



T.C.

BATMAN ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**HURMA ÇEKİRDEKLERİNDEN HİDROTHERMAL
YÖNTEMLE SÜRDÜRÜLEBİLİR KARBON ESASLI
MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ, KİRLİLİK
GİDERME VE SÜPERKAPASİTÖR
PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Abdulbari GÖLGE

Danışman

Doç. Dr. Hasan SAYĞILI

Ağustos-2022

BATMAN

Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Abdulbari GÖLGE tarafından hazırlanan “Hurma Çekirdeklerinden Hidrotermal Yöntemle Sürdürülebilir Karbon Esaslı Malzemelerin Üretilmesi, Kirlilik Giderme ve Süperkapasitör Performanslarının İncelenmesi” adlı tez çalışması 30/09/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

.....

Danışman

Doç. Dr. Hasan SAYĞILI

.....

Üye

Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Osman PAKMA

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Abdulbari GÖLGE

30.09.2022

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HURMA ÇEKİRDEKLERİNDEN HİDROTERMAL YÖNTEMLE SÜRDÜRÜLEBİLİR KARBON ESASLI MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ, KİRLİLİK GİDERME VE SÜPERKAPASİTÖR PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Abdulbari GÖLGE

Batman Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hasan SAYĞILI

2022, 96 Sayfa

Jüri

Başkan: Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

Danışman: Doç. Dr. Hasan SAYĞILI

Üye: Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ

Bu yüksek lisans çalışmasındaki temel amaç atıl durumdaki biyokütleden karbon esaslı malzemeler hazırlamak, hazırlanan bu malzemelerin atık sulardaki boyarmadde kirliliğini giderme kapasitelerini belirlemek ve süperkapasitör olarak kullanımının uygunluğunu tespit etmektir. Son yıllarda atık biyokütlelerden karbon esaslı fonksiyonel malzemelerin elde edilmesinde kullanılan yöntemlerden bir tanesi de hidrotermal karbonizasyon (HTK) yöntemidir. Bunun için özellikle ülkemizde Ramazan aylarında ciddi anlamda atığı oluşan hurma çekirdekleri (HÇ) hammadde olarak kullanılabilir. HÇ' den elde edilen hidrokömürün (HÇHK) optimum üretim koşulları, karakterizasyonu, adsorpsiyon kapasitesi ve süperkapasitör performansının tespiti üzerine deneysel ve spektroskopik çalışmalar gerçekleştirildi. Ayrıca HÇ' den optimum koşullarda HTK yöntemi ile $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ile tek basamakta etkileştirilerek elde edilen manyetik hurma çekirdeği hidrokömür kompozit (MHÇHK) içinde karakterizasyon çalışmaları yapıldı. HÇHK ve MHÇHK ile Metil Oranj (MO) ve Metilen Mavisi (MM)' nin sulu çözeltiden adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. HÇ' nin HK' sına sıcaklık ve sürenin etkisi incelenerek üretim koşulları optimize edildi. 180°C, 200°C, 240°C sıcaklık ve 6, 12, 24 saatlik sürelerde yapılan çalışmalar sonucunda 200°C sıcaklık ve 6 saatlik süre optimal değerler olarak tespit edildi. Optimal HÇHK ve MHÇHK yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek için FT-IR spektrumları, morfolojik özelliklerini belirlemek için SEM analizi, kristal özelliklerini aydınlatmak için XRD analizi ve elementel kompozisyonlarını (CHNS) belirlemek için elementel analizler yapıldı. MM ve MO boyarmaddelerinden hazırlanan 500 mg/L'lik stok çözeltilerden farklı derişimlerde çözeltiler hazırlandı. 0.1 g HÇHK ve MHÇHK 24 saat, 25°C ve 100 rpm çalkalama hızında karıştırılarak adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. İzoterm verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinde değerlendirildi. Korelasyon katsayısı (R^2) ve diğer izoterm parametrelerinden yararlanarak 298 K'de MO ve MM için en uygun adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğu tespit edildi. Langmuir izoterm modelinden, uzaklaştırılan maksimum MO miktarı 45.87 mg/g, MM miktarı ise 20.58 mg/g olarak belirlendi. Buda MO adsorpsiyonunun MM' ne göre daha fazla olduğu anlamına gelmektedir. Bu durum HÇHK' nın MO' ı MM' ne göre daha fazla adsorpladığını göstermektedir. Çizelge 4.1 de K_F değerleri MO için $11.6267 \text{ (mg/g)(L/mg)}^{-(1/n)}$, MM için $3.9785 \text{ (mg/g)(L/mg)}^{-(1/n)}$ dır. Freundlich izoterm modelinde de MO adsorpsiyonunun daha fazla olduğu görülmektedir. MHÇHK için R^2 ve diğer izoterm parametrelerine bakıldığında MO ve MM için en uygun adsorpsiyon izoterm modelinin Langmuir olduğu görülmektedir. Langmuir izoterm modeline göre uzaklaştırılan maksimum MO miktarı 82.65 mg/g, MM miktarı ise 60.98 mg/g olarak bulunmuştur. Buda MHÇHK' nın MO' ı, MM' ne göre daha fazla adsorpladığı anlamına gelmektedir. Çizelge 4.2'deki K_F değerleri MO için $10.83 \text{ (mg/g)(L/mg)}^{-(1/n)}$, MM için $9.99 \text{ (mg/g)(L/mg)}^{-(1/n)}$ dır. Freundlich izoterm modelinde de MHÇHK için MO adsorpsiyonunun daha fazla olduğu görülmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda manyetik madde kullanımının adsorplanan madde miktarını MO ve MM için arttırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca hurma çekirdeğinden elde edilen HÇHK ve MHÇHK'nın kapasitans özellikleri belirlenerek süperkapasitör olarak kullanımlarının uygunluğu incelendi. HÇHK ve MHÇHK'dan elektrotlar hazırlanarak oluşturulan elektrotların kapasitif performansları, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile araştırıldı. Çalışmalar, Ag/AgCl referans elektrota karşı 0.5 M Na_2SO_4 elektroliti içerisinde 5-100 mV/s tarama hız aralığında ve -0.5-0 V potansiyel aralıklarında gerçekleştirildi. HÇHK ve MHÇHK'dan elde edilen elektrotlar birbiri ile kıyaslandığında; HÇHK elektrotunun (13.69 F/g), 5 mV/s tarama hızında MHÇHK'dan (1.20) daha yüksek kapasitif performansa sahip olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Hurma çekirdeği, hidrotermal yöntem, hidrokömür, adsorpsiyon, süperkapasitör.



ABSTRACT

MS THESIS

**THE PRODUCTION OF SUSTAINABLE CARBON-BASED MATERIALS
FROM PALM KERNELS THROUGH HYDROTHERMAL METHOD,
INVESTIGATION OF POLLUTION REMOVAL AND SUPERCAPACITOR
PERFORMANCE**

Abdulbari GÖLGE

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

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

Advisor: Assoc.Prof.Dr. Hasan SAYĞILI

2022, 96 Pages

Jury

Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

Assoc Prof.Dr. Hasan SAYĞILI

Assoc.Prof. Dr. Mehmet Sait İZGİ

The main purpose of this master's study is to prepare carbon-based materials from inert biomass, to contribute to the effect of these materials in removing pollution from water and to determine the suitability of their use as a supercapacitor. In recent years, one of the methods used to obtain hydrochar (HC) from biomass is the hydrothermal method. In this thesis, the palm kernels, of which serious waste is generated during Ramadan, were used as raw material. Optimal values and characterization, adsorption capacity and supercapacitor properties of hydrochar obtained from palm kernel were studied. In addition, optimal values and characterization studies were carried out in magnetic palm kernel hydrochar (MPKHC) obtained from hydrochar. HC obtained from the palm kernel by hydrothermal method was combined with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ to become a composite material. The adsorption of methyl orange (MO) and methylene blue (MB) from aqueous solution with HC and composite material was investigated. The effect of temperature and time on the hydrothermal carbonization of the palm kernel was investigated and its characterization was made. As a result of the studies carried out at 180°C, 200°C, 240°C temperatures and 6, 12 and 24 hours. The experiment showed that 200°C temperature and 6 hours were determined as optimal values. FT-IR images to determine the surface functional groups of HC and composite material, SEM analysis to determine morphological properties, XRD analysis to examine crystal properties and particle size, elemental analysis to determine the amounts of C, H, N and S were performed. 9 solutions with different concentrations were prepared from the 500 mg/L stock solution of MO and MB solutions. Composite material was prepared by mixing 0.1g of HC and the composite at a shaking speed of 100 rpm with 25°C for 24 hours. An isotherm study was carried out on palm kernel hydrochar (PKHC) and MPKHC. Isotherm data were evaluated in Langmuir and Freundlich isotherm models. Using the correlation coefficient (R^2) and other isotherm parameters, it was observed that the most suitable adsorption for MO and MB at 298 K fit the Langmuir isotherm model. The maximum amount of MO removed from the Langmuir isotherm model was 45.87 mg/g, and the amount of MB was determined as 20.58 mg/g. This means that the adsorption of MO is higher than that of MB. This means that PKHC adsorbs MO more than MB. In Table 4.1, K_F values are 11,6267 (mg/g)(L/mg)^{-(1/n)} for MO and 3,9785 (mg/g)(L/mg)^{-(1/n)} for MB. Similarly, in the Freundlich isotherm model, it is seen that the MO adsorption is more. Considering the R^2 and other isotherm parameters for MPKHC, it is observed that Langmuir is the most suitable adsorption model for MO and MB. According to the Langmuir isotherm model, the maximum amount of MO removed was 82.65 mg/g, and the amount of MB was determined as 60.98 mg/g. This means that MPKHC adsorbs MO more than MB. The K_F values in Table 4.2 are 10,8341 (mg/g)(L/mg)^{-(1/n)} for MO and 9,9922 (mg/g)(L/mg)^{-(1/n)} for MB. In the Freundlich isotherm model, it is seen that MO adsorption is higher for MPKHC. As a result of the experiments, it was determined that the use of magnetic material increased the amount of adsorbed material for MO and MB. The capacitance properties of PKHC and MPKHC obtained from the palm kernel were determined and the suitability of their use as electrodes in supercapacitors was examined. In addition, the capacitance properties of PKHC and MPKHC obtained from palm kernels were determined and their suitability for use as supercapacitors was examined. The capacitive performances of the electrodes formed by preparing electrodes from PKHC and MPKHC were investigated by the cyclic voltammetry (CV) technique. The studies were carried out in 0.5 M Na₂SO₄ electrolyte against Ag/AgCl reference electrode at a scanning speed range of 5-100 mV/s and a potential range of -0.5-0 V. When the electrodes obtained from PKHC and MPKHC are compared with each other; It was determined that the PKHC electrode (13.69 F/g) had a higher capacitive performance than the MPKHC (1.20) at a scanning rate of 5 mV/s.

Keywords: Adsorption, hydrochar, hydrothermal method, palm kernel, supercapacitor

ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimimin her aşamasında tecrübesiyle, bilgi birikimiyle ve hoşgörüsü ile her türlü desteğini gördüğüm değerli hocam tez danışmanım sayın Doç. Dr. Hasan SAYĞILI' ya,

Tezin elektrokimyasal uygulamalar kısmında sağladıkları laboratuvar ortamı ve katkılarından dolayı Prof. Dr. Abdülkadir LEVENT' e,

Tezimi hazırladığım süreç içerisinde desteğini, sabrını ve anlayışını benden esirgemeyen sevgili eşim Özlem GÖLGE' ye,

Tez çalışması sürecinde her ne kadar ihmal etmiş olsam da bana moral kaynağı olan çocuklarım Ömer, İlayda ve Meyra GÖLGE' ye,

Bu günlere gelmemde sonsuz emeği olan annem Kadriye GÖLGE ve babam Abdurrahman GÖLGE 'ye teşekkür ederim.

Ayrıca, bu tez çalışmamı BTÜBAP-2021-YL-08 no'lu proje ile destekleyen Batman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine teşekkürlerimi sunarım.

Abdulbari GÖLGE

BATMAN-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	vii
ÖNSÖZ	ix
İÇİNDEKİLER.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1.GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1.Biyokütle.....	3
2.1.1. Nem İçeriği	3
2.1.2. Isıl Değer	3
2.1.3. Sabit Karbon ve Uçucu Madde.....	4
2.1.4. Kül-Kalıntı İçeriği	5
2.1.5. Alkali Metal İçeriği	5
2.1.6 Selüloz/Lignin İçeriği	5
2.1.7. Yığın Yoğunluğu	6
2.2.Biyokütle kaynakları.....	6
2.3.Dünyada ve Türkiye’ deki hurma üretimi.....	7
2.4.Hurma atığı	8
2.5. Termokimyasal Biyokütle Dönüşüm Teknikleri	9
2.5.1. Yanma.....	9
2.5.2 Gazlaştırma	11

2.5.3.Piroliz.....	12
2.6. HTK Yöntemi	12
2.6.1.HTK İşleminde Tepki Mekanizmaları.....	13
2.6.1.1.Hidroliz.....	13
2.6.1.2.Dehidrasyon.....	13
2.6.1.3.Dekarboksilasyon	14
2.6.1.4.Polimerizasyon	14
2.6.1.5.Aromatizasyon.....	14
2.6.2. HTK’ nın Diğer Termal Dönüşüm Yöntemleriyle Karşılaştırılması.	15
2.6.3.HTK Üzerinde Etkili Olan Çalışma Parametreleri	15
2.6.3.1.Sıcaklık	15
2.6.3.2.Bekletme süresi.....	15
2.6.3.3.Katı yükü	16
2.6.3.4.Basınç	16
2.6.3.5. pH	16
2.7.Su Kirliliği	16
2.7.1.Atık su arıtım yöntemleri.....	16
2.7.1.1. Fiziksel Arıtma	17
2.7.1.2.Kimyasal Arıtma.....	18
2.7.1.3.Biyolojik Arıtma.....	19
2.7.1.4.İleri Arıtma	20
2.8.Adsorpsiyon	20
2.8.1.Adsorpsiyon izotermi	21
2.8.2.Adsorpsiyon Kinetiği.....	22

2.9.Enerji.....	25
2.9.1.Türkiye’de ve dünyada enerji	25
2.9.2.Enerji Depolamanın Önemi ve Yöntemleri	27
2.9.2.1.Süperkapasitörler	27
2.9.2.2.Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitör (EÇTK)	29
2.9.2.3.Psödokapasitörler.....	30
2.9.2.4.Hibrit Kapasitörler	31
2.9.3. Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları.....	32
2.9.4.Elektrot yapımında kullanılan malzemeler	33
2.9.4.1. Karbon esaslı malzemeler.....	33
2.9.4.3.Elektrolit malzemeler	37
2.9.4.4.Akım toplayıcılar	37
2.9.4.5.Bağlayıcılar.....	38
2.9.4.6.Ayırıcılar.....	38
2.9.5.Literatür özeti	38
3. MATERYAL VE YÖNTEM	40
3.1.Kullanılan kimyasallar ve cihazlar	40
3.2.HÇ’ nin hidrotermal karbonizasyonu	43
3.2.1.Optimal HK’ nin optimizasyonu	43
3.2.1.1.Sıcaklık optimizasyonu.....	43
3.2.1.2.Süre optimizasyonu	44
3.3. Manyetik hurma çekirdeği hidrokömürü (MHÇHK) üretimi	44
3.4.HÇHK ve MHÇHK’ nın karakterizasyonu.....	44

3.5. HÇHK ve MHÇHK ile sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon çalışmaları	44
3.5.1. Metilen mavisi çözeltisinin hazırlanması	45
3.6. HÇHK ve MHÇHK ile sulu çözeltiden MO adsorpsiyon çalışmaları	45
3.6.1. Metil oranj çözeltisinin hazırlanması	46
3.7. Adsorpsiyon izoterm çalışması	46
3.8. Elektrotların Hazırlanması	46
3.8.1. HÇHK ve MHÇHK çalışma elektrotlarının hazırlanması	47
3.8.2. Çözücü ve elektrolit	47
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	47
4.1. HÇHK ve MHÇHK'nın karakterizasyon sonuçlarının değerlendirilmesi	47
4.2. HÇHK ve MHÇHK'nın adsorpsiyon sonuçlarının değerlendirilmesi	53
4.3. HÇHK ve MHÇHK elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonları	61
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	65
5.1 Sonuçlar	65
5.2 Öneriler	66
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	77

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

q_e	:Denge durumunda adsorplayıcı miktarı tarafından adsorplanan miktar (mg/g)
q_m	:Tek tabaka adsorpsiyon veya adsorplayıcının adsorplama kapasitesi ile ilgili Langmuir izoterm sabiti(mg/g)
b	:Langmuir adsorpsiyon sabiti
R^2	:Korelasyon katsayısı
C_e	:Adsorplananın denge derişimi(mg/l)
K_F	:Adsorplayıcının adsorplama eğilimi ile ilgili Freundlich izoterm sabiti[(mg/g)(mg/L) ^{-1/n}]
N	:Adsorplananın adsorplanma eğilimi ile ilgili Freundlich izoterm sabiti
P_o	:Adsorplananın Deney Sıcaklığındaki Doygun Buhar Basıncı
V	:Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
V_m	:Mikrogözenek Hacmi (cm ³ /g)
c	:Adsorpsiyon Isısının, Yoğunlaşma Isısını Aşan Miktarının Ölçüsü Olan B.E.T İzoterm Sabiti
R	:Evrensel Gaz Sabiti (8.314 J/mol K)
T	:Çözelti Sıcaklığı (K)
K_T	:Maksimum Bağlanma Enerjisine İlişkin Temkin Bağlanma Denge Sabiti (L/mg)
B	:Adsorpsiyon Enerjisi ile İlgili Sabit (mol ² /Kj ²)
B_T	:Adsorpsiyon Isısına İlişkin Temkin İzoterm Sabiti (J/mol)
q_t	:t Anında Birim Adsorplayıcı Miktarı Tarafından Adsorplanan Miktar (mg/g)
$k_{a,1}$	:Lagergren Adsorpsiyon Hız Sabiti (1/dk)
t	:Denge Temas Süresi (dk)
$k_{a,2}$	:Ho-McKay Adsorpsiyon Hız Sabiti (g/mg dk)
h	:Ho-McKay Başlangıç Adsorpsiyon Hızı (g/mg dk)
$t_{1/2}$	:Adsorpsiyon Yarılanma Süresi (dk)
k_0	:Adsorpsiyon Hız Sabiti (g/mol dk)
E_a	:Adsorpsiyon Aktivasyon Enerjisi (J/mol)
α	:Elovich Adsorpsiyon Hız Sabiti (mg/g dk)

β	:Adsorplanan Tarafından Kaplanan Yüzeye ve Kimyasal Adsorpsiyonun Aktivasyon Enerjisine Bağlılığını İfade Eden Elovich Parametresi
SS_{er}	:Toplam Hatalar Karesi veya Artıklar Toplam Karesi
SS_{tot}	:Tüm Toplam Kareler
$q_{e,exp}$	:DeneySEL Olarak Denge Anında Birim Adsorplayıcı Miktarı Tarafından Adsorplanan Miktar(mg/g)
$q_{e,cal}$	:Teorik Olarak Denge Anında Birim Adsorplayıcı Miktarı Tarafından Adsorplanan Miktar (mg/g)
k_i	:Weber-Morris Difüzyon Hız Sabiti (mol/g dk ^{1/2})
C	:Sınır Tabaka Kalınlığını İfade Eden Weber-Morris Sabiti (mg/g)
C	:Kapasitans (Farad)
Q	:Depolanan pozitif yük miktarı (Coulomb)
V	:Uygulanan voltaj (Volt)
ϵ_0	:Boşluğun dielektrik sabiti(F/M)
ϵ_r	:Bağıl dielektrik sabiti
A	:Elektrotları yüzey alanı
D	:Elektrotlar arası mesafe (m)
E	:Kapasitörde depolanan enerji
P	:Kapasitörün gücü(W)
R	:Eş değEr seri direnç (ESR)(Ω)

Kısaltmalar

HK	:Hidrokömür
HTK	:Hidrotermal karbonizasyon
HMF	:Hidroksimetil furfural
UV	:Ultraviyole
BET	:Brunauer-Emmet-Teller
EÇTK	:Elektrokimyasal çift tabaka kapasitör
UPS	:Kesintisiz güç kaynakları
PTFE	:Poli tetraflor etilen
CMC	:Karboksi metil selüloz
PVdF	:Poli vinil diflorür
MO	:Metil oranj
MM	:Metilen mavisi
FT-IR	:Fourier transform infrared
SEM	:Scanning Electron Microscopy
XRD	:X-ışını difraksiyonu
AAS	:Atomik absorpsiyon spektrometresi
CP	:Karbon pasta
CV	:Dönüşümlü voltametri
HÇ	:Hurma çekirdeği
HÇHK	:Hurma çekirdeği hidrokömür
MHÇHK	:Manyetik hurma çekirdeği hidrokömür
HÇHK1	:Hurma çekirdeği hidrokömür 180 °C – 12 saat
HÇHK2	:Hurma çekirdeği hidrokömür 200 °C – 12 saat
HÇHK3	:Hurma çekirdeği hidrokömür 240 °C – 12 saat
HÇHK4	:Hurma çekirdeği hidrokömür 200 °C – 24 saat
HÇHK5	:Hurma çekirdeği hidrokömür 200 °C – 6 saat

ŞEKİLLER DİZİNİ

- Şekil 2.1. Van Krevelen Diyagramı
- Şekil 2.2. Selülozun Yapısı
- Şekil 2.3. İğne yapraklı ağaçlarda ligninin genel yapısı
- Şekil 2.4. Biyokütle çeşitleri (a.Tarımsal atıklar b.Evsel atıklar c.Kanalizasyon atıkları d.Endüstriyel atıklar e.Hayvansal atıklar f.Ormansal atıklar)
- Şekil 2.5. Hurma
- Şekil 2.6. Hurma çekirdeği
- Şekil 2.7. Doğrudan yakma işlemi ile ilgili şematik gösterim
- Şekil 2.8. Gazlaştırma sisteminin şematik gösterimi
- Şekil 2.9. Türlerine göre fosil yakıt rezervlerinin kalan ömürleri
- Şekil 2.10. Kaynak bazında Türkiye birincil enerji tüketimi
- Şekil 2.11. Geleneksel kapasitörün şematik görünümü
- Şekil 2.12. Süperkapasitör tipleri
- Şekil 2.13. EÇTK 'nın şematik görünümü
- Şekil 2.14. Hibrit kapasitörün şematik görünümü
- Şekil 2.15. UPS' lerde kullanılan süperkapasitör modülü
- Şekil 3.1. MM ve MO nun açık formülleri ve özellikleri
- Şekil 3.2. FYTRONIX marka FYHT-8000 model hidrotermal otoklav
- Şekil 3.3. WiseBath marka çalkalayıcı ve ısıtıcı
- Şekil 3.4. UV-vis spektrofotometre (Shimadzu UV-1900i) cihazı
- Şekil 3.5. Leco marka CHNS 628 model elementel analiz cihazı
- Şekil 3.6. Perkin Elmer Spectrum 100 marka FT-IR cihazı
- Şekil 3.7. ZEISS marka Supra 40 VP model cihaz
- Şekil 3.8. Metilen mavisi çözeltisi
- Şekil 3.9. MHÇHK ile metil oranj adsorpsiyonu
- Şekil 3.10. Metil oranj çözeltisi
- Şekil 3.11. Karbon pasta elektrot
- Şekil 4.1. HÇ, HÇHK ve MHÇHK numunelerine ait FTIR görüntüleri
- Sekil 4.2. HÇHK, HÇHK-MO ve HÇHK-MM numunelerine ait FTIR görüntüleri.
- Sekil 4.3. MHÇHK, MHÇHK-MO ve MHÇHK-MM numunelerine ait FTIR Görüntüleri

- Sekil 4.4. Hurma çekirdeği numunesine ait SEM görüntüleri
- Sekil 4.5. Hurma çekirdeğinden elde edilen HÇHK ya ait SEM görüntüsü
- Sekil 4.6. Hurma çekirdeğinden elde edilen MHÇHK ya ait SEM görüntüsü
- Sekil 4.7. Hurma çekirdeği (HÇ), HÇHK ve MHÇHK ya ilişkin XRD desenleri
- Sekil 4.8. 25 °C Sıcaklıkta HÇHK Üzerinde MO Adsorpsiyonuna İlişkin İzoterm Çizimi
- Sekil 4.9. 25 °C Sıcaklıkta HÇHK Üzerinde MO Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir Çizgisel İzoterm Çizimi
- Şekil 4.10. 25 °C Sıcaklıkta HÇHK Üzerinde MO Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich Çizgisel İzoterm Çizimi
- Sekil 4.11. 25 °C Sıcaklıkta HÇHK Üzerinde MM Adsorpsiyonuna İlişkin İzoterm Çizimi
- Sekil 4.12. 25 °C Sıcaklıkta HÇHK Üzerinde MM Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir Çizgisel İzoterm Çizimi
- Şekil 4.13. 25 °C Sıcaklıkta HÇHK Üzerinde MM Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich Çizgisel İzoterm Çizimi
- Şekil 4.14. 25 °C Sıcaklıkta MHÇHK Üzerinde MO Adsorpsiyonuna İlişkin İzoterm Çizimi
- Şekil 4.15. 25 °C Sıcaklıkta MHÇHK Üzerinde MO Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir Çizgisel İzoterm Çizimi
- Sekil 4.16. 25 °C Sıcaklıkta MHÇHK Üzerinde MO Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich Çizgisel İzoterm Çizimi
- Sekil 4.17. 25 °C Sıcaklıkta MHÇHK Üzerinde MM Adsorpsiyonuna İlişkin İzoterm Çizimi
- Sekil 4.18. 25 °C Sıcaklıkta MHÇHK Üzerinde MM Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir Çizgisel İzoterm Çizimi
- Sekil 4.19. 25 °C Sıcaklıkta MHÇHK Üzerinde MM Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich Çizgisel İzoterm Çizimi
- Şekil 4.20. HÇHK'dan hazırlanan elektrotun farklı tarama hızlarında 0.5 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde kaydedilen CV'leri.
- Şekil 4.21. MHÇHK'dan hazırlanan elektrotun farklı tarama hızlarında 0.5 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde kaydedilen CV'leri.

