were analyzed. When the electrodes are evaluated in terms of treatment cost for 100% dye removal in the EF system, it is found that the treatment cost obtained with the electrode (CO₂-700-1) is 68.2% lower than the raw electrode (N₂-350-4). It was observed that the dye removal efficiency of the regenerated electrode did not change after 10 cycles.

Keywords: Waste biomass, Pyrolysis, Thermal modification, Electro-Fenton, Astrazon Blue

^{a*} Gebze Technical University,
Dept. of Chemical Engineering,
Kocaeli, Türkiye
Orcid: 0000-0002-0708-5102
e mail: btemur@gtu.edu.tr

^b Sivas University of
Science and Technology,
Dept. of Chemical Engineering,
Sivas, Türkiye
Orcid: 0000-0002-8704-4502

^c Kocaeli University,
Dept. of Environmental
Protection and Control,
Kocaeli, Türkiye
Orcid: 0000-0003-3666-0791

*Corresponding author:
btemur@gtu.edu.tr

Atık Biyokütlenin Pirolizinden Hazırlanan Termal Modifiye Biyoçar Elektrotlar ile Elektro-Fenton Sisteminde Astrazon Blue Giderimi

ÖZ

Bu çalışmada öncelikle karışık mobilya atığı olan biyokütleden piroliz ile elde edilen biyoçar ürünlerin modifikasyonsuz (ham) ve termal modifikasyondan sonra elektrotlara dönüştürülmesiyle bir Elektro-Fenton (EF) sistemi kuruldu. Biyoçar ürünlerin modifikasyon değişkenleri, gaz türü (N₂, CO₂), sıcaklık (500-900°C) ve süre (1-4 sa) olarak belirlendi. Kurulan EF sisteminde katot olarak kullanılan modifiye biyoçar elektrotların, peroksit üretimi-akım verimliliği (CE) ve boya giderim verimi üzerine etkileri incelenerek en etkin biyoçar elektrot ve modifikasyon şartları belirlendi. Çalışmada, pH:3, EF süresi: 0,5 saat, katodik potansiyel:2 V, katalizör (FeSO₄) konsantrasyonu: 0,2 mM ve elektrolit (Na₂SO₄) konsantrasyonu: 50 mM deneysel EF şartları olarak, 50 mg/L konsantrasyonundaki Astrazon blue sulu çözeltisi ise model kirletici olarak seçildi. Bu deneysel şartlar altında incelenen biyoçar elektrotlar arasından boya giderimi, peroksit üretimi ve akım verimliliği (CE) açısından en etkin elektrot, CO₂ gazında 700°C'de 1saat süreyle termal modifikasyonu yapılan elektrot (CO₂-700-1) olduğu belirlendi. Ayrıca, çalışmanın enerji verimliliği ve ekonomik sonuçları da analiz edildi. Elektrotlar, EF sisteminde, %100 boya giderimi için arıtma maliyeti açısından değerlendirildiğinde seçilen elektrot (CO₂-700-1) ile elde edilen arıtım maliyetinin, ham (N₂-350-4) elektrota göre %68,2 daha düşük olarak bulundu. Buna ek olarak, 10 çevrim sonunda rejenere elektrotta boya giderme veriminin değişmediği görüldü.

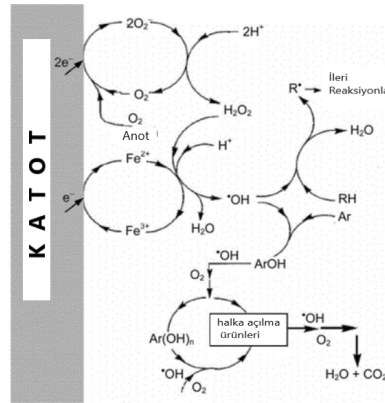
Anahtar Kelimeler: Atık biyokütle, piroliz, Termal modifikasyon, Elektro-Fenton, Astrazon Blue

1. Giriş (Introduction)

Günümüzde yaşamsal kaynakların hızlı bir şekilde tükenmesi ve kirlenmesinden dolayı kaynaklarımız gelecekte yok olma tehlikesi ile karşı karşıyadır. Bu önemli kaynaklardan biri de sudur. Kullanılan su, atık su olarak karşımıza çıkmakta ve bunun arıtılıp geri kazanılması yüksek önem arz etmektedir. Ayrıca arıtım yaparken kullanılan kimyasallar ve harcadığımız enerji de maliyet ve kullanım açısından önemlidir.

Özellikle 20. yüzyılın son yarısından itibaren başlayan çevre duyarlılıkları, bilim insanlarını daha etkili ve avantajlı atık su arıtma metotlarının geliştirilmesi konusunda çalışmalar yapmaya yönlendirmiştir. Söz konusu bu çalışmaların temel hedefi düşük enerji ve maliyet gereksinimi olan sürdürülebilir metotların ve araçların geliştirilmesidir. Bu noktada, İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP), üzerine en yoğun çalışılan arıtma prosesleridir. İOP'lerden biri olan Elektro-oksidadasyon (EO) prosesi en fazla çalışılan alanlardan biridir. EO prosesini giderim mekanizması bakımından direkt ve indirekt oksidasyon olarak sınıflandırmak mümkündür. Direkt oksidasyonda kirletici, direkt elektrot yüzeyinde elektron transferine maruz kalır veya elektrot yüzeyinde oluşan radikallerce (genellikle hidroksil radikali, $\bullet\text{OH}$) okside edilir. Diğer taraftan indirekt oksidasyonda; su fazında bir oksitleyici tür (Cl_2 , HOCl , OCl , ClO_2 , O_3 , H_2O_2 , gibi) oluşur ve kirletici; oluşan bu oksidan tarafından okside edilir. Söz konusu her iki oksidasyon çeşidi de proseste anot elektrot vasıtasıyla gerçekleşebilir. Ancak katot vasıtasıyla sadece indirekt oksidasyon gerçekleşmektedir. Üstelik katodik oksidasyon genellikle düşük voltajlarda daha yüksek arıtım verimleri sağlamaktadır. Katotta oksijen molekülünün indirgenmesi sonucu hidrojen peroksit (H_2O_2) üretilir. Üretilen hidrojen peroksit ve ortama katalizör olarak verilen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ iyonları sayesinde hidroksil radikalleri oluşur. Bu proses hidrojen peroksitin katotta üretilmesi dışında klasik Fenton prosesi ile aynı olduğu için Elektro-Fenton (EF) ismini almaktadır [1].

EF prosesinde $\bullet\text{OH}$ radikallerinin üretimi ve gerçekleşen önemli reaksiyonlar şematik olarak Şekil 1'de gösterilmiştir. Özetle EF prosesinin en büyük avantajı H_2O_2 'in sistem içinde üretilmesi ve katalizörün rejenerasyonudur [1].



