



T.C.

BATMAN ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ENDÜSTRİYEL ATIKTAN HİDROTERMAL YÖNTEMLE HAZIRLANAN
FONKSİYONEL KARBON MALZEMELERİN ÇEVRE VE ENERJİ
UYGULAMALARINDA KULLANILABİLİRLİĞİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muhammed Şuayip AKKUŞ

Danışman

Doç. Dr. HASAN SAYĞILI

EYLÜL-2022

BATMAN

Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Muhammed Şuayip AKKUŞ tarafından hazırlanan “Endüstriyel Atıktan Hidrotermal Yöntemle Hazırlanan Fonksiyonel Karbon Malzemelerin Çevre Ve Enerji Uygulamalarında Kullanılabilirliğin İncelenmesi” adlı tez çalışması 30/09/2022 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Batman Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Abdülkadir LEVENT

Danışman

Doç. Dr. Hasan SAYĞILI

Üye

Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof.Dr. Osman PAKMA
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

*Bu tez çalışması Batman Üniversitesi tarafından BTÜBAP-2021-YL-09 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Muhammed Şuayip AKKUŞ
30.09.2022

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

ENDÜSTRİYEL ATIKTAN HİDROTERMAL YÖNTEMLE HAZIRLANAN FONKSİYONEL KARBON MALZEMELERİN ÇEVRE VE ENERJİ UYGULAMALARINDA KULLANILABİLİRLİĞİN İNCELENMESİ

Muhammed Şuayip AKKUŞ

Batman Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Hasan SAYĞILI

2022, 55 Sayfa

Jüri

Başkan: Prof.Dr. Abdulkadir LEVENT

Danışman: Doç.Dr. Hasan SAYĞILI

Üye: Doç.Dr. Mehmet Sait İZGİ

Bu yüksek lisans çalışmasının temelini yer fıstığı kabuklarından (YK) geçmişte kullanılan karbonizasyon yöntemlerine göre yeni bir alternatif olan hidrotermal karbonizasyon (HTK) yönteminden sürdürülebilir karbon malzemeler (SKM) üretmek, elde edilen karbon malzemelerin çevre ve enerji uygulamalarındaki performanslarını incelemek oluşturmaktadır. Bu yüzden, tarımsal atık üretimi fazlaca bulunan ve elde edilmesi kolay olan YK'lar yeni tür SKM hazırlanmasında başlangıç maddesi olarak seçildi. YK'nın HTK'sına sıcaklık ve sürenin etkisi incelenerek optimizasyonu yapıldı. 180°C, 200°C, 240°C sıcaklık ve 6, 12, 24 saatlik sürelerde yapılan çalışmalar sonucunda elementel, enerji ve verim parametrelerine bağlı olarak 240°C sıcaklık ve 6 saatlik süre optimal değerler olarak tespit edildi. Optimal hidrokömür (YKHK) üretilip, optimum koşullarda manyetik hidrokömür kompozit (MYKHK) malzeme sentezlendi. YKHK ve MYKHK'nın yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek için FT-IR spektrumları, morfolojik özelliklerini belirlemek için SEM analizleri, kristal özelliklerini incelemek için XRD analizleri ve CHNS yüzdeleri için elementel analizleri yapıldı. Hazırlanan SKM'lerin adsorplama performansını incelemek üzere Metil oranj (MO) ve Metilen mavisi (MM) boyarmaddeleri adsorplanan olarak seçildi. YKHK ve MYKHK ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen bulguların Langmuir ve Freundlich izotermelerinden Langmuir izoterm modeline uygunluğu belirlendi. Adsorpsiyon kapasiteleri YKHK için MM ve MO sırasıyla 68.49 mg/g ve 25.58 mg/g olarak bulundu. MYKHK için MM ve MO sırasıyla 48.31 mg/g ve 12.90 mg/g olarak bulundu. Ayrıca YKHK ve MYKHK'dan elektrotlar hazırlanarak oluşturulan

elektrotların kapasitif performansları, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile araştırıldı. Çalışmalar, Ag/AgCl (3,0 M) referans elektrota karşı 1 M Na₂SO₄ sulu çözeltisi içerisinde gerçekleştirildi. YKHK ve MYKHK'dan elde edilen elektrotlar birbiri ile kıyaslandığında; MYKHK elektrotunun, 20 mVs⁻¹ tarama hızında en yüksek kapasitif performansa (107-325 F g⁻¹) sahip olduğu belirlendi. Bu çalışmayla, HTK ile üretilen YKHK ve MYKHK fonksiyonel karbon malzemelerin yüksek adsorplama kapasiteleri ile çevre, seğıledikleri elektrot performansları ile enerji uygulamalarına uygun birer malzeme oldukları sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon , hidrokömür (HK), optimizasyon, süperkapasitör, yer fıstığı kabuğı (YK).



ABSTRACT

MS THESIS

**INVESTIGATION OF THE USAGEABILITY OF FUNCTIONAL CARBON
MATERIALS PREPARED FROM INDUSTRIAL WASTE WITH THE
HYDROTHERMAL METHOD IN ENVIRONMENTAL AND ENERGY
APPLICATIONS**

Muhammed Şuayip AKKUŞ

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF BATMAN
UNIVERSITY**

**THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY**

Advisor: Assoc.Prof.Dr. Hasan SAYĞILI

2022, 55 Pages

Jury

Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

Assoc Prof.Dr. Hasan SAYĞILI

Assoc.Prof. Dr. Mehmet Sait İZGİ

The basis of this master's study is to produce sustainable carbon materials (SCM) from peanut shells (YK), using the hydrothermal carbonization (HTK) method, which is a new alternative to the carbonization methods used in the past, and to examine the performance of the carbon materials obtained in environmental and energy applications. Therefore, SCs, which have a large amount of agricultural waste production and are easy to obtain, were chosen as the starting material for the preparation of the new type of SCM. The effect of temperature and time on the HTK of YK was analyzed and its optimization was made. As a result of the studies carried out at 180oC, 200oC, 240oC temperatures and 6, 12, 24 hours, 240oC temperature and 6 hour time were determined as optimal values depending on the elemental, energy and efficiency parameters. Optimal hydrocoal (YKHK) was

produced and magnetic hydrochar composite (MYKHK) material was synthesized under optimum conditions. FT-IR spectra to determine surface functional groups of YKHK and MYKHK, SEM analyzes to determine morphological properties, XRD analyzes to examine crystal properties and elemental analyzes to determine CHNS percentages were performed. Methyl orange (MO) and Methylene blue (MM) dyestuffs were selected as adsorbed in order to examine the adsorbing performance of the prepared SCMs. It was determined that the findings obtained as a result of adsorption studies with YKHK and MYKHK were compatible with the Langmuir isotherm model, one of the Langmuir and Freundlich isotherms. The adsorption capacities of MM and MO for YKHK were found to be 68.49 mg/g and 25.58 mg/g, respectively. For MYCHC, MM and MO were found to be 48.31 mg/g and 12.90 mg/g, respectively. In addition, the capacitive performances of the electrodes created by preparing electrodes from YKHK and MYKHK were investigated with the cyclic voltammetry (CV) technique. Studies were carried out in 1 M Na₂SO₄ aqueous solution against Ag/AgCl (3.0 M) reference electrode. When the electrodes obtained from YKHK and MYKHK are compared with each other; It was determined that MYKHK electrode had the highest capacitive performance (107-325 F g⁻¹) at a scanning rate of 20 mVs⁻¹. In this study, it was concluded that YKHK and MYKHK functional carbon materials produced with HTK are suitable for environmental applications with their high adsorption capacities, and for energy applications with their electrode performances.

Keywords: Adsorption, hydrochar, optimization, supercapacitor, peanut shell.



ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım ve eğitimim sırasında, bana danışmanlık ederek yol gösteren çok kıymetli hocam ve danışmanım sayın Doç.Dr. Hasan SAYĞILI'ya,

Deneysel çalışmalarım ve üniversite imkanlarına ulaşmamamda yardımlarını esirgemeyen sayın Prof.Dr. Abdulkadir LEVENT'e,

Eğitim ve öğretim hayatım boyunca yanımda olan başta eşim ve kızım olmak üzere çok kıymetli aileme ve tüm sevdiklerime,

Ayrıca, bu tez çalışmamı BTÜBAP-2021-YL-09 no'lu proje ile destekleyen Batman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine teşekkürlerimi sunarım.

Muhammed Şuayip AKKUŞ
BATMAN-2022

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	ii
TEZ BİLDİRİMİ	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1.GİRİŞ	1
2.KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Atık Nedir?	3
2.2. Atık Türleri	3
2.3. Biyoatık	4
2.4. Biyoatık Kaynakları.....	4
2.5. Yer fıstığı	4
2.6. Dünya’da ve Türkiye’de YK	7
2.7. Termokimyasal Dönüşüm Teknikleri	7
2.7.1. Yanma	8
2.7.2. Gazlaştırma.....	8
2.7.3. Piroliz.....	8
2.7.4. Hidrotermal Karbonizasyon.....	9
2.8. Karbon Esaslı Malzemeler	12
2.8.1. Aktif karbon.....	13
2.8.2. Biyokömür.....	14
2.8.3. Hidrokömür.....	14
2.9. Su Kirliliği	15
2.10. Atık Su Arıtma Yöntemleri	16
2.10.1. Fiziksel Arıtma.....	16
2.10.2. Kimyasal Arıtma.....	17
2.10.3. Biyolojik Arıtma.....	17
2.10.4. Adsorpsiyon.....	18
2.11. Enerji Depolama	22
2.12. Kapasitörler	24
2.13. Hidrotermal Karbonizasyon İşlemi Uygulamaları	26
2.14. Karbon Esaslı Malzemelerin Elektrot Materyali Olarak Kullanımı	27
2.15. Literatür Özeti	28
3. MATERYAL VE YÖNTEM	30
3.1. Materyal	30
3.2. Kullanılan Kimyasallar	30
3.3. Kullanılan Cihazlar	30

3.4. Deneysel Yöntemler	33
3.5. YK'nın HTK'sı.....	33
3.6. Ni-HK nanokompozit üretimi.....	34
3.7. HK/Ni-HK nanokompozit çalışma elektrotlarının hazırlanması	34
4.BULGULAR VE TARTIŞMA	36
4.1 Karakterizasyon Sonuçları	36
4.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	36
4.1.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) Ölçümleri.....	38
4.1.3. X-Işınları Difraktometresi (XRD) Ölçümleri.....	40
4.2. Yer fıstığı Kabuğunun Langmuir ve Freundlich İzoterm Grafikleri	41
4.3. Ni-HK hidrotermal nanokompozit adsorpsiyon verileri	44
4.4. HK/Ni-HK nanokompozit çalışma elektrodu verileri.....	45
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	48
KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	55

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

q_e	: Adsorplayıcı miktarı tarafından adsorplanan miktar(mg/g)
q_m	: Adsorplayıcının adsorplama kapasitesi sabiti
b	: Langmuir adsorpsiyon sabiti
R^2	: Korelasyon katsayısı
C_e	: Adsorplananın denge derişimi(mg/l)
K_F	: Adsorplayıcının Freundlich izoterm sabiti[(mg/g)(mg/L) ^{-1/n}]
n	: Adsorplananın Freundlich izoterm sabiti
V	: Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
V_m	: Mikrogözenek Hacmi (cm ³ /g)
T	: Sıcaklık (K)
B	: Adsorpsiyon Enerjisi İle İlgili Sabit (mol ² /Kj ²)
t	: Denge Temas Süresi (dk)
k_0	: Adsorpsiyon Hız Sabiti (g/mol dk)
E_a	: Adsorpsiyon Aktivasyon Enerjisi (J/mol)
C	: Kapasitans (Farad)
Q	: Depolanan pozitif yük miktarı(Coulomb)
V	: Voltaj(Volt)
ϵ_0	: Dielektrik sabiti(F/M)
A	: Elektrotları yüzey alanı
D	: Elektrotlar arası mesafe (m)
E	: Kapasitörde depolanan enerji
P	: Kapasitörün gücü(W)
R	: Eş değer seri direnç(ESR)(Ω)

Kısaltmalar

HK	: Hidrokömür
HTK	: Hidrotermal karbonizasyon
HTC	: Hidrotermal karbonizasyon
SKM	: Sürdürülebilir Karbon Malzeme

UV	: Ultraviyole
BET	: Brunauer-Emmet-Teller
EDLC	: Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler
UPS	: Kesintisiz güç kaynakları
MO	: Metil oranj
MM	: Metilen mavisi
FT-IR	: Fourier kızılötesi spektrometre
SEM	: Elektron mikroskobu
XRD	: X-ışını difraksiyonu
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi
YFK	: Yer fıstığı kabuğu
YFKHK	: Yer fıstığı kabuğu hidrokömür
MYFKHK	: Manyetik yer fıstığı kabuğu hidrokömür
YFKHK1 (PS1)	: Yer fıstığı kabuğu hidrokömür 180 °C – 12 saat
YFKHK2 (PS2)	: Yer fıstığı kabuğu hidrokömür 200 °C – 12 saat
YFKHK3 (PS3)	: Yer fıstığı kabuğu hidrokömür 240 °C – 12 saat
YFKHK4 (PS4)	: Yer fıstığı kabuğu hidrokömür 240 °C – 24 saat
YFKHK5 (PS5)	: Yer fıstığı kabuğu hidrokömür 240 °C – 6 saat

Şekiller Listesi

Şekil 1.1.	İllerin Öncelikli Çevre Sorunları Haritası
Şekil 2.1.	Biyokütle tipleri
Şekil 2.2.	Yer fıstığı hasadı yerden toplama işlemi
Şekil 2.3.	Dünya Kabuklu Yer Fıstığı Üretimi
Şekil 2.4.	Madde Yüzeyi Adsorpsiyon İşlemi
Şekil 2.5.	Enerji depolama teknolojileri
Şekil 2.6.	Kapasitörlerin sınıflandırılması
Şekil 2.7.	Ragone diyagramı
Şekil 2.8.	İdeal bir ultrakapasitörün döngüsel voltametri eğrisi
Şekil 2.9.	Kapasitörler için karbon nanomateryaller

- Şekil 3.1.** FYTRONIX marka FYHT-8000 model hidrotermal otoklav
- Şekil 3.2.** Perkin Elmer Spectrum 100 marka FT-IR cihazı
- Şekil 3.3.** ZEISS marka Supra 40 VP model cihaz
- Şekil 3.4.** Leco marka CHNS 628 model elementel analiz cihazı
- Şekil 3.5.** UV-vis spektrofotometre (Shimadzu UV-1900i) cihazı
- Şekil 3.6.** Ag/AgCl referans elektrot(a), Platin Elektrot(b) ve karbon pasta Elektrot(c)
- Şekil 4.1.** YK'nın SEM görüntüsü
- Sekil 4.2.** HTC YK'nın SEM görüntüsü
- Sekil 4.3.** Manyetik HTC YK'nın SEM görüntüsü
- Sekil 4.4.** YFK, YFKHK ve MYFKHK FTIR spektrumları
- Sekil 4.5.** YFKHK, YFKHK-MM ve YFKHK-MO FTIR spektrumları
- Sekil 4.6.** MYFKHK, MYFKHK-MM ve MYFKHK-MO FTIR spektrumları
- Sekil 4.7.** Yer fıstığı kabuğu, YFK ve MYFKHK ya ilişkin XRD profilleri
- Sekil 4.8.** YKHK-MB İzoterm Grafiği
- Sekil 4.9.** YKHK-MB Langmuir Grafiği
- Sekil 4.10.** YKHK-MB Freundlich Grafiği
- Sekil 4.11.** YKHK-MO İzoterm Grafiği
- Sekil 4.12.** YKHK-MO Langmuir Grafiği
- Sekil 4.13.** YKHK-MO Freundlich Grafiği
- Şekil 4.14.** YFKHK'dan hazırlanan elektrotun farklı tarama hızlarında 0.5 M Na₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen CV eğrileri.
- Şekil 4.15.** MYFKHK'dan hazırlanan elektrotun farklı tarama hızlarında 0.5 M Na₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen CV eğrileri.

Çizelgeler Listesi

- Çizelge 2.1.** Türkiye'nin yıllık biyokütlesi ve enerjisi
- Çizelge 2.2.** Piroliz türleri
- Çizelge 2.3.** R_L değerleri sonuçları
- Çizelge 3.1.** Elementel Yüzde ve Enerji Karakteristikleri
- Çizelge 4.1.** YFKHK ile MO ve MM adsorpsiyonuna ilişkin izoterm parametreleri

Çizelge 4.2. MYFKHK ile MO ve MM adsorpsiyonuna ilişkin izoterm parametreleri

Çizelge 4.3. Hazırlanan YFKHK ve MYFKHK elektrotlarının CV eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri.



1.GİRİŞ

Günümüz dünyasında 7 milyara yakın insan yaşamaktadır ve dünya nüfusu günden güne katlanarak artmaya devam etmektedir. Bu artış sonucunda ise insan ihtiyaçları da doğrudan artmaya başlamıştır. Bu ihtiyaçlar kimi zaman tarımsal kimi zaman endüstriyel kimi zaman ise enerjisel olarak karşımıza çıkmaktadır. İhtiyaçları karşılamak için artan bu faktörlerin faydaları yanında; çevre kirliliği olarak bilinen hava kirliliği, su kirliliği ve toprak kirliliği vb kirliliğide beraberinde getirmektedir. Bu kirlilikler, insan sağlığına olumsuz etkileri olduğu gibi insanların ağır hastalıklara yakalanmasına hatta ölümlere de yol açabilmektedir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. İllerin Öncelikli Çevre Sorunları Haritası (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2017)

Artan teknolojik gelişmelerin yanında ilerleyen malzeme bilimi maddelerin yapısının daha çok incelenmesine imkân sağlamaktadır. İncelenen maddelerin yanma, gazlaştırma, piroliz ve hidrotermal karbonizasyon vb. çeşitli işlemlere tabi tutularak yeni sürdürülebilir fonksiyonel malzemelere dönüşümleri sağlanabilmektedir. Bu yeni tür fonksiyonel maddelerin yüzey özelliklerinden faydalanarak adsorpsiyon özelliği geliştirilebilir.

Adsorpsiyon, atomların, iyonların veya moleküllerin bir gaz, sıvı veya çözünmüş bir katıdan bir yüzeye yapışması olayıdır. Bu metod günümüzde çevre kirliliğini gidermek amacıyla çevre iyileştirmelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca maddelerin yüzey ve gözenek yapılarının daha da geliştirilmesiyle enerji depolama ve süperkapasitör alanlarında kullanımlarına imkân sağlayacak bir potansiyele ulaşmalarında katkıda bulunulabilir.



2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Atık Nedir?

Atık, maddelerin kullanımdan sonra istenmeyen kısmına ve çevre kirliliğine yol açabilecek her türlü maddeye atık denir. Atıklar fiziksel, kimyasal olabildiği gibi biyolojik atıklarda mevcuttur. Kâğıt, pil, metal, plastik, kompozit ve bitkisel atıklar vb. örnekler çevresel atıklara örnek olarak verilebilir.

Günümüzde insan ihtiyaçlarının sonsuz, kaynakların ise sınırlı sayıda var olduğu kabul edilen bir dünya düzeninde kullanılan malzemelerden ve ortaya çıkan toplumsal değişimlerin getirdiği ihtiyaçlara kadar farklı formlarda atık maddelerinin yeryüzünde birikimi ortaya çıkmıştır. Bu yeni atık türleri ise ekonomik değerine bağlı olarak geri dönüştürülme sürecine tabii tutulur.