ÇİZELGELER DİZİNİ

- Çizelge 2.1. Psödokapasitörler ile EÇTK' lerin karşılaştırılması
- Çizelge 2.2. Karbon elektrot yapılar
- Çizelge 2.3. Karbon kompozit elektrot yapılar
- Çizelge 2.4. Karbon kompozitlerin spesifik kapasitansları
- Çizelge 4.1. HÇHK ile MO ve MM adsorpsiyonuna ilişkin izoterm Parametreleri
- Çizelge 4.2. MHÇHK ile MO ve MM adsorpsiyonuna ilişkin izoterm Parametreleri
- Çizelge 4.3. Hazırlanan HÇHK ve MHÇHK elektrotlarının CV eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri.
- Çizelge 5.1. Elementel ve Enerji Karakteristik Analiz Tablosu



1.GİRİŞ

Teknolojinin gelişimi ile birlikte her ne kadar hayatımız konforlu bir hale gelmiş olsa da bu gelişim çevresel problemleri de beraberinde getirmektedir. Endüstriyel faaliyetlerin hızla artması sonucu oluşan, çevre ve doğaya zarar veren kirleticiler ve atıklar günümüzde çözülmesi gereken problemlerin başında gelmektedir. Ayrıca gıda endüstrisindeki hammaddelerin işlenmesi sırasında oluşan kabuk, çekirdek ve posa gibi biyoatıklar ve kirli sular işletmeler açısından sorun teşkil etmektedir. Yaşanan bu durum sonucunda atıkların bertaraf edilmesi ve yeniden değerlendirilmesi, kirlenen su kaynaklarının çevreye zarar vermesinin önüne geçilmesi önem arz etmektedir.

Artan nüfus ile birlikte meydana gelen çevre kirliliğini gidermek için bilim insanlarının kullandığı yöntemlerden biri adsorpsiyon tekniğidir. Fiziksel, kimyasal ya da biyolojik kirlilikten kaynaklanan atık suların arıtılmasında kullanılan adsorpsiyon yöntemi düşük maliyetli bir yöntemdir. Özellikle sularda meydana gelen kirliliği gidermede adsorpsiyon özelliğine sahip farklı fonksiyonel karbon esaslı malzemeler kullanılmaktadır. Adsorpsiyonda kullanılan karbon temelli malzemeler atık halinde bulunan tarımsal maddelerden ya da endüstriyel maddelerden elde edilebilmektedir. Bu maddeler etkin yüzey özelliklerine sahip olmalıdır. Bu amaçla kullanılan maddelerden biride karbon esaslı malzeme olan hidrokömürdür (HK). HK, hurma çekirdeği, zeytin çekirdeği, nar posası, elma çekirdeği, mercimek kabuğu, fıstık kabuğu gibi biyokütlelerden çevre dostu ve düşük maliyetli işlemle elde edilebilmektedir. Ramazan aylarında ciddi anlamda tüketilen hurmanın atığı çekirdeğidir. Bu çekirdekten elde edilen hidrokömür ve manyetik kompoziti adsorpsiyon işleminde kullanılarak, atığın çevre temizliğinde kullanılabilir hale gelmesini ve böylece sürdürülebilirliği sağlanmaktadır.

Bu çalışmada tarımsal bir atık olan hurma çekirdeğinden hidrokömür ve manyetik kompoziti hidrotermal karbonizasyon (HTK) yöntemiyle sentezlenmiştir. HTK prosesini etkileyen sıcaklık ve süre gibi parametreler incelenerek optimum değerler tespit edilmiştir. Elde edilen optimal hidrokömür (HÇHK) ve optimum koşullarda üretilen manyetik kompozitin (MHÇHK) kirlilik gidermedeki etkinliğini test etmek amacıyla iyonik karakterleri farklı boyar maddelerden Metil oranj (MO) ve Metilen mavisinin (MM) adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Böylece atık bir biyokütle yeniden değerlendirilerek sürdürülebilir malzemelere dönüştürülmüştür. Hurma çekirdeğinden

elde edilen HÇHK ve MHÇHK' dan elektrotlar oluşturularak elektrokimyasal kapasitör olarak kullanımının uygunluğu da bu çalışmada incelenmiştir.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1.Biyokütle

Bitkilerin fotosentezi sonucunda meydana gelen organik maddelerden arta kalan maddeler, cansız varlıklardan geriye kalan biyolojik maddeler biyokütle olarak tanımlanabilir. Biyokütle yenilenebilir bir enerji kaynağı olup çevre dostudur. Biyokütle lignin, selüloz ve hemiselüloz bileşenlerinden meydana gelmektedir. Biyoküteller C, H, O elementlerinin yanı sıra eser miktarda N ve S elementleri; alkali metaller ve ağır metallerde içerebilmektedir.

Biyokütleden yeterli verimin elde edilebilmesi için yapısının iyi bilinmesi gerekir. Biyokütlenin özellikleri mikroskobik ve makroskobik özellikler olmak üzere iki şekilde sınıflandırılır. Mikroskobik özellikler mineral içeriği, ısı davranış, bozunma kinetiği (parçalanma)'dır. Makroskobik özellikler ise nem içeriği, yığın yoğunluğu, külün erime sıcaklığı, ısı değeri, temel analiz ve parçacık boyutudur (Ciubota-Rosie, 2008; Demirbaş, 2004). Bu nedenle biyokütleden yeterli verimin elde edilebilmesi için yapısının iyi bilinmesi gerekmektedir.

2.1.1. Nem İçeriği

Biyokütlenin yapısındaki nem gerçek ve harici nem olmak üzere iki şekilde bulunabilir. Bunlardan ilki hava ve ortam koşullarından etkilenmeden zaten biyokütlenin yapısında var olan gerçek nemdir. İkincisi ise ortam ve hava koşulları nedeni ile biyokütlenin yüzeyinde bulunan harici nemdir.

2.1.2. Isıl Değer

Isıl değer, birim kütledeki yakıtın hava ortamında tamamen yanması sonucunda açığa çıkan ısı olarak tanımlanır. Yaygın olarak kullanılan ısı değeri birimleri Mj/kg, kj/kg, cal/kg, Mj/m³ tür.

Kömürün ısı değeri iki yöntemle belirlenebilir. Bunlar hesaplama yöntemi ile bulunması ya da deneysel olarak tespit edilmesidir. Deneysel olarak yapılan tespitte genelde, oksijen kalorimetre bombası kullanılmaktadır. Kalorimetre bombasında gerçekleştirilen yanmada nem önce buharlaşır, sonra yoğunlaşarak ısı verir. Bu şekilde belirlenen yanma ısısına üst ısı değeri denir. Tüm suyun yoğunlaşma ısısının, üst ısı değerinden çıkarılmasıyla elde edilen ısı değeri alt ısı değeridir. Alt ısı değeri, gerçeğe daha

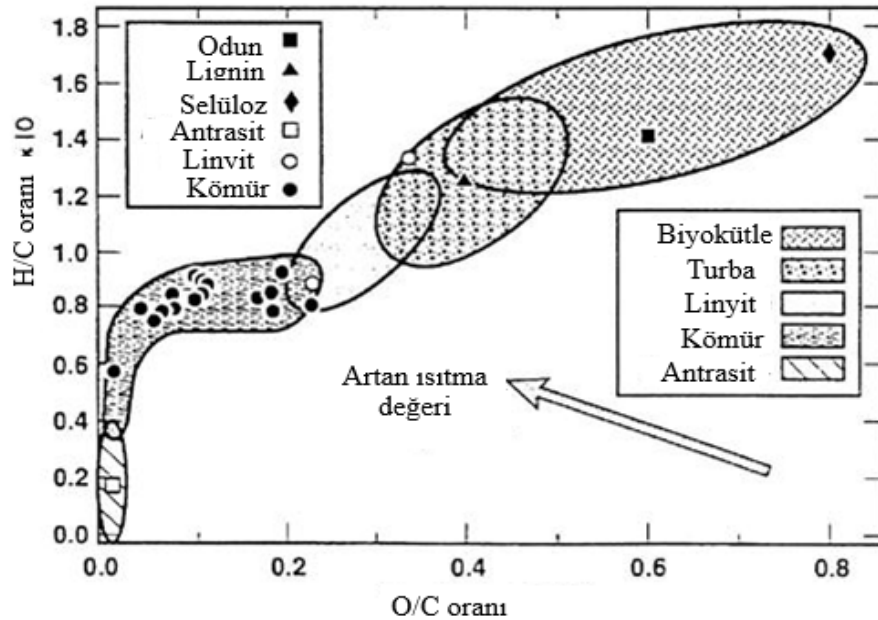
yakın bir değerdir. Yakıt içeriğinin bilinmesi, alt ısı değerin saptanabilmesi için gereklidir (Meriçboyu ve ark.,1998).

2.1.3. Sabit Karbon ve Uçucu Madde

Sabit karbon ve uçucu madde olmak üzere enerji içeriği, katı yakıtların içerisinde iki farklı yapıda bulunmaktadır. Katı yakıtın 950°C de 7 dakika ısıtılması ile açığa çıkan gaz miktarına uçucu madde içeriği denilmektedir. Külün, nemin ve uçucu maddelerin uzaklaştırılmasından sonra geriye kalan kütleye ise sabit karbon denilmektedir.

Sabit karbon içeriği katı yakıttan nem, kül ve uçucu madde yüzdeleri çıkarıldıktan sonra kalan yanıcı katı atıktır. Katı yakıtlar için yapılan kül, nem, sabit karbon ve uçucu madde miktarı analizlerine kaba analiz (proximate analiz) denir. Katı yakıt içerisinde bulunan daha çok CHNS elementlerinin tespitine dayalı analiz ise temel analiz (ultimate analiz)'dir.

Van Krevelen diyagramı H/C ve O/C oranlarına bağlı olarak çizilen grafiklerdir. Van Krevelen diyagramları fosil yakıtların kökeni, olgunluğu ile ilgili bilgi verirken aynı zamanda biyoyakıtlarla kıyaslama yapmada önemli bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Oksijen ve hidrojenin uçucu olması nedeniyle katı yakıt içerisindeki H/C ve O/C oranının artması yakıt değerini düşürecektir. Şekil 2.1'de Van Krevelen diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Van Krevelen Diyagramı (Anonymous, 2015)

2.1.4. Kül-Kalıntı İçeriği

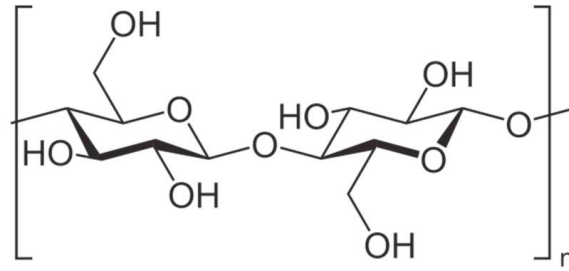
Organik maddelerin yanması sonucu meydana gelen kalıntılara kül denilmektedir. Kullanılan maddenin cinsine göre oluşan külde farklılık göstermektedir. Örneğin külün rengi, kokusu, görüntüsü birbirinden farklı olabilmektedir. Organik maddelerin yapısındaki, inorganik madde içeriğini belirleyebilmek için kül analizleri yapılmaktadır.

2.1.5. Alkali Metal İçeriği

Biyokütlenin yapısında organik bileşenlerin dışında Na, K, Mg, Ca gibi eser miktarda alkali ve toprak alkali metaller gibi inorganik bileşenlerde bulunmaktadır. Bu alkali ve toprak alkali metallerin biyokütlerdeki varlığı termokimyasal dönüşümlerde kataliz olarak kullanılabilmeleri açısından önemlidir. Alkali ve toprak alkali metaller kül içerisinde bulunan silika ile akışkanlığı az olan bir yapı meydana getirir. Viskozitesi yüksek olan bu faz kullanılacak sistemdeki boruların tıkanmasına neden olabilir. Bu nedenle kullanılacak olan biyokütlenin silika içeriği önemlidir (Yumak, 2016).

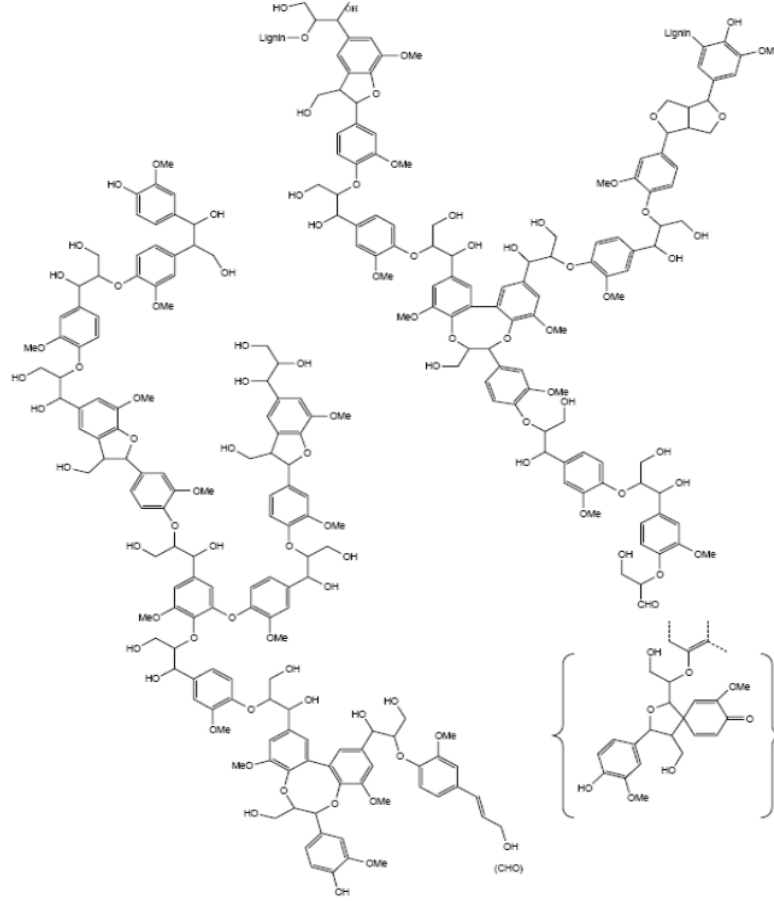
2.1.6 Selüloz/Lignin İçeriği

Selüloz (Şekil 2.2), bitkilerde hücre duvarının büyük bir kısmını oluşturan polimerik yapıda bir karbonhidrattır. Selüloz $(C_6H_{12}O_6)_n$ molekül formülü ile gösterilmektedir. 300 °C de bozunmaktadır. Asit ve bazlara karşı dirençlidir.



Şekil 2.2. Selülozun yapısı (Valenzuela, 2006)

Lignin (Şekil 2.3), karbonhidrat olmayan kompleks yapılu polimerik bir bileşiktir. İğne yapraklı ağaç odunlarında bulunmaktadır. Lignin kompleks yapısı mikroorganizmalar tarafından ve kimyasal maddeler tarafından kolayca bozunmamaktadır. Bu durum hücre duvarına yapışan ligninin, hücre duvarındaki geçirgenliğinin azalmasına neden olmaktadır. Lignin 280 °C-500 °C aralığında bozunabilmektedir.



Şekil 2.3. İğne yapraklı ağaçlarda ligninin genel yapısı (Adler,1977)

Biyokütledeki selüloz, lignine nazaran daha kolay bozunabilmektedir. Bu nedenle selüloz-lignin içeriği biyokimyasal dönüşümlerde ciddi farklılıklar ortaya koymaktadır.

2.1.7. Yığın Yoğunluğu

Yığın yoğunluğu, yığını oluşturan taneciklerin cinsine ve tanecikler arasındaki boşluğa bağlıdır. Yığın yoğunluğunun hesaplanmasında gözeneklilik önemlidir. Ağırlığı aynı olan iki maddenin gözenekliliklerinin farklı olmasından dolayı yığın yoğunluğu farklı çıkabilmektedir. Bu nedenle yapılacak yığın yoğunluğu analizleri, maddenin depolama maliyetleri açısından önem arz etmektedir.

2.2.Biyokütle kaynakları

Genel olarak biyokütle kaynakları hayvansal, evsel, kanalizasyon, tarımsal, ormansal ve endüstriyel atıklar olarak sınıflandırılabilir. Ayrıca bitkilerden arta kalan

saman, dal, meyve çekirdekleri, yağlar, gübre, kanalizasyon atıkları da farklı biyokütle örneklerindendir.



Şekil 2.4. Biyokütle çeşitleri (a.Tarımsal atıklar b.Evsel atıklar c.Kanalizasyon atıkları d.Endüstriyel atıklar e.Hayvansal atıklar f. Ormansal atıklar)

2.3.Dünyada ve Türkiye’ deki hurma üretimi

Hurmanın (Şekil 2.5) anavatanının Basra körfezi dolayları olduğu kabul edilmekle birlikte Pakistan, Hindistan, Amerika özellikle Kuzey Afrika ülkeleri ile Arabistan ve Sudan’da hurma yetiştiriciliği çok yaygındır. Hurma bilinen en eski meyve çeşitlerinden biridir.



Şekil 2.5. Hurma

Dünyada yıllık hurma üretimi yaklaşık olarak 7,5 milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Bunun büyük bir çoğunluğu günümüzde İran, Suudi Arabistan, Birleşik Arap Emirlikleri, Pakistan, Irak, Sudan, Libya gibi ülkelerde üretilmektedir.

Güneşi ve sıcak ortamı seven hurma, soğuk iklimleri sevmemektedir. Hurmanın birçok çeşidi vardır. Ancak bizim üzerinde çalıştığımız Arabistan hurmaları ülkemizde pek yetişmemektedir. Çok azda olsa Batı ve Güney Anadolu ile Akdeniz bölgelerinde yetiştirilen hurma ağaçları sadece gölge verici olarak kullanılmaktadır.

2.4.Hurma atığı

Antioksidan bakımından zengin bir kaynak olan hurma hem beslenme hem de sağlık açısından faydalıdır. Besin değeri yüksek olan hurma etli perikarp ve çekirdek kısımlarından oluşmaktadır (Tilman ve ark., 2011). Hurma meyvesinin yaklaşık olarak %10 luk bir kısmını çekirdek oluşturmaktadır (Almana ve Mahmoud, 1994). Dünyada bir yılda yaklaşık 7.5 milyon ton olan hurma üretimi, 825000 ton hurma çekirdeğinin (Şekil 2.6) atık olarak oluşumunu sağlamaktadır (Al-Farsi ve Lee, 2011).



Şekil 2.6. Hurma çekirdeği

Bizim atık olarak kabul ettiğimiz hurma çekirdekleri hayvan yemlerine takviye olarak kullanılırken kek ve çöreklerin içerisinde de kullanılmaktadır (Ambigaipalan ve Shahidi, 2015). Hurma çekirdekleri ile yapılan kahve içecek olarak tüketilmektedir (Platat

ve ark., 2015). Yapılan çalışmalar sonucunda hurma çekirdeğinin karotenoid bakımından zengin bir kaynak olduğu tespit edilmiştir (Vayalil, 2012).

2.5. Termokimyasal Biyokütle Dönüşüm Teknikleri

Biyokütle dönüşüm prosesleri, biyokütleden enerji ve çeşitli kimyasalları elde etmeyi amaçlayan süreçlerdir. Hammadde olarak kullanılan kuru ve yaş biyokütlelerden enerji elde edebilme anlamında çeşitli dönüşüm yöntemleri uygulanmaktadır. Kütlece %30'dan az nem içeren biyokütleler kuru olarak nitelendirilirken, %30'dan fazla nem içeren biyokütleler ise yaş biyokütle olarak kabul edilmektedir. Yaş biyokütlenin doğrudan yakılmasıyla yaklaşık olarak 8 Mj/kg, kuru biyokütlenin doğrudan yakılmasıyla ise yaklaşık 20 Mj/kg ısı değeri elde edilmektedir (Demirbaş, 1998). Biyokütle dönüşüm yöntemlerinin temel amacı, endüstriyel ve tarımsal organik biyokütleden enerji açısından zengin ürünleri elde edebilmektir. Biyokütleye uygulanan bu yöntemler sayesinde enerji içeriği düşük ürün elde etme, düşük yoğunluk ve taşımada meydana gelecek zorluklar gibi dezavantajlar bertaraf edilebilir.

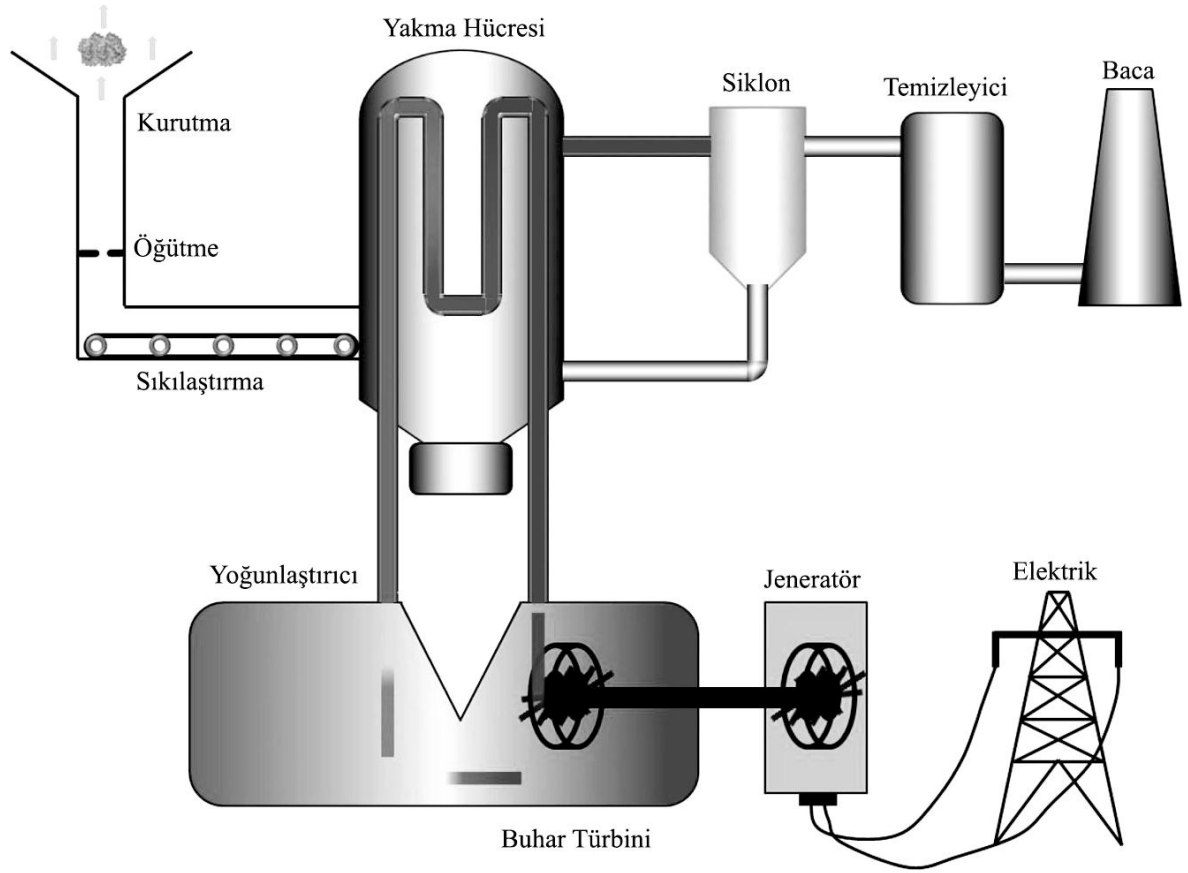
Termokimyasal yöntemler piroliz, yakma ve gazlaştırma olmak üzere 3 kısımda incelenebilir. Bu yöntemler yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Her ne kadar HTK yöntemi, termokimyasal bir yöntem olsa da diğer yöntemlere nazaran farklılıkları vardır. Çözücü olarak suyun kullanılması, diğer yöntemlere göre çok daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi, daha uzun bir zaman diliminde gerçekleşmesi bu yöntemi diğerlerinden ayıran farklılıklardır. Geçmişte kullanılan bir yöntem olmasına rağmen, sağladığı artılardan dolayı günümüzde tekrardan kullanılan bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

2.5.1. Yanma

Yanma olayı, biyokütlenin yapısında bulunan yanabilir özellikteki elementlerin havanın oksijeni ile tepkimeye girerek ısı açığa çıkardığı ekzotermik bir tepkime türüdür. Tepkime açığa çıkan bu ısı ile devam etmektedir. Yanma olayı basit gibi görünse de kompleks bir süreçtir. Kurutma, buharlaştırma, ısıma, gazlaştırma gibi çeşitli basamakları bünyesinde barındırmaktadır.

Genelde %60'tan fazla su içeriğine sahip olan biyokütle hammaddelerine yanma olayı uygulanmamaktadır. Ayrıca C, H ve O dışındaki, hammaddede bulunan bileşenler kül oluşumunu arttıracığından istenmemektedir.

Yanma olayını kompleks kılan buharlaşma, parçalanma, yüzey ve dumansız yanma gibi olayların yanma esnasında gerçekleşmesidir. Doğrudan yakma ile ilgili gösterim (Şekil 2.7) aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.7. Doğrudan yakma işlemi ile ilgili şematik gösterim (Yumak, 2016)

Buharlaşma yanmasında, yakıt içerisinde bulunan kaynama noktaları düşük maddeler ve basit moleküller sıcaklığın artırılmasıyla önce buharlaşır sonra kaynar. Daha sonra oksijenle tepkimeye girerek yanarlar.

Yakıtın ısı etkisi ile parçalanması sonucu oluşan H_2 , H_2O , CO gibi gazlar oksijen ile tepkimeye girerek parçalanma yanmasını meydana getirirler. Parçalanma yanması sonucunda genelde katı bir ürün geride kalmaktadır. Char adı verilen bu katıda, uçucu bileşenler katının yüzeyindeki gözeneklere yerleşmişlerdir. Bu uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması amacıyla yapılan yakma işlemi yüzey yanmasıdır.

Reaksiyona girecek yakıtın tutuşma sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi dumansız yanmadır.