Şekil 1. EF Prosesinde $\bullet\text{OH}$ radikallerinin üretimi ve gerçekleşen önemli reaksiyonlar
(Production of $\bullet\text{OH}$ radicals and important reactions in the EF Process)

EF prosesinde, sistemde kullanılacak olan elektrotun seçiminde yüksek arıtma verimleri sağlayan karbon bazlı elektrotlar, kimyasal dayanıklılık, kolay ulaşılabilirlik ve düşük maliyetleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Ayrıca, düşük potansiyel değerlerinde yüksek H_2O_2 oluşumuna imkân veren yapısı, karbon bazlı elektrotları ön plana çıkarmıştır. Grafit, karbon keçe, karbon fiber, grafen, karbon siyahı, biyoçar bu amaçla en çok kullanılan karbon temelli malzemelerdir [2–8]. Buna paralel olarak; karbon bazlı materyallerin yüzey alanı, elektriksel iletkenlik ve katalitik özelliklerinin fiziksel ve kimyasal modifikasyon süreçleri sonunda geliştirilmesine yönelik çalışmalar devam etmektedir [6], [9–12]. Ancak bu süreçlerden, fiziksel (termal) modifikasyonun proses şartlarının (inert gaz cinsi, modifikasyon sıcaklığı ve modifikasyon süresi gibi) EF prosesinde kullanılan karbon elektrotların verimliliği üzerine sistematik çalışmalar mevcut değildir.

Diğer taraftan, halihazırda ticari ürünler yerine biyoçar gibi üretilen bir karbon malzemenin modifiye edilerek veya edilmeden elektrot olarak kullanımına dayalı çalışmalar çok azdır. Katı atıkların değerlendirilmesine de olanak sağladığı için biyokütleden elde edilen biyoçar bu anlamda önemli bir potansiyele sahiptir.

Bilindiği gibi tarımsal atıklar dünyada oldukça büyük miktarda üretilmektedir. Bu atıklarla nasıl başa çıkılacağı doğrudan çevre ile bağlantılıdır. Atıkların biyoçara dönüşümü, çevresel sürdürülebilirlik için bir seçenektir. Genel olarak, tarımsal artıklar, yaygın bitki atıkları, gübre ve çamur atıkları biyoçar üretiminde hammadde olarak kullanılabilir. Farklı hammadde, farklı oranlarda elementlere sahiptir dolayısıyla farklı özellikler gösterir, bu yüzden farklı hammaddelerden üretilen biyoçar farklı performanslara sahip olacaktır. Biyoçar içindeki karbon içeriği ise elektrot üretimi bakımından önemli bir parametre olup yine hammaddeye göre farklılık gösterir.

Biyoçarlar, biyokütlenin oksijensiz ortamda pirolizi ile karbonca zengin ve gözenekli bir malzeme olarak üretilirler [13]. Piroliz dışında daha yüksek sıcaklıklarda oksijen/hava ortamında gazlaştırma ve su varlığında hidrotermal karbonizasyon işlemleri de diğer biyoçar üretim prosesleridir. Bazı çalışmalarda, biyoçarın yukarıda belirtilen üretim yöntemlerinin yanı sıra, flaş karbonizasyon ve kavurma (Torrefaksiyon) işlemlerinin de biyoçar üretiminde kullanıldığı rapor edilmiştir [14–17]. Ancak, biyoçar üretiminde en uygun yöntem piroliz yöntemidir [18]. Çünkü bu yöntemde ana ürün biyoçardır. Piroliz, karbon bazlı malzemelerin ısı uygulaması yoluyla kimyasal ayrışmasıdır. Gazlaştırma ve yanmanın da ilk adımı olan piroliz, oksijenin yokluğunda veya neredeyse yokluğunda meydana gelir. Bu nedenle, yalnızca yeterli oksijen mevcut olduğunda gerçekleşebilen yanma prosesinden farklıdır. Piroliz hızı sıcaklıkla artar. Endüstriyel uygulamalarda kullanılan sıcaklıklar genellikle 430°C veya daha yüksektir, oysa daha küçük ölçekli işlemlerde sıcaklık çok daha düşük olabilir (350°C) [19]. Sıcaklık, ısıtma hızı, süre ve ortam koşulları dahil olmak üzere piroliz koşulları, biyoçarın fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Tablo 1’de, daha önceki çalışmalardan alınan biyokütlerin bazı piroliz şartları ve elde edilen biyoçarın karbon içerikleri gösterilmiştir [20].

Tablo 1. Biyokütlenin piroliz şartları ve üretilen biyoçarın karbon içerikleri
(Pyrolysis conditions of biomass and carbon contents of produced biochar)

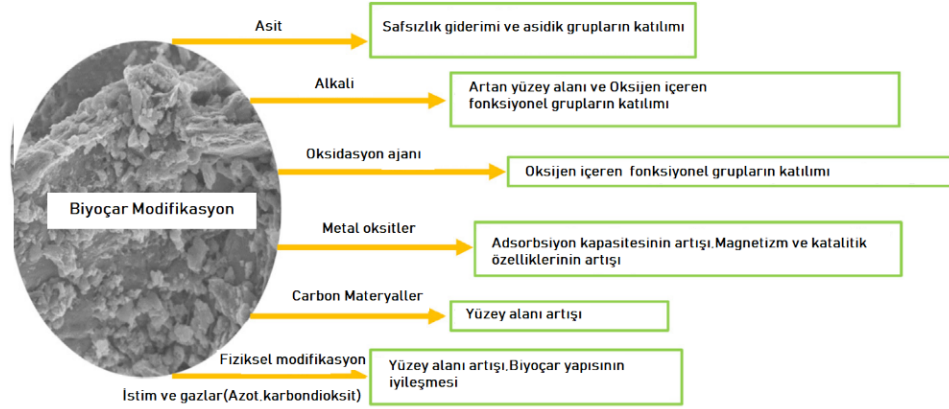
Biyokütle	Piroliz şartları	Karbon içeriği (%)
Bambu	500°C	83,6
Çam kozalağı	500°C; 2,5 sa	54,0
Çim	425°C; 1 dk.	67,8
Buğday kabuğu	500°C; 20 dk	50,5
Mısır	1200°C; 40 dk.	56,1
Çam talaşı	650°C	86,8
Şeker kamışı	350,450 ve 550°C	45,3-63,3
Pirinç samanı	250-450°C; 2, 4, 8sa	57,2-72,0
Kökner ağacı	623-823 °C; 0,5 sa	49,6-83,2
Pirinç samanı	100-700°C	23,5-50,8
Susam samanı	700°C; 4sa	72,6
Laminaria Japonica	700°C; 1 sa	26,7
Aspir tohumu	400-600°C;0,5 sa	68,2-73,8
İnek gübresi	400°C;1sa	60,2
Atık su çamuru	300-700°C	20,2-25,6
Çam ağacı	300-500°C; 2sa	63,9-90,5

Tablo1’de görüldüğü gibi, bu prosesler içinde, piroliz çevresel sürdürülebilirliğe katkıda bulunan kolay kontrol edilebilir ve düşük maliyetli bir proses olması yanında yüksek karbon içeriğine sahip biyoçar ürünler vermesi sebebiyle en çok kullanılan biyoçar üretim yöntemidir.

Üretilen biyoçar ürünlerin çevresel amaç için modifiye edilmesinde genellikle kimyasal ve fiziksel modifikasyon prosesleri kullanılmaktadır. Bu modifikasyonlar ve modifikasyonların biyoçara yaptığı katkılar Şekil 2’de özetlenmiştir. Buna göre, kimyasal modifikasyonlar esas olarak asit modifikasyonu, alkali modifikasyonu, oksitleyici ajan modifikasyonu, metal tuzları -metal oksit modifikasyonu ve karbonlu materyal modifikasyonunu içerir. Fiziksel modifikasyon ise yüksek sıcaklıkta esas olarak, buhar ve gaz tahliyesini içermektedir. Fiziksel modifikasyonların proses maliyeti düşük ve uygulanması kimyasal modifikasyonlardan daha kolaydır.

Bu nedenle, çalışmada, EF prosesinde elektrot (katot) olarak kullanılması için, günümüzde önemli bir araştırma konusu olan, maliyeti ve üretimi kolay atık biyokütleden biyoçarın piroliz metodu ile üretilmesi ve fiziksel modifikasyon metodu ile yapısal özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, karışık mobilya atığı odun peletinden 350°C sıcaklıkta, inert ortamda (N₂ atmosferinde) biyoçar ürünler elde edilerek, bu ürünler, farklı gazlar altında (CO₂, N₂), yüksek sıcaklıklarda, farklı sürelerde termal olarak modifiye edilmişlerdir. Daha sonra biyoçar elektrotlar katot olarak kullanılırken, platin (Pt) tel anot olarak kullanılmış ve üretilen biyoçar elektrotların, Astrazon blue

boyasının çıkarımı (boya giderimi) ve hidrojen peroksit üretimi-akım verimliliğine etkisi incelenmiştir. Bu noktada kullanılan modifiye gazın cinsi, temas süresi ve modifikasyon sıcaklığının etki düzeyi gibi termal modifikasyonu etkileyen parametrelerin etkisi değerlendirilmiştir.



Şekil 2. Biyoçarın çevresel amaçlı modifikasyon metotları ve biyoçara yaptığı katkılar (Environmental modification methods of biochar and its contributions to biochar)

2. Materyal ve Metot (Material and Method)

2.1. Materyal ve kimyasal maddeler (Materials and chemicals)

Biyoçar hammaddesi olarak mobilya atığından alınan biyokütle pelletleri toz haline getirilerek kullanılmıştır. Çalışmada Teflon çözeltisi (Sigma-Aldrich, ağırlıkça % 60 suda disperse özellikte) ve grafit (Merck, ekstra saf) katot katkı maddesi olarak, krom-nikel örgü tel (1cm²'deki delik sayısı: 120 ve 0,30 mesh) ise katot destek maddesi olarak kullanılmıştır. Yerel bir firmadan alınan platin (Pt) tel, EF sisteminde anot (counter elektrot), doymuş kalomel (SCE) elektrot (Gamry) ise referans elektrot olarak kullanılmıştır.

Model kirletici olarak seçilen Astrazon Blue (5GL, AB5, C₂₃H₂₄Cl₂N₂) boyası Merck firmasından alınarak, 50 mg/L konsantrasyonda sentetik atık su çözeltisi hazırlanmıştır. N₂, CO₂ biyoçar üretimi ve termal modifikasyonda kullanılırken O₂ gazı ise EF sisteminde oksijen kaynağı olarak kullanılmıştır. Kullanılan tüm gazlar yerel firmalardan % 99,9 saflıkta alınmıştır.

Buna ek olarak, sodyum sülfat (Na₂SO₄, Merck, susuz ≥ % 99,0-100,5) elektrolit olarak, demir sülfat (FeSO₄.7H₂O, Sigma-Aldrich, % 99,0) katalizör olarak, sodyum hidroksit (NaOH, Merck % 99,0), Potasyum iyodür (KI, Merck ≥ % 99,5) Amonyum molibdat tetrahidrat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O, Merck ≥ % 99,0) ve Potasyum hidrojen ftalat (KHP, Merck ≥ % 99,5 %) H₂O₂ analizinde kullanılan kimyasallardır.

2.2. Biyoçar üretimi ve termal modifikasyonu (Biochar production and thermal modification)

Pelet halindeki biyokütle mekanik bir öğütücü ile toz haline getirilerek 36 g biyokütle kuvars tüp (38 mm x 800 mm) içerisine yerleştirilmiş ve sabit yataklı tüp fırında (Protherm PTF 12/40/250) piroliz edilmiştir. Ham biyoçar üretimi için, sabit yataklı fırında sıcaklık 12°C/dk hızla artırılarak 350°C'ye getirilmiştir ve bu sıcaklıkta biyokütle 4 saat piroliz edilmiştir. Kuvars tüp girişine bağlantısı yapılan debimetre ile sisteme verilen N₂ gazının debisi 150 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Piroliz işlemi sonunda, kuvars tüpten ürünün alınması için sistemden N₂ gazı geçirilmeye devam edilmiş ve fırının oda sıcaklığına gelmesi beklenmiştir. Bu şartlarda üretilen biyoçar ürün çalışmada, N₂-350-4 (ham) biyoçar olarak adlandırılmıştır. Daha sonra, yapısal özelliklerinin iyileştirilmesi için, piroliz ortamı, uygulama sıcaklığı ve süresi, biyoçar modifikasyon parametreleri olarak seçilerek biyoçarın fiziksel (termal) modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, üretilen ham biyoçarlar, N₂ veya CO₂ gaz ortamında 500-700-900 °C sıcaklık ve 1-2-4 saat uygulama sürelerinde piroliz yöntemi ile termal olarak modifiye edilmiş ve toplamda 10 adet, üretim şartları ve yapısal özellikleri farklı olan modifiye biyoçar ürünler üretilmiştir. Üretilen biyoçarların adları ve bu biyoçarlara ait piroliz şartları Tablo 2'de özetlenmiştir.

Tablo 2. Üretilen biyoçar ürünler ve üretim şartları (Produced biochar products and production conditions)

No	Biyoçar türü	Biyoçar adı	Gaz	Sıcaklık (°C)	Süre (sa.)
0	Ham	N ₂ -350-4	N ₂	350	4
1	Modifiye	N ₂ -500-1	N ₂	500	1
2	Modifiye	N ₂ -500-2	N ₂	500	2
3	Modifiye	N ₂ -500-4	N ₂	500	4
4	Modifiye	N ₂ -700-1	N ₂	700	1
5	Modifiye	N ₂ -900-1	N ₂	900	1
6	Modifiye	CO ₂ -500-1	CO ₂	500	1
7	Modifiye	CO ₂ -500-2	CO ₂	500	2
8	Modifiye	CO ₂ -500-4	CO ₂	500	4
9	Modifiye	CO ₂ -700-1	CO ₂	700	1
10	Modifiye	CO ₂ -900-1	CO ₂	900	1

2.3. Biyoçar ürünlerin karakterizasyonu (Characterization of biochar products)

Üretilen biyoçar ürünlerin kimyasal yapısının aydınlatılması ve fonksiyonel gruplarının tanımlanması için ATR yöntemi (4000 cm⁻¹- 500 cm⁻¹) ile FT-IR analizi (Perkin Elmer, Spectrum 1000) yapıldı.

Yapısal karakterizasyonları ve yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Hitachi model) kullanılarak gözlendi. Ayrıca SEM-EDS ile örnek içindeki C ve O elementlerinin yüzdeleri analiz edildi. Daha sonra daha yüksek doğruluk için elementel analiz ile yüksek sıcaklıkta (1000-1100°C) yakma yoluyla örnek içindeki CHN-S elementlerinin yüzdeleri bir elementel analiz cihazında (LECO marka CHNS 628 model) tayin edildi.

Faz yapıları X-ışını difraktometresi (XRD, Rigaku modeli, Cu Ka ile ($\lambda = 1,54059$)), 10–90° 2 θ aralığında 5°/dk tarama hızında radyasyon akışı ile karakterize edildi. Bu analizde volt 40 kV ve uygulanan akım 40 mA dir. Çalışmada ayrıca, elektrot kalitesini göstermesi açısından tüm fazlar için ortalama kristal boyutu, XRD desenlerinden, Eşitlik (1)'de verilen Scherrer denklemi kullanılarak hesaplandı [2,3], [21,22].

$$L = \frac{\alpha\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (1)$$

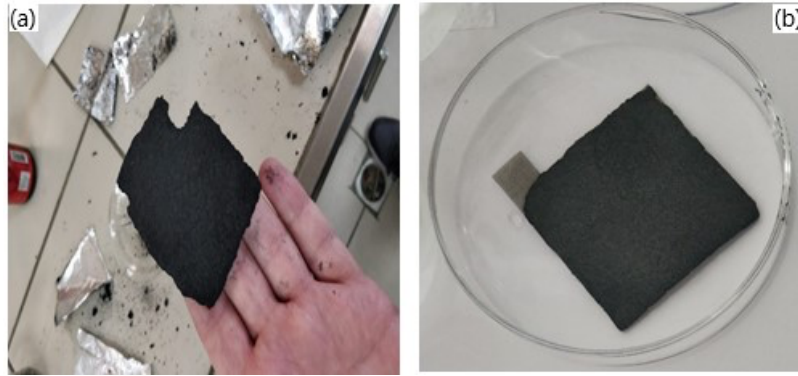
Eşitlik 1'de gösterilen L: kristal boyutu (Å), α : bir sabittir ve değeri 0,94'dür. β : radyan cinsinden (yüksek yoğunluklu tepe için elde edilen) yarı maksimumda tam genişliktir. λ : X-ışınlarının dalga boyudur (1,54059Å).

2.4. Biyoçar elektrotların üretimi (Production of biochar electrodes)

Elektrot üretimi için Tablo 2'de verilen ham ve modifiye biyoçar numuneleri toz haline getirilerek 90 mesh elekten geçirildi. Daha sonra, 1,0 g (% 50 oranında) alınan biyoçar numunesi, 0,2 g (% 10 oranında) grafit, 0,8 g (% 40 oranında) % 60'lık teflon çözeltisi (% 24 oranında saf teflon) ve 3 mL saf etanol ile karıştırıldı. Karışım çok bekletilmeden, 25 cm² alanında kesilmiş bir krom-nikel örgü tel üzerine sürülerek el yapımı, maksimum: 300 bar-350 °C'de çalışabilen bir hot-press'de 300 °C sıcaklıkta 90 bar basınçta 10 dakika süreyle basılarak, 25 cm² (5x5cm) alanında biyoçar elektrotlar üretildi.

Elektrot üretim sırasında %10 oranında (0,2 g) grafit eklenmesinin sebebi, elektrot üretim çalışmalarında, biyoçarın krom-nikel örgü tel üzerine sürüş kolaylığının ve elde edilen elektrotun stabilitesinin sağlanması içindir. Grafit kullanılmadan üretilen yani stabil olmayan ile en uygun şartlarda grafit kullanarak üretilen ve stabil olan 11 elektrottan biri örnek teşkil etmesi açısından Şekil 3(a) ve 3(b)'de sırasıyla gösterilmiştir.

Çalışmada, üretilen elektrotlar daha sonra 2 saat boyunca asetonda, 2 saat boyunca saf suda bekletilerek tüm safsızlıklarından giderilmesi sağlandı. Bu şekilde boya giderimi sırasında ortama karbon ve diğer bileşenlerin girişi engellendi. Temizleme işleminden sonra elektrotlar bir sterilizatörde (Elektromag M5040 P) 80 °C'de kurutulularak kullanılıncaya kadar ağzı kapaklı cam kaplarda saklandı.



Şekil 3. Stabil olmayan (a) ve stabil olan (b) elektrotlardan biri (CO₂-700-1)
(One of the unstable (a) and stable (b) electrodes (CO₂-700-1))

2.5. Elektro-Fenton sisteminin kurulumu ve deneysel prosedür (Electro-Fenton system setup and experimental procedure)

Tek bölmeli, hacmi 150 mL olan EF reaktörü pleksiglas'dan yapıldı. Daha sonra Şekil 4'de şematik çizimi verilen EF sisteminde, model boya çözeltisinden reaktöre 120 mL hacimde konuldu. EF reaktöründe; anot (counter elektrot) olarak Pt tel, katot (working elektrot) olarak biyoçar elektrotlar ve referans elektrot olarak ise SCE elektrot kullanıldı. Tüm EF çalışmalarında standart olarak, katot ile anot arasındaki mesafe 3 cm olarak ayarlandı [2,3,8].

Daha önceki ön çalışmalara göre, pH (3), katalizör türü ve konsantrasyonu (FeSO₄: 0,2mM), elektrolit türü ve konsantrasyonu (Na₂SO₄ :50 mM) ve boya konsantrasyonu (50 mg/L) gibi çözelti özellikleri reaktöre koyulmadan önce ayarlandı [2,3]. EF prosesi başlatılmadan 10 dakika önce başlamak üzere sisteme 4 L/sa debi ile saf oksijen beslendi ve reaktördeki çözelti bir manyetik karıştırıcı (Heidolph MR 3001 model) ile yaklaşık 300 rpm hızında karıştırıldı. Daha sonra uygulanacak potansiyel bir Potansiyostat (Gamry interface 1000) sayesinde 2 V değerine set edilerek, EF işlemi başlatıldı. Aynı prosedür H₂O₂ üretimi için boya olmadan ve katalizörsüz ortamda, 30 dakika süresince yapıldı. Reaktöre istenen potansiyel uygulanmaya başladıktan sonra boya giderimi ve H₂O₂ üretimi belirli zaman aralıklarında reaktörden örnekler alınarak UV-visible spektrofotometrede (Hach marka DR6000) ölçülerek izlendi. Ayrıca, H₂O₂ üretim araştırmaları için akım verimliliği (CE, current efficiency) Eşitlik (2) kullanılarak hesaplandı [2,3], [21,22]. Akım verimliliği yüksek olan biyoçar elektrotlar belirlenerek en uygun modifikasyon şartları belirlenmeye çalışıldı.

$$CE(\%) = \frac{z \cdot F \cdot C_{H_2O_2} \cdot V}{M_{H_2O_2} \cdot I \cdot t} \times 100 \quad (2)$$

Burada, C_{H₂O₂}: H₂O₂ konsantrasyonudur (mg/L), F: Faraday sabitidir (96,485 C/mol), z: oksijen indirgeme reaksiyonunda aktarılan elektron sayısıdır (EF sistemi için: 2e⁻), V: çözelti hacmi (0,12 L), M_{H₂O₂}: H₂O₂ 'nin molar kütlesi (34,01 g/mol), I: uygulanan akım (mA) ve t: EF işlem süresidir (0,5 sa).

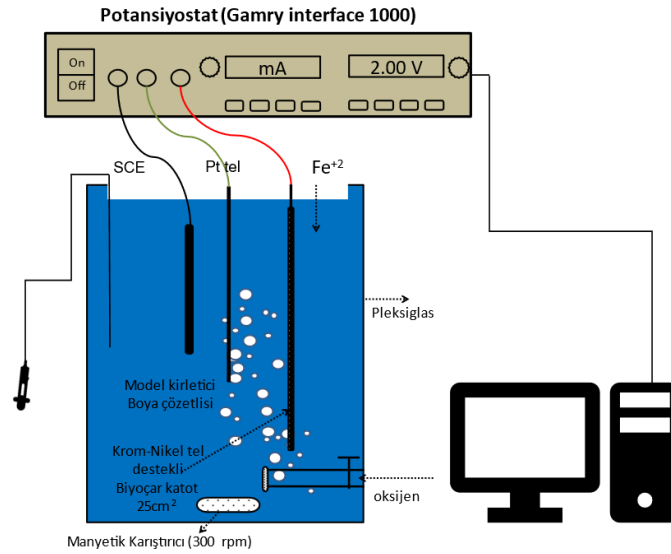
2.6. Analitik prosedürler (Analytical procedures)

Çözelti pH'ı bir pH metre (İnolab WTW, pH 720) ile başka bir işleme gerek duyulmadan oda sıcaklığında ölçüldü ve çözeltinin pH değeri 1 M H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak ayarlandı.

Çalışmada, Astrazon blue boyasının saf suda 0-50 mg/L konsantrasyon aralığında çözeltileri hazırlanarak boyanın spesifik dalga boyu olan 576 nm dalga boyunda 0,9976 korelasyon katsayısı (R²) ile bir kalibrasyon eğrisi çizildi. Çalışmada 576 nm'de ölçülen absorpsiyon değerlerini konsantrasyon değerlerine (mg/L) dönüştürmek için, çizilen standart konsantrasyon-absorpsiyon kalibrasyon eğrisi kullanılarak Eşitlik (3)'de gösterilen Beer-Lambert yasasına göre dönüşüm sağlandı.

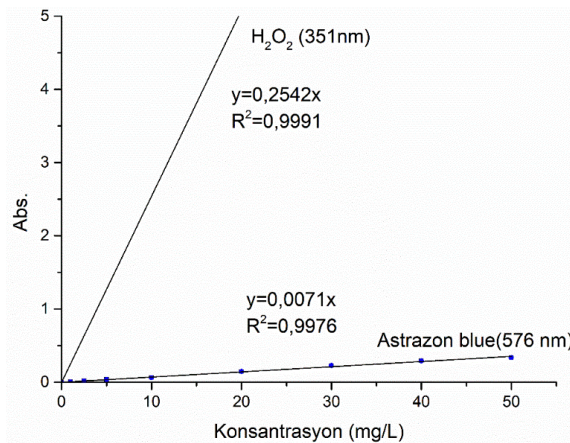
$$Abs = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (3)$$

Burada, Abs: absorbans değeri, ε: molar absorpsiyon katsayısı (L/mol.cm), C: molar konsantrasyon (mol/L), l ise optik yol uzunluğu (1 cm) dur.



Şekil 4. EF sistemi (EF system)

Diğer taraftan, elektrotların hidrojen peroksit üretimi yine UV-vis spektrofotometre ile iyodometrik yöntem (ammonium molybdate tetrahydrate metodu) kullanılarak 351 nm dalga boyunda ölçüldü [23-24]. Bunun için 0-20 mg/L konsantrasyon aralığında H_2O_2 çözeltileri hazırlandı ve yine Eşitlik (3) kullanılarak 0,9991 korelasyon katsayısı (R^2) ile kalibrasyon eğrisi çizildi. Astrazon blue ve H_2O_2 konsantrasyonuna ait kalibrasyon eğrileri Şekil 5'de spesifik dalga boyları ile birlikte gösterilmiştir.

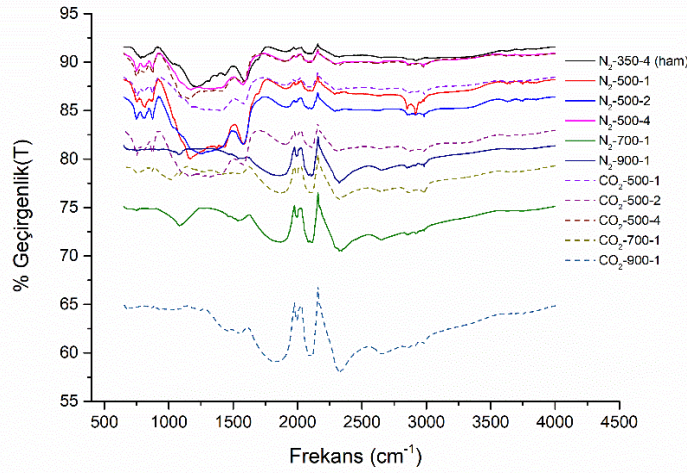
Şekil 5. Astrazon blue ve H_2O_2 'in kalibrasyonu eğrileri (Calibration curves of Astrazon blue and H_2O_2)

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

3.1. Biyoçar ürünlerin karakterizasyon sonuçları (Characterization results of biochar products)

Şekil 6'da gösterilen biyoçar ürünlerin FT-IR spektrumdaki 2900-3000 cm^{-1} bantları C-H gerilimine aittir. 2000-2329 cm^{-1} 'deki pikler, O=C=O ve karbon üçlü bağ gerilimi ile ilgilidir. 1800-1900 cm^{-1} 'deki tepe noktası, C-H bağının germe titreşimidir. 1500-1600 cm^{-1} civarındaki tepe noktaları, C=C aromatik geriliminin titreşim frekansından kaynaklanmaktadır. 1000 cm^{-1} civarındaki tepe noktası C-O bağ titreşimi ve C-N gerilmesinden kaynaklanırken, 750-790 cm^{-1} bölgesindeki tepe noktaları halkalı yapıları gösterir. Bu verilere göre, farklı sıcaklıklarda ve gaz varlığında modifiye edilen biyoçar ürünlerin spektrumları benzer desenler sergilemektedir, ancak işlem sıcaklığı arttıkça ve gaz değişimine göre bantlarının yoğunluğu da değişmektedir. Özellikle, 2000-2500 cm^{-1} titreşimlerinde gösterilen O=C=O ve karbon üçlü bağ gerilimlerine ait piklerin yoğunluğu, gaz değişimi ve sıcaklıktan daha çok etkilenmiştir. Benzer şekilde, 2900-3000 cm^{-1} 'deki C-H gerilimine ait piklerin yoğunluğu ise sıcaklık arttıkça yok olmuştur. Yine yapılarındaki C ve O oranlarındaki değişime bağlı olarak 1500-1600 cm^{-1} civarındaki C=C aromatik geriliminin titreşim frekansı, 1000 cm^{-1} civarındaki C-O bağ titreşimi ve C-N gerilmesi de modifikasyonun süresine ve gaz türüne göre farklılık göstermiştir. Bu durum Elementel analiz ve SEM-EDS sonuçlarındaki elementlerin yüzdelerinden de anlaşılmaktadır. Ancak,

biyoçar ürünlerde ana bileşenler karbon (C) ve oksijen (O) olduğundan C-O, O=C=O ve C=C bağlarına ait bantların yoğunluğu ve şiddetindeki değişimin daha fazla olacağı aşikârdır.



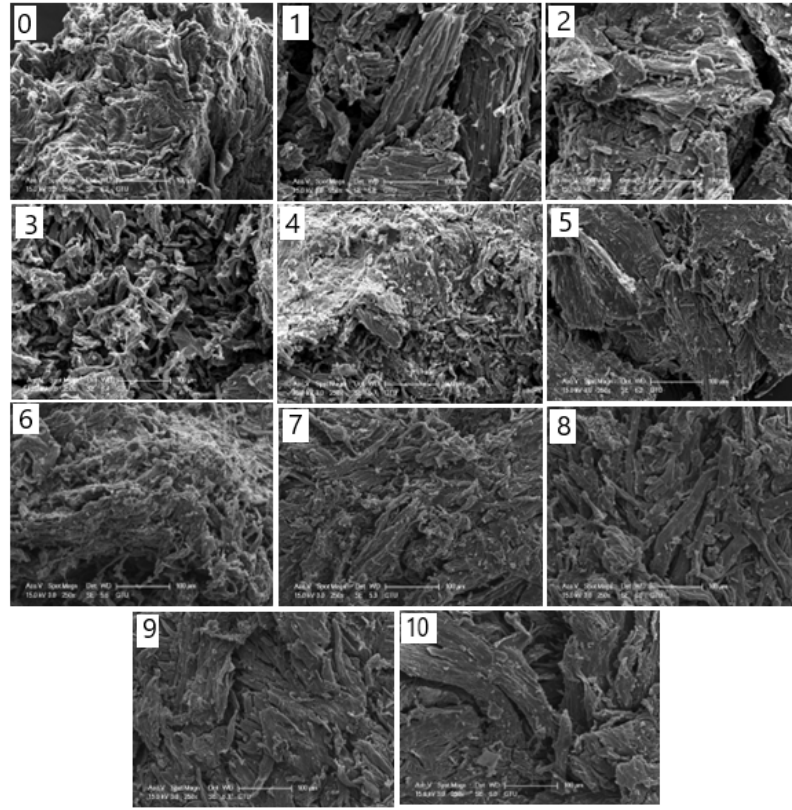
Şekil 6. Biyoçar ürünlerin FT-IR spektrumları (FT-IR spectra of biochar products)

Tablo 3. Biyoçar ürünlerin SEM-EDS ve elementel analiz sonuçları (SEM-EDS and elemental analysis results of biochar products)

No	Biyoçar adı	SEM-EDS analizi		Elementel analiz				
		% C (atomik)	% O (atomik)	Kütle (mg)	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)
0	N ₂ -350-4	81,91	18,09	1,46	3,05	73,68	3,95	19,33
1	N ₂ -500-1	88,91	11,09	1,14	3,42	79,86	3,29	13,44
2	N ₂ -500-2	88,56	11,44	1,42	2,95	78,84	3,03	15,19
3	N ₂ -500-4	88,90	11,10	1,31	2,64	80,97	2,88	13,50
4	N ₂ -700-1	88,16	11,84	1,62	2,15	83,28	1,63	12,94
5	N ₂ -900-1	91,20	8,80	1,78	1,94	84,16	1,17	12,72
6	CO ₂ -500-1	89,00	11,00	1,53	2,72	79,58	2,91	14,79
7	CO ₂ -500-2	89,48	10,52	1,84	2,79	81,83	2,91	12,48
8	CO ₂ -500-4	89,30	10,70	1,46	3,11	80,25	2,78	13,86
9	CO ₂ -700-1	88,95	11,05	1,30	1,86	82,59	1,76	13,79
10	CO ₂ -900-1	87,35	12,65	1,56	1,01	81,40	1,17	16,42

Biyoçar üründeki % C miktarının yüksek olması EF sisteminde elektrot üretimi için oldukça önemlidir. Bu açıdan SEM-EDS ve Elementel analizden alınan sonuçlar Tablo 3'de özetlenmiştir. Tablo 3'de verilen ham ve modifiye biyoçar ürünlerin % C değerleri incelendiğinde, modifikasyon işleminin karbonun % miktarını (% C) arttırdığı gözlenmiştir. % S tüm ürünlerde sıfır olduğu için Tablo 3'de gösterilmemiştir. Tablo 3'deki SEM-EDS sonuçları incelendiğinde elementel analiz sonuçlarına göre % C değerinde %10'luk bir hata payı olduğu gözlenmektedir. Diğer taraftan, Şekil 7'de gösterilen SEM görüntülerinde, modifikasyon yapılmış ürünlerin yüzey morfolojisi ile modifikasyonu yapılmamış ham ürünün yüzey morfolojisi arasında farklar olduğunu gözlenmiştir. Modifikasyon sıcaklığı değiştikçe bu fark daha belirginleşmiştir.

XRD sonuçlarına göre ise, modifiye biyoçar ürünler ve N₂-350-4 (ham) biyoçar ürün için, karbon pik ve ortalama kristal boyut değerleri (L, Å) Tablo 4'de verilmiştir. Tablo 4 incelendiğinde, ham biyoçar ürüne göre, kristal boyutundaki artışın en yüksek olduğu ürün CO₂-700-1 ürünü olup bu üründe kristal boyutundaki artış % 26,5 oranında iken, N₂ gazında, aynı sıcaklıkta modifiye edilen N₂-700-1 ürünü ise bu artış %17,24 oranındadır. Bu sonuçlar, kristal boyutundaki artışın modifikasyonda gazın cinsine, süreye ve sıcaklığa bağlı olarak değişiklikler gösterdiğini kanıtlamıştır. Bu durum, bir modifikasyon işleminde uygun bir sıcaklık, gaz ve sürenin seçilmesinin ürünlerin etkin özelliklerin elde edilmesinde ne kadar önemli olduğunu göstermiştir.



Şekil 7. Biyoçar ürünlerin SEM görüntüleri (SEM images of biochar products)

Tablo 4. Biyoçar ürünlerin XRD verilerinden hesaplanan karbon pik ve ortalama kristal boyutları
(Carbon peak and average crystal sizes calculated from XRD data of biochar products)

No	Biyoçar adı	Karbon pik 2θ (deg.)	β (rad)	L(Å)
0	N ₂ -350-4	25,52	0,254	5,8
1	N ₂ -500-1	25,14	0,202	7,2
2	N ₂ -500-2	25,38	0,191	7,7
3	N ₂ -500-4	25,02	0,191	7,6
4	N ₂ -700-1	25,14	0,203	7,1
5	N ₂ -900-1	25,08	0,202	7,2
6	CO ₂ -500-1	25,22	0,194	7,5
7	CO ₂ -500-2	25,02	0,193	7,5
8	CO ₂ -500-4	25,00	0,193	7,5
9	CO ₂ -700-1	25,00	0,184	7,9
10	CO ₂ -900-1	25,02	0,196	7,4

Tablo 5. Biyoçar elektrotların H₂O₂ üretim performansları ve akım verimlilikleri
(H₂O₂ production performances and current efficiencies of biochar electrodes)

No	Elektrot adı	I (mA)	C _{H₂O₂} (mg/L)	CE (%)
0	N ₂ -350-4	100,7	24,04	24,38
1	N ₂ -500-1	102,4	22,57	22,51
2	N ₂ -500-2	113,4	22,38	20,16
3	N ₂ -500-4	127,0	24,39	19,61
4	N ₂ -700-1	141,3	20,31	14,68
5	N ₂ -900-1	294,4	42,71	14,82
6	CO ₂ -500-1	153,6	3,90	2,59
7	CO ₂ -500-2	150,0	36,73	25,01
8	CO ₂ -500-4	176,0	40,22	23,34
9	CO ₂ -700-1	108,8	44,02	41,33
10	CO ₂ -900-1	190,4	7,44	3,87

3.3. Biyoçar elektrotların astrazon blue giderim performansları (Astrazon blue removal performances of biochar electrodes)

H₂O₂ üretiminde elde edilen sonuçlar her ne kadar biyoçar elektrotların EF sistemindeki performansını gösterse de boya (Astrazon blue) gideriminde elektrotların davranışı ve verimliliğinin test edilmesi de

önemli bir husustur. Bu hususun aydınlatılabilmesi için, ikinci aşama olarak, 11 biyoçar elektrot EF sisteminde boya giderim çalışmalarında kullanılmıştır. Belirlenen deneysel şartlarda (pH: 3, Na₂SO₄: 50 mM, FeSO₄: 0,2 mM, boya kons.:50 mg/L, potansiyel: 2 V, karıştırma: 300 rpm, O₂ debi: 4 L/sa) 30 dakika EF süresinde boya giderim verimleri biyoçar elektrotların akım değerleri ile birlikte Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Biyoçar elektrotların boya giderim verimleri (Dye removal yields of biochar electrodes)

No	Elektrot adı	I (mA)	% Boya giderimi
0	N ₂ -350-4	177,1	22,07
1	N ₂ -500-1	98,99	41,45
2	N ₂ -500-2	89,94	32,85
3	N ₂ -500-4	75,62	41,04
4	N ₂ -700-1	147,50	55,28
5	N ₂ -900-1	105,30	35,52
6	CO ₂ -500-1	107,00	25,08
7	CO ₂ -500-2	91,90	54,13
8	CO ₂ -500-4	91,58	62,38
9	CO ₂ -700-1	170,20	66,55
10	CO ₂ -900-1	154,70	53,80

Tablo 6'da görüldüğü gibi üretilen elektrotların boya giderim verimliliği, H₂O₂ üretimi miktarı ile paralellik göstermiş ve yine 1 saat boyunca CO₂ gazı ile modifiye edilen elektrot (CO₂-700-1) en yüksek boya giderim verimi sergilemiştir. Bu değer ham elektrotun (N₂-350-4) sergilediği boya giderim veriminden 3,02 kat daha fazladır. Aynı şekilde, N₂ ile gazı aynı şartlarda modifiye edilen N₂-700-1 elektrotunun boya giderim verimi ise ham elektrottan 2,5 kat daha fazla olduğu bulunmuştur.

3.4. EF sisteminin enerji ve maliyet analizi (Energy and cost analysis of the EF system)

Çalışmada, Tablo 5 ve 6'ya göre 30 dakika EF işlem süresinde boya giderimi ve H₂O₂ üretimi açısından en etkin olan CO₂-700-1 elektrotu, aynı şartlarda ancak N₂ gazı ile modifiye edilen N₂-700-1 elektrotu, ham biyoçardan üretilen elektrot (N₂-350-4) ile boya giderimi ve H₂O₂ üretimi açısından daha az etkin olan diğer biyoçar elektrotlar, % 100 boya giderimi halinde tüketilen elektrik enerjisi ve arıtım maliyeti açısından değerlendirilmiştir. Daha sonra bulunan sonuçlar elektrotların boya giderim etkinliklerine göre Tablo 7'de sıralanmıştır. Tablo 7'de verilen değerlere göre, CO₂-700-1 elektrotu için bulunan arıtım maliyeti, ham elektroda göre % 68,2 daha düşükken, N₂-700-1 elektrotu için bu değer % 66,8'dir. Tablo 7'ye göre, diğer elektrotlardan bazılarının elektrik enerji tüketimi ve arıtım maliyeti düşük olsa bile bu elektrotlar etkin bir peroksit üretimi ve boya giderimi sağlamamıştır.

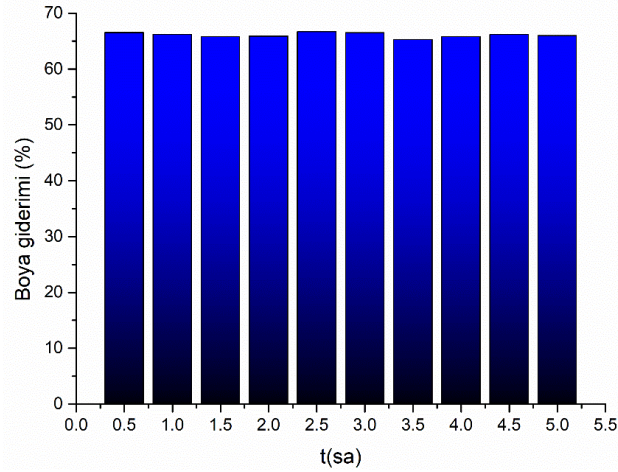
3.5. En etkin elektrotun kullanım ömrü (Lifecycle of the most efficient electrode)

Bu çalışmada, en etkin elektrotun (CO₂-700-1) 30 dakikalık döngülerle 5 saate kadar kullanım ömrü test edilmiştir. Elektrotun ilk 30 dakikadaki % 66,55 boya veriminin 5 saat sonra % 66,0 olduğu gözlenmiştir. (Şekil 8). Bu sonuçlara göre, 10 döngü sonunda elektrotun boya giderme veriminde önemli azalma olmadığı söylenebilir. Çalışmada, her döngüden sonra elektrot 10 dakika 1M HCl içerisinde tutularak rejenere edilmiş ve 1 saat ultra saf suda tutularak tekrar kullanılmıştır.

Tablo 7. EF proses koşullarında biyoçar elektrotlarının enerji verimliliği ve maliyet analizi (Energy efficiency and cost analysis of biochar electrodes under EF process conditions)

Etkinlik sırası	Elektrot türü	I (mA)	Elektrik enerjisi tüketimi (kWh/m ³)	Arıtım maliyeti* (\$/m ³)
1	CO ₂ -700-1	170,2	2,13	0,13
2	CO ₂ -500-4	91,6	1,22	0,08
3	N ₂ -700-1	147,5	2,22	0,14
4	CO ₂ -500-2	91,9	1,41	0,09
5	CO ₂ -900-1	154,7	2,40	0,15
6	N ₂ -500-1	98,9	1,99	0,12
7	N ₂ -500-4	75,6	1,54	0,09
8	N ₂ -900-1	105,3	2,47	0,15
9	N ₂ -500-2	89,9	2,28	0,14
10	CO ₂ -500-1	107,0	3,55	0,22
11	N ₂ -350-4 (Ham)	177,1	6,70	0,41

* Arıtım maliyeti 01 Haziran 2022 tarihli Türkiye piyasası dikkate alınarak hesaplanmıştır. 1kWh=0,06\$ (The treatment cost has been calculated considering the Turkish market dated 01 June 2022. 1kWh=0,06\$)



Şekil 8. En etkin elektrotun kullanım ömrü
(lifecyle of the most effective electrode)

4. Sonuçlar (Conclusions)

Çalışmada atık biyokütleden piroliz yöntemi ile elde edilen ham biyoçar ürün daha sonra farklı şartlarında modifiye edilerek, modifikasyon gazı, sıcaklık, süre gibi modifikasyon şartlarının boya giderim ve H₂O₂ üretim verimine etkisi incelenmiştir. Bunun için üretilen biyoçar elektrotlar EF sisteminde katot olarak kullanılmıştır. Modifikasyonla H₂O₂ üretim veriminde ham biyoçara göre maksimum 1,7 kat artış sağlanırken, boya giderim veriminde ham biyoçar elektrota göre 1,13 – 3,02 kat arasında artış sağlanmıştır. Bu yüzden, biyoçar üretiminden sonra CO₂ ve N₂ gazları altında termal modifikasyonun arıtımda oldukça önemli olduğu sonucuna varılmıştır.

Biyokütle türüne göre etkin modifikasyon şartları değişebilmektedir. Ancak bu çalışmada karışık mobilya atığı olan biyokütleden üretilen biyoçar için 700 °C sıcaklık ve CO₂ gazı 1 saat sürede etkin bir termal modifikasyon sağlamıştır. Boya giderim verimi bu modifikasyonla 3,02 kat artarken elektrik enerjisi tüketimi yaklaşık 3 kat azalmış ve arıtım maliyeti ise % 68,2 oranında düşmüştür. Buna ek olarak, seçilen en etkin elektrot (CO₂-700-1) kullanılarak yarım saatlik döngüler ile 10 döngü sonunda boya giderme verimliliğinde herhangi bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. Bu sonuç, elektrotun etkin ömrü sayesinde endüstriyel uygulamalarda da kullanılabileceğini göstermiştir.

Teşekkür (Acknowledgment)

Bu çalışma 120Y060 nolu proje olarak, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) sağladığı maddi destek ile gerçekleştirilmiştir. Projeye verdiği maddi destek için TÜBİTAK'a, teşekkürlerimizi sunarız.

Çıkar Çatışması Beyanı (Conflict of Interest Statement)

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması bildirilmemiştir.

Kaynaklar (References)

- [1] P.V. Nidheesh, R. Gandhimathi, S.T. Ramesh, "Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 20, pp. 2099–2132, 2013. doi:10.1007/S11356-012-1385-Z
- [2] B.T. Ergan, M. Soybelli and E. Gengec, "Impact of thermal modification of carbon felt on the performance of oxygen reduction reaction and mineralisation of dye in on-line electro fenton system," *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* (in press), pp. 1-17, 2021. doi:10.1080/03067319.2021.2015341
- [3] B.T. Ergan and E. Gengec, "Dye degradation and kinetics of online Electro-Fenton system with thermally activated carbon fiber cathodes," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, pp. 104217, 2020. doi: 10.1016/j.jece.2020.104217
- [4] F. Deng, H. Olvera-Vargas, O. Garcia-Rodriguez, Y. Zhu, J. Jiang, S. Qiu and J. Yang, "Waste-wood-derived biochar cathode and its application in electro-Fenton for sulfathiazole treatment at alkaline pH with pyrophosphate electrolyte," *J. Hazard. Mater.* vol. 377, pp. 249–258, 2019. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2019.05.077

- [5] C. T. Wang, W. L. Chou, M. H. Chung and Y. M. Kuo, "COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode," *Desalination*, vol. 253, pp. 129–134, 2010. doi:10.1016/j.desal.2009.11.020
- [6] H. Lei, H. Li, Z. Li, Z. Li, K. Chen, X. Zhang and H. Wang, "Electro-Fenton degradation of cationic red X-GRL using an activated carbon fiber cathode," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 88, pp. 431–438, 2010. doi:10.1016/j.psep.2010.06.005
- [7] G. Divyapriya, P. V. Nidheesh, "Importance of Graphene in the Electro-Fenton Process," *ACS Omega*, vol. 5, pp. 4725–4732, 2020. doi:10.1021/acsomega.9b04201
- [8] O. Karatas, N.A. Gengec, E. Gengec, A. Khataee and M. Kobya, "High-performance carbon black electrode for oxygen reduction reaction and oxidation of atrazine by electro-Fenton process," *Chemosphere*, vol. 287, pp. 132370, 2022. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.132370
- [9] Y. Gong, J. Li, Y. Zhang, M. Zhang, X. Tian and A. Wang, "Partial degradation of levofloxacin for biodegradability improvement by electro-Fenton process using an activated carbon fiber felt cathode," *J. Hazard. Mater.*, vol. 304, pp. 320–328, 2016. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.10.064
- [10] H. Lan, W. He, A. Wang, R. Liu, H. Liu, J. Qu and C.P. Huang, "An activated carbon fiber cathode for the degradation of glyphosate in aqueous solutions by the Electro-Fenton mode: Optimal operational conditions and the deposition of iron on cathode on electrode reusability," *Water Res.* vol. 105, pp. 575–582, 2016. doi:10.1016/j.watres.2016.09.036
- [11] A. Wang, J. Qu, J. Ru, H. Liu and J. Ge, "Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode," *Dye. Pigment*, vol. 65, pp. 227–233, 2005. doi:10.1016/j.dyepig.2004.07.019
- [12] G. Xia, Y. Lu and H. Xu, "Electrogeneration of hydrogen peroxide for electro-Fenton via oxygen reduction using polyacrylonitrile-based carbon fiber brush cathode," *Electrochim. Acta.*, vol. 158, pp. 390–396, 2015. doi:10.1016/j.electacta.2015.01.102
- [13] B. Wang and J. Fang, "Critical reviews in environmental science and technology recent advances in engineered biochar productions and applications," *Recent advances in engineered biochar productions and applications*, vol. 47, pp. 2158–2207, 2018. doi:10.1080/10643389.2017.1418580
- [14] V. Benavente and A. Fullana, "Torrefaction of olive mill waste," *Biomass and Bioenergy*. vol. 73, pp. 186–194, 2015. doi:10.1016/j.biombioe.2014.12.020
- [15] W. H. Chen, Y. Q. Zhuang, S. H. Liu, T. T. Juang, and C. M. Tsai, "Product characteristics from the torrefaction of oil palm fiber pellets in inert and oxidative atmospheres," *Bioresour. Technol.*, vol. 199, pp. 367–374, 2016. doi:10.1016/j.biortech.2015.08.066
- [16] T. Nunoura, S. R. Wade, J. P. Bourke and M. J. Antal, "Studies of the flash carbonization process. 1. propagation of the flaming pyrolysis reaction and performance of a catalytic afterburner," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, pp. 585–599, 2006. doi:10.1021/IE050854Y
- [17] S. R. Wade, T. Nunoura, M. J. Antal, "Studies of the flash carbonization process. 2. violent ignition behavior of pressurized packed beds of biomass": A factorial study", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, pp. 3512–3519, 2006. doi:10.1021/IE051374
- [18] J. S. Cha, S. H. Park, S.C. Jung, C. Ryu, J. K. Jeon, M. C. Shin, and Y. K. Park, "Production and utilization of biochar: A review," *J. Ind. Eng. Chem.* vol. 40, pp. 1–15, 2016. doi:10.1016/j.jiec.2016.06.002
- [19] V. Hansen, D. Müller-Stöver, J. Ahrenfeldt, J. K. Holm, U. B. Henriksen and H. Hauggaard-Nielsen, "Gasification biochar as a valuable by-product for carbon sequestration and soil amendment," *Biomass and Bioenergy*, vol. 72, pp. 300–308, 2015. doi:10.1016/j.biombioe.2014.10.013
- [20] J. Wang and S. Wang, "Preparation, modification and environmental application of biochar: A review," *J. Clean. Prod.*, vol. 227, pp. 1002–1022, 2019. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.282
- [21] T. X. H. Le, C. Charmette, M. Bechelany and M. Cretin, "Facile Preparation of Porous Carbon Cathode to Eliminate Paracetamol in Aqueous Medium Using Electro-Fenton System," *Electrochim. Acta.* vol. 188, pp. 378–384, 2016. doi:10.1016/j.electacta.2015.12.005
- [22] I. Kashif, A. A. Soliman, E. M. Sakr and A. Ratep, "XRD and FTIR studies the effect of heat treatment and doping the transition metal oxide on LiNbO3 and LiNb3O8 nano-crystallite phases in lithium borate glass system," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 113, pp. 15–21, 2013. doi:10.1016/j.saa.2013.04.084
- [23] A. Özcan, Y. Şahin, A. Savaş Koparal and M. A. Oturan, "Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium," *J. Electroanal. Chem.* vol. 616, pp. 71–78, 2008. doi:10.1016/j.jelechem.2008.01.002.
- [24] Standard Operating Procedure GSI/SOP/BS/RA/C/7 (2009). "Procedure For Analyzing Hydrogen Peroxide Concentrations in Water"