Dünya üzerinde dağılmış insan popülasyonlarına göre her bölge veya her kıta kendisine özgü bir yaşam tarzını belirlenmiş ve belirlediği bu yaşamı idare etmek zorunda kalmıştır. Bu durum sayesinde insan ihtiyacına göre kullanılan maddeler de kıtadan kıtaya, bölgeden bölgeye değişiklik gösterebilir. Bu maddelerin kullanımından kaynaklı dünya üzerinde oldukça fazla çevresel atık meydana gelmektedir. Çevresel atıkların, türlerine ve miktarlarına bakıldığı zaman o bölge halkının geçim kaynağı, yaşantısı ve alışkanlıkları gibi birçok özelliği hakkında bilgi edinebilmekte mümkün olmaktadır.

2.2. Atık Türleri

Kullanımdan kaynaklı oluşan ana atık türlerini sıralayacak olursak; Endüstriyel atıklar, tıbbi ticari, hayvansal ve tarımsal atıklar çevresel atıklara birer örnektir. Belirtilen bu atık türlerinden ortaya çıkan çevresel atıkların geri dönüştürülmesi ve insan yaşamına tekrar kazandırılması hem dünya üzerinde bulunan sınırlı rezervlerin tüketilmemesi hem de çevrenin korunmasına katkı sağlamak amacıyla doğaya atılmaması veya bırakılmaması hususunda önem arz etmektedir. Bu tür atıkların fiziksel, kimyasal veya biyolojik olarak sınıflandırılması yapıp geri dönüştürülüp atık grubuna göre çevre kirliliğinin önlenmesinin yanında son yıllarda enerji depolama alanında kapasitör malzemeler olarak aktif rol alabildiği gözlenmektedir.

2.3. Biyoatık

Biyoatık, yaşayan ya da yakın zamanda yaşamış canlılardan elde edilen fosilleşmemiş tüm biyolojik malzemenin genel adıdır. Biyoatık, bir enerji kaynağıdır ve endüstriyel anlamda biyoatık, bu biyolojik maddelerden yakıt elde edilmesi ya da diğer endüstriyel amaçlarla kullanılabilir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Türkiye'nin yıllık biyokütlesi ve enerjisi (Akpınar, 2007)

Biyokütlenin Cinsi	Yıllık Atık (Ton)	Enerji (Petrol olarak Tonajı)
Yıllık Bitkiler	55	14,9
Orman Artıkları	18	5,4
Tarım-Sanayi Artıkları	10	3,0
Orman Endüstri Artıkları	6	1,8
Hayvan Artıkları	7	1,5

Türkiye yüz ölçümü bakımından yaklaşık 783 bin km²'lik yüzey alanına sahip bir ülkedir. Türkiye'nin bu coğrafik yüzey alanı ve konumu ele alındığında geriye bir tek bu toprakların verimliliği ve iklim şartlarının incelenmesi kalıyor. Bu açıdanda bakıldığında oldukça elverişli olan ülke topraklarının bitkisel ve ormansal üretim için elverişli ülkeler standardını fazlasıyla sağlıyor (Akpınar, 2007).

Bitkisel ve ormansal yerler ülke toprakların ortalama %30 ile %40 oluşturmaktadır. Orman, tarımsal ve otlaklar birlikte düşünüldüğünde bu rakamlar %40 ile %50 oranında kadar çıkabilmektedir. Bu nedenle ortaya çıkan biyokütle oranı hiçte azımsanamayacak boyutlara ulaşıyor. Toplamda ortalama 542 milyon ton kuru biyokütle olduğu tahmin edilmektedir (Akpınar, 2007).

2.4 Biyoatık Kaynakları

Biyokütlenin üç temel yapı bileşeni vardır. Bunlar selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Biyoatık kanakları ise içerikleri oldukça farklı olmakla birlikte altı çeşit biyokütle tipi vardır (Anonim, 2016). Şekil 2.1'de çeşitli biyokütle tipleri görülmektedir.



Şekil 2.1. Biyokütlenin elde edildiği kaynaklar (Anonim, 2016).

Tarımsal Biyokütle Kaynakları: Yağlı tohumlu bitkiler(kanola, Ayçiçeği, soya vb.), şeker ve nişasta bitkileri(patates, buğday, mısır vb.), elyaf bitkileri ve bitkisel atıklar.

Orman ve Orman Kalıntılarının biyokütle kaynakları: Orman ve ormancılık endüstrisi atık ve artıkları, enerji ormanları, enerji bitkileri.

Hayvansal Biyokütle Kaynakları: Büyükbaş, küçükbaş ve kümes hayvanlarının atıkları.

Kentsel ve Endüstriyel Atık Kaynakları: Biyolojik kökenli endüstri atıkları, belediye atıkları, arıtma çamurları vb. şekilde kaynaklardan çeşitli bioatıklar elde edilebilir.

2.5. Yer fıstığı

Günümüzde en çok çerez olarak tüketilen bazen ise yağı çıkartılıp gıda endüstrisinde kullanılan çeşitli yiyeceklerle berber kullanılan YF baklagiller familyasının bir üyesi olup botanik cinsindendir. İçerisinde %80 oranında yağ ve protein barındıran bu ürün, %20 oranında ise oranında karbonhidrat ve diğer maddeleri içerir. Çerez ve yağ sanayisi başta olmak üzere, farklı alanlarda çeşitli şekillerde değerlendirilen değerli bir sınıftadır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. YF hasadı yerden toplama işlemi.

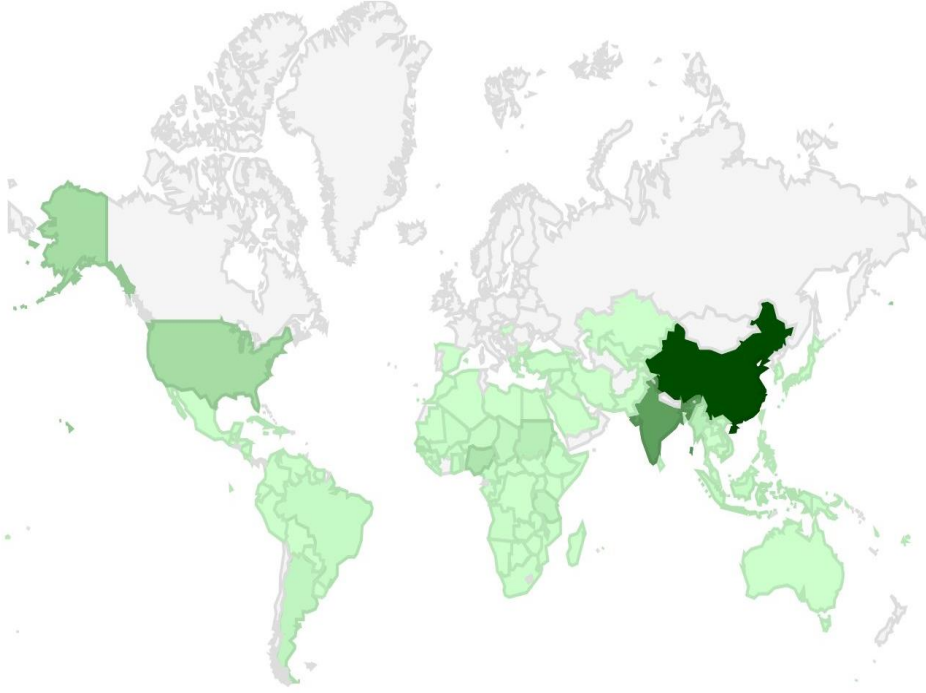
YF'nın farklı türleride tespit edilmiştir; bunların bir kısmı tek yıllık, bir kısmı ise çok yıllık türlerdir. YF, genellikle çerez olarak tüketilmek üzere üretilmektedir. YF, ya dış kabuk kırılmadan ya da kabuğu kırılıp içindeki çekirdek kısmı ayrıldıktan sonra kavrulabilir. Bu işlem sonucu çiğ fıstık tadı giderilmiş olur ve aynı zamanda dayanıklılığı artırılmış olarak tüketime sunulmasına imkan sağlar.

YF yapısı incelendiğinde içindeki yağ oranının diğer bileşenlerine göre daha yüksek olduğu söylenebilir. Bu durum YF'nın bitkisel yağ üretimi açısından önemli bir yere sahip olmasındaki en büyük avantajıdır. YF yağının tadı güzel olup, rengi açık, görünüşü berrak ve yüksek sıcaklık derecelerine karşı oldukça dayanıklı bir yapıya sahiptir. Yapısında doğal halde bulunan antioksidanlardan dolayı kızartılmak üzere kullanıldıktan sonra bile belirli bir zaman dilimine kadar saklanabileceğinden dolayı gıda maddeleri için özellikle tercih sebebidir . YF yağında fazla miktarda oleik asit içermesi nedeniyle fiziksel özellikleri ve besin değeri bakımından diğer bitkisel yağlar içinde zeytin yağına en yakın bitkisel yağlardan biri olarakta kabul edilir.

YF kullanıldıktan sonra elde edildikten arta kalan küspenin, protein değeri yüksektir. Kabuğu sunta ve kömür yapımında, küspesi de hayvan yeminde değerli bir maddedir. Yer fıstığı az miktarlarda da olsa çeşitli tatlı ve şekerlemelerin içinde veya üzerinde de kullanılmaktadır (Chang ve ark., 2013a).

2.6. Dünya’da ve Türkiye’de YK

Dünyada YK üretiminin yaklaşık %90’ gıda sanayisinde kullanılması için üretilir. %10’u ise yem ve tohum gibi diğer amaçlarla kullanılmaktadır. Dünyada; en çok yağ işlenmesinde harcanan YF’ları Güneybatı Asya olurken tüketilmesi ise Kuzey Amerika’dadır. YF yağı en çok Hindistan’da kullanılır bunun en önemli sebebi ise ucuz olmasıdır. Yağı alınmak üzere işlenen YF sonra arda kalan atık kısımda hayvan yemi olarak değerlendirilir. ABD’de üretilen YF’nı daha çok ezme olarak kullanılır ve çoğu beşilde tüketilir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Dünya Kabuklu Yer Fıstığı Üretimi (Birleşmiş Milletler FAO, 2017)

Son yıllarda yapılan araştırmalara göre, dünyada en çok yerfıstığı üreten ülke % 37.8’i ile Çin’dir. Daha sonra Çin’i %15.6 ile Hindistan ve %6.9’u ile Nijerya takip etmektedir. ABD %5.9’u ile kendi üretim ile tüketimi farkını karşılamaktadır. Dünya geneline bakıldığı zaman Türkiye’de de üretimin çok olduğu söylenemez. Buda gösteriyorki dünyada olduğu gibi Türkiye’deki üretimde daha çok iç piyasalara yöneliktir.

2.7. Termokimyasal Dönüşüm Teknikleri

Genel olarak ısı değişimleri ve enerji potansiyellerini inceleyen bilim dalı termodinamiğin birinci yasasına göre enerji vardan yok edilemezken, yoktanda var edilemez. Ancak enerjinin dönüşümü söz konusu olabilir. Burdan yola çıkarak termokimyasal işlemler uygulanarak biyokütlelerde yakıt ve kimyasal madde üretimleri

yapılabilir. Biyokütle dönüşüm teknikleri kullanılarak üretilen bu yakıt veya kimyasal maddelerin enerji verimliliği arttırılabilir. Bu dönüşümlere örnek olarak yanma, gazlaştırma, piroliz ve hidrotermal karbonizasyon gibi bazı teknikler gösterilebilirken detaylı olarak aşağıda ifade edilmektedir.

2.7.1. Yanma

Yakma yöntemi geçmişten günümüze gelen en eski yöntemlerden bir tanesi olup biyokütlenin yüksek ısıya ve sıcaklığa maruz bırakılmasıyla ısı veya elektrik enerjisine dönüşümü için kullanılan tekniktir (Garcia-Perez ve ark., 2001).

Yakma sonucu ortaya çıkan enerji, buhar veya ısı yoluyla ısıtma sistemlerinde, endüstriyel proseslerde ve elektrik üretiminde kullanılabilir. Ayrıca yakma işlemi sırasında verim biyokütlenin nem oranıyla ters orantılıdır. Nem yüksek ise verim düşüktür, nem düşükse verim yüksektir.

2.7.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma, biyokütlenin 800-900°C gibi yüksek sıcaklık değerlerine maruz bırakılarak oksidasyon sonucu oluşan ve beraberinde yanıcı gaz karışımı açığa çıkan termokimyasal bir dönüşüm yöntemidir (Goyal ve ark., 2008). Biyokütle gazlaştırmaları genel olarak, düşük ve orta enerjili gazların yakıtlarının ve kimyasallarının üretimi amacıyla kullanımı düşünülmüştür.

Biyokütlenin gazlaştırılması tekniği, yakma tekniğine göre daha çevreci bir teknik olup daha çevreci bir gaz üretimine olanak sağlamaktadır. Ayrıca biyokütlelerde daha çok uçucu madde bulundurduğundan dolayı gazlaştırma işlemini daha avantajlı duruma getirmektedir. Gazlaştırma işlemi sonrasında oluşan gaz ürün birçok sanayi alanında kullanıma elverişlidir.

2.7.3. Piroliz

Biyokütlenin farklı enerji türlerine dönüştürülmesi için kullanılan en temel termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biride pirolizdir. Piroliz yöntemi ısıl bozunmaya maruz bırakılan oksijen bulunmayan ortamda bekletilerek oluşturulan termokimyasal enerji dönüşüm yöntemi olarak tanımlanabilir. Piroliz işlemi sonucunda hidrokarbonca zengin gaz, yağimsı yapıda sıvı ve karbonca zengin katı ürün elde edilir (Demirbaş, 2009).

Pirolizden sonra elde edilen farklı fazlardaki ürünlerin oranı, uygulanan piroliz yöntemine ve çalışma koşullarıyla doğrudan ilişkilidir. Ürün verimi ve ürün çeşitliliğini en çok etkileyen parametrelerin başında çalışma süresi ve sıcaklığı gösterilebilir. Piroliz yöntemine bağlı olarak elde edilecek ürün sonucunun farklı olmasına yol açabilir (Jarvis, 2004). Örneğin; uzun sürede ve düşük sıcaklıklarda maksimum katı oranıyla, yüksek sıcaklıklarda ve kısa sürede maksimum sıvı oranıyla, yüksek sıcaklık ve uzun sürede maksimum gaz oranıyla karşılaşılabılır (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Piroliz türleri (Jarvis, 2004)

Piroliz Tekniği	Bekletme Süresi	Isıtma Süresi	Sıcaklık °C	Sentez
Karbonizasyon	Günler	çok düşük	400	Odun kömürü
Yavaş piroliz	5-30 dakika	Düşük	600	Yağ, gaz, katı ürün
Hızlı piroliz	0,5-5 saniye	çok yüksek	650	Biyoyağ
Ultra piroliz	<0,5 saniye	çok yüksek	1000	Kimyasallar, gaz

2.7.4. Hidrotermal Karbonizasyon

Hidrotermal karbonizasyon yöntemi madde sentezi esnasında yüksek enerji seviyelerine çıkılmasına gerek kalmadan ve çok fazla yer kaplayan maddelerin daha düşük yer kullanımına indirgenmelerine olanak tanıyan her geçen gün daha da geliştirilen yeni bir tür karbonizasyon yöntemidir. Ayrıca belirli yakıtların ve kimyasalların üretim aşamasında kullanılan karbon sentez yöntemi olarakta kabul edilir. Bu yöntem tabi tutulan maddenin önceki haline göre elementel karbon analiz sonucunun daha yüksek çıktığı söylenebilir ve sergilediği yüksek karbonizasyon performansıda bilimsel olarak kanıtlanmıştır. HTK, hammaddenin elementel yapısına bağlı olarak çok yüksek sıcaklıklara çıkılmadan ve ortalama belli bir bar basınç altında üretim yapılması olayı olarakta açıklanmaktadır (Aydıncak, 2012).

2.7.4.1. Hidrotermal Karbonizasyonun Tarihçesi

Hidrotermal karbonizasyon uygulama işleminin ilk olarak 1910'da yapıldığı düşünülmektedir. Bergius ve ark., hidrotermal yöntemiyle selüloz yapılı ham maddeden

ilgili çalışmalarını 1913 yılında açıklamışlardır (Bergius ve ark. 1913). 1932’de Berl ve ark., yüksek karbon muhtevasına sahip atık ürüne 150-350 °C sıcaklığında hidrotermal karbonizasyon uygulamasını kullandılar (Berl ve ark., 1932). İlerleyen yıllarda Schuhmacher ve ark., HTK bağlı olarak pH’ta meydana gelen değişim sürecini araştırdılar ve kompozisyonlarındaki elementel değişimlerin farklı bozunma mekanizmalarına sahip olduğu kanıtladılar (Hu ve ark., 2008).

HTK prosesi genelde sızdırmaz ve dayanıklı bir kapta tutulan biyokütlenin belirli sıcaklığa ve basınçta maruz bırakılması sonucu karbon yapıları elde edilme yöntemidir. Bu yöntem biyokütlenin termokimyasal enerji dönüşüm yöntemlerinden biri olarak kabul edilir ve karbon yapıları madde sentezi hedeflenir. Farklı tepkime mekanizmaları ve deney şartları göz önünde bulundurulması sonucu iki farklı HTK işlemi olduğu söylenebilir. Bunlardan ilki 300-800 °C gibi yüksek sıcaklıklarda ve basınçta meydana gelen HK eldesi ve diğer HTK işlemi ise 300°C’nin altında gerçekleştiği kabul gören çalışmalardır. Yapılan işlemler sonucunda yüksek ısılarda nano karbon maddeler üretilirken, düşük sıcaklıkta ise HTK yöntemi ile maddelerin yanında kömür gibi farklı malzelerde sentezlenebilir. HTK işleminde basınç ise kapalı bir kap içinde olması sonucu kendiliğinden oluşmaktadır (Aydıncak, 2012).

2.7.4.2. Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemini Etkileyen Parametreler

HTK’ya etki eden parametreler şu şekilde sıralanabilir;

- ✓ Sıcaklık
- ✓ Bekletme süresi
- ✓ Katı yükü
- ✓ Basınç
- ✓ pH vb.

Bu parametreler HTK sırasında ürün oluşumunu etkilerken aynı zamanda ürün oluşum reaksiyonları hızlarını da etkilemektedir.

2.7.4.2.1. Sıcaklık

HTK sıcaklığa bağlı bir yöntem olduğu için sıcaklık ne kadar yüksek seviyede tutulursa maddenin yapısındaki bozunma işlemide o kadar kolaylaşır ayrıca termal dönüşümü süreci hızlanır ama enerji sarfiyatı ve oluşacak karbon yapıları malzemenin ağırlık

kaybı artar. Bu yüzden sıcaklıkla HTK arasında doğdan doğruya bir ilişki söz konusudur. Sıcaklık, HTK oluşacak ürünü ve tepkime hızını etkileyen en önemli kriterlerin başında gelir (Landais ve ark., 1994). Literatürde yapılan çalışmalara göre HTK sıcaklığının reaksiyon basamaklarına etkisinde incelenmiştir. Bitkisel kaynaklı biyokütle kaynaklarının yapısı incelendiğinde her yapının farklı sıcaklıklarda bozunmalar gösterdiği yapılan araştırmalarla kanıtlanmıştır. Örneğin hemiselüloz 180-200°C, lignin 180-220°C arasında ve 220°C'nin üzerindeki selüloz hidrolize olduğu gözlemlenmiştir. (Bobleter, 1994; Hashaikh ve ark., 2007). Sıcaklığa bağlı olarak polimerazasyon oranına göre değişkenlik görülebilirken, polimerazasyonun reaksiyon hızına ise bir etkisinin bulunmadığı varsayılmıştır (Ying ve ark., 2011).

2.7.4.2.2. Bekletme süresi

İnsan hayatı için önemli olan zaman kavramının her yerde ve her canlı için ayrı önemli olduğu gibi bir olaya maruz kalma süresi açısından da aynı derecede önem arz etmektedir. HTC reaksiyonlarında ısı kullanıldığı için ısıya maruz bırakılma süresi de biyokütlenin nasıl etkileneceği sıkça araştırılma konusu olmuştur. HTK bekletme süreleri çalışmadan çalışmaya zaman dilimleri olarak farklılıklar gösterebilir. Literatür araştırmaları incelediğinde bekletme süresine bağlı olarak elementel analiz sonuçlarının yüzdelik dilimlerinde farklılar gözlemlenmiştir. Bu farklı sonuçlar ve karşılaşılan durumlar gösteriyorki bekletme süresinin aslında karbon muhtevasına ve doğrudan olmasada dolaylı yoldan reaksiyon şiddetine katkı sağladığı gözlemlenmiştir. Tabi bu gözlemler genel sonuçlardır. Her farklı çalışmada özgünlük gösterebilir (Schuhmacher ve ark., 1960). Aynı zamanda bekletme süresinin polimerizasyona etkisinde incelenmektedir (Funke ve Ziegler, 2010).

Yapılan araştırmalara bakılarak bekletme süresinin etkisini HK'de incelemek adına yüksek enerjili HK elde için önemli parametrelerden biri olduğu söylenebilir.

2.7.4.2.3. Katı yükü

HTK yöntemi kapalı bir kaptaki ve belirli bir basınçta gerçekleştiği için hazneye konulan madde miktarı sınırlı bir hacme sahiptir. Ayrıca kullanılan biyokütle oranına göre su ilavesi yapılmaktadır. Buda katı yükünün sıvı karışımında dengeli olarak kullanılması gerektiğini gösterir ve dengenin nedenli önemli olduğunu vurgular. Örneğin, belirli miktarda bir biyokütlenin, biyokütle oranıyla sıvı eklenerek bulamaç haline getirilmesi

sonucu hidrotermal karbonizasyon oluşumunun katı yüküyle doğru orantılı olarak arttığı söylenebilir (Basso,2016; Missaoui, 2017). Fakat fazla suya bağlı olarak maddenin nem içeriğinin yüksek olması durumunda biyokütlenin sıvı fazlı karbon kaybının beklenilenden daha yüksek olacağı öngörülür. Sıvı fazda bulunan monomer yapıların yüksek olması durumunda polimerizasyon işleminin erken başlamasına yol açar ve bu durumda sentez sırasındaki katı yükünün oluşmasına avantaj sağlar (Funke ve ark., 2010).

2.7.4.2.4. Basınç

Hidrotermal karbonizasyon reaktöründe işlem kapalı ve sıcak bir ortamda gerçekleştiğinden dolayı basınç kendiliğinden oluşur ve ısıtma sırasında otomatik olarak artış gösterir. Buda basınç ile sıcaklığın doğru orantılı olduğunu gösterir. Buna bağlı olarak HTK istenilen sıcaklığa ulaştığında basıncın en yüksek seviyeye ulaşması beklenir. Bekletme süresinde ise sıcaklık sabit tutulmasına rağmen, gaz oluşumu nedeniyle basınç artar. Bu sebeple basınç sürecin içerisinde hem doğrudan, hem de dolaylı yoldan etkili bir parametre olarak düşünülmektedir.

HTK oluşan ürünlerin artan tepkime basıncı sonucu karbon yapıları madde sentezinin zayıfladığı görülmüştür. Fakat aynı zamanda Hashaikh ve ark., yüksek basınçlarda diğer organik maddelerin biyokütleden daha çabuk çözünerek uzaklaştığı sonucunu gözlemlemişlerdir (Hashaikh ve ark., 2007).

2.7.4.2.5. pH

Hidrotermal karbonizasyon yöntemi sırasında farklı tür asitlerin bir araya gelerek çeşitli asidik yapılar oluşturması sonucu pH'ı düşer. Ortamın asitlik düzeyi artıkça da biyokütlenin istenmeyen bileşiklerden uzaklaştırılması işlemi kolaylaşır. Bunun en büyük sebebi ise biyokütlenin hidroliz olması esnasında katalizör görevi gibi görev görmesidir (Kuster, 1990; Sevilla ve Fuertes, 2009).

2.8. Karbon Esaslı Malzemeler

Dünya üzerinde var olan bütün maddeler dikkate alınacak olursa bir oluşum sonucu ortaya çıktığı gözle görülür bir ispattır. Bu durumun daha da detayına inilecek olunursa aslında gördüğümüz ve bildiğimiz bütün maddeleri göz önüne alırsak hiçbirinin tek başına meydana geldiği söylemi kabul edilemez bir ifadedir. Her madde birtakım atomların ve ya moleküllerin bir araya gelmesiyle oluşmuştur. Çeşitli örnekler bu duruma

verilebilir. Bunların içinde en güzel örneklerden biride üzerinde yaşadığımız, besin ihtiyacımızı karşıladığımız ve çeşitli yapılar inşa ettiğimiz gözle baktığımızda tek parçadan oluştuğunu zannettiğimiz topraktır. Bilinen bütün doğal elementler toprakta bulunabilirken ancak bu elementlerden Si, O, Fe, Al, Mg, Ca, Na, P, N, K, S, Mn, Cl ve C olmak üzere 14 tanesi arz kabuğunun %99.8'ini oluşturduğu bilimsel olarak söylenmektedir. Diğer elementlerin toprak oluşumuna katkı miktarı daha düşüktür. Bu 14 elementten sadece Si, O, Fe ve Al toprak inorganik bileşiminin %90'nını oluşturur.

Maddelerin içerdiği içeriğe beğli olarak maddenin hangi davranışa daha yatkın olduğu söylenebilir. Burdan hareketle karbon muhtevasının yüksek olduğu yapılardan daha çok karbon sentezi sağlanabilir veya daha fazla karbonik davranmasını beklenebilir. Bu tür maddeler, karbon esaslı maddeler olarakta adlandırılır. Karbon esaslı maddelerin doğadaki miktarı oldukça fazladır.

Karbondioksit, havada % 0.03 ve çözünmüş olarak da su içerisinde bulunmaktadır. Karbonun toprakta ise daha çok karbonat olarak bulunduğu bilinmektedir. Karbon (C), oksijen (O), hidrojen (H) ve azotun (N) oluşturduğu bileşiklerin, bitkisel ve hayvansal organizmaların yapısı içinde oldukça önemli bir yeri teşkil etmektedir. Günümüzde şüana kadar karbon içermeyen herhangi bir canlı türüne rastlanmamıştır. Karbon bileşiklerinin yapısının daha iyi anlaşılması ve incelenmesi için yeni bir bilim dalı ortaya çıkmıştır ve organik kimya adı verilmiştir.

2.8.1. Aktif karbon

Gelişmiş gözenek yapısı ve geniş iç yüzey ($400-3000 \text{ m}^2/\text{g}$) alanına sahip karbon muhtevasına sahip maddelere verilen genel adlandırmaya aktif karbon denir. Aktif karbon içerisinde karbon muhtevası bulunan maddelerin çeşitli kimsallar ve yöntemler aracılığıyla aktif hale getirilmesi sonucunda oluşur. Aktif karbonun yüzey alanı, yüzey kimyası, gözenek boyutu vb. parametreler performansı konusunda belirleyici rol oynar (Yeganeh ve ark., 2006).

İçinde karbon muhtevası bulunan bir çok yapıdan aktif karbon üretilebilir. Bunlar kimi zaman bitkisel kökenli, kimi zaman ise mineral kökenli veya polimerik maddelere olabilir. Kullanılan ham madde ve yöntem ile alakalı aktif karbonlar farklı yapısal özelliği sahip olabilirler (Yeganeh ve ark., 2006).

Aktif karbonlar, gözenekler ve genişliklerine göre farklı özellikler göstermektedir.

IUPAC'in sınıflandırmasına göre;

- Mikrogözenekler: $< 2\text{nm}$
- Mezogözenekler: $2 - 50\text{ nm}$
- Makrogözenekler: $> 50\text{ nm}$

Mikrogözenekler, diğerlerine nazaran en yüksek yüzey alanına sahip olup kapasitör ve adsorpsiyon kullanımında önemli bir yere sahiptirler. Makrogözenekler, adsorpsiyon uygulamalarında mikrogözenekler kadar etkili olmasalarda, mezogözeneklerden ve mikrogözeneklere doğru difüzyon hızının artmasında daha fazla performans sağladıkları söylenebilir.

2.8.2. Biyokömür

Biyolojik kömür geçmişten günümüze gelen bir kömürleştirme yöntemidir. Halk arasında bilinen diğer adıyla mangal kömürüde denilir. Odunsu ve ormansal atıkların oksijenle teması önlenerek ısı ile işleme kömürleştirilme yöntemidir.

Biyolojik kömürün gözenekli yapısının fazla olması sayesinde sadece yakıt olarak kullanımı dışında kendisine ait başka kullanım alanları da açılmasına neden olmuştur. Örneğin biyokömürden üretilen ilaçların zehirlenmelerde etkili olduğu anlaşılmıştır. Biyokömür yapısı itibariyle atık sularındaki kirliliğin giderilmesinde ve filtre görevi görmesine bağlı olarak temizlik alanında da kullanıma uygundur.

Toprakta birçok mikroorganizma bulunur bu organizmalar biyolojik hareketlere için uygun ortam hazırlar. Bunun sonucu olarak biyolojik kömürün toprakta tamamlayıcı unsurlardan biri olduğu söylenebilir. Biyokömür gübreleme ile verilen mineral ve bitki besin elementlerinin yıkanıp gitmesini önlemesine bağlı olarak toprak verimliliğini yükseltmektedir.

2.8.3. Hidrokömür

Hidrokömür, kömürün hidrotermal karbonizasyon (biyokütlenin su varlığında $200-300^{\circ}\text{C}$ 'lik bir sıcaklık aralığında ısıtıldığı bir süreç) ortaya çıkan bir kömürleştirme

yöntemidir. Katı ve sıvı faz olmak üzere iki fazdan oluşur. Bu durumda bulamaç halini almasına sebep olur.

Hidrokömür, kritik altı suda hidrotermal karbonizasyon yoluyla 180–260 °C gibi nispeten düşük bir sıcaklıkta üretilir . Biyokömür, kavrulmuş odun ve hidrokömür benzer görünse de bazı özellikler bakımında çeşitli farklılıklar olduğu söylenebilir. Bu farklılıklara örnek gösterilecek olunursa üretilme biçimleri, ürün motivasyonu ve ayrıca fiziksel ve kimyasal özellikler olmak üzere çeşitli parametreler sayılabilir. Kuru oksijensiz ortamda üretilen biyokömürü, hidrokömürle kıyaslamak olursak hidrokömürün daha düşük sıcaklıklarda üretildiği ve üretim sırasında su kullanımının olduğu farkı ortaya çıkacaktır. Biyokömür, öncelikle toprak iyileştirme ve karbon tutma için özelliğiyle faydalı bir madde olarak kullanılırken, hidrokömürün katma değerli endüstriyel kullanımı vardır.

Hidrotermal karbonizasyon yöntemi, düşük sıcaklıklarda ve kapalı ortamlarda gerçekleştiği için diğer yöntemlere göre daha hızlı ilerleyen bir süreçtir. Burada daha yüksek sabit karbon, daha yüksek enerji yoğunluğu, ancak hidrokömürde daha düşük kütle verimi kaydedilir. Hidrokömürün önemli bir olumlu özelliğide hidrotermal karbonizasyondan sonra oluşan düşük kül değerileridir. Bunun en büyük sebebi ise proses sırasında inorganik cüruf oluşturan maddelerin çoğunu biyokütleden arındırmasıdır.

2.9. Su Kirliliği

Dünya üzerinde iki farklı su kaynağı bulunmaktadır. Bunlardan ilki içilebilir olarak kabul edilen tatlı su kaynakları, ikinci kaynak ise içilemez olarak kabul gören tuzlu su kaynaklarıdır. Tuzlu su, insan vücudunda iç organların hasar görmesine neden olur ve vücudun işlevsel kısmında bozukluklar meydana getirebilir. Bundan dolayı insan yaşamını idare ettirebilmesi için ve vücut metabolizmasını koruyabilmesi için tatlı su kaynağına ihtiyaç duyar. Tatlı su kaynakları, insan var olduğu müddetçe için önemli bir yere sahiptir ve sahip olmayada devam edecek gibi görünüyor. Tuzlu su kaynakları ise doğrudan ve dolaylı yoldan hayatımızın bir parçası olmaya devam etmektedir. Bir yandan tuzlu suda yaşayan çok fazla sayıda canlı ve organizmaların olduğu doğrulanabilir bir gerçekliktir. Diğer yandan ise tuzlu suyun sınırlı miktarda bulunan tatlı suya dönüştürülebilmesi ihtimali olduğundan tuzlu suda insan yaşamı boyunca vazgeçilemeyecek derecede önem arz etmektedir. İnsan yaşamı için bu kadar kıymetli

olan bir maddenin gerek tatlı gerekse tuzlu su kaynakları olsun farketmez su kaynağının temizliğide çok önemlidir.

Hızla gelişen teknoloji ve sanayinin artan insan yaşamını kolaylaştırmanın yanında; çevre kirliliği beraberinde getirmektedir. Bu kirlili türleri; hava kirliliği, su kirliliği, toprak kirliliği vb. olarak sıralanabilir. Günümüzde gözle görülebilir derece artan bu kirlilikler insan yaşamını da olumsuz yönde etkilediği kaçınılmaz bir gerçektir. Son zamanlarda karşılaştığımız ve insan yaşamının etkilendiği bu kirliliğin başında gelebilecek kirliliklerden biride su kirliliğidir.

Su kirliliği; suyun çevreden gelen fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak gözle görülen veya görülemeyen zararlı atık maddelerin suya karışması sonucu olumsuz etkilerin ortaya çıktığı bir çevresel kirliliktir. Su kirliliği gerek ağır metallerle, gerekse zararlı madde sızıntılarıyla kirlenmiş atık suların karışmasıyla, hem insan sağlığı için hem de çevresel zararları göz önünde bulundurularak su endüstrisinde en büyük sorunlardan biri haline gelmiştir. Bu sorunun giderilmesi için çeşitli atıksu arıtma yöntemlerine ihtiyaç duyulmuştur.

2.10. Atık Su Arıtma Yöntemleri

Son yıllarda gereğinden fazla oluşan atık suların miktarı doğanın özümleyebileceği kadarını aşmış ve çevre kirliliğine sebep olmuştur. Bu çevre kirliliği ekolojik dengeyi olumsuz yönde etkileyeceğinden bu durumun önüne geçilmesi gerekmektedir. Bunun için ilk olarak atık suları uzaklaştırmadan önce arıtılması ön plana çıkmıştır. Atıksuların farklı özellikleri mevcuttur ve ona görede arıtma yöntemleri de farklılık göstermektedir. Atık suların, büyük çoğunluğu su iken geri kalan kısmı kirletici maddelerdir. Suyun içindeki kirlilikler kimi zaman suda çözünmüş haldedirler, kimi zaman ise partikül halinde su dibinde bulunabilirler. Bu özelliklere sahip maddelerin hangi arıtma yöntemine daha yatkın olduğu hakkında bilgi edinilebilir (Robinson ve ark., 2001).

2.10.1. Fiziksel Arıtma

Atık su fiziksel arıtması maddelerin mekaniksel olarak arıtılması olayıdır. Arıtma sırasında yoğunlukla tanecik boyutundan ve yoğunluk farkından vb. parametrelerden yararlanılır. Genelde iki aşamadan oluşur. Öncelikle kâğıt, tekstil atıkları, plastik, metal gibi iri katı maddeler ile kum ve yağ-gres gibi maddelerin ön arıtması olayı

gerçekleştirilir. Sonraki aşamada ise atıklardan ayrılan atık suların uzaklaştırma işlemlerini kapsar. Fiziksel arıtım yönteminde kullanılan eleme, öğütme, çöktürme, karıştırma, yüzdürme ve havalandırma yöntemleri örnek olarak gösterilebilir. Fiziksel yöntemler kimyasal ve biyolojik yöntemlere oranla daha düşük maliyetli olmasının avantajını taşıırken arıtılacak suyun miktarına bağlı olarak arıtım sırasında daha uzun süre kayıpları yaşatma dezavantajını da beraberinde getirir (Sarıkaya, 2005).

2.10.2. Kimyasal Arıtma

Kimyasal arıtma, suda çözünmüş halde bulunan kirleticilerin kimyasal reaksiyonlarla çözünürlüğünün düşürülmesi maddelerin yumaklar halinde birikimler oluşturarak çöktürülmesi amacıyla atık suyun arıtılması sonucu kullanılan bir yöntemdir. Kimyasal arıtma, içme suyu arıtımında ve endüstriyel atık suyun arıtımında olduğu gibi diğer kullanım alanlarında da yaygın kullanıma sahiptir. Kimyasal arıtmanın kullanım amaçlarından bazıları aşağıda sıralanmıştır;

- Organik ve inorganik bulanıklığın giderilmesi,
- Renk, Koku ve tat yapıcı maddelerin giderilmesi,
- Zararlı elementlerin giderimi,
- Ağır metal giderimi vb. olarak sıralanabilmektedir (Slokar ve Marechal, 1998).

2.10.3. Biyolojik Arıtma

Atık sularda sadece yararlı biyolojik organizmalar bulunmaz. Birçok zararlı biyolojik organizmalarda bulunur. Hatta çoğu zaman kirliliğe bağlı olarak zararlı biyolojik organizmaların varlığı yararlı biyolojik organizmaya göre daha yüksek olduğunda söylenebilir. Buda yaşanılabilir temiz bir dünya düzenini ve insan sağlığını olumsuz yönde tehdit eder. Zararlı organizmaların ve toksit maddelerinin giderilmesi oldukça önemlidir. Bu mikro organizmaların ve toksit maddelerin ayrıştırılması için fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yetersiz olduğu görülünce biyolojik arıtım yöntemlerine yönelimler söz konusu olmuştur.

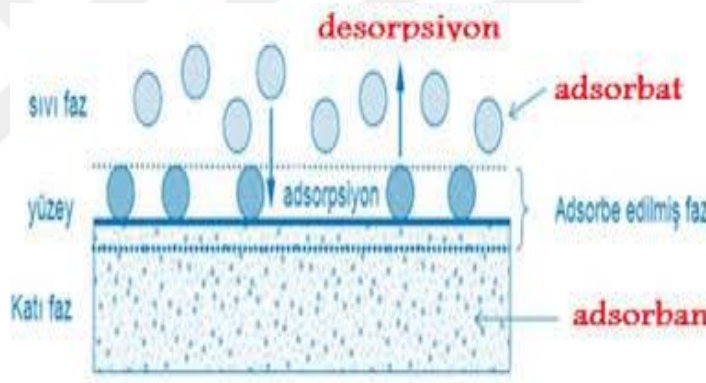
Çevre koşulları (pH, sıcaklık, oksijen oranı, karbondioksit oranı, toksisite vb.) organizmaların üzerinde oldukça dikkat edilmesi gereken bir husustur. Mikroorganizmaların büyüme oranı, ortamın fiziksel özelliğine ve çevresel şartlara bağlı

olduğundan biyolojik arıtmada bu özelliklerden yararlanılarak atık suların arıtılmasında kullanılan parametrelerdir (Robinson ve ark., 2001).

2.10.4. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin kısmen sabit bir temas alanına tutunmasıyla oluşan olaya adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması olayına ise desorpsiyon, sabit yüzeye (genellikle katı yüzey) adsorplayıcı, tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir.