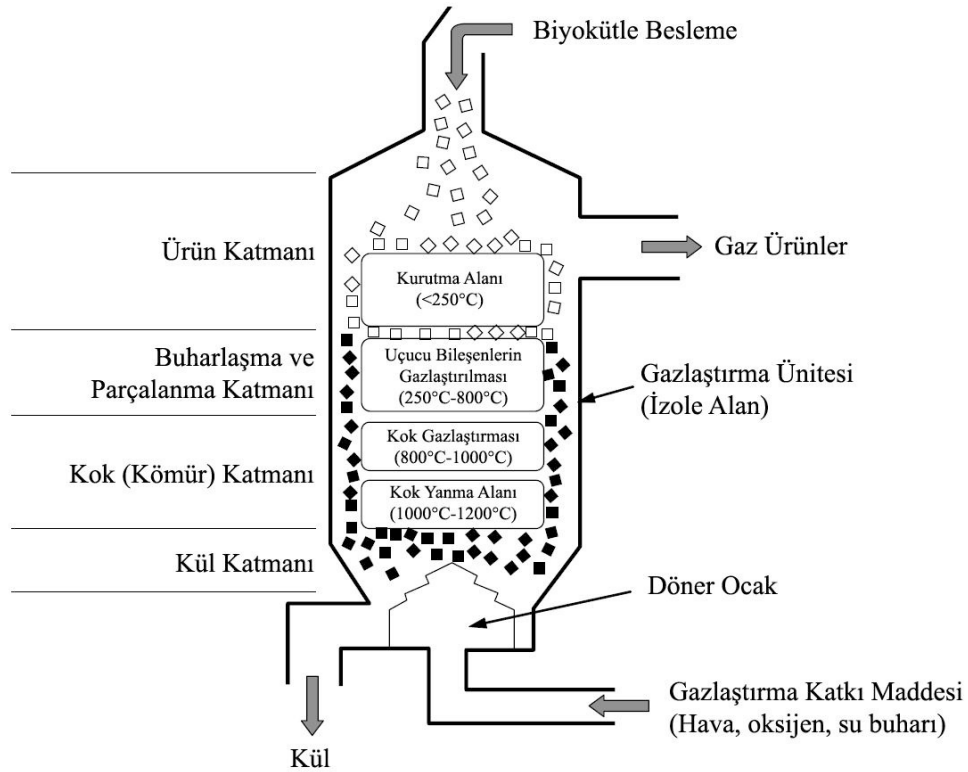
Biyokütleden enerji edebilmek için kullanılacak en kolay metot yanma metodudur (Yumak, 2016).

2.5.2 Gazlaştırma

Gazlaştırma, katı haldeki biyokütlenin yaklaşık olarak 800-900 °C de yanabilir gaz karışımlarına dönüştürüldüğü termokimyasal bir yöntemdir. Gazlaştırma işlemi sonucunda biyokütleden elde edilen gaz yakıtlar, genelde düşük veya orta enerji içeriğine sahiptirler.

Gazlaştırma işleminde biyokütlerdeki nem oranının yüksek olması, elde edilecek gazın kalorifik değerini düşürecektir. Bu nedenle biyokütlerdeki nem oranının %30'u geçmemesi gerekmektedir. Yaş biyokütler bundan dolayı gazlaştırılmadan önce kurutularak neminden olduğunca arındırılmalıdır.

Gazlaştırma işlemi sonucunda, biyokütleden elde edilen ısı değeri olan gazın oda koşullarındaki ısı değeri, biyokütleden elde edilen toplam ısı değerine oranı soğuk gaz verimini vermektedir. Şekil 2.8 de gazlaştırma sisteminin şematik gösterimi görülmektedir (Yumak, 2016).



Şekil 2.8. Gazlaştırma sisteminin şematik gösterimi (Yumak, 2016).

Gazlaştırma işleminde meydana gelen temel tepkimeler aşağıda gösterilmiştir.



2.5.3. Piroliz

Biyokütleden değerli yakıtların elde edilmesi amacıyla yapılan, biyokütlenin oksijensiz ortamda ve yüksek sıcaklıklarda termal parçalanması işlemine piroliz denilmektedir. Etkili bir termokimyasal dönüşüm yöntemidir. 500 °C ile 800 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilen piroliz işlemi sonucunda gaz, sıvı ve katı ürünler elde edilebilmektedir.

Biyokütleden piroliz sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin oranı uygulanacak piroliz yöntemine bağlıdır. Pirolizde sıcaklık ve süre elde edilecek ürünün oluşumunda etkili olan önemli parametrelerdir. Pirolizde sıcaklık yüksek, süre kısa tutulursa ağırlıklı olarak sıvı ürün elde edilecektir. Sıcaklık düşük, süre uzun tutulursa katı ürün oluşumunun daha fazla olduğu görülecektir. Sıcaklığın ve sürenin uzun tutulduğu piroliz işlemlerinde ise gaz oluşumu gözlenmektedir. Katı, sıvı ve gaz ürünlerin eldesinde proses parametrelerindeki farklılıklar, üretimde farklılıklara neden olabilecektir (Brigdwat, 1999). Piroliz sonucu elde edilen katı ürün, aktif karbon üretimi için kullanılabilir.

2.6. HTK Yöntemi

Biyokütlenin doğada kömüre dönüşmesi oldukça uzun zaman almaktadır. Bu dönüşümün mekanizmasını anlayabilmek ve süreci kısaltabilmek için bilim adamları çeşitli çalışmalar yapmışlardır. Yapılan bu çalışmalar neticesinde biyokütleden kömürün birkaç saat sonunda elde edilebileceği görülmüştür. Bu amaçla kullanılan HTK işlemi, biyokütlenin kapalı bir kap içerisinde basınç ve sıcaklık etkisinde kritik altı suyun (180-350 °C) reaksiyon ortamı olarak kullanılması ile kömür eldesine dayanan bir termokimyasal dönüşüm yöntemidir. Kritik altı su, mevcut şartlarda apolar çözücü olarak davranarak biyoküttele bulunan organik bileşenlerin çözünürlüğünü arttırmaktadır.

HTK işlemi, deney koşullarına göre (300-800 °C) yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında ya da 300 °C'nin altındaki sıcaklıklarda olmak üzere iki şekilde yapılabilmektedir. HTK işleminde reaksiyon esnasında hidroliz, dehidratasyon, hidroksimetil furfural (HMF) benzeri ara ürünler, polimerik ve aromatik yapıların oluşumu gibi olaylar gerçekleşmektedir.

HTK işlemi sonucunda katı olarak HK, sıvı ve az miktarda gaz ürün elde edilmektedir. HTK işlemi sonucunda HK' nin nem içeriğinin azalması nedeniyle, depolamada çürüme ihtimali azalmaktadır. HK, kömür santrallerinde kullanılmak amacıyla peletlere dönüştürülebilir. Sıvı ürün ise uygun çözücülerde ekstraksiyon işlemi ile farklı fraksiyonlarına ayrılabilir (Atilla, 2015). HTK yöntemi, geleneksel karbonlaştırma yöntemlerine göre daha az enerji gerektirir. Ayrıca daha kısa sürede daha fazla verim elde edilmektedir (Reza ve ark., 2011).

HTK yöntemi biyokütlenin kurutulmadan kullanılabilir olması, diğer termokimyasal yöntemlere göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebiliyor olması ve yüksek hidrokömür verimliliği (%40-%70 arası) nedeniyle tercih edilmektedir.

2.6.1.HTK İşleminde Tepki Mekanizmaları

2.6.1.1.Hidroliz

Biyomakromoleküllere 1 mol suyun ilave edilmesi ile meydana gelen hidrolitik reaksiyonlar sonucunda ester ve eter bağları bölünmeye uğramaktadır (Funke ve Ziegler, 2010). HTK işlemi esnasında 180 °C sıcaklıkta hemiselüloz hidroliz olurken, sıcaklığın 200 °C yi geçmesi ile selüloz ve lignin hidrolize uğramaktadır (Ying ve ark.,2011; Basso, 2016). HTK işlemi esnasında selülozun hidrolize uğraması ile farklı yapıdaki oligomerler ve glukoz oluşumu görülmektedir (Garrote ve ark., 1999; Ogihara ve ark., 2005).

2.6.1.2.Dehidrasyon

HTK esnasında yapılan dehidrasyon yani kurutma 300 °C den düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinde biyokütlenin kimyasal yapısının bozulmadan suyun uzaklaştırıldığını göstermiştir (Yu ve ark., 2008). Kimyasal dehidrasyon sonucu H/C ve H/O oranının düşürülmesi ile biyokütlenin ciddi miktarda karbonlaştırılması sağlanmaktadır (Lau ve ark., 1987; Kabyemela ve ark., 1999; Funke ve Ziegler, 2010).

HTK esnasında H/C ve H/O oranlarına bakıldığında dehidrasyonun dekarboksilasyondan daha önemli bir mekanizma olduğu görülmektedir (Basso, 2016).

2.6.1.3.Dekarboksilasyon

HTK işlemi sırasında yapıdaki karboksil (-COOH) grubunun bozulması ya da yapıdan ayrılması dekarboksilasyon işlemidir (Blazsó ve ark., 1986; Lau ve ark.,1987; Funke ve Ziegler, 2010; Basso,2016). 150 °C'nin üzerinde gerçekleşen dekarboksilasyonda karboksil ve karbonil grupları sırasıyla CO₂ ve CO oluşumunu gerçekleştirirler (Murray, 1972). HTK' da selülozun bozunması sırasında fazla miktarda oluşan formik asidin ayrışmasıyla CO₂ ve H₂O oluşumu gerçekleşebilmektedir (Boateng, 2015).

Yapılan çalışmalar HTK da düşük sıcaklıkların her ne kadar dekarboksilasyon için etkili olmadığını gösterse de dehidrasyon için yeterli olduğunu göstermiştir (Titirici ve ark., 2007).

2.6.1.4.Polimerizasyon

HTK da HK elde etmek için kullanılan yöntemlerden bir tanesi polimerizasyondur (Kruse ve Gawlik, 2003). Biyomakromoleküllerin hidrotermal koşullar altında bozunmasıyla oluşan parçalar oluşum derecelerine bağlı olmakla birlikte oldukça reaktiftirler. Doymamış bileşiklerin polimerleşmesi ile hidroksil ve karboksil grupları ortadan kaldırılırken oluşan sert çökelti istenmeyen yan reaksiyon olarak kabul edilmektedir (Funke ve Ziegler, 2010).

2.6.1.5.Aromatizasyon

HTK prosesinde kömürün temel bileşeni olarak kabul edilen aromatik yapılar hidrotermal koşullarda oldukça karardır (Funke ve Ziegler, 2010). Selüloz ile yapılan karbonizasyonda yüksek miktarda aromatik yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir (Tsukashima, 1967; Luijckx, 1994; Sevilla ve Fuertes, 2009). Alkali koşullar altındaki reaksiyonlarda aromatik yapı oluşumunun arttığı gözlenmiştir (Nelson, 1984). Ayrıca yapılan analizler reaksiyon sıcaklığının yüksek ve reaksiyon süresinin uzun tutulduğu

koşulların, daha fazla aromatik yapıya sahip karbon yapılarını oluşturduğunu göstermektedir (Sugimoto ve Miki, 1997).

2.6.2. HTK' nın Diğer Termal Dönüşüm Yöntemleriyle Karşılaştırılması

Enerji ihtiyacının düşük olması, reaksiyonların düşük sıcaklıklarda gerçekleşiyor olması ve elde edilen katı ürünlerde karbon miktarının yüksek olması HTK nın avantajları arasındadır. Ayrıca termokimyasal dönüşüm yöntemlerine göre hidrotermal karbonizasyonun diğer bir avantajı ön kurutma yapmadan hammaddeyi ıslak olarak kullanabilmektir. Termokimyasal yöntemlerde ön kurutma ilave enerji sarfiyatına neden olmaktadır.

HTK da kimyasallara ihtiyaç duyulmaması maliyetin azalması anlamında bir avantajdır (Titirici ve ark., 2007; Libra ve ark., 2011; Aydınçak,2012). HTK işlemi sırasında az miktarda karbonun gaza dönüşmesi ve olayın kapalı sistemde gerçekleşiyor olması sera gazı salınımını da azaltmaktadır (Bridle ve ark., 1990; Cantrell ve ark., 2007).

2.6.3.HTK Üzerinde Etkili Olan Çalışma Parametreleri

2.6.3.1.Sıcaklık

HTK işleminde elde edilen ürünün özellikleri ve tepkimenin hızını etkileyen en önemli faktör sıcaklık olarak kabul edilmektedir (Landais ve ark., 1994; Peterson, 2008; Funke ve Ziegler, 2010; Yan ve ark., 2010; Mumme ve ark., 2011).

Yapılan çalışmalara bakıldığında HTK da sıcaklığın etkisi incelendiğinde hemiselülozun 180-200°C aralığında, ligninin 180-220 °C aralığında, selülozun ise 220 °C nin üzerinde hidroliz olduğu görülmektedir (Bobleter, 1994; Hashaikeh ve ark., 2007; Funke ve Ziegler, 2010; Ying ve ark., 2011; Basso, 2016).

2.6.3.2.Bekletme süresi

HTK işleminde tepkimenin türüne göre bekletme süresi dakika, saat ya da gün olabilmektedir.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde bekletme süresinin karbonizasyon üzerinde çok farklı etkilerinin olduğu görülmektedir. Çalışmaların bir kısmında bekletme süresinin HK karbon oluşumunu arttırdığı görülürken (Schuhmacher ve ark., 1960; Funke

ve Ziegler, 2010), bir kısmında ise azalttığı (Mumme ve ark., 2011; Zhang ve ark.,2014) dikkat çekmektedir. Literatürde bekleme süresinin HK karbon içeriğinin oluşumuna hiç etkisinin olmadığı (Heilmann ve ark., 2010; Berge ve ark.,2011) çalışmalarda mevcuttur.

2.6.3.3.Katı yükü

Biyokütlenin suya olan oranı katı yük olarak tanımlanır. Hammaddede bulunan su oranının fazla olması nem arttırdığından dolayı oluşacak HK' nın özelliklerini ve karbonizasyondan elde edilecek verimi etkilemektedir (Basso,2016; Missaoui, 2017). Nem içeriği yüksek olan biyokütlelerde HK oluşumunda fazla miktarda karbon kaybı olduğu gözlenmiştir (Libra ve ark., 2011).

2.6.3.4.Basınç

Reaktörde gerçekleşen HTK sırasında oluşan gazlar basınç oluşumuna neden olmaktadır. Çalışılan sıcaklığa gelindiğinde basınç en yüksek değerine ulaşır.

Yüksek basınçlarda biyokütleden ayrılabilen maddeler daha kolay çözünebilmektedirler (Hashaikh ve ark., 2007).

2.6.3.5. pH

Laktik asit, asetik asit ve formik asit gibi asitler hidrotermal karbonizasyon işlemi esnasında oluşarak pH ın düşmesine neden olmaktadır. Biyokütlenin hidrolizi asidik koşullarda daha kolay gerçekleşmektedir. Ayrıca hidroliz sonucunda oluşan bazı yan ürünler katalizör olarak görev yapabilmektedir (Kuster, 1990; Sevilla ve Fuertes, 2009; Boateng, 2015; Basso, 2016).

2.7.Su Kirliliği

2.7.1.Atık su arıtım yöntemleri

Atık suları arıtmak amacıyla fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere 3 yöntem kullanılmaktadır.

2.7.1.1. Fiziksel Arıtma

Membran filtrasyonu, iyon değişimi ve adsorpsiyon olmak üzere 3 fiziksel arıtma yöntemi kullanılmaktadır.

Membran filtrasyonu içme ve kullanma sularının arıtımında, endüstriyel atık suların arıtılmasında, boyar maddelerin sudan ayrılmasında ve metal gidermede kullanılabilir. Kimyasal maddeye ihtiyacın diğer yöntemlere göre daha az olması, sıcaklık ve mikrobiyal etkilere karşı dirençli olması bu yöntemin üstünlükleridir. Membranın tıkanma ihtimali, ekipman maliyetleri ve ayırmadan sonra oluşan atığın bertaraf problemlerine neden olması bu yöntemin dezavantajlarıdır (Robinson ve ark., 2001).

İyon değişim yöntemi, suya sertlik veren kalsiyum ve magnezyum iyonlarının giderilerek suyun yumuşatılmasında veya boyar madde içeren atık suların arıtılmasında kullanılmaktadır. İyon değişimi yönteminde kullanılan reçinenin az sayıda boyar maddeye etki ettiği düşünüldüğünden, bu yöntem atık sulardaki boyar maddeleri arıtmada yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bununla birlikte iyon değiştirici reçineler Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Reçinedeki sodyum iyonları Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonları ile yer değiştirerek suyun sertliğini gidermektedir. Reçinenin Ca^{+2} ve Mg^{+2} ile doyması nedeni ile rejenerasyona ihtiyaç duyulur. Rejenerasyonda kullanılan organik çözücülerin maliyeti en büyük dezavantajdır. Rejenerasyondan sonra reçinenin tekrar kullanılabilmesi ve kullanılan çözücünün tekrardan iyileştirilerek kullanılabilmesi ise yöntemin avantajları arasındadır (Slokar ve Marechal, 1998).

Adsorpsiyon yöntemi, atık suların arıtımında etkili sonuçlar verdiği için son dönemlerde sıkça kullanılmaktadır. Ekonomik ve uygulama alanı geniş bir yöntemdir. Sıcaklık, pH, adsorban miktarı ve yüzey alanı, çözünen maddenin cinsi, karıştırma hızı gibi birçok faktör adsorpsiyonu etkilemektedir.

Çözeltide çözülmüş halde bulunan maddelerin, bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon denir. Bu yüzey (ya da ara yüzey) sıvı-gaz, sıvı-katı ya da sıvı-sıvı arasında olabilir. Katının yüzeyinde tutunan maddeye adsorplanan, tutunan bu maddelerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon adı verilmektedir (Sarıkaya, 2005). Bu yöntemde adsorplayıcı olarak genellikle aktif karbon kullanılmakla birlikte, hazırlanışının pahalı olması nedeniyle daha ucuz olan ve doğada bol bulunan bakteri, alg, mantar gibi

biyokütleler kullanılarak biyosorpsiyona dönük çalışmalara hız verilmiştir. Yalnız biyosorpsiyonda kullanılan adsorplayıcı maddelerin adsorplama kapasitelerinin düşük olması yöntemin bir dezavantajıdır (Saygılı, 2015).

2.7.1.2.Kimyasal Arıtma

Atık suların arıtımında kullanılan en yaygın kimyasal yöntemler; ozon, fotokimyasal yöntem, oksidasyon, sodyum hipoklorit, kimyasal flokleştirme ve çöktürme, elektrokimyasal yöntemle arıtmadır.

İyi bir yükseltgeyici olan ozonla, ciddi boyutlarda renk giderimi gerçekleştirilebilmektedir. Ozonlama ile meydana gelecek renk giderimi, kullanılmış olan boyanın türüne göre farklılık gösterecektir. Ozonlamanın en büyük dezavantajı, yarı ömrünün (tipik olarak 20 dakika) kısa olmasıdır (Slokar ve Marechal, 1998). Ayrıca maliyetinin yüksek olması ve ozonlamanın sürekli olmasının gerekliliği diğer dezavantajlarıdır.

Fotokimyasal yöntemde, UV cinsi ışık kullanılmaktadır. Bu yöntemde UV ışınları, hidrojen peroksit varlığında boya moleküllerini H_2O ve CO_2 ye dönüştürmektedir. Tepkimede UV ışınları H_2O_2 'yi aktif hale getirerek hidroksil radikallerinin oluşmasını sağlamaktadır (Eşitlik 2.6).



Organik maddenin oksidasyonu kimyasal olarak gerçekleştirilmiş olur. Boyar maddenin yapısı, pH, UV ışınının şiddeti boyar maddenin giderim hızını etkilemektedir (Robinson ve ark., 2001). Fotokimyasal yöntemle boyar maddelerin atık sulardan arıtılmasında en büyük avantaj atık çamurun oluşmaması, kötü kokuya sebep olan organik maddelerin önemli ölçüde azaltılmasıdır.

Sodyum hipoklorit ($NaOCl$) yönteminde, Cl^+ iyonu ile boya molekülünün amino grubu etkileşerek azo bağı kırılır. Klor derişiminin artmasıyla renkli atık sularının renk giderimi de artmaktadır. Asit ve direkt boyalar için renk gideriminde bu yöntem iyi sonuçlar vermektedir. Dispers boya çözeltilerinde renk gideriminde bu yöntemden iyi sonuçlar alınamamıştır (Slokar ve Marechal, 1998).

Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yönteminde, genellikle koagülasyon, flokülasyon ve çöktürme işlemleri kullanılmaktadır. Bu işlemler tekstil atık sularındaki

boyar maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Koagülasyon işleminde fazla miktarda çamurun oluşması ve bunun uzaklaştırılmasının gerekliliği büyük bir problemdir (Hao ve ark., 2000). Ayrıca flokleşme ve çökelme işlemlerinde kimyasal maddeler kullanılmaktadır.

Elektrokimyasal yöntem, iletken çözelti ortamına yerleştirilen iki elektrot sayesinde akım yardımıyla elektrokimyasal tepkimeleri başlatma temeline dayanmaktadır. Bu yöntemde demir elektrotların kullanılmasıyla boyar maddelerin indirgenerek sulu ortamdan uzaklaştırılması söz konusudur. Çamurun oluşmaması bu yöntemin en büyük avantajlarından. Demir hidroksitin oluşumunda büyük bir dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır (Babu ve ark., 2007).

2.7.1.3.Biyolojik Arıtma

Biyolojik arıtma yöntemlerini aerobik, anaerobik ve biyosorpsiyon yöntemi olmak üzere üç kısımda inceleyebiliriz.

Aerobik yöntemde, bakteri ve mantarlar en fazla kullanılan iki mikroorganizma çeşididir. Bu mantar ve bakterilerdeki enzimler organik yapıdaki bileşikler parçalar. Fakat birçok boyar madde bu yöntemle indirgenememekte veya zor indirgenmektedir (Wallace, 2001).

Anaerobik yöntem, aerobik yöntemle parçalanamayan birçok boyar maddenin parçalanmasında etkili olmaktadır. Anaerobik yöntemde renk gideriminin mümkün olabilmesi için ilave karbon kaynağı gereklidir. İlave karbonun CO_2 ve CH_4 'a dönüştürülmesi ile açığa çıkan elektronlar boyayla reaksiyona girerek azo bağının indirgenmesini sağlamaktadır. Böylece renkten sorumlu olan azo bağı kırılarak, renk giderimi gerçekleştirilmiş olur. Bu olay oksijen varlığında gerçekleşmemektedir. Bundan dolayı aerobik procesten önce anaerobik koşullarda azo bağı kırılmalıdır. Bu yöntemin avantajı boyar maddeler uzaklaştırılırken aynı zamanda biyogaz üretiminde gerçekleşiyor olmasıdır. Oluşan biyogazın tekrar kullanılması enerji maliyetlerini düşürecektir (Robinson ve ark., 2001).

Biyosorpsiyon, biyokütle tarafından kimyasal maddelerin adsorpsiyonudur. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede farklılık gösterdiği için, bunların biyokütle ile olan etkileşimleri hem biyokütlenin hem de boyar maddenin spesifik

kimyasına bağlıdır. Bundan dolayı kullanılan biyokütlenin yapısı ve boya bağlanma hız ve kapasitelerinin farklı olmasına neden olmaktadır (Robinson ve ark., 2001).

2.7.1.4.İleri Arıtma

Oksijen ilavesi, hidrojen uzaklaştırılması oksidasyon-indirgenme proseslerinde kullanılan yöntemlerdir.

Aktif karbon adsorpsiyonu, aktif silika adsorpsiyonu adsorpsiyon kolonlarında kullanılan yöntemlerdir.

Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz membran sistemlerinde kullanılan yöntemlerdir.

Azot giderimi ve fosfor giderimi ileri biyolojik arıtmada kullanılan yöntemlerdir.

2.8.Adsorpsiyon

Fiziksel, kimyasal ve elektrostatik olmak üzere 3 çeşit adsorpsiyon vardır.

Van der waals kuvvetlerinin etkin olduğu, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon denir. Genellikle düşük sıcaklıklarda meydana gelir. Fiziksel adsorpsiyonun, kritik sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda bir önemi kalmamaktadır (Tatlı, 2003; Sarıkaya, 2004).

Adsorplanan moleküller ile adsorplayıcı yüzey arasında kimyasal bağların meydana gelmesi sonucu oluşan adsorpsiyon türüne kimyasal adsorpsiyon adı verilir. Fiziksel adsorpsiyon -20 kJ/mol, kimyasal adsorpsiyon ise -200 kJ/mol civarındaki adsorpsiyon ısılarında görülmektedir. Fiziksel adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyona dönüşmesi çok yüksek sıcaklıklarda gözlemlenebilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon çoğu zaman, katının yüzeyindeki aktif bölgelerde meydana gelir. Katının bütün yüzeyinde meydana gelmez. Tersinmezdir ve tek tabakalıdır (Sarıkaya, 2004; Treybal, 1981). Fiziksel adsorpsiyonun hızı, kimyasal adsorpsiyonun hızından daha yüksektir. Kimyasal adsorpsiyon, kritik sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda da devam etmektedir (Ekinci, 1996).

Elektrostatik adsorpsiyon, çözelti içerisindeki iyonik yapıdaki adsorplananların elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile yüzeydeki yüklü bölgelere tutunması işlemidir.

Elektrostatik adsorpsiyonda, elektrik yükü fazla ve küçük çaplı olan iyonların adsorpsiyonu daha iyi gerçekleşir (Aytan, 2010).

2.8.1.Adsorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri, adsorplayıcı ile adsorplanan madde arasındaki etkileşimleri tanımlar. En uygun izoterm modeli belirlenirken, deneysel veriler ile farklı izoterm modellerinin uyumu incelenir. Bunun neticesinde adsorpsiyon mekanizması açıklanır (Li ve ark., 2008; Kayman, 2009; Sezer, 2010; Aytan, 2010).

Adsorpsiyon izoterm çalışmalarının yapılaş amacı, adsorplayıcının ömrünü ve suyun arıtımı için ekonomik olup olmadığını belirleme, adsorplama etkisi hakkında bilgi edinme ve adsorplama miktarını belirlemedir (Güneysu, 2003).

En yaygın kullanılan izoterm modelleri Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmet-Teller (BET) ve Temkin'dir.

Langmuir İzoterm Modeli: Yüzeyde gerçekleşen tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklayan izoterm modelidir (Langmuir, 1918). Bu model; adsorpsiyonun yüzeyde ve tek tabakada gerçekleştiği, belirli bir zaman aralığında adsorplanan ve yüzeyden ayrılan madde miktarının birbirine eşit olduğu, adsorpsiyona uğramış moleküller arasında etkileşimin olmadığı, yüzeydeki bütün adsorpsiyonun aynı mekanizma ile gerçekleştiği ve adsorplanan taneciklerin aynı adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu kabullerine dayanmaktadır (Allen ve ark., 2003; Beyhan, 2003; Wang ve Li, 2005; Vijayaraghavan ve ark., 2006; Kabak, 2008).

Gazların adsorpsiyonu için kullanılan Langmuir denkleminin çözelti adsorpsiyonuna uyarlanmasıyla eşitlik 2.7 elde edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.7)$$

Buradan bulunacak R^2 değerinden uygulanacak izoterm modelinin uygunluğu belirlenir.

Freundlich İzoterm Modeli: Heterojen yüzey enerjilerindeki değişimin adsorpsiyon ısısına bağlı olarak gerçekleştiğini tanımlayan bir modeldir (Freundlich, 1906). Bu izoterm, orta derişim veya basınçlarda adsorpsiyonu tamamiyle deneysel olarak vermektedir. Derişim veya basınçla, adsorplanan madde miktarı hızlı bir biçimde artarken, katı yüzeyinin adsorplanan madde ile doyması nedeniyle adsorpsiyon hızı daha yavaş artış gösterecektir. Bu durum için Freundlich denklemi (Eşitlik 2.8) kullanılır.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.8'e göre elde edilen $\ln q_e$ ile $\ln C_e$ arasında çizilen grafikten elde edilecek doğrunun eğiminden n değeri bulunurken, K_F sabiti ise kesim noktasından bulunmaktadır (Memon ve ark., 2007; Rao ve ark., 2009).

Bruanuer-Emmet-Teller (BET) İzoterm Modeli: Gözenekli yapıda bulunan katıların özgül yüzey alanlarını tespit etmek için BET izoterm modeli kullanılmaktadır. Yüzey alanı adsorpsiyon karakterizasyonunda önemli bir parametredir. BET modeli çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için kullanılmaktadır. BET izoterm denklemi (Eşitlik 2.9) aşağıda verilmiştir.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_0} \quad (2.9)$$

Eşitlik 2.9 'daki P/P_0 'ın $P/V(P_0 - P)$ değerlerine göre çizilecek grafiğinden elde edilecek eğimden V_m , kaymadan ise c değeri bulunur.

Temkin İzoterm Modeli: Dolaylı adsorplayıcı/adsorplanan etkileşimlerinin, izoterm üzerindeki etkisini dikkate alarak ileri sürülen Temkin izoterm modeli adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün üstel değil, doğrusal olduğu varsayımı ile türetilmiştir (Temkin ve Pyzhev, 1940). Bu durum eşitlik 2.10 ile ifade edilmiştir.

$$V = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(K_T P) \quad (2.10)$$

Eşitlik 2.10 doğrusallaştırılarak eşitlik 2.11 elde edilir.

$$V = B \ln K_T + B_T \ln P \quad (2.11)$$

Burada eşitlik 2.12 kullanılarak,

$$B_T = \left(\frac{RT}{b}\right) \quad (2.12)$$

$\ln P$ 'nin V 'ye karşı çizilen çizgisel grafiğinin eğiminden B_T , kayma değerinden ise K_T belirlenir.

2.8.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Kimyasal reaksiyon hızını etkileyen faktörleri ve bu reaksiyonların ne kadar hızlı meydana geldiğini açıklayabilmek için çeşitli kinetik modeller ortaya konmuştur. Bu modellerin ortaya koyduğu eşitliklerden yararlanarak adsorpsiyon kinetik verilerinin

analizi yapılır. En yaygın kullanılan kinetik modeller Lagergren, Ho-Mckay, Elovich ve Weber-Morris modelleridir (Uğurlu, 2009).

Lagergren Modeli (Yalancı Birinci Mertebe): Bu model katı- sıvı sistemlerinde adsorplama kapasitesi ile zaman değişimi arasındaki ilişkiyi ifade etmektedir (Lagergren, 1898). Lagergren tarafından geliştirilmiştir. Bu ilişkiyi ortaya koyan eşitlik 2.13 aşağıda görülmektedir.

$$Dq_t = k_{a,1}(q_e - q_t) \quad (2.13)$$

Eşitlik 2.13 ‘ün $t=0$ için $q_t=0$ ve $t=t$ için $q_t=q_t$ sınır koşullarına göre integrasyonu yapılırsa (Eşitlik 2.14) çizgisel denklemi elde edilir.

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{log}q_e - \frac{k_{a,1}}{2,303} t \quad (2.14)$$

Eşitlik 2.14 ‘e göre t ‘nin $\text{log}(q_e - q_t)$ ‘ye göre çizilecek doğrunun eğiminden $k_{a,1}$ ve kayma değerinden q_e değeri belirlenmektedir.

Ho-Mckay Modeli (Yalancı İkinci Mertebe): Ho-Mckay modeli, adsorplama kapasitesi ile zaman değişimi arasındaki ilişkiyi eşitlik 2.15 ile ifade etmiştir (Ho ve Mckay, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{a,2} (q_e - q_t)^2 \quad (2.15)$$

Eşitlik 2.15 ‘in $t=0$ için $q_t=0$ ve $t=t$ için $q_t=q_t$ sınır koşullarına göre yapılan integrasyonu sonucunda Eşitlik 2.16 elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_{a,2}t \quad (2.16)$$

Eşitlik 2.16 lineerleştirilerek düzenlenirse eşitlik 2.17 elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{a,2} q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (2.17)$$

Eşitlik 2.17 ‘ye göre t ile t/q_t değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden q_e , kayma değerinden $k_{a,2}$ değerleri bulunur.

Ho-Mckay kinetik modeli ile belirlenen $k_{a,2}$ değerinden eşitlik 2.18 ve eşitlik 2.19 ‘dan yararlanmak suretiyle h ve $t_{1/2}$ değerleri hesaplanabilir.

$$H = k_{a,2} q_e^2 \quad (2.18)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{a,2} q_e} \quad (2.19)$$

Aktivasyon enerjisi (E_a), adsorpsiyon olayının fiziksel ya da kimyasal olarak gerçekleştiği ile ilgili olarak bizlere fikir vermektedir. Aktifleşme enerjisinin 5-40 kJ/mol değerleri arasında olması halinde olay fiziksel, 40-800 kJ/mol değerleri arasında olması durumunda kimyasal olarak değerlendirilir (Nollet ve ark., 2003).

Ho-Mckay kinetik modeli ile belirlenen $k_{a,2}$ değerlerinden eşitlik 2.20 'den yararlanarak aktivasyon enerjisi (E_a) belirlenebilir. Böylece adsorpsiyon olayının fiziksel ya da kimyasal olarak gerçekleştiği ile ilgili yorum yapılabilir.

$$\ln k_{a,2} = \ln k_o - \frac{E_a}{RT} \quad (2.20)$$

Elovich Modeli: Heterojen katı yüzeylerde meydana gelen kimyasal adsorpsiyonu açıklayabilmek için Roginsky ve Zeldovich tarafından geliştirilen bir modeldir (Bhattacharya ve Gupta, 2006). Elovich denklemi eşitlik 2.21 ile ifade edilmektedir.

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{-\beta qt} \quad (2.21)$$

Eşitlik 2.21 'in integrasyonundan eşitlik 2.22 elde edilir.

$$q_t = \frac{1}{\beta_t} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2.22)$$

Eşitlik 2.22 'e göre $\ln t$ ile q_t değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden β , kayma değerinden ise α sabitleri bulunur.

Lagergren (Eşitlik 2.14), Ho-Mckay (Eşitlik 2.17) ve Elovich (Eşitlik 2.22) denklemlerinde, çözümlerden elde edilen adsorpsiyon kinetik verileri değerlendirilerek elde edilen veriler eşitlik 2.23 ve eşitlik 2.24 hata analiz denklemlerinden yararlanmak suretiyle lineer korelasyon katsayısı (R^2) ve normalize edilmiş standart sapma (Δq (%)) hata analiz değerleri tespiti yapılır. Buradan adsorplayıcı ve adsorplanan sistemine dair uygun kinetik modelin tespiti yapılır.

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{err}}{SS_{tot}} \quad (2.23)$$

$$\Delta q(\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{q_{e,exp} - q_{e,cal}}{q_{e,exp}} \right)^2}{N-1}} \times 100 \quad (2.24)$$

Weber-Morris Modeli (Parçacık İçi Difüzyon): Lagergren, Elovich ve Ho-Mckay kinetik modelleri ile çözümlenen adsorpsiyonda, adsorpsiyon mekanizması açıklanamamaktadır. Bu durumu açıklayabilmek için Weber-Morris difüzyon modeli kullanılmaktadır. Çözünen transferi katı-sıvı adsorpsiyon sistemlerinde ya parçacık içi difüzyonu ya dış kütle transferi ya da her ikisi ile birlikte karakterize edilmektedir. Adsorplananın, çözümlenen adsorpsiyonla uzaklaştırılma mekanizmasının aşağıdaki basamaklarla gerçekleştiği kabul edilir (Mathews ve Weber, 1976).

- Adsorplayıcı yüzeyine, adsorplananın yığın çözelti ortamından göçmesi.
- Adsorplananın, sınır tabaka boyunca adsorplayıcı yüzeyine difüzyonu.
- Adsorplayıcı yüzeyindeki aktif bölgelerde, adsorplananın adsorpsiyonu.
- Adsorplayıcının iç kısmında bulunan gözeneklere, adsorplananın difüzyonu.

Difüzyonun adsorpsiyon süreci ve kinetiğine etkisini Weber ve Morris (Weber ve Morris, 1963) eşitlik 2.25 ile ifade etmişlerdir.

$$q_t = k_{id} \sqrt{t} + C \quad (2.25)$$

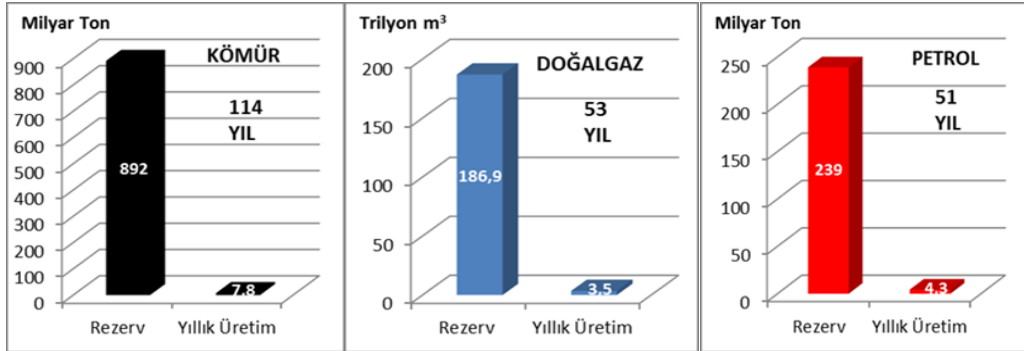
2.9.Enerji

2.9.1.Türkiye’de ve dünyada enerji

Bir ülkenin gelişiminde rol oynayan en önemli etkenlerden biri enerjidir. Nüfustaki artış, sanayi ve teknolojiye gelişim enerji tüketimini arttırmıştır. Bu durum her geçen gün artan enerji ihtiyacının karşılanmasını çözümlemesi gereken bir sorun haline getirmektedir. Dünya enerji tüketiminin %85.5 i fosil yakıtlardan (petrol, doğalgaz, kömür) karşılanırken, %10 luk kısmı yenilenebilir enerji kaynaklarından, %4.5 luk kısmında nükleer enerji kaynaklarından temin edilmektedir (Tetaş,2017).

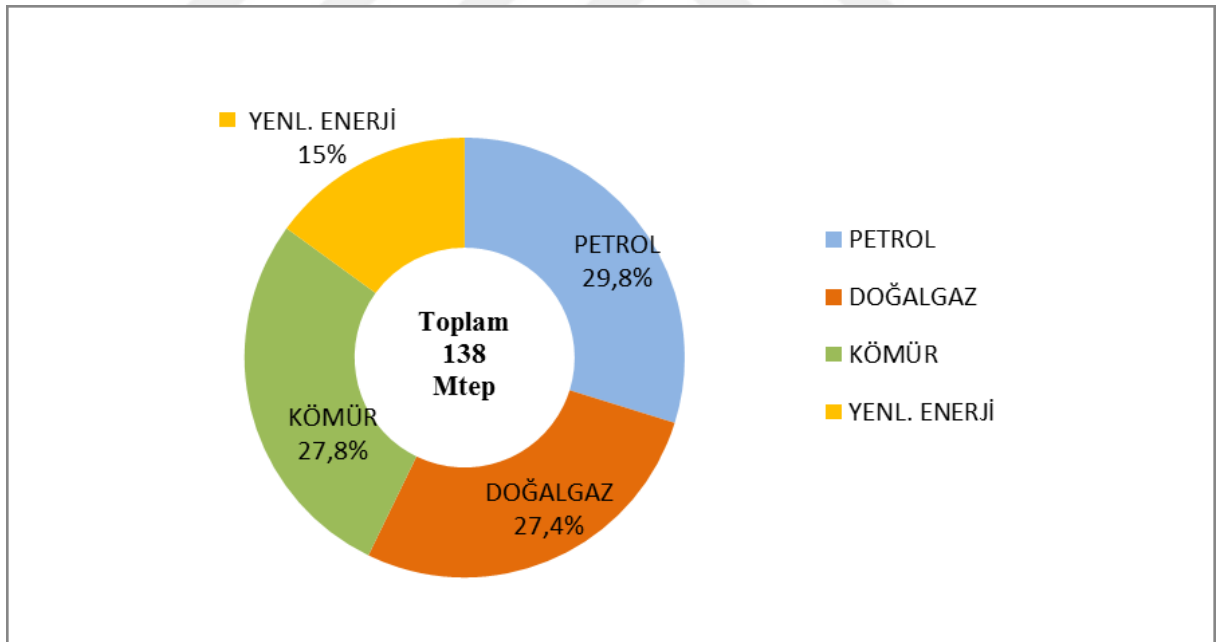
Türkiye’de enerji ihtiyacı büyük çoğunlukla fosil yakıtlar ve yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilmektedir. Ülkemizde henüz nükleer enerji ile enerji üretimi yapılmamakla birlikte nükleer santral kurma çalışmaları başlamıştır. Fosil yakıt bakımından ülkemizin yeterli yer altı zenginliğinin olmaması bizi enerji bakımından dışa bağımlı hale getirmektedir. Yapılan araştırmalara göre ülkemiz enerji yönünden %75 civarında dışa bağımlı durumdadır(<https://www.enerji.gov.tr>).

Fosil yakıtların tükenme ihtimaline karşılık yenilenebilir enerjiye yönelim artmıştır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Türlerine göre fosil yakıt rezervlerinin kalan ömürleri (Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2017)

Şekil 2.10 da görüldüğü gibi Türkiye’deki enerji tüketiminin %15 i yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının payının bu oranda artış göstermesi çevre kirliliğini azaltma yönünden önem arz etmektedir.



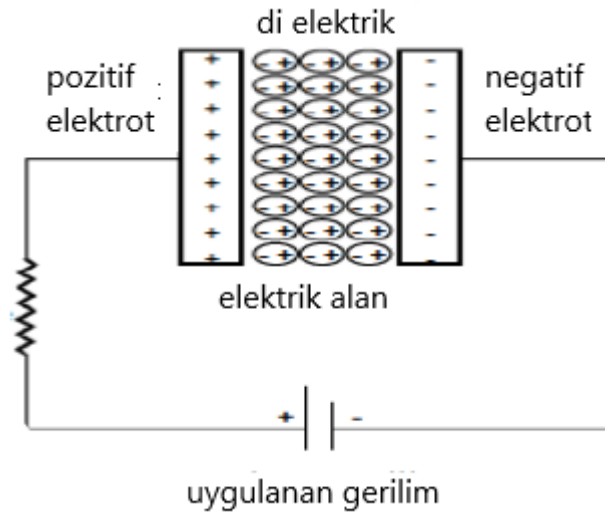
Şekil 2.10. Kaynak bazında Türkiye birincil enerji tüketimi, 2016 (TETAŞ, 2017)

2.9.2.Enerji Depolamanın Önemi ve Yöntemleri

Bir sistemin iş yapabilme kapasitesi en yaygın kullanılan enerji tanımıdır. Enerjinin istenildiğinde kullanılabilmesi için saklanmasına enerjinin depolanması denir. Günümüzde teknolojiye ilerde ve nüfustaki artış beraberinde enerji ihtiyacını da getirmektedir. Bu enerjinin her an kullanıma hazır halde tutulması depolanma ihtiyacını doğurmuş ve önemli kılmıştır (Sarı, 2011). Kimyasal, mekaniksel, ısı ve elektriksel olmak üzere çeşitli enerji depolama yöntemleri mevcuttur (Boztepe, 2006). Bu çalışmada elektriksel depolama yöntemlerinden süperkapasitörler, elektriksel çift tabaka kapasitörler, psödokapasitörler ve hibrit kapasitörler üzerinde durulacaktır.

2.9.2.1.Süperkapasitörler

Geleneksel kapasitörler, iki iletken elektrodun yalıtkan madde ile birbirinden ayrılması neticesinde oluşturulur. Gerilimin uygulanması ile elektrotların yüzeyinde zıt yükler birikmektedir. Yalıtkan madde tarafından yükler birbirinden ayrı tutulurlar. Bu sayede kapasitörler enerji depolayabilmektedirler (Halper ve Ellenbogen, 2006). Enerji depolayabilme özelliğine kapasitans adı verilir. Birimi 'Farad' dır. Şekil 2.11 de geleneksel bir kapasitör şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.11. Geleneksel kapasitörün şematik görünümü (<http://mitre.org>, 2006)

Depolanan pozitif yük miktarının, uygulanan voltaja oranı kapasitansı verir (Eşitlik 2.26).

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.26)$$

Bu eşitlikte;

C: Kapasitans (Farad)

Q: Depolanan pozitif yük miktarı (Coulomb)

V: Uygulanan voltaj (Volt)

Geleneksel kapasitörlerde kapasitans; elektrotların yüzey alanı ile doğru, elektrotlar arasındaki mesafe ile ters orantılı olarak değişir (Halper ve Ellenbogen, 2006; Kotz ve Carlen, 2000) (Eşitlik 2.27).

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{D} \quad (2.27)$$

Bu eşitlikte;

ϵ_0 : Boşluğun dielektrik sabiti(F/M)

ϵ_r : Bağlı dielektrik sabiti

A: Elektrotların yüzey alanı

D: Elektrotlar arası mesafe (m)

Kapasitans ile kapasitörde depolanan enerji doğru orantılıdır (Eşitlik 2.28).

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2.28)$$

Bu eşitlikte;

E: Kapasitörde depolanan enerji

Kapasitörün gücü eşitlik 2.29' da verilmiştir.

$$P = \frac{V^2}{4R} \quad (2.29)$$

Bu eşitlikte;

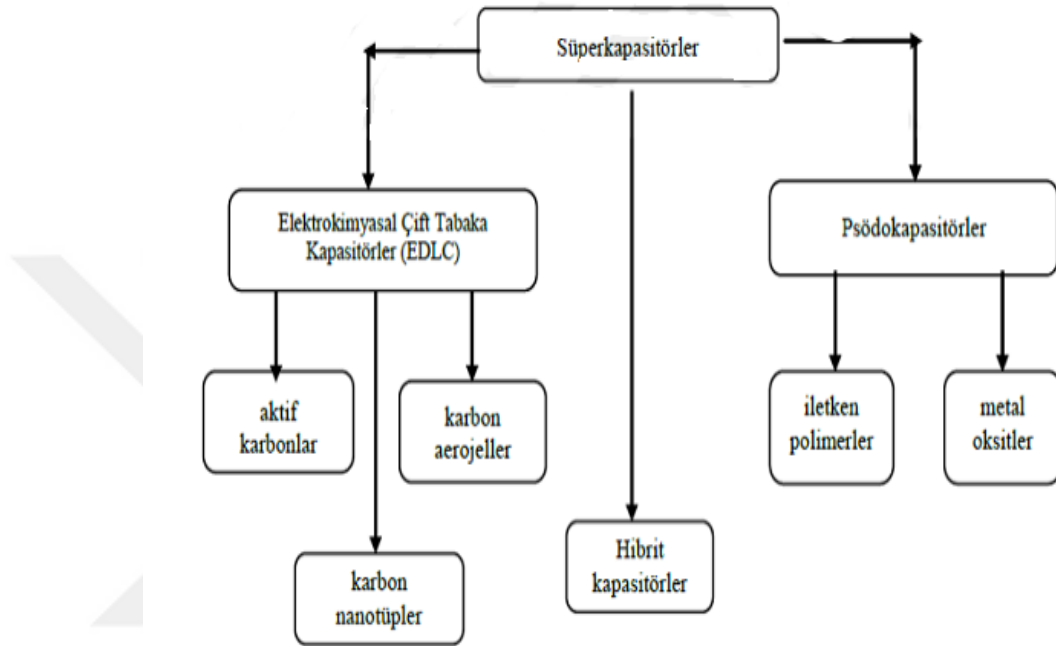
P: Kapasitörün gücü(W)

R: Eş değer seri direnç (ESR)(Ω)

Genel olarak süperkapasitörler; elektrolit, iki elektrot ve seperatörden meydana gelmektedir. Enerjinin hızlı bir şekilde depolanabilmesi ve aktarılabilmesi için dizayn edilmiş, elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin en önemli grubu

süperkapasitörlerdir. Süperkapasitörler, geleneksel kapasitörlerden yüzlerce kat fazla enerji depolarken, pillere kıyasla enerjiyi yaklaşık on kat hızlı aktarabilmektedir. Kullanım ömürleri uzundur (Pandolfo ve Hollenkamp, 2006).

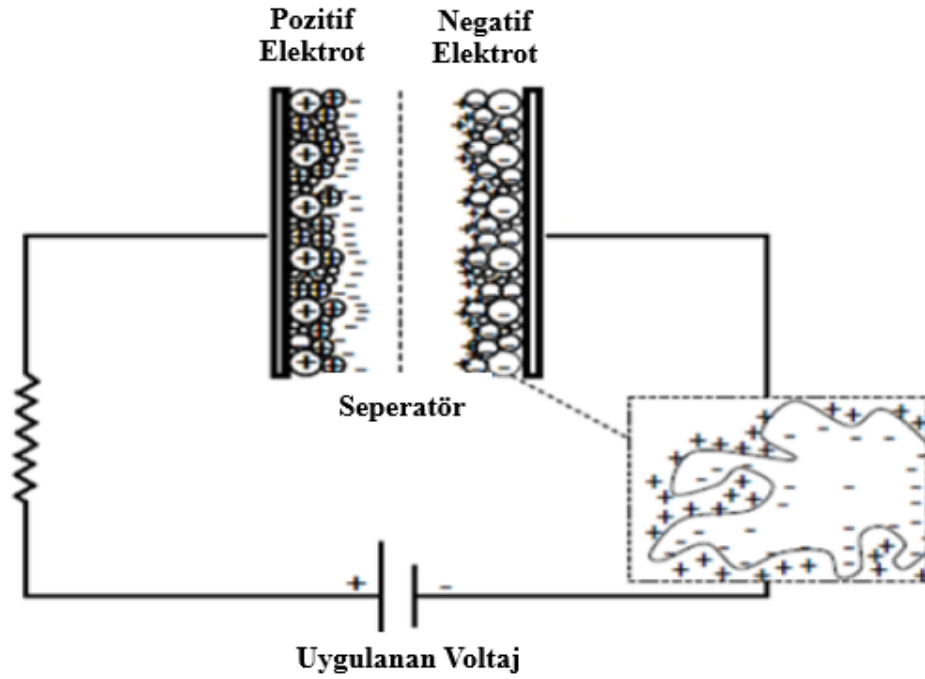
Süperkapasitörleri kullanılan elektrot malzemesi ve yük depolama mekanizmasına göre şekil 2.12 de görüldüğü gibi sınıflandırabiliriz.



Şekil 2.12. Süperkapasitör tipleri (<http://mitre.org>, 2006)

2.9.2.2.Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitör (EÇTK)

EÇTK; iki adet karbon esaslı elektrodun bir elektrolit içerisine daldırılması ile oluşur. Karbon esaslı elektrotların gözenekli ve yüksek yüzey alanına sahip olması gerekir. Elektrotlar bir seperatör aracılığı ile birbirinden ayrılır. Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler elektrot/elektrolit ara yüzeyinde oluşan iyonik bir tabakada elektrik enerjisini depolar (Kötz ve Carlen, 2000; Pandolfo ve Hollenkamp, 2006; Chen ve ark., 2012). Şekil 2.13'te EÇTK' nın şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.13. EÇTK 'nın şematik görünümü (Halper ve Ellenbogen, 2006)

EÇTK' lerde yük depolama işlemi, elektrostatik olarak faradayik olmayan (non-faradaic) mekanizma ile gerçekleşmektedir. Faradayik olmayan mekanizmada yük transferi elektrot/elektrolit ara yüzeyine gerçekleşmez (Dun ve Gogotsi, 2007).

EÇTK' lerde; yük depolanması esnasında iki elektrot yüzeyindeki gözenekli karbon malzeme ile elektrolit molekülleri ara yüzeyinde meydana gelen elektriksel çift tabakanın ilkinde Helmholtz Tabakası adı verilir. Helmholtz çift tabakasından ayrılan yükün elektrostatik olarak depolanması sonucu bu kapasitörlerde elektrik enerjisi elde edilmektedir (Frackowiak ve Beguin, 2001).

EÇTK' lerde kullanılan elektrotların, yüksek yüzey alanına sahip olması ve elektrotlar arasındaki mesafenin düşük tutulması nedeni ile bu kapasitörlerin enerji yoğunlukları ve kapasitansları, geleneksel kapasitörlere göre daha yüksektir (Frackowiak ve Beguin, 2001; Sharma ve Bhatti, 2010).

2.9.2.3.Psödokapasitörler

Psödokapasitörlerde yük depolama faradayik olarak gerçekleşmektedir. Bu kapasitörler depolamayı elektrot ile elektrolit arasındaki yük taşınımı sayesinde yaparlar. Yükün taşınımı yüzeyde veya yüzeye yakın yerlerde adsorpsiyonla olurken, yüzeyde

redoks reaksiyonlarıyla gerçekleşmektedir. Psödokapasitörlerin, EÇTK' lere göre daha yüksek kapasitans ve enerji yoğunluğuna sahip olması faradayik ve fiziksel yük depolama mekanizmalarının ikisininde aynı anda gerçekleştirmelerinden kaynaklanmaktadır. Elektrot malzemesi olarak psödokapasitörlerde, geçiş metal oksitleri (RuO_2 , SnO_2 , WO_3 , TiO_2 , MnO_2) ya da iletken polimerler (politiyofen, polianilin) ile modifiye edilmiş elektrot malzemeler kullanılır (Frackowiak ve Beguin, 2001; Hall ve ark., 2010).

Çizelge 2.1'de psödokapasitörler ile EÇTK' lerin karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 2.1. Psödokapasitörler ile EÇTK' lerin karşılaştırılması (Zhang ve ark., 2009)

	EÇTK	Psödokapasitör
Mekanizma	Elektrostatik (Faradayik olmayan)	Faradayik (Redoks reaksiyonları)
Elektrot Malzemeleri	Karbon esaslı	Metal oksit
Kapasitans	Yüksek	Daha yüksek
Enerji Yoğunluğu	Düşük	Orta (EDLC'nin iki katı)
Güç Yoğunluğu	Çok yüksek	Yüksek
Çalışma Ömrü	Çok yüksek	Yüksek
Çalışma Sıcaklıkları	-40°C ile 70°C arası	-40°C ile 70°C arası

2.9.2.4.Hibrit Kapasitörler

Hibrit kapasitörler, psödokapasitörler ve EÇTK'den daha yüksek performans elde etmek amacıyla geliştirilen süperkapasitörlerdir.

Hibrit kapasitörlerde genellikle anotta metal oksit malzeme kullanılırken, katotta ise karbon esaslı elektrot kullanılmaktadır. Bu sayede anotta faradayik reaksiyonlar gerçekleşirken, katotta ise faradayik olmayan yük depolama sağlanmaktadır. Hibrit kapasitörler bu sayede EÇTK ve psödokapasitör özelliklerinin ikisininde göstermektedir (Halper ve Ellenbogen, 2006; Peng ve ark., 2008).

Hibrit kapasitörlerin hem psödokapasitörlere göre çevrim ömrü hem de elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlere göre kapasitans ve enerji yoğunluğu daha yüksektir (Burke, 2000; Peng ve ark., 2008).

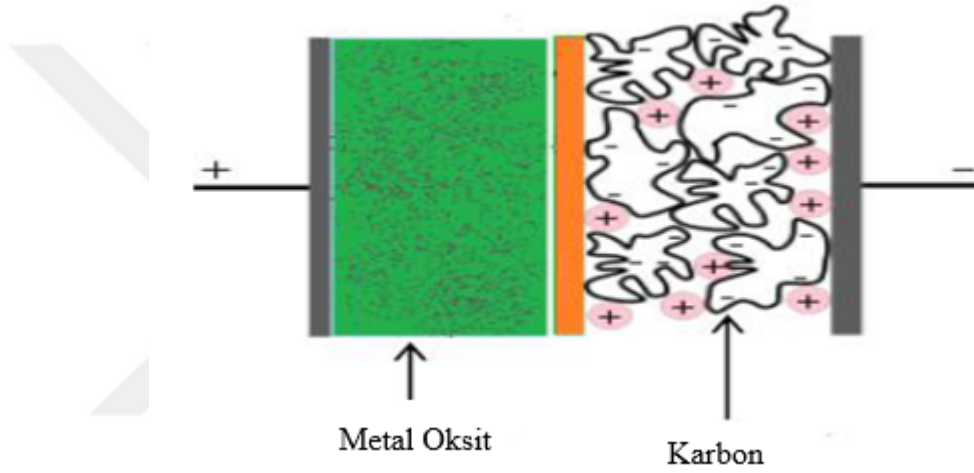
Hibrit kapasitörler kompozit, pil tipi ve asimetrik olmak üzere üç türdür.

Kompozit kapasitörler; metal oksitlerin ya da iletken polimerlerin, karbon esaslı malzemelerle birlikte kullanılması ile elde edilirler (Frackowiak ve Khomenko, 2005).

Pil tipi hibrit kapasitörler; pil elektrodu ile süperkapasitör elektrodunun birleştirilmesi ile elde edilirler (Halper ve Ellenbogen, 2006).

Asimetrik hibrit kapasitörler; psödokapasitörler ile elektriksel çift tabaka elektrotların birleştirilmesi ile oluşurlar (Arbizzani ve Mastragostino, 2001).

Aşağıda Şekil 2.14'te hibrit kapasitörün şematik görünümü bulunmaktadır.



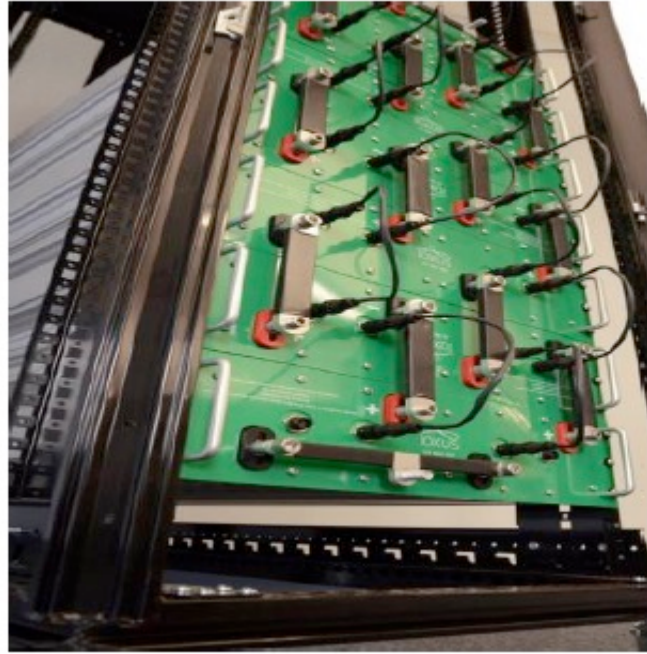
Şekil 2.14. Hibrit kapasitörün şematik görünümü (O'Connor ve ark., 2012)

2.9.3. Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları

Süperkapasitörler yüksek kullanım ömürleri, kısa sürede şarj olması ve güç iletiminin hızlı olması gibi özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanılmaktadır.

Günlük yaşamda kullanmış olduğumuz birçok tüketici elektronik ürünlerde süperkapasitörler kullanılmaktadır. Elektronik motorları, uydu alıcıları, fotoğraf makinaları, video kameralar, araba ses sistemleri, kesintisiz güç kaynakları bunlara örnek verilebilir. Güneş enerjisi ile çalışan sistemlerde de süperkapasitörler kullanılmaktadır. Güneş pilleri ve güneş lambaları buna örnek verilebilir (Kötz ve Carlen, 2000).

Kesintisiz güç kaynaklarında (UPS) süperkapasitörler, voltaj dengesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Şekil 2.15'te UPS'lerde kullanılan süperkapasitör modülleri görülmektedir (Ioxus Inc).



Şekil 2.15. UPS' lerde kullanılan süperkapasitör modülü (Ioxus Inc).

Motorun çalışması için gücün fazla gerektiği tank, traktör gibi araçların marş sistemlerinde de süperkapasitörler kullanılmaktadır (Kötz ve Carlen, 2000).

2.9.4.Elektrot yapımında kullanılan malzemeler

2.9.4.1. Karbon esaslı malzemeler

Karbon malzemeler; çevre dostu olması, yüksek iletkenliğe sahip olması, düşük maliyeti, kimyasal kararlılığının iyi olması, kompozit malzemelerle olan uyumu ve yüksek yüzey alanı gibi özelliklerinden dolayı elektrot malzemesi yapımında sıkça kullanılmaktadır (Frackowiak ve Beguin, 2001).

Karbon esaslı malzeme olan aktif karbon, karbon aerjel, karbon nanotüp, grafen gibi malzemelerden yapılan elektrotlar, EÇTK' lerin üretiminde kullanılmaktadır. Bu tarz elektrotlar süperkapasitörlerin kapasitansını arttırmada önemli işleve sahiptir (Halper ve Ellenbogen, 2006).

Aktif karbon, $400-3000 \text{ m}^2/\text{g}$ iç yüzey alanına ve gelişmiş gözenek yapısına sahip karbonların genel adıdır. Kullanılan ham madde ve üretim yöntemi aktif karbonun özelliğini değiştirmektedir (Yeganeh ve ark., 2006). $500-1500 \text{ m}^2/\text{g}$ spesifik yüzey

alanına sahip aktif karbon elektrotların spesifik kapasitansları 60-200 F/g dır (Zhang ve ark., 2009).

Karbon aerojeller, mezo gözenek yapısındadırlar. İletken karbon nano parçacıklardan meydana gelirler. İletkenlikleri iyi, yoğunlukları düşüktür. Karbon aerojel elektrotların spesifik yüzey alanları 500-900 m²/g dır. Kapasitansları ise 70-100 F/g aralığındadır (<http://www.mitre.org> 2012).

Karbon nanotüp elektrotlarda kullanılan malzemelerin yüzey alanları aktif karbonlardan daha düşüktür. Bu nedenle yalnız kullanıldıklarında kapasitanslarıda daha düşük olmaktadır. Karbon nanotüplerde kompozit kullanımı kapasitansı arttırmıştır. Karbon nanotüp elektrotların kapasitansı tek başına iken 10-100 F/g aralığında iken, kompozit kullanılarak elde edilen karbon nanotüplerin kapasitansının 350-600 F/g aralığında olduğu görülmektedir (Yu ve ark.,2015).

Grafen, grafitten elde edilen bir kristaldır. Yüzey alanı yüksek (2630 m²/g) (Peigney ve ark., 2001), elektriksel iletkenliği ve kimyasal açıdan kararlılığı gibi özellikleri nedeniyle diğer allotroplardan farklı bir yere sahiptir (Hou ve ark., 2011). Kompozit malzemeler için grafenin toz hali mükemmel bir destek maddesidir (Stankovich ve ark., 2006).

Son dönemlerde grafenin popülaritesi artmıştır. Bunda teorik spesifik alanının çok yüksek olması, ısı ve elektrik iletkenliğinin çok iyi olması (4840-5300 W/mK, 2.102 S/m) (Stoller ve ark., 2008) etkili olmuştur. Grafenin ortalama spesifik kapasitansı 550 F/g civarındadır (Inagaki ve ark., 2010).

Grafen içeren kompozitler ile grafenin kullanımına ilişkin yapılan bazı çalışmalar Çizelge 2.2' de gösterilmiştir (İnal, 2016).

Çizelge 2.2. Karbon elektrot yapılar

Malzeme	İşlem	Kapasitans F/g	Ref.
Grafen	CVD	80 F/cm ²	(Yoo ve ark., 2011)
rGO	İndirgenmiş grafen ve conv. kurutma	250	(Liu ve ark., 2010)
Fonksiyonellen miş GO	Grafit oksitin ısıtıl ışlemi	230	(Du ve ark., 2010)
N-katkılı grafen	N ₂ plazma	282	(Jeong ve ark., 2011)
PPy-grafen	Elektrokimyasal çöktürme	1510	(Mini ve ark., 2011)

2.9.4.2. Kompozit malzemeler

Farklı fazlar içeren birden fazla maddenin birbirine fiziksel olarak bağlanması ile oluşan yapıya kompozit malzeme denir (Chung ve Deborah, 1994). Metal oksit malzemelerin iletkenliklerinin yüksek olması nedeniyle psödokapasitörler için elektrot malzemesi olarak kullanılması düşünülmüş ve bu amaçla rutenyum oksit (RuO₂) üzerinde durulmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda rutenyum oksitin kapasitans özellikleri yüksek çıkmasına rağmen, maliyetinin yüksek olması ve bu nedenle endüstrideki kullanımının sınırlı olması araştırmaları kompozit malzeme (Çizelge 2.3) üretmeye yöneltmiştir (Halper ve Ellenbogen, 2006; Wang ve ark., 2011; Feng ve ark., 2014).

Çizelge 2.3. Karbon kompozit elektrot yapıları

Malzeme	İşlem	Kapasitans F/g	Ref.
Karbon siyahı grafen	Ultrasonikasyon ve indirgeme	175	(Yan ve ark., 2010)
CNT-grafen	CVD	385	(Fan ve ark., 2010)
Karbon küre-GNS	Kimyasal indirgeme	198	(Guo ve Li, 2011)
PANI-grafen	Polimerizasyon	1126	(Wang ve ark., 2010)
PEDOT-grafen	Oksidatif polimerizasyon	304	(Alvi ve ark., 2011)
MnO ₂ -grafit	Daldırma ve kurutma/çöktürme	315	(Yu ve ark., 2011)
RuO ₂ -grafen	Sol-gel yöntemi	570	(Wu ve ark., 2010)
NiO-grafen	Elektroforetik çöktürme/kimyasal çöktürme	400	(Xia ve ark., 2011)
Fe ₃ O ₄ - grafen	rGO ile metal oksit kristalizasyonu	326	(Qu ve ark., 2011)

Rutenyuma alternatif olarak kullanılan kobalt, mangan, vanadyum, nikel gibi metallere yapılan metal oksit ya da hidroksit elektrotlar süperkapasitör üretiminde kullanılabilecek özelliklere sahiptirler. Karbon esaslı elektrotlara göre spesifik kapasitansları yüksek olan bu malzemelerden yapılmış metal oksit ya da hidroksit elektrotlar günümüzde kullanılmaktadır (Çizelge 2.4) (Halper ve Ellenbogen, 2006; Wang ve ark., 2011).

1100-1300 F/g maksimum teorik kapasitansa sahip Mangan oksit (MnOx), ucuz, zehir oranı az ve çevre dostudur. Süperkapasitörlerde kompozit olarak kullanılan mangan oksitin maliyetini düşürmek, iletkenlik ve yüzey alanını arttırmak için çalışmalar yapılmaktadır (Zhang, 2011).

Korozyona karşı dayanıklı, yüzey alanı yüksek, iletkenliği iyi ve tersinir redoks davranışlarının mükemmel olması kobalt oksit ve hidroksit (Co₃O₄ / Co(OH)₂) yapılarını süperkapasitörler için alternatif bir kompozit malzeme haline getirmiştir. 600 F/g civarında teorik kapasitansa sahip kobalt oksit ve hidroksit (Co₃O₄ / Co(OH)₂) yapıları

için karbon / kobalt oksit kompozit çalışmaları yapılmıştır. Örneğin üzeri kobalt hidroksit kaplanmış köpük nikelden yapılan elektrot malzemenin 2640 F/g'a kadar spesifik kapasitansının çıktığı görülmüştür (Zhang, 2011).

Düşük maliyetli olması, çevre dostu olması, teorik kapasitansının çok yüksek olması (3750 F/g) ve kolay üretilebilir olması nikel oksit ve hidroksit ($\text{NiO} / \text{Ni(OH)}_2$) yapılarını süperkapasitörler için uygun elektrot malzemesi haline getirmektedir (Zhang, 2011).

Çizelge 2.4. Karbon kompozitlerin spesifik kapasitansları (Zhang ve ark., 2009;Feng ve Ding, 2014; Zhang, 2011)

Elektrot Malzemesi	Spesifik Kapasitans (F/g)
RuO_2 / AC	1000
MnO_2 nanotüp	320
$\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{MnO}_2$ core-shell nanoteller	480
$\text{V}_2\text{O}_5 / \text{CNT}$	947
$\beta\text{-Ni(OH)}_2 / \text{GO} / \text{CNT}$	1815
TiO_2 nanotüp üzerinde Ni-Co oksit nanoteller	2353

2.9.4.3.Elektrolit malzemeler

Uygulanan gerilim farkı sonucunda elektrolit moleküllerinin iyonlaşması ile oluşan zıt yüklü iyonlar yüzeylerde birikir. Bunun sonucu elektrotlarda yük depolanması gerçekleşir. H_2SO_4 , KOH , KCl , NaNO_3 , HNO_3 , Na_2SO_4 gibi sulu çözeltiler ile Et_4NBF_4 , $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{CH}_3\text{SO}_3$, $\text{NEt}_4\text{MeSO}_3$ gibi organik çözeltiler ve iyonik sıvılar elektrolit malzeme olarak kullanılmaktadır (İnal, 2016).

2.9.4.4.Akım toplayıcılar

Metaller akım toplayıcı madde olduklarından yüzeyleri gözenekli karbon malzeme ile kaplanarak elektrot oluşturulmaktadır. Metal yüzeyinin pürüzlü olması karbon malzemenin yüzeye daha iyi tutunmasını sağlayacaktır. Akım toplayıcılar farklı boyutlarda olmakla birlikte genellikle $1\text{-}4\text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip metaller laboratuvarında

kullanılmaktadır. Elektrik direnci düşük metaller kullanım için daha uygundur. Bu anlamda grafit, alüminyum folyo, nikel köpük, paslanmaz çelik levha metal akım toplayıcılar arasında en sık kullanılanlardır (Fan ve ark., 2014).

2.9.4.5.Bağlayıcılar

Toz haline getirilmiş olan katı gözenekli malzemenin birbirine tutunabilmesi ve metal yüzeyine tutunabilmesi için kullanılan yapıştırıcı özelliğe sahip malzemedir. Toz halindeki malzemeyi bir arada tutan bağlayıcıların, gözenekleri tıkama ya da homojen olarak dağılmama durumunda meydana gelebilecek bir yalıtım tabakası kapasitansı olumsuz etkileyecektir. Bu etkiyi azaltmak için bağlayıcı ve katı toz madde homojen karıştırılmalıdır. Poly tetraflouro ethylene (PTFE), mineral yağ, nujol, poly vinil difluoride (PVdF) ve karboksi metil selüloz (CMC) aktif karbondan süperkapasitör elektrodu yapımında en çok tercih edilen bağlayıcılardır.

2.9.4.6.Ayırıcılar

Oluşabilecek kısa devre nedeniyle elektrot yüzeylerinde biriken yükün boşalmaması için tamamıyla yalıtkan olan, gözenekleri elektrolit iyonları geçirecek kadar büyük olan seperatörler kullanılmaktadır. Eş değer seri direncin artmaması için seperatörlerin ince olanları tercih edilmektedir. Polipropilen, polietilen, camsı filtre kâğıdı ve selülozik seperatörler seperatör materyalleri arasında en çok tercih edilenlerdir.

2.9.5.Literatür özeti

Hidrokömür (HK) ile ilgili karakterizasyon, metil oranj ve metilen mavisi gibi boyar maddeleri sulu çözeltilerden uzaklaştırabilme kapasiteleri ve süperkapasitör olarak kullanımı ile ilgili literatür bilgileri aşağıda verilmiştir.

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

Siraorarnroj ve arkadaşları, dut yapraklarını kullanarak modifiye hidrokömür hazırlamışlar. Hazırladıkları hidrokömürü, sulu çözeltiden MO'nun uzaklaştırılmasında

kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 0.02 mg/g (25 °C) olarak bulmuşlardır (Siraorarnroj ve ark., 2022).

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

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

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

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

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

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

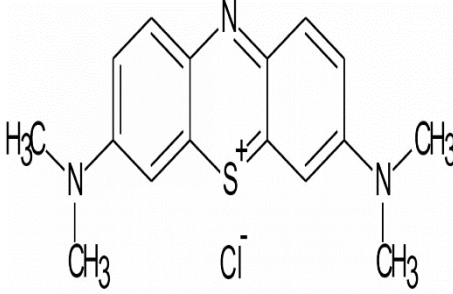
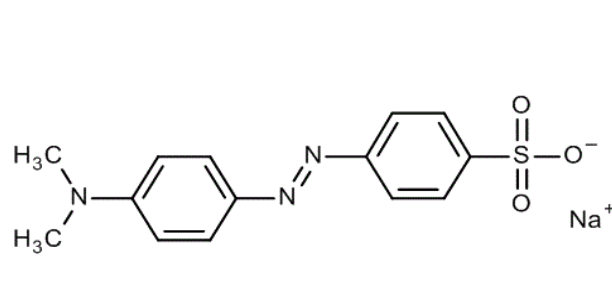
Liu ve arkadaşları, mısır samanlarını kullanarak hidrokömür hazırlamışlar. Hazırladıkları hidrokömürü, süperkapasitör elektrot olarak kullanmışlar ve spesifik kapasitansını 98 F/g olarak bulmuşlardır (Liu ve ark., 2020).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada hurma çekirdeğinden HTK yöntemi ile HK elde edilmiştir. Elde edilen HK' nın, HÇHK üretim koşulları optimize edilmiş, optimum koşullarda kompozit malzeme (MHÇHK) oluşturabilmek için demir (III) nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) ve kobalt (II) nitrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) ile tek basamakta hidrotermal reaktörde etkileştirilmiştir. HÇHK ve MHÇHK ile MO ve MM nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu incelenmiştir. Ayrıca HÇHK ve MHÇHK' nın elektrokimyasal performansları da araştırılmıştır.

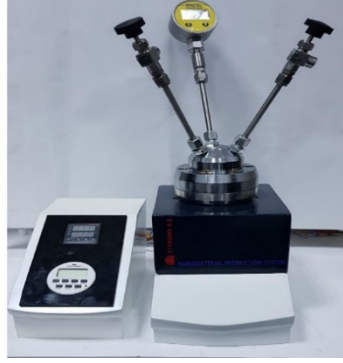
3.1.Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

Bu çalışmada MO ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$), MM ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$), demir (III) nitrat, kobalt (II) nitrat, NaOH, mineral yağ, karbon pasta elektrot, platin elektrot, Ag-AgCl elektrot ve saf su kullanılmıştır. Şekil 3.1 de MM ve MO ın açık formülleri görülmektedir.

	
Metilen Mavisi	Metil Oranj
Yoğunluk : 0.98 g cm ⁻³	Yoğunluk : 1.28 g cm ⁻³
Mol Kütle : 319.86 g mol ⁻¹	Mol Kütle : 327.33 g mol ⁻¹

Şekil 3.1 : MM ve MO nun açık formülleri ve özellikleri

FYTRONIX marka FYHT-8000 model hidrotermal otoklav (Şekil 3.2);



Şekil 3.2. FYTRONIX marka FYHT-8000 model hidrotermal otoklav

WiseBath marka çalkalayıcı ve ısıtıcı (Şekil 3.3);



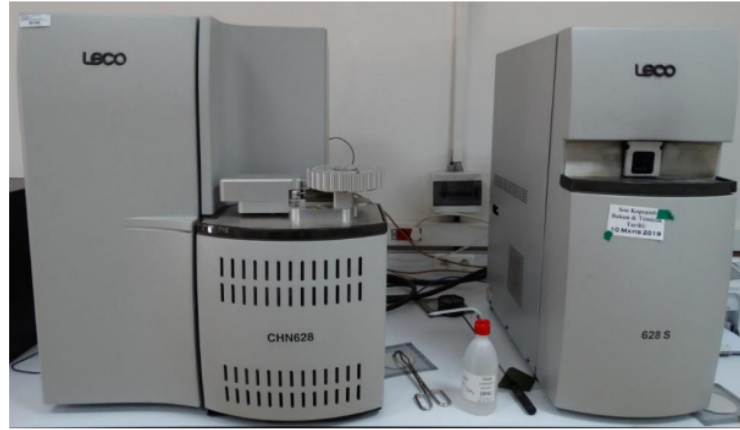
Şekil 3.3. WiseBath marka çalkalayıcı ve ısıtıcı

UV/Vis-Spektrofotometre (Şekil 3.4);



Şekil 3.4. UV-vis spektrofotometre (Shimadzu UV-1900i) cihazı

Leco marka CHNS 628 model elementel analiz cihazı (Şekil 3.5);



Şekil 3.5. Leco marka CHNS 628 model elementel analiz cihazı

Perkin Elmer Spectrum 100 marka FT-IR cihazı (Şekil 3.6);



Şekil 3.6. Perkin Elmer Spectrum 100 marka FT-IR cihazı

ZEISS marka Supra 40 VP model cihaz (Şekil 3.7) ve cam deney malzemeleri kullanıldı.



Şekil 3.7. ZEISS marka Supra 40 VP model cihaz

3.2.HÇ' nin hidrotermal karbonizasyonu

Bu tez çalışmasında karbonizasyon için hammadde olarak Medine hurma çekirdekleri kullanıldı. Toplanmış olan hurma çekirdekleri belirli bir boyuta gelene kadar öğütülüp elendi. Toz haline getirilen HÇ'lerden hassas terazide 5 g tartılıp suyla 1:10 oranında karıştırılarak hidrotermal otoklav cihazının haznesine yerleştirildi. Çeşitli sıcaklık ve sürelerde yapılan HTK işlemlerinden sonra elde edilen hurma çekirdeği hidrokömürler (HÇHK) süzgeç kağıdında süzülerek saf su ile yıkandı. Elde edilen HÇHK etüvde 70°C sıcaklıkta 24 saat süre ile kurutularak optimizasyon çalışmalarına geçildi.

3.2.1.Optimal HK' nin optimizasyonu

Hurma çekirdeklerinin farklı sıcaklık ve süre koşullarında optimal HK ve optimum koşullarda kompozit malzeme haline getirilmesinde FYTRONIX marka FYHT-8000 model hidrotermal otoklav cihazı kullanılmış ve yapılan bu HTK işlemi sonucunda elde edilen ürünün C yüzdesi, HHV ve verim değerlerine bakılarak sıcaklık ve süre optimizasyonu yapıldı.

3.2.1.1.Sıcaklık optimizasyonu

Sıcaklığın hurma çekirdeklerinin hidrotermal karbonizasyonuna etkisini incelemek amacıyla süre 12 saat ile sabit tutularak 180 °C, 200 °C ve 240 °C'lerde HTK'lar yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda optimum sıcaklık 200 °C olarak tespit edildi (Çizelge 5.1).

3.2.1.2.Süre optimizasyonu

Hurma çekirdeklerinin HTK sına sürenin etkisini incelemek için optimum 200 °C sabit sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saatlik sürelerde üretimler yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda en uygun sürenin 6 saat olduğu tespit edildi (Çizelge 5.1).

3.3. Manyetik hurma çekirdeği hidrokömürü (MHÇHK) üretimi

Manyetik hurma çekirdeği hidrokömürü (MHÇHK) elde etmek için 0,808 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve 0,291 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 48 ml suda çözünerek portakal rengi bir çözelti hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltiye hassas terazide tartılan 1.25 g toz halindeki hurma çekirdeğinden ilave edilir. Oluşan karışım 100 rpm hızında manyetik karıştırıcıda 10 dk karıştırıldı. Elde edilen karışım hidrotermal otoklav cihazının haznesine yerleştirildi. 200°C ve 6 saat optimum koşullarında yapılan HTK işleminden sonra elde edilen MHÇHK süzülerek saf su ile yıkandı. Etüvde 70°C sıcaklıkta 24 saat süre ile kurutuldu.

3.4.HÇHK ve MHÇHK' nın karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan HÇHK ve MHÇHK' nın yüzey fonsiyonel gruplarını belirlemek ve adsorpsiyon sonrası yüzeye tutunma mekanizmasını anlamak için Perkin Elmer Spectrum 100 marka cihazla FT-IR analizleri gerçekleştirildi.

HÇHK ve MHÇHK' nın adsorpsiyon öncesi ve sonrası morfolojik özelliklerini belirleyebilmek için SEM analizleri ZEISS marka Supra 40 VP model cihazda yapıldı.

HÇHK ve MHÇHK' nın karbon, hidrojen, azot ve kükürt miktarlarını belirlemek amacıyla Leco marka CHNS 628 model elementel analiz cihazı kullanıldı.

HÇHK ve MHÇHK' nın kristal özellikleri ve tanecik boyutunun anlaşılabilmesi için XRD (X-ışını difraksiyonu) analizi yapılmıştır.

3.5. HÇHK ve MHÇHK ile sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon çalışmaları

0.1 gram HÇHK ve 0.1 gram MHÇHK, dokuz farklı derişimde (20-30-50-80-120-160-200-250-300 mg/L) hazırlanmış olan MM çözeltilerine eklenerek adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında çözelti fazındaki absorbans değerlerini ölçmek için UV-vis spektrofotometre (Shimadzu UV-1900i) cihazı kullanıldı.

3.5.1. Metilen mavisi çözeltisinin hazırlanması

0.25 g MM tartılarak 500 ml lik balon jojeye konuldu. Üzerine 500 ml hacme ulaşana kadar saf su ilave edildi. Elde edilen 500 mg/L lik stok çözeltiden 20-30-50-80-120-160-200-250-300 mg/L derişime sahip 9 farklı çözelti hazırlandı.



Şekil 3.8. Metilen mavisi çözeltisi

3.6. HÇHK ve MHÇHK ile sulu çözeltiden MO adsorpsiyon çalışmaları

Dokuz ayrı derişimde (20-30-50-80-120-160-200-250-300 mg/l) hazırlanmış olan metil oranj çözeltilerine 0.1 gram HÇHK ve 0.1 gram MHÇHK eklenerek adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Metil oranj çözeltisinin adsorpsiyon işlemi sırasında çözelti fazındaki absorbands değerlerini ölçmek için UV-vis spektrofotometre (Shimadzu UV-1900i) cihazı kullanıldı.



Şekil 3.9. MHÇHK ile metil oranj adsorpsiyonu

3.6.1. Metil oranj çözeltisinin hazırlanması

0.25 g metil oranj hassas terazide tartılarak 500 mL'lik balon jojeye konuldu. Üzerine 500 mL hacme ulaşana kadar saf su ilave edildi. Elde edilen 500 mg/L'lik stok çözeltiden 20-30-50-80-120-160-200-250-300 mg/L derişime sahip 9 çözelti hazırlandı.



Şekil 3.10. Metil oranj çözeltisi

3.7. Adsorpsiyon izoterm çalışması

HÇHK ve MHÇHK' nın izoterm çalışmalarında farklı derişimlere sahip MO (20-30-50-80-120-160-200-250-300 mg/l) ve MM (20-30-50-80-120-160-200-250-300 mg/l) çözeltileri 50 ml lik erlenlere konulmuştur. Hem MO hem de MM çözeltilerine 0.1g HÇHK ve MHÇHK ayrı ayrı eklenerek 24 saat boyunca 25 °C sıcaklıkta ve 100 rpm çalkalama hızında doğal pH'ında karıştırıldı. AAS (Atomik absorpsiyon spektrometresi) ile yapılan analiz neticesinde qe ve Ce değerleri hesaplanmış, elde edilen değerler grafiğe aktarılarak izoterm eğrileri elde edilmiştir.

3.8. Elektrotların Hazırlanması

Tez çalışmalarının yürütüldüğü döngüsel voltametri (potansiyostat) cihazında üçlü elektrot sistemi; referans (gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl)), karşıt (platin (Pt)) ve çalışma (karbon pasta (CP)) elektrotları olmak üzere üç tip elektrot kullanılmıştır.

Çalışmamızda sentezlenen HÇHK ve MHÇHK karbon malzemeleri karbon pasta (CP) elektrot üzerine yükleyip doldurularak elektrokimyasal performansları belirlenmiştir.



Şekil 3.11. Karbon pasta (CP) elektrot.

3.8.1.HÇHK ve MHÇHK çalışma elektrotlarının hazırlanması

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

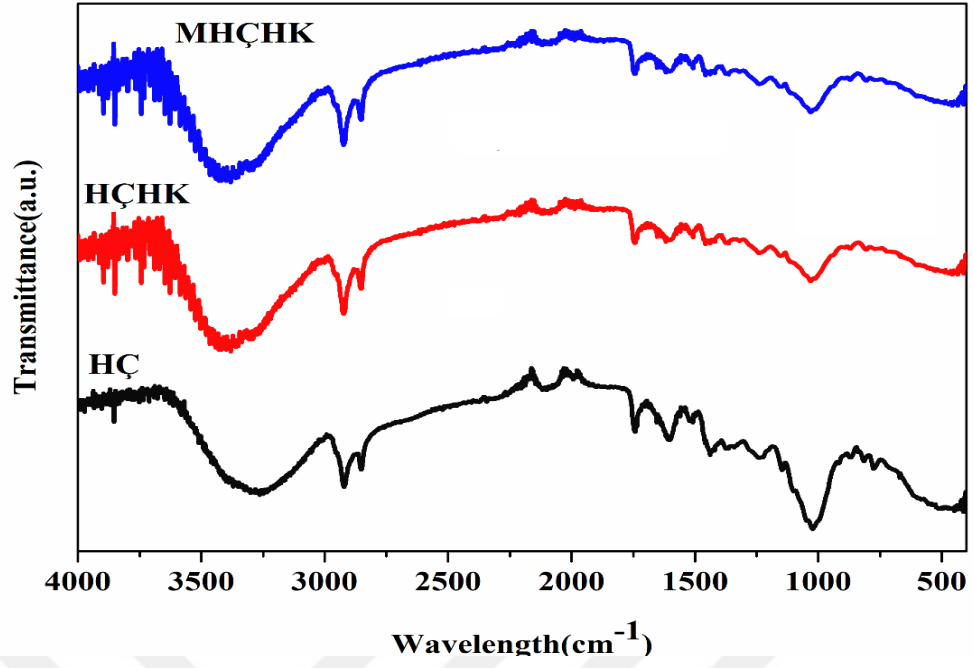
3.8.2.Çözücü ve elektrolit

Kapasitörlerin işleyişinde ve elektrokimyasal performanslarında elektrolitler önemli bir yer tutar. Çözücülerin kullanıldığı elektrokimyasal çalışmalarda çözücü, çalışılan potansiyel aralığında kararlı olmalıdır. Ayrıca bu çözücülerin saflığının, dielektrik sabitinin ve elektriksel iletkenliğinin yüksek olması gerekmektedir. Elektrotun elektrokimyasal performansının yüksek olması için doğru elektrolit seçimi oldukça önemlidir (Bahar,2020). Çalışmamızda, 0.5 M sulu Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde, hazırlamış olduğumuz elektrotların elektrokimyasal performans değerleri araştırılmıştır.

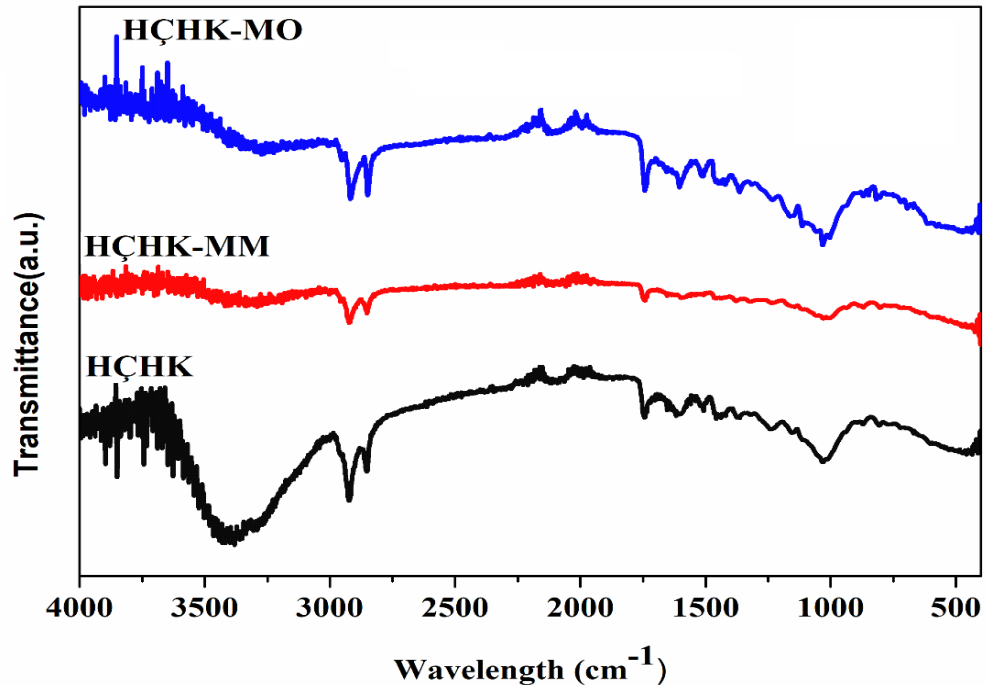
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. HÇHK ve MHÇHK'nın karakterizasyon sonuçlarının değerlendirilmesi

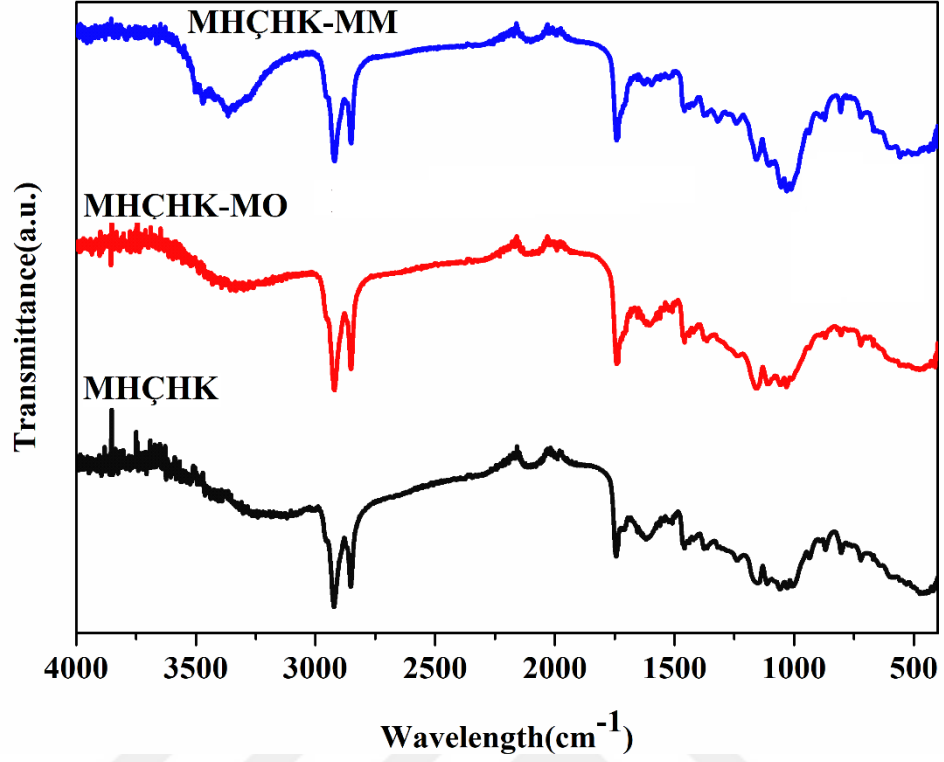
HÇ, HÇHK ve MHÇHK adsorban maddelerinin yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar ve bu fonksiyonel grupların titreşim frekanslarında meydana gelen değişimleri gözlemlemek için FT-IR spektrumları 500-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında incelenmiştir. Bu maddeler ile ilgili FT-IR görüntüleri şekil 4.1'de verilmiştir. Ayrıca MO ve MM için HÇHK FT-IR spektrumları şekil 4.2'de ve MHÇHK FTIR spektrumları şekil 4.3'te aynı dalga boyu aralığında gösterilmiştir.



Şekil 4.1. HÇ, HÇHK ve MHÇHK numunelerine ait FTIR görüntüler



Şekil 4.2. HÇHK, HÇHK-MO ve HÇHK-MM numunelerine ait FTIR görüntüleri



Şekil 4.3. MHCHK, MHCHK-MO ve MHCHK-MM numunelerine ait FTIR görüntüleri

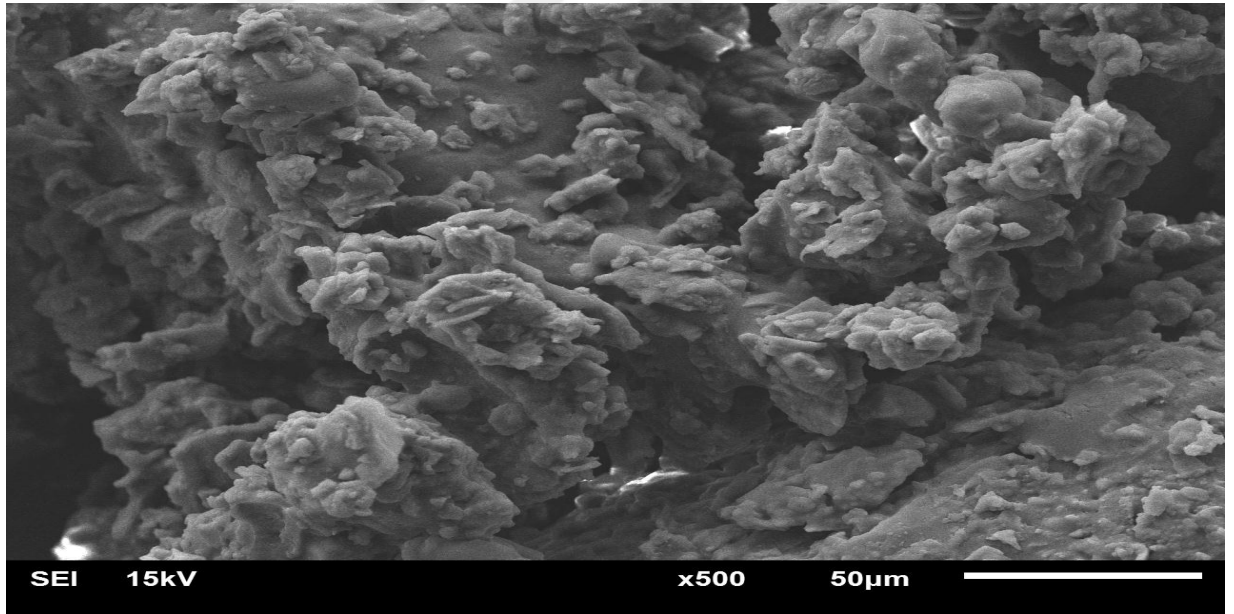
Şekil 4.1’de görülen HÇ ye ait FTIR grafiğinde 3250 cm^{-1} ’deki pik -OH grubunun varlığını göstermektedir (Yargıç ve ark., 2015). Bu durum fenol ya da karboksilik asitlerin varlığından kaynaklanabilir. HCHK ve MHCHK da -OH varlığının 3400 cm^{-1} dalga boyuna kaydıği görülmektedir. Buna hurma çekirdeğinin HK haline getirilmesinin neden olduğu düşünülmektedir. 2900 cm^{-1} dalga boyunda oluşan pik hurma çekirdeğinin yapısında var olan fonksiyonel gruplardan (lignin, selüloz, hemiselüloz) kaynaklanan C-H gerilme bandı ile ifade edilir. Hurma çekirdeğinin HCHK ve MHCHK haline getirilmesi bu pikte bir değişikliğe neden olmamıştır. 1100 ile 1800 cm^{-1} dalga boyu aralığında elde edilen pikler C=O ve C=C aromatik halkaya ait gerilme pikleridir (Cardoso ve ark. 2011).

Şekil 4.2’de görülen HCHK ya ait FTIR grafiğinde görülen 3400 cm^{-1} dalga boyundaki -OH piklerinin HCHK-MM ve HCHK-MO için kaybolduğu görülmektedir. Buna MM ve MO nun adsorpsiyonu neden olmuş olabilir. 1100 - 1800 cm^{-1} aralığında HCHK için görülen piklerin HCHK-MO için değişmediği ancak HCHK-MM için bu

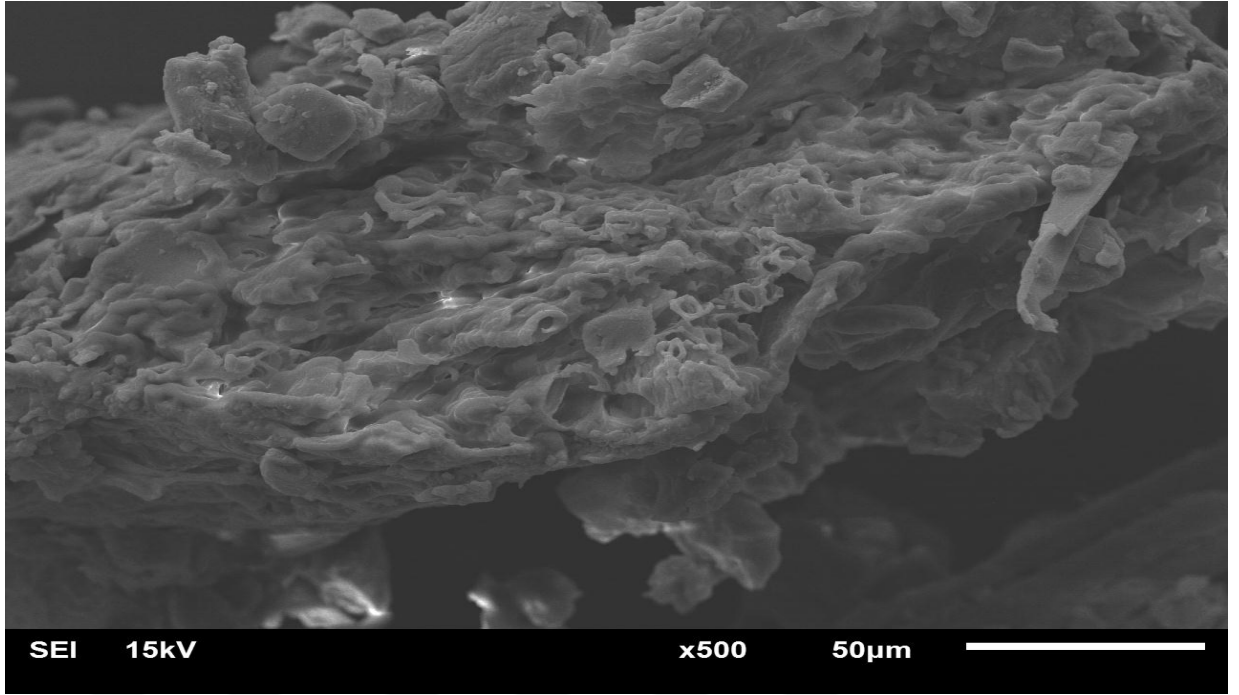
piklerin kaybolduğu görülmektedir. Buda MM nin C=O ve C=C yapıları ile olan etkileşiminden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.3'te görülen MHÇHK ya ait FTIR grafiğinde 3400 cm^{-1} dalga boyunda görülmeyen -OH pikinin MHÇHK-MO için oluşmadığı ancak MHÇHK-MM için oluştuğu görülmektedir. Bu durum MM nin MHÇHK ile etkileşiminin -OH piklerini oluşturduğu şeklinde yorumlanabilir. 1600 cm^{-1} dalga boyunda MHÇHK da görülen pikin MHÇHK-MM de kaybolduğu görülmektedir. Bunun durum MM nin C=O ile etkileşimi sonucu gerçekleşmiş olabilir (Munoz-Gonzalez ve ark., 2009; Zhu ve ark., 2007; Gao ve ark., 2018; Şentürk ve Yıldız, 2020).

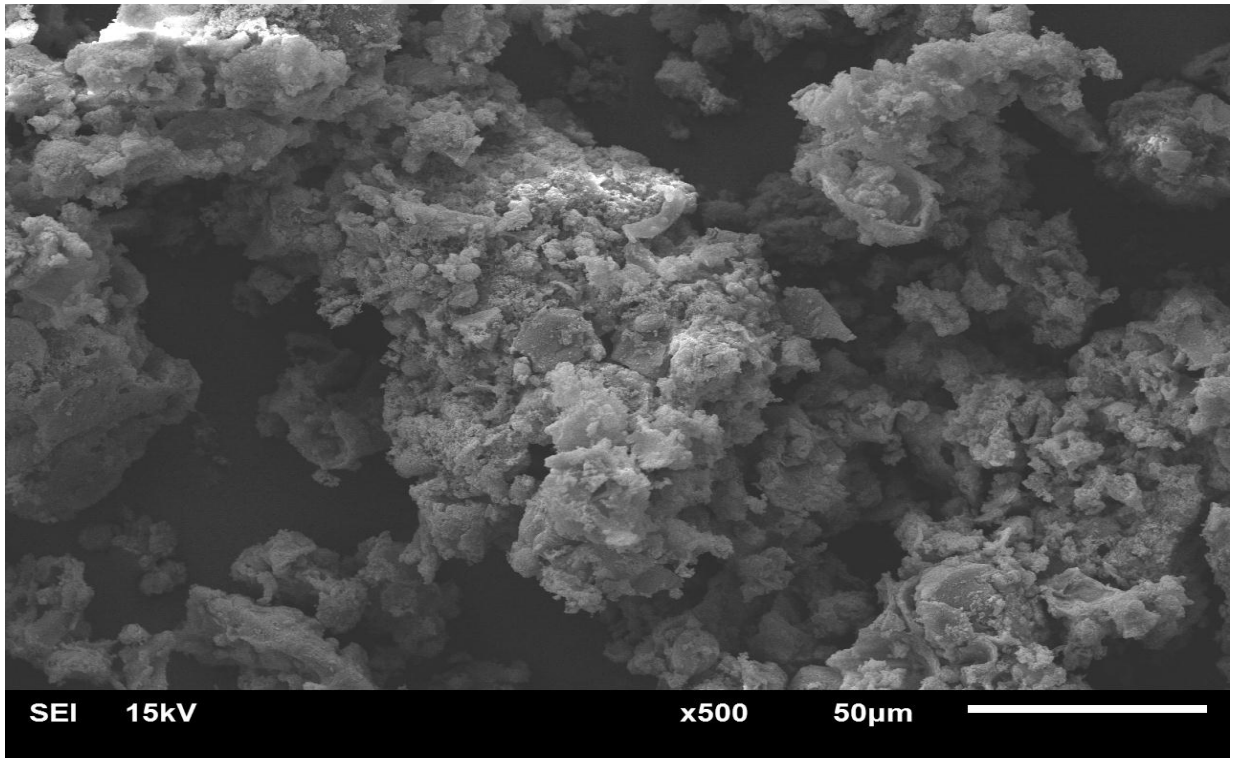
SEM görüntüleri maddelerin yüzey yapıları ile ilgili çeşitli bilgiler vermektedir. Gerek hammadde gerekse hammaddeden elde edilen HK' lerin yüzeylerinde meydana gelen mikro ve mezo gözenekler SEM görüntülerinde gözlemlenebilmektedir. Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve şekil 4.18'de HÇ, HÇHK ve MHÇHK' ya ait SEM fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 4.4. Hurma çekirdeği numunesine ait SEM görüntüleri



Şekil 4.5. Hurma çekirdeğinden elde edilen HÇHK ya ait SEM görüntüsü

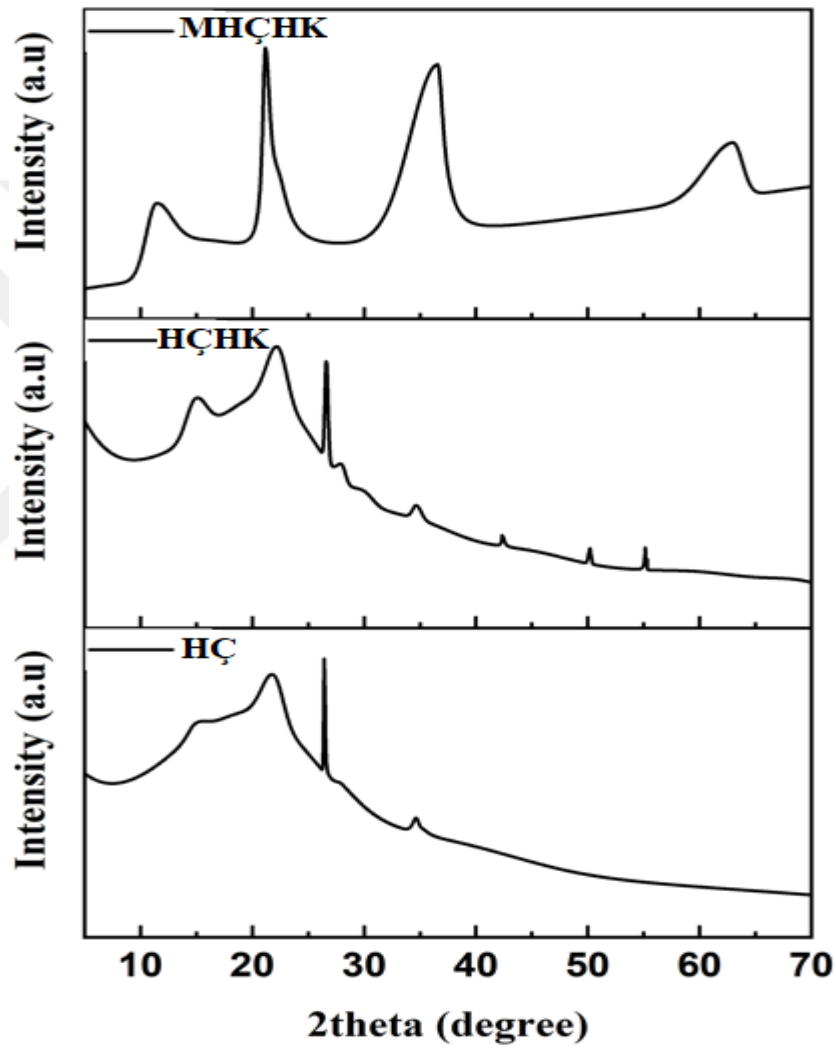


Şekil 4.6. Hurma çekirdeğinden elde edilen MHÇHK ya ait SEM görüntüsü

Şekil 4.4'te görülen HÇ ye ait SEM görüntülerinde yüzeyin pürüzlü, boşluklu ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.5'teki SEM görüntüsünde hurma çekirdeğine uygulanan karbonizasyon işleminden sonra uçucu bileşenlerin uzaklaşması sonucu gözenekli yapının ve girinti çıkıntı miktarının arttığı görülmektedir.

Şekil 4.6’da görülen SEM görüntüsünde manyetik madde olarak kullanılan demir (III) nitrat ve kobalt nitratın HÇHK da daha fazla çukur, gözenek ve girinti çıkıntı oluşumuna neden olduğu görülmüştür.

Fonksiyonel karbon malzemelerin karakterizasyonunda kullanılan yöntemlerden biride XRD’ dir. Karbonizasyon işlemi kullanılan hammaddenin yapısında önemli değişiklikler yapabilir. Meydana gelecek bu değişiklikleri anlamada XRD yöntemi bize bilgiler vermektedir (Khan ve ark., 2011).



Şekil 4.7. Hurma çekirdeği (HÇ), HÇHK ve MHÇHK ya ilişkin XRD desenleri

Şekil 4.7’de görülen XRD desenlerinde, HÇ, HÇHK ve MHÇHK’ da $2\theta = 15^\circ$, 22° ve 34° ’de (JCPDS kart numarası: 00-03-0226) görülen pikler selülozun karakteristik kristalin yapısının varlığını göstermektedir (Sevilla ve Fuertes, 2009). HÇHK da görülen pik sayısındaki artışın yapılan HTK işlemi sonucunda HK’ nın yapısal deformasyonundan kaynaklandığı söylenebilir. MHÇHK’ daki piklerin kayma sergilemesi ve geniş bir hal

alması kompozit dönüşümün gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, $2\theta = 63^\circ$ 'de yeni bir pikin varlığı da bu dönüşümü desteklemektedir.

4.2. HÇHK ve MHÇHK' nin adsorpsiyon sonuçlarının değerlendirilmesi

HÇHK ve MHÇHK' nin adsorpsiyon izoterm çalışmalarında 298 K de belirlenen C_e ve q_e değerleri grafiğe geçirilerek izoterm eğrileri çizildi.

Şekil 4.8 ve şekil 4.11 de HÇHK üzerinde 298 K de sırasıyla MO ve MM adsorpsiyon izoterm grafikleri görülmektedir. Her iki çizimde de görüldüğü gibi düşük denge derişimlerinde adsorpsiyon tamamlanmıştır. Bu durum MO ve MM nin HÇHK yüzeyine olan ilgisinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1, şekil 4.8 ve şekil 4.11'deki izoterm verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerinde değerlendirilmesi ile elde edilen şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.12 ve şekil 4.13 çizgisel izotermelerinin eğim ve kayma değerlerinden belirlenen izoterm parametreleri ve R^2 değerlerini içermektedir. Çizelge 4.1'deki R^2 değerlerinden 298 K de Langmuir izoterm modelinin Freundlich izoterm modelinden daha yüksek R^2 değerine sahip olduğu görülmüyor. Bu nedenle MO adsorpsiyonunun en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca çizelge 4.1'den R^2 değerlerine bakıldığında MM için de en uygun modelin Langmuir izoterm modeli olduğu görülmektedir.

MO ve MM için q_m ve b Langmuir parametreleri kıyaslandığında her iki değerinde MO için daha yüksek çıktığı tespit edilmiştir. Buda MO adsorpsiyonunun MM ne göre daha fazla olduğu anlamına gelmektedir. Langmuir izoterm modelinden, uzaklaştırılan maksimum MO ve MM miktarları sırasıyla 45.87 mg/g ve 20.58 mg/g olarak belirlendi (Çizelge 4.1). Bir adsorplayıcı tarafından çözeltideki adsorplanan moleküllerin uzaklaştırılmasında, adsorplayıcının yüzey karakteristiği etkin bir rol oynamaktadır. Bu verilere göre HÇHK' nin MO' yu MM' ye göre daha iyi adsorplaması yüzeyindeki pozitif yüklü grupların sayısının daha fazla olmasıyla açıklanabilir (Weber, 1972).

Çizelge 4,1'deki MO ve MM nin $\frac{1}{n}$ değerlerinin HÇHK için 0-1 arasında yer alması adsorpsiyonun istemli olduğunu göstermektedir (Saygılı, 2015). MO ve MM için sırasıyla $\frac{1}{n}$ değerinin 0,3921 ve 0,3033 olduğu tespit edilmiştir. Bu durum adsorpsiyonun

MO için daha istemli olduğunu ifade etmektedir. Ayrıca K_F değeri MO için 11,6267 (mg/g) (L/mg)^{-(1/n)}, MM için de 3,9785 (mg/g) (L/mg)^{-(1/n)} dır (Çizelge 4.1). Bu durum adsorplanan MO miktarının daha fazla olduğu anlamına gelmektedir.

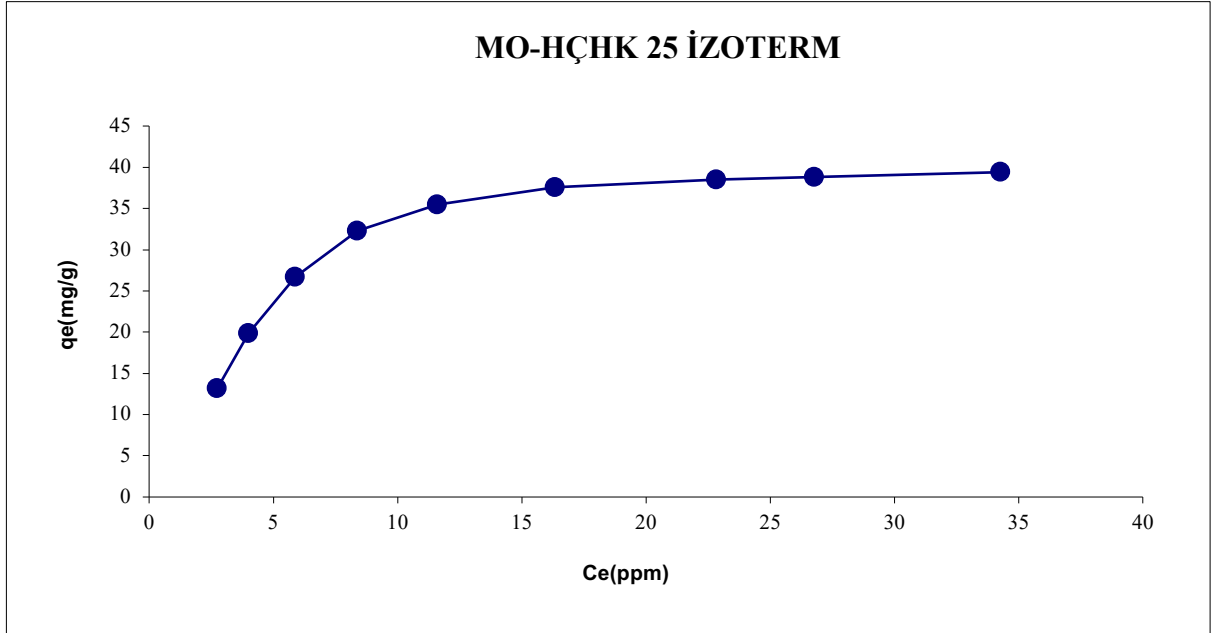
Şekil 4.14 ve şekil 4.17’de MHÇHK üzerinde 298 K de sırasıyla MO ve MM adsorpsiyon izoterm grafikleri görülmektedir. Her iki çizimde de görüldüğü gibi düşük denge derişimlerinde adsorpsiyon tamamlanmıştır. Bu durum MO ve MM nin HÇHK yüzeyine olan ilgisinin yüksek olduğunu göstermektedir (Saygılı, 2015). Ayrıca MHÇHK' nın HÇHK ya göre daha düşük derişimlerde adsorpsiyonunu tamamladığı görülmektedir.

Çizelge 4.2, Şekil 4.14 ve şekil 4.17’deki izoterm verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerinde değerlendirilmesi ile elde edilen şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.18 ve şekil 4.19 çizgisel izotermelerinin eğim ve kayma değerlerinden belirlenen izoterm parametreleri ve R^2 değerlerini içermektedir. Çizelge 4.2’deki R^2 değerlerinden 298 K de Langmuir izoterm modelinin Freundlich izoterm modelinden daha yüksek R^2 değerine sahip olduğu görülmüyor. Bu nedenle MO adsorpsiyonunun en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca çizelge 4.2’den R^2 değerlerine bakıldığında MM için de en uygun modelin Langmuir izoterm modeli olduğu görülmektedir.

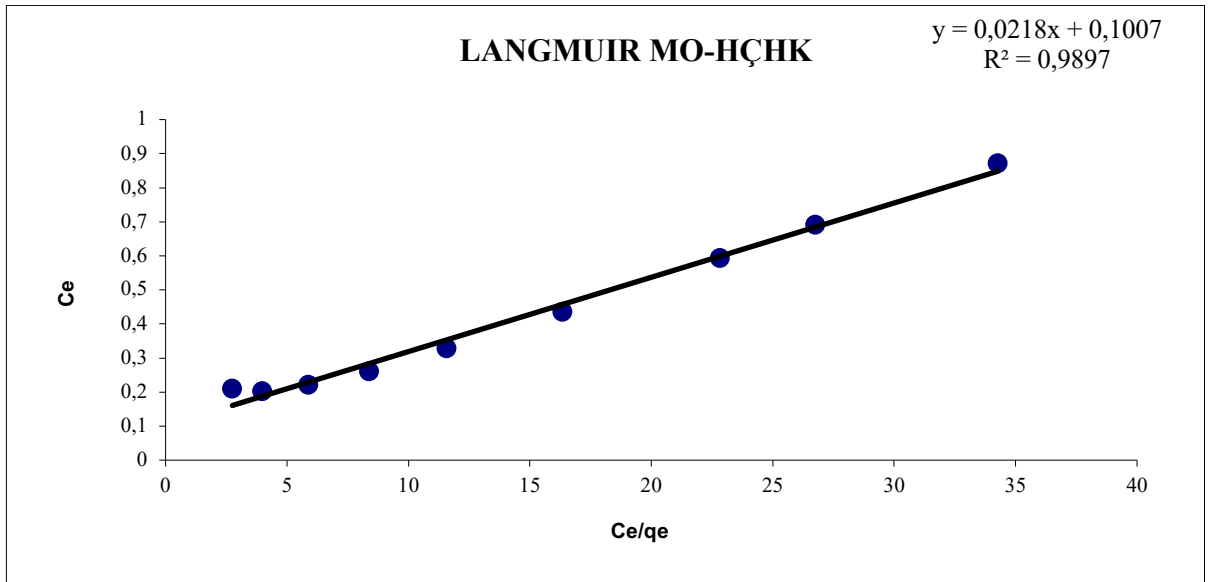
MO ve MM için q_m ve b Langmuir parametreleri kıyaslandığında q_m değeri MO için daha yüksek çıkarken, b değerinin her ikisi için eşit çıktığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.2). Buda MO adsorpsiyonunun MM ye göre daha fazla olduğu anlamına gelmektedir. Langmuir izoterm modelinden, uzaklaştırılan maksimum MO ve MM miktarları sırasıyla 82.65 mg/g ve 60.98 mg/g olarak belirlendi (Çizelge 4.2). Bu verilere göre MHÇHK nın MO ve MM yi adsorplamasında elektrostatik etkileşimlerin etkili olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.2’deki MO ve MM nin $\frac{1}{n}$ değerlerinin MHÇHK için 0-1 arasında yer alması adsorpsiyonun istemli olduğunu göstermektedir. MO ve MM için sırasıyla $\frac{1}{n}$ değerinin 0,5497, MM için de 0,3782 olduğu tespit edilmiştir. Bu durum adsorpsiyonun MO için daha istemli olduğunu ifade etmektedir. Ayrıca K_F değeri MO için 10,8341 (mg/g) (L/mg)^{-(1/n)}, MM için de 9,9922 (mg/g) (L/mg)^{-(1/n)} dır (Çizelge4.2). Bu durum adsorplanan MO miktarının daha fazla olduğu anlamına gelmektedir.

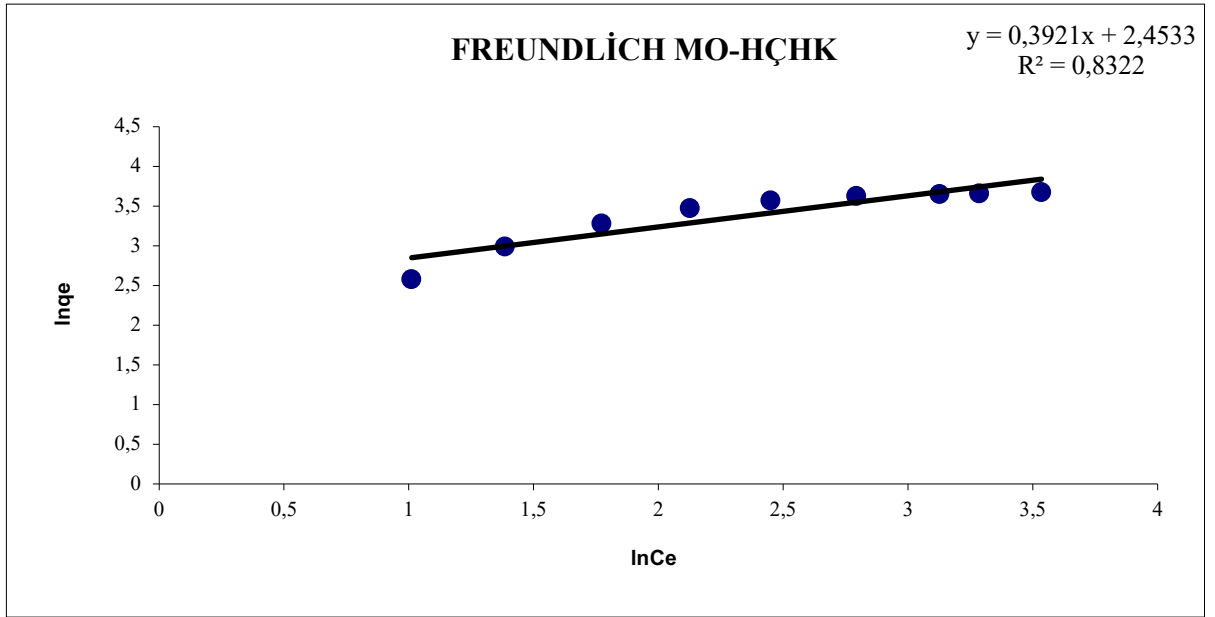
Çizelge 4.1. ve çizelge 4.2. deki adsorplanan değerlere bakıldığında manyetik madde kullanımının adsorplanan madde miktarını hem MO için hem de MM için arttırdığı gözlenmiştir.



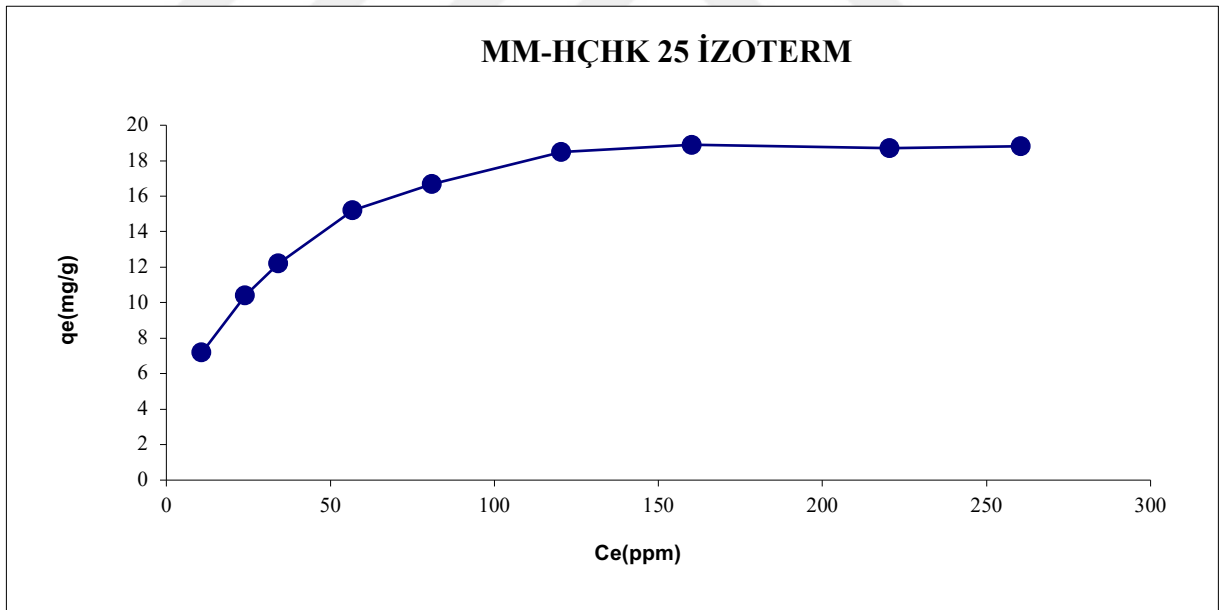
Şekil 4.8. 25 °C Sıcaklıkta HÇHK Üzerinde MO Adsorpsiyonuna İlişkin İzoterm Çizimi



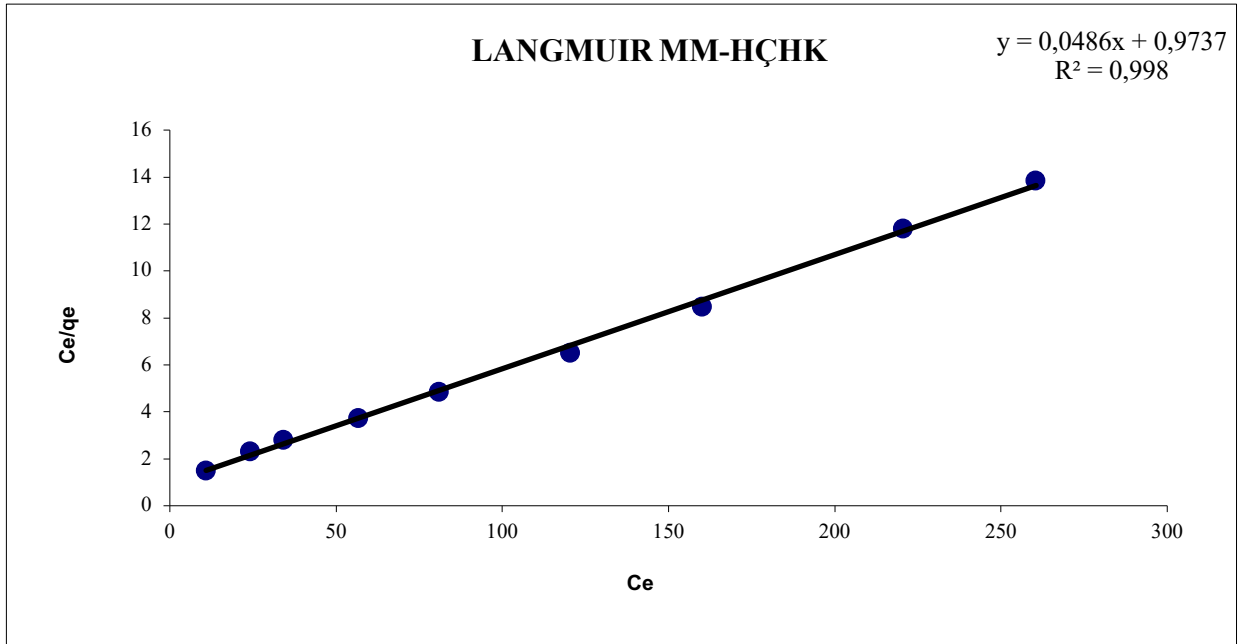
Şekil 4.9. 25 0C Sıcaklıkta HÇHK Üzerinde MO Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir Çizgisel İzoterm Çizimi



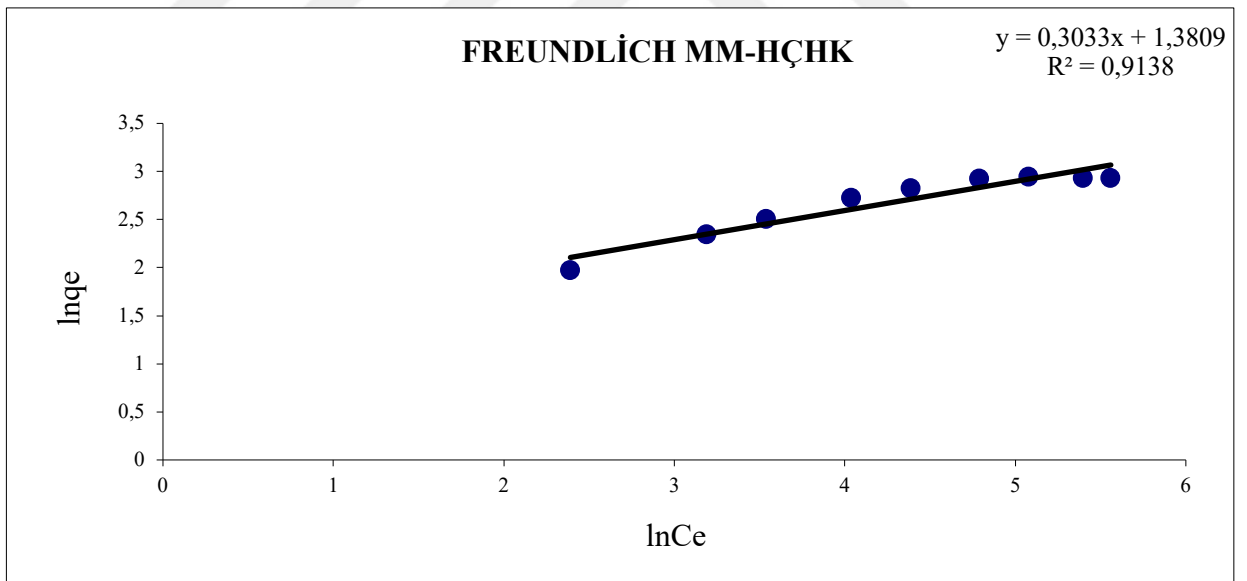
Şekil 4.10. 25 °C Sıcaklıkta HÇHK Üzerinde MO Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich Çizgisel İzoterm Çizimi



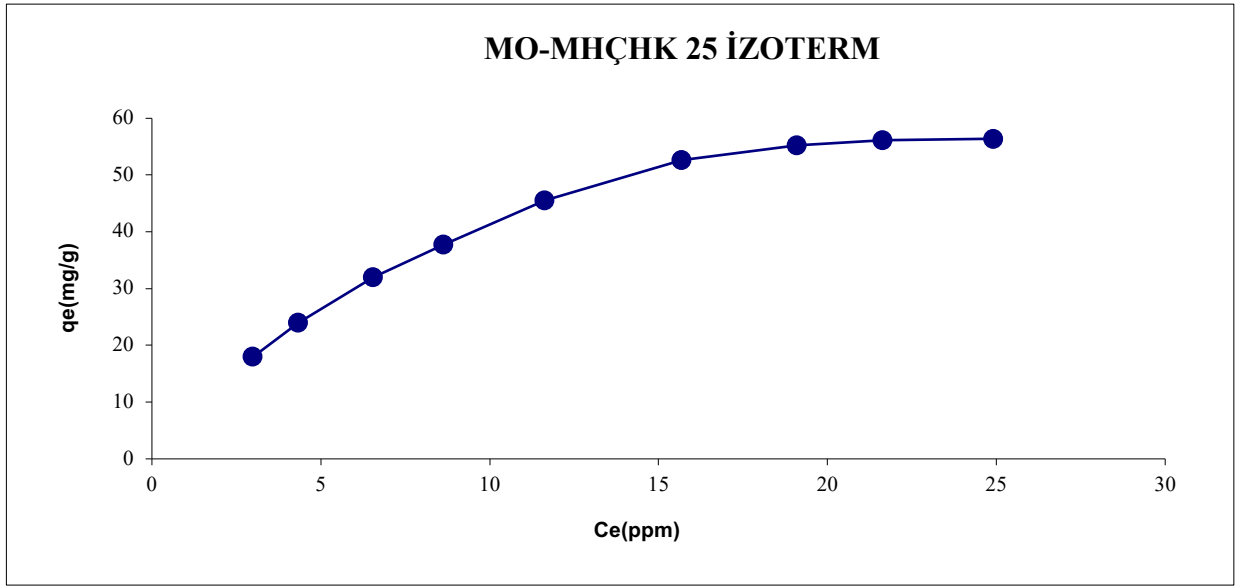
Şekil 4.11. 25 °C Sıcaklıkta HÇHK Üzerinde MM Adsorpsiyonuna İlişkin İzoterm Çizimi



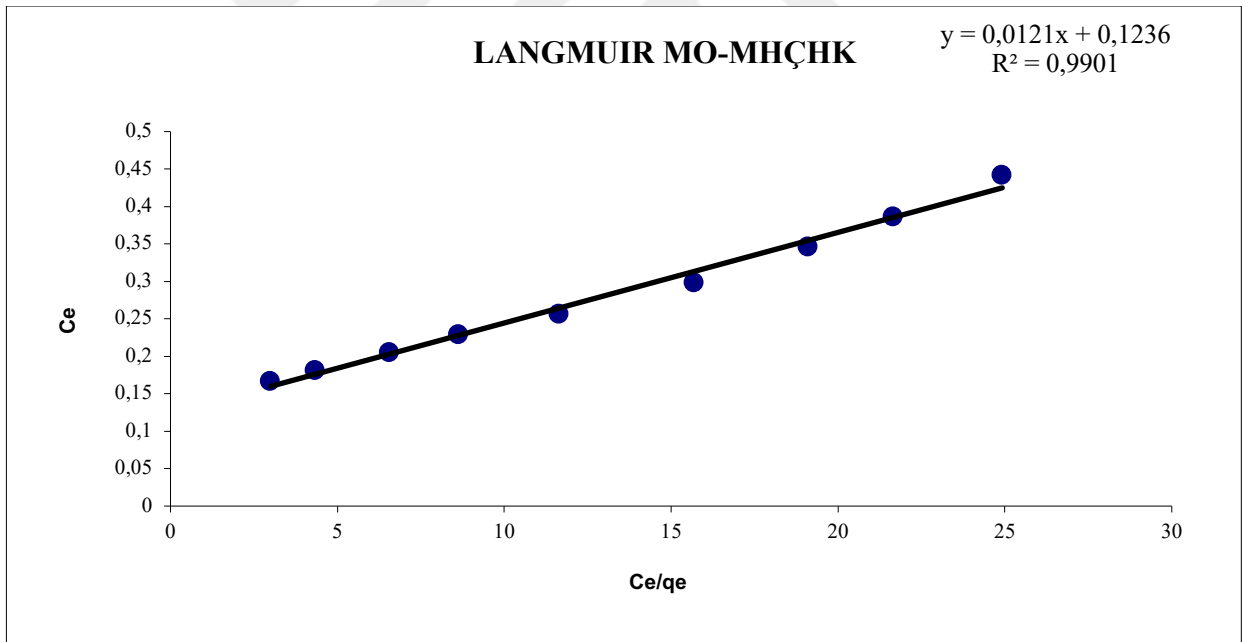
Şekil 4.12. 25 °C Sıcaklıkta HÇHK Üzerinde MM Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir Çizgisel İzoterm Çizimi



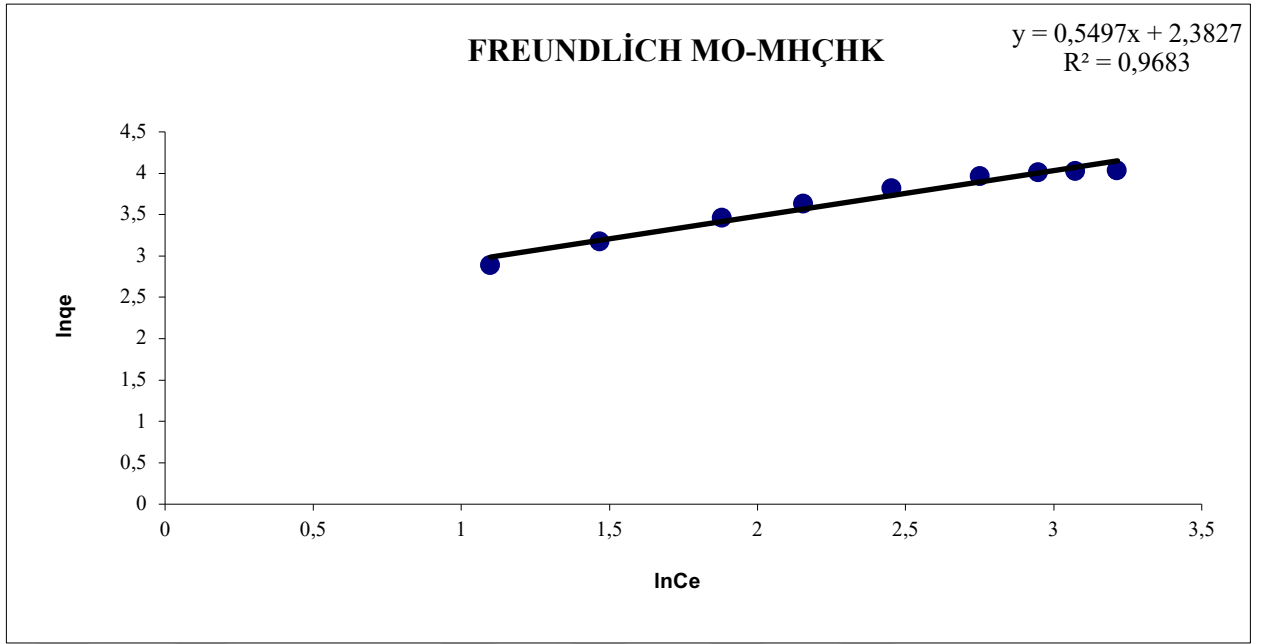
Şekil 4.13. 25 °C Sıcaklıkta HÇHK Üzerinde MM Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich Çizgisel İzoterm Çizimi



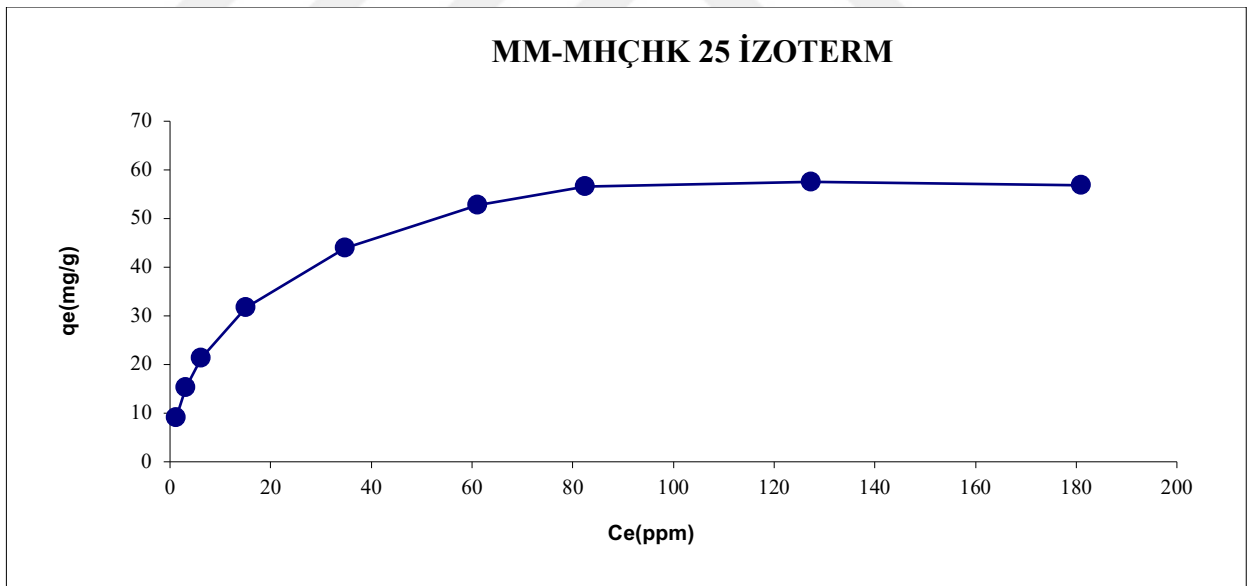
Şekil 4.14. 25 °C Sıcaklıkta MHÇHK Üzerinde MO Adsorpsiyonuna İlişkin İzoterm Çizimi



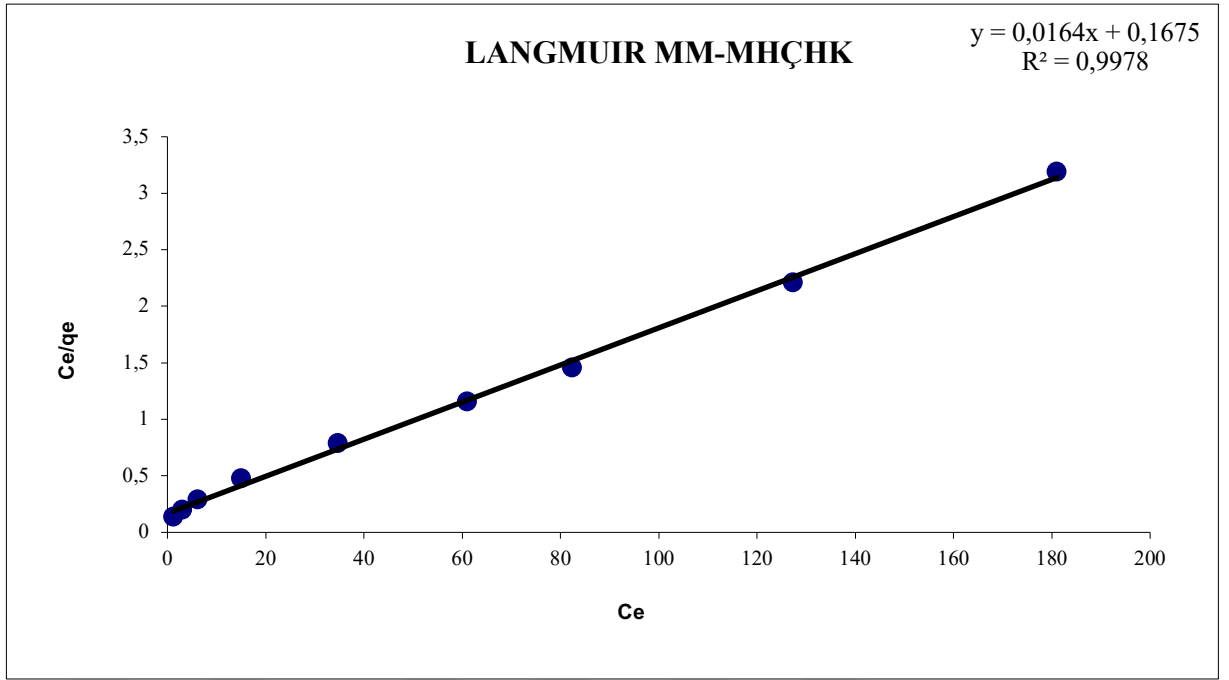
Şekil 4.15. 25 °C Sıcaklıkta MHÇHK Üzerinde MO Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir Çizgisel İzoterm Çizimi



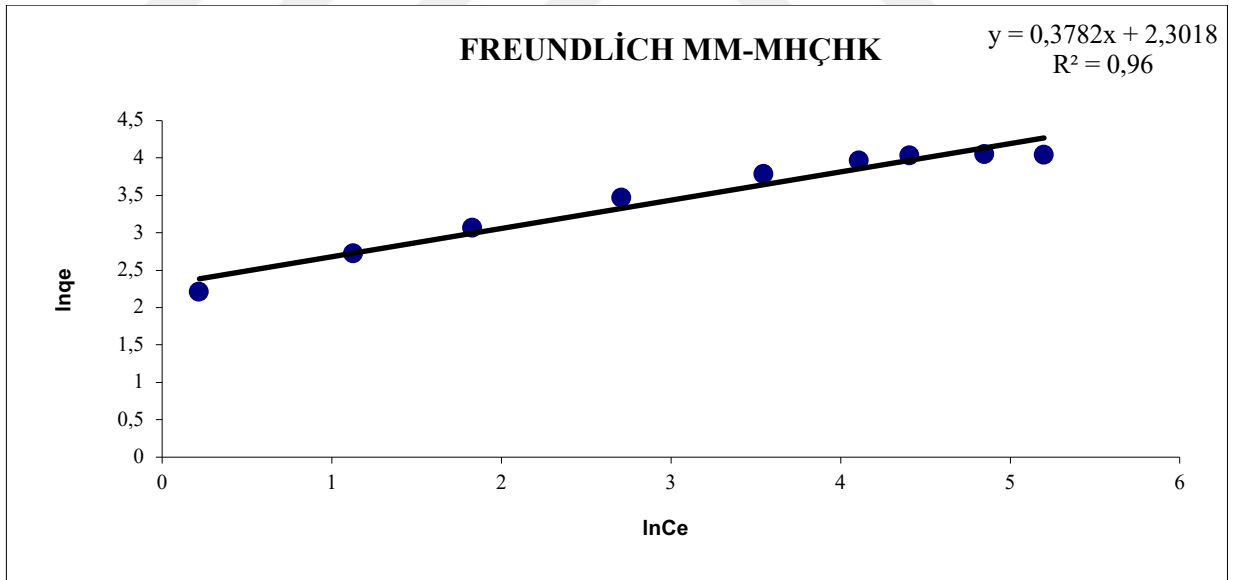
Şekil 4.16. 25 °C Sıcaklıkta MHÇHK Üzerinde MO Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich Çizgisel İzoterm Çizimi



Şekil 4.17. 25 °C Sıcaklıkta MHÇHK Üzerinde MM Adsorpsiyonuna İlişkin İzoterm Çizimi



Şekil 4.18. 25 °C Sıcaklıkta MHÇHK Üzerinde MM Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir Çizgisel İzoterm Çizimi



Şekil 4.19. 25 °C Sıcaklıkta MHÇHK Üzerinde MM Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich Çizgisel İzoterm Çizimi

Çizelge 4.1. HÇHK ile MO ve MM adsorpsiyonuna ilişkin izoterm Parametreleri

<i>Isotherm (298 K)</i>	<i>Parameters</i>	<i>Dyes</i>	
		<i>MM</i>	<i>MO</i>
Freundlich	K_F (L/g)	3,9785	11,6267
	$1/n$	0,3033	0,3921
	R^2	0,9138	0,8322
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	20.58	45.87
	b (L/mg)	0,049	0,216
	R^2	0,998	0,9897

Çizelge 4.2. MHÇHK ile MO ve MM adsorpsiyonuna ilişkin izoterm Parametreleri

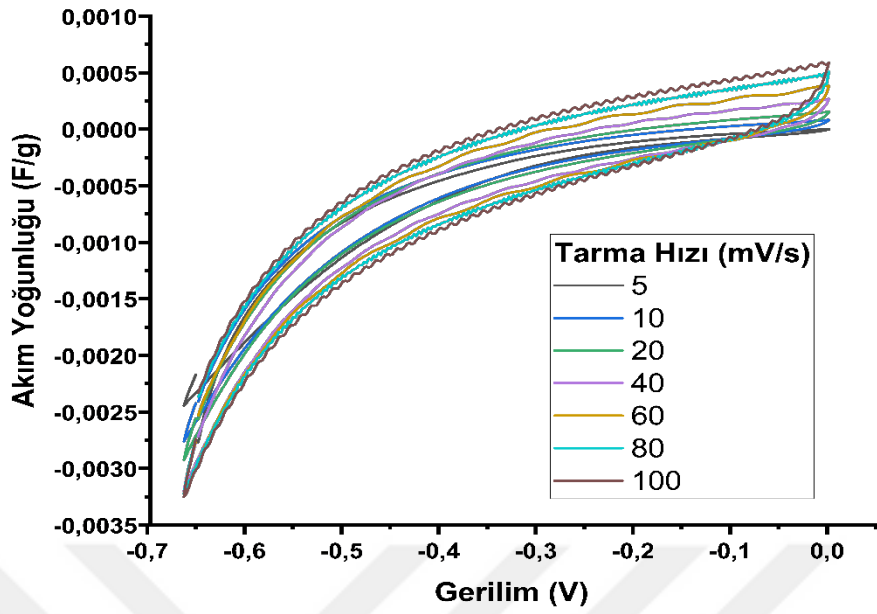
<i>Isotherm (298 K)</i>	<i>Parameters</i>	<i>Dyes</i>	
		<i>MM</i>	<i>MO</i>
Freundlich	K_F (L/g)	9,9922	10,8341
	$1/n$	0,3782	0,5497
	R^2	0.96	0,9683
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	60.98	82.65
	b (L/mg)	0,0979	0,0979
	R^2	0,9978	0,9901

4.3.HÇHK ve MHÇHK elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonları

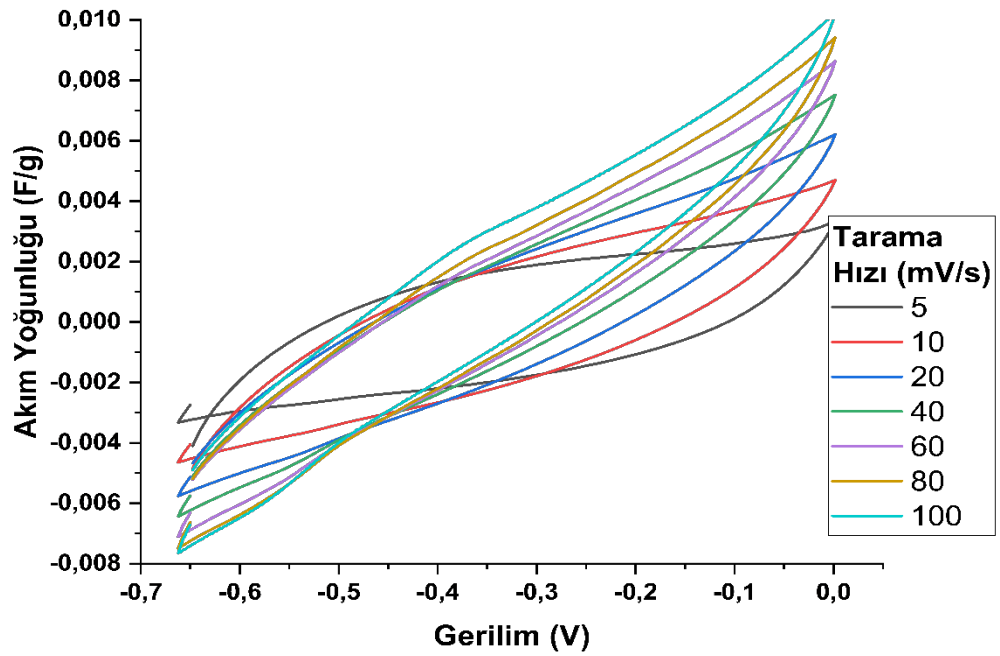
Hurma çekirdeği kabuklarından HTK sonucu elde edilen karbon esaslı malzemelere (HÇHK ve MHÇHK) ait dönüşümlü voltametri ölçümleri Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de verilmiştir. HÇHK ve MHÇHK numunelerinin dönüşümlü voltametri analizleri 5-100 mV/s farklı tarama hız ve -0.5-0V potansiyel aralıklarında

gerçekleştirildi. HÇHK ve MHÇHK'ya ait CV eğrilerinin, şekillerde yer alan voltamogramlar incelendiğinde, malzemelere uygulanan tarama hızlarının değişmesinden etkilendiği görülmektedir. Dikdörtgene benzer döngüsel bir voltametri eğrisi elde edilmesi kullanılan kapasitörün ideal bir süperkapasitör olduğu anlamına gelir (Huang ve ark., 2014). Yapılan ölçümler neticesinde her iki malzemeden hazırlanan elektrotlardan elde edilen grafiklerde dikdörtgensel davranıştan sapmalar olduğu görülmektedir. Bu durumun tarama hızının artmasıyla birlikte daha da belirginleştiği görülmektedir. Bunun nedeni ise elektrotların, yüksek tarama hızında yüzeylerinde bulunan gözeneklerdeki adsorpsiyon sürelerinin kısa olmasından ve kinetik olarak yetersiz kalmalarıyla açıklanabilir (Demir ve ark., 2018). Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de de görüldüğü gibi 5 mV/s gibi düşük tarama hızında ideale en yakın davranışın (dikdörtgensel yapı benzerliğinin) meydana geldiği görülmektedir.

Çizelge 4.3'te görülen spesifik kapasitans değerleri CV analizi sonucu elde edilmiştir. Çizelge 4.3'teki spesifik kapasitans değerlerine bakıldığında çalışılan tüm tarama hızlarında HÇHK elektrotu MHÇHK elektrotuna göre daha yüksek kapasitans değerleri sergilemiştir. 5 mV/s tarama hızında, HÇHK elektrotu için 13.69 F/g, MHÇHK elektrotu için 1.20 F/g spesifik kapasitans değeri elde edilmiştir. Bu durum hidrokömürün manyetik hidrokömür formuna dönüşümü esnasında yüzey ve gözenek formasyonunun manyetik partiküller tarafından işgal edilmesiyle değişmesi ve gözeneklerin kapanmasıyla açıklanabilir (Özdemir 2021). Bu durumun varlığını SEM sonuçlarından elde edilen görüntüler de desteklemektedir.



Şekil 4.20. HÇHK'dan hazırlanan elektrotun farklı tarama hızlarında 0.5 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde kaydedilen CV'leri.



Şekil 4.21. MHÇHK'dan hazırlanan elektrotun farklı tarama hızlarında 0.5 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde kaydedilen CV'leri.

Çizelge 4.3. Hazırlanan HÇHK ve MHÇHK elektrotlarının CV eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri.

Tarama Hızı (mV/s)	Spesifik Kapasitans (F/g)	
	HÇHK	MHÇHK
5	13.69	1.20
10	12.35	0.94
20	11.89	0.76
40	7.69	0.61
60	7.53	0.50
80	7.38	0.42
100	6.90	0.31

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında hurma çekirdeklerinden elde edilen HÇHK ve MHÇHK'nın farklı iyonik karaktere sahip MO ve MM boyar maddelerini sulu çözeltiden adsorpsiyonunda adsorbent ve süperkapasitör olarak kullanımlarında sergiledikleri performansları incelenmiştir. İnceleme neticesinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

HÇ den HÇHK elde edilirken çizelge 5.1. deki değerlere bakıldığında özellikle elementel karbon yüzdesi, verim yüzdesi ve HHV (Üst ısı değeri) dikkate alındığında optimum koşulların 200 °C ve 6 saat olduğu ve optimal HK'nın HÇHK5 olduğu tespit edilerek, bu koşullarda HK üretilerek çoğaltılmıştır.

Çizelge 5.1. Elementel ve Enerji Karakteristik Analiz Tablosu

Numune Kodu	HT (°C)	Ht (h)	Elementel Yüzde (wt %)					H:C	O:C	HHV (MJ/kg)	EY (%)	D _E (GJ/m ³)	VERİM (%)
			C	H	N	S	O						
HÇ	-	-	36.67	6.54	0.46	0.50	52.83	1.98	1.00	13.37	-	-	-
HÇHK1	180	12.0	46.89	7.02	0.89	0.43	44.77	1.80	0.72	17.91	-	-	89.34
HÇHK2	200	12.0	47.92	6.92	0.83	0.11	44.22	1.73	0.69	18.19	-	-	89.34
HÇHK3	240	12.0	47.73	7.02	0.62	0.16	44.47	1.76	0.70	18.23	-	-	79.55
HÇHK4	200	24.0	51.59	6.28	0.87	0	41.26	1.46	0.60	19.04	-	-	77.34
HÇHK5	200	6.0	49.13	6.81	0.59	0	43.47	1.67	0.67	18.58	-	-	85.41

Şekil 4.8. ve Şekil 4.11.'e bakıldığında HÇHK için MO ve MM düşük denge derişimlerinde adsorpsiyonunu tamamlamıştır. Bu durum MO ve MM'nin HÇHK yüzeyine ilgisinin yüksek olduğu anlamına gelir. Aynı şartlarda MHÇHK için Şekil 4.14. ve Şekil 4.17. incelendiğinde adsorpsiyonun yine düşük denge derişimlerinde tamamlandığı görülüyor. Bu durumda MO ve MM için MHÇHK yüzeyine ilgileri yüksektir diyebiliriz. MHÇHK'nın HÇHK'ya göre daha düşük derişimlerde adsorpsiyonunu tamamlamış olması, MO ve MM'nin MHÇHK'nın yüzeyine ilgisinin HÇHK'ya göre daha yüksek olduğunu göstermektedir.

HÇHK ve MHÇHK için izoterm verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerinde değerlendirildi. Çizelge 4.1. ve çizelge 4.2. ye bakıldığında R²

değerleri MO ve MM için hem HÇHK hemde MHÇHK da Langmuir izoterm modelinde daha yüksek çıkmıştır. Bu durum MO ve MM adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğunu gösterir.

HÇHK için çizelge 4.1. e bakıldığında Langmuir izoterm modelinden uzaklaştırılan maksimum MO miktarı 45.87 mg/g, MM miktarı ise 20.58 mg/g olarak belirlendi. Buradan HÇHK nın MO yu daha çok adsorpladığı anlaşılmaktadır. MO anyonik karakterli boyar bir maddedir. Buradan HÇHK nın anyonik maddelere ilgisinin katyonik maddelere göre daha fazla olduğu sonucu çıkarılabilir. MHÇHK için çizelge 4.2. ye bakıldığında Langmuir izoterm modelinden, uzaklaştırılan maksimum MO miktarı 82.65 mg/g, MM miktarı ise 60.98 mg/g olarak belirlendi. Bu sonuçlardan MHÇHK nında HÇHK gibi anyonik boyar maddelere karşı ilgisinin daha yüksek olduğunu söyleyebiliriz. Langmuir izoterm modeline göre adsorplanan MO miktarlarına bakıldığında HÇHK için 45.87 mg/g (çizelge 4.1.), MHÇHK için 82.65 mg/g (çizelge 4.2.) dır. Burada MO nun MHÇHK nın yüzeyine olan adsorpsiyon ilgisinin HÇHK ya göre daha fazla olduğu görülmektedir. Sonuç olarak çizelge 4.1. ve çizelge 4.2. deki adsorplanan değerler dikkate alındığında manyetik madde kullanımının adsorplanan madde miktarını MO ve MM için arttırdığı gözlenmiştir.

HÇHK ve MHÇHK'dan elde edilen elektrotlar birbiri ile kıyaslandığında; HÇHK elektrotunun (13.69 F/g), 5 mV/s tarama hızında MHÇHK'dan (1.20) daha yüksek kapasitif performansa sahip olduğu belirlendi. Çizelge 4.3 ' te hurma çekirdeğinden elde edilen HÇHK ve MHÇHK'nın kapasitans özelliklerine bakıldığında manyetik madde kullanımının gözenekleri tıkaması sonucu MHÇHK elektrotun kapasitans değerinin HÇHK elektrota göre daha düşük çıktığı görülmektedir.

5.2 Öneriler

Bu sonuçlar temel alındığında, bir atık olan hurma çekirdeği, hidrotermal yöntemle HK' ya ve MHK' ya dönüştürülerek anyonik ve katyonik boyar madde kirliliklerini sulu çözeltilerden giderebildiği gibi endüstriyel alanlarda oluşan farklı kirlilikleri de giderebilme potansiyeli taşıdığı, eş zamanlı yapılan süperkapasitör uygulamalarında HK' dan üretilen HÇHK ve MHÇHK' nın elektrot malzemesi olarak enerji uygulamalarında kullanılabilmesinin mümkün olduğu sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca ileride yapılacak çalışmalarla HÇHK ve MHÇHK' nın anyonik ve katyonik boyar madde kirliliklerini sulu çözeltilerden giderebilme kapasitesi arttırılabilir.

KAYNAKLAR

- Adler, E., 1977, Lignin-Past, Present and Future, *Wood Sci. Technol*, 11(3),169-218.
- Al-Farsