

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**HİDROTHERMAL KARBONİZASYON YÖNTEMİ İLE ÇAY TESİS
ATIKLARI VE BADEM KABUKLARINDAN AKTİF KARBON
ÜRETİMİ**

Mustafa SÜNER

Yüksek Lisans Tezi

METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Üretim Metalurjisi Bilim Dalı

TEMMUZ 2022

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

**HİDROTHERMAL KARBONİZASYON YÖNTEMİ İLE ÇAY TESİS
ATIKLARI VE BADEM KABUKLARINDAN AKTİF KARBON
ÜRETİMİ**

Tez Yazarı

Mustafa SÜNER

Danışman

Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI

İkinci Danışman

Doç. Dr. Ayşegül DERE

TEMMUZ 2022
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı: Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi İle Çay Tesis Atıkları Ve Badem Kabuklarından Aktif Karbon Üretimi

Yazarı: Mustafa SÜNER

İlk Teslim Tarihi: 31.05.2022

Savunma Tarihi: 01.07.2022

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

İmza

Danışman: Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI

Onayladım

Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Başkan: Doç. Dr. Tahsin BOYRAZ

Onayladım

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye: Doç. Dr. Uğur ÇALIGÜLÜ

Onayladım

Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza

Prof. Dr. Kürşat Esat ALYAMAÇ
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi İle Çay Tesis Atıkları Ve Badem Kabuklarından Aktif Karbon Üretimi” Başlıklı Yüksek Lisans Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

01.07.2022

Mustafa SÜNER



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, zor zamanlarımda beni yalnız bırakmayan ve hep yanımda olan değerli aileme sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca, her türlü önerileri ile bana destek olan, düzenli ve sistemli çalışma olanağı yaratan sayın danışman hocam **Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI**’ ya içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresi boyunca, ülkemizi savunan ve bizi koruyup kollayan ve bu ülke uğruna şehit düşmüş bütün Polis ve Askerlerimize sonsuz teşekkürlerimi sunar, kendilerine ALLAH’ tan rahmet diliyorum.

Çalışmalarım boyunca madde ve manevi destekleri ile yanımda olan sayın **Dr. Öğr. Üyesi Elif ARANCI ÖZTÜRK**’ e teşekkür ediyorum.

Tez çalışmalarımda ikinci danışmanım olarak bana destek ve yardımlarda bulunan sayın hocam **Doç. Dr. Ayşegül DERE**’ ye sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında bana yardımcı olan değerli **Arş. Gör. Yük. Müh. Emrah ÇELİK, Müh. Sefa BAKIR, Yük Müh. Fırat ELİBOL, Yük. Müh. Erdoğan KARİP, Müh. Numan KARA** ve **Yük. Müh. Hasan NİZAMOĞLU**’ na teşekkür ederim.

Bu tez, Fırat Üniversitesi Rektörlüğü bünyesinde bulunan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 08.03.2022 tarihinde başlamış olan ve FÜBAP MF.22.02 kod numarası “ Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi İle Çay Tesis Atıkları ve Badem Kabuklarından Aktif Karbon Üretimi” isimli yüksek lisans projesi kapsamında desteklenmiştir. Projede verdiği ekonomik destekten dolayı Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkürü bir borç bilirim.

Mustafa SÜNER

ELAZIĞ, 2022

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	iv
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1.GİRİŞ.....	1
2. AKTİF KARBON	3
2.1. Aktif Karbonun Özellikleri	3
2.1.1.Yüzey Alanı.....	4
2.1.2. Gözenek Yapısı.....	4
2.2. Aktif Karbon Üretimi.....	5
2.2.1 Fiziksel Aktivasyon	5
2.2.2 Kimyasal Aktivasyon	6
3. AKTİF KARBONLARIN UYGULAMA ALANLARI.....	8
3.1. Sıvı Faz Uygulamaları	8
3.2. Gaz Fazı Uygulamaları	9
4. HİDROTHERMAL İŞLEM.....	10
4.1. Kritik Altı ve Kritik Üstü Suyun Termofiziksel Özellikleri.....	11
4.2. Hidrotermal Sıvılaşma	12
4.3. Hidrotermal Gazlaşma	12
4.4. Hidrotermal Karbonizasyon	13
4.4.1. HTC’de Ana Ürünler	14
4.4.2. HTC’yi Etkileyen Çalışma Parametreleri	14
5. ÇAY TESİS ATIKLARI.....	19
5.1. Türkiye de Çay Üretimi	19
6. BADEM KABUKLARI	21
7. AKTİF KARBON TAYİNİ İÇİN YAPILAN ANALİZLER	22
7.1 Yüzey Alanı Tayini(BET).....	22
7.2 Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM)	22
7.3. FT-IR (Fourier Transform Infrared Spektroskopi) Tekniği	22
7.4. Termal Analiz Yöntemleri	23
7.4.1. DTA (Diferansiyel Termal Analiz) Tekniği	23
7.4.2. TGA (Termogravimetrik Analiz) Tekniği	23
8. LİTARETÜR ÖZETİ	24
9. MATERYAL METOT	25
9.1. Kullanılan Malzemeler.....	25
9.2. Yapılan Analizler ve Analiz Cihazları	28
9.2.1. SEM ve EDX Analizleri	28
9.2.2. Yüzey Alanı ve Gözenek Boyut Dağılımı Analizi (BET Analizleri)	28

9.2.3. Kül Analizi	29
9.2.4. Nem Analizi.....	30
9.2.5. Ultra-Viyole Spektrofotometre Analiz Yöntemi (Metilen Mavisi Adsorpsiyonu)	30
9.3. METOT.....	32
9.3.1. Badem Kabukları ile Yapılan HTC Deneyleri.....	32
9.3.2. Çay Tesis Atıkları ile Yapılan HTC Deneyleri	33
9.3.3. Badem Kabukları ve Çay Tesis Atıkları Karışımından Yapılan HTC Deneyleri	34
9.3.4. KOH ile Gerçekleştirilen Deneyler.....	35
10. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	36
10.1. Badem Kabukları Üzerine Yapılan HTC Deneylerinin SEM ve EDX Görüntüleri	36
10.2. Çay Tesis Atıkları Üzerine Yapılan HTC Deneylerinin SEM ve EDX Görüntüleri	46
10.3 . Çay Tesis Atıkları ve Badem Kabukları Karışımı Üzerine Yapılan HTC Deneylerinin SEM ve EDX Görüntüleri.....	56
10. 4. KOH İle Gerçekleştirilen Deneylerin SEM ve EDX Görüntüleri	64
10.5.KOH ile Gerçekleştirilen Deneylerin Metilen Mavisi Adsorpsiyon Sonuçları.....	71
10.6.BET Analizleri.....	76
10.6.1.HTC’de Gerçekleştirilen Deneylerin Yüzey Alanı (BET) Sonuçları	76
10.6.2. KOH ile Gerçekleştirilen Deneylerin Yüzey Alanı(BET) Sonuçları	77
11. SONUÇLAR.....	78
KAYNAKLAR.....	80
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi İle Çay Tesis Atıkları Ve Badem Kabuklarından Aktif Karbon Üretimi

Mustafa SÜNER

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz 2022, Sayfa: xiii + 84

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, Rize-ÇAYKUR tesislerinden temin edilen çay tesis atıkları ve Elazığ- İçme yöresinden alınan badem kabukları kullanılarak hidrotermal yöntemle aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, numuneler hidrotermal karbonizasyon (HTC) cihazında farklı süre ve sıcaklıklarda işleme tabi tutuldu. Elde edilen numunelerin SEM, EDX ve N₂-BET analizleri yapıldı. Daha sonra hidrotermal karbonizasyon sonrası aktivasyon amacıyla numuneler farklı KOH/Hidrochar oranlarında hazırlanıp, kapaklı metal pota içerisinde kül fırınına yerleştirilmiş ve 600 °C ve 4 saat aktifleştirilmiştir. Fırından alınan ürünler, HCl çözeltisi içerisinde 1 saat bekletildikten sonra pH=4,5-5 oluncaya kadar saf su ile yıkayıp filtre edilmiştir. Filtre yüzeyinde kalan aktif karbon ürünü üzerinde metilen mavisi adsorbsiyonu, SEM, EDX ve BET analizleri gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisi deneylerinde KOH/Hidrochar=1/1 olarak ayarlandıktan sonra aktifleştirilen A1 kodlu numunede ekstraksiyon verimi % 99,24 olarak hesaplanmıştır.

Hidrotermal karbonizasyonla elde edilen numunelerin N₂-BET analizleri yapıldı. Buna göre, KOH kullanmadan gerçekleştirilen HTC deneylerinde en yüksek yüzey alanı 200 °C 12 saat HTC işlemi gören Çay tesis atığı + Badem kabukları karışımı olan numuneden elde edildi ve yüzey alanı 20,50 m²/g olarak belirlenmiştir.

Deneyler sonucunda, çay tesis atıklarının badem kabuklarına göre daha iyi karbonize olduğu ve metilen mavisi adsorbsiyonu deneylerinde daha yüksek ekstraksiyon verimlerinin elde edildiği görülmüştür. Aktivasyon işlemleri sonunda çay tesis atıklarından elde edilen ürünün yüzey alanı KOH/Hidrochar oranına bağlı olarak, 887,41 m²/g ve 874,77 m²/g olurken, badem kabuklarından elde edilen ürünün yüzey alanı 423,56 m²/g ve 335,05 m²/g olduğu görülmüştür. Hatta çay tesis atıklarıyla karıştırılan badem kabuklarının, aktivasyon işlemleri sonunda, elde edilen sonuç ürünün yüzey alanında azalmalara neden olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aktif Karbon, HTC, Çay Tesis Atıkları, Badem Kabukları

ABSTRACT

Production of Activated Carbon From Tea Facility Waste and Almond Shells By Hydrothermal Carbonization Method

Mustafa SÜNER

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgical and Materials Engineering

July 2022, Pages: xiii + 84

In this master's thesis, activated carbon was produced by hydrothermal method by using tea facility wastes obtained from Rize-ÇAYKUR facilities and almond shells taken from Elazığ- İçme region. For this purpose, the samples were subjected processing to in a hydrothermal carbonization (HTC) device at different times and temperatures. SEM, EDX and N₂-BET analysis of the obtained carbonized materials were performed. Then, for the purpose of activation after hydrothermal carbonization, the samples were prepared at different KOH/Hydrochar ratios, placed in ash furnace in a covered metal crucible, and subjected to activation process at 600 °C for 4 hours. The products taken from the furnace were kept in HCl solution for 1 hour and then washed with distilled water until pH = 4. 5- 5 and filtered. Methylene blue absorption, SEM, EDX and BET analyzes were performed on the active carbon product remaining on the filter surface. In the methylene blue experiments, the extraction efficiency was calculated as 99. 2441 % in the A1 coded sample, which was activated at after setting it as KOH/Hydro Char=1/1.

N₂-BET analysis of the samples obtained by hydrothermal carbonization were performed. Accordingly, in the hydrothermal carbonization experiments carried out without using KOH, the highest surface area was obtained from the sample, which was a mixture of Tea facility waste + Almond shells, which underwent HTC treatment for 12 hours at 200 °C and the surface area of was determined as 20, 4984 m²/g.

As a result of the experiments, it was seen that tea plant wastes were better carbonized than almond shells and higher extraction yields were obtained in methylene blue adsorption experiments. At the end of the activation processes, the surface area of the product obtained from the tea plant wastes is 887.41 m²/g and 874.77 m²/g depending on the KOH/Hydrochar ratio, while the surface area of the product obtained from the almond shells is found as 423.56 m²/g and 335.05 m²/g. Even, it was determined that the almond shells mixed with the tea plant wastes caused reductions in the surface area of the resulting product at the end of the activation processes.

Keywords: Activated Carbon, Hydrothermal Carbonization, Tea Facility Wastes, Almond Shells

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Aktif karbonun şematik olarak gösterimi.	5
Şekil 2.2. Aktif karbonun fiziksel ve kimyasal üretim prosesinin akış şeması.....	7
Şekil 3.1. Aktif karbonun sıvı faz kullanımındaki oranları.	8
Şekil 3.2. Aktif karbonun gaz fazı kullanımındaki oranları.	9
Şekil 4.1. Lignoselülozik Biyokütlenin Yapısal Formülü ve Hidrotermal Proseslerde Anahtar Faktörler...	11
Şekil 4.2. Suyun faz diyagramı.....	12
Şekil 4.3. Çok işlevli hidrokömür üretmek için çeşitli hammaddelerden HTC.	14
Şekil 4.4. Van Krevelen diyagramı	15
Şekil 5.1. Çay üretiminde önemli ülkeler(%)	20
Şekil 6.1. Badem üretiminde önemli ülkeler (%)	21
Şekil 9.1. a) Çay tesis atıkları, b) 2 saat öğütülmüş çay atıkları, c) Badem kabukları, d) 2 saat öğütülmüş badem kabukları.....	25
Şekil 9.2. Badem kabukları ve çay tesis atıklarının öğütüldüğü değirmen.....	26
Şekil 9.3. Kurutma işleminin yapıldığı etüv fırını	26
Şekil 9.4. Deneylerin yapıldığı hidrotermal cihazı	27
Şekil 9.5. SEM görüntülerinin alındığı cihaz	28
Şekil 9.6. Kullanılan BET analiz cihazı	29
Şekil 9.7. a) Kül fırını öncesi numunelerin görüntüsü, b) Kül fırını işlemi, c)Kül fırını işlemi sonrası numunelerin görüntüsü.	30
Şekil 9.8. Nem tayinin yapıldığı cihaz	30
Şekil 9.9. Deneysel Çalışma Adımları.....	32
Şekil 9.10. a) Badem kabukları, b) HTC işlemi, c) HTC sonrası numunenin görüntüsü, d)HTC sonrası numunenin süzülmesi, e) HTC numunesinin etüvde kurutulması, f) Nihai htc ürünü	32
Şekil 9. 11. a) Çay tesis atıkları, b) HTC işlemi, c) HTC sonrası numunenin görüntüsü, d) HTC sonrası numunenin süzülmesi, e)HTC numunesinin etüvde kurutulması, f) Nihai ürün.....	33
Şekil 9.12. a) Çay ve Badem, b) HTC işlemi, c) HTC sonrası numunenin görüntüsü, d) HTC numunesinin süzülmesi, e) Numunenin kurutulması, f) Nihai HTC numunesi.....	34
Şekil 10.1. İşlem görmemiş badem kabuğu numunesinin SEM-EDX görüntüleri.	36
Şekil 10.2. 100 °C 4 saat HTC işlemi görmüş badem kabukları numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	37

Şekil 10.3. 100 °C 8 saat HTC işlemi görmüş badem kabukları numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	38
Şekil 10.4. 100 °C 12 saat HTC işlemi görmüş badem kabukları numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	39
Şekil 10.5. 100 °C 16 saat HTC işlemi görmüş badem kabukları numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	40
Şekil 10.6. 200 °C 4 saat HTC işlemi görmüş badem kabukları numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	41
Şekil 10.7. 200 °C 8 saat HTC işlemi görmüş badem kabukları numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	42
Şekil 10.8. 200 °C 12 saat HTC işlemi görmüş badem kabukları numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	43
Şekil 10.9. 200 °C 16 saat HTC işlemi görmüş badem kabukları numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	44
Şekil 10.10. HTC işlemi görmemiş çay atığı numunesinin SEM ve EDX görüntüsü.	46
Şekil 10.11. 100 °C 4 saat HTC işlemi görmüş çay tesis atığı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	47
Şekil 10.12. 100 °C 8 saat HTC işlemi görmüş çay tesis atığı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	48
Şekil 10.13. 100 °C 12 saat HTC işlemi görmüş çay tesis atığı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	49
Şekil 10.14. 100 °C 16 saat HTC işlemi görmüş çay tesis atığı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	50
Şekil 10.15. 200 °C 4 saat HTC işlemi görmüş çay tesis atığı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	51
Şekil 10.16. 200 °C 8 saat HTC işlemi görmüş çay tesis atığı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	52
Şekil 10.17. 200 °C 12 saat HTC işlemi görmüş çay tesis atığı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	53
Şekil 10.18. 200 °C 16 saat HTC işlemi görmüş çay tesis atığı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	54
Şekil 10.19. 100 °C 4 saat HTC işlemi görmüş çay badem karışımı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	56
Şekil 10.20. 100 °C 8 saat HTC işlemi görmüş çay badem karışımı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	57
Şekil 10.21. 100 °C 12 saat HTC işlemi görmüş çay badem karışımı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	58

Şekil 10.22. 100 °C 16 saat HTC işlemi görmüş çay badem karışımı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	59
Şekil 10.23. 200 °C 4 saat HTC işlemi görmüş çay badem karışımı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	60
Şekil 10.24. 200 °C 8 saat HTC işlemi görmüş çay badem karışımı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	61
Şekil 10.25. 200 °C 12 saat HTC işlemi görmüş çay badem karışımı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	62
Şekil 10.26. 200 °C 16 saat HTC işlemi görmüş çay badem karışımı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.....	63
Şekil 10.27. A1 numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi	65
Şekil 10.28. A2 numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi	66
Şekil 10.29. A3 numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi	67
Şekil 10.30. A4 numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.	68
Şekil 10.31. A5 numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi	69
Şekil 10.32. A6 numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi	70
Şekil 10.33. KOH ile aktifleştirme işlemi gerçekleştirilen numunelerin metilen mavisi adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen ekstraksiyon grafikleri(KOH/Hidrochar= 1/1)	72
Şekil 10.34. KOH ile aktifleştirme işlemi gerçekleştirilen numunelerin metilen mavisi adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen ekstraksiyon grafikleri(KOH/Hidrochar= 1/2)	73
Şekil 10.35. a) 100 mg/L konsantre metilen mavisi çözeltisi b) Metilen mavisinin giderilmiş hali.....	74
Şekil 10.36. a) 300 mg/L konsantre metilen mavisi çözeltisi b) Metilen mavisinin giderilmiş hali.....	75

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Aktif karbonun fiziksel özellikleri.....	4
Tablo 9.1. KOH ile gerçekleştirilen deneysel çalışma adımları.....	35
Tablo 10.1. KOH ile gerçekleştirilen deneylerin(100 mg/L MM) absorpsiyon kapasiteleri.....	71
Tablo 10.2. KOH ile gerçekleştirilen deneylerin (300 mg/L MM) absorpsiyon kapasiteleri.....	72
Tablo 10.3. HTC’de yapılan deneylerin BET analiz sonuçları (aktifleştirme olmaksızın).	76
Tablo 10.4. KOH ile gerçekleştirilen deneylerin BET analiz sonuçları.....	77

SİMGELER VE KISALTMALAR

BET	: Yüzey Alanı Tayini
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
FT-IR	: Fraurier Transform İnfrared Spektroskopisi
HTC	: Hidrotermal Karbonizasyon
HTG	: Hidrotermal Gazlaşma
HTL	: Hidrotermal Sıvılaşma
LB	: Lignoselülozik Biyokütle
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobo
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu



1.GİRİŞ

Dünya nüfusu, su kaynaklarının tükenmesi, evsel ve endüstriyel kaynakları da içeren sürekli artan kirlilik nedeniyle endişe verici bir tehdit altındadır. Atık su iyileştirme bağlamında, çok sayıda teknoloji ve teknik araştırılmış ve kullanılmıştır[1]. Hali hazırda, metal kirleticileri sulu çözeltiden atmak için adsorpsiyon, zar filtrasyonu, çökeltme ve iyon değişimi gibi birçok teknoloji kullanılmaktadır[2,3]. Bu sistemlerin çoğunluğunun yüksek maliyet, uygulanabilme güçlüğü, düşük yeterlilik ve yardımcı kirletici oluşturma olasılığı gibi zayıf yönleri vardır[4].

Adsorpsiyon işlemi, ağır metalleri, organik kirleticileri ve inorganik maddeleri kirli sulardan verimli bir şekilde uzaklaştırmak için oldukça fazla kullanılan bir teknik olup, yüksek verimi ve düşük maliyeti gibi avantajlara sahip olması nedeniyle en çok tercih edilen yöntemlerden biri haline gelmiştir. En yaygın olarak kullanılan adsorban, yüksek yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle aktif karbondur[5,6]. Aktif karbon, gaz / sıvının iç gözenek yüzeyine ulaşmasını ve yüksek derecede yüzey reaktivitesini sağlayan benzersiz ve çok yönlü özellikleri nedeniyle iyi bilinen bir adsorbandır[7]. Tarımsal biyokütle atıkların tekrar kullanılabilmesi için aktif karbon üretimi önemli bir hal almaktadır. Ayrıca, lignoselülozik atıklardan aktif karbon üretmek, atık bertaraf maliyetlerini ve çevreye olan olumsuz etkiyi en aza indirmeye yardımcı olmaktadır[8]. Bununla birlikte, eko-verimli aktif karbonun piyasada ticari bir adsorban olarak kabul edilebilmesi için, tüketicilerin ve endüstrinin taleplerini sürdürülebilir bir şekilde karşılaması gerekmektedir[9].

Biyokütle, işlenmemiş nitelikli bir karbon kaynağıdır ve bu nedenle üstün özellikli karbon malzemelerin elde edilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Gelişen teknoloji ve artan dünya nüfusu ile beraber çevre kirliliğinin artması sorunu, çevre dostu, tükenmez ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyacı gün yüzüne çıkarmaktadır. Bu nedenle biyokütle, çevreye zararının olmaması, ekonomik olması ve atıkların bertaraf edilmesine katkı sağlaması amacıyla birçok alanda hammadde olarak tercih edilmektedir. Son zamanlarda, karbon türevi malzemelerin eldesi için hammadde olarak hem doğrudan biyokütle hem de atık biyokütle kullanılmaktadır. Atık biyokütlenin bertarafı için doğrudan yakma yönteminin kullanılması yerine bu atıkların hammadde olarak kullanılması hem atıkların bertarafı, hem de bu atıklardan verimli bir şekilde enerji üretilmesine katkı sağlamaktadır. Biyokütleden elde edilen karbon türevi malzemeler, adsorpsiyon kapasitelerinin iyi olması ile birlikte yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilmeleri gibi önemli bir avantaja da sahiptir[10].

Biyokütlenin geri dönüştürülebilir olması ve gezegende bol miktarda bulunması, sürdürülebilir kalkınma için çok önemlidir. Bir gıda kaynağı ve yenilenebilir hammadde olmasının

yanı sıra enerji üretimi, karbon tutma, hidrokömür ve aktif karbon üretimi için temel bir unsur olarak kullanılabilir. Son birkaç yılda, biyokütle atıklarının değerli karbon malzemelerine dönüştürülmesi için hidrotermal karbonizasyonun(HTC) kullanımı, adsorpsiyon, biyo görüntüleme, kataliz, aktif karbon sentezi gibi çeşitli uygulamalar için verimli kullanımı teşvik eden çekici özelliklere sahip hidrokömürler üretme kabiliyeti nedeniyle büyük ilgi görmüştür.

Islak kavurma olarak da bilinen HTC, biyokütleyi yüksek karbon açısından zengin katı bir ürüne dönüştürmek için kullanılan çevre dostu bir yöntemdir. HTC işlemi sırasında, hidrokömür, yaklaşık %35-80 kütle verimine sahip ana üründür. Biyokütle bir otoklava yerleştirilir ve belirlenen süre ve sıcaklıklarda işleme tabi tutulur. Reaksiyon basıncı, reaksiyon sıcaklığına karşılık gelen suyun (kritik altı su bölgesi) doymuş buhar basıncı ile kendiliğinden üretilir. Piroliz ve kuru kavurma gibi geleneksel termal teknolojilerle karşılaştırıldığında, HTC işlemi, enerji açısından maliyetli bir aşama olan ön kurutma gereksinimini ortadan kaldırır, böylece enerjisi fazla olan bir kurutma işlemine olan ihtiyacı tamamen ortadan kaldırır[11].

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, badem kabukları ve çay tesis atıkları kullanılarak HTC Yöntemi ile aktif karbon üretilmesi gerçekleştirilmiştir. Tezin ilk bölümlerinde aktif karbon ve türleri, kullanıldığı alanlar, hidrotermal karbonizasyon hakkında bilgi verilmiş, aktif karbon üretimi ile ilgili literatür özetinden sonra deneysel çalışmalar kısmına geçilmiştir.

2. AKTİF KARBON

Aktif karbon, iri kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini isimlendirmek için kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler. Aktif karbon, çözeltideki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeyine doğru çekebilir ve bu yüzden adsorban olarak isimlendirilir. Aktif karbon yapısını ifade eden herhangi bir kimyasal yapı ve formül bulunmamakla birlikte, yüksek özgül yüzey alanı, iyi gelişmiş gözenek yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve termo-kararlılığı bu maddenin organik ve inorganik kirletici maddelerin giderilmesinde önemli bir adsorban olarak kullanılmasını sağlamıştır[12,13].

Aktif karbonlar bileşim olarak % 85-97 oranında karbon içermekte olup, geri kalanı ise oksijen, hidrojen, kükürt ve azot olabilir. Kullanılan hammaddeye ve proseste kullanılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı bileşimde daha farklı elementleri de içerebilmektedir[14].

Aktif karbonlar, gözeneklerinin hacmi 0,2 ml/g ve yüzey alanı 400 m² /g'dan daha fazla olan malzemelerdir. Gözeneklerinin boyutu 3Å ile birkaç bin Å arasında değişmektedir. Aktif karbona yüksek adsorplama özelliği veren küçük boyutlu mikro gözeneklerdir. Aktif karbon, kullanım amaçlarına göre toz halde, çeşitli boyut ve şekilde granüle olarak ya da preslenmiş ince çubuklar halinde bulunabilmektedir[15].

Aktif karbon dünya genelinde çeşitli endüstrilerde farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Gazların saflaştırma, depolama ve arıtımında, koku ve kirliliklerin uzaklaştırılmasında, gıda sanayisinde saflaştırma işlemlerinde, su ve atık su arıtımında, metal sanayisinde karbon katkısı, savunma sanayisinde koruyucu giysi yapımında, silah sanayisinde patlayıcı ve elektronik sistemleri susturmak için bomba yapımında ve sağlık sektöründe olmak üzere çok geniş bir alanda aktif karbon kullanılmaktadır. Günlük yaşamda çeşitli amaçlarla kullandığımız aktif karbon vazgeçilemez bir malzeme haline gelmiştir.

2.1. Aktif Karbonun Özellikleri

Çeşitli hammaddelerin başlangıç maddesi olarak kullanılması ile üretilen aktif karbonların çok büyük bir kısmı, üretim süreçlerinin bir sonucu ve hammadde cinslerinin 4 özelliklerine bağlı olarak gözenekler içerirler. Üretim sonrası uygulanan çeşitli kimyasal ve ısı işlemler, başlangıçtaki gözenek yapısını geliştirebilir ve yeni mikro gözeneklerin oluşmasını sağlayabilir. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi için, geniş bir spesifik yüzey alanı ve küçük boyutlu gözenek artışının sağlanması gereklidir[16,17].

2.1.1. Yüzey Alanı

Aktif karbonun en değerli fiziksel özelliği, yüzey alanı olup, aktif karbon karakterizasyonunda önemli bir parametredir. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının en az 1000 m²/g olması arzu edilmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyine tutunacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür. Literatürde bulunan aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler Tablo 2. 1’de verilmiştir[18].

Tablo 2. 1. Aktif karbonun fiziksel özellikleri[18].

Yüzey alanı	400-1600 m ² /g (N ₂ -BET)
Gözenek hacmi	>30 m ³ /100g
Gözenek genişliği	0,3 nm-1000 nm

2.1.2. Gözenek Yapısı

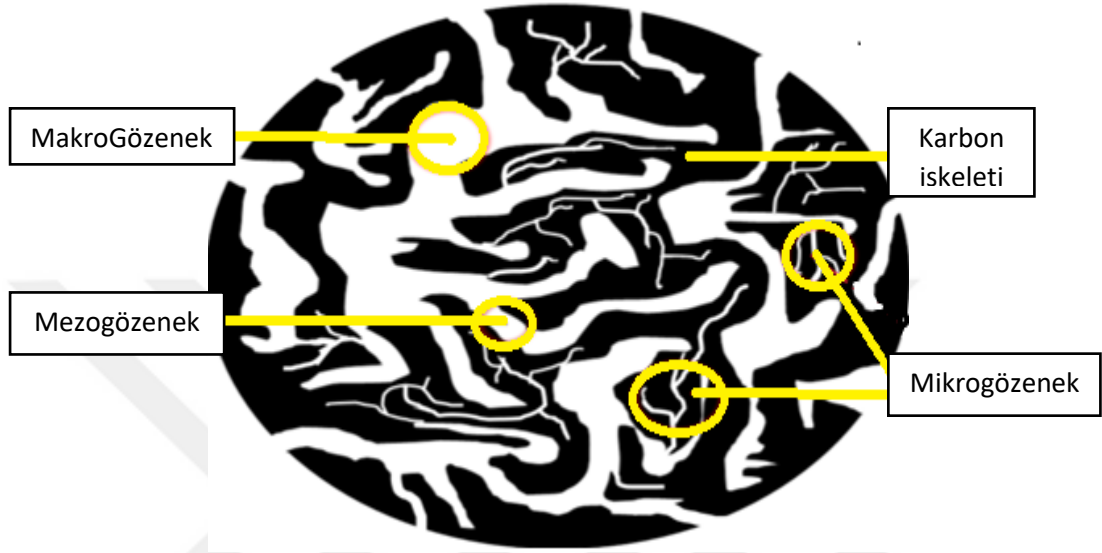
Gözenek büyüklüğü, kirliliğin giderilmesinde oldukça etkili ve önemli bir parametredir. Gözenek büyüklüğünün ve yapısının belirlenmesi, aktif karbonun özelliklerinin anlaşılmasında oldukça faydalı olmaktadır. Gözenekler silindirik veya konik olabilirler.

Adsorpsiyon olayında gözenek yapısı ve büyüklüğü, toplam iç yüzeyinden daha önemli bir parametredir. Gözeneklerin büyüklükleri uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü gözeneklere yakın olan moleküller arasında daha büyük olacaktır. IUPAC (The International of Pure and Applied Chemistry) adsorbanların gözeneklerini yarıçap büyüklüklerine göre aşağıda verilen dört gruba ayırmıştır.

1. Makro gözenekler ($r > 25$ nm)
2. Mezo gözenekler ($1 < r < 25$ nm)
3. Mikro gözenekler ($0,4 < r < 1$ nm)
4. Sub-mikro gözenekler ($r < 0,4$ nm)

Mikro gözenekler iç yüzeyin önemli bir kısmını teşkil ederler (~%95). Makro gözenekler ise adsorpsiyon için çok fazla önemli olmamakla birlikte, mikro gözeneklere doğru difüzyonu

hızlandırmak için iletici olarak gereklidirler. Makro gözenekler moleküllerin aktif karbon içerisine girmesini, mezo gözenekler daha iç bölgelere doğru taşınmasını sağlarken, mikro gözenekler ise adsorpsiyon olayında kullanılır. Şekil 2. 1'de aktif karbonun şematik olarak gösterimi verilmiştir[19, 20].



Şekil 2. 1. Aktif karbonun şematik olarak gösterimi[20].

2.2. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon, fiziksel ve kimyasal aktivasyon prosesleri olmak üzere iki yöntem ile üretilebilir.

2.2.1 Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, genellikle karbonlu bir maddenin orta sıcaklıklarda karbonize edilmesini ve ardından ortaya çıkan kömürün yüksek sıcaklıklarda ($>800\text{ }^{\circ}\text{C}$) buhar, karbondioksit (CO_2) gibi uygun oksitleyici gazların varlığında aktive edilmesini içeren iki aşamalı bir işlemdir. CO_2 , nitrojen (N_2), hava veya bu gazların kombinasyonları, temiz doğası nedeniyle yaygın olarak bir aktivasyon gazı olarak kullanılır, yöntem kolaydır ve aynı zamanda aktivasyon adımının daha iyi kontrol edilmesini sağlar[21].

Karbonizasyon, biyokütle atığından nemi ve uçucu maddeleri uzaklaştırır, sonuç olarak CO_2 ve buhar gibi oksitleyici bir madde ile gazlaştırılarak gözenekler geliştirir[22]. Yüksek aktivasyon sıcaklığında karbonizasyon sırasında uçucu maddede azalma ve sabit karbonda artış olduğu tespit edilmiştir[23]. Bu nedenle yüksek kül içeriğine ve daha az sabit karbona sahip lignoselülozik biyokütlenin aktif karbon üretmek için hammadde olarak kullanılması uygun değildir. CO_2 ile

aktivasyon mezogözenekleri ve makro gözenekleri açar ve genişletir, partikülün dışını kaldırarak daha fazla mikrogözenek oluşmasına katkıda bulunur[24].

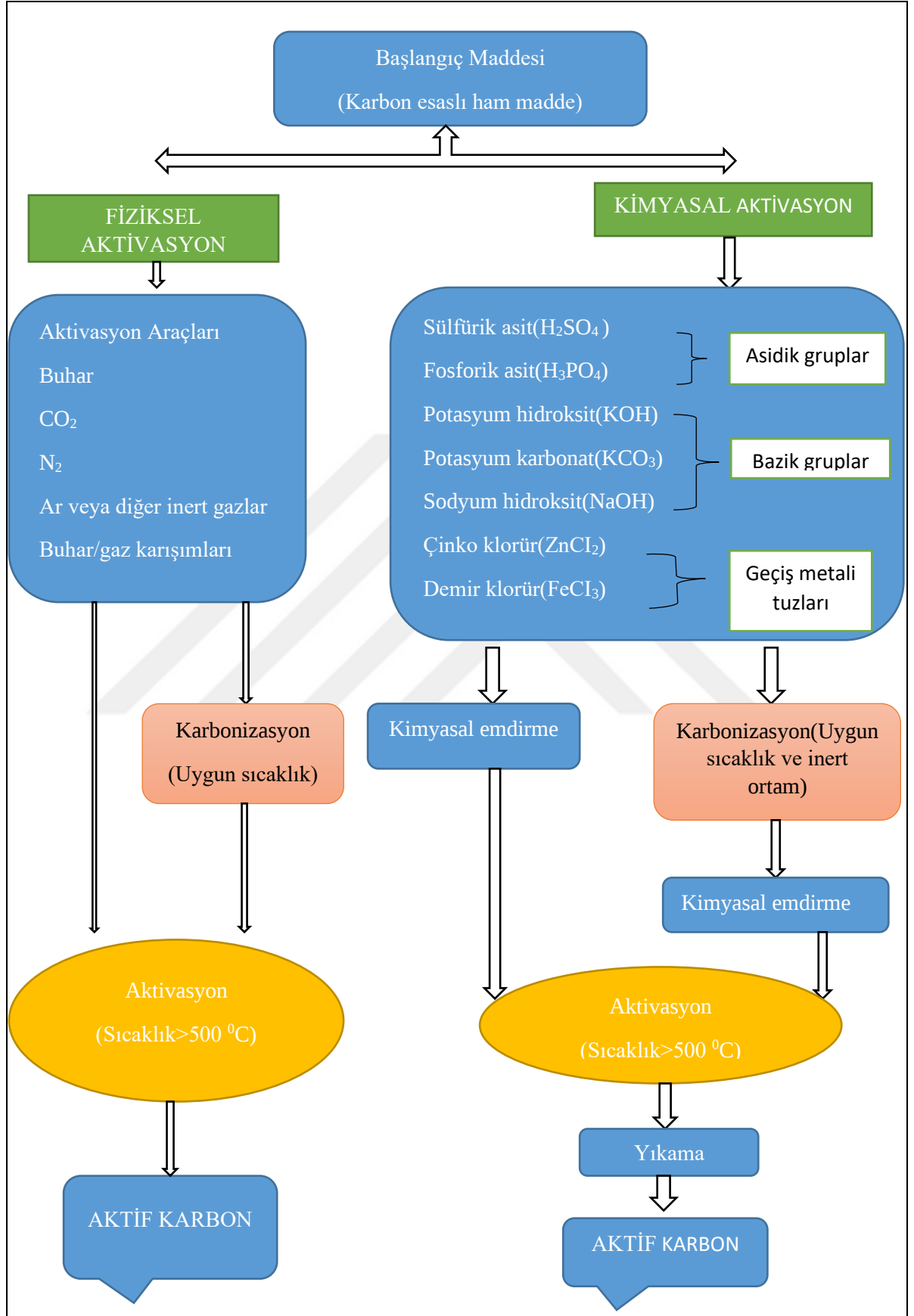
2.2.2 Kimyasal Aktivasyon

Fiziksel aktifleştirme aşamasının aksine, kimyasal aktifleştirme aşaması genellikle karbonizasyon ve aktifleştirme aşamalarının eş zamanlı olarak dehidre edici maddeler ve oksitleyiciler gibi kimyasal aktifleştirme maddelerinin doğrudan öncüye karıştırılmasıyla gerçekleştirilir. Bu tip aktivasyon prosedürünün, yüksek sayıda gözenekli yapı, daha iyi aktif karbon üretimi ile sonuçlanan daha düşük sıcaklıklarda tek bir proseste tamamlanabilmesi ve bu adımda kullanılan kimyasal reaktiflerin geri kazanılabilmesi gibi çeşitli avantajları vardır[25]. Yaygın olarak kullanılan aktive edici maddeler çinko klorür, fosforik asit ve potasyum hidroksittir ve bu kimyasal maddeler biyokütle atığına emdirilir ve ardından karbonizasyon adımı gelir veya biyokütle atığı önce karbonize edilir ve ardından kimyasal emdirilir. Genellikle, kimyasal aktivasyon adımı 500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilir[26].

Kullanılan kimyasalların fiyatları ve aktivasyon sonrası yıkama işlemi gerekliliği bu yöntemin dezavantajları olarak görülmektedir[27]. Ancak kullanılan kimyasalların geri kazanımı da mümkün olmaktadır. Kimyasalların ayrılmasından sonra hammaddenin poröz ve aktif karbon yapısı geriye kalmaktadır[28].

Kimyasal aktivasyon işlemi ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyutu, yüzey alanı gibi önemli parametrelerin belirlenmesindeki en önemli etken kimyasal emdirme oranı, aktivasyon sıcaklığı ve süresidir.

Aktivasyon esnasında beklenen gözenekliliğin sağlanabilmesi için hammadde üzerindeki tüm nemin ve uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması gerekmektedir[29]. Aktivasyon süresi olarak genellikle 1-2 saat sürenin yeterli olduğu bilinmektedir[30]. Şekil 2. 2'de aktif karbonun fiziksel ve kimyasal üretim prosesinin akış şeması verilmiştir[31].



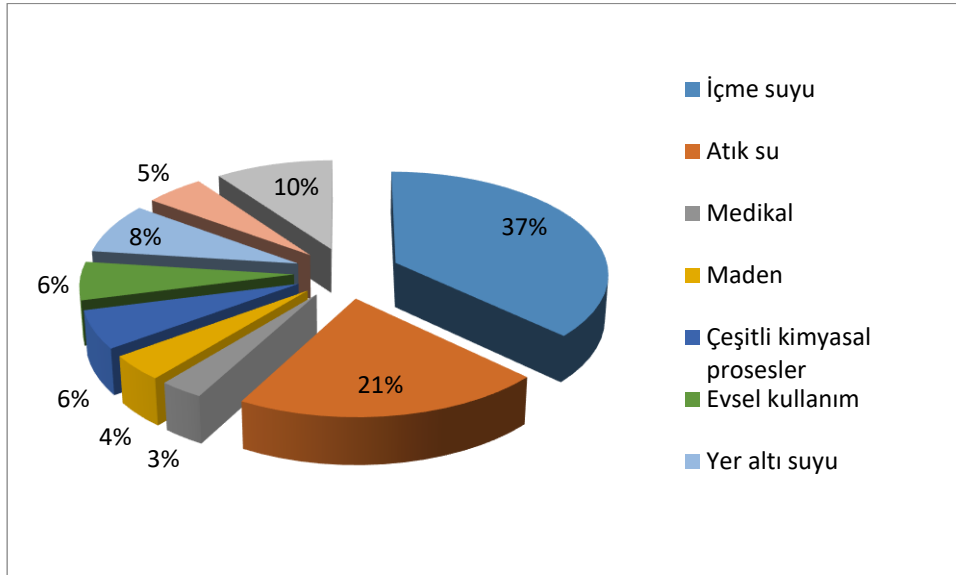
Şekil 2. 2. Aktif karbonun fiziksel ve kimyasal üretim prosesinin akış şeması[31].

3. AKTİF KARBONLARIN UYGULAMA ALANLARI

Sıvı faz uygulamaları ve gaz fazı uygulamaları olarak aktif karbonların uygulama alanları iki başlık altında incelenebilir. Bu uygulamaların %79'u sıvı fazlarda kalan %21'lik kısmı ise gaz fazında gerçekleşmektedir[32, 33].

3.1. Sıvı Faz Uygulamaları

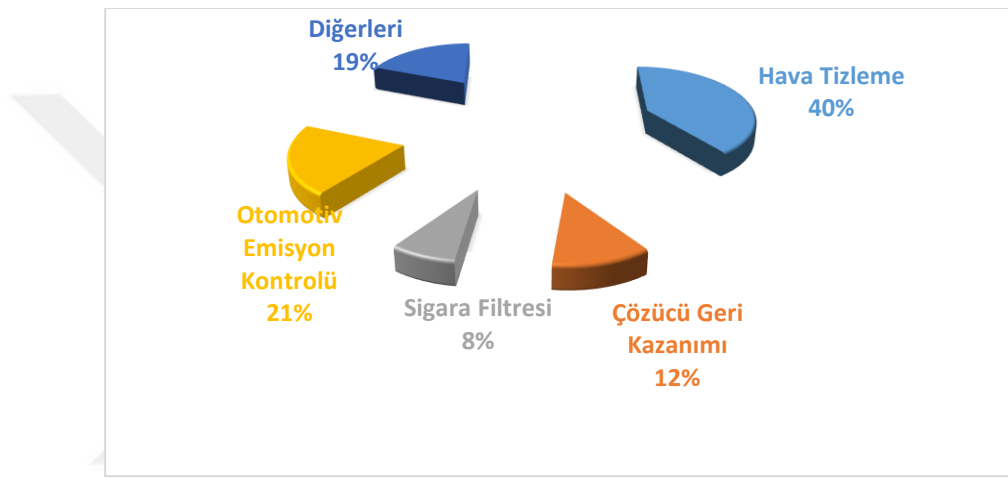
Çeşitli yapılarda bulunan toz, granül ya da şekilli olarak adlandırılan aktif karbonlar sıvı faz uygulamalarında kullanımları oldukça yüksektir. Sıvı faz uygulamalarında adsorplama işlemi oldukça önemli olduğu için kullanılan aktif karbonların da makropor düzeyde hacimleri büyük boyutlardaki moleküllerin adsorpsiyonunu büyük oranlarda arttırmaktadırlar[34]. Kullanılan aktif karbonların asıl görevi sıvı faz içerisinde bulunan ve kirlenmeye neden olan istenmeyen renk, tat ve koku gibi kirliliklerin sudan giderilmesini sağlamaktır. Sıvı faz uygulamaları olarak karşımıza çıkan bazı uygulamalara bakarsak bunlar; maden kaynaklarından altın elde edilmesi, endüstriyel atık suların arıtılması, yeraltı sularının giderimi, içme sularının arıtılması havuzlarda bulunan organik maddelerin sudan uzaklaştırılması gibi birçok alanda uygulamaları bulunmaktadır[34]. Aktif karbonların sıvı faz kullanımlarındaki oranları Şekil 3. 1' de gösterilmiştir.



Şekil 3. 1. Aktif karbonun sıvı faz kullanımındaki oranları[32, 33].

3.2. Gaz Fazı Uygulamaları

Bu fazdaki uygulamalarda sıvı faz kullanımlarından farklı olarak yüzey alanı oldukça büyük, yaklaşık 1000 ile 2000 m²/g boyut aralığında ve dayanıklılığı fazla farklı şekillerde veya granül yapıdaki aktif karbonlar tercih edilmektedir[35]. Bu fazda kullanılan aktif karbonlar farklı alanlarda uygulanabilmektedir. Bu alanlar; endüstrilerde kullanılan baca gazlarında, organik buharların adsorplama işlemlerinde, çözücü tekrar kazanımlarında, baca gazlarında bulunan ağır metallerin giderilmesi gibi birçok farklı uygulama alanları mevcuttur[35, 36]. Aktif karbonların gaz fazı kullanımlarındaki oranları Şekil 3. 2' de gösterilmiştir.



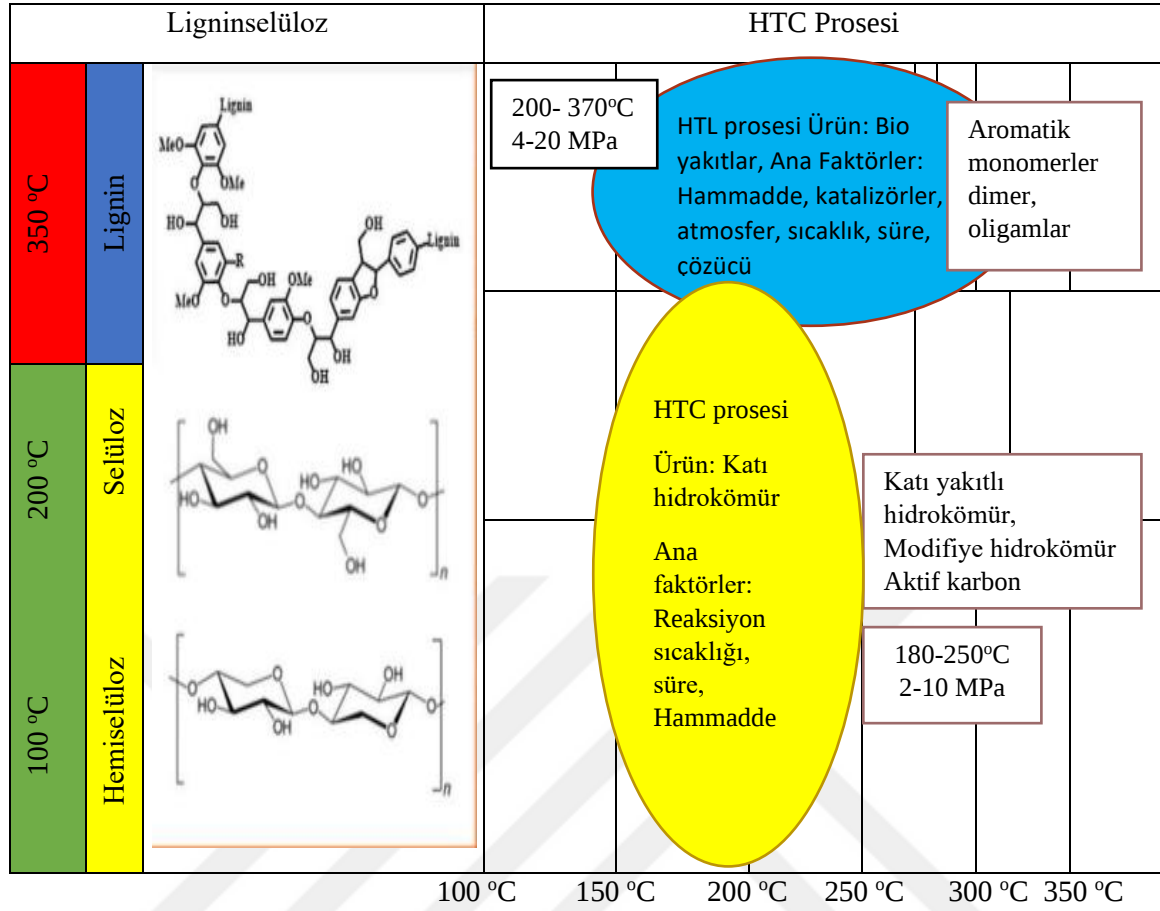
Şekil 3. 2. Aktif karbonun gaz fazı kullanımındaki oranları[32, 33].

4. HİDROTERMAL İŞLEM

Hidrotermal terimi jeolojik kökenden gelir ve ilk kez Jeolog Roderick Murchison tarafından, başlangıçta suyun yüksek sıcaklık ve basınçlardaki etkisini açıklamak için tanımlanmış ve yer kabuğundaki değişiklikleri tamamen jeolojik terimlerle ortaya koymak için kullanılmıştır. 21. yüzyılda hidrotermal süreçler sadece kristal büyümesi veya metallerin süzülmesi ile sınırlı kalmayıp, aynı zamanda enerjisel yaklaşımlar da dahil olmak üzere disiplinler arası geniş bir bilim dalını kapsayan bir önem kazanmıştır[37].

Bu nedenle, hidrotermal işlemi, biyokütleyi değerli ürünlere veya biyo-yakıtlara dönüştürmek için uygulanan önemli bir termo-kimyasal işlemdir. Hidrotermal süreci, üç aşamada incelenebilir[38]. İlk aşama 180 ile 250 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşen süreç olup HTC olarak adlandırılır ve buradan elde edilen ürün, temiz katı yakıt olan hidro-kömür, biyo-kömür ve HTC kömürüdür. 250 ile 375 °C arasındaki orta sıcaklıklarda yöntem HTL olarak bilinir ve oluşan ürünler, biyo-ham veya biyo-ham petrol olarak adlandırılan suda çözünmeyen bir organik madde, sulu bir faz (yüksek organik karbon içerikli) ve ayrıca hafif bir gaz (az miktarda CH₄, CO ve H₂, CO₂ içerir) üretilir. Son aşama olarak, suyun kritik noktasının üzerindeki sıcaklık ve basınçlarda(>373 °C ve > 22.1 MPa), serbest radikal mekanizma reaksiyonlarının baskın olduğu süreç olup HTG veya süper kritik su gazlaştırması (SCWG) adı verilen aşamadır. Elde edilen ürünler ise H₂ veya CH₄ bakımından zengin sentez gazı ve az miktarda CO₂ ve CO gazlarıdır[39].

Hidrotermal yöntemi, atık hammaddeyi basınçlı bir kapta yüksek sıcaklıklarda su kullanarak katma değerli ürünlere dönüştürür[40]. Bu yöntem, suyun iki durumundan birinde gerçekleştirilir: kritik altı su ve kritik üstü su. Tepkime koşulları kritik su noktasına göre tanımlanır ($T_c = 373$ °C, $P_c = 22.1$ bar). Suyun özelliklerindeki değişiklikler yüksek sıcaklıklarda meydana gelir, suyun viskozitesi, yoğunluğu ve dielektrik sabiti gibi özellikler önemli farklılıklar gösterir. Viskozite, sıcaklık artışı ile ani bir düşüş yaşarken, suyun sıcaklığı arttıkça yoğunluk yavaş yavaş azalır[41]. Dielektrik sabiti, bir çözücü tanımlamak için önemli bir özelliktir ve şu şekilde sınıflandırılabilir: polar ($\epsilon > 50$, <120 °C), yarı-polar ($20 < \epsilon < 50$, 120 °C < T < 300 °C) veya nano-polar ($1 < \epsilon < 20$, >300 °C)[42]. Bu veriler, yüksek sıcaklıktaki suyun, normal koşullarda suda çözünmeyen gliserol, yağ asitleri ve amino asitler gibi hidrofobik organik bileşikler çözdebileceğini göstermektedir[40, 43]. Su kritik altı ve kritik üstü koşullarda, karboksil, dehidrasyon yoluyla hidroksil gruplarının, dekarboksilasyon yoluyla karbonil gruplarının parçalanmasına ve selüloz, hemiselüloz, lignin, lipidler, protein ve hidroliz yoluyla birçok ester ve eter bağlarının parçalanmasını içeren bir dizi karmaşık reaksiyona katkıda bulunur. Şekil 4. 1'de Lignoselülozik biyokütlenin yapısal formülü ve hidrotermal proseslerde anahtar faktörler verilmiştir.



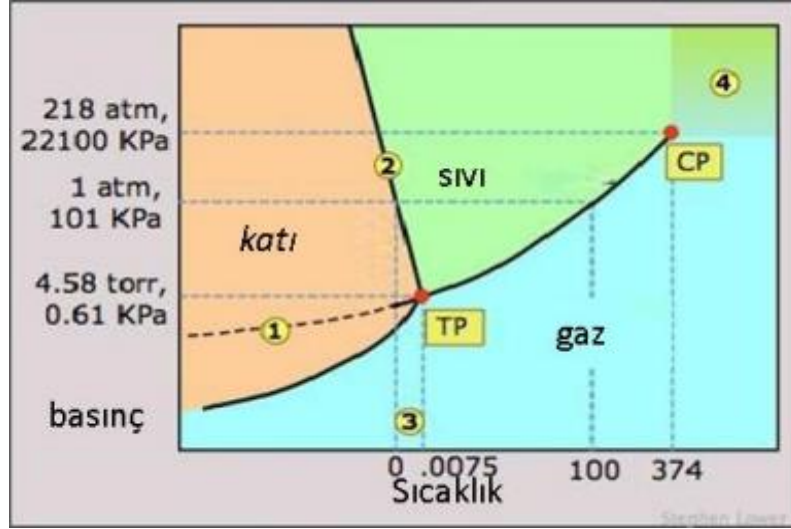
Şekil 4. 1. Lignoselülozik Biyokütlenin Yapısal Formülü ve Hidrotermal Proseslerde Anahtar Faktörler[44].

4.1. Kritik Altı ve Kritik Üstü Suyun Termofiziksel Özellikleri

Suyun kritik noktası 374 °C ve 22.1 MPa'dır. Kritik noktasının altındaki sıvı su kritik altı ve üstündeki de süper kritik su olarak isimlendirilmektedir.

Isı uygulanması ile suyun H-bağı güçsüzleşmeye başlar ve suyun asidik hidronyum iyonları (H_3O^+) ve bazik hidroksil iyonlarına (OH^-) çözünmesi gerçekleşir. Kritik nokta civarında her bir maddenin hidrojen bağlarının sayısız yapısı büyük ölçüde değişir.

Hidrotermal işlem, yüksek sıcaklık ve basınçtaki suyun özelliklerine bağlıdır. Şekil 4.2'de suyun faz diyagramı gösterilmektedir.



Şekil 4. 2. Suyun faz diyagramı[45].

Şekil 4.2’de 1 ile gösterilen çizgi süper soğutulmuş suyun buhar basıncını gösterir. Katı ve sıvı bölgeleri ayıran 2. eğrinin eğimi negatiftir. 3. bölgede suyun üçlü noktası (TP) donma noktasının sadece 0,0075 °C üstündedir. Sadece bu sıcaklık ve basınçta, su her üç fazda da bulunabilmektedir.

Gazların sıcaklığı arttıkça, sıvılaştırmaları zorlaşır ve basınç uygulanması gerekir. Ancak gazlar için bazı sıcaklıklar vardır ki, bu sıcaklığın üstünde ne kadar basınç uygulanırsa uygulansın sıvılaştırılamazlar. Her gaz için ayrı olan bu sıcaklığa kritik sıcaklık adı verilir. Kritik sıcaklık, bir gazın basınç uygulanarak sıvılaştırılabileceği en yüksek sıcaklıktır ve şekil 4.2’de CP olarak gösterilmiştir. Bu nokta $t=374\text{ °C}$ ve $P=218\text{ atm}$ basınçta başlamaktadır[46].

4.2. Hidrotermal Sıvılaştırma

Hidrotermal işlemi, 200-350 °C sıcaklık aralığında uygulanırsa bu sıcaklık ve buna denk gelen basınçlarda (5-20 MPa), biyo-yağ olarak adlandırılan yüksek viskoz bir yağ oluşur. Gerçekleştirilen bu işleme hidrotermal sıvılaştırma (HTL) denir[47]. Burada oluşan ürünler, biyo-ham veya biyo-ham petrol olarak adlandırılan suda çözünmeyen bir organik madde, sulu bir faz (yüksek organik karbon içeriği) ve ayrıca hafif bir gaz (az miktarda CH_4 , CO ve H_2 içeren CO_2) üretilir.

4.3. Hidrotermal Gazlaştırma

Hidrotermal gazlaştırma yöntemi, biyo kütlenin gaz halindeki ürünlere dönüştürüldüğü yöntemdir. Çalışılan sıcaklık, ürün gazı ve süreç verimliliği açısından etkili bir parametredir. 374

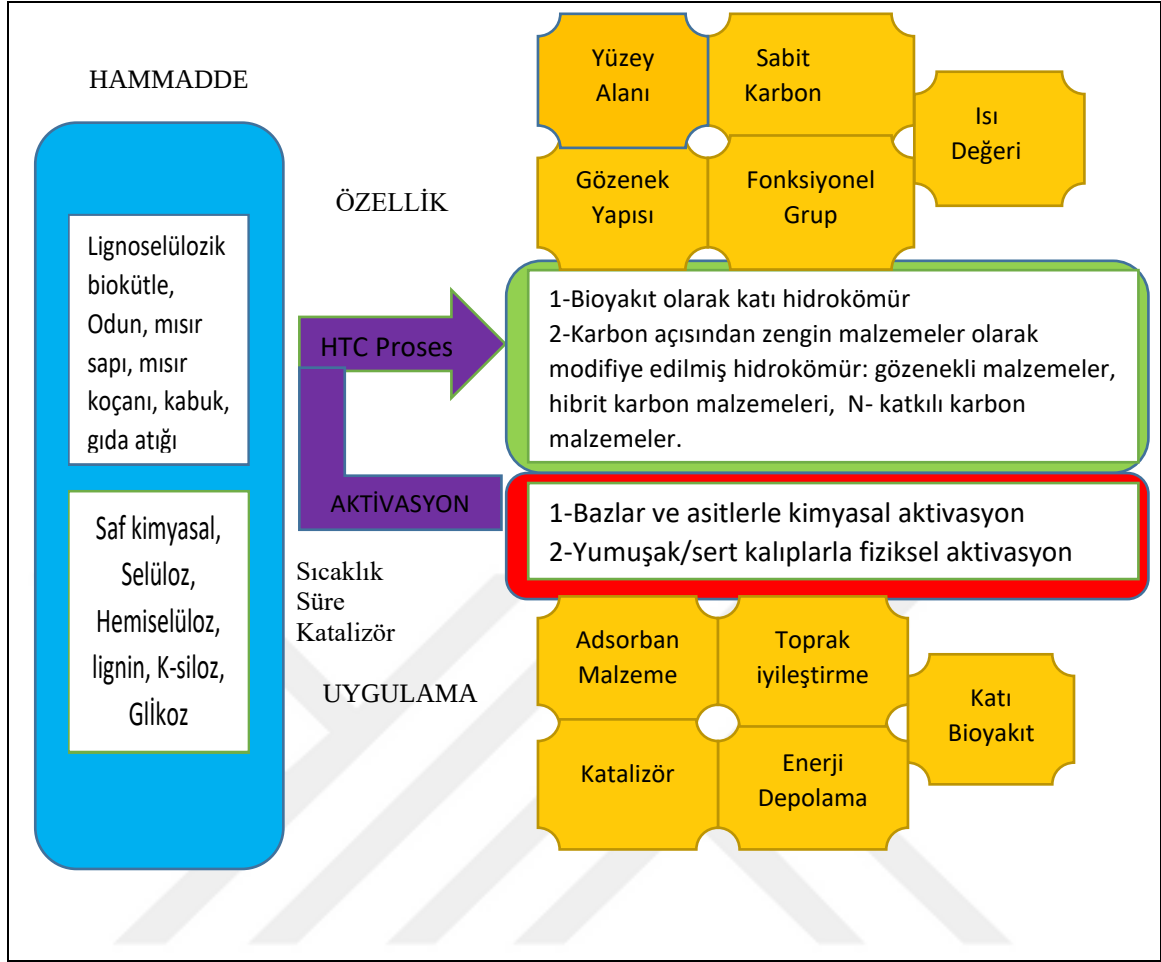
°C'nin altında, biyokütle hidrolizi yavaşlar ve ürün gazlarının oluşumu için katalizörler gerekir. 374-500 °C'de süper kritik su organik biyokütle bileşenlerini çözündürür ve metal katalizörlerin varlığında gazlaştırma reaksiyonların oluşmasını kolaylaştırır. Daha yüksek sıcaklıklarda (500-700 °C) su, organik karbonu inorganik karbondioksit çevirerek ve hidrojen gazını serbest bırakarak oksitleyici bir madde olarak yeterince etkili olabilmektedir[48]. Elde edilen ürünler ise H₂ veya CH₄ bakımından zengin sentez gazı ve az miktarda CO₂ ve CO gazlarıdır[39].

4.4. Hidrotermal Karbonizasyon

HTC süreci ile ilgili ilk çalışma, 1913 yılında Friedrich Bergius tarafından “kömür oluşumu teorisi”nde yapılmıştır. HTC, çevre, enerji, biyogölgeleme, süper kapasitörler ve katalizörler gibi farklı uygulamaların yanı sıra katı bir ürün olan hidrokömürün üretimi için çevreci bir yöntem olarak dikkat çekmektedir[49, 50].

HTC işlemi sırasında, ana ürün yaklaşık %35-80 kütle verimine sahip hidrokömürdür. Biyokütle bir otoklava (parti sistemi) yerleştirilir ve belirlenen süre ve sıcaklıklarda işleme tabi tutulur. Reaksiyon basıncı, reaksiyon sıcaklığına karşılık gelen suyun (kritik altı su bölgesi) doygun buhar basıncı ile kendiliğinden üretilir[11, 51].

HTC yönteminde işlemler sulu ortamda yapıldığından, yüksek nem içeriğine sahip biyokütle (%70-90) HTC işlemi için uygundur. Piroliz ve kuru kavurma gibi geleneksel termal teknolojilerle karşılaştırıldığında, HTC işlemi, enerji açısından maliyetli bir aşama olan ön kurutma gereksinimini ortadan kaldırır, böylece enerjisi fazla olan kurutma işlemine olan ihtiyacı tamamen ortadan kaldırır[49, 52]. HTC'nin avantajlarından bir diğeri ise, hammaddenin kurutulmasının gerekli olmamasının yanı sıra pirolizden (500–1000 °C) daha düşük sıcaklıkların kullanılması nedeniyle pirolize göre daha az enerji gereksinimi olan hidrokömür üretimidir[52, 53]. Şekil 4. 3’de çok işlevli hidrokömür üretmek için çeşitli hammaddelerden HTC işlemi ve özellikleri verilmiştir.



Şekil 4. 3. Çok işlevli hidrokömür üretmek için çeşitli hammaddelerden HTC[44].

4.4.1. HTC’de Ana Ürünler

HTC’de oluşan çok sayıda ara bileşik vardır, ancak HTC’de oluşan ve ilk beslemenin karbon içeriğinin çoğunu koruyan ana ürün, hidrokarbon adı verilen katı üründür, aynı zamanda sıvı yan ürün (proses suyu) ve küçük gaz fraksiyonları da (esas olarak CO₂) oluşmaktadır[51].

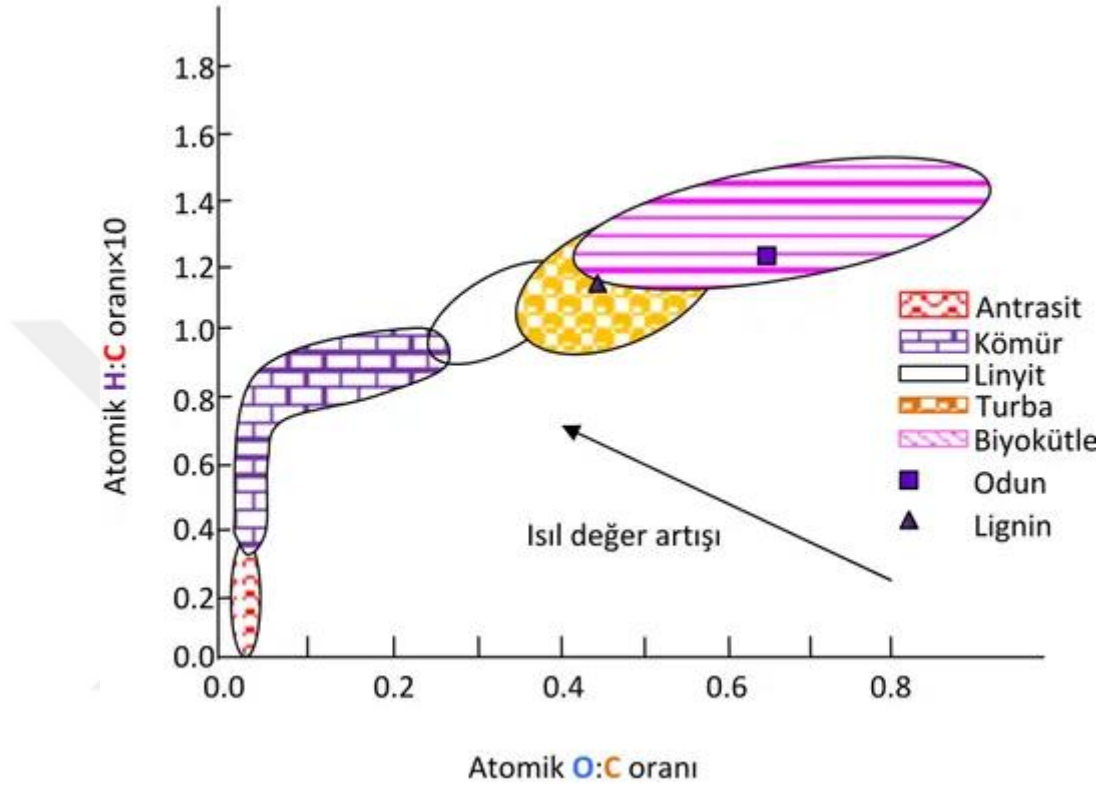
4.4.2. HTC’yi Etkileyen Çalışma Parametreleri

İstenen fizikokimyasal özelliklere sahip hidrokömür üretmek için bazı işlem koşullarının değiştirilmesi gerekmektedir. Bu faktörler genel olarak sıcaklık, kalma süresi, katalizör, basınç ve ısıtma hızını içerir.

- Sıcaklığın etkisi

Reaksiyon sıcaklığı, HTC işleminde en önemli parametre olup, biyokütlenin yapısal bileşenlerinin bozunmasından sorumludur. Hemiselüloz, selüloz ve lignin kritik altı bölgede sıcaklık artışıyla bozunmaya uğrar, ancak sıcaklıktaki artış sadece hidrokömür veriminde azalmaya

değil aynı zamanda sıvı (biyolojik kökenli-yağ) ve gaz (sentez gazı) verimlerinde de artışa neden olabilir[54]. Bu nedenle, HTC işleminde optimum bir sıcaklık bulmak zordur. Şekil 4. 4’de verilen Van Krevelen diyagramı, farklı sıcaklıklarda üretilen hidrokarbonun elementel bileşimindeki O/C ve H/C atom oranlarının gelişimini karakterize eden bir analizdir[55].



Şekil 4. 4. Van Krevelen diyagramı[56].

Yapılan bazı çalışmalarda, sıcaklıktaki 230°C'den 250°C'ye bir artışın hidrojenin karbona (H/C)ve oksijenin karbona (O/C) atomik oranlarını azalttığı bildirilmiştir. Sıcaklıktaki artışın hidrokömürün yoğunlaşma ve karbonizasyon derecesinde bir artışa neden olduğu belirtilmiştir[57, 58, 59]. Reza ve arkadaşları[58], farklı besleme suyu pH'larında 200 ve 260 °C sıcaklıklarını kullanarak buğday samanı üzerinde HTC işlemini incelemiş ve sonuçlar, sıcaklık artışı ile H/C ve O/C'nin azaldığını göstermiştir. Benzer bir eğilim, Ulbrich ve arkadaşları[59] tarafından bira üreticilerinin tükettiği tahıllar üzerine yapılan bir çalışmada da fark edilmiştir. 180, 230 ve 280 °C sıcaklıkları kullanarak yapılan bir başka çalışmanın sonuçları, O/C ve H/C molar oranlarının karbonizasyon sırasında sıcaklıktaki artışla birlikte kademeli olarak azaldığını göstermiştir[57].

- Bekleme süresinin etkisi

Sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen reaksiyonların korunması ve HTC işleminin hidrotermal şiddetinin artırılması, HTC cihazı içinde bekleme süresinin artırılması ile sağlanabilir. Yüksek bekleme sürelerinde daha yüksek dönüşüm oranları elde edilir. Yapılan birçok çalışma bunu desteklemektedir[60].

Kalma süresindeki artış, sıcaklıktaki artışa benzer bir etki göstererek, sıvı fazda bozunmuş ürünlerin polimerleşmesine ve hidrokömürün yapısında mikro kürelerin oluşmasına ve poliaromatik yapısını güçlendirmesine neden olmaktadır[55]. Bu nedenle, belirli bir zamanda çözünür bir maddeden hidrokömürü polimerize etmek için kalış süresinin etkisi çok önemlidir[61].

Sıcaklık-zaman arasındaki ilişkiyi anlamak için, sıcaklık ve zaman reaksiyonunun etkilerini tek bir parametrede tanımlayan şiddet faktörü geliştirilmiştir[38, 62]. Şiddet faktörü Overend ve arkadaşları [63] tarafından, sıcaklık ve zamanın parametrelerinin birinci derece kinetik modele uyduğu belirtilmiştir. Şiddet faktörü son zamanlarda birçok araştırmacı tarafından optimizasyon, simülasyon ve operasyonel stratejilerin tasarımı için uygun matematiksel denklemler sağlamak için geliştirilmiştir. Bu nedenle, sıcaklık ve zaman arasındaki denge, hidrotermal proseste optimize edilmesi gereken kilit bir parametredir. Şiddet katsayısı aşağıdaki model kullanılarak hesaplanır:

$$R_0 = \exp(T - 100/14.75) \quad (4.1)$$

Burada; t reaksiyon süresi (dk.), T sıcaklıktır (°C), 100 referans sıcaklığıdır ve 14,75, sözde birinci mertebeden kinetiği varsayarak aktivasyon enerjisiyle ilgili ampirik bir parametredir[62].

- Katalizörün etkisi

HTC işlemindeki asidik koşullar nedeniyle normalde katalizörlere gerek yoktur, ancak araştırmacılar tarafından, hidrokömür verimini ve kalitesini iyileştirmek için tuzların eklenmesi tavsiye edilmiştir. Bu nedenle uygun katalizörlerin seçimi, reaktörde korozyon problemlerini önlemek için dikkatli yapılmalı ve mümkünse ayrıştırılması ve yeniden kullanımı kolay olmalıdır[49, 64]. HTC, katalizörler kullanılarak yüksek lignin içeriğine sahip biyokütle dahil olmak üzere düşük sıcaklıklarda ve kalma süresinde gerçekleştirilebilir. Katalizörlerin kullanımı hidroliz adımında aktivasyon enerjisini azaltır, hidrokömürün yüzeyinde oksijenli gruplar üretir ve böylece orta akım aktivasyonunun sonraki adımlarını destekler[65].

Homojen katalizörler, heterojen katalizörlere kıyasla daha yüksek aktiviteleri nedeniyle hidrokömür kalitesini ve verimini iyileştirmek için sıklıkla kullanılır[43]. HTC işlem koşulları (yüksek sıcaklık ve basınç) göz önüne alındığında, heterojen katalizörlerin katalitik aktivitesi azalır, ancak heterojen katalizörlerin işlemden sonra yeniden kullanılması ve ayrışmaları kolaydır, bu da maliyette tasarrufu sağlar.

- Basıncın etkisi

Reaksiyon basıncı, suyun doygun buhar basıncıyla (sıcaklığı artırarak) ve nitrojenle doldurularak kendiliğinden oluşturulur. Artan basınçla, viskozite ve yoğunluk gibi su özellikleri büyük ölçüde etkilenir ve bu nedenle HTC'deki ağ reaksiyonu, Le Chatelier ilkesi olarak da bilinen denge yasasını izler. Yüksek basınçlarda, dehidrasyon dekarboksilasyon gibi reaksiyonlar bastırılır ve eş zamanlı olarak polimerizasyon ve kondenzasyon reaksiyonları artar[51, 65, 66].

Öte yandan, çalışmalar, basınçtaki artışın hidrokömürün fizikokimyasal özellikleri üzerinde hafif bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir[67]. Mısır kabuğunun HTC'si farklı basınçlarda Minaret ve Dutta [67] tarafından incelenmiştir, sonuçlar BET analizi ve SEM görüntüleri ile daha yüksek basınçlarda hidrokömürde hiçbir etkinin gözlemlenmediğini göstermiş, yazarlar ayrıca daha yüksek basınçlarda üst ısı değerinin(HHV) oksijen içeriğinde küçük bir azalma ve hidrojen içeriğinin hafifçe arttığını belirtmişlerdir.

Çalışmalar, HTC'de basıncın önemli bir parametre olmadığını gösterse de, 300 bar'ın üzerindeki basınçlar bazı önemli etkiler gösterebilir, yani 1000 barlık basınçlarda hidrokömürün grafitizasyonu geliştirilebilir ve HHV değerleri önemli ölçüde artırılabilir. Bununla birlikte, aşırı basınçlandırma ticari ölçekte yüksek işletme maliyetlerine yol açabilmektedir, bu nedenle, otojen basınç altında HTC ölçeğinde reaktörler tercih edilmelidir[66, 68].

- Isıtma hızının etkisi

Isıtma hızı, hidrokömürün fizikokimyasal özelliklerini etkileyen bir başka HTC parametresidir. Literatüre göre, düşük ısıtma oranları hidrokömür oluşumunu destekler ve karbonizasyon derecesini iyileştirebilir. Ayrıca, düşük ısıtma hızlarında, kalma süresi ve sıcaklık arttıkça, O / C ve H / C atomik oranları artmaktadır[65, 55]. Ara ürünlerin ikincil reaksiyonları için mevcut zamanın yanı sıra kütle ve ısı transferi kısıtlamaları, yüksek ısıtma hızları kullanılarak azaltılabilir. Öte yandan, yüksek ısıtma oranları biyo-kütlenin biyo-ham petrole dönüşümünü teşvik eder. Zhang ve arkadaşları [69] çok yıllık otlakların ısıtma oranlarının (5 - 140 °C/ dk) HTC üzerindeki etkisini incelediler. Sonuçlar, ısıtma hızı arttığında hidro-kömür veriminde bir düşüş ve sıvı veriminde bir artış olduğunu gösterdi. Diğer bir çalışmada Zhang ve arkadaşları (70) mısır sapı ve talaşların HTC'sini araştırmış, sonuçlar ısıtma oranlarındaki artışın (5 – 140 °C/dk) hidro-kömür verimini %19'dan %9'a düşürdüğünü ortaya koymuştur. Bu nedenle, biyolojik ham petrol üretiminden kaçınarak ve hidro-kömür dağılımını teşvik ederek sıvı ürünlerin oluşumunu kontrol etmek için HTC'de uygun bir ısıtma hızı seçilmelidir.

- Katı yüklemenin etkisi

Katı yükleme (katı/su oranı), HTC işleminde hidro-kömürün özelliklerini etkileyen bir diğer önemli parametredir. Katı/su oranı düşükse (sıfıra yakın), perkolasyon hidrolizi Lignoselülozik

Biyokütlenin (LB) tam çözünmesini gerçekleştirerek çok düşük hidro-kömür verimleri elde edilebilir[66]. Farklı olarak, eğer katı yük yüksekse, organik fraksiyon şeklinde kayda değer miktarda hidrokarbon elde edilecektir, bunun nedeni, sıvı fazda bulunan büyük monomer konsantrasyonunun, daha yüksek polimerizasyon reaksiyonları nedeniyle daha fazla katı oluşumuna yol açmasıdır. Daha yüksek bir katı/su oranında, polimerizasyon daha erken başlayabilir ve bu da hidro-kömür verimi için HTC işlemi üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir[43].

Aragon-Briceno ve arkadaşları[71] kanalizasyon çamuru ve Volpe ve Fiori [72] zeytin atığı üzerine yaptıkları bir çalışmada, katı/su oranının kritik bir parametre olduğunu ve hidro-kömürün bileşimini ve enerjik özelliklerini doğrudan etkilediğini kanıtladılar. Ayrıca sonuçlar, daha yüksek katı yüklemelerinde hidro-kömürde daha yüksek verim elde edildiğini göstermiştir.



5. ÇAY TESİS ATIKLARI

Dünyada ilk defa Çin ve Hindistan’da yetiştirilmeye başlanan çay bitkisi tropikal bölgelerde ve iklim bakımından bol yağış alan sıcak alanlarda yetiştirilmektedir.

5.1. Türkiye de Çay Üretimi

TÜİK verilerine göre Türkiye de 2020 çay üretim rakamlarına bakıldığında en çok üretimin yapıldığı ilin Rize(905,6 bin ton), ardından (271,6 bin ton) Trabzon gelmektedir. Türkiye de çay üretimi 2020 yılında 1.42 milyon ton olarak gerçekleşmiştir[73]

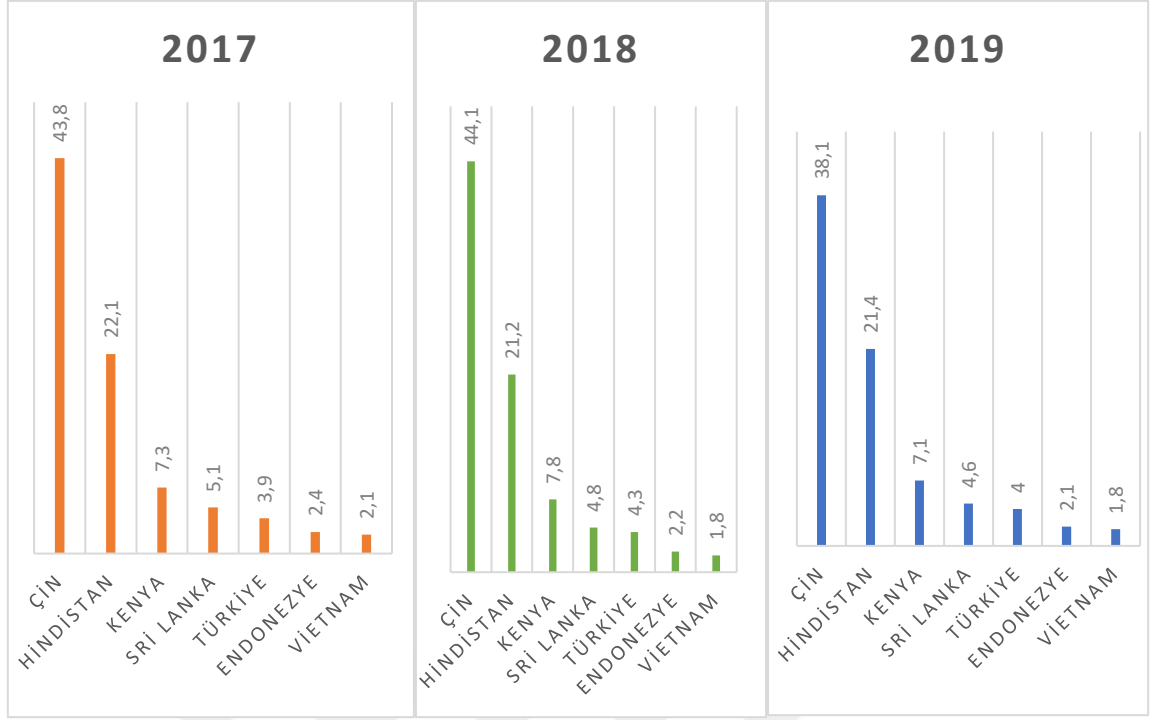
Çay tesis atığı, genellikle üretimi yapılan siyah çay yapraklarının standartlara uymayan hasadı sonucunda çay işleme fabrikalarının temel atık maddesi olarak oldukça büyük miktarlara ulaşmaktadır.

Toplanan 100 kilogramlık yaş çay, fabrikada işlendikten sonra yaklaşık 22-23 kilogram tasnif edilmemiş kuru çay elde edilmekte ve bu çayın yaklaşık yüzde 13-15’i atık olarak ayrılmaktadır.

Nitekim yaş çay hasat normuna, sürgün dönemine ve elde edilen siyah çayın kalitesine bağlı olarak siyah çay fabrikalarında randıman yüzde 19-20 arasında değişmektedir.

Oldukça fazla miktarlarda oluşan bu atıklar, üretime alınan taze çay yaprağının yaklaşık yüzde dört- beşini oluşturmaktadır. Karadeniz bölgesindeki çay fabrikalarında yılda ortalama 75 bin ton çay tesis atığı oluşmaktadır.

Bu çay tesis atıkları işlenmeden çevreye atılması, yakılması ve yakıldıktan sonra kül bırakarak toprağa zarar vermesi ile çevre kirliliğine neden olmaktadır. Şekil 5. 1’de çay üretiminde önemli ülkelerin yıllara göre üretim oranları verilmiştir[74].



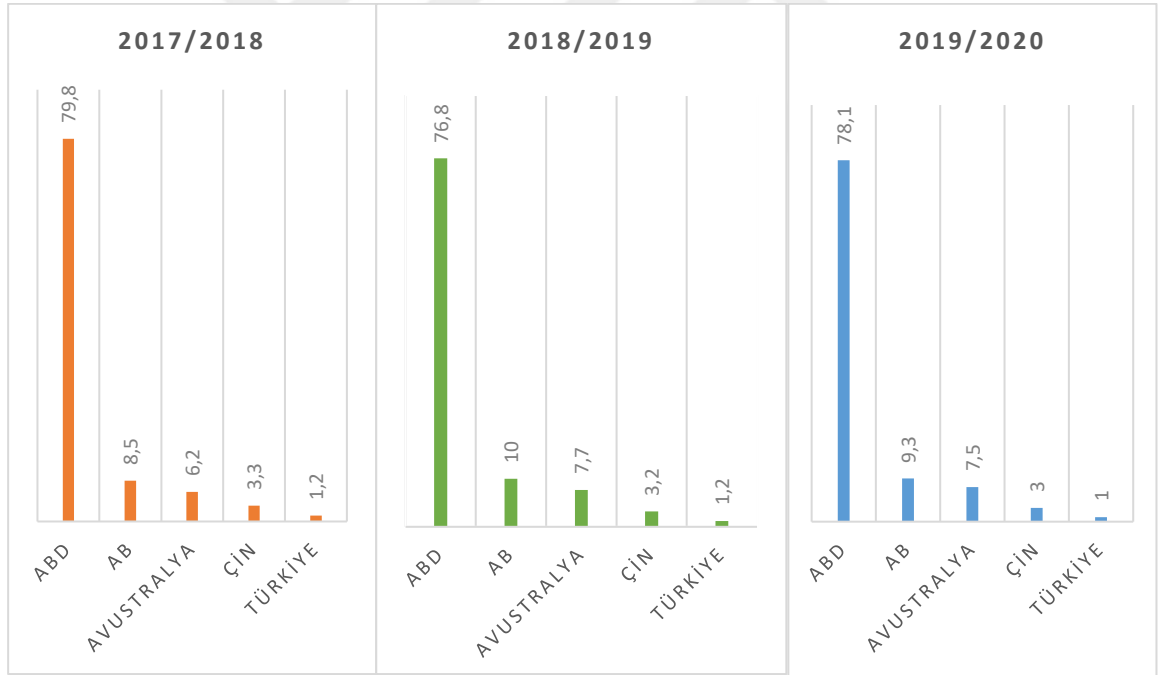
Şekil 5. 1. Çay üretiminde önemli ülkeler(%) [73].

6. BADEM KABUKLARI

Yakıt ve yakacak sektöründe yerini alan badem kabuğu birçok alternatif yakacak arasında hem çevresel sebeplerden dolayı hem de ekonomik olması yönünden önem arz etmektedir.

Badem kabukları yakacak olarak sanayideki kullanımı her geçen gün artmaktadır. Ayrıca badem kabuklarından yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon üretimi ve bunun yanı sıra sanayi kömürü olarak da faydalanılmaktadır[75].

TÜİK verilerine göre Türkiye de 2019 yılında 150 bin ton badem üretimi yapılmıştır. Üretimin en çok yapıldığı il mersin olurken(23 bin ton), onun ardından en çok üretimin yapıldığı il Adıyaman(15 bin ton) olmuştur, Muğla ise 10 bin üretim ile üçüncü sırada yer almaktadır. Üretilen bademlerden ortalama %25-30 civarında kabuk elde edildiği bilinmektedir. Bu da 37500-45 000 ton arasında badem kabuğunun oluştuğunu göstermektedir. Şekil 6. 1’de badem üretiminde önemli ülkelerin yıllara göre üretim oranları verilmiştir[76].



Şekil 6. 1. Badem üretiminde önemli ülkeler (%) [76].

7. AKTİF KARBON TAYİNİ İÇİN YAPILAN ANALİZLER

7.1 Yüzey Alanı Tayini(BET)

Yüzey alanının hesaplanmasında, Brunauner, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET teorisi, gözenekli katıların yüzey alanını belirlemek için kullanılan en yaygın yöntemdir. Yöntem, katı materyalin düşük yüzey enerjisi sebebi ile gaz moleküllerini adsorplama prensibine dayanır. Metotta, katı materyalin yüzeyini tek bir moleküler tabaka halinde kaplamak için gerekli gaz miktarı tayin edilir. BET yöntemine göre spesifik yüzey alanı (S_{BET}), 0,05 ile 0,30 göreceli basınç aralığında hesaplanır. Bu yöntem ile toplam yüzey alanı ve toplam, mikro, mezo gözenek hacimleri belirlenebilmektedir[8]. Bu yöntem ile karbon kürelerin BET yüzey alanı, mikro gözenek alanı, mikro gözenek hacmi ve toplam gözenek hacmi belirlenerek adsorpsiyon kapasiteleri bulunabilmektedir[10].

7.2 Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Taramalı elektron mikroskobu, katı numune yüzeyine yüksek enerjili elektron demetleri göndererek elektronların örnek yüzeyindeki atomlar ile yaptığı fiziksel etkileşimler sonucu ortaya çıkan sinyallerin görüntüye dönüştürülmesi temeline dayanır. Yöntem, numune yüzeyinden yansıyan elektronlar aracılığı ile katı yüzeyler hakkında morfolojik ve yüzeysel bilgi sağlamaktadır. Bu teknik, yaygın olarak karbon kürelerin morfolojik çalışmaları için başlangıç maddesinin karbon türevi malzemelere dönüştürülmesi sürecinde, termal veya kimyasal işlemlerin bir sonucu olarak malzemelerin morfolojisindeki değişiklikleri göstermek için kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu teknik, karbon kürelerin homojenliği, morfolojisi, çapı ve kimyasal bileşimi hakkında bilgi verir[10, 77].

7. 3. FT-IR (Frourier Transform Infrared Spektroskopisi) Tekniği

Frourier transform spektroskopisi, elektromanyetik radyasyon veya diğer tip radyasyonlar kullanılarak, radyoaktif kaynakların; ısısal farklılıklarını temel alarak, ölçüm yapan bir tekniktir. Optik spektroskopisi, infrared spektroskopisi, elektron dönme rezonans spektroskopisi ve nükleer manyetik rezonans gibi çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılabilmektedir. Bu yöntemde örneğe gönderilen ışık ile adsorbe edilen radyasyon, spektrumlar halinde ekrana yansıtılmaktadır.

Aktif karbonun yüzey yapısının belirlenmesi ve fonksiyonel grupların incelenmesinde, FT-IR tekniği sıklıkla kullanılmaktadır. Aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesinde önemli olan fonksiyonel gruplar karbonil, karboksil ve hidroksil gruplar olmaktadır. FT-IR spektroskopisinde

gözlenen pikler yardımı ile dalga boyu aralıkları göz önüne alınarak hangi fonksiyonel grupların etkin olduğu tespit edilebilmektedir[78].

7.4. Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz yöntemleri numunenin fiziksel özelliklerindeki birtakım değişimlerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniklerdir. Bu fiziksel işlemlerden bazıları kaynama noktası, erime noktası, dehidrasyon noktası, izomer geçiş noktasıdır. Değişken parametreler; ısıtma hızı ve belirli bir sıcaklıkta tutma süresidir. Isıtma hızı farklı sıcaklık bölgelerinde farklı olabilmektedir. Tarama sıcaklığı 20-1200 °C arasındadır[79, 80].

Termal analiz yöntemleri, maddelerin yapı analizinde, safsızlıkların kontrolünde yaygın olarak kullanılmaktadır.

7.4.1. DTA (Diferansiyel Termal Analiz) Tekniği

DTA yönteminde madde inert bir kapta ve yalıtılmış bir hücrede referans bir madde (alumina veya cam boncuk) belirli bir sıcaklık programına göre ısıtılmaktadır. Maddenin soğurduğu veya dışarı verdiği enerji aynı ısıtma programındaki referans madde ile karşılaştırılır, numune ve referans madde arasındaki sıcaklık zamana göre çizilerek DTA termogramı elde edilmektedir[79, 80]

7.4.2. TGA (Termogravimetrik Analiz) Tekniği

Bu tekniğe göre madde, platin bir kap içerisine konulup ve teraziye destek olan quartz bir çubukla fırının içine sarkıtılmaktadır. Numune belirli bir sıcaklık programı dahilinde ısıtılmakta ve numunenin ağırlığındaki değişim sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilmektedir[79, 80].

8. LİTARETÜR ÖZETİ

Rashidi ve arkadaşları, aktif karbon üretimi için potansiyel başlangıç malzemeleri olarak petrol koku ve hurma çekirdeği kabuğunun ikili bir karışımını araştırmışlardır. Emdirme oranı (1–3 wt./wt.), aktivasyon sıcaklığı (600– 800 °C) ve bekleme süresi (1– 2 saat) gibi parametrelerin aktif karbon verimine (Y_1) ve atmosfer koşullarında (Y_2) karbon dioksit (CO_2) adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. Aktif karbon üretimi için optimum koşulların 1.75:1 emdirm oranı, 680 °C aktivasyon sıcaklığı ve 1 saat bekleme süresi olduğunu belirtilmiş olup, bu şartlarda elde edilen optimum aktif karbon üretiminin, ağırlıkça %56 aktif karbon verimine (Y_1) ve yaklaşık 2.40 mmol/g CO_2 adsorpsiyon kapasitesine(Y_2) sahip olduğunu belirtmişlerdir[81].

Yapılan bir çalışmada, hidrotermal karbonizasyondan elde edilen alghidrokömüründen kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak gözenekli aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal olarak potasyum karbonat veya potasyum hidroksit kullanılarak $T = 675$ °C, $R = 1.5$ ve $F = 267$ cm³/dk optimum proses koşullarında yapılan deneylerde 2100 m²/g bir yüzey alanına sahip aktif karbon elde edilmiş[82].

Bir başka çalışmada, asit (H_3PO_4), alkali (NaOH) ve su ön arıtımı kullanılarak lignoselülozik biyokütleden(Palmiye çekirdeği kabuğu ve Hindistan cevizi kabuğu) aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Biyokütlenin H_3PO_4 ile ön muamelesi gözenekli yapının daha iyi gelişmesini sağlamış. Hindistan cevizi kabuğu (89.09 m²/g) ve Palmiye çekirdeği kabuğu(70.01 m² / g) için en yüksek yüzey alanı, 2 saat boyunca 80 ° C'de H_3PO_4 kullanılarak elde edilmiş[9].

Zhi-Chao Wang ve arkadaşları, hidrotermal karbonizasyon (HTC) ile doğrudan odunsu biyokütleden karbon küreler üretmek için biyokütlenin verimli bir şekilde çözülmesi ve karbonizasyonu için uygun bir çözücü olan (Lityum Bromür Hidrat) kullanarak aktif karbon kürelerini elde etmişlerdir. Hazırlama koşullarının karbon kürelerinin verimi ve morfolojisi üzerindeki etkileri dikkatle incelenmiş ve karbon kürelerinin verimi ve karbonizasyon derecesinin sıcaklık ve reaksiyon süresi ile pozitif olarak ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Optimal çalışma koşulların 170 °C, reaksiyon süresi 5 saat ve LiBr konsantrasyonu ağırlıkça %65 olarak bulmuşlardır. Üretilen karbon kürelerin ise %22.4 verimle ortalama 603 nm partikül boyutuna sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Karbon kürelerin karakterizasyonu, hazırlanan nanoparçacıkların mükemmel küresel morfolojiye ve çok işlevli gruplara sahip olduğunu ortaya çıkarmış ve iyi bir yüzey reaktivitesine neden olduğunu belirlemişlerdir[83].

9. MATERYAL METOT

9.1. Kullanılan Malzemeler

- Çay Tesis Atığı ve Badem Kabukları

Deneysel çalışmalar için Rize – ÇAYKUR tesislerinden alınan çay tesis atığı (şekil 9.1 (a) ve (b)) ve Elâzığ – İçme yöresinden temin edilen badem kabukları (şekil 9.1 (c) ve (d)) kullanılmıştır.



Şekil 9.1. a) Çay tesis atıkları, b) 2 saat öğütülmüş çay atıkları, c) Badem kabukları, d) 2 saat öğütülmüş badem kabukları

- Potasyum hidroksit (KOH)

Merck marka 1.05033.1000 cas numaralı potasyum hidroksit kullanılmıştır.

- Hidroklorik asit (HCl)

Merck marka 1.00317.2500 cas numaralı hidroklorik asit kullanılmıştır.

- Bilyeli Değirmen

Çay tesis atığı ve badem kabukları ayrı ayrı şekil 9. 2’de verilen bilyeli değirmende 2 saat öğütülerek -212 µm elek açıklığına sahip elekten geçirilmiştir.



Şekil 9.2. Badem kabukları ve çay tesis atıklarının öğütüldüğü değirmen

- Etüv

Çay tesis atığı ve badem kabukların bünyesinde bulunan nemi uzaklaştırmak için şekil 9.3’de görülen SANTEZ SE-65 marka etüv kullanılmıştır. Kurutma işlemi 80 °C’de 24 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.



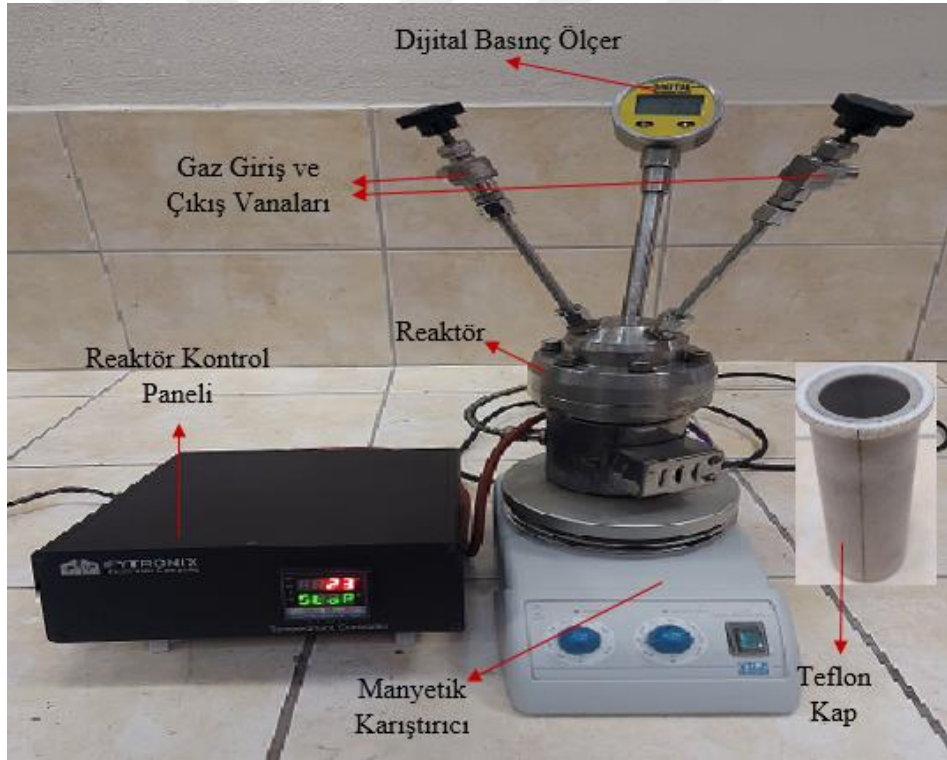
Şekil 9.3. Kurutma işleminin yapıldığı etüv fırını

- Hidrotermal Cihazı(HTC)

Öğütülmüş çay tesis atığı ve badem kabukların hidrotermal işlemi için şekil 9.4’de görülen Fytronix Elektronik Teknolojileri A.Ş. Firması Tarafından üretilen Fytronix marka hidrotermal cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz; bir adet sıcaklık ve zaman kontrollü kontrol paneli, bir adet hidrotermal reaktörü ve bir adet manyetik karıştırıcıdan oluşmaktadır.

Hidrotermal reaktörü paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Reaktörün iç kısmı 100 ml’lik bir teflon kabın girebileceği şekilde tasarlanmıştır. Reaktörün kapak kısmında gaz girişi ve çıkışı sağlamak için iki adet vana ve bir adet dijital basınç göstergesi bulunmaktadır.

Reaktörün karıştırma işlemi, teflon kap içerisine atılan manyetik balığın manyetik karıştırıcı tarafından döndürülmesi ile gerçekleştirilmektedir. Deneyler için karıştırma işlemi 700 rpm de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 9.4. Deneylerin yapıldığı hidrotermal cihazı

9.2. Yapılan Analizler ve Analiz Cihazları

9.2.1. SEM ve EDX Analizleri

Badem kabukları ve çay tesis atıkları örneklerinin taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve EDX analizleri Şekil 9.5’de görülen Zeiss - EVO MA10 (Fırat Üniversitesi Merkez Laboratuvarı) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 9. 5. SEM görüntülerinin alındığı cihaz

9.2.2. Yüzey Alanı ve Gözenek Boyut Dağılımı Analizi (BET Analizleri)

Çalışmada kullanılan başlangıç maddeleri ve elde edilen ürünlerin toplam yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları Atatürk Üniversitesi DAYTAM laboratuvarında bulunan ve Şekil 9.6’da temsili görüntüsü verilen Micromeritics 3Flex cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde % 99.999 saflıktaki azot gazı kullanılmıştır.



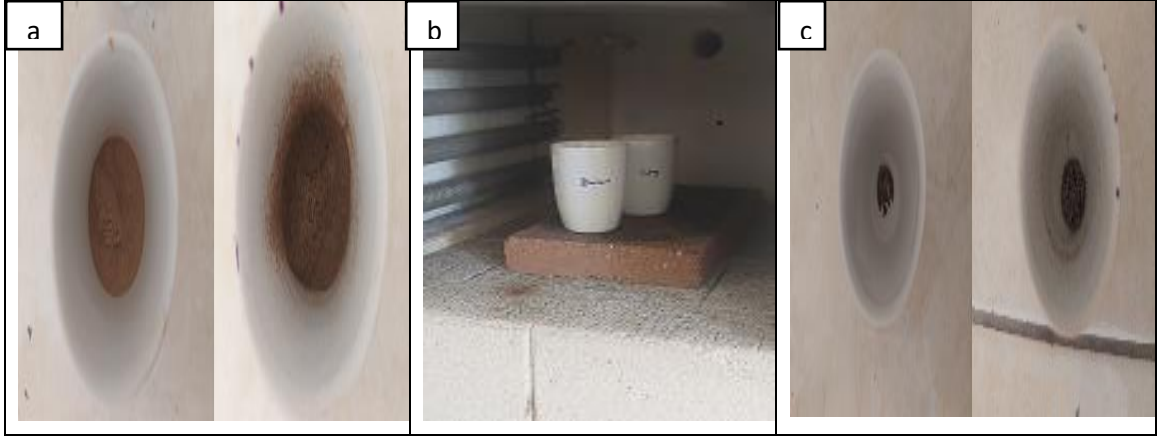
Şekil 9.6. Kullanılan BET analiz cihazı

9.2.3. Kül Analizi

Numunelerin kül ve uçucu madde miktarları sırası ile ASTM-D3174[84] ve ASTM-D3175[85] standardına göre belirlendi. Numunelerin nem tayinleri ise 105°C’ de Radwag MAC 110 marka nem tayin cihazında gerçekleştirildi.

Uçucu madde miktarının belirlenmesi işleminde 750°C’ de sabit tartıma getirilen krozelere 1 ± 0.05 gram örnek konuldu ve kapakları kapatılarak daha önceden 900°C’ ye ayarlanmış fırında 7 dakika bekletildi. Desikatörde soğutulan krozelerin ağırlık farkından uçucu madde miktarı belirlendi.

Krozelerdeki uçucu maddesi giderilmiş örnekler kapakları açılarak 750°C sabit tartıma gelinceye kadar fırında bekletildi. Ağırlık farkından kül miktarı belirlendi. Kül analizi deneyleri Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde Pirometalurji Laboratuvarında bulunan ve şekil 9.7’de yapılan işlem sırasına göre verilen NÜVE MF 201 marka kül fırınında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 9.7. a) Kül fırını öncesi numunelerin görüntüsü, b) Kül fırını işlemi, c)Kül fırını işlemi sonrası numunelerin görüntüsü.

9.2.4. Nem Analizi

Nem tayini şekil 9.8’de görülen Radwag MAC 110 markalı analiz cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 9.8. Nem tayinin yapıldığı cihaz

9.2.5. Ultra-Viyole Spektrofotometre Analiz Yöntemi (Metilen Mavisi Adsorpsiyonu)

Ultra-viyole (UV) spektrumlarındaki pik yüksekliği elektronik geçiş yapan moleküllerin sayısına bağlıdır. Bu nedenle, bir karışımı oluşturan herhangi bir bileşiğin derişimi, karışımın ve saf bileşiğin pik yüksekliklerinin ölçülmesiyle bulunabilir[86].

Adsorpsiyon deneyleri sonrasında alınan örneklerden filtre edilmiş numuneler UV-VIS spektrofotometre cihazında analiz yapılarak adsorplanmadan sıvı fazda kalan madde derişimi belirlenmiştir. Analizlerde Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

laboratuvarlarında bulunan Shimadzu UVmini-1240 spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Tek ölçüm hücresine sahip olan spektrofotometre cihazında analizlerden önce damıtık su (çözücü) ile absorbans düzeltilmesi yapılmıştır. Böylece analiz sırasında çözücünün absorbansı çıkarılarak, doğrudan örneğe ait absorbans değeri kaydedilmiştir. Farklı derişimlerde hazırlanan metilen mavisi çözeltileri kullanılarak 190 - 1100 nm aralığında dalga boyu taraması yapılmıştır. Kantitatif analiz için metilen mavisinin en uygun dalga boyları, sırasıyla 660 nm ve 270 nm olarak belirlenmiştir.

Çay tesis atıkları ve badem kabuklarından üretilen aktif karbon numuneleri metilen mavisi (MM) kullanılarak adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. MM çözeltisi, 0,03 M asetik asit - 0,07 M sodyum asetat tampon çözeltisi (pH= 4,85) kullanılarak 100 mg/L ve 300 mg/L olmak üzere iki farklı konsantre metilen mavisi çözeltisi hazırlanmıştır. MM çözeltileri 50 mL, 250 ml' lik erlenlere aktarıldıktan sonra 0,05 g adsorbent eklendi ve 200 rpm'de 24 saat boyunca çalkalandı. Şahit olarak ise aynı miktarda adsorbent içeren, MM bulunmayan, sodyum asetat-asetik asit tampon çözeltisi kullanıldı. 24 saat sonunda çalkalayıcıdan alınan örnekler filtre kâğıdı kullanılarak süzüldü. Süzüntüde kalan MM konsantrasyonları, uygun oranda sodyum asetat-asetik asit tampon çözeltisi ile seyreltildikten sonra 660 nm dalga boyunda, spektrofotometre ile analiz edilerek belirlendi. Okunan absorbans değerlerinden MM miktarını belirlemek için 2-10 mg/L arasında belirlenen konsantrasyondaki standart MM çözeltilerinin absorbans değerlerinden oluşturulan kalibrasyon eğrisi kullanıldı. Adsorpsiyon deneyleri öncesinde (Co, mg/L) ve sonrasında (Ce, mg/L) çözeltilerin MM konsantrasyon değerlerinden aşağıdaki(9.1) eşitlik yardımıyla dengede birim adsorbent miktarı başına adsorplanan MM miktarları (qe, mg/g) hesaplandı[87].

$$qe = \frac{(Co - Ce)V}{Ms} \quad (9.1)$$

Burada, V, MM çözelti hacmini (L), MS, ise adsorpsiyonda kullanılan adsorbent miktarını (g) göstermektedir.

Daha sonra her bir konsantrasyon için aşağıda verilen Langmuir adsorpsiyon eşitliği gereği, denge konsantrasyonu değerlerine (Ce) karşı hesaplanan Ce/qe değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri (qm, mg/g) hesaplandı. Böylece her bir karbonize ürünün MM adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiş oldu.

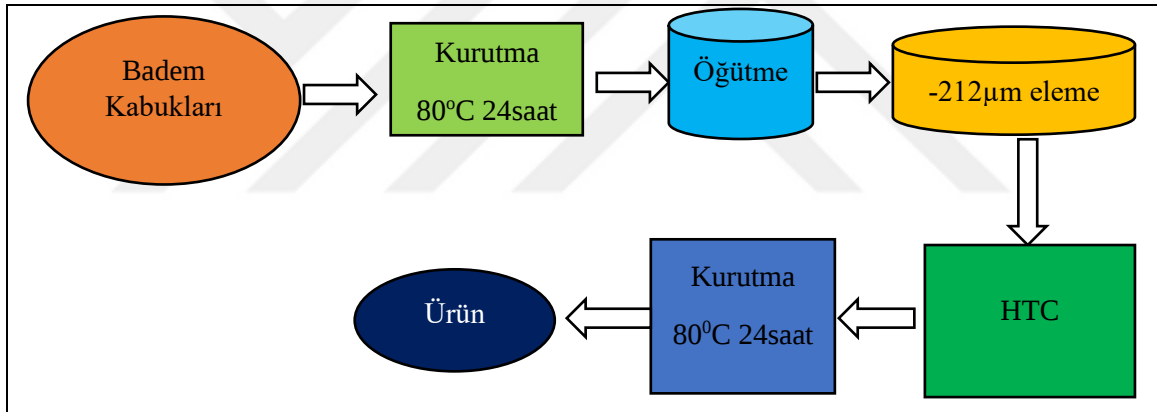
$$\frac{Ce}{qe} = \frac{Ce}{qm} + \frac{1}{bg}$$

Burada, b adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabittir[87].

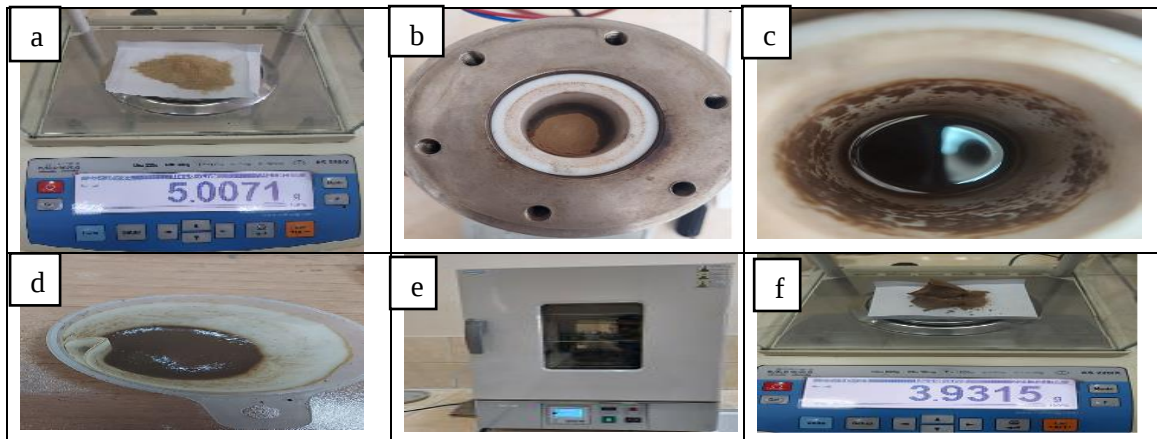
9.3. METOT

9.3.1. Badem Kabukları ile Yapılan HTC Deneyleri

Elazığ-İçme yöresinden temin edilen badem kabukları etüv fırınında 80 °C’de 24 saat kurutulduktan sonra bilyeli değirmende 2 saat öğütülmüştür. Öğütülen malzeme -212 mikron elekten elenmiştir. Elek altı malzeme Badem kabukları/Saf su =1/10 oranında olacak şekilde 80 ml teflon kaba 50 ml saf su ile 5 gr badem kabukları konularak 100 ve 200 °C sıcaklıkta 4, 8, 12 ve 16 saat süre ile HTC’de işleme tabi tutulmuştur. HTC’de gerçekleşen işlem sırasında bir manyetik balık ile 700 rpm de sürekli karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. HTC işlemleri sırasında 100 °C’de herhangi bir basınç oluşmazken, 200 °C’de 21. 4 bar basınç oluştuğu gözlenmiştir. HTC ’den alınan karışımlar filtre kâğıdında süzölmüştür. Süzme işleminden sonra filtre kâğıdının üstünde kalan katı malzeme etüv fırınında 80 °C’de 24 saat kurutulmuştur. Nihai ürün analizler için kilitli poşetlerde muhafaza edilmiştir. Deneysel çalışma adımları şekil 9. 9’da gösterilmiştir. Deneysel süreçte elde edilen ara ürünlerin ve nihai ürünün görüntüleri Şekil 9.10’de verilmektedir.



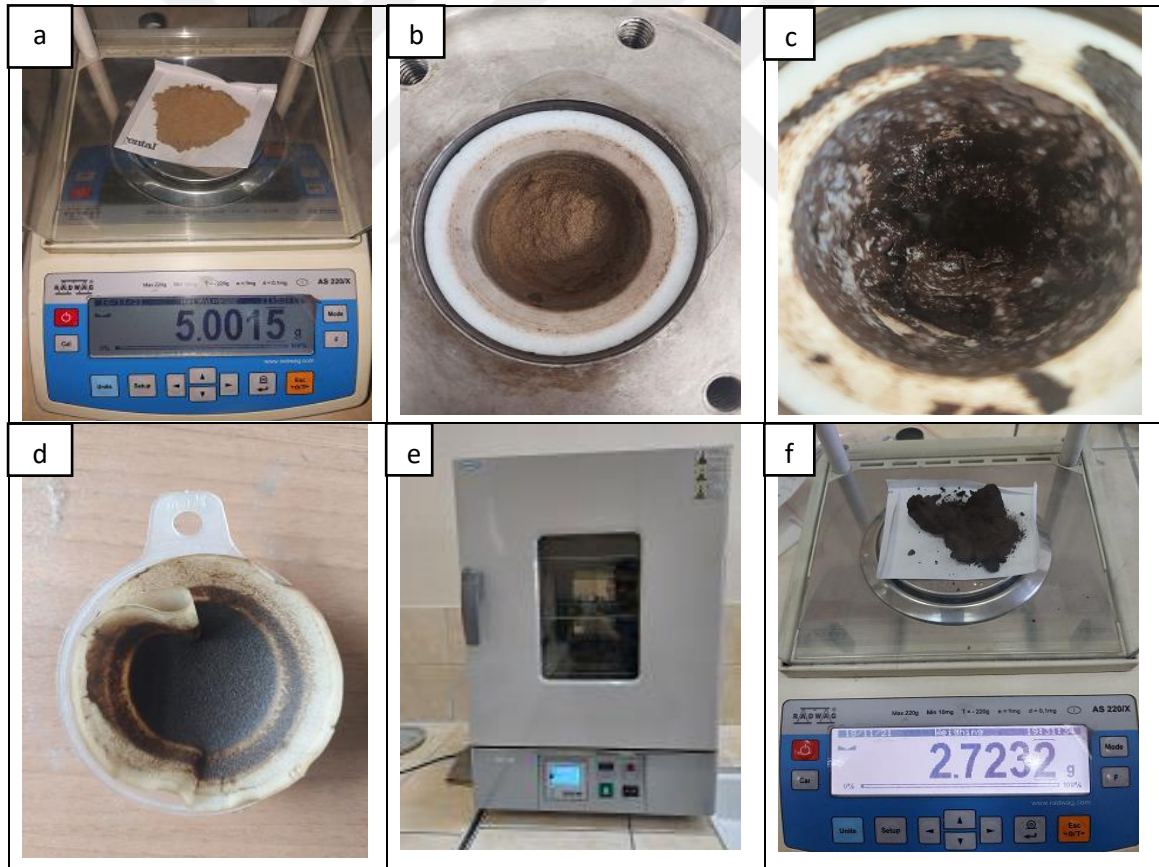
Şekil 9.9. Deneysel Çalışma Adımları



Şekil 9.10. a) Badem kabukları, b) HTC işlemi, c) HTC sonrası numunenin görüntüsü, d) HTC sonrası numunenin süzülmesi, e) HTC numunesinin etüvde kurutulması, f) Nihai htc ürünü

9.3.2. Çay Tesis Atıkları ile Yapılan HTC Deneyleri

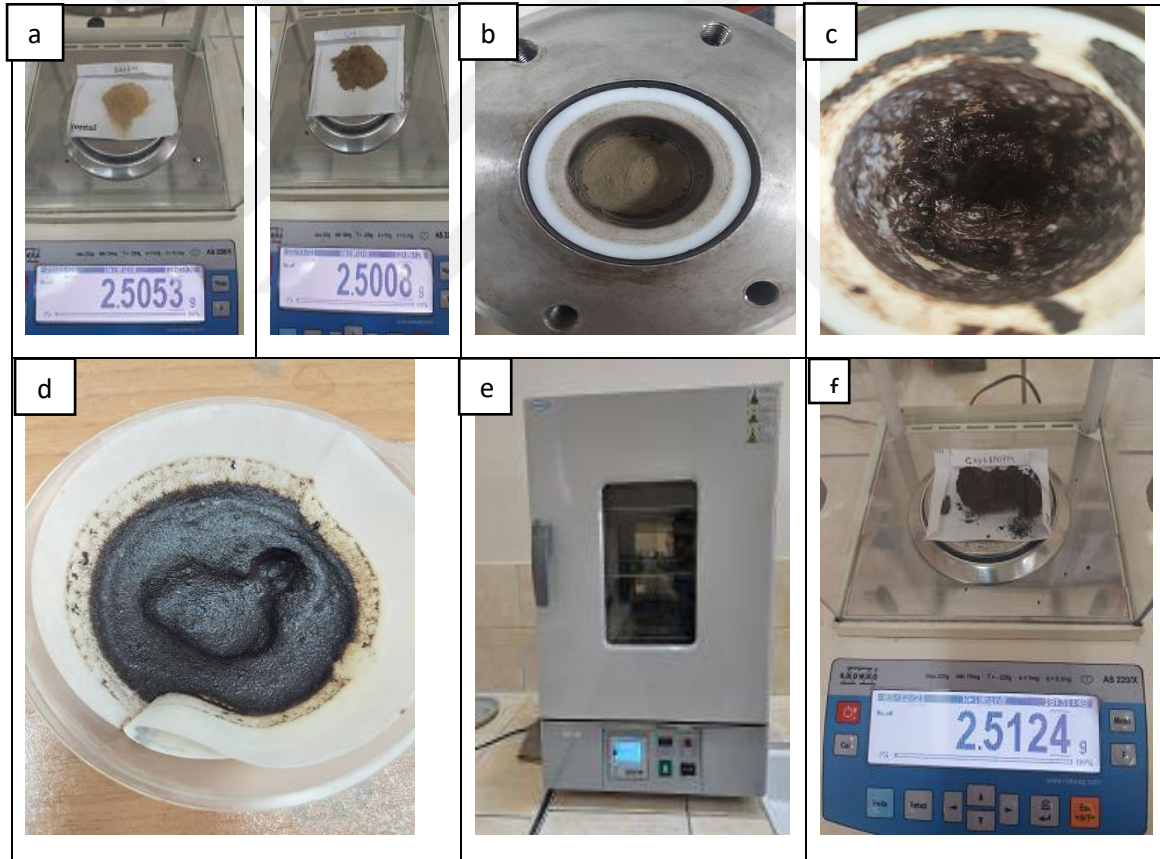
Rize-ÇAYKUR tesislerinden alınan çay tesis atıkları, ilk önce bünyelerindeki nemi uzaklaştırmak için etüv fırınında 80 °C’de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan malzeme bilyeli değirmende 2 saat öğütülmüştür. Öğütülen malzeme -212 mikron elekten elenmiştir. Elek altı malzeme Çay tesis atığı/saf su =1/10 oranında olacak şekilde 80 ml teflon kaba 50 ml saf su ile 5 gr çay tesis atığı konularak 100 ve 200 °C sıcaklıkta 4, 8, 12 ve 16 saat süre ile HTC’de işleme tabi tutulmuştur. HTC’de gerçekleşen işlem sırasında bir manyetik balık ile 700 rpm de sürekli karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. HTC işlemleri sırasında 200 °C’de en yüksek 20. 3 bar basınç gerçekleşmiştir. HTC’den alınan karışımlar filtre kâğıdında süzölmüştür. Süzme işleminden sonra filtre kâğıdının üstünde kalan katı malzeme etüv fırınında 80 °C’de 24 saat kurutulduktan sonra analiz yapılmak için kilitli poşetlerde muhafaza edilmiştir. Deneysel çalışma adımları Şekil 9. 9’ da gösterilmiştir. Deneysel süreçte elde edilen ara ürünlerin ve nihai ürünün görüntüleri Şekil 9.11’de verilmektedir.



Şekil 9. 11. a) Çay tesis atıkları, b) HTC işlemi, c) HTC sonrası numunenin görüntüsü, d) HTC sonrası numunenin süzölmesi, e) HTC numunesinin etüvde kurutulması, f) Nihai ürün

9.3.3. Badem Kabukları ve Çay Tesis Atıkları Karışımından Yapılan HTC Deneyleri

Çay tesis atıkları ve badem kabukları ağırlıkça eşit oranlarda karıştırılarak HTC içerisinde 100 ve 200 °C sıcaklıklarda 4, 8, 12 ve 16 saat süreleri ile işleme tabi tutulmuşlardır. Çay tesis atıkları + badem kabukları/saf su =1/10 oranında olacak şekilde 80 ml teflon kaba 50 ml saf su ile 2,5 gr badem kabukları ve 2,5 gr çay tesis atıkları karıştırılarak işlem gerçekleştirilmiştir. HTC’de gerçekleşen işlem sırasında bir manyetik balık ile 700 rpm de sürekli karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. HTC işlemleri sırasında yine diğer deneylerde olduğu gibi 100 °C’de herhangi bir basınç oluşmazken, 200 °C’de 18,3 ile 21,4 bar arasında basınç gerçekleşmiştir. HTC’ den alınan karışımlar filtre kâğıdında süzölmüştür. Süzölme işleminden sonra filtre kâğıdının üstünde kalan katı malzeme etüv fırınında 80 °C’de 24 saat kurutulduktan sonra analiz için kilitli poşetlerde muhafaza edilmiştir. Deneysel çalışma adımları Şekil 9. 9’daki adımlarla aynıdır. Deneysel süreçte elde edilen ara ürünlerin ve nihai ürünün görüntüleri Şekil 9.12’de verilmektedir.



Şekil 9.12. a) Çay ve Badem, b) HTC işlemi, c) HTC sonrası numunenin görüntüsü, d) HTC numunesinin süzölmesi, e) Numunenin kurutulması, f) Nihai HTC numunesi

9.3.4. KOH ile Gerçekleştirilen Deneyler

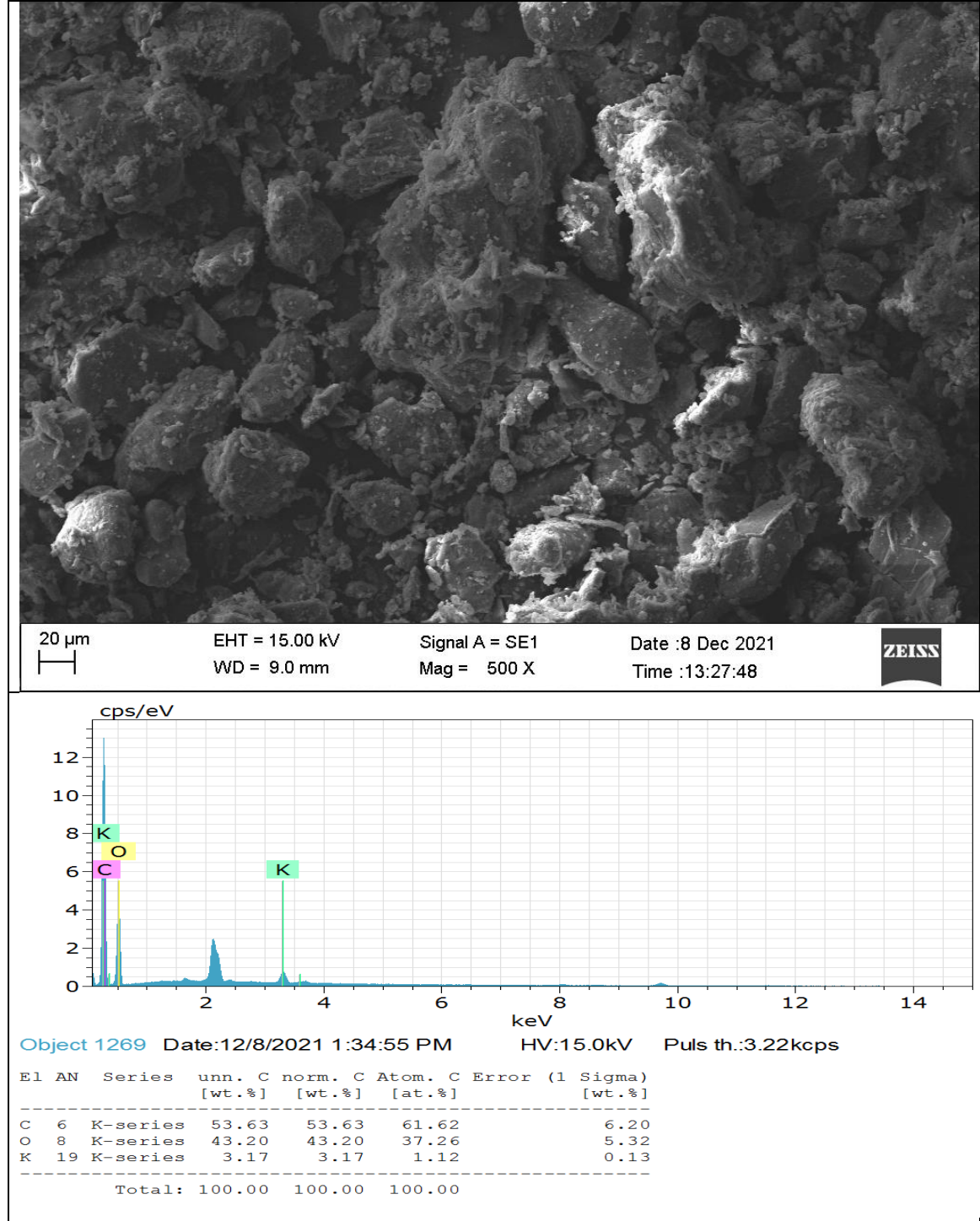
Çay tesis atıkları ve badem kabukları kül fırınında vida kapaklı bir çelik pota içerisinde havasız bir ortamda 800 °C’de 24 saat karbonize işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen karbonize ürünler HTC de Çay Tesis Atığı/Saf su, Badem Kabukları/Saf su ve Çay Tesis Atığı + Badem Kabukları Karışımı/Saf su = 1/10 oranın da(5 gr karbonize malzeme 50 ml saf su) karıştırılarak 200 °C 12 saat işleme tabi tutuldu. HTC den alınan ürünler filtre kâğıdında süzülde. Süzme işleminden sonra filtre kâğıdı üzerinde kalan katı karbonize ürünü etüv fırınında 80 °C 24 saat kurutuldu. Etüvden alınan ürünler, çay tesis atığı karbonize ürünü, badem kabukları karbonize ürünü ve çay tesis atığı karbonize ürünü + badem kabukları karışımı karbonize ürünü KOH ile (KOH/Karbonize ürün) 1/1 ve 1/2 oranında karıştırılarak kül fırınında 600 °C 4 saat işleme tabi tutulmuştur. Kül fırından alınan aktifleştirilmiş ürün gözeneklerindeki safsızlıkların giderimi için HCl çözeltisinde, aktif karbon/HCl çözeltisi =1/10 olacak şekilde (30 ml 3 M’lık HCl çözeltisi ile 3 gr aktifleştirilmiş malzeme) 100 ml’lik beherler içerisinde 1 saat boyunca vorteks cihazında en düşük devirde (100 rpm) karıştırılmıştır. Vorteks işleminden sonra karışımlar filtre kâğıdından süzölmüş, filtre kâğıdı üzerinde kalan numune pH= 4,5-5 oluncaya kadar saf su ile tekrar tekrar yıkanmış ve filtrelenmiştir. Yıkanan numuneler etüv fırınında 80 °C’de 24 saat süresince kurutulmuş ve analizler için kilitli poşetlerde muhafaza edilmiştir. Tablo 9. 1’de KOH ile gerçekleştirilen deneysel çalışma adımları verilmektedir.

Tablo 9.1. KOH ile gerçekleştirilen deneysel çalışma adımları.

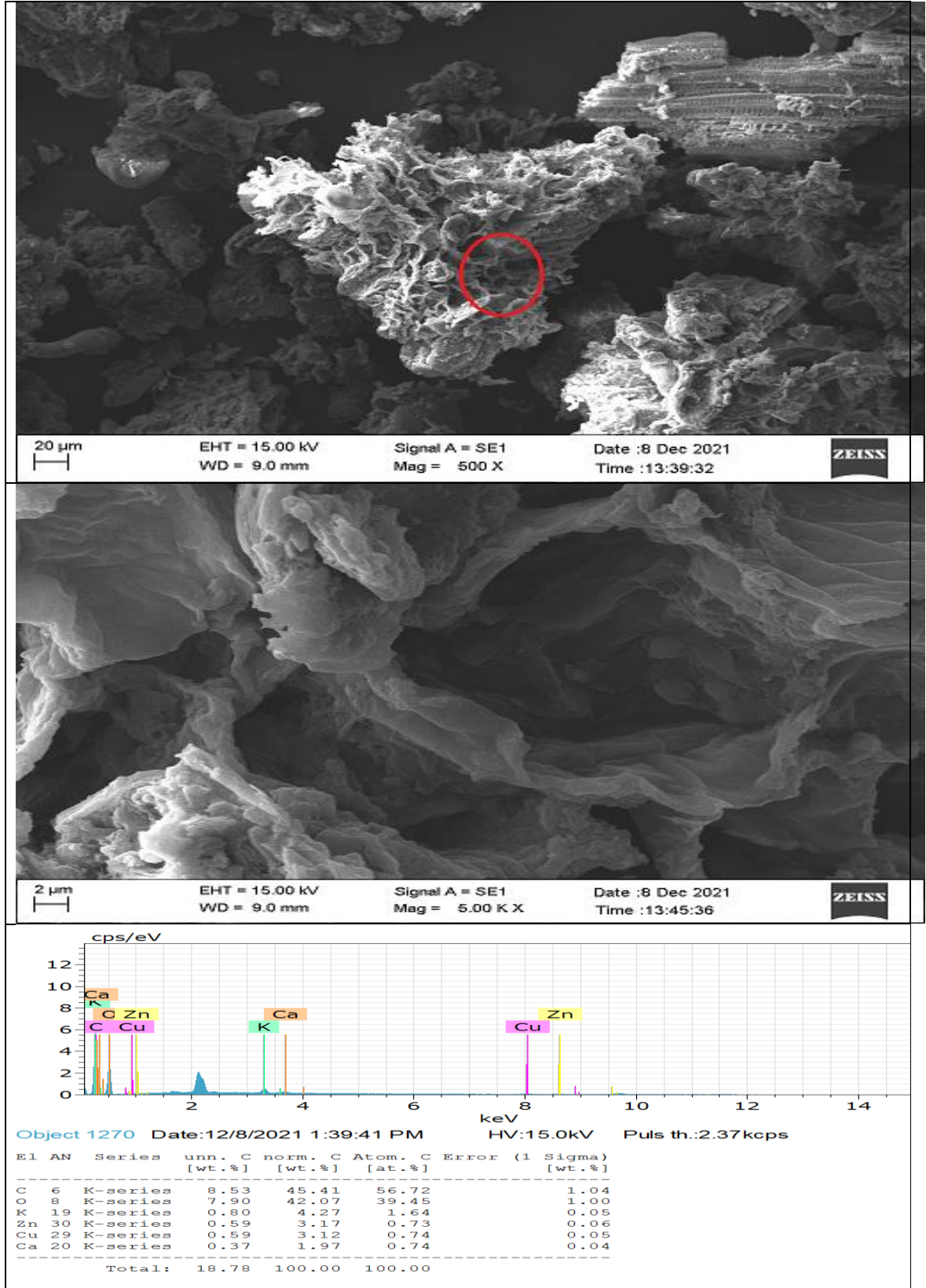
Numune Kodu	Numune Adı	1.Adım Karbonizasyon	2.Adım HTC	3.Adım (KOH/CAR)
A1	Çay Tesis Atığı	800 °C 24 saat	200 °C 12 Saat	600 °C 4 Saat (1/1)
A2	Badem Kabukları	800 °C 24 saat	200 °C 12 Saat	600 °C 4 Saat (1/1)
A3	Çay Tesis Atığı + Badem Kabukları	800 °C 24 saat	200 °C 12 Saat	600 °C 4 Saat (1/1)
A4	Çay Tesis Atığı	800 °C 24 saat	200 °C 12 Saat	600 °C 4 Saat (1/2)
A5	Badem Kabukları	800 °C 24 saat	200 °C 12 Saat	600 °C 4 Saat (1/2)
A6	Çay Tesis Atığı + Badem Kabukları	800 °C 24 saat	200 °C 12 Saat	600 °C 4 Saat (1/2)

10. BULGULAR VE TARTIŞMA

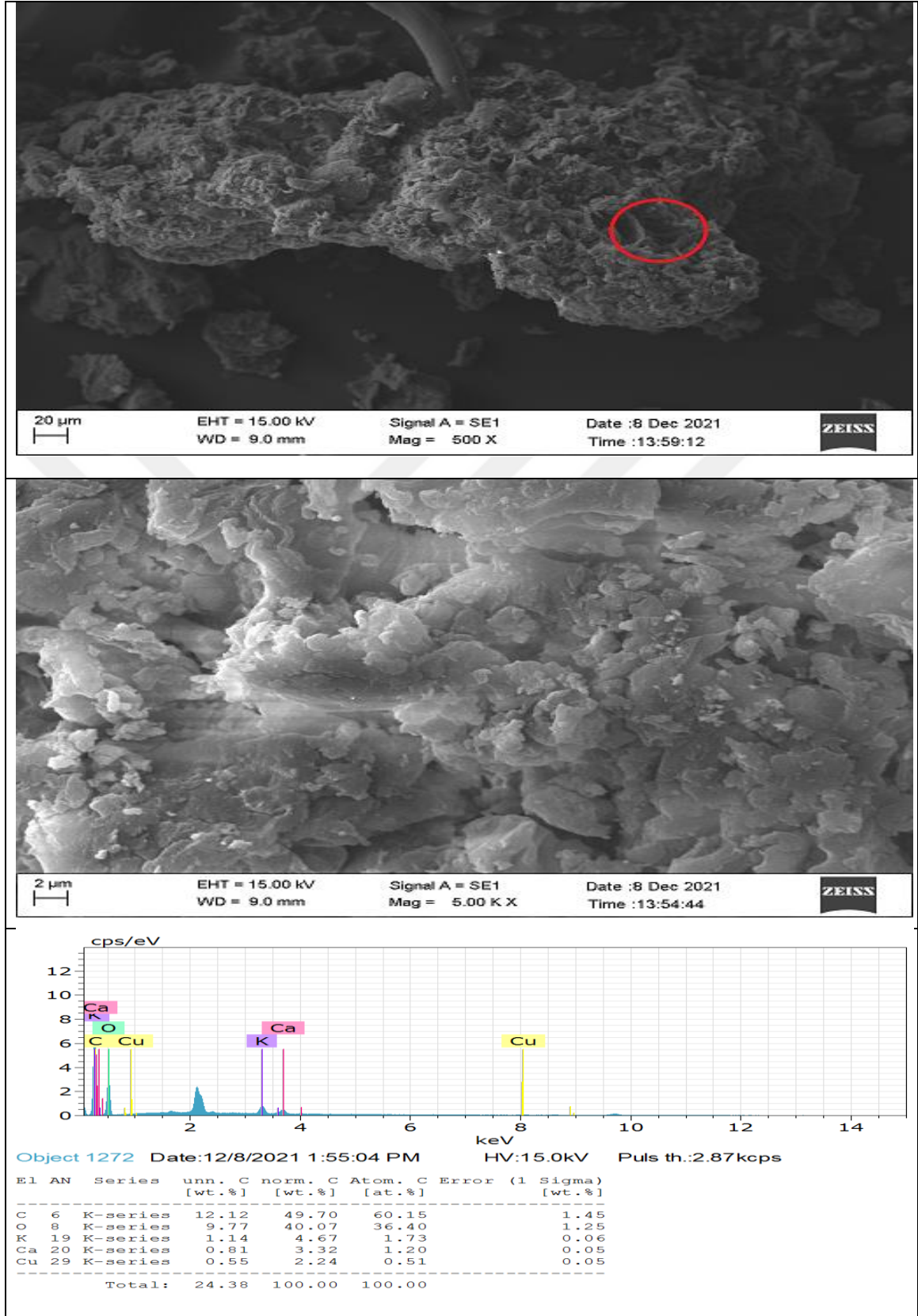
10.1. Badem Kabukları Üzerine Yapılan HTC Deneylerinin SEM ve EDX Görüntüleri



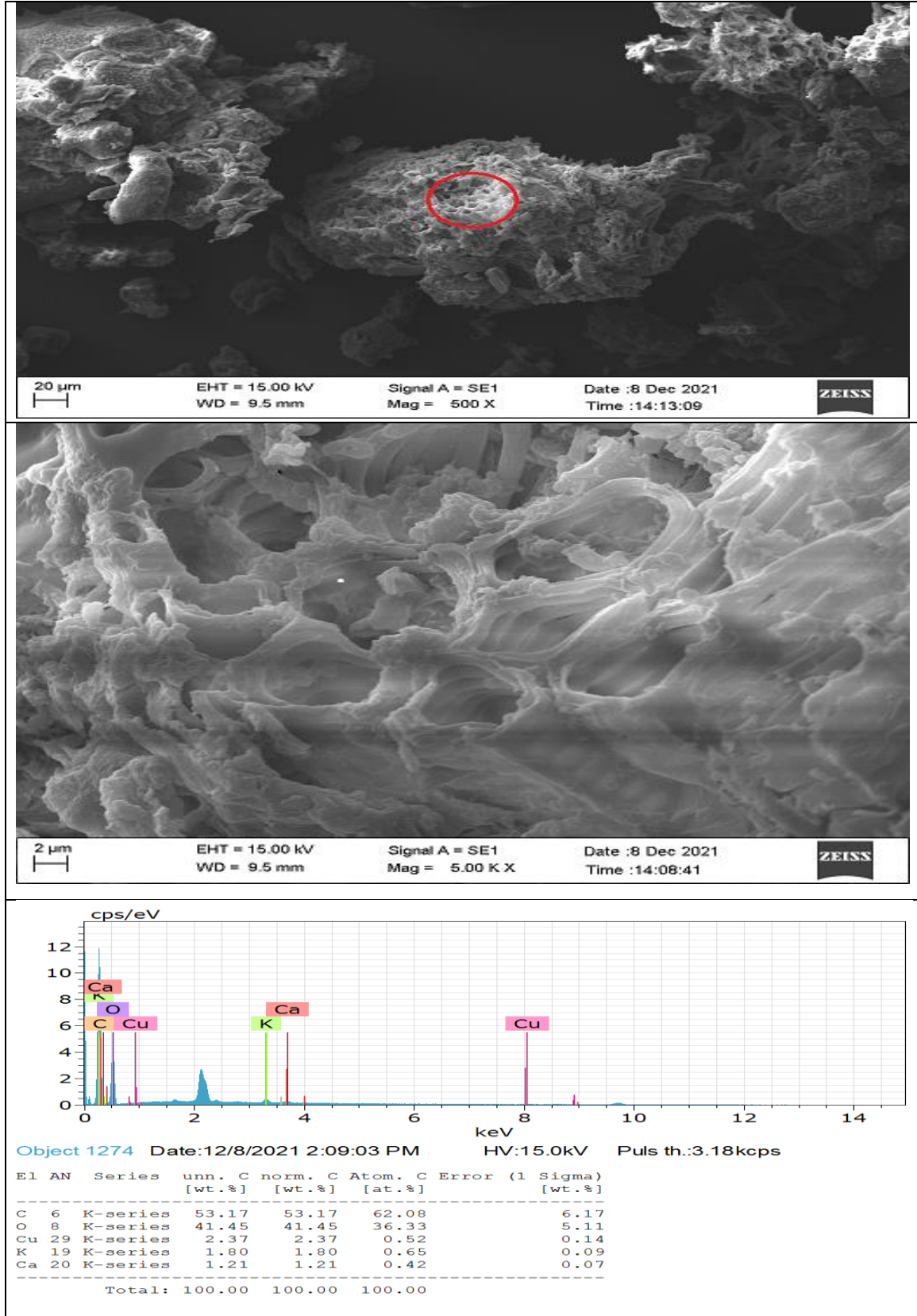
Şekil 10.1. İşlem görmemiş badem kabuğu numunesinin SEM-EDX görüntüleri.



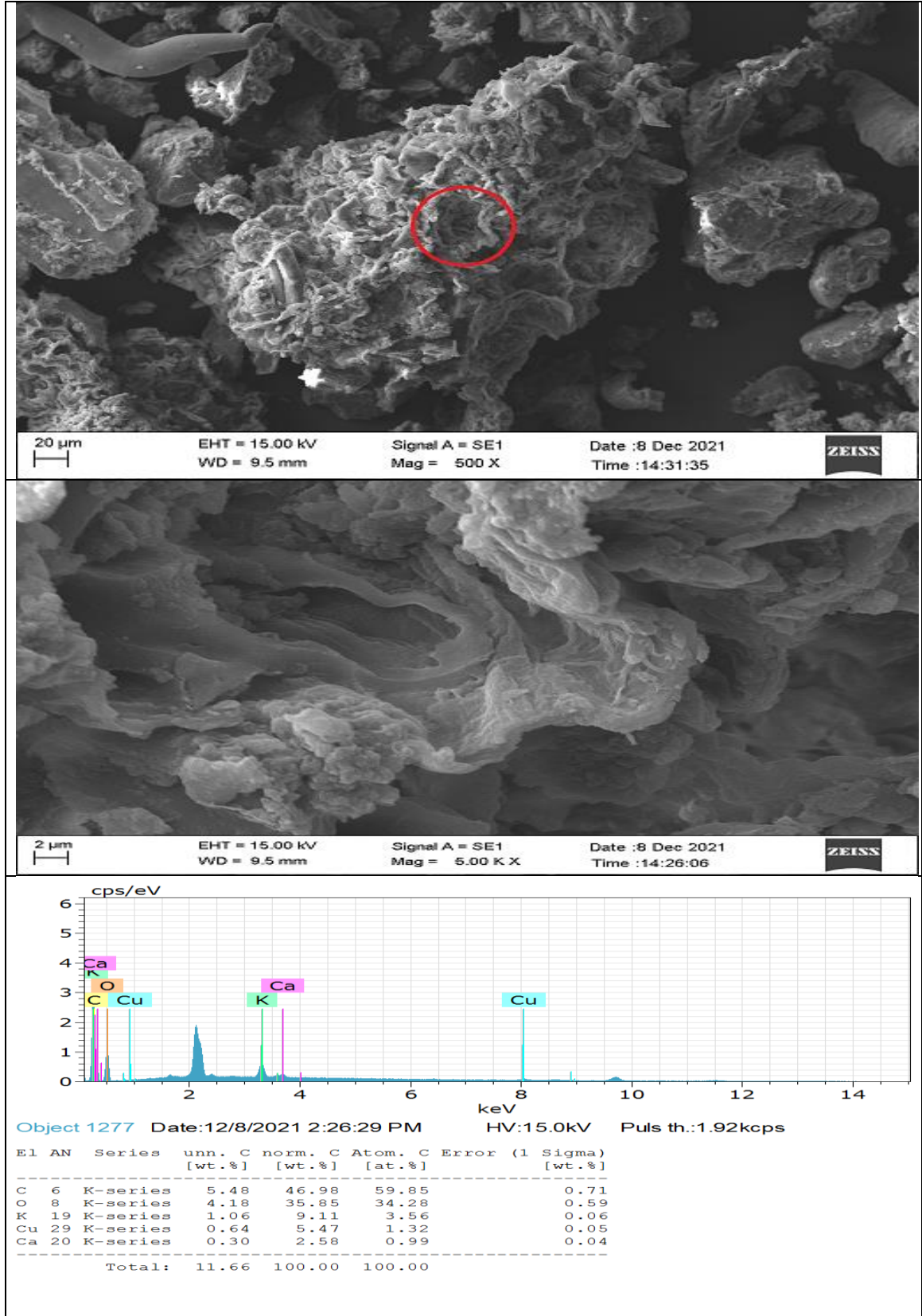
Şekil 10.2. 100 °C 4 saat HTC işlemi görmüş badem kabukları numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.



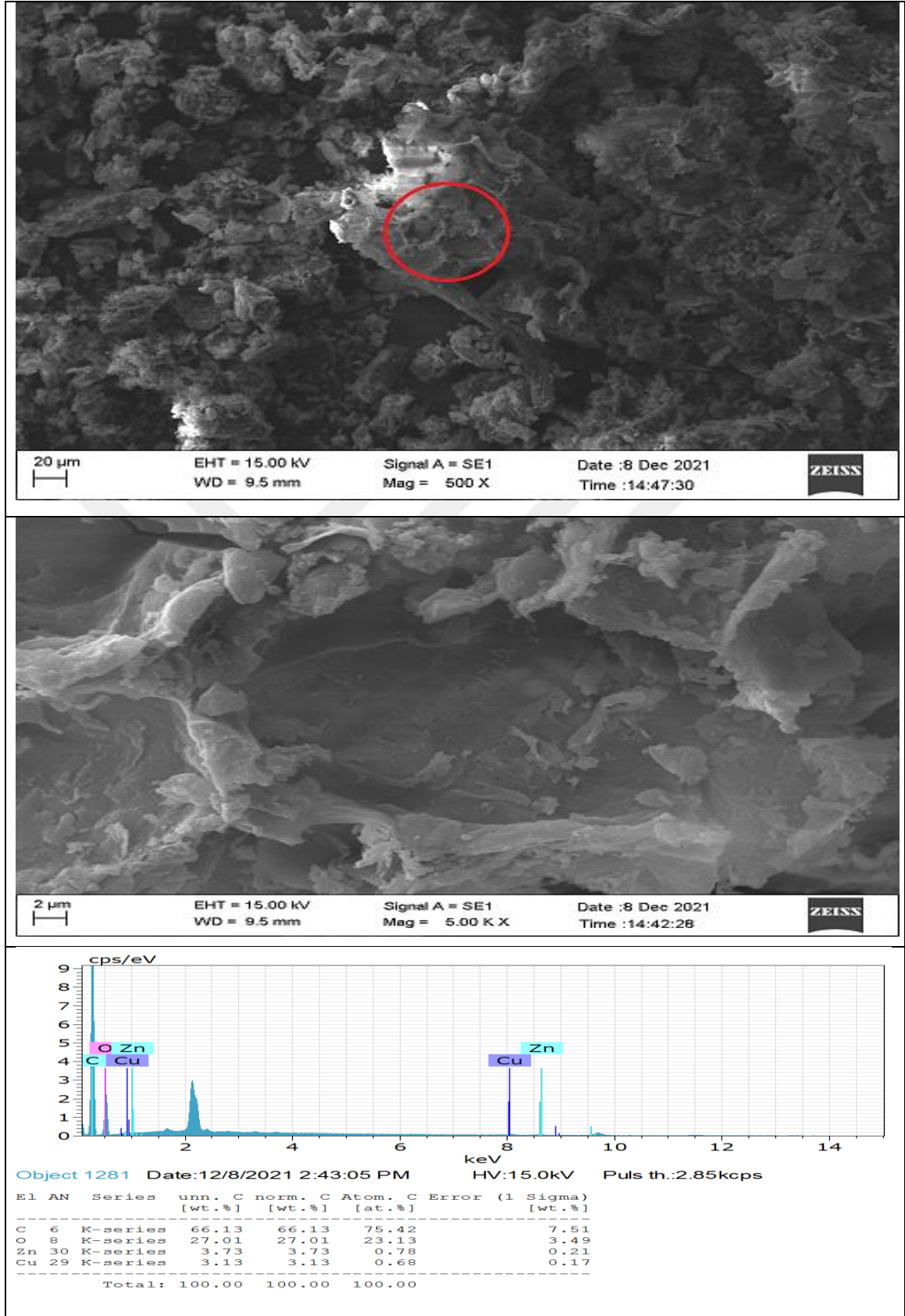
Şekil 10.3. 100 °C 8 saat HTC işlemi görmüş badem kabukları numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.



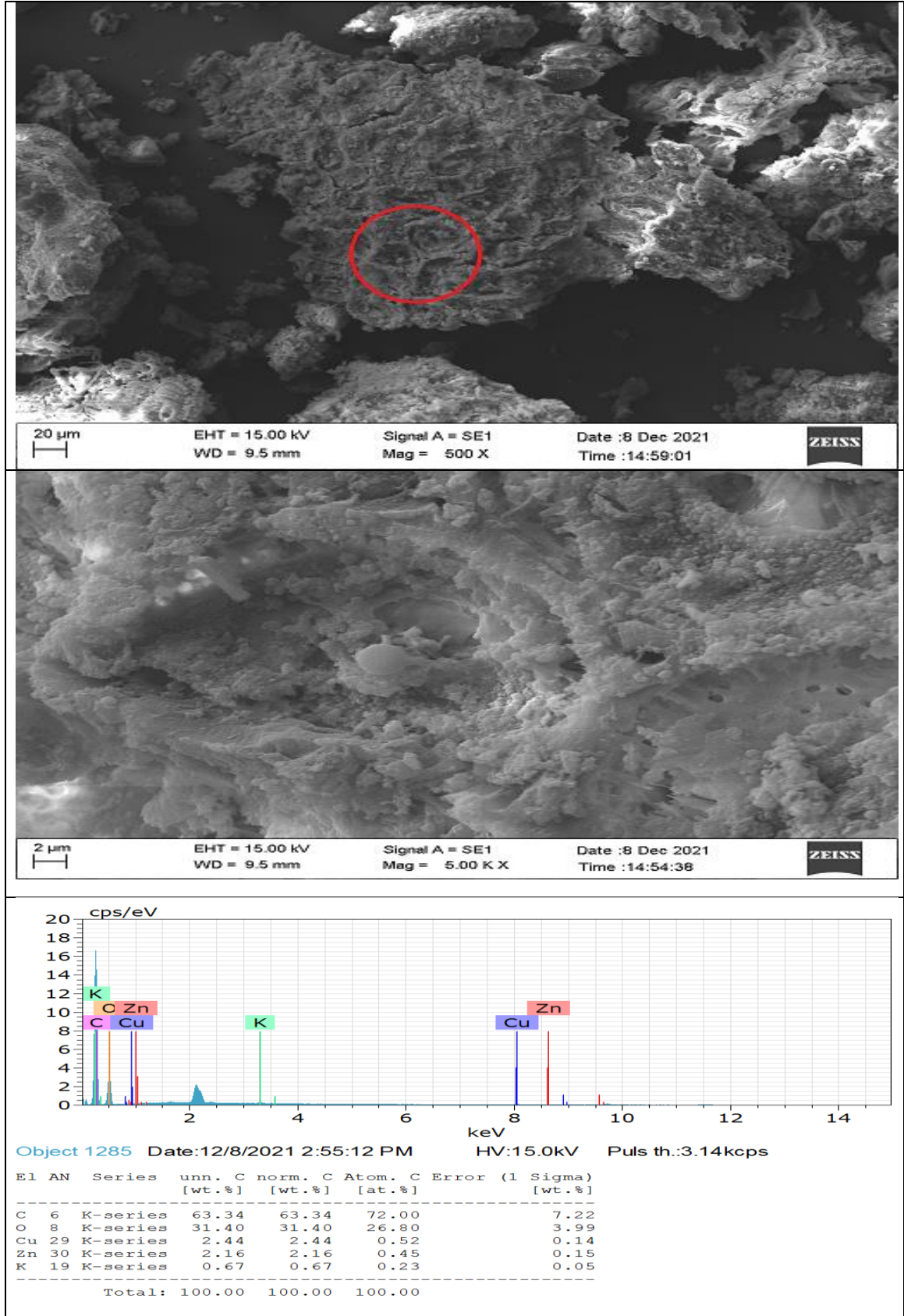
Şekil 10.4. 100 °C 12 saat HTC işlemi görmüş badem kabukları numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.



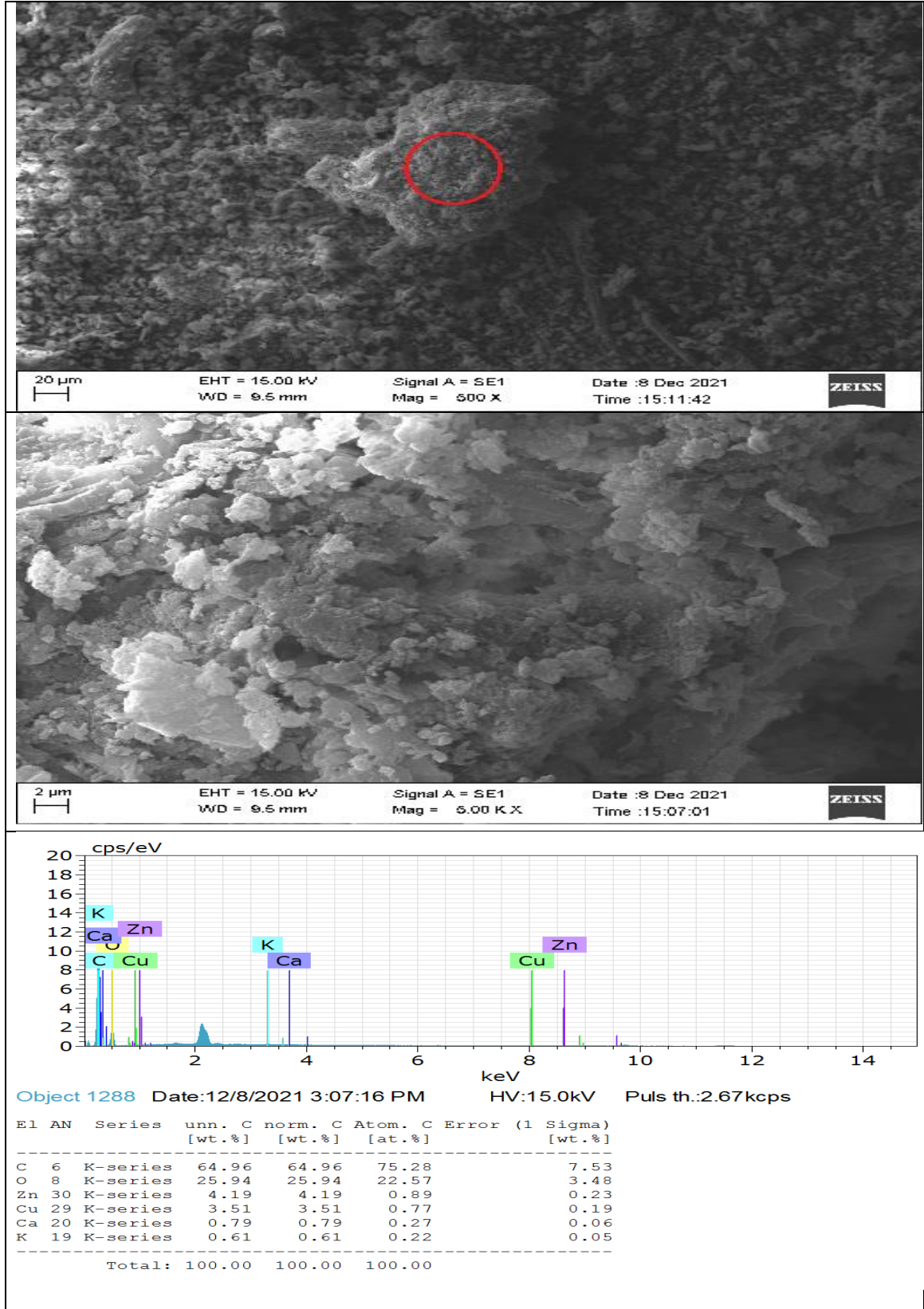
Şekil 10.5. 100 °C 16 saat HTC işlemi görmüş badem kabukları numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.



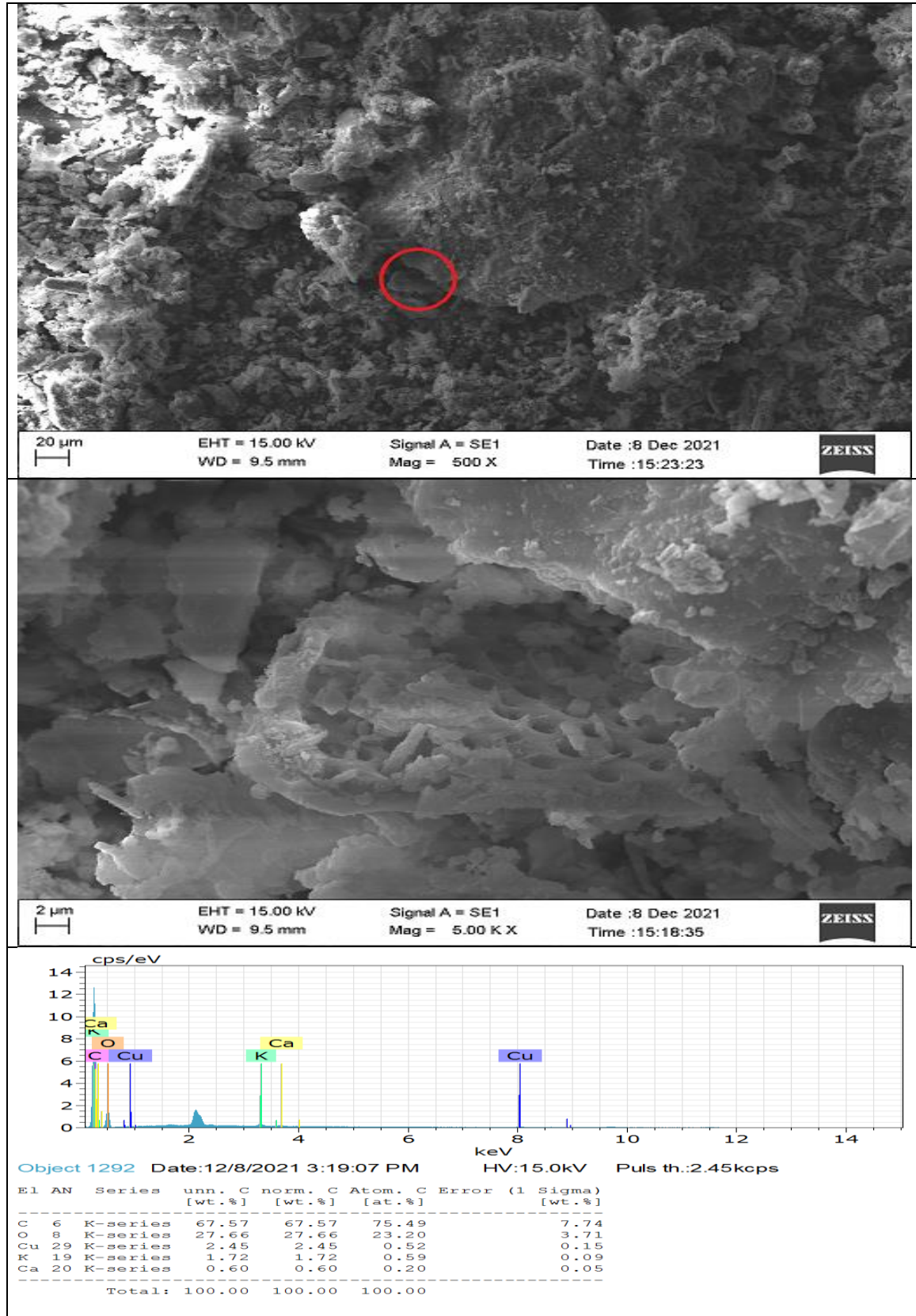
Şekil 10.6. 200 °C 4 saat HTC işlemi görmüş badem kabukları numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.



Şekil 10.7. 200 °C 8 saat HTC işlemi görmüş badem kabukları numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.



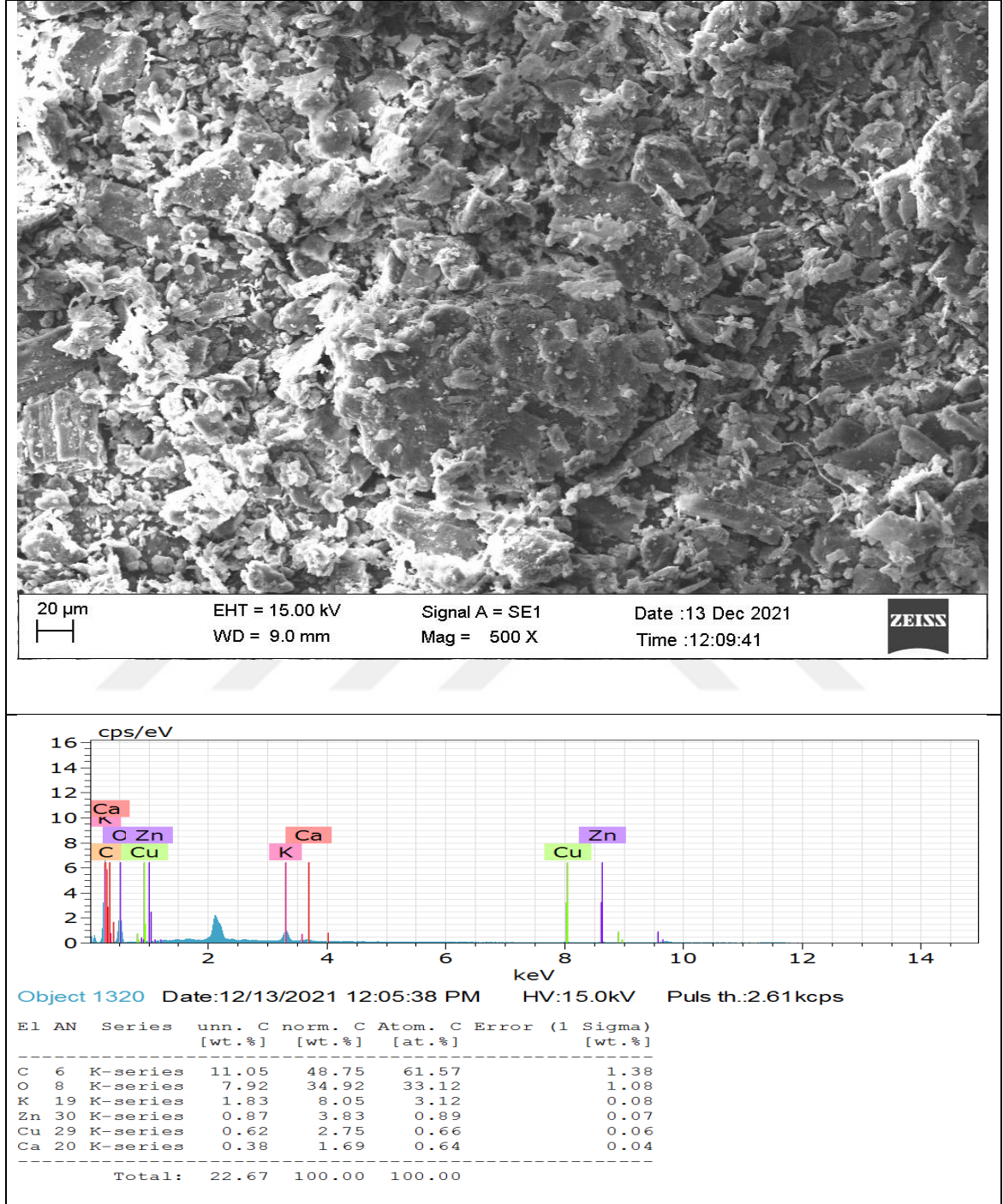
Şekil 10.8. 200 °C 12 saat HTC işlemi görmüş badem kabukları numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.



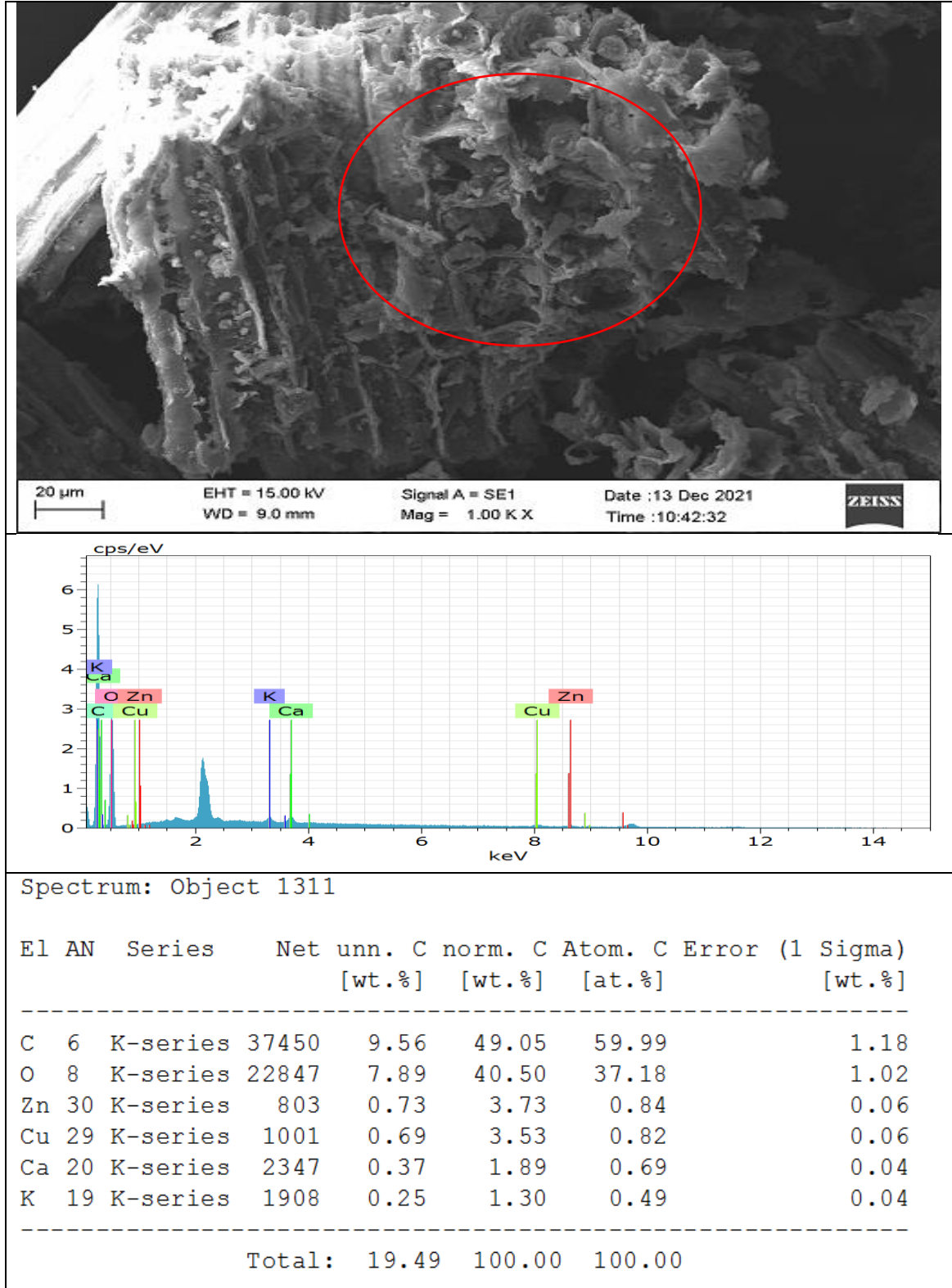
Şekil 10.9. 200 °C 16 saat HTC işlemi görmüş badem kabukları numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.

SEM görüntüleri, yüzeyin fiziksel morfolojisi hakkında önemli bilgiler vermektedir. Ham materyale uygulanan hidrotermal karbonizasyon işlemi öncesi ve sonrası yüzeyde meydana gelen değişimler, oluşan mikro ve mezo gözenekler SEM görüntülerinde görülebilmektedir. Hidrotermal karbonizasyon işlemi sonucu badem kabuklarından üretilen numunelerin SEM görüntüleri (Şekil 10. 1, 10. 2, 10. 3, 10. 4, 10. 5, 10. 6, 10. 7, 10. 8, 10. 9) incelendiğinde ham maddenin (Şekil 10.10) işlem görmemiş numunesin de gözenekli yapının olmadığı ve yüzeyin pürüzsüz olduğu görülmektedir. Hidrotermal karbonizasyon işlemi sonrası numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde ise (Şekil 10. 2, 10. 4, 10. 9) işlem görmemiş numuneye göre gözenekli yapının oluştuğu görülmektedir. Bütün numunelerdeki gözenek yapılarının düzensiz olduğu, düzenli halkalı bir yapıdan ziyade düzensiz ve bloklar halinde bir boşluk yapısına sahip olduğu görülmektedir. Yüzeylerin girintili ve çıkıntılı olduğu görülmektedir. Artan süre ve sıcaklığa bağlı olarak numunelerin karbon içeriğinin arttığı ancak Ca, K ve Cu gibi bileşiklerin de ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bu bileşenlerin badem kabukların yapısını da inorganik materyal olarak bulunduğu HTC’de yapılan işlem sırasında yüksek basınçtan dolayı, organik yapıdan çıktığı, ancak buharlaşma olmadan numunenin yüzeyine yapışmış olabileceği düşünülmektedir.

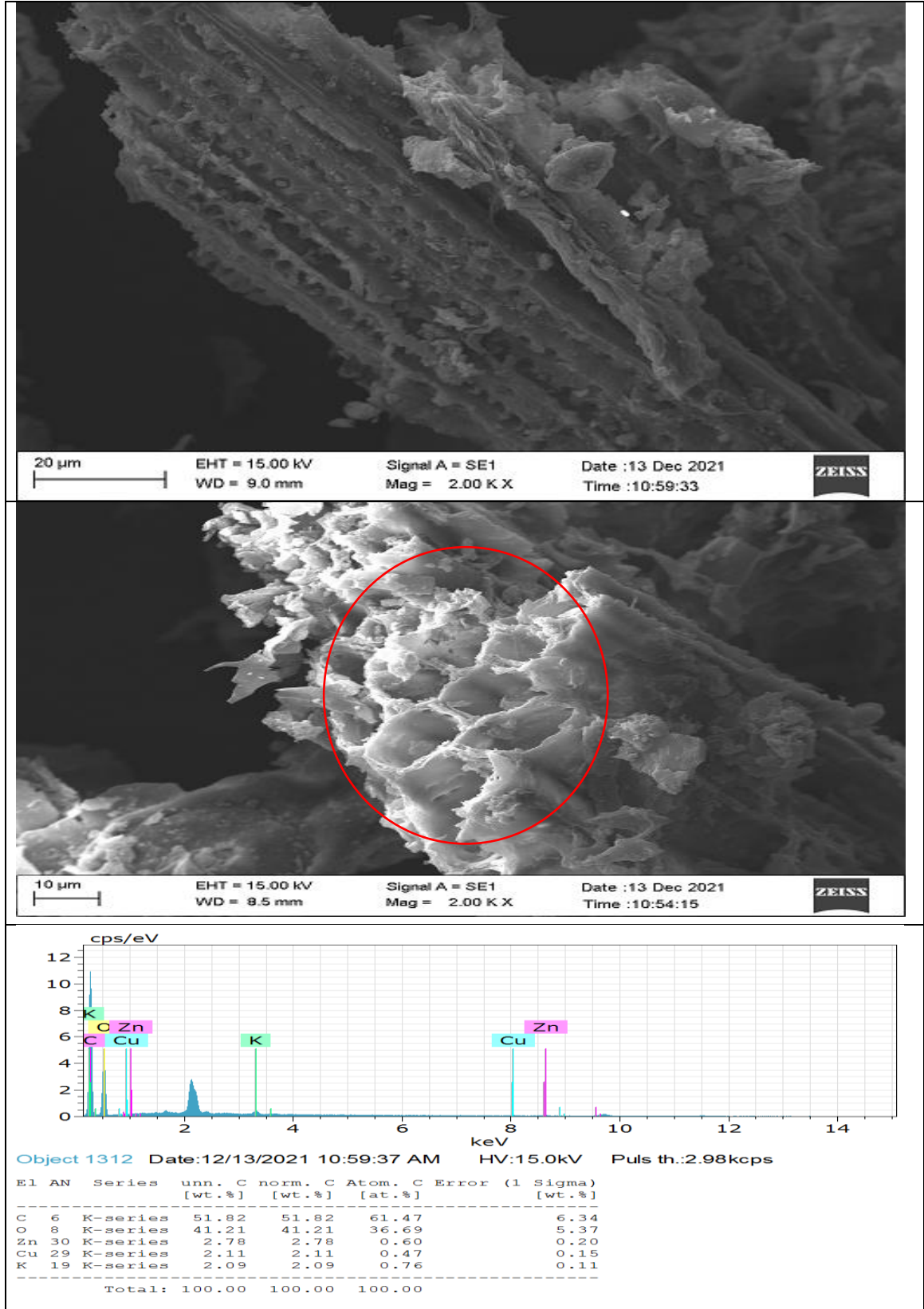
10.2. Çay Tesis Atıkları Üzerine Yapılan HTC Deneylerinin SEM ve EDX Görüntüleri



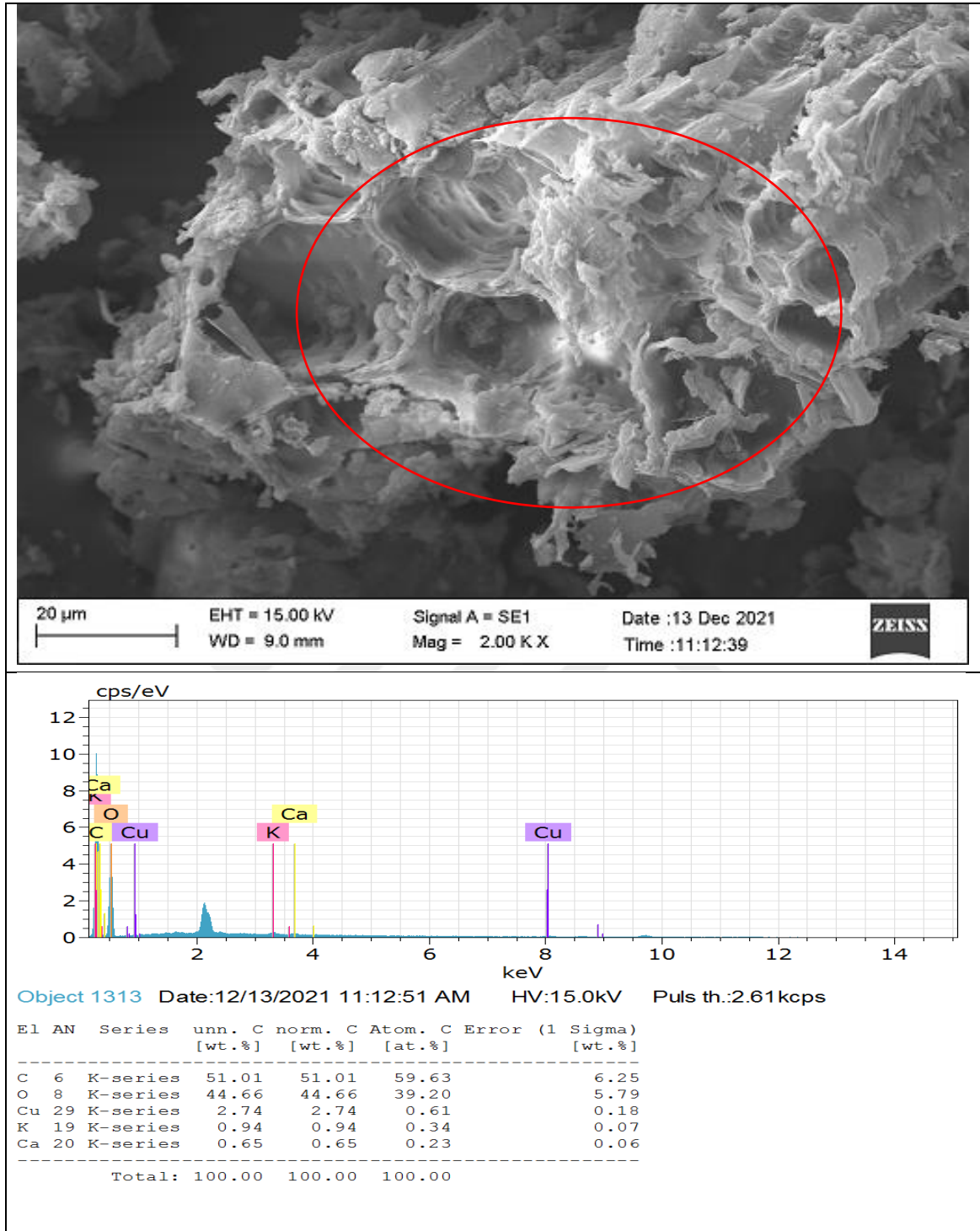
Şekil 10.10. HTC işlemi görmemiş çay atığı numunesinin SEM ve EDX görüntüsü.



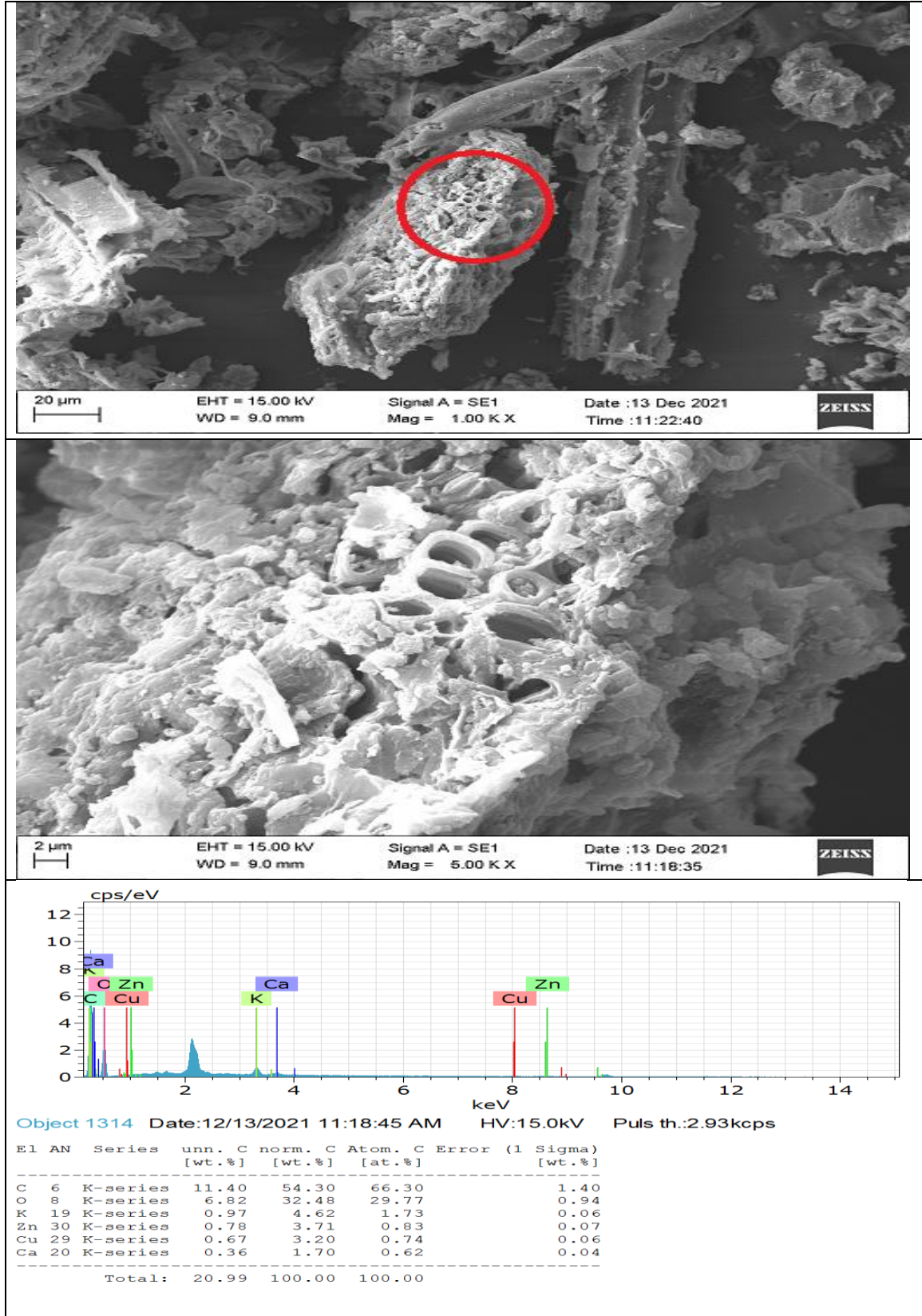
Şekil 10.11. 100 °C 4 saat HTC işlemi görmüş çay tesis atığı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.



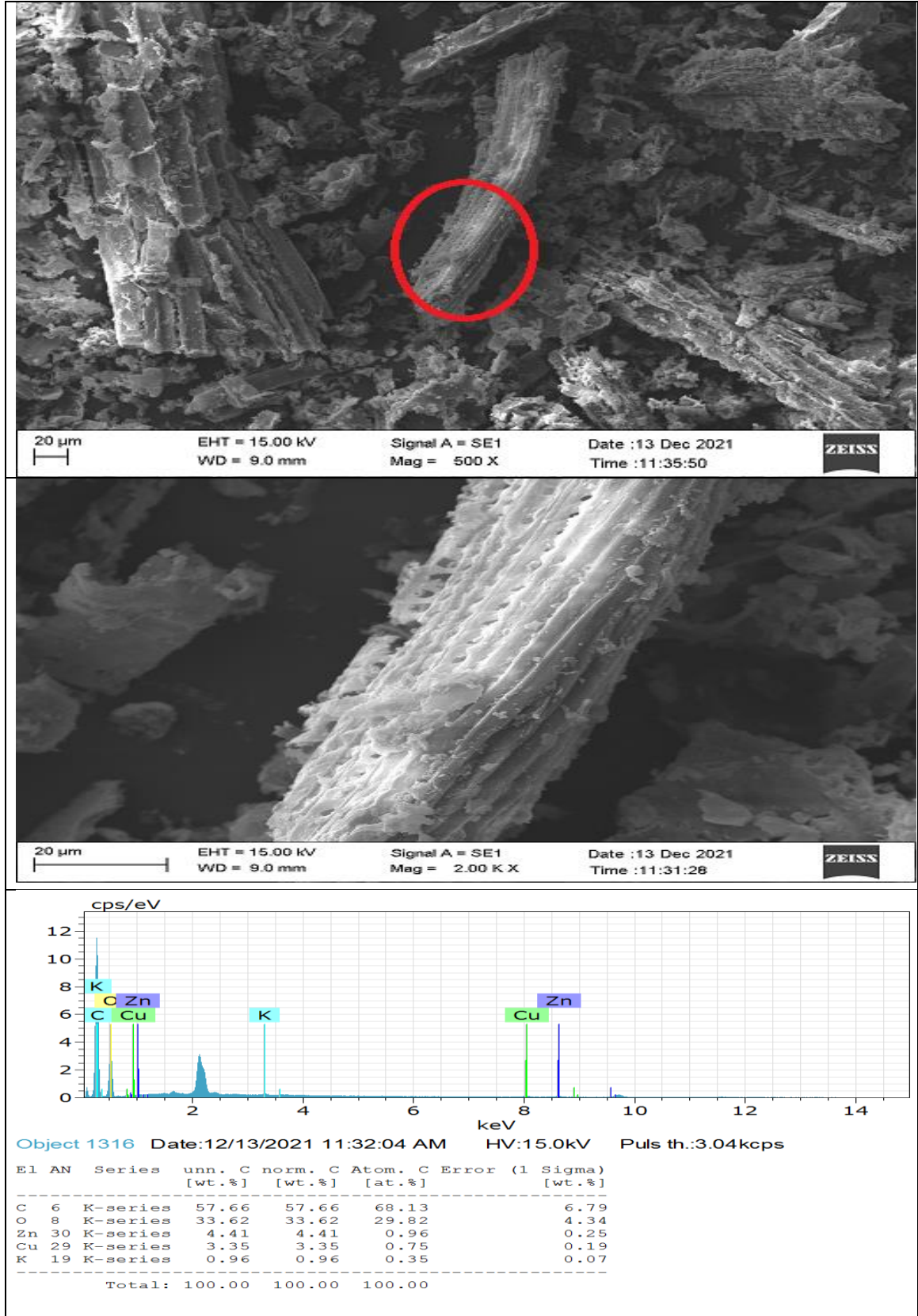
Şekil 10.12. 100 °C 8 saat HTC işlemi görmüş çay tesis atığı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.



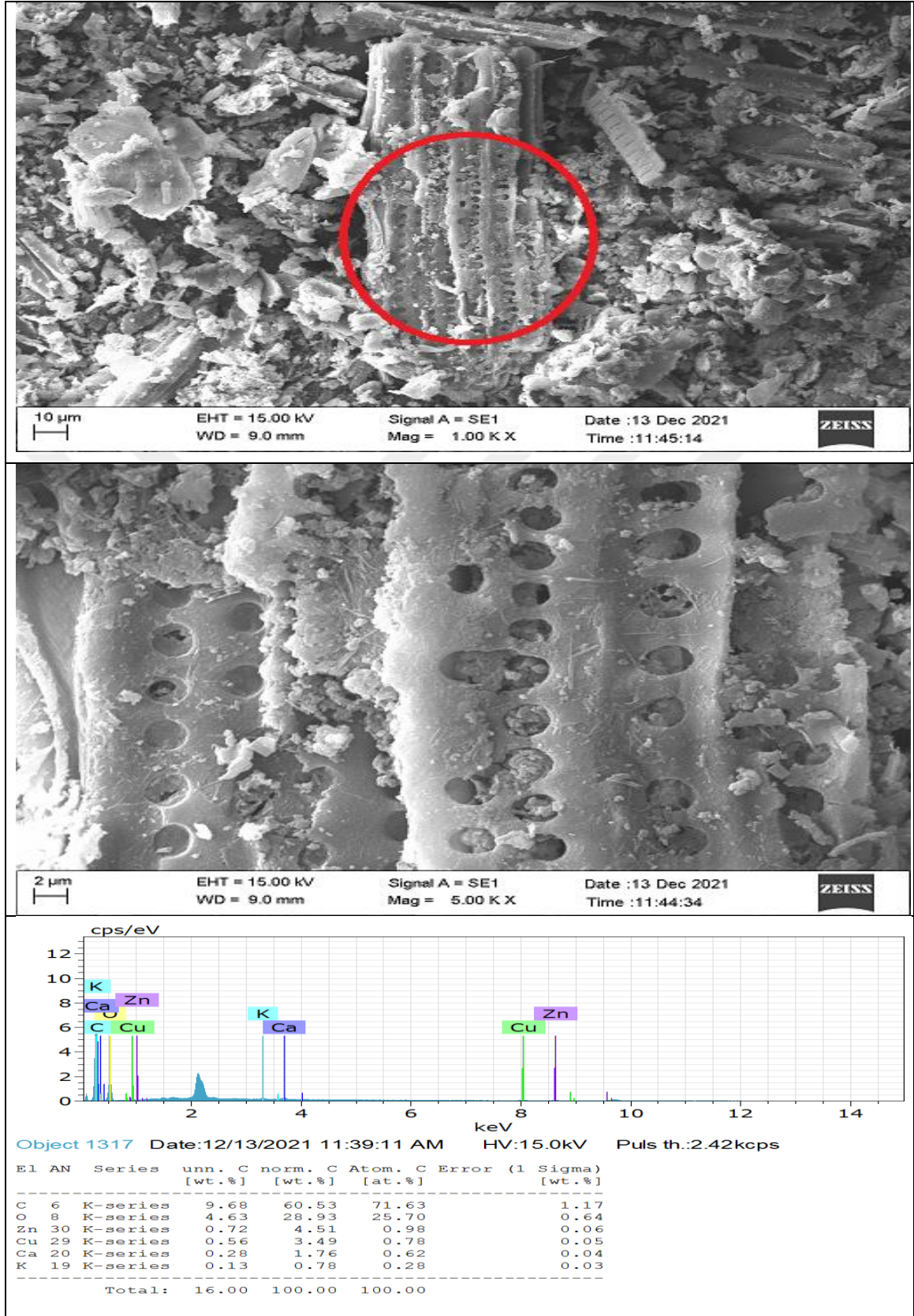
Şekil 10.13.100 °C 12 saat HTC işlemi görmüş çay tesis atığı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.



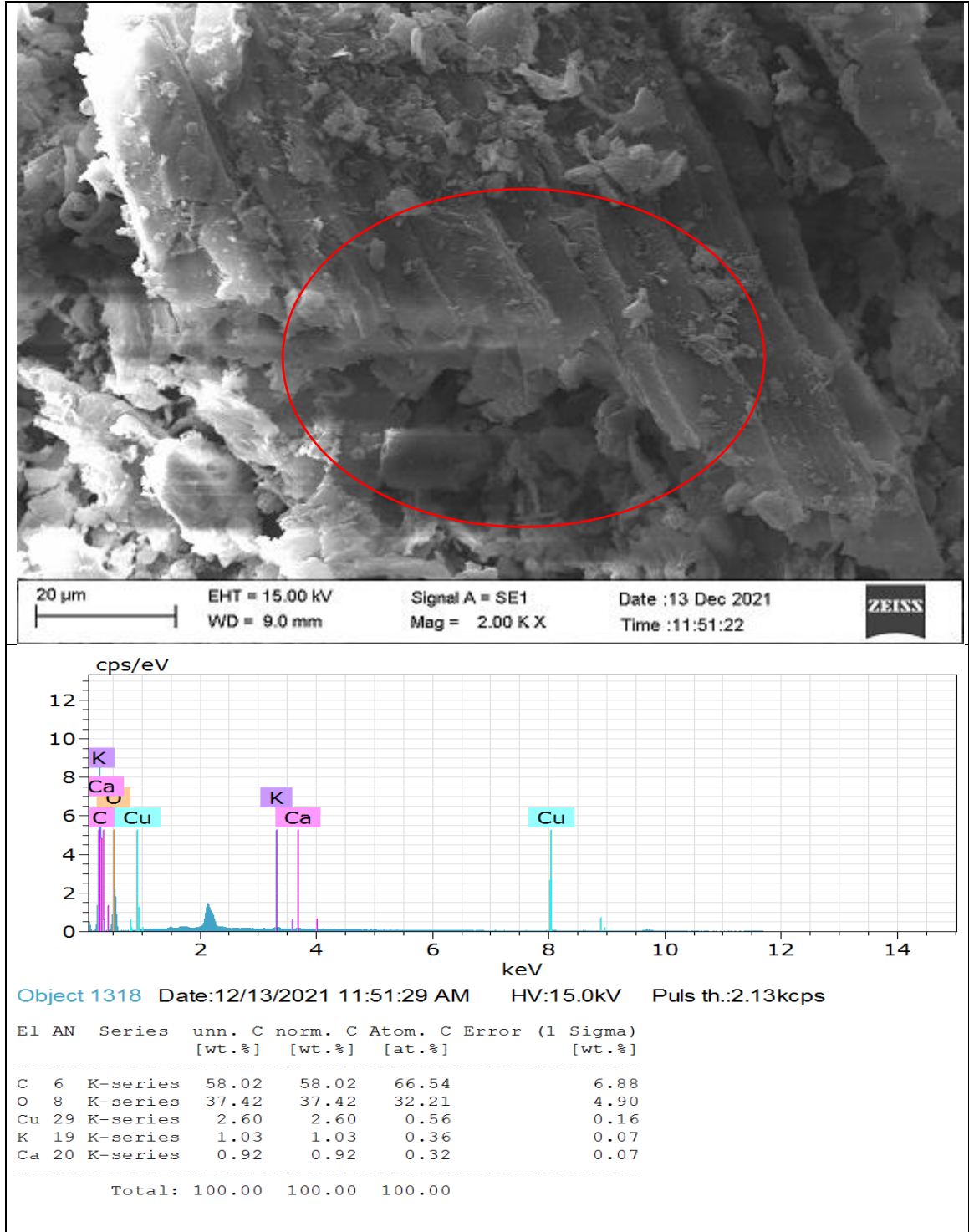
Şekil 10.14. 100 °C 16 saat HTC işlemi görmüş çay tesis atığı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.



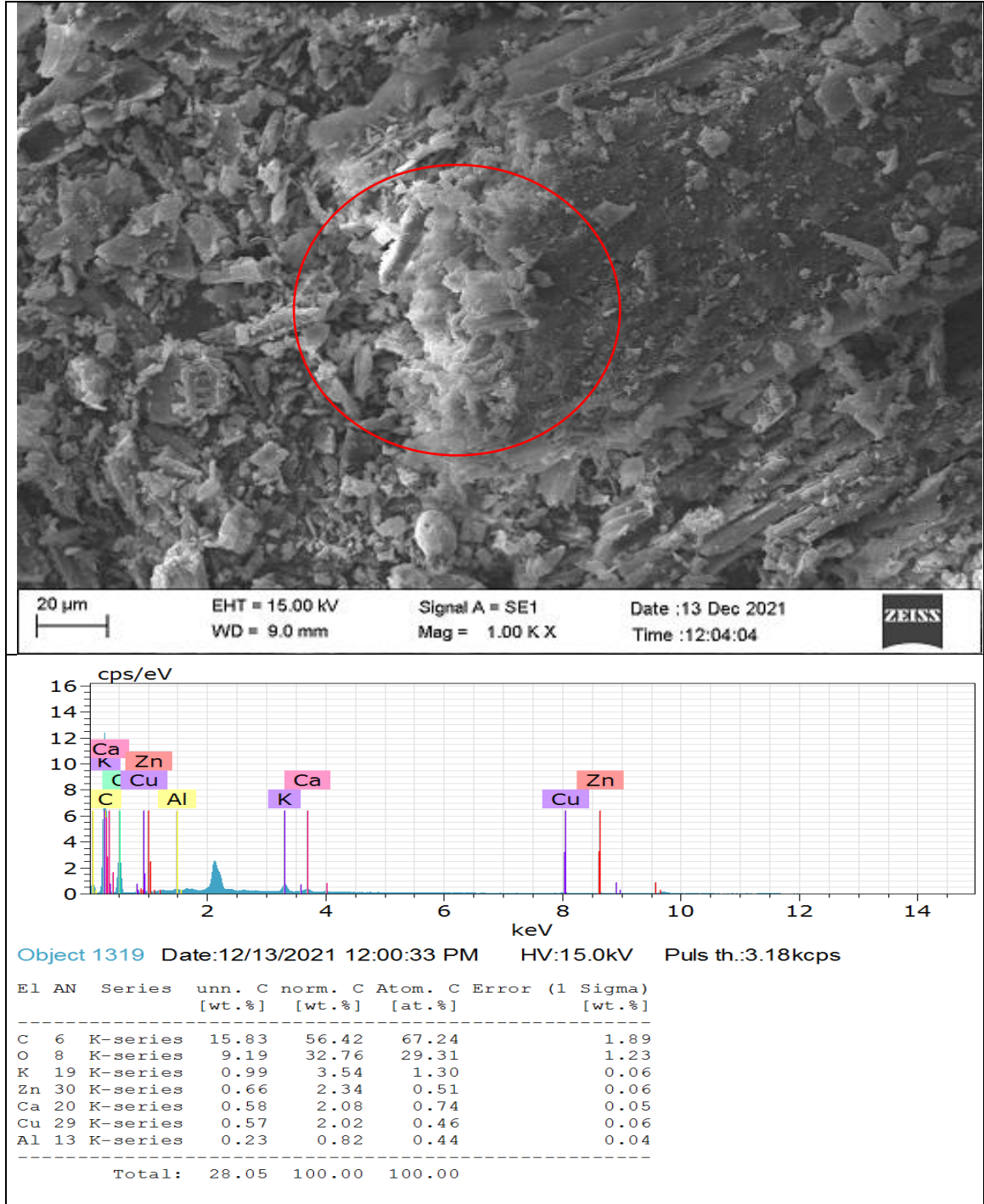
Şekil 10.15. 200 °C 4 saat HTC işlemi görmüş çay tesis atığı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.



Şekil 10.16. 200 °C 8 saat HTC işlemi görmüş çay tesis atığı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.



Şekil 10.17. 200 °C 12 saat HTC işlemi görmüş çay tesis atığı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.

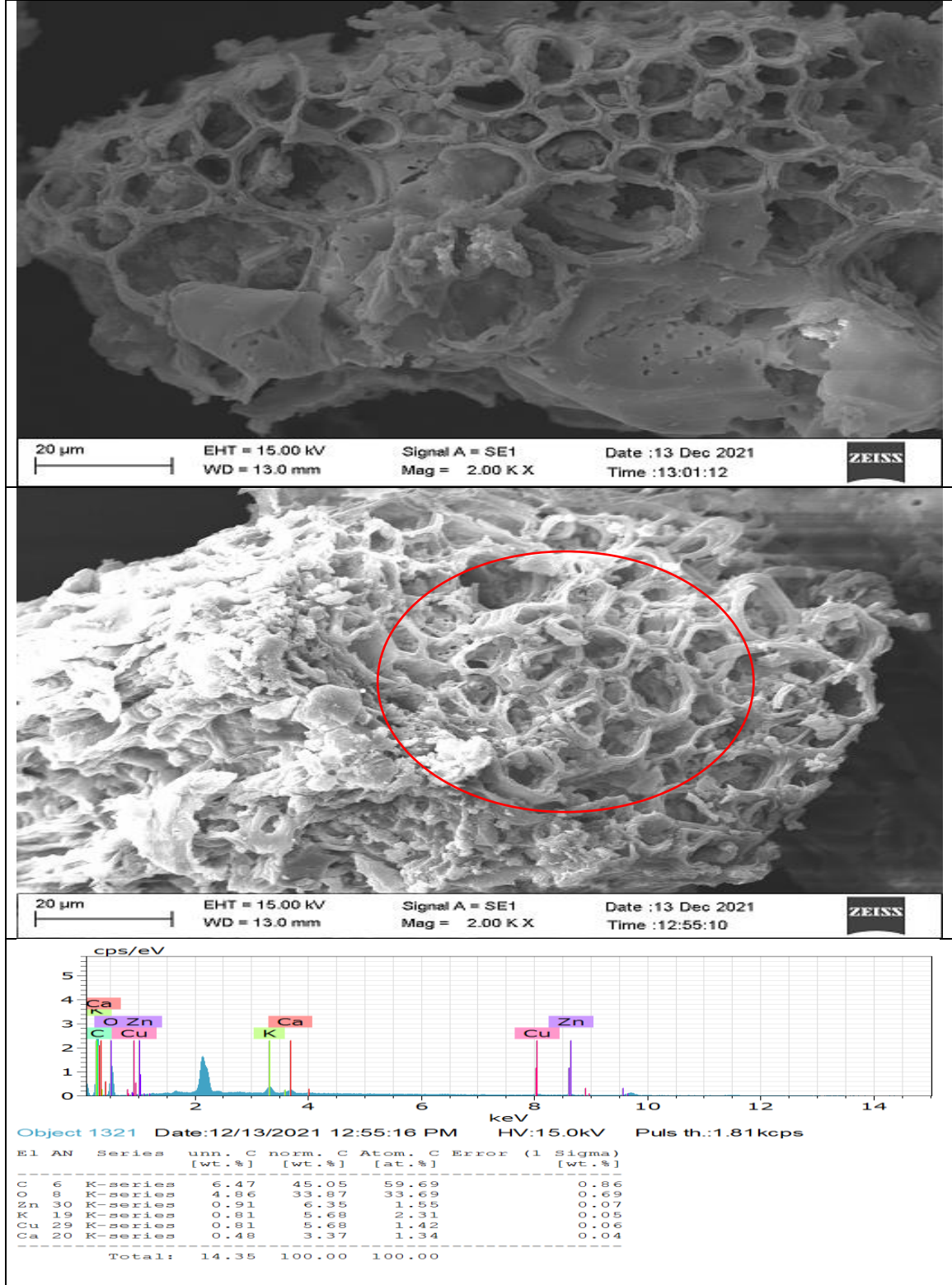


Şekil 10.18. 200 °C 16 saat HTC işlemi görmüş çay tesis atığı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi

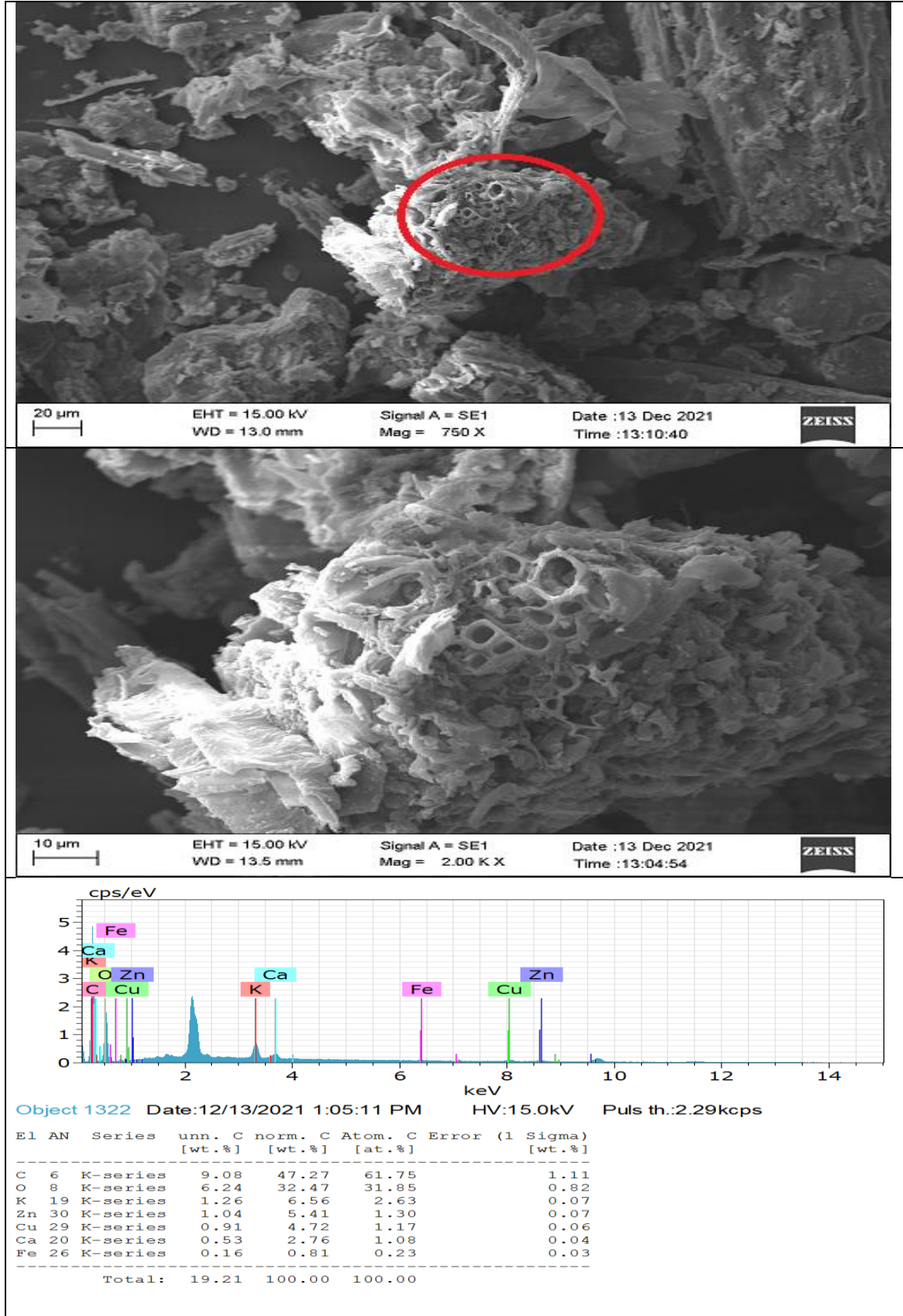
Hidrotermal karbonizasyon işlemi sonucu elde edilen çay tesis atığı karbonize ürünlerin SEM görüntüleri (Şekil 10.10, 10.11, 10.12, 10.13, 10.14, 10.15, 10.16, 10.17 ve 10.18) verilmiştir. İşlem görmemiş ham numunenin(şekil 10.10) SEM görüntüsüne bakıldığında her hangi bir gözenekli yapının olmadığı yüzeyin pürüzsüz olduğu görülmektedir. İşlem görmüş numunelerin SEM görüntüleri incelendiğin de ise (Şekil 10.12, 10.13, 10.14, 10.15, 10.16) gözenekli yapıların oluştuğu yüzeyin girintili ve çıkıntılı olduğu, pürüzlü yüzeylerin oluştuğu görüntülerde görülmektedir. Şekil 10.16 da elde edilen görüntüdeki gözeneklerin daha çok mikro ve mezo gözenek yapısına sahip olduğu görülmektedir. Süre ve sıcaklığın artmasıyla HTC işlemi görmüş numunelerin karbon içeriğinin arttığı ancak bunun yanında Ca, K ve Cu gibi elementlerinde yapılarda ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bu bileşenlerin önceden çay tesis atığının yapısında inorganik materyal olarak bulunduğu yapılan HTC işlemi sırasında yüksek basınçtan dolayı organik yapıdan ayrıldığı ancak buharlaşma olmadığı için malzemenin yüzeyine yapıştığı düşünülmektedir.

Ancak badem kabukları ile çay tesis atıklarının SEM analizleri kıyaslandığında, çay tesis atıklarının gözenek yapılarının daha düzenli ve daha fazla gözenek sayısına sahip olduğu görülmüştür. Yapılan BET analizleri de SEM görüntülerini destekler niteliktedir.

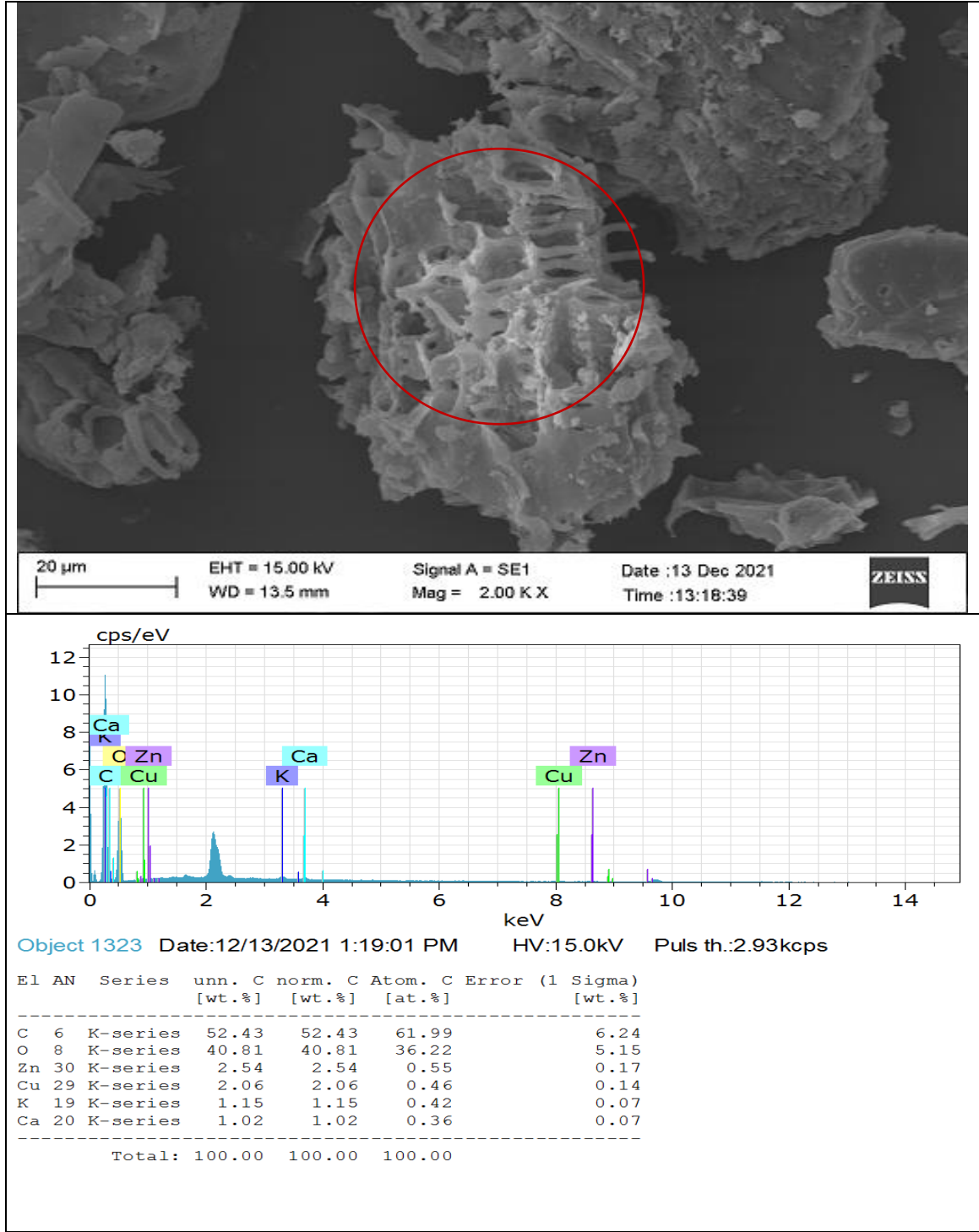
10.3. ay Tesis Atıkları ve Badem Kabukları Karışımı Üzerine Yapılan HTC Deneylerinin SEM ve EDX Görüntüleri



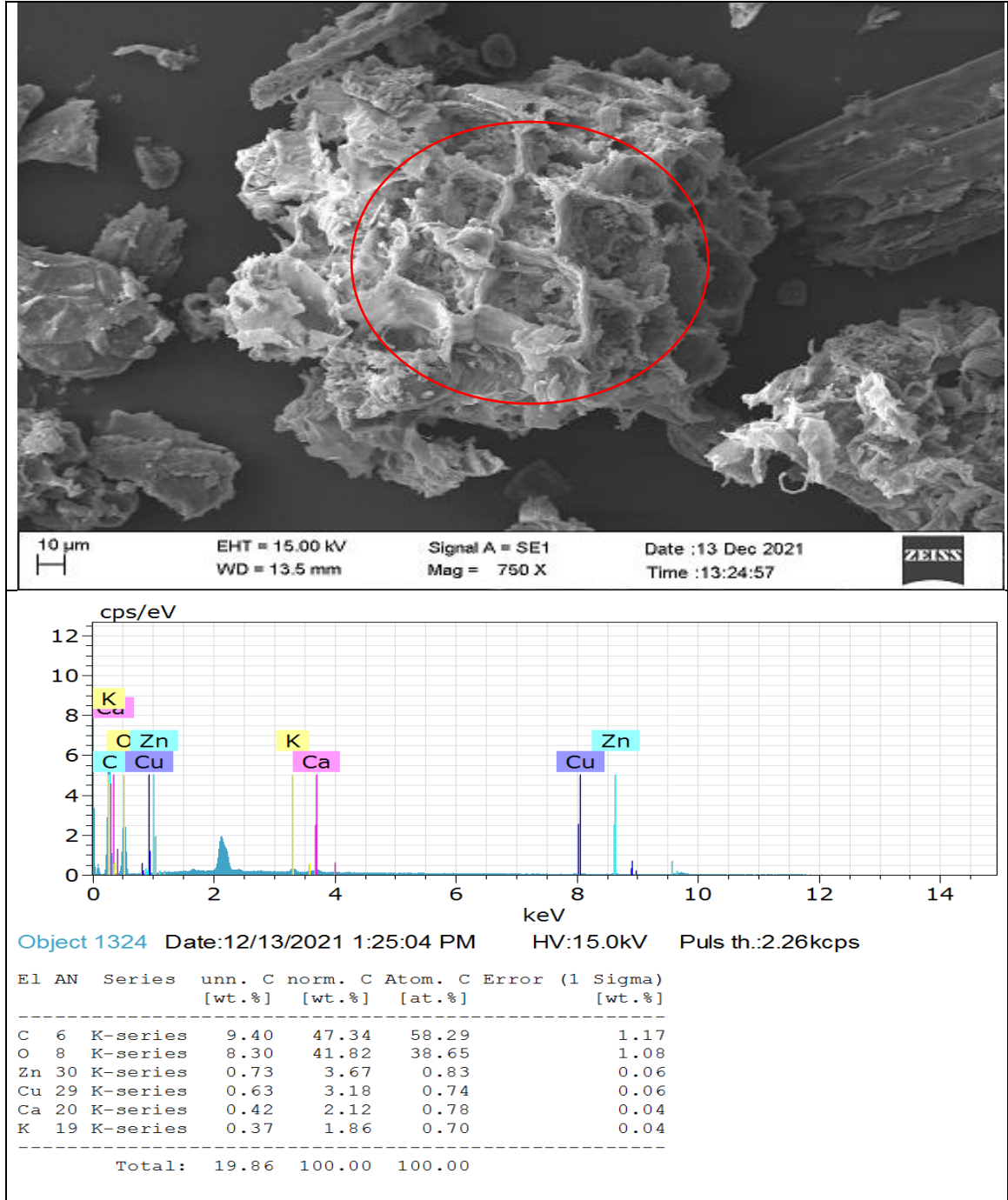
Şekil 10.19. 100 °C 4 saat HTC işlemi görmüş çay badem karışımı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.



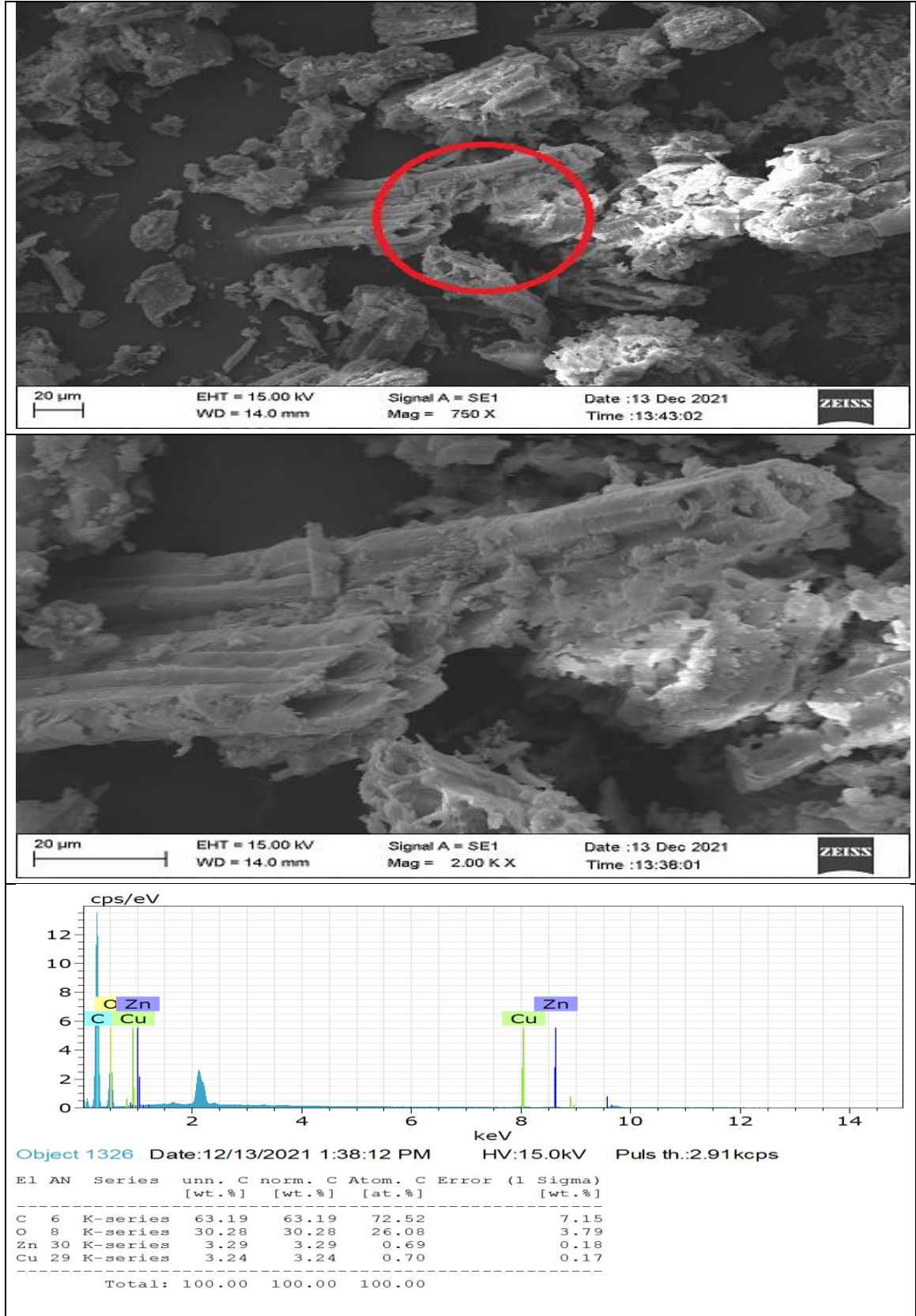
Şekil 10.20. 100 °C 8 saat HTC işlemi görmüş çay badem karışımı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.



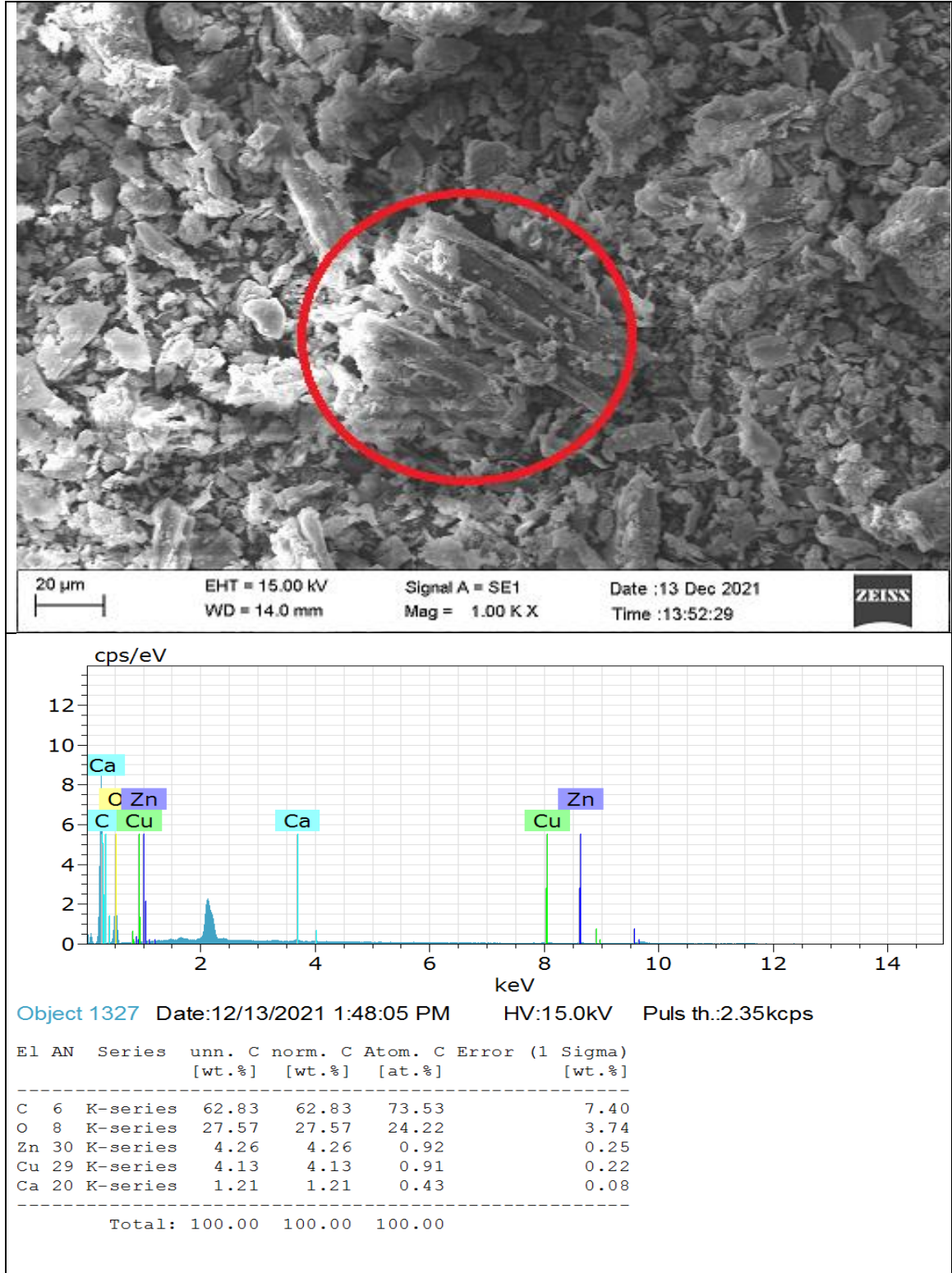
Şekil 10.21. 100 °C 12 saat HTC işlemi görmüş çay badem karışımı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.



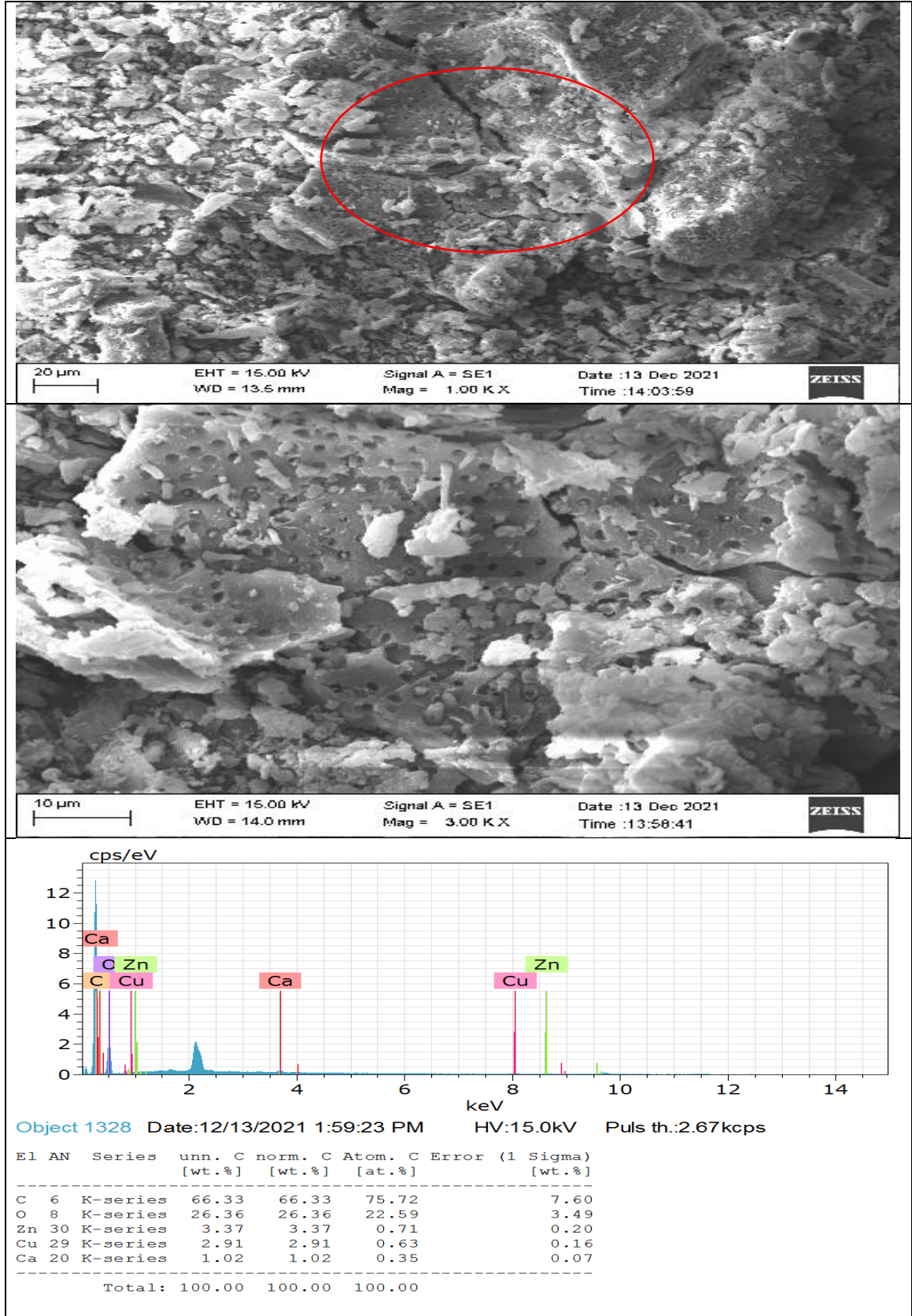
Şekil 10.22. 100 °C 16 saat HTC işlemi görmüş çay badem karışımı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.



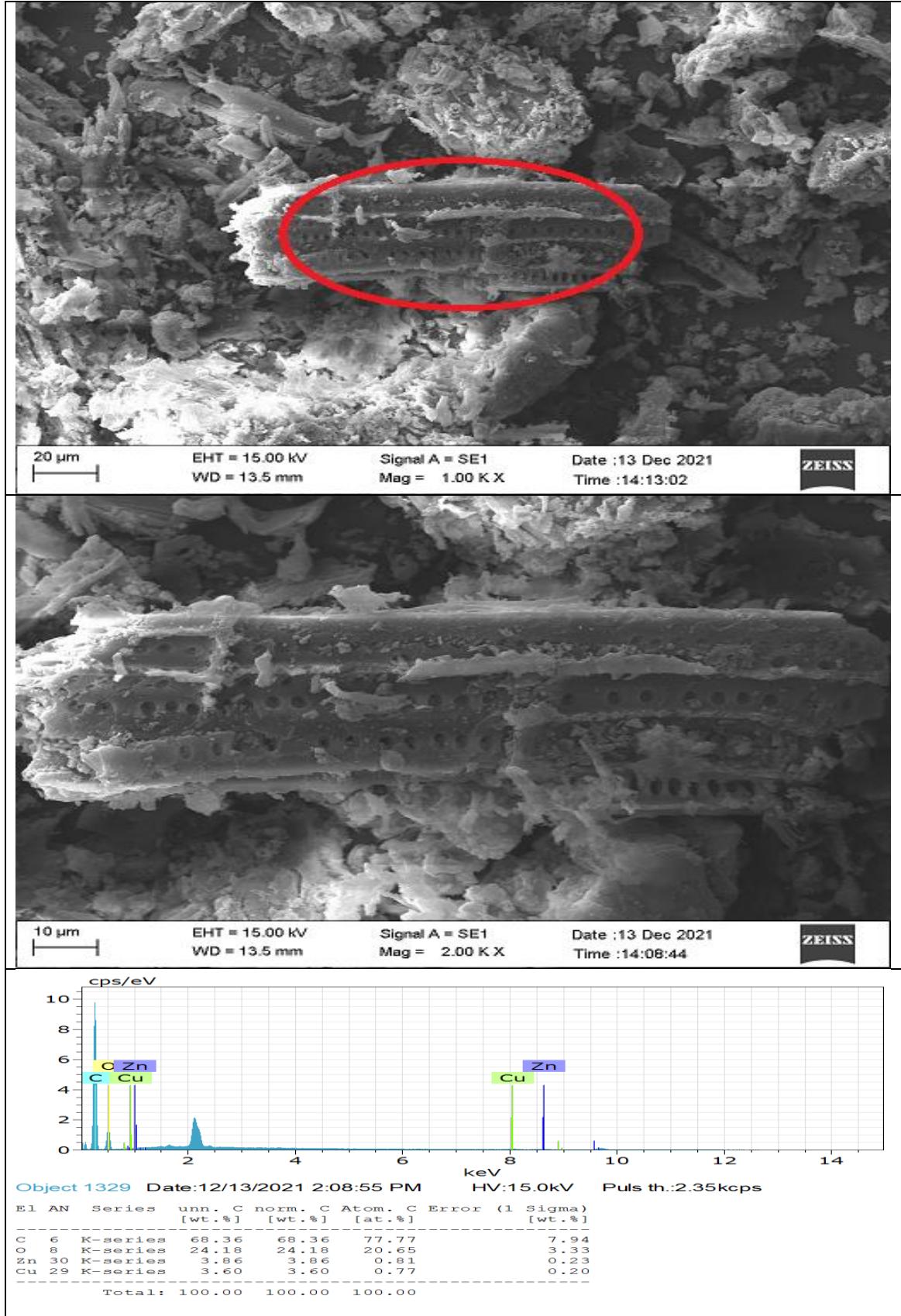
Şekil 10.23. 200 °C 4 saat HTC işlemi görmüş çay badem karışımı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.



Şekil 10.24. 200 °C 8 saat HTC işlemi görmüş çay badem karışımı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi



Şekil 10.25. 200 °C 12 saat HTC işlemi görmüş çay badem karışımı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.



Şekil 10.26. 200 °C 16 saat HTC işlemi görmüş çay badem karışımı numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.

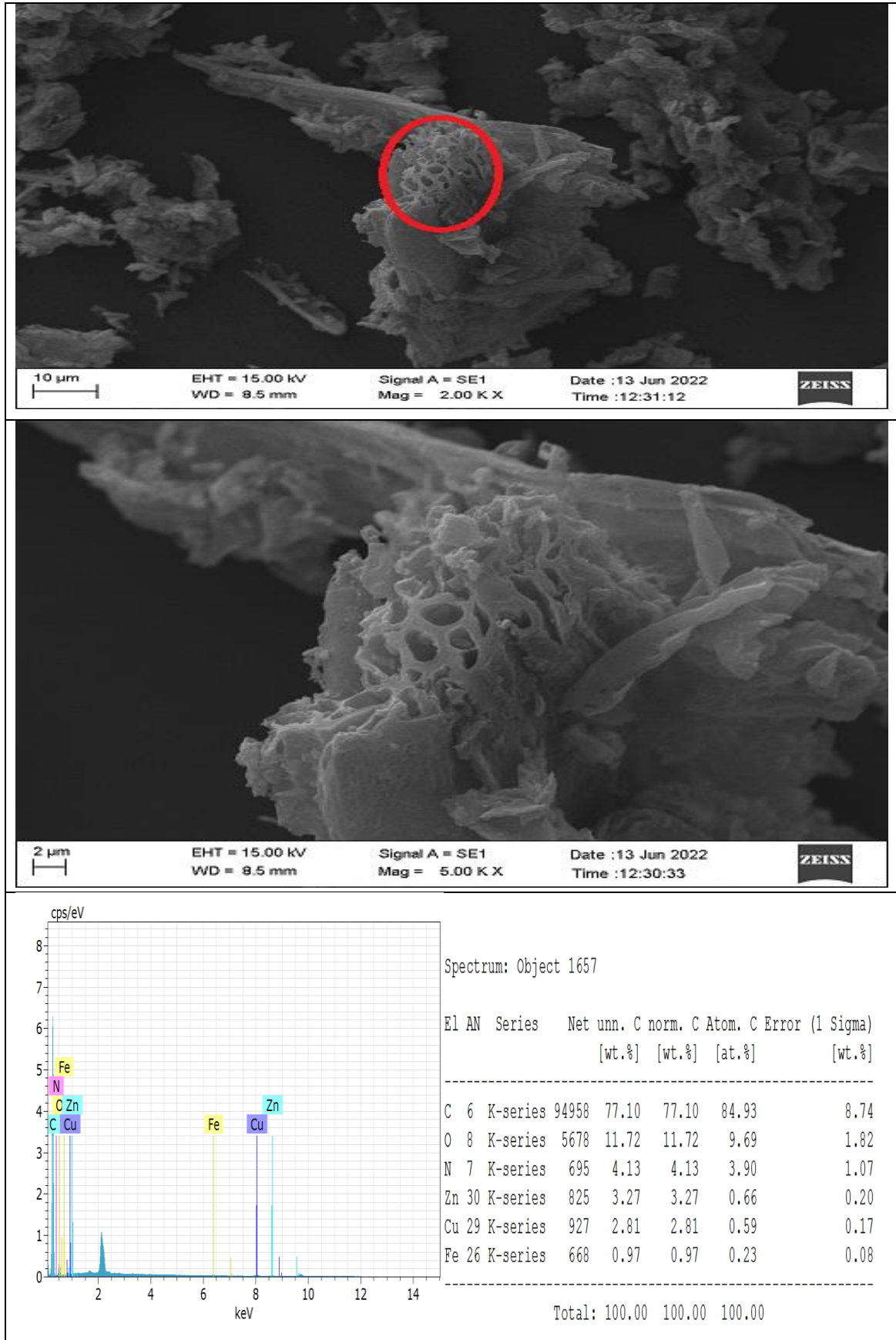
SEM görüntülerinden hidrotermal karbonizasyon yöntemin işlem görmemiş malzemenin yüzeyini önemli ölçüde etkilediği görülebilir. Badem kabukları ve çay tesis atığı karışımından elde edilen hidrotermal karbonize ürünlerinin SEM görüntüleri(Şekil 10.19, 10.20, 10.21, 10.22, 10.23, 10.24, 10.25, 10.26) verilmiştir. Badem kabukları ve çay tesis atığı karışımlarından elde edilen aktif karbonlarda, yüzeyde oluşan gözenekler SEM görüntüleri ile açıkça gözlenmiştir. Hammadde yapısındaki bağlar sıcaklığın ve basıncın etkisiyle kopmakta, yapıdan ayrılan uçucu bileşiklerin de etkisiyle yüzeyde çatlak, çukur ve gözeneklerin oluştuğu SEM görüntülerinde görülmektedir. Artan süre ve sıcaklığa bağlı olarak numunelerin karbon içeriğinin arttığı EDX görüntülerinde görülmektedir.

10. 4. KOH İle Gerçekleştirilen Deneylerin SEM ve EDX Görüntüleri

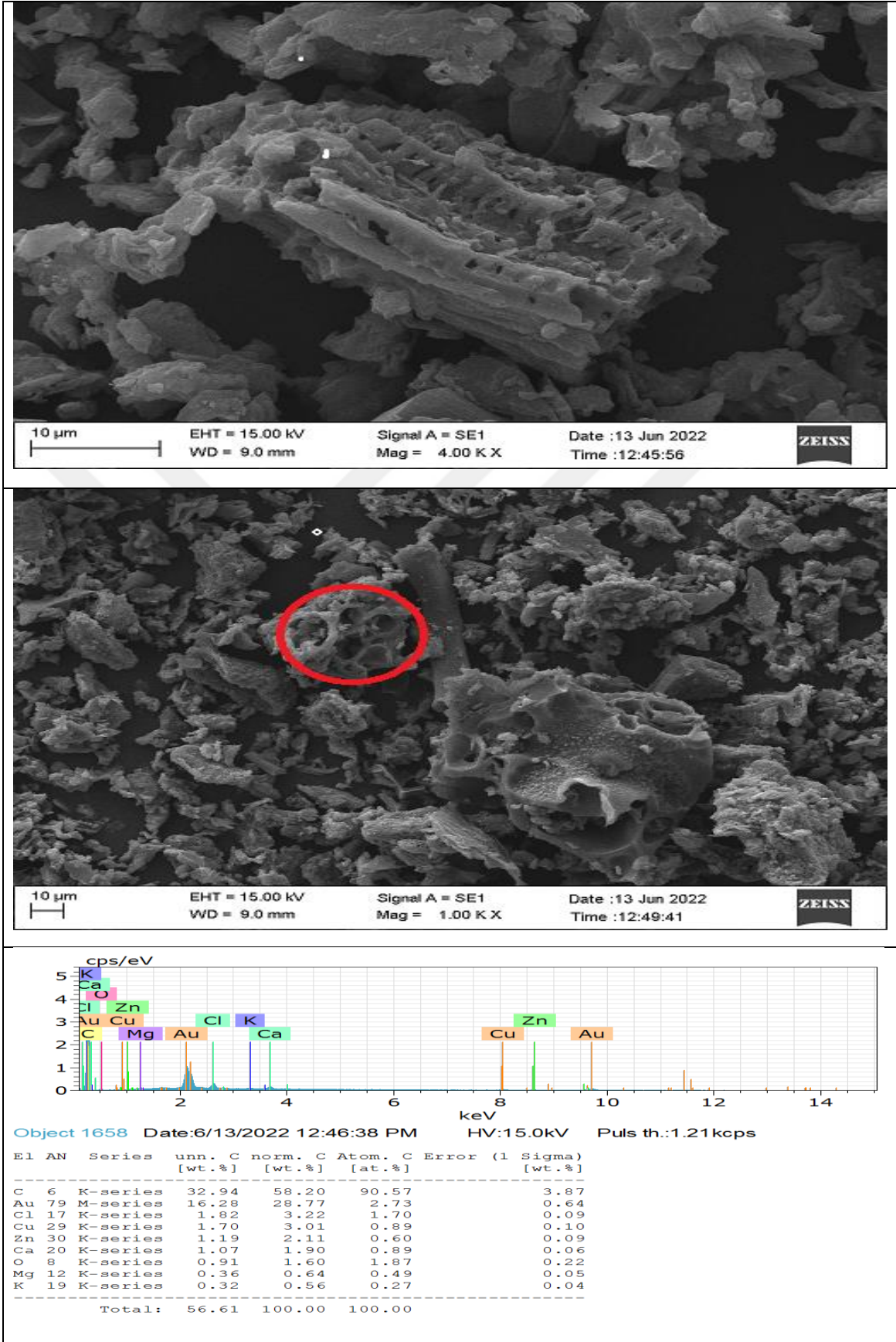
Hidrotermal karbonizasyon sonrası KOH ile aktifleştirilen ve metilen mavisi adsorpsiyonun da kullanılan numunelerin SEM ve EDX analizlerine bakılmış ve sonuçlar Şekil 10. 27, Şekil 10.28, Şekil 10.29, Şekil 10.30, Şekil 10.31 ve Şekil 10. 32’de verilmiştir.

SEM görüntülerinde, HTC işleminden sonra uygulanan kimyasal aktivasyon işleminin gözenek oluşumunda etkin olduğu saptanmıştır. Aktifleştirme aracı olarak kullanılan KOH’ın karbonizasyon sürecinde hammaddenin yapısının bozundurulmasını hızlandırmıştır. Karbonizasyon sırasında ısı bozundurma ile ürünün yapısı büyük ölçüde bozundurulmuş, fonksiyonel grupların pek çoğu yapıdan uzaklaştırılmış, uçucu maddelerin büyük bir kısmı da yapıdan uzaklaşarak gözenekli bir yapı elde edilmiştir.

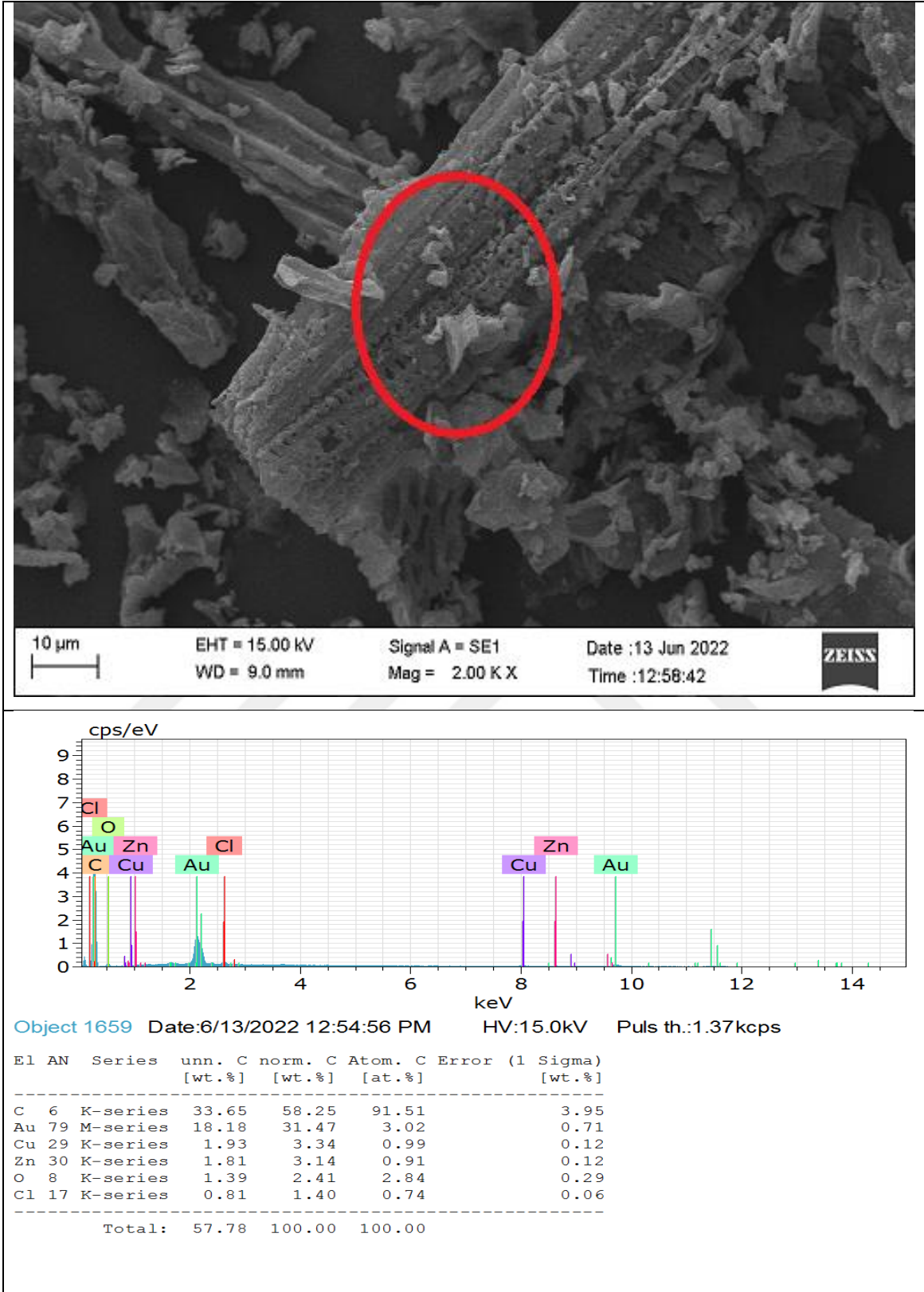
Şekil 10. 27 ile Şekil 10. 32 arasında verilen A1, A2, A3, A4, A5, A6 numunelerinin SEM görüntülerine göre, KOH ile uygulanan aktivasyon yönteminin gözenek oluşumunda etkili olduğu söylenebilir.



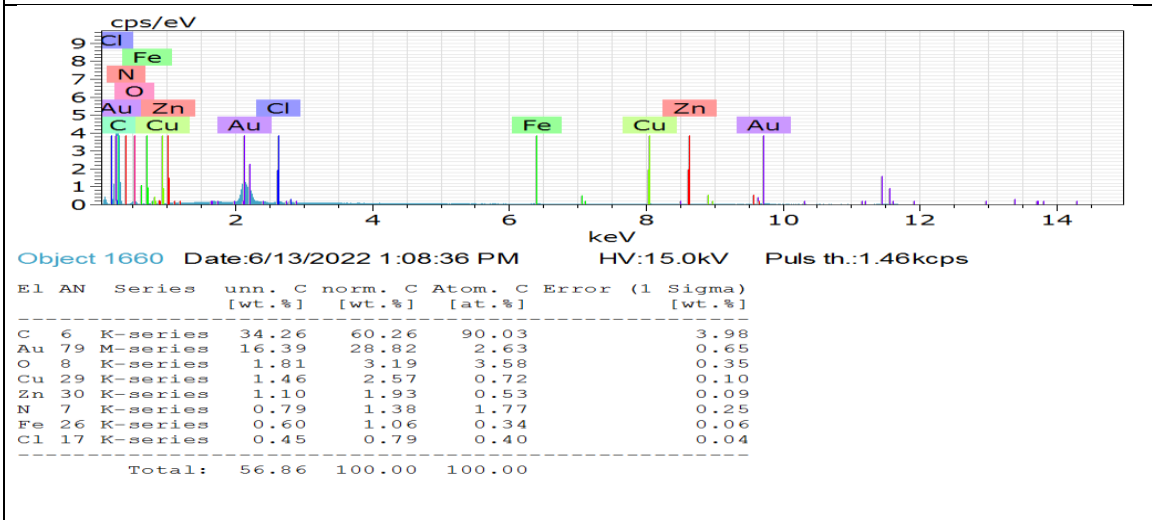
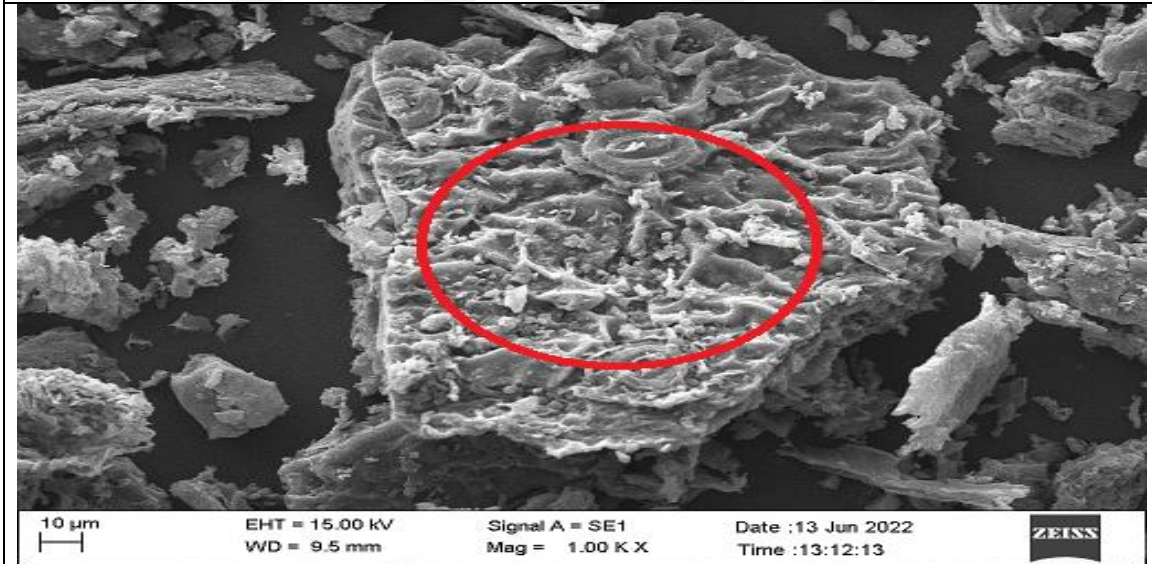
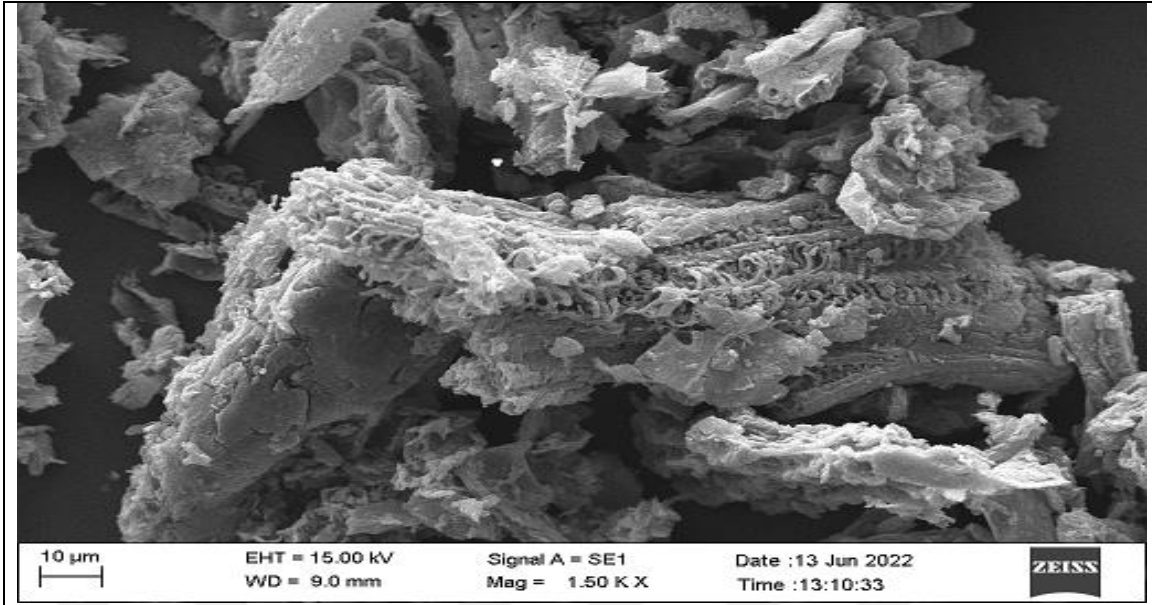
Şekil 10.27. A1 numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi



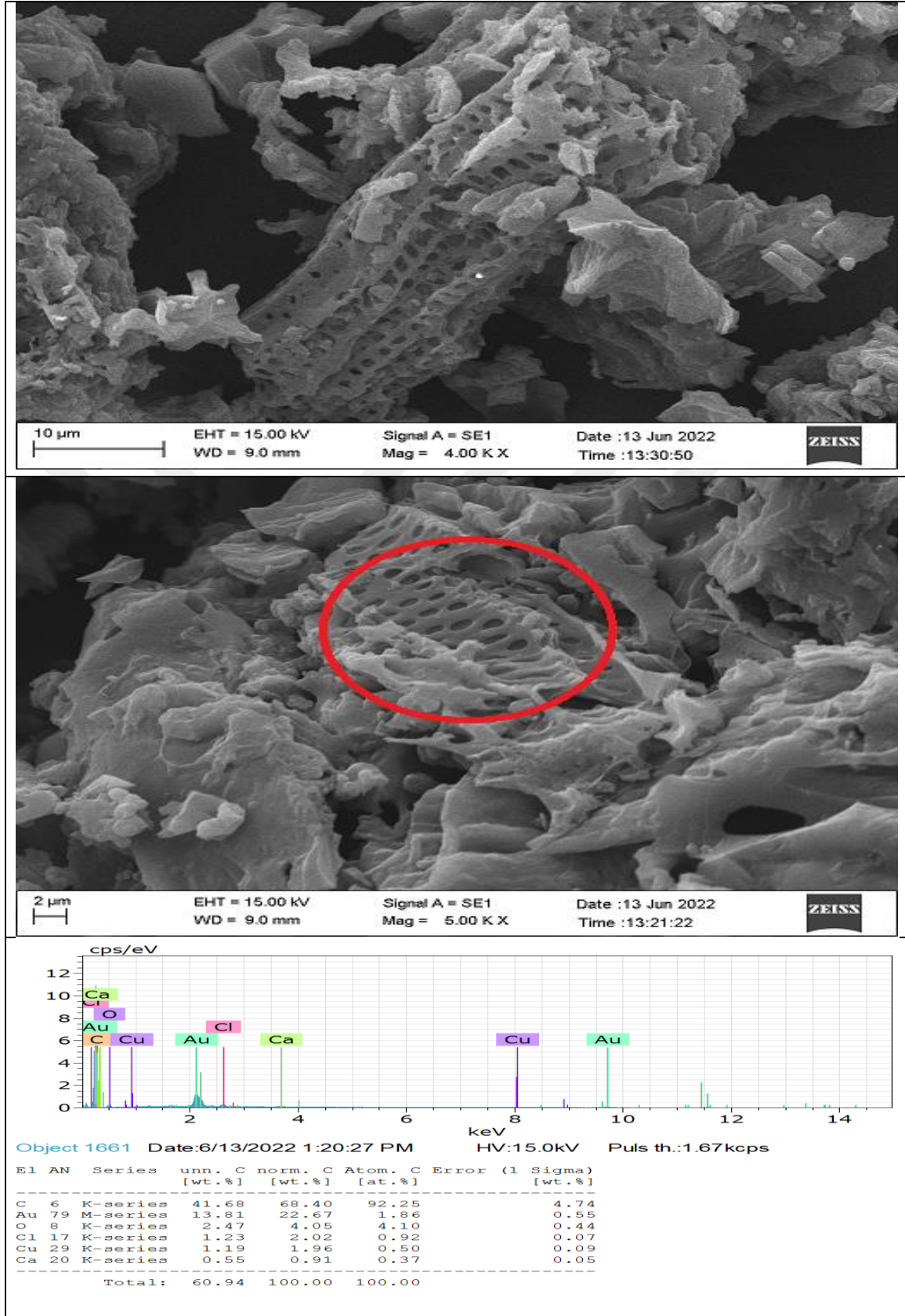
Şekil 10.28. A2 numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi



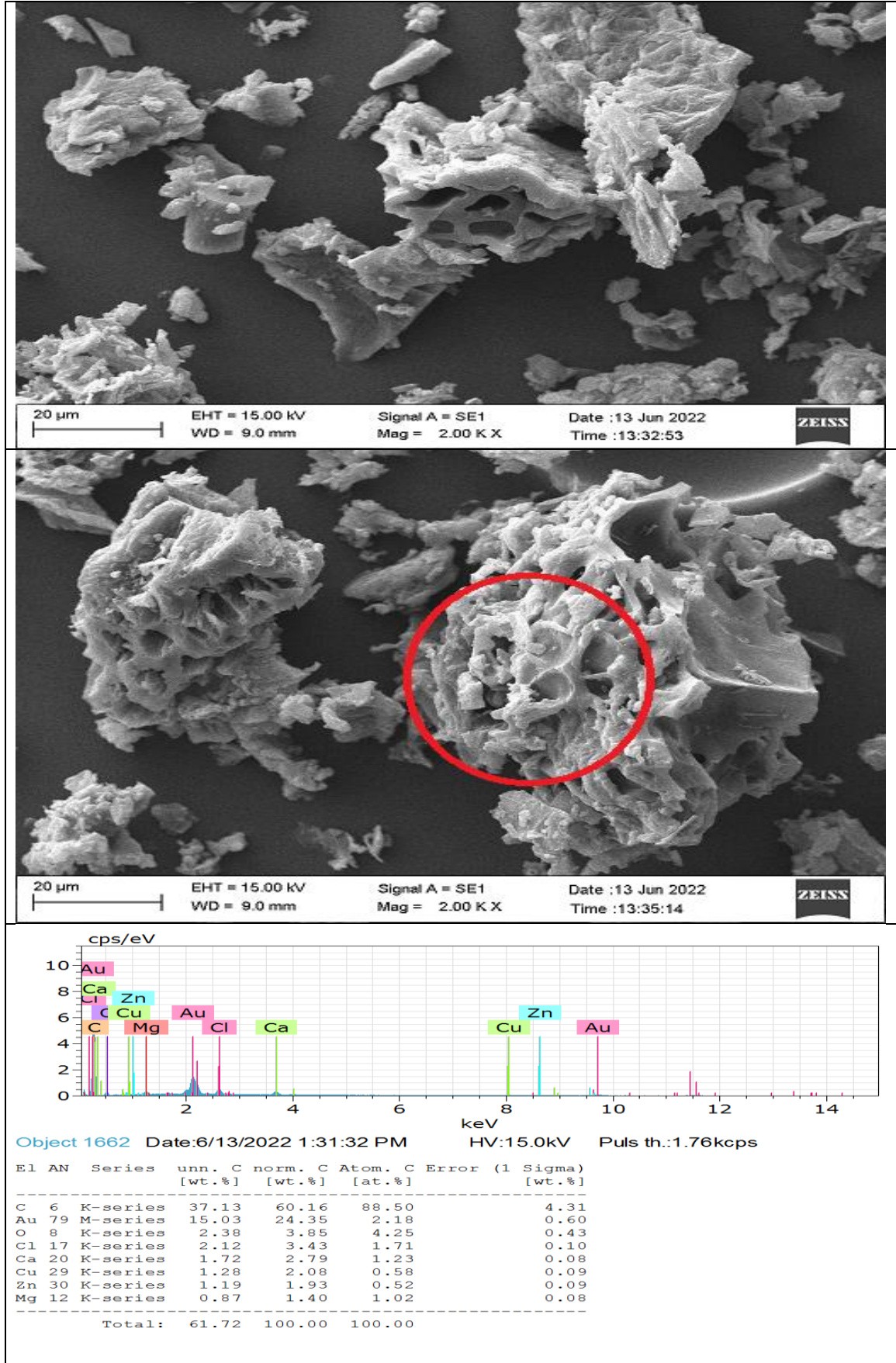
Şekil 10.29. A3 numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi



Şekil 10.30. A4 numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.



Şekil 10.31. A5 numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi



Şekil 10.32. A6 numunesinin SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi

10.5. KOH ile Gerçekleştirilen Deneylerin Metilen Mavisi Adsorpsiyon Sonuçları

Aktivasyon amacıyla kullanılan kimyasal malzemenin miktarı aktif karbon üretim sürecinde önemli bir parametredir. Lignoselülozik maddelerin potasyum hidroksit ile etkileşiminde eşzamanlı gerçekleşen tepkimeler söz konusudur. Düşük sıcaklıklarda başlayan bu tepkimeler, biyokütlenin depolimerizasyonu, biyopolimerlerin dehidrasyonu, aromatik yapıların oluşumu ve hidroksil gruplarının ayrılması olarak sıralanabilir[13].

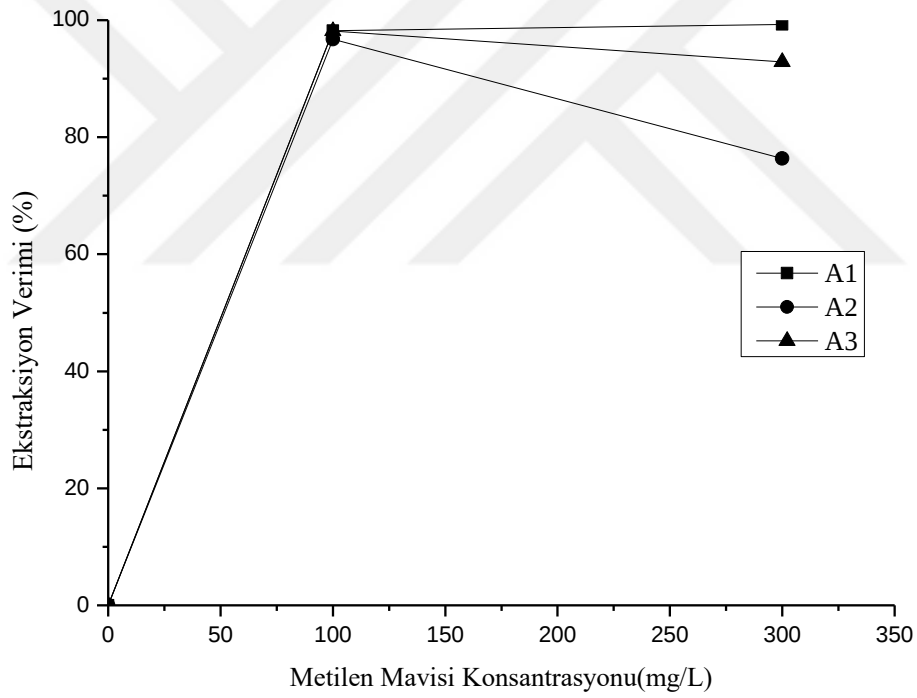
Aktif karbon üretiminde farklı KOH oranlarının ürün özelliklerine etkisinin araştırılması amacıyla, Tablo 9. 1’de koşulları verilen deneysel çalışmalar yapılmış ve elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon özelliğine bakılmıştır. Metilen mavisi ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında, Tablo 10. 1 ve Tablo 10. 2’de görülen ekstraksiyon verimleri elde edilmiştir. KOH oranı artıkcça aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerinin geliştiği görülmektedir. Buna göre KOH/Hidrochar= 1/1 ve 1/2 olarak gerçekleştirilen deneylerde en yüksek adsorpsiyonun (KOH/Hidrochar:1/1) A1 numunesinde % 99. 2441 olarak gerçekleşmiştir.

Tablo 10.1. KOH ile gerçekleştirilen deneylerin(100 mg/L MM) adsorpsiyon kapasiteleri.

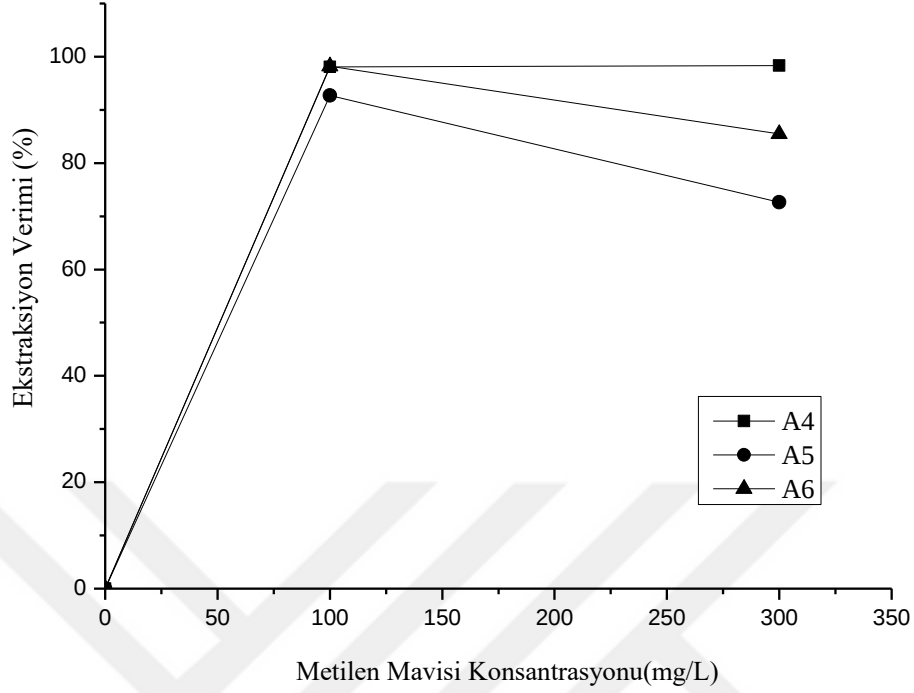
Numune Kodu	KOH/Hidrochar Oranı	Başlangıç MM (ppm)	Okunan MM (ppm)	Ekstraksiyon Verimi (%)
A1	1/1	100	1,821	98,179
A2	1/1	100	3,266	96,734
A3	1/1	100	1,874	98,126
A4	1/2	100	1,898	98,102
A5	1/2	100	7,309	92,691
A6	1/2	100	1,797	98,203

Tablo 10.2. KOH ile gerçekleştirilen deneylerin (300 mg/L MM) absorpsiyon kapasiteleri.

Numune Kodu	KOH/Hidrochar Oranı	Başlangıç MM (ppm)	Okunan MM (ppm)	Ekstraksiyon Verimi (%)
A1	1/1	300	2,266	99,244
A2	1/1	300	70,882	76,373
A3	1/1	300	21,371	92,877
A4	1/2	300	5,096	98,301
A5	1/2	300	82,066	72,645
A6	1/2	300	43,534	85,489



Şekil 10.33. KOH ile aktifleştirme işlemi gerçekleştirilen numunelerin metilen mavisi adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen ekstraksiyon grafikleri.(KOH/Hidrochar= 1/1)

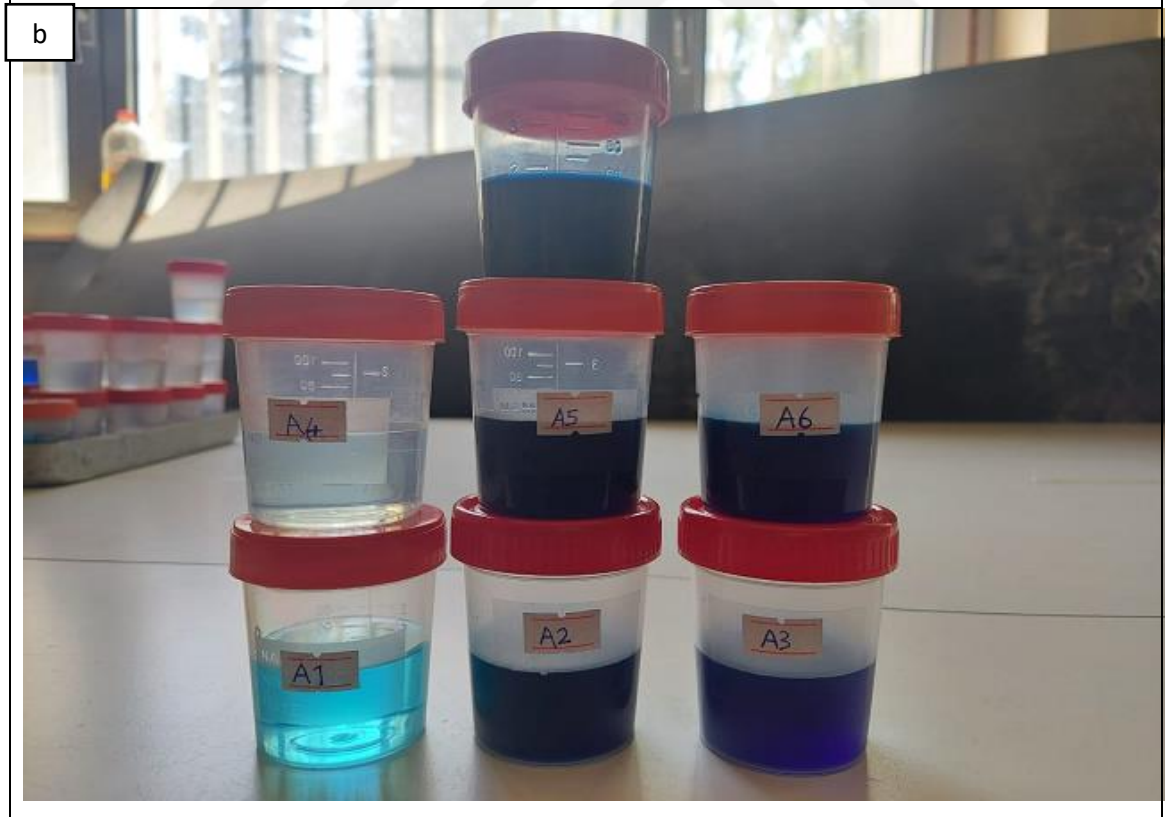
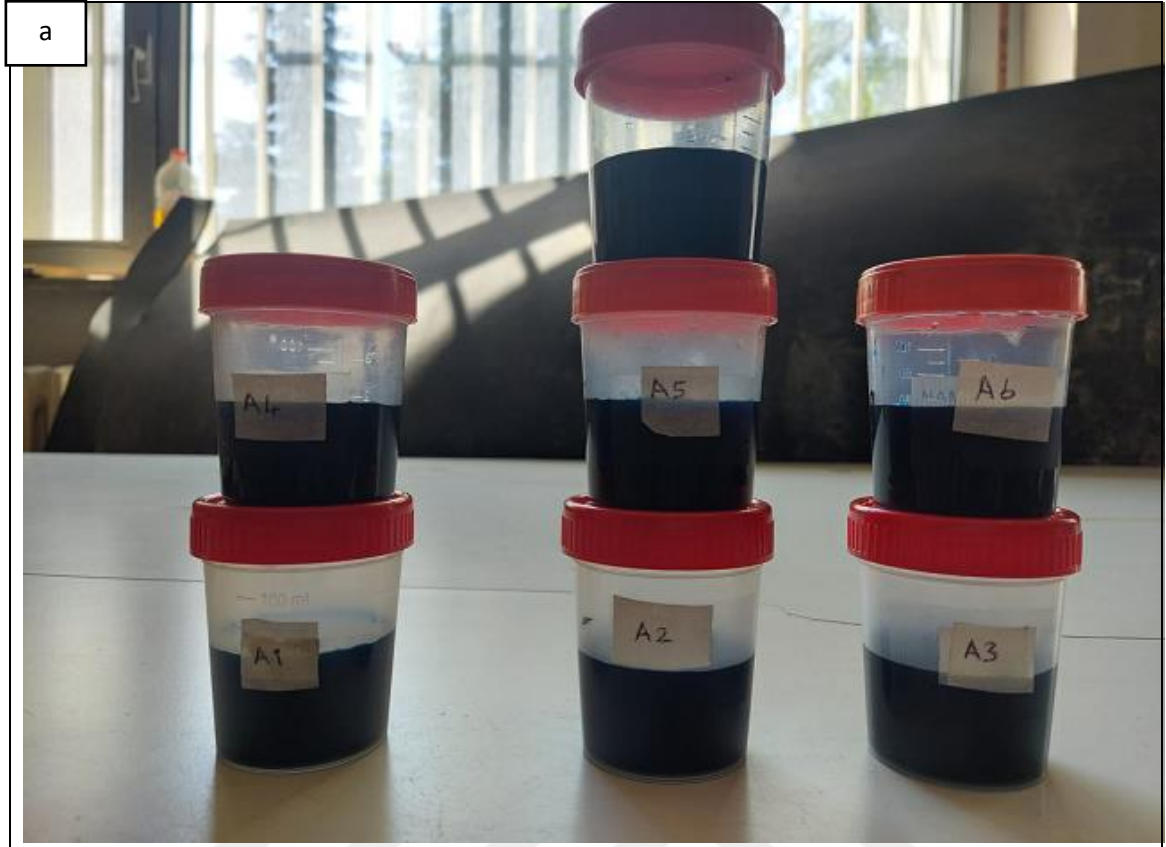


Şekil 10.34. KOH ile aktiveleştirme işlemi gerçekleştirilen numunelerin metilen mavisi adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen ekstraksiyon grafikleri.(KOH/Hidrochar= 1/2)

Şekil 10. 33 ve şekil 10.34’de hidrotermal karbonizasyon sonrası 600 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile aktiveleştirme işlemi gerçekleştirilen numunelerin metilen mavisi adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen ekstraksiyon grafikleri verilmiştir. 100 mg/L ve 300 mg/L metilen mavisi bulunan çözeltilerde, HTC’de 12 saat işlem gördükten sonra KOH/Hidrochar=1/1 ve 1/2 olacak şekilde 600 °C sıcaklıkta 4 saat aktiveleştirilen numunelerin grafikleri incelendiğinde en uygun sonucun, KOH/Hidrochar=1/1 olarak ayarlanan ve 600 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile aktiveleştirilen A1 kodlu numunede elde edildiği görülmüş olup bu numunenin ekstraksiyon verimi % 99,244 olarak hesaplanmıştır. Şekil 10 33 ve şekil 10.34 birlikte incelendiğinde çay tesis atıklarının badem kabuklarına nazaran daha iyi karbonize olduğu ve ekstraksiyon verimlerinin daha yüksek çıktığı görülebilmektedir. Şekil 10. 35 ve Şekil 10. 36’da sırasıyla 100 mg/L ve 300 mg/L metilen mavisi bulunan çözeltilerin ilk hali, şahit numune ve 24 saat aktif karbonla adsorpsiyon işlemi görmüş halleri verilmiştir.



Şekil 10.35. a) 100 mg/L konsantre metilen mavisi çözeltisi b) Metilen mavisinin giderilmiş hali.



Şekil 10.36. a) 300 mg/L konsantre metilen mavisi çözeltisi b) Metilen mavisinin giderilmiş hali.

10.6. BET Analizleri

Hidrotermal karbonizasyon cihazında ve kül fırınında gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen karbonize ürünler N₂-BET yöntemiyle yüzey alanı analizlerine tabi tutulmuştur. Bu analiz yönteminde toz haldeki ürünler farklı N₂ kısmi basınçlarında gaz ile temas ettirilerek yüzeyde tutulan N₂ ile gaz fazdaki N₂ konsantrasyonu arasındaki ilişki Bruner-Emet-Teller (BET) adsorpsiyon modeliyle değerlendirilerek spesifik yüzey alanının yanı sıra toplam gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına ilişkin bilgiler elde edilebilmektedir.

10.6.1. HTC’de Gerçekleştirilen Deneylerin Yüzey Alanı (BET) Sonuçları

Hidrotermal karbonizasyon deneyleri sonucu elde edilen numunelerin BET analiz sonuçları tablo 10. 3’ de verilmiştir. Yapılan BET analiz sonuçlarına göre, en yüksek yüzey alanının Badem Kabukları + Çay Tesis Atıkları karışımından oluşan 200 °C’de 12 saat HTC işlemine tabi tutulan numuneden elde edildiği ve yüzey alanının 20,50 m²/g olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 10.3. HTC’de yapılan deneylerin BET analiz sonuçları (aktifleştirme olmaksızın).

Numune Adı	Sıcaklık(°C)	Süre(Saat)	Yüzey Alanı(m ² /g)
Çay Tesis Atıkları	100	8	2,13
Badem Kabukları	100	12	0,95
Badem Kabukları + Çay Tesis Atıkları	100	4	1,21
Badem Kabukları + Çay Tesis Atıkları	100	12	7,77
Badem Kabukları + Çay Tesis Atıkları	200	12	20,50
Badem Kabukları + Çay Tesis Atıkları	200	16	18,66

10.6.2. KOH ile Gerçekleştirilen Deneylerin Yüzey Alanı(BET) Sonuçları

KOH ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen numunelerin BET analiz sonuçları Tablo 10. 4'te verilmiştir. Buna göre, A1 numaralı numunenin BET yüzey alanı 887,41 m²/g olarak belirlenirken, A4 numaralı numunenin BET yüzey alanı 874.7652 m²/g belirlenmiştir.

Tablo 10.4. KOH ile gerçekleştirilen deneylerin BET analiz sonuçları.

Numune Kodu	Numune Adı	Yüzey Alanı(m ² /g)
A1	Çay Tesis Atıkları	887,41 m ² /g
A2	Badem Kabukları	423,56 m ² /g
A3	Çay Tesis Atıkları + Badem Kabukları	602,27 m ² /g
A4	Çay Tesis Atıkları	874,77 m ² /g
A5	Badem Kabukları	335,05 m ² /g
A6	Çay Tesis Atıkları + Badem Kabukları	489,52 m ² /g

Hem metilen mavisi ekstraksiyon verimlerinden (şekil 10.33 ve şekil 10.34) hem de Şekil 10. 35 ve Şekil 10. 36 birlikte incelendiğinde çay tesis atıklarının badem kabuklarına göre daha iyi karbonize olduğu, metilen mavisi gideriminde daha etkili olduğu görülmektedir. Tablo 10. 3 ve Tablo 10. 4'de verilen BET analizleri de bu durumu destekler niteliktedir.

11. SONUÇLAR

Rize- ÇAYKUR tesislerinden alınan çay tesis atıkları ve Elazığ- İçme yöresinden temin edilen badem kabukları üzerinde aktif karbon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Çay tesis atıklarına ve badem kabuklarına yapılan kül analizi sonucunda bünyelerinde sırasıyla %4.63 ve %3.65 oranında kül barındırdıkları tespit edilmiştir.
2. KOH kullanmadan gerçekleştirilen Hidrotermal karbonizasyon deneylerinden elde edilen numunelerin SEM, EDX ve BET analizleri yapılmıştır. Analizler sonucunda 200 °C sıcaklıkta 12 saat HTC işlemi görmüş Çay Tesis Atıkları + Badem Kabukları karışımı numunesinin en yüksek (20. 498 m²/g) yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir.
3. Metilen mavisi ile gerçekleştirilen absorpsiyon çalışmalarında KOH oranı arttıkça aktif karbonun absorpsiyon özelliklerinin geliştiği gözlenmiştir. Buna göre, KOH/Hidrochar= 1/1 ve 1/2 olarak gerçekleştirilen deneylerde en yüksek absorpsiyonun (KOH/Hidrochar:1/1) A1 numunesinde % 99. 2441 olarak gerçekleşmiştir.
4. KOH oranı arttıkça ekstraksiyon veriminin de arttığı metilen mavisi deneylerinde gözlenmiştir. Bu da malzemede daha fazla gözenekli yapının oluştuğunu, malzemenin içine nüfuz eden KOH 'in daha fazla gözenek oluşturduğunu göstermektedir.
5. SEM görüntülerinde, HTC işleminden sonra uygulanan kimyasal aktivasyon işleminin gözenek oluşumunda etkin olduğu saptanmıştır. Aktifleştirme aracı olarak kullanılan KOH'in karbonizasyon sürecinde hammaddenin yapısının bozundurulmasını hızlandırmıştır. Karbonizasyon sırasında ısıl bozundurma ile ürünün yapısı büyük ölçüde bozunmuş, fonksiyonel grupların pek çoğu yapıdan uzaklaştırılmış, uçucu maddelerin büyük bir kısmı da yapıdan uzaklaşarak gözenekli bir yapı elde edilmiştir.
6. Hidrotermal karbonizasyon sonrası KOH ile aktifleştirilen numunelerden elde edilen karbonize ürünler N₂-BET yöntemiyle yüzey alanı analizlerine tabi tutulmuştur. Buna göre, A1 numaralı numunenin BET yüzey alanı 887.406 m²/g olarak belirlenirken, A4 numaralı numunenin BET yüzey alanı 874.765 m²/g belirlenmiştir.
7. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen en önemli sonuç ise, çay tesis atıklarının badem kabuklarına göre daha iyi karbonize olduğu ve metilen mavisi adsorpsiyonu deneylerinde daha yüksek ekstraksiyon verimlerinin elde edilmesidir. Aktivasyon işlemleri sonunda çay

tesis atıklarından elde edilen ürünün yüzey alanı KOH/Hidrochar oranına bağlı olarak, 887,41 m²/g ve 874,77 m²/g olurken, badem kabuklarından elde edilen ürünün yüzey alanı 423,56 m²/g ve 335,05 m²/g olduğu görülmüştür. Hatta çay tesis atıklarıyla karıştırılan badem kabuklarının, aktivasyon işlemleri sonunda, elde edilen sonuç ürünün yüzey alanında azalmalara neden olduğu görülmüştür.



KAYNAKLAR

- [1] Sharma, G., Naushad, M., (2020). Adsorptive removal of noxious cadmium ions from aqueous medium using activated carbon/zirconium oxide composite: Isotherm and kinetic modelling, *J. Mol. Liq.* 310, 113025. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113025>.
- [2] Chingombe, P., Saha, B., Wakeman, R.J., (2005). Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon* N Y 43,3132–3143. <http://Dx.Doi.Org/10.1016/J.Carbon.2005.06.021>.
- [3] Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., Olama, Z.,(2014). Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite, *Energy Procedia* 50, 113–120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.014>.
- [4] Yaashikaa, P.R., Senthil Kumar, P., Varjani, S.J., Saravanan, A., (2019). Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants, *Bioresour. Technol*, 292, 122030. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122030>.
- [5] Gerçel, Ö., Özcan, A., Özcan, A.S., Gerçel, H.F.,(2007). Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of euphorbia rigida by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions, *Appl. Surf. Sci.* 253, 4843–4852. <http://Dx.Doi.Org/10.1016/J.Apsusc.2006.10.053>.
- [6] Tehrani-Bagha, A.R., Balchi, T., (2018). Catalytic wet peroxide oxidation, adv. oxid process wastewater treat emerg. *Green Chem. Technol*,375–402. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00012-7>.
- [7] Mohamad Nor, N., Lau, L.C., Lee, K.T., Mohamed, A.R., (2013). Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control - A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 1, 658–666. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.017>.
- [8] González-García, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: a review of the synthesis methods, characterization techniques and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82(1), 1393-1414.
- [9] Lee A, C, L., Chin, K. L., Hang , P. S., Rashid, U., Maminski, M., Khoo, P. S., (2021). Effect of pretreatment conditions on the chemical structural characteristics of coconut and palm kernel shell: a potentially valuable precursor for eco-efficient activated carbon production, *Environmental Technology & Innovation* 21 (2021) 101309.
- [10] Kızılduman, B, K.(2020). *Pirinç Kabuğundan Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi ile Karbon Küre Üretilmesi ve Enerji ve İlaç Salımı Alanında Kullanılabilirliğinin Araştırılması*, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [11] Suarez, L., Benavente-Ferraces, I., Plaza, C., de Pascual-Teresa, S., Suarez-Ruiz, I., Centeno, T.A., (2020). hydrothermal carbonization as a sustainable strategy for integral valorisation of apple waste, *Bioresource Technology* 309, 123395.
- [12] Huang, Q., Gao, L., Sun, Y., Gao, Y., Li, B.Q., Wang, Y.,(2013). Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of leather waste based activated carbon via physical and chemical activation, *Chemical Engineering Journal*, 22, 62–71.
- [13] Yaslı, M, A., (2019). *Antep Fıstığı Kavlatma Tesisi Atıklarından Hidrotermal Yöntemle Aktif Karbon Üretimi*, Mehmet Ali Yaslı, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [14] Jagtoyn, M., Thwaites, M., Stencel, J., McEnancy, B., Derbyshire, F., (1992). Adsorbent carbon synthesis from coals by phosphoric acid activation, *Carbon*, 30, 1089-1096.
- [15] Sayın, Z, E., Kumaş, C., Ergül, B., (2016). Fındık kabuğundan aktif karbon üretimi, Afyon Kocatepe Üniversitesi *Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* 025805(409-419).
- [16] Gündüzoğlu, G.(2008). *Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [17] Dertli, H. (2004). *Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Aktif Karbon Özelliklerine Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [18] Taşci, S. (2020). *Vişne Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonun Karakterizasyonu ve Boyar Madde Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [19] Üçer Özaşık, A., (2002). *Aktif Kömür Üzerinde Ağır Metal ve Ağır Metal Komplekslerinin Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyona Tanık Asitin Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [20] Yurtay, A.(2020). *Ani (Flaş) Isıtma Yöntemi ile Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Antibiyotik Gideriminde Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [21] Zhang, T., Walawender, W.P., Fan, L.T., Fan, M., Daugaard, D., Brown, R.C., (2004). Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation, *Chem. Eng. J.* 105, 53–59.
- [22] Jjagwe, J., Olupot, P.W., Menya, E., Kalibbala, H.M.,(2021). Synthesis and application of granular activated carbon from biomass waste materials for water treatment, A review. *J. Bioresour. Bioprod.* 6, 292–322.
- [23] Aworn, A., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W., (2008). Preparation and characteristics of agricultural waste activated carbon by physical activation having micro-and mesopores, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 82, 279–285.
- [24] Petrovic, B., Gorbounov, M., Soltani, S.M., (2021). Influence of surface modification on selective CO₂ adsorption: a technical review on mechanisms and methods, *Microporous Mesoporous Mater.* 312, 110751.
- [25] Alzaydien, A.S., (2016). Physical, chemical and adsorptive characteristics of local oak sawdust based activated carbons, *Asian J. Sci. Res.* 9, 45–56.
- [26] Johnson, P.J., Setsuda, D.J., Williams, R.S.,(1999). Activated carbon for automotive applications, *Carbon Mater. Adv. Technol.* 235–267.
- [27] Demiral, İ., Şamdan, C., Demiral, H.,(2016). Şeftali çekirdeğinden çinko klorür aktivasyonu ile aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, *Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi* 28(1), 73-82.
- [28] Gogate, P., R., Pandit, A.,B., (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment, *Hybrid Methods, Advances In Environmental Research*, 8:553–597.
- [29] Gratuito, M. K. B., Panyathanmaporn, T., Chumnanklang, R. A., Sirinuntawittaya, N. B., Dutta, A., (2008). Production of activated carbon from coconut shell: optimization using response surface methodology, *Bioresource Technology*, 99(11), 4887-4895.
- [30] Vargas, A. M., Cazetta, A. L., Garcia, C. A., Moraes, J. C., Nogami, E. M., Lenzi, E., ... & Almeida, V. C., (2011). Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material, Flamboyant (Delonix regia) pods, *Journal Of Environmental Management*, 92(1), 178- 184.
- [31] Çabuk, S, N., (2020). *Atık Kumaştan Üretilen Heteroatom Katkılı Aktif Karbonun Süperkapasitör Performansı*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [32] Kirscher, M., (2003). *Activated carbon*, Chemical Market Reporter, 264-22, 27.
- [33] Kirscher, M., (2006). *Ethylene*, Chemical Market Reporter, 270(4), 34.
- [34] Apaydın, A., (2021). *Okaliptüs Kök Odunundan Hidrotermal ve Piroliz Karbonizasyon Yöntemleriyle Aktif Karbon Üretim*, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [35] Smisek, M., Cerny, S. (1970). Active carbon manufacture, properties and application, *Elsevier Publishing Company, London*.
- [36] Orbak, İ. (2002). *Tunç Bilek Linyitinden Kimyasal Aktivasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [37] Klemm, M., Kroger, M., Gorsch, K., Müller-Langer, F., Majer, S., (2020). Fuel-driven biorefineries using hydrothermal processes. *Chemie Ingenieur Technik* 92 (11), 1653–1664.

- [38] Ruiz, H.A., Galbe, M., Garrote, G., Ramirez-Gutierrez, D.M., Ximenes, E., Sun, S.-N., Lachos-Perez, D., Rodríguez-Jasso, R.M., Sun, R.-C., Yang, B., Ladisch, M.R., (2021). Severity factor kinetic model as a strategic parameter of hydrothermal processing (steam explosion and liquid hot water) for biomass fractionation under biorefinery concept, *Bioresource Technology* 125961.
- [39] Tran, K. Q., (2016). Fast hydrothermal liquefaction for production of chemicals and biofuels from wet biomass – the need to develop a plug-flow reactor, *Bioresource Technology* 213, 327–332.
- [40] Marzbali, M.H., Kundu, S., Halder, P., Patel, S., Hakeem, I.G., Paz-Ferreiro, J., Madapusi, S., Surapaneni, A., Shah, K., (2021). Wet organic waste treatment via hydrothermal processing: a critical review, *Chemosphere* 279, 130557.
- [41] Lachos-Perez, D., Brown, A.B., Mudhoo, A., Martinez, J., Timko, M.T., Rostagno, M.A., Forster-Carneiro, T., (2017). Applications of subcritical and supercritical water conditions for extraction, hydrolysis, gasification, and carbonization of biomass: a critical review, *Biofuel Research Journal* 4 (2), 611–626.
- [42] Pharmaceutical Compounding Laboratory. (2019). Solute and solvent structure/polarity, *UNC Eshelman School of Pharmacy*, <https://pharmlabs.unc.edu/>.
- [43] 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.
- [44] Cao, Y., He, M., S Dutta, S., Luo, G., Zhang, S., Tsang, D, C, W.,(2021). Hydrothermal carbonization and liquefaction for sustainable production of hydrochar and aromatics, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 152 (2021) 111722.
- [45] URL-1. <http://chemwiki.ucdavis.edu.tr>
- [46] Oğuz, S, S. (2019). *Bitkisel Bir Atıktan Hidrotermal Yöntemle Hazırlanan Biyokömürün Üretim, Karakterizasyon ve Adsorpsiyon Çalışmalarının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Batman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [47] Kruse, A.. Funke, A.. Titirici. M.M., (2013). Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials, *Current Opinion in Chemical Biology*, 17,515– 521.
- [48] Onwudili J. A., Williams P. T., (2009). Role of sodium hydroxide in the production of hydrogen gas from the hydrothermal gasification of biomass, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 34, 5645–5656p.
- [49] Kambo, H.S., Dutta, A., (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45, 359–378.
- [50] Sun, X., Atiyeh, H.K., Li, M., Chen, Y., (2020). Biochar facilitated bioprocessing and biorefinery for productions of biofuel and chemicals: a review, *Bioresource Technology* 295, 122252.
- [51] Heidari, M., Dutta, A., Acharya, B., Mahmud, S., (2019). A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonization for biomass conversion, *Journal of The Energy Institute* 92 (6), 1779–1799.
- [52] Antero, R.V.P., Alves, A.C.F., Oliveira, S.B., Ojala, S.A., Brum, S.S., (2020). Challenges and alternatives for the adequacy of hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass in cleaner production systems, A Review. *Journal of Cleaner Production* 252, 119899.
- [53] Kumar, M., Olajire Oyedun, A., Kumar, A., (2018). A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81, 1742–1770.
- [54] Sevilla, M., Fuertes, A.B., (2009). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose, *Carbon* 47 (9), 2281–2289.
- [55] Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., Zeng, G., (2018). A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 90, 223–247.

- [56] Kar Y.,(2008). *Çörekotu (Nigella Sativa L.) Tohumunun Doğal Antioksidan ve Alternatif Enerji Kaynağı Olarak İncelenmesi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalına Sunulan Doktora Tezi
- [57] Cai, J., Li, B., Chen, C., Wang, J., Zhao, M., Zhang, K., (2016). Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application, *Bioresource Technology* 220, 305–311.
- [58] Reza, M.T., Rottler, E., Herklotz, L., Wirth, B., (2015). Hydrothermal carbonization (HTC) of wheat straw: Influence of feedwater pH prepared by acetic acid and potassium hydroxide, *Bioresource Technology* 182, 336–344.
- [59] Ulbrich, M., Prebi, D., Fendt, S., Gaderer, M., Spliethoff, H., (2017). Impact of HTC reaction conditions on the hydrochar properties and co2 gasification properties of spent grains, *Fuel Processing Technology* 167, 663–669.
- [60] Nakason, K., Panyapinyopol, B., Kanokkantapong, V., Viriya-empikul, N., Kraithong, W., Pavasant, P., (2018). Hydrothermal carbonization of unwanted biomass materials: effect of process temperature and retention time on hydrochar and liquid fraction, *Journal of The Energy Institute* 91 (5), 786–796.
- [61] Zhang, Z., Yang, J., Qian, J., Zhao, Y., Wang, T., Zhai, Y., (2021). Biowaste hydrothermal carbonization for hydrochar valorization: Skeleton structure, conversion pathways and clean biofuel applications, *Bioresource Technology* 324, 124686.
- [62] Ruiz, H.A., Rodríguez-Jasso, R.M., Fernandes, B.D., Vicente, A.A., Teixeira, J.A., (2013). Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 21, 35–51.
- [63] Overend, R.P., Chornet, E., Gascoigne, J.A., Hartley, B.S., Broda, P.M.A., Senior, P.J., (1987). Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments, *Philosophical Transactions Of The Royal Society Of London. Series A, Mathematical And Physical Sciences* 321 (1561), 523–536.
- [64] Lynam, J.G., Toufiq Reza, M., Vasquez, V.R., Coronella, C.J., (2012). Effect of salt addition on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass, *Fuel* 99, 271–273.
- [65] Khan, T.A., Saud, A.S., Jamari, S.S., Rahim, M.H.A., Park, J. W., Kim, H. J., (2019). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review, *Biomass and Bioenergy* 130, 105384.
- [66] Pauline, A.L., Joseph, K., (2020). Hydrothermal carbonization of organic wastes to carbonaceous solid fuel – A review of mechanisms and process parameters. *Fuel* 279, 118472.
- [67] Minaret, J., Dutta, A., (2016). Comparison of liquid and vapor hydrothermal carbonization of corn husk for the use as a solid fuel, *Bioresource Technology* 200, 804–811.
- [68] Santos Santana, M., Pereira Alves, R., Da Silva Borges, W.M., Francisquini, E., Guerreiro, M.C., (2020). Hydrochar production from defective coffee beans by hydrothermal carbonization, *Bioresource Technology* 300, 122653.
- [69] Zhang, B., Von Keitz, M., Valentas, K., (2009). Thermochemical liquefaction of highdiversity grassland perennials, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 84 (1), 18–24.
- [70] Zhang, B., von Keitz, M., Valentas, K., (2008). Thermal effects on hydrothermal biomass liquefaction, *Biotechnology for Fuels and Chemicals*, Totowa, NJ. Humana Press. pp. 511-518.
- [71] Aragon-Brice C.I., Grasham, O., Ross, A.B., Dupont, V., Camargo-Valero, M.A., (2020). Hydrothermal carbonization of sewage digestate at wastewater treatment works: influence of solid loading on characteristics of hydrochar, process water and plant energetics. *Renewable Energy* 157, 959–973.
- [72] Volpe, M., Fiori, L., (2017). From olive waste to solid biofuel through hydrothermal carbonisation: the role of temperature and solid load on secondary char formation and hydrochar energy properties, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 124, 63–72.
- [73] URL-2. <https://www.tuik-cay.com.tr>
- [74] URL-3. <https://www.indyturk.com>

- [75] Çetinkaya, M. Ş. (2015). *Badem Kabuğu Ve Çam Fıstığı Kabuğundan Kimyasal Yöntem İle Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [76] URL-4. <https://www.tuik-badem.com.tr>
- [77] Deshmukh, A. A., Mhlanga, S. D. and Coville, N. J. (2010). Carbon spheres. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 70(1-2), 1-2.
- [78] Bansal, R., Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. Boca Raton: CRC Press.
- [79] Keattch, C., & Dollimore, D. (1975). *Introduction to thermogravimetry*, Google Scholar Heyden, London.
- [80] Korkut, İ., (2018). *İğde çekirdeğinden aktif karbon üretimi ve boyar madde adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü.
- [81] Rashidi, N. A., Yusup, S., (2021). Co-valorization of delayed petroleum coke – palm kernel shell for activated carbon production, *Journal of Hazardous Materials* 403 (2021) 123876.
- [82] Masoumi, S., Ajay K., (2020). Dalai Optimized production and characterization of highly porous activated carbon from algal-derived hydrochar, *Journal of Cleaner Production* 263 (2020) 121427.
- [83] Wang, Z. C., Cai, X., Li, K., Ye, Y. Y., Zhang, Z. Z., Liu, Y. O., Wang, D., Li, S. R., (2021). LiBr hydrate as reaction medium for preparation of carbon spheres from wood powders via hydrothermal carbonization, *Diamond & Related Materials* 113 (2021) 108295.
- [84] Astm-D-3174 – 00. Standard test method for ash in the analysis sample of coal and coke from coal.
- [85] Astm-D-3175 – 07. Standard test method for volatile matter in the analysis sample of coal and coke.
- [86] Erdik, E., Obalı M., Yüksekışık, N., Öktemer A., Pekel T., İnsanoğlu E., (2000). *Genel Organik Kimya* (Redaksiyon Erdik, E.), AÜFF Döner Sermaye İşletmesi Yayın No: 44, Ankara.
- [87] Çakmak, L., (2019). *Şeker Pancarı Melası ve Küspesinden Hidrotermal Yöntemle Manyetik Nanopartikül Destekli Karbon (Mnpdk) Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversite, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa SÜNER

Category	Value
Category 1	Value 1
Category 2	Value 2
Category 3	Value 3
Category 4	Value 4
Category 5	Value 5
Category 6	Value 6
Category 7	Value 7

- **_____**
- **_____**
- **_____**

■■■■■■■■■■