Adsorpsiyon madde yüzeylerinin bir birine tutunması özelliğinden faydalanarak ayırt edici özelliği bulunmaktadır. Bu nedenle kirlilik gidermede yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Dahası kullanılan bu teknik sayesinde gözle görünemeyecek düzeyde çalışmalar yapıldığı bilinmektedir. Kirlilik gidermede kullanılan bu yöntemin daha sonradan ayrıştırılma yapılmasına da imkân tanımaktadır (Tan, 2015). Şekil 2.4’de madde yüzeyi adsorpsiyon işlemi gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Madde yüzeyi adsorpsiyon işlemi (Tan, 2015)

2.10.4.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

2.10.4.1.1. Yüzey alanı

Adsorpsiyon yüzey alanına tutunma özelliği sergilediğinden yüzey alanı ne kadar fazla olursa adsorpsiyon kapasitesi o kadar yüksek olur. Buda demek oluyorki adsorpsiyon yüzey alanı ile doğru orantılıdır (Koçer, 2013).

2.10.4.1.2. Gözenek büyüklüğü

Adsorpsiyon her ne kadar yüzey alanında gerçekleşirse de küçük moleküllerin adsorpsiyonu gözenek hacimleri için oldukça önemlidir. Gözenekler mikro, mezo veya

makro olmak üzere üç farklı yapıda olabilir. Yüzey alanı ne kadar büyük ve gözenekli ise adsorpsiyon kapasitesini ve performansını iyi yönde etkiler (Koçer, 2013).

2.10.4.1.3. Tanecik boyutu

Tanecik boyutu ne kadar küçük olursa adsorpsiyon hızı o kadar yüksek olur, tanecik boyutu arttıkça adsorpsiyon hızı düşmektedir. Aynı zamanda tanecik boyutu azaltıldığında yüzey alanı artacağından dolayı adsorplanan madde miktarı yine artacaktır (Kule, 2014).

2.10.4.1.4. Çözünürlük

Çözünürlük ile adsorpsiyon arasında ters bir ilişki söz konusudur. Çözeltideki çözünürlük arttıkça çözücü çözünen arasındaki bağ kuvvetlenir ve adsorpsiyon derecesi düşer (Kule, 2014).

2.10.4.1.5. İyon yükü

İyon yüklü moleküllerin adsorpsiyon eğilimleri aralarındaki bağsal çekimden dolayı daha düşüktür. İyon yükü ile adsorpsiyon ters orantılıdır (Kıvanç, 2011).

2.10.4.1.6. Polarlık

Polar madde polarda iyi çözünürken apolar madde apolarda iyi çözünür kuralı adsorpsiyon içinde geçerlidir (Işık, 2012).

2.10.4.1.7. pH

Adsorpsiyon çözeltisinin pH'ı adsorpsiyonu ve hızını etkiler. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir (Serin, 2010).

2.10.4.1.8. Sıcaklığı

Adsorpsiyon olayı gerçekleştiği esnada sisteme ısı verildiğinde adsorplanan madde artar, fakat adsorpsiyon olayı gerçekleştiği sırada ısı açığa çıkıyorsa adsorpsiyon performansı düşer (Gündüzoğlu, 2008).

2.10.4.1.9. Karıştırma hızı

Karıştırma hızı gözenek difüzyon hızını etkiyorsa adsorpsiyon gerçekleşme hızıda artar. Karıştırma hızı gözenek difüzyon hızı etkiyelemiyorsa gözenekler hızla dolmayacağından adsorpsiyon hızı için bir yorumda bulunulamaz (Kıvanç, 2011).

2.10.4.1.10. Temas süresi

Adsorpsiyon işlemi sırasında yalnızca büyük taneciklerin adsorpsiyonu gerçekleşmez aynı zamanda küçük taneciklerinde adsorpsiyon gerçekleşir. Bu yüzden temas süresi ne kadar fazla olursa o kadar adsorpsiyon iyi yönde etkilenecektir fakat belirli bir seviyeden sonra gözenek hacimleri doldurulacağından doygunluk seviyesine ulaşması beklenir. Bu duruma bağlı olarakta yüzeydeki hareketliliğin düşmesi beklenir. Adsorpsiyon işlemi sabit bir değere ulaşip çok fazla değişkenlik göstermesi beklenmez (Kule, 2014).

2.10.4.2. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi bir dengeye ulaşıldıktan sonra çıkan sonuçlara göre hangi izoterm yakını olduğu hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Denge yakalandıktan sonra adsorplanan madde derişimi ve miktarıda sabit kalır, sabit sıcaklıkta birim adsorban ağırlığında derişimin fonksiyonu belirlenir. Bu sonuç fonksiyonuna adsorpsiyon izotermi adı verilir (Yılmaz, 2007).

Adsorpsiyon izotermi, adsorbat ve adsorban arasındaki ilişki bakımından oldukça önemli bir parametredir. Adsorpsiyon dengeye ulaştığı süre zarfında adsorbat maddenin katı ve sıvı faz arasındaki ilişkisi gözlemlenebilir. Matematiksel olarak birçok model izoterm ortaya konulmuştur. Freundlich ve Langmuir en yaygın kullanılan iki izotermidir. Freundlich fiziksel özellik gösterirken ve Langmuir kimyasal özellik sergiler fakat Langmuir kimyasal özelliğin yanında fiziksel özellikleride barındırır (Hameed ve Rahman, 2008).

2.10.4.2.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izotermi, tek tabakalı adsorpsiyonlar için geçerlidir. Bu izoterm adsorpsiyonun dengeli (üniform) olduğunu ve adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra adsorbana madde giriş çıkışı (transmigrasyon) yapılmadığını kabul eder (Langmuir, 1918).

Langmuir izoterminin lineer eşitliği (2.1) ile hesaplanır (Kuo ve ark.,2008).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(qm.b)+C_e/qm} \quad (2.1)$$

Burada;

C_e: Denge anındaki konsantrasyonu,

q_e: Adsorbe edilen madde miktarı,

b : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg),

qm: Adsorplayıcının adsorplama kapasitesidir (mg/g).

Maddenin adsorpsiyona ne kadar elverişliliğini bulmak içinse boyutsuz R_L değerinin bulunması gerekir (Kuo ve ark., 2008).

$$RL = \frac{1}{1+b.C_0} \quad (2.2)$$

Burada;

b: Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg),

C₀: Başlangıç konsantrasyonudur.

Bulunan R_L değeri 0-1 arasında ise adsorpsiyona elverişli olduğu söylenebilir (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3. R_L değerleri sonuçları (Kuo ve ark., 2008)

R _L DEĞERLERİ	İzoterm Tipi
R _L > 1	Elverişli Olmayan
R _L = 1	Lineer
0 < R _L < 1	Elverişli
R _L = 0	Tersinmez

2.10.4.2.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich denge fonksiyonundan hazırlanan diğer bir izoterm modelidir. Çok tabakalı adsorpsiyon uygulamalarında kullanılır. Yüzeyi heterojen olan adsorpsiyon

uygulamaları için kullanımı yaygındır. Daha çok Fizel özellik eğilimde olan bu izoterm hesaplamaları (2.3) ile sağlanır.

$$qe = KF.Ce^{1/n} \quad (2.3)$$

Burada;

Ce: Denge anındaki konsantrasyonu,

qe: Adsorbe edilen madde miktarı,

KF : Adsorplayıcının Freundlich izoterm sabiti $[(mg/g)(mg/L)^{-1/n}]$,

n: Adsorplananın Freundlich izoterm sabitidir.

Denkleminde C_e (mg/mL) ve q_e (mg/g) kullanılarak denge konsantrasyona bağlı olarak absorbe edilen miktar hesaplanır (Rao ve ark., 2009). Daha sonra Freundlich sabitleri K_F ve n eklenerek denklemin lineer hale getirilir ve karşılıklı logaritma alınırken orta çıkan Freundlich denklemi (2.4)' de verilmiştir (Memon ve ark., 2007).

$$\ln(qe) = \ln(KF) + \frac{1}{n} \cdot \ln Ce \quad (2.4)$$

Burada;

Ce: Denge anındaki konsantrasyonu,

qe: Adsorbe edilen madde miktarı,

KF : Adsorplayıcının Freundlich izoterm sabiti $[(mg/g)(mg/L)^{-1/n}]$,

n: Adsorplananın Freundlich izoterm sabitidir.

$\ln(q_e)$ ile $\ln(C_e)$ ile çizilen grafiğin doğru eğimi n değerini verirken, kesim noktası ise K_F değerini verir (Memon ve ark., 2007).

2.11. Enerji Depolama

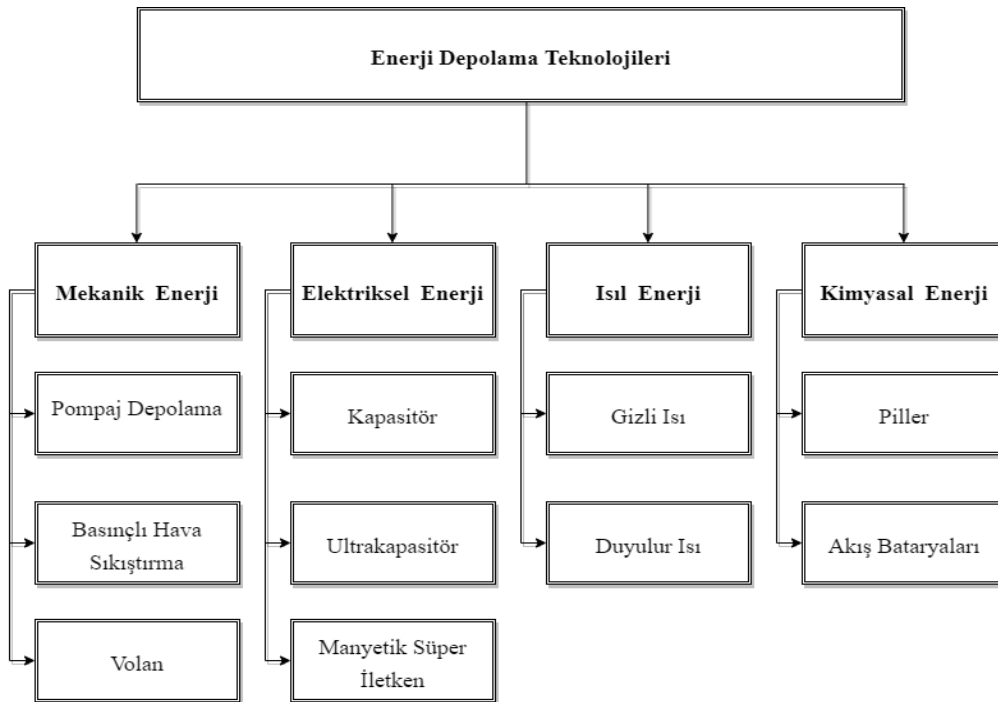
19 yy. ve sonrasında kullanılan yenilenemez enerji kaynaklarının varlığı git gide azalmaktadır. Enerji ihtiyacı ise sürekli olarak artmaktadır. Bu durumla ilgili her hangi bir önlem alınmaz ise sınırlı miktarda olan enerji kaynaklarının bitmesi kaçınılmaz bir gerçektir. Zamanla bu durum gösterdiği her ne kadar sınırlı yenilenemez enerji kaynakları için önlem alınsada zorunlu kullanıma bağlı olarak birgün istenmeyen sonuçlar doğuracaktır. Bu yüzden akademik çalışanlar ve şirketler yenilebilir enerji kaynaklarına yönelimlerini arttırdı. Kullanımı oldukça artmaya başlayan yenilenebilir enerji, yenilenemez enerjiye göre daha çevreci ve ekonomik olmasının yanında daha da

verimlidir. Artan çalışmalar ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak yenilenebilir enerji kaynaklarının sayıları da bu sonuçlarla doğru orantılı olarak beraberinde arttı.

Günümüzde kullanımı artan yenilenebilir enerji getirdiği güzelliklerin yanında eski enerji kaynaklarına göre bir takım yeni sorunları da beraberinde getirdi. Diğer enerji kaynakları çoğu zaman aynı koşullardayken yenilenebilir enerji için aynı şey söylenemez. Yenilenebilir enerji kaynaklarına rüzgar, yağmur, güneş enerjisi, gelgitler, dalgalar ve jeotermal kaynaklar örnek olarak gösterilebilir. Bu kaynaklardan anlaşılabileceği gibi yenilenebilir enerji kaynakları meteorolojik olaylardan ve iklime olaylarında fazlasıyla etkilenebilmektedir. Enerji açısından ne kadar ilerlenmiş olsada süreklilik konusunda yetersiz kalmıştır. Bu sebeple üretilen enerjinin depolanmasına ihtiyaç duyulmuştur.

Enerji, maddenin iş yapabilme yeteneğidir. Enerji yoktan var edilemez yada var olan enerji yok edilemez; sadece bir formdan diğerine dönüştürülebilir. Enerji, elektromanyetik alan, nükleer, yer çekimi, kimyasal enerji vb. gibi birçok biçimde olabilir (Simon ve Gogotsi, 2008).

Bir enerji farklı yollarla depolanma yeteneğine sahiptir. Genel olarak enerji depolamayı mekanik ,elektriksel, ısı ve kimyasal olmak üzere dört farklı şekilde sıralayabiliriz (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Enerji depolama teknolojileri (Mert ve ark., 2018)

2.12. Kapasitörler

Yenilenebilir enerji kaynaklarına rüzgar, yağmur, güneş enerjisi, gelgitler, dalgalar ve jeotermal kaynaklar örnek olarak gösterilebilir. Bu kaynaklardanda anlaşılabilceği gibi yenilebilir enerji kaynakları metrorolojik olaylardan ve iklime olaylarında fazlasıyla etkilenebilmektedir. Enerji açısından ne kadar ilerlenmiş olsada süreklilik konusunda yetersiz kalmıştır. Bu sebeple üretilen enerjinin dopolanmasına ihtiyaç duyulmuştur.

Enerji depolaması mekanik ,elektriksel, ısı ve kimyasal olmak üzere dört farklı şekilde depolanabilir. Her ne kadar diğer yöntemler enerji depolanmasına imkan sağlasalarda olsalarda elektriksel yöntemdeki gelişmeler hızla artmıştır. Bu yöntemler kapasitör, ultrakapasitör ve manyetik süper kapasitörler üç farklı başlık altında toplanmıştır. Diğer iki kapasitör arasındaki farkları anlamak için öncelikle kapasitörün yapısını bilmek gerekir. Enerjiyi elektriksel ve manyetiksel özelliği kullanarak veya başka bir ifadeyle enerjiyi elektromanyetik alan içinde tutarak biriktirme işlemine yarayan cihazlara kapasitör denir (Grbovic, 2013).

Kapasitör iki paralel elektrotun bir araya getirilip elektrotlar arasındaki voltaj veya potansiyel farkından yararlanarak oluşturulur. Bir elektriksel devreye bağlı bir kapasitör voltajına göre belli bir süre için enerji kaynağı olarak çalıştırılabilir (Pandolfo ve ark., 2013).

Kapasitörlerin iki adet uygulama alanı mevcuttur. Bunlardan ilki akımı kesmek için filtre olarak kullanımı ve diğeri ise şarj-deşarj olayıdır (Pattahil ve ark., 2014).

Spesifik kapasitans ve diğer parametreler arasındaki bağlantı:

$$C = \frac{A}{2 \cdot v \cdot \text{Çalışma Potansiyel Aralığı}} \quad (2.5)$$

Burada;

C: Spesifik Kapasitans,

A: CV eğrisi altında kalan mutlak alanı,

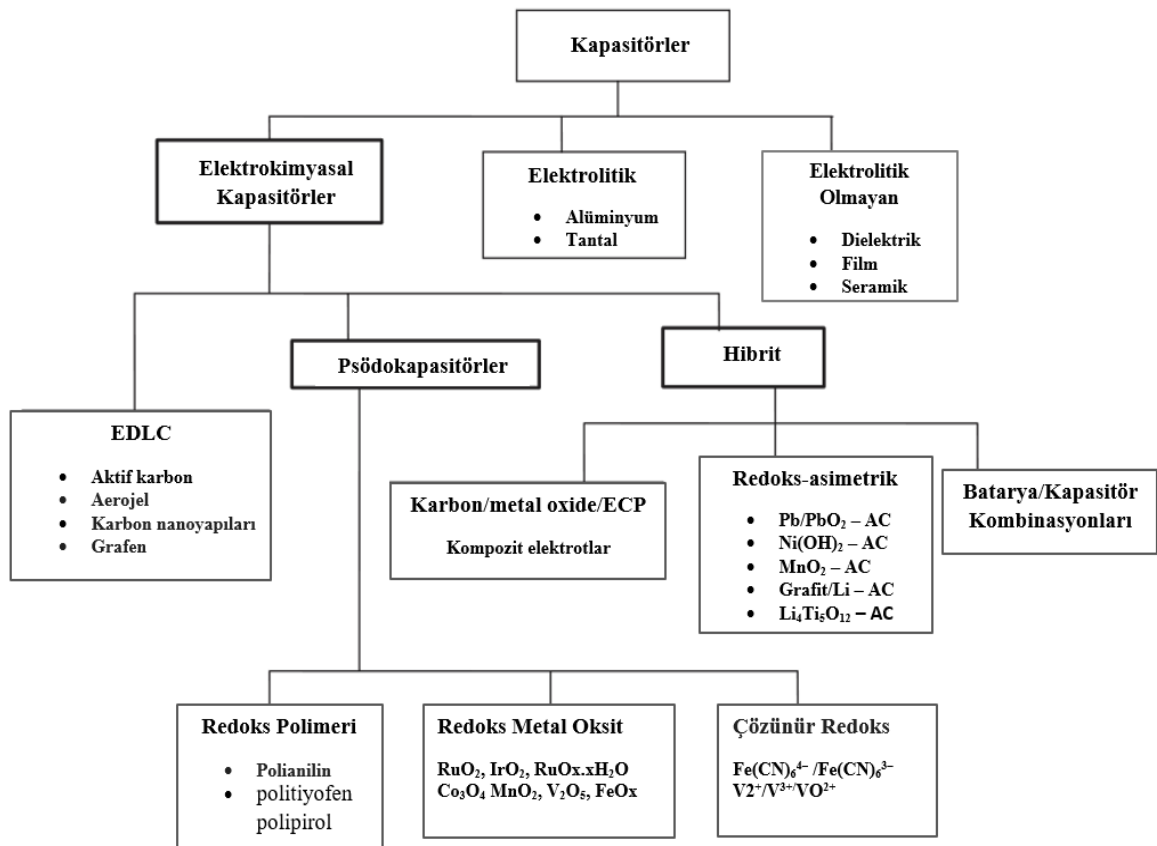
v : tarama hızıdır.

Bu paremeteler yerine konulduğunda maddenin spesifik kapasitans değerleri hesaplanabilir.

Spesifik kapasitansı belirleyen üç ana faktör:

- CV eğrisi altında kalan mutlak alanı,
- tarama hızı,
- çalışma potansiyel aralığı özellikleridir.

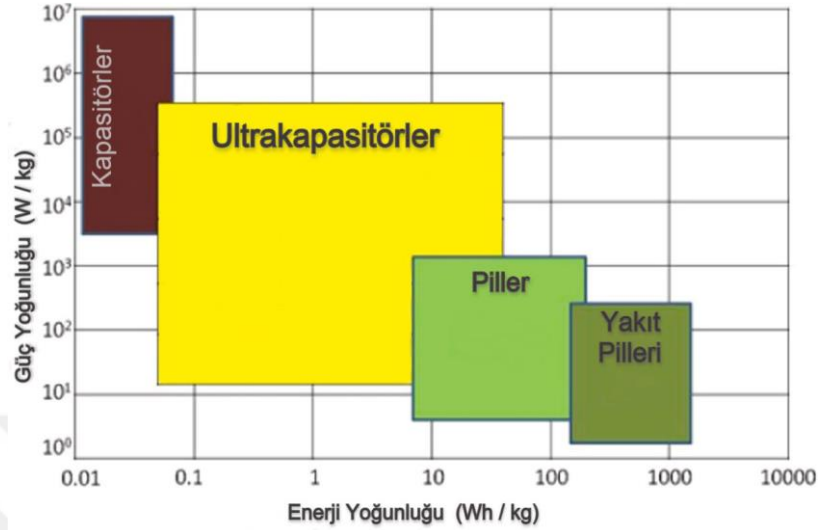
Kapasitörler, elektrokimyasal, elektrolitik ve elektrolitik olmayan olmak üzere üç farklı gruplara ayrılırlar. Kapasitörlerin farklı yapısal özelliklerine göre aşağıdaki sınıflandırılma yapılmıştır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Kapasitörlerin sınıflandırılması (Pandolfo ve ark., 2013)

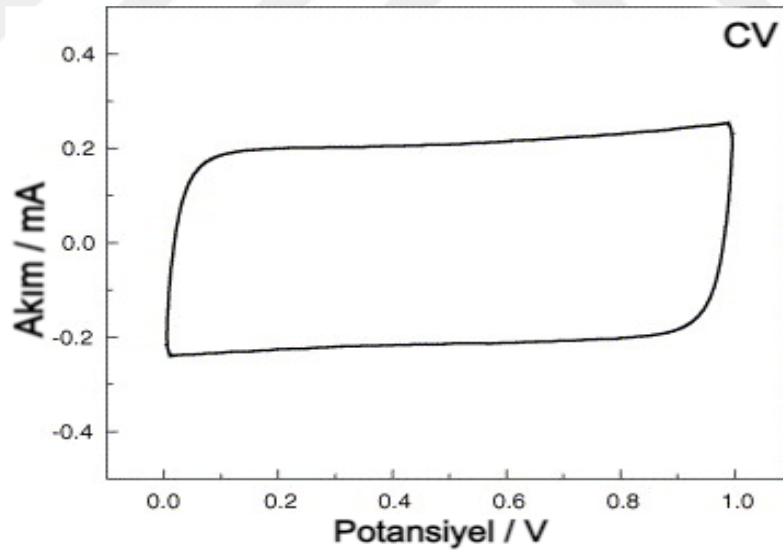
Ragone diyagramı (Şekil 2.7) depolama cihazlarının enerji ve güç kapasitelerini karşılaştırmak için kullanılan bir diyagramdır. Enerji depolamasının spesifik güç ve spesifik enerji değerleri olarak tanımlanabilir. Ragone diyagramına göregün geçtikçe değer kazanan kapasitör ve süperkapasitörleri inceleyecek olursak pillere göre daha düşük enerji yoğunluğuna sahip olmasına karşın daha fazla güç açığa çıkarmaktadır. Buda günümüzde yaygın enerji kaynağı olarak kullanılan pillerin ve bataryaların yerlerini yavaş yavaş kapasitörlere ve süperkapasitörlere bıcağının kanıtı. İlerleyen süreçte

kapsitörlerin ve süperkapsitörlerin pillere oranla enerji depolama kapasitelerini ve güç yoğunluğunu daha da güçlendirmesi yönünde çalışmalarında devam edilmektedir (Erdoğan ve ark., 2009).



Şekil 2.7. Ragone diyagramı (Muzaffar ve ark., 2019)

Tipik bir ultrakapasitör eğrisi Şekil 2.8’de verilmiştir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. İdeal bir ultrakapasitörün döngüsel voltametri eğrisi (Xu ve ark., 2006)

2.13. Hidrotermal Karbonizasyon İşlemi Uygulamaları

Bu çalışmanın daha iyi anlaşılması ve yorumlanabilmesi için bu alandaki daha önce yapılan çalışmaların incelenmesi gerekir. Yapılan çalışmalar gösteriyor ki hidrotermal karbonizasyon için karbon muhtevası içeren hammadde alınır ve daha sonra yapılması planlanan çalışma için uygun bir sentez yöntemi seçilmesi gerekir. Bu sentezin

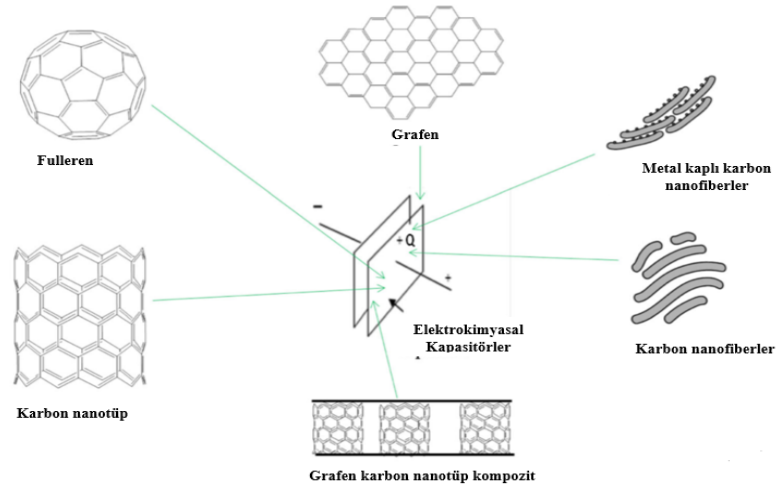
kriterleri ve nasıl bir sentez yapılacağı hususunda bilgi verir. Genelde kriterler en yüksek karbon muhtevasını verecek şekilde belirlenir. Daha sonra karbonizasyon işlemine tabii tutulur (Demir ve ark., 2009).

Yapılan çalışmaların incelenmesi düşünülen parametrelere göre çeşitli kimyasallar karıştırılır. Bu karışımların bir prosedür süreci olur ve bir karışım oranı bulunur. Belirli bir karışım oranı yakalanmaz ise hazırlanan sentezin bozulma ihtimali yükselir. Bu yüzden hazırlanan sentezlerde prosedüre sadık kalmak oldukça önem arz etmektedir.

2.14. Karbon Esaslı Malzemelerin Elektrot Materyali Olarak Kullanımı

Karbon elementi birden farklı bağ oluşturarak kimyasal ve biyolojik olmasının yanında organik özelliğe sahip bileşik oluşturma eğilimine yatkın canlıların yaşamını devam ettirebilmesi için son derece önemli bir elementtir. Doğadaki karbon; grafit, elmas ve amorf karbon vb. yapılarda olabilir. Canlılar ve organik yaşam için bu derece önemli bir elementin incelenmesinde fayda gören uzmanlar bu elementin içinde bulunduğu maddelerden karbon muhtevasını koruyarak yeni maddeler sentezlenebileceğini ispatladılar. Daha sonra bu elementi inceleyen bilim insanları tarafından farklı bilim dallarında kullanılmak üzere muazzam bilimsel ve teknolojik etkilere imza attılar (Sheng ve ark., 2011).

Karbonun kullanım alanlarından biride kapasitör olarak kullanımındır. Bunun en büyük sebebi düşük maliyetle yüksek güç depolanabilme yeteneğidir. Aynı zamanda sahip olduğu yüzey alanı ve kolay erişilebilir olmasıda avantajları arasında sayılabilir. Bu durumda karbon elementinin malzeme sentezinde ön plana çıkmasına sebep olmuştur. (Kötz ve Carlen, 2000). Elektrokimyasal çalışmalarda yaygın olarak kullanılan farklı karbon yapılı veya dizilimli nanoyapılar görülmektedir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Kapasitörler için karbon nanomateryaller (Mombeshora ve Nyamori, 2015)

2.15. Literatür Özeti

Murthy ve ark. (2020) kahve kabuklarını kullanarak manyetik hidrokömür hazırlamışlar. Hazırladıkları hidrokömür kompoziti, sulu çözeltiden **MM**'nin uzaklaştırılmasında kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 77.9 mg/g (30 °C) olarak bulmuşlardır.

Haris ve ark. (2022) zeytin atıklarını kullanarak hidrokömür hazırlamışlar. Hazırladıkları hidrokömürü, sulu çözeltiden **MM**'nin uzaklaştırılmasında kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 99 mg/g (25 °C) olarak bulmuşlardır.

Ferrentino ve ark. (2020) arıtma çamuru kullanarak hidrokömür hazırlamışlar. Hazırladıkları hidrokömürü, sulu çözeltiden **MM**'nin uzaklaştırılmasında kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 70.51 mg/g (25 °C) olarak bulmuşlardır.

Liu ve ark. (2021) bambu tozlarını kullanarak modifiye hidrokömür kompoziti hazırlamışlar. Hazırladıkları malzemeyi, sulu çözeltiden **MO**'nun uzaklaştırılmasında kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 202.02 mg/g (25 °C) olarak bulmuşlardır.

Siraorarnroj ve ark. (2022) dut yapraklarını kullanarak modifiye hidrokömür hazırlamışlar. Hazırladıkları hidrokömürü, sulu çözeltiden **MO**'nun uzaklaştırılmasında

kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 0.02 mg/g (25 °C) olarak bulmuşlardır.

Liu ve ark. (2020) mısır samanlarını kullanarak hidrokömür hazırlamışlar. Hazırladıkları hidrokömürü, süperkapasitör elektrot olarak kullanmışlar ve spesifik kapasitesini 98 F/g olarak bulmuşlardır.

Ding ve ark. (2012) pirinç kabuğunu kullanarak hidrokömür kompoziti hazırlamışlar. Hazırladıkları Ni/hidrokömür kompoziti, süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanmışlar ve spesifik kapasitesini 174.5 F/g olarak bulmuşlardır.

Shuqing ve ark. (2021) Durian meyve kabuğunu kullanarak hidrokömür hazırlamışlar. Hazırladıkları hidrokömürü, süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanmışlar ve spesifik kapasitesini 344.83 F/g olarak bulmuşlardır.

Winata ve ark. (2021) Salacca meyve kabuğunu kullanarak aktif hidrokömür hazırlamışlar. Hazırladıkları hidrokömürü, süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanmışlar ve spesifik kapasitesini 15.57 F/g olarak bulmuşlardır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada hammadde olarak kullanılmış YF Osmaniye İli'nden getirtilmiştir. YF önce bir havanla öğütülerek daha sonra keskin bıçaklı öğütücülerde kesilerek elekler yardımıyla 0.85-1.8 mm arası tane boyutuna getirildi. Elde edilen öğütülmüş YF hidrokömür üretiminde kullanılmak üzere cam bir kavanozda muhafaza edildi.

Biyokütle olarak kullanılan YK 5 grama 50 mL olacak şekilde su ile karıştırılarak özel yapım paslanmaz çelik reaktöre (otoklav) konuldu. Ardından 240 °C'de 12 saat HTC işlemine tabi tutuldu. HTC işlemi sonucu elde edilen ürün süzüldü. Katı ürün (hidrochar) iki piset saf su ile yıkandı ve etüvde 70 °C'de 24 saat boyunca kurutuldu ve daha sonra hidrokömür (HK) elde edilmiştir.

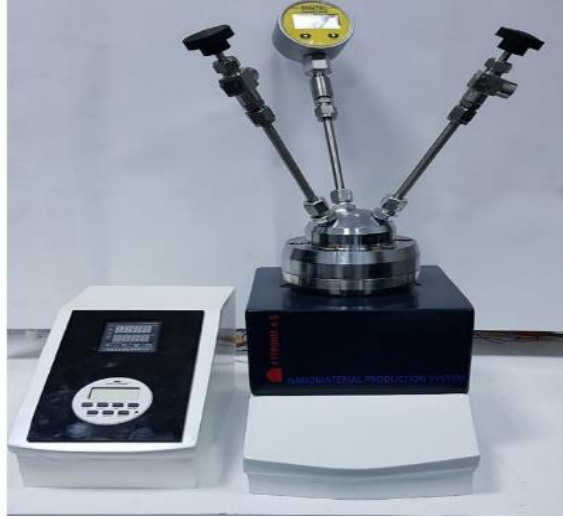
Elde edilen HK'nın manyetik kompoziti demir (III) nitrat ve nikel (II) nitrat ile etkileştirilip HTK ile sentezlendi. HK ve oluşturulan kompozit malzeme ile metil oranj (MO) ve metilen mavisi (MB) sulu çözeltiden adsorpsiyonu incelenmiştir. Ayrıca YK'nın HTK'sına sıcaklık ve sürenin etkisi ile karbon malzemelerin karakterizasyonu araştırılmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasallar

Çeşitli YK'nın yanı sıra kimyasal madde olarak adsorblanan ve boyar madde olan MO ve MM kullanılmış olup, demir(III) nitrat, nikel(II) nitrat ise manyetik kompozit oluşturulmasında biyokütleyle eklenmiştir. Su hemen hemen bütün çalışmalarda gerek tamamlayıcı gerekse laboratuvar araçlarını temizliği esnasında saf su olarak kullanılmıştır. Sodyum hidroksit ise hidrokarbonun aktifleştirilmesinde kullanılmıştır.

3.3. Kullanılan Cihazlar

YFK çeşitli sıcaklık ve basınç şartlarında HK ve kompozit haline getirilmesinde FYTRONIX marka FYHT-8000 model hidrotermal otoklav cihazı kullanılmış ve yapılan bu HK işlemi sonucunda elde edilen ürünün verim, karbon, hidrojen, azot ve kükürt yüzdeleri incelenmiş ayrıca O/C ile H/C değerleri araştırılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. FYTRONIX marka FYHT-8000 model hidrotermal otoklav

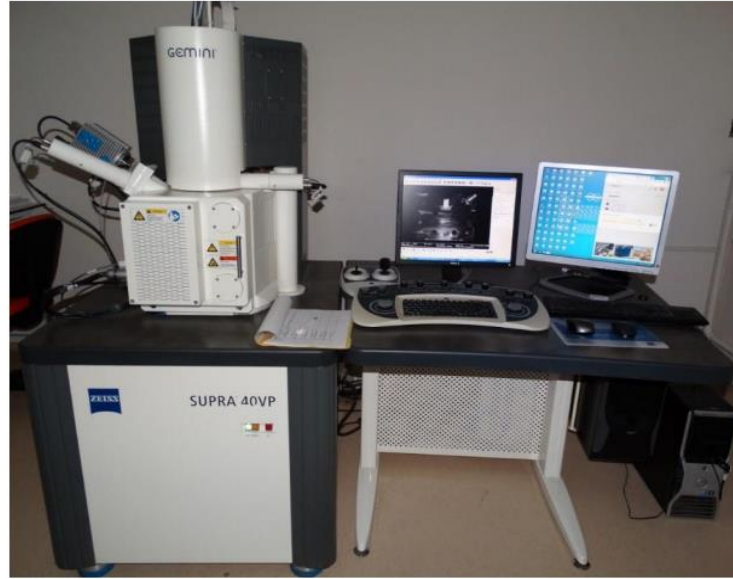
FYTRONIX marka FYHT-8000 model hidrotermal otoklav, çalkalayıcı ve ısıtıcı, UV/Vis-Spektrofotometre, Leco marka CHNS 628 model elementel analiz cihazı, Perkin Elmer Spectrum 100 marka FT-IR cihazı, ZEISS marka Supra 40 VP model cihaz kullanıldı.

Çalışmada kullanılan HK ve kompozitin yüzey foksiyonel gruplarını belirlemek ve adsorpsiyon sonrası yüzeye tutunma mekanizmasını anlamak için Perkin Elmer Spectrum 100 marka FT-IR cihazı kullanıldı (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Perkin Elmer Spectrum 100 marka FT-IR cihazı

Hydrochar ve kompozitin adsorpsiyon öncesi ve sonrası morfolojik özelliklerini belirleyebilmek için SEM analizi ZEISS marka Supra 40 VP model cihazda yapıldı. (Şekil 3.3)



Şekil 3.3. ZEISS marka Supra 40 VP model cihaz

Karbon, hidrojen, azot ve kükürt miktarlarını belirlemek amacıyla Leco marka CHNS 628 model elementel analiz cihazı kullanıldı (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Leco marka CHNS 628 model elementel analiz cihazı

Hydochar ve kompozitin kristal özellikleri ve tanecik boyutunun anlaşılabilmesi için XRD (X-ışını difraksiyonu) analizi yapılmıştır.

Dokuz ayrı derişimde (20-30-50-80-120-160-200-250-300 mg/l) hazırlanmış olan MM ve MO çözeltilerine 0.1 gr ve 0.1 gr eklenerek adsorpsiyonu incelenmiştir. MM ve MO çözeltilerinin adsorpsiyon işlemi sırasında çözelti fazındaki absorbands değerlerini ölçmek için UV-vis spektrofotometre (Shimadzu UV-1900i) cihazı kullanıldı (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. UV-vis spektrofotometre (Shimadzu UV-1900i) cihazı

3.4. Deneysel Yöntemler

Ham YK HTK termal dönüşüm yöntemi ile HK'ya dönüştürme deneyleri yapılmıştır. HTK deneylerinde sıcaklık ve bekletme süresi gibi proses parametreleri incelenerek üretim koşulları optimize edilmiş ve optimal HK ve optimum koşullarda üretilen kompoziti ile adsorpsiyon ve süperkapasitör performansları incelenmiştir.

Yer fıstığı kabuğunun çeşitli sıcaklık ve basınç şartlarında hydrochar ve kompozit haline getirilmesinde FYTRONIX marka FYHT-8000 model hidrotermal otoklav cihazı kullanılmış ve yapılan bu hidrotermal karbonizasyon işlemi sonucunda elde edilen ürünün verim, karbon, hidrojen, azot ve kükürt yüzdeleri incelenmiş ayrıca O/C ile H/C değerleri araştırılmıştır.

3.5. YK'nın HTK'sı

HTK işlemi gerçekleştirilmeden önce yıkanmış ve kurutulmuş YK öğütülerek belli bir boyuta getirildi. Ardından optimal ürünü elde etmek için üretim koşullarının optimizasyonuna geçildi. Daha sonra oluşan karbonizasyon elementel analize gönderilmiştir. Elementel analiz sonuçları ve deney sonuçları tablosu tekbir tabloda birleştirilmiş olup aşağıda gösterildiği gibidir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. Elementel yüzde ve enerji karekteristikleri

NUMUNE	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)	H/C	O/C	HHV (Mj/kg)	(O+N) /C	Verim (%)
1. PS	0.92	48.25	5.93	0.16	44.74	1.47	0.70	16.80	0.73	-

2. PS1 180°C-12s- 1/10	0.83	52.10	5.93	0.11	41.02	1.37	0.59	18.77	0.62	75.60
3. PS2 200°C-12s- 1/10	1.42	50.36	5.71	0.05	42.46	1.36	0.64	17.60	0.68	73.20
4. PS3 240°C-12s- 1/10	1.23	54.75	5.62	0.04	38.31	1.24	0.53	19.76	0.56	70.00
5. PS4 240°C-24s- 1/10	1.02	52.84	5.94	0	40.21	1.35	0.57	19.16	0.60	67.80
6. PS5 240°C-6s- 1/10	1.25	52.13	6.21	0	40.42	1.43	0.58	19.27	0.62	71.80

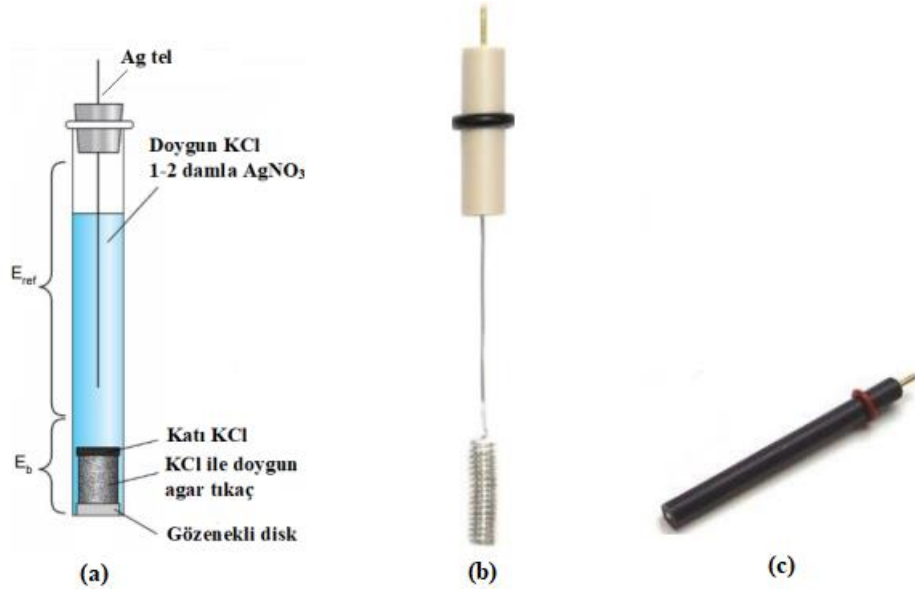
Hidrotermal karbonizasyon her ne kadar tüm parametreler önemli olsa da bizim diikate aldığımız karbon muhtevası, enerji değeri ve verimin en yüksek olduğu değerdeki sıcaklık ve süredeki karbonizasyon sentezidir. Bu değerler göz önüne alındığında 240 °C ve 12 saat üretim için en uygun parametrelerdir. Bu yüzden çalışmamızda 240 °C ve 12 saati baz aldık ve hidrotermal karbonizasyonumuzu gerçekleştirdik.

3.6. Ni-HK nanokompozit üretimi

Hidrotermal karbonizasyon sentezinden sonra oluşan karbon muhtevası yüksek malzemenin manyetik özelliğini incelemek için manyetik kompozit malzeme sentezlendi. Manyetik kompozit biyokömüre 5 mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (nikel (II) nitrat) ve 10 mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (demir (III) nitrat) kullanılarak manyetik bir kompozit oluşturuldu. Oluşan bu manyetik kompozitteki karbon 2 M NaOH sodyum hidroksit kullanılarak aktifleştirildi ve manyetik nanokompozit malzemenin üretimi gerçekleştirildi.

3.7. HK/Ni-HK nanokompozit çalışma elektrotlarının hazırlanması

Tez çalışmalarının yürütüldüğü döngüsel voltametri (potansiyostat) cihazında üçlü elektrot sistemi; referans (gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl)), karşıt (platin (Pt)) ve çalışma (karbon pasta (CP)) elektrotları olmak üzere üç tip elektrot kullanılmıştır. Çalışmamızda sentezlenen YFKHK ve MYFKHK karbon malzemeleri karbon pasta (CP) elektrot üzerine yükleyip doldurularak elektrokimyasal performansları belirlenmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Ag/AgCl referans elektrot (a), platin elektrot (b) ve karbon pasta elektrot (c). (Bahar, 2020)

Çalışma elektrotlarını hazırlamak için; 0.7 g sentezlenen karbon esaslı malzemeler alındı üzerlerine 0.3 g mineral yağ eklendi ve 10 dakika petri kabında homojenize edilerek süspansiyon haline getirildi. Daha sonra süspansiyonun farklı hacimleri CP üzerine toplanarak YFKHK ve MYFKHK elektrotları hazırlandı.

Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan çözücülerin, yüksek saflıkta, yüksek dielektrik sabitine, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olması ve çalışılan potansiyel aralığında kararlı olması gerekmektedir. Elektrolitler elektrokimyasal kapasitörlerin performansında ve işleyişinde önemli bir yere sahiptir. Uygun elektrolitin seçilmesi elektrotun elektrokimyasal performansında oldukça etkilidir (Bahar, 2020). Çalışmamızda, hazırladığımız elektrotların elektrokimyasal performansları 0.5 M sulu Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde araştırılmıştır.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

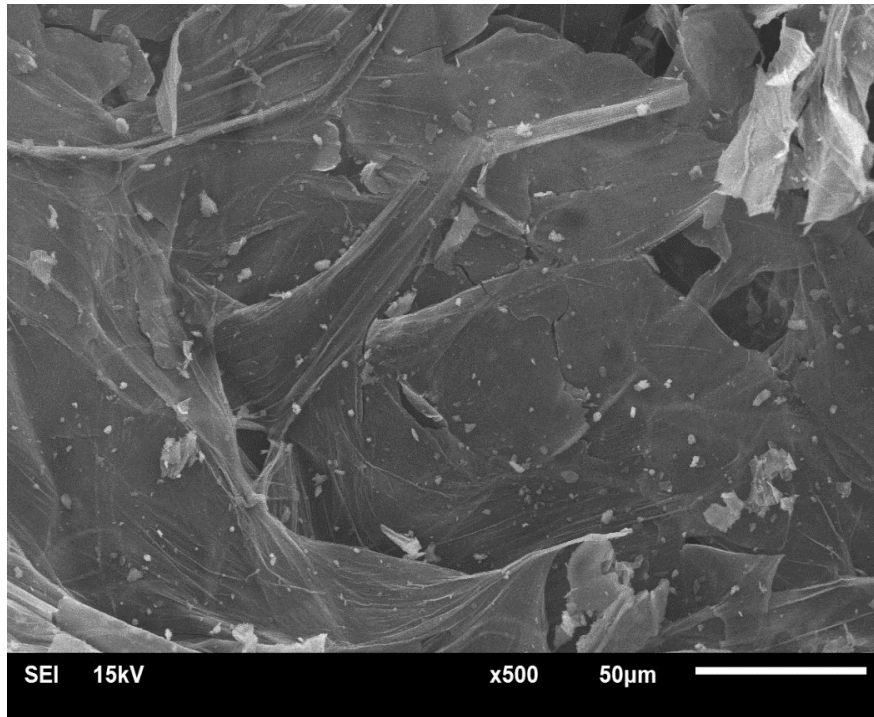
4.1 Karakterizasyon Sonuçları

Yer fıstığı kabuğu, hidrotermal karbonizasyonlaştırılmış yer fıstığı kabuğu ve manyetik kompoziti oluşturulmuş yer fıstığı kabuğundan alınmış numunelerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM, FTIR ve XRD olmak üzere farklı analizleri yapılmış olup, yapılan bu analiz sonuçlarının incelenmesi amacıyla maddelerin karakterizasyonun ortaya konulmasında etkili olmuştur.

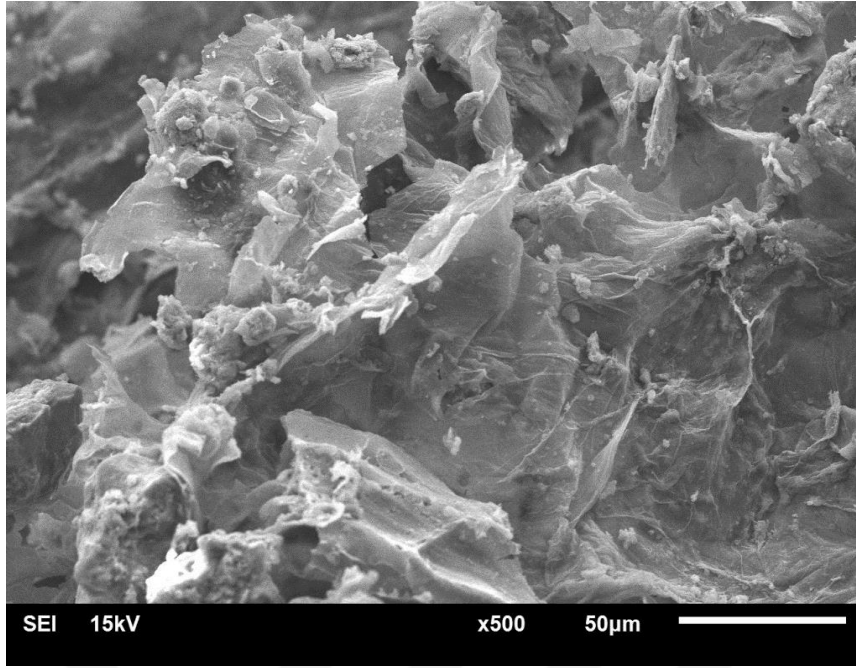
4.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, yapılan çalışmalarda maddenin yüzey yapısını ve alanını inceleyerek çalışmanın önceki yüzeysel alanı ve sonraki yüzeysel alanını görüntüler. Bu görüntülemeler maddenin yüzey alanı hakkında bilgi edinilmesini sağlamaktadır. Bu amaçla bakıldığında adsorpsiyon öncesi ve sonrası yer fıstığı kabuğunun hidrotermal karbonizasyonun SEM görüntülerinden yola çıkılarak yüzey alanı hakkında bir inceleme yapılabilir.

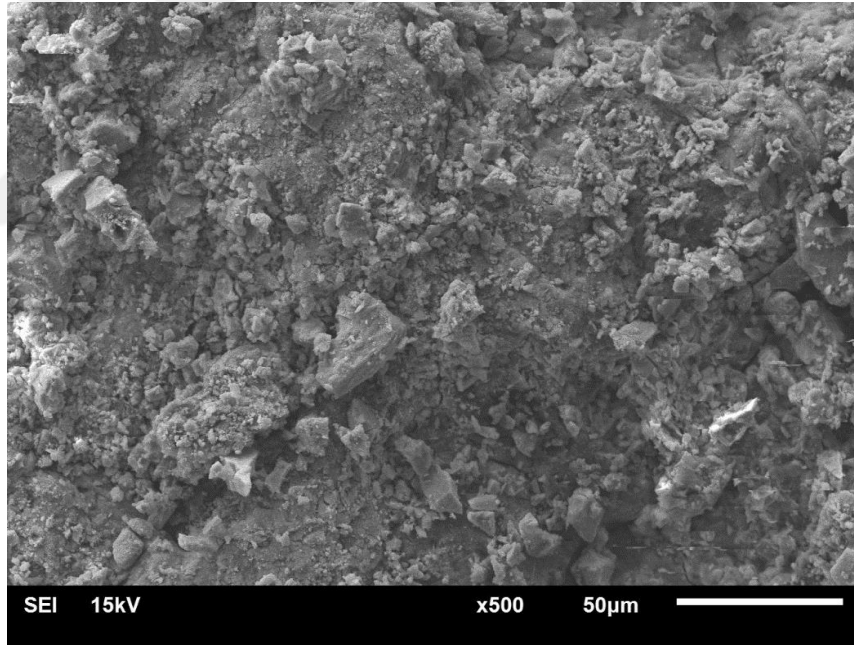
İncelemekte olduğumuz yer fıstığı kabuğunun hidrotermal karbonizasyondan ve adsorpsiyondan önceki SEM görüntüleri Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.1. YK'nun SEM görüntüsü



Şekil 4.2. HTC YK'nun SEM görüntüsü



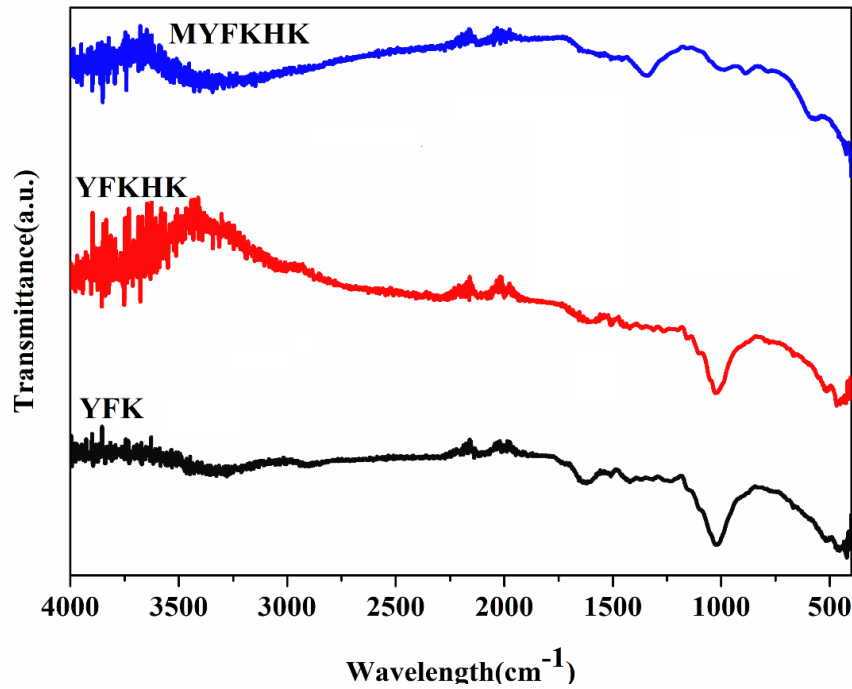
Şekil 4.3. Manyetik HTC YK'nun SEM görüntüsü.

YK, HTC YK ve manyetik kompoziti oluşturulmuş YK'dan alınmış numunelerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey alanının yapısını incelemek amacıyla SEM analizi yapılmış ve yukarıda gösterilmektedir. Yer fıstığı kabuğu numunesinin SEM analizine göre yüzey alanı diğerlerine nazaran daha girintili çıkıntılı bir yüzey yapısına sahip olduğu gözlenmiş olup ve daha çok gözenekli bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Hidrotermal karbonizasyonlaştırılmış yer fıstığı kabuğu ve manyetik kompozitinin adsorpsiyon sonrası SEM görüntülerinide inceleyecek olursak her bir numunenin yüzey

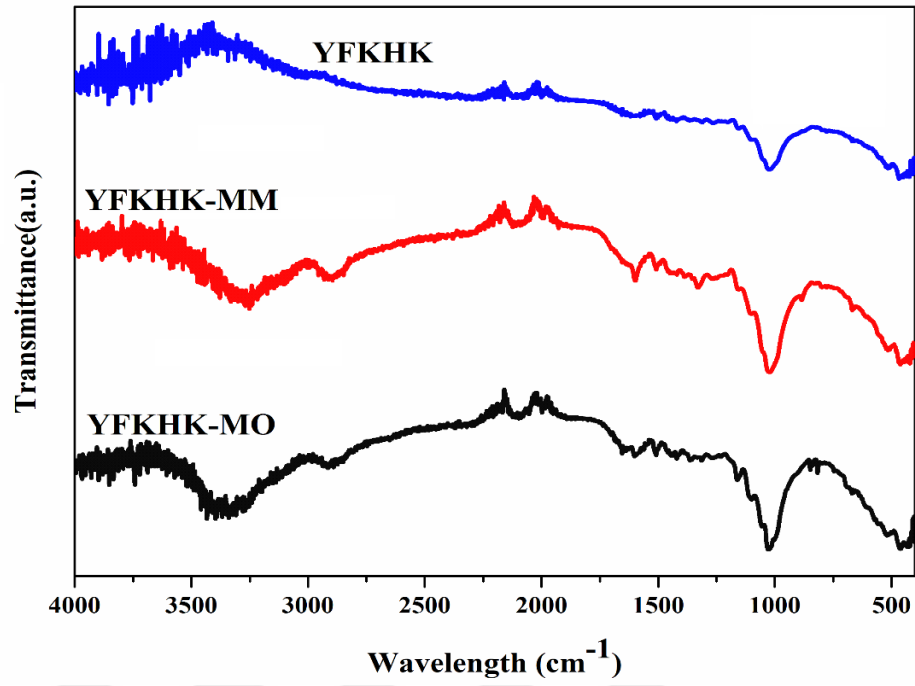
morfolojisinde farklılık gözlenmektedir. Bu durumun nedeni ise maddeye manyetik özelliği kazandıran demir ve nikel elementlerinin katı yüzeyine yapışarak yüzeyin gözenekli yapısının azaldığının göstergesidir. Bu durum maddenin adsorpsiyon gerçekleştirdiğinin bir kanıtıdır.

4.1.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) Ölçümleri

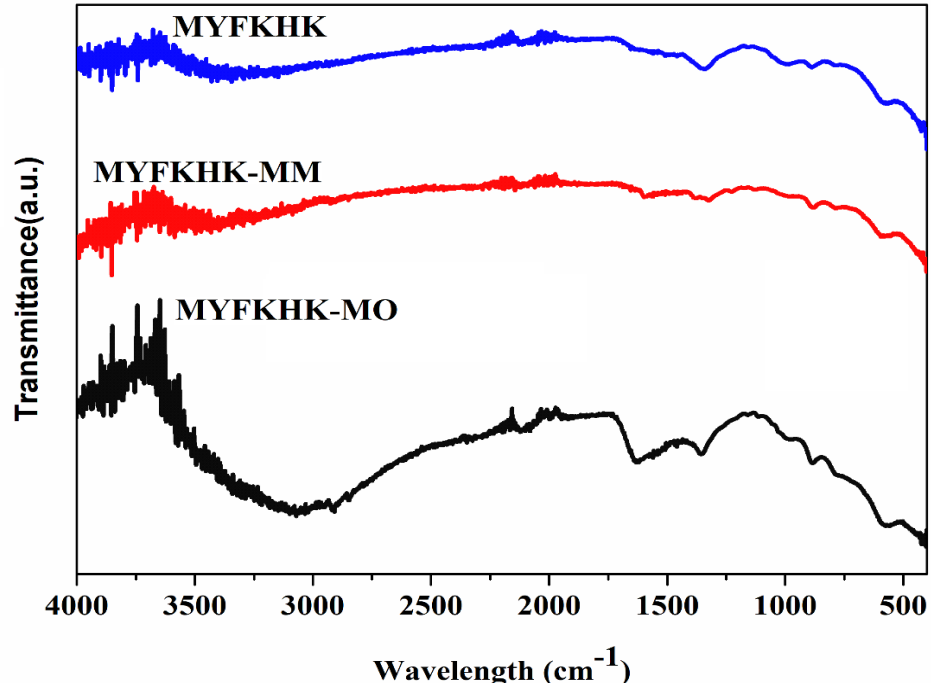
Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) Ölçümleri adsorban maddelerinin yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar ve bu fonksiyonel grupların titreşim frekanslarında meydana gelen değişimleri gözlemlemek amacıyla kullanılan bir ölçümdür.



Şekil 4.4. YFK, YFKHK ve MYFKHK FTIR spektrumları.



Şekil 4.5. YFKHK, YFKHK-MM ve YFKHK-MO FTIR spektrumları.



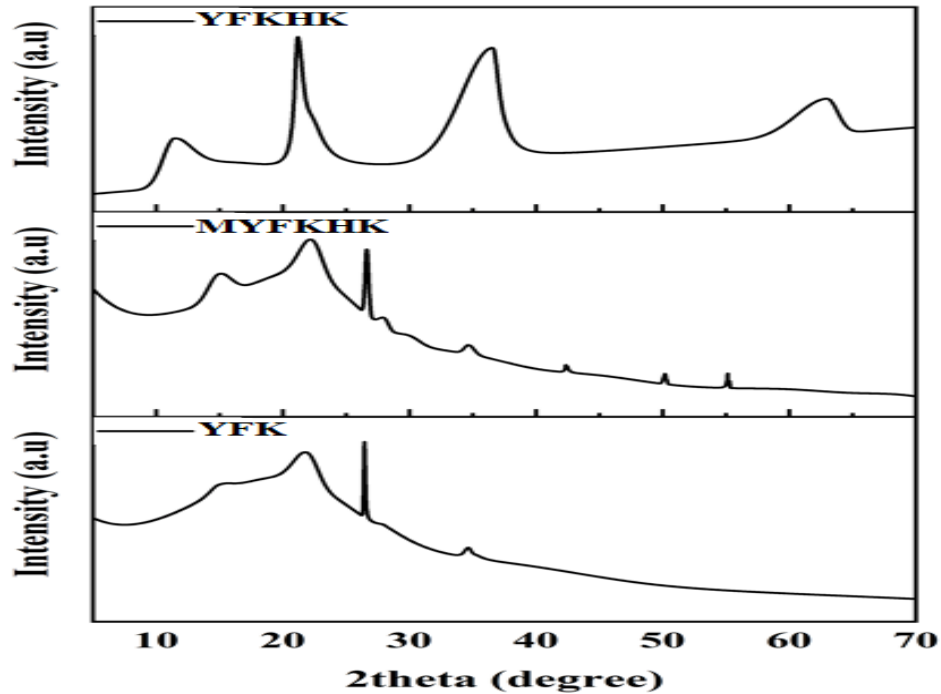
Şekil 4.6. MYFKHK, MYFKHK-MM ve MYFKHK-MO FTIR spektrumları.

FTIR spektrumları YFK, YFKHK ve MYFKHK alınan numunelerin adsorban maddelerinin yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar ve bu fonksiyonel grupların FTIR spektrumları 500-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığındaki titreşim frekanslarında meydana

gelen değişimleri izlenilmiştir. Bu maddeler ile ilgili FTIR görüntüleri (şekil 4.4) verilmiştir. Ayrıca MO ve MM için FTIR spektrumları (şekil 4.5) ve MYFKHK FTIR spektrumları (şekil 4.6) aynı dalga boyu aralığında gösterilmiştir.. YFK ve YFKHK benzer pik oluşumları g r lm ştir. 900-1100 cm⁻¹ arasındaki pikler simetrik ve asimetrik alifatik C-H gerilme titreşimine yakınlık gösterir. Literatürde yer alan 3700-3900 cm⁻¹ arasındaki C=O gerilmelerine ait olduğu bilinen piklerin burada da görülmesi YFKHK ve MYFKHK' nin yapısında proteinin varlığını olduğunu gösterir. 1600 cm⁻¹'de gözlenen pik ise aromatik C=C gerilme bandını göstermektedir. 1050 cm⁻¹'deki pik C-H gerilmesine karşılık geldiği düşünülmektedir. YFKHK için spektrum incelendiğinde belirgin bir pik görülmemesine rağmen 2000-2200 arasında görünen küçük pik C=O gerilme titreşimlerine karşılık geldiği düşünülmektedir.

4.1.3. X-Işınları Difraktometresi (XRD)  l  mleri

Aktif karbon gibi maddelerin karakterizasyonunda kullanılan yöntemlerden biride XRD'dir. Karbonizasyon işlemi kullanılan hammaddenin yapısında önemli değişiklikler yapabilir. Meydana gelecek bu değişiklikleri anlamada XRD yöntemi bize ciddi bilgiler vermektedir (Khan ve ark., 2011).



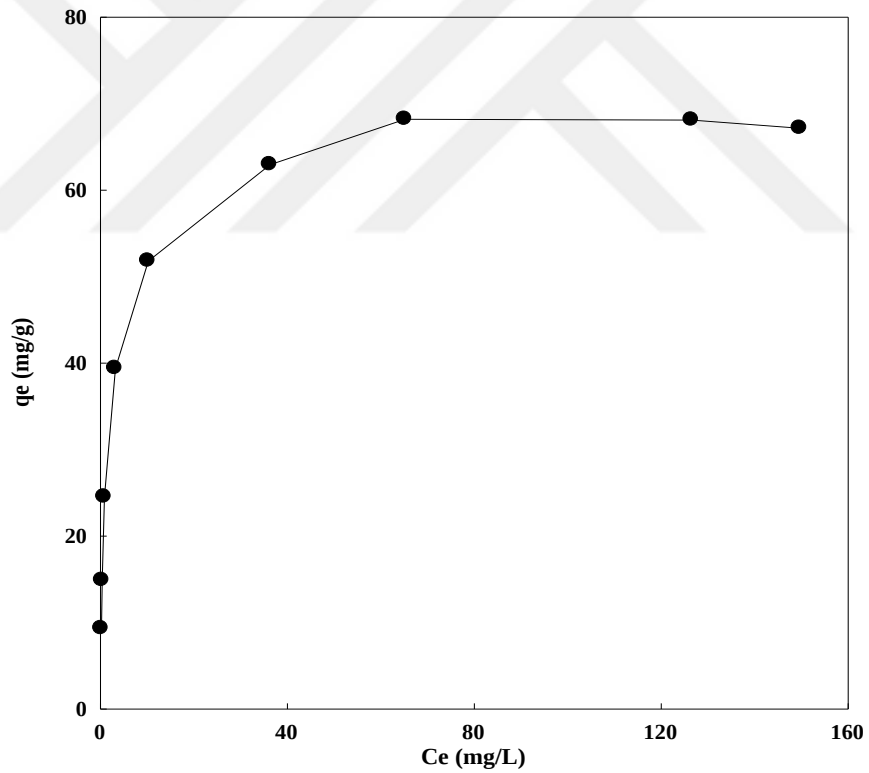
şekil 4.7. YF, YFK ve MYFKHK ya ilişkin XRD profilleri

XRD profillerinde YFK ve MYFKHK da görülen dar pikler aktif karbon varlığını göstermektedir. YFKHK da görülen pik sayısındaki artış yapılan karbonizasyon

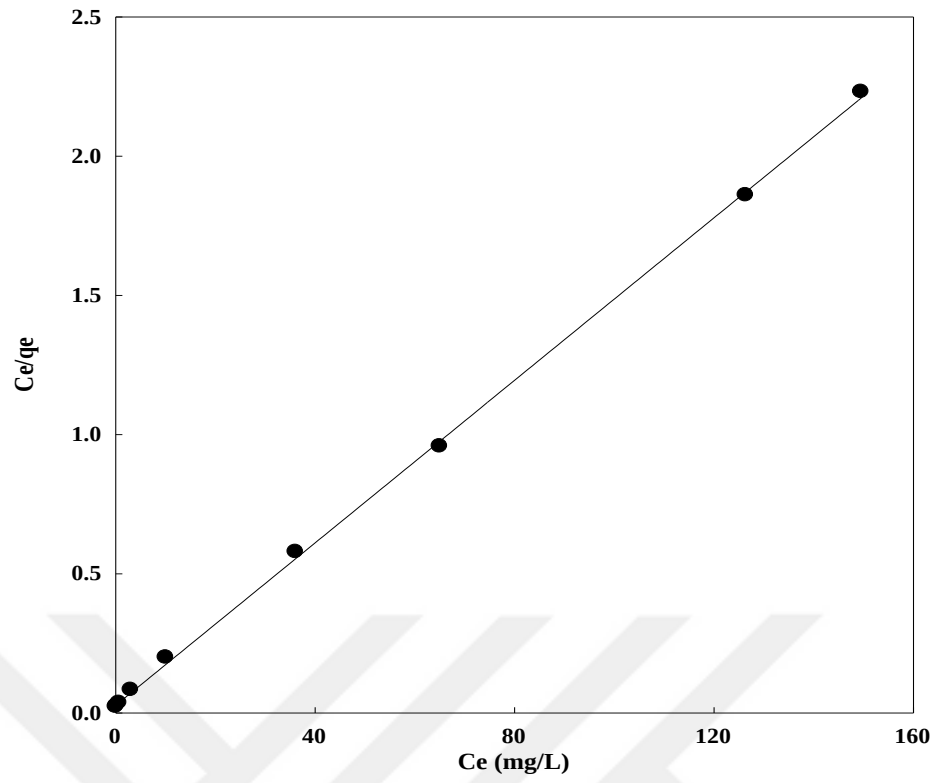
işleminde kaynaklanan aktif karbon varlığındaki artışı göstermektedir. MYFKHK'daki piklerin geniş bir hal alması selüloz gibi amorf maddelerin yapıdaki varlığından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.7).

4.2. Yer fıstığı Kabuğunun Langmuir ve Freundlich İzoterm Grafikleri

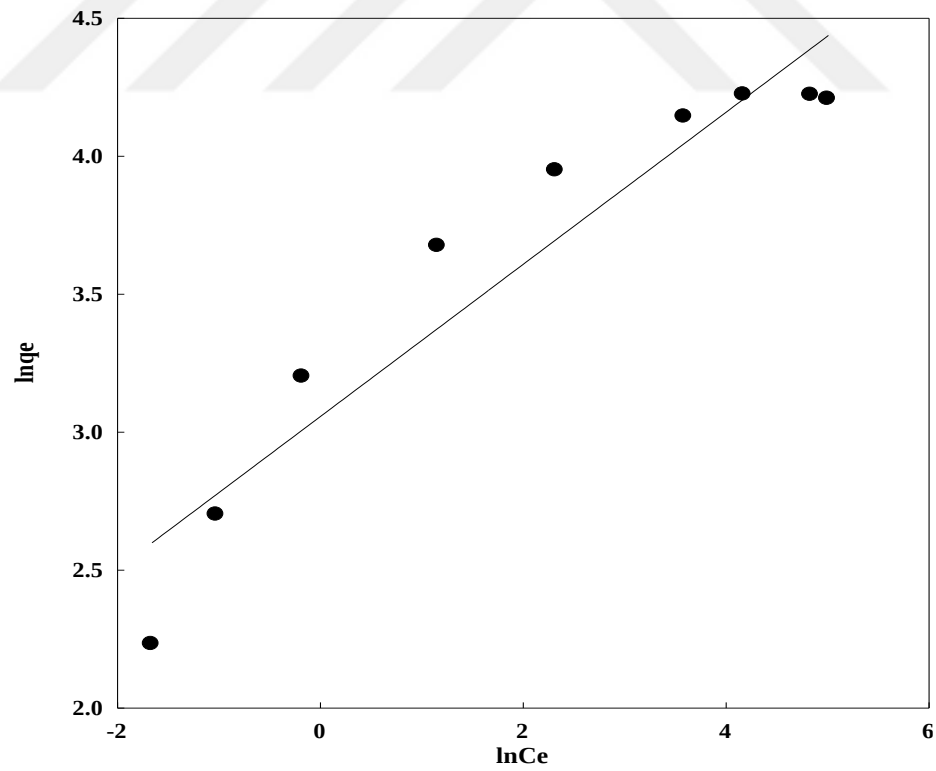
Adsorpsiyon bir denge reaksiyonuna benzer. Çözelti belirli miktardaki adsorban ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin derişimi, adsorban yüzeyindekilerle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalır. Genellikle, adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin bir fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta, denge halinde çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorban ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir. Bunların en önemlileri Langmuir ve Freundlich izotermeleridir.



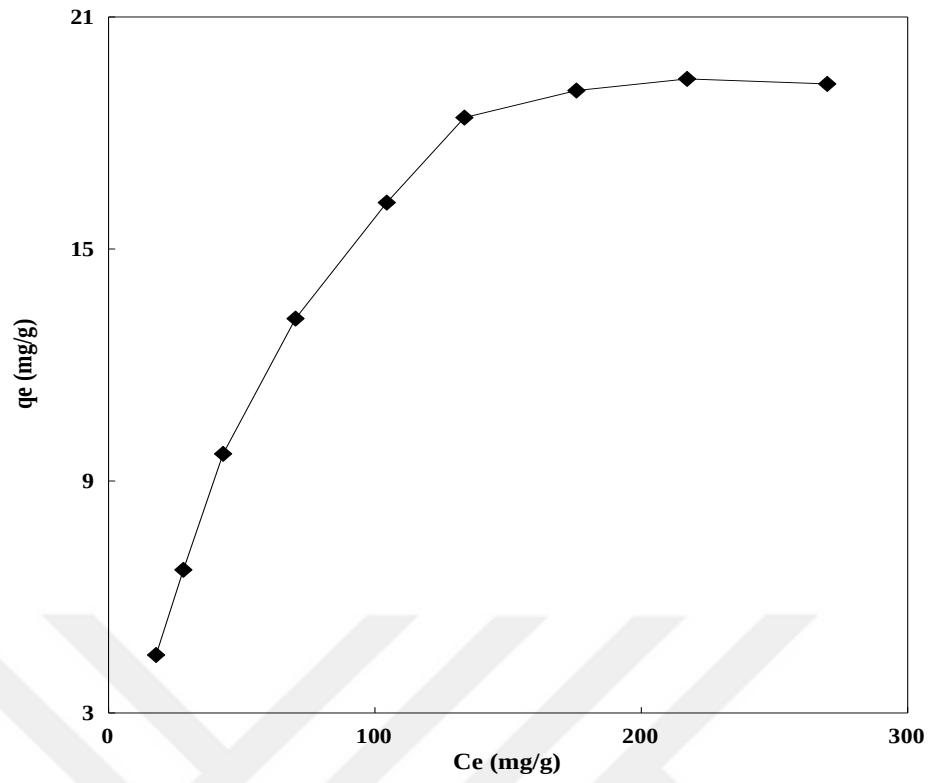
Şekil 4.8. YKHK-MB İzoterm Grafiği



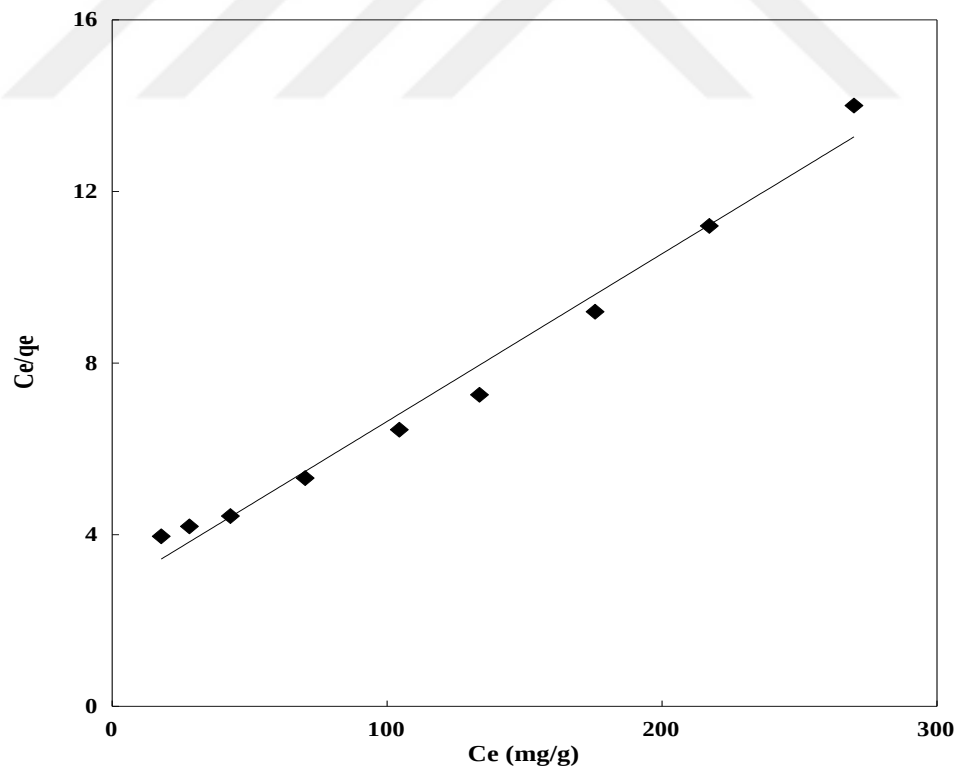
Şekil 4.9. YKHK-MB Langmur Grafiği



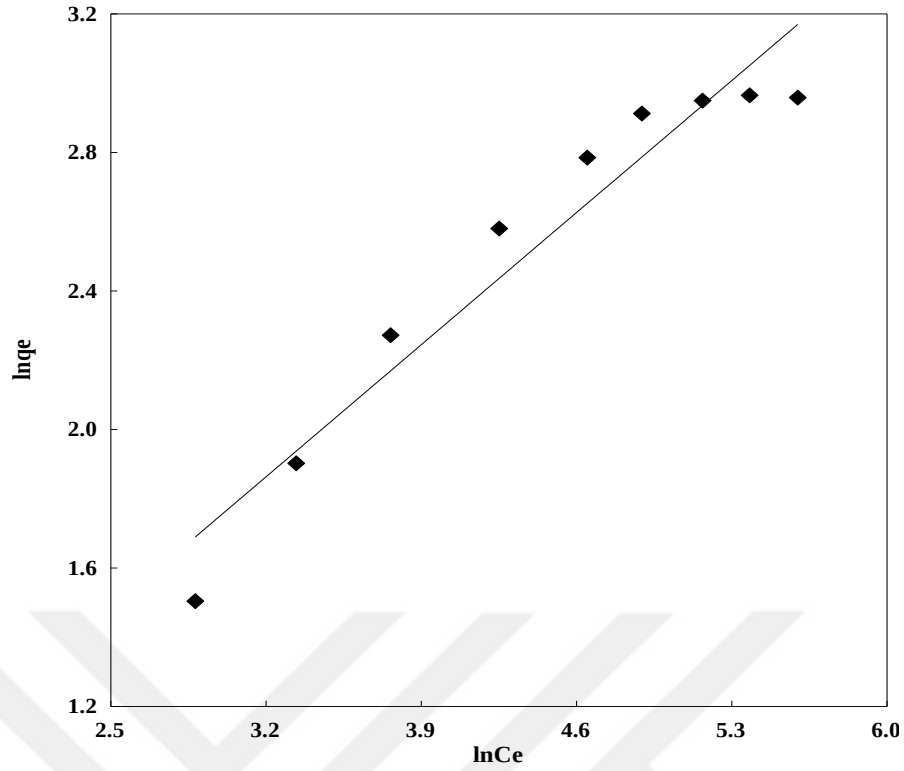
Şekil 4.10. YKHK-MB Freundlich Grafiği



Şekil 4.11. YKHK-MO İzoterm Grafiği



Şekil 4.12 YKHK-MO Langmuir Grafiği



Şekil 4.13. YKHK-MO Freundlich Grafiği

4.3. Ni-HK hidrotermal nanokompozit adsorpsiyon verileri

Cizelge 4.1. YFKHK (Yer Fıstığı Kabuğu Hidrokömür) ile MO (Metil oranj) ve MM (Metilen mavisi) adsorpsiyonuna ilişkin izoterm Parametreleri

Isotherm (298 K)	Parameters	Dyes	
		MM	MO
Freundlich	K_F (L/g)	21,262	1,127
	$1/n$	0,2757	0,5448
	R^2	0,933	0,933
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	68.49	25.58
	b (L/mg)	0,558	0,014
	R^2	0,9996	0.9821

Cizelge 4.2. MYFKHK (Manyetik Yer Fıstığı Kabuğu Hidrokömür) ile MO (Metil oranj) ve MM (Metilen mavisi) adsorpsiyonuna ilişkin izoterm Parametreleri

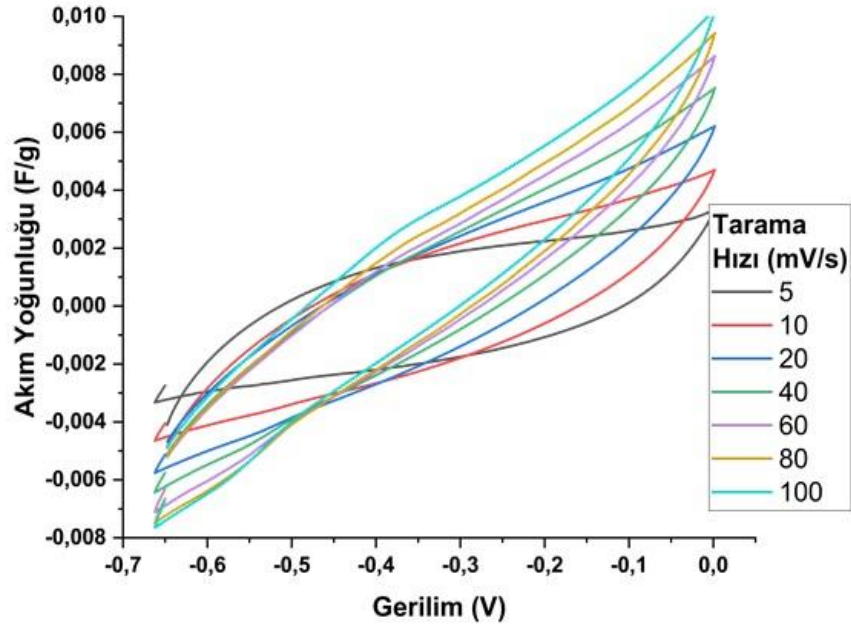
<i>Isotherm (298 K)</i>	<i>Parameters</i>	<i>Dyes</i>	
		<i>MM</i>	<i>MO</i>
Freundlich	K_F (L/g)	9,664	1,650
	$1/n$	0,3306	0,5316
	R^2	0,9495	0,9148
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	48.31	12.90
	b (L/mg)	0,1196	0,155
	R^2	0,9974	0.9859

4.4. HK/Ni-HK nanokompozit çalışma elektrodu verileri

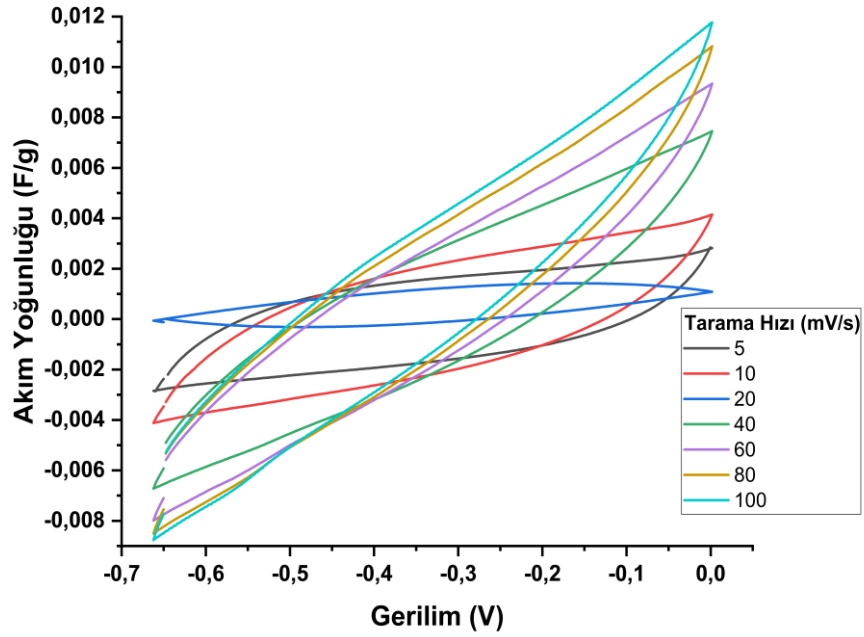
HTK yöntemi ile yerfistığı kabuklarından üretilen fonksiyonel karbon malzemelere (YFKHK ve MYFKHK) ait CV ölçümleri (Şekil 4.14 ve Şekil 4.15) verilmiştir. YFKHK ve MYFKHK'nın CV analizleri sırasıyla farklı tarama hızı (5-100 mV/s) ve potansiyel (-0.65-0 V) aralıklarında çalışıldı. CV eğrileri incelendiğinde, uygulanan farklı tarama hızlarının YFKHK ve MYFKHK'ya ait CV eğrilerinde değişime neden olduğu belirgin bir şekilde gözlemlenmektedir. Bir süperkapasitörün CV eğrisinin ideal dikdörtgen şekilde olması beklenmektedir (Huang ve ark., 2014). Yapılan ölçümler neticesinde YFKHK ve MYFKHK'dan hazırlanan elektrotların ideal dikdörtgensel davranıştan sapmalar sergiledikleri görülmektedir. Bu sonuç, elektrotların yüksek tarama hızında gözeneklerindeki adsorpsiyon sürelerinin kısa ve kinetik olarak yetersiz olmasından kaynaklandığı şeklinde ifade edilebilir (Demir ve ark., 2018). Şekiller 'den de görüldüğü üzere ideale en yakın davranış, 5 mV/s tarama hızında gerçekleşmektedir.

Döngüsel voltametre ile elde edilen spesifik kapasitans değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir. Çizelge 4.3'daki spesifik kapasitans değerlerine bakıldığında çalışılan tüm tarama hızlarında YFKHK elektrotu MYFKHK elektrotuna göre daha yüksek kapasitans değerlerine sahiptir. 5 mV/s tarama hızında, YFKHK elektrotu için 42.42 F/g, MYFKHK elektrotu için 7.13 F/g spesifik kapasitans değeri elde edilmiştir. Bu durum manyetizasyon ve kompozit oluşumunun gözenek boşluklarını kapatması ve yüzeyin

örtünmesi ile açıklanabilir (Özdemir, 2021). SEM görüntülerinden bu dönüşüm açıkça görülmekte ve teyit edilmektedir (Çizelge 4.3).



Şekil 4.14. YFKHK'dan hazırlanan elektrotun farklı tarama hızlarında 0.5 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde kaydedilen CV eğrileri.



Şekil 4.15. MYFKHK'dan hazırlanan elektrotun farklı tarama hızlarında 0.5 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde kaydedilen CV eğrileri.

Çizelge 4.3. Hazırlanan YFKHK ve MYFKHK elektrotlarının CV eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri.

Tarama Hızı (mV/s)	Spesifik Kapasitans (F/g)	
	YFKHK	MYFKHK
5	42.42	7.13
10	36.12	6.24
20	29.18	4.89
40	26.25	2.26
60	22.34	1.87
80	19.23	0.94
100	18.45	0.63

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Geçmişten günümüze kadar süregelen katı atık olarak çevreye bırakılan biyokütlelerin çevre kirliliğinde etkisi günden güne artmaktadır. Son yıllarda çevre kirliliğini gidermek için yapılan araştırmalar bu problemi ortadan kaldırmak amacıyla, biyokütle atıklarından SKM üretimi üzerine yoğunlaşmıştır.

Bu çalışmada SKM üretilen YFKHK ve MYFKHK yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip olması, onları, enerji depolama uygulamalarında kullanımı için daha cazip hale getirmektedir. Diğer karbon temelli malzemelere göre üretim maliyeti daha düşük, yüzey alanı ise önemli düzeyde olan HK ise, en çok kullanılan elektrot malzemelerinden biridir.

Performans bakımından incelendiğinde ise kapasitans ve enerji özelliğinin çok yüksek olmasada önemli bir seviyede olduğunu sonucuna ulaşıldı. Buda çevre ve enerji uygulamalarında kullanılabilir olduğunu gösterdi. İlerleyen teknolojik gelişmelere ve imkanlara bağlı olarak bulunan değerlerin daha üst limitlere taşınabilirliğinin mümkün olabileceği ön görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akhtar, M., Hasany, S. M., Bhanger, M. I., Iqbal, S., 2007. "Low Cost Sorbents for the Removal of Methyl Parathion Pesticide from Aqueous Solutions", *Chemosphere*, 66(10):1829–1838.
- Akpınar A., Özcan Yılsay T. 2007. Süt proteinlerinin yenilebilir film ve kaplamalarda kullanılması. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 1: 59-64.
- Akpınar, A., 2007. Türkiye, Avrupa Birliği ve Dünya'nın Toplam Elektrik ve Hidroelektrik Enerji Üretim Projeksiyonu, *Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi.
- Amin, N. K., 2008. "Removal of Direct Blue-106 Dye from Aqueous Solution Using New Activated Carbons Developed from Pomegranate Peel: Adsorption Equilibrium and Kinetics", *Journal of Hazardous Materials*, (baskıda). Arslan A., (2006), "Organoklorlu Pestisit Endosülfanın.
- Anonim, 2016, Biyokütle Enerjisi, [http:// Eng.Harran.Edu.Tr/~Ccetiner/ Biyokutle Enerjisi 6.Pdf/](http://Eng.Harran.Edu.Tr/~Ccetiner/BiyokutleEnerjisi6.Pdf/), erişim tarihi:27.04.2016.
- Aydıncak, K. 2012. Hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle gerçek ve model biyokütlelerden karbon nanoküre sentezi ve karakterizasyonu. *Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Basso, D. 2016. Hydrothermal carbonization of waste biomass. University of Trento, *Environmental Engineering*, Doctoral thesis.
- Bergius, F.1913 Die Anwendung hoher Drucke Bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle, *VerlagWilhelm Knapp*, Halle an der Saale, Germany.
- Berl, E., Schmidt, A. and Koch, H. 1932. Über die Entstehung der Kohlen. *Angewandte Chemie*; Vol.45(32); pp.517-519.
- Bobleter, O. 1994. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. *Progress in Polymer Science.*, 19: 797-841.
- Birinci, B. 2019. Pirinanın Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile kömürleştirilmesi. *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Chang, A.S., Sreedharan A. and Schneider K.R. 2013a. Peanut and peanut products: A food safety perspective. *Food Control*, 32, 296-303.
- C. Huang, A.M. Puziy, T. Sun, O.I. Poddubnaya, F. Suárez-García, J.M. Tascón, D. Hulicova-Jurcakova, 2014. Capacitive behaviours of phosphorus-rich carbons derived from lignocelluloses, *Electrochimica Acta* 137 219-227.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2017. Faliyet Raporu.

- Demir, M., Ashourirad, B., Mugumya, J. H., Saraswat, S. K., El-Kaderi, H. M., Gupta, R. B., 2018 Nitrogen and oxygen dual-doped porous carbons prepared from pea protein as electrode materials for high performance supercapacitors, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(40), 18549-18558.
- Demirbaş, A. 2001. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42(11), 1357– 1378.
- Demirbas A. 2004. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30, 219–230.
- Demirbaş, A., 2009. Pyrolysis Mechanisms of Biomass Materials, *Energy Sources*, 31(13): 1186-1193.
- Demir-Cakan, R., Baccile, N., Antonietti, M. and Titirici, M.M. 2009. Carboxylate-Rich Carbonaceous Materials via One-Step Hydrothermal Carbonization of Glucose in the Presence of Acrylic Acid. *Chem. Mater.*, 21, 484–490.
- Ding L., Wang Z., Li Y., Du Y., Liu H., Guo Y., 2012. A novel hydrochar and nickel composite for the electrochemical supercapacitor electrode material, *Materials Letters*, 74 (2012) 111–114.
- Ferrentino R., Ceccato R., Marchetti V., Andreottola G., Fiori L, 2020. Sewage Sludge Hydrochar: An Option for Removal of Methylene Blue from Wastewater. *Applied Sciences*, 2020, 10, 3445.
- Erdinç, O., Vural, B., Uzunoğlu, M., Ateş, Y., 2009. Modeling and analysis of an FC/UC hybrid vehicular power system using a wavelet-fuzzy logic based load sharing and control algorithm, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(12), 5223-5233.
- Funke, A. Ziegler, F. 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Bioref.* 4(2):160-177.
- Garcia-Perez, M., Chaala, A., Yang, J. ve Roy, C., 2001. Co-pyrolysis of Sugarcane Bagasse with Petroleum Residue Part I. Thermogravimetric Analysis, *Fuel*, 80(9): 1245-1258.
- Grbovic, P.J, 2013. Ultra-Capacitors in Power Conversion Systems: Analysis, Modeling and Design in Theory and Practice. John Wiley & Sons, Incorporated, New York, USA.
- Goyal, H.B., Seal, D. ve Saxena, R.C., 2008. Bio-fuels from Thermochemical Conversion of Renewable Resources: A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2): 504- 517.
- Groscurth, H.-M., Almeida, A. De., Bauen, A., Costa, F.B., Ericson, S.-O., Giegrich, J., et al, 2000.Total Costs and Benefits of Biomass in Selected Regions of the European Union, *Energy*, 25(11): 1081-1095.

- Hameed, B. H., Rahman, A. A., 2008. "Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Biomass Material", *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3):576–581.
- Haris M., Khan W., Ferreiro J., Mahmood N., Eshtiaghi N., 2022. Synthesis of functional hydrochar from olive waste for simultaneous removal of azo and non-azo dyes from water. *Chemical Engineering Journal Advances*, 9 100233.
- Hashaikeh, R. Fang, Z., Butler, I.S., Hawari, J., Kozinski, J.A. 2007. Hydrothermal dissolution of willow in hot compressed water as a model for biomass conversion. *Fuel*, 86: 1614-1622.
- Hu, B., Yu, S.H., Wang, K., Liu, L and Xu, X.W. 2008. Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process. *Dalton Transactions*, Vol.40; pp.5414-5423.
- Heilmann, S.M. Davis, H.T., Jader, L.R., Lefebvre, P.A., Sadowsky, M.J., Schendel, F.J. 2010. Hydrothermal carbonisation of microalgae. *Biomass and Bioenergy*, 34: 875-882.
- Jarvis, M., 2004. Biomass Pyrolysis of Extractive Compounds, Literature Review.
- Jia-Lin Liu, Wei-Cong Qian, Jian-Zhong Guo, Yan Shen, Bing Li, 2021. Selective removal of anionic and cationic dyes by magnetic Fe₃O₄-loaded amine-modified hydrochar. *Bioresource Technology* 320 124374.
- Kadirouğlu A., 2018, Yerfistığı yetiştiriciliği, Doktora Tezi, *Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü*, Antalya.
- Koçer, 2013. O. Zeytin posası (pirina) üzerine Malaşit Yeşili'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu. *Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Kötz, R. and Carlen, M. 2000. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 45(15-16), pp.2483-2498.
- Kuo, C. Y., Wu, C. H., Wu, J. Y., 2008. "Adsorption of Direct Dyes from Aqueous Solutions by Carbon Nanotubes: Determination of Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Parameters", *Journal of Colloid and Interface Science* 327(2):308–315.
- Kuster B.F.M. 1990. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A review focussing on its manufacture. *Biosynthesis Nutrition Biomedical.*, 42(8): 314-321.
- Küçük, M.M. ve Demirbaş, A., 1997. Biomass Conversion Processes, *Energy Conversion and Management*, 38(2): 151-165.

- Landais, P. Michels, R., Elie, M. 1994. Are time and temperature the only constraints to the simulation of organic matter maturation?. *Organic Geochemistry.*, 22: 617-630.
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (9), 1361-1403.
- Libra J.A. Ro K.S., Kammann C., Funke A., Berge N.D., Neubauer Y. 2011. Hydrothermal carbonization of Biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes, and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels.*, 2: 71-106.
- Liu D., Wang Y, Jia B, Wei J., Liu C., Zhu J., Tang S, Wu Z.,2020. Microwave-Assisted Hydrothermal Preparation of Corn Straw Hydrochar as Supercapacitor Electrode Materials. *ACS Omega.* 13; 5(40): 26084–26093.
- McKendry, P. 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology.*, (83): 37-46.
- Memon, G. Z., Bhanger, M. I., Akhtar, M., 2007. “The Removal Efficiency of Chestnut Shells for Selected Pesticides from Aqueous Solutions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 315(1):33-40.
- Mert, M. S., Sert, M., Mert, H. H., 2018. Isıl enerji depolama sistemleri için organik faz değiştiren maddelerin mevcut durumu üzerine bir inceleme, *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 6(1), 161-174.
- Mumme, J. Eckervogt, L., Pielert, J., Diakité, M., Rupp, F., Kern, J. 2011. Hydrothermal carbonisation of anaerobically digested maize silage. *Bioresource Technology.*, 102: 9255-9260.
- Murthy T., Gowrishankar B., Hari K., Chandraprabha M., Mathew B., 2020. Magnetic modification of coffee husk hydrochar for adsorptive removal of methylene blue: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology* 2-205–212.
- Mutlu ve arkadaşları, 2019, Biyokütle gazlaştırma teknolojisindeki gelişmeler, Tolay Energy,İstanbul.
- Mohan, D., Pittman, C.U. ve Steele, P.H., 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, *Energy and Fuels*, 20(3): 848-889.
- Mombeshora, E.T. and Nyamori, V.O., 2015. A review on the use of carbon nanostructured materials in electrochemical capacitors. *International Journal of Energy Research*, 39, 1955-1980.
- Necmiye, B., 2020. Altın Nanopartikül/Karbon Nanokompozit Yapıların Sentezi ve Kapasitör Özelliklerinin Araştırılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

- Pandolfo, T., Ruiz, V., Sivakkumar, S. and Nerkar, J., 2013. General Properties of Electrochemical Capacitors. Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications, First Edition, Ed: Beguin, F. and Frackowiak, E. Wiley-VCH Verlag GmbH, Berlin, 69- 109.
- Pattahil, P., Sivakumar, N. and Sonia, S.T., 2014. Capacitor to Supercapacitor: An Introduction. Nanostructured Ceramic Oxides for Supercapacitor Applications. Nanostructured ceramic oxides for supercapacitor applications, Ed: A. Balakrishnan and K.R.V. Subramanian. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1-10.
- Pelin, Ö., 2021. Fındık kabuğundan üretilen aktif karbonların süperkapasitör elektrotlarında kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.
- Rao, M. M., Reddy, D. H. K. K., Venkateswarlu, P., Sessaiah, K., 2009. “Removal of Mercury from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Prepared from Agricultural by- Product/Waste”, *Journal of Environmental Management*, 90(1):634-643.
- Schuhmacher, J.P. Huntjens, F.J., Van Krevelen, D.W. 1960. Chemical structure and properties of coal XXVI – Studies on artificial coalification. *Fuel.*, 39: 223-234.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Tech.*, 77, 247-255.
- Sarıkaya, Y. 2005, Fizikokimya, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 6.baskı, 1151s.
- Sheng, X.L., Yan, Q.B., Ye, F., Zheng, Q.R. and Su, G., 2011, T-Carbon: A novel carbon allotrope. *Physical Review Letters*, 106, 155703.
- Slokar, Y.M., Marechal, A.M.L. 1998. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. *Dyes Pigm.*, 37 (4), 335-356.
- Simon, P., Gogotsi, Y., 2008. Materials for electrochemical capacitors, *Nature Materials*, 7(11), 845-854.
- Siraorarnroj S., Kaewtrakulchai N., Fuji M., Eiad-uaa A., 2022. High performance nanoporous carbon from mulberry leaves residues via microwave treatment assisted hydrothermal-carbonization for methyl orange adsorption: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Materialia* 21 101288.
- Shuqing G., Xiangyuan D., Hengrui Z., 2021. Analysis on Characteristics and Electrochemical Properties of Durian Shell Hydrochar. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 52(4):336-341.
- Tan, et al., 2015, Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions, *Chemosphere* 125 70–85.

- Teker, M., Imamoglu, M., Bocek, N., 2009. Adsorption of Some Textile Dyes on Activated Carbon Prepared from Rice Hulls, *Fresenius Environmental Bulletin*, 18, 709714.
- Xu, B., Wu, F., Chen, R., Cao, G., Chen, S., Wang, G., Yang, Y., 2006. Room temperature molten salt as electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors, *Journal of Power Sources*, 158(1), 773-778.
- Winata A., Devianto H., Susanti R., 2021. Synthesis of activated carbon from salacca peel with hydrothermal carbonization for supercapacitor application, *Materials Today: Proceedings* 44 3268–3272.
- Yılmaz, N., 2007. “Doğal Kil Minerali Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Ying, G.A.O. Han-ping C., Jun W., Tao S.H.I., Hai-ping Y., Xian-hua W., 2011. Characterization of products from hydrothermal liquefaction and carbonation of biomass model compounds and real biomass. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 39(12): 893-900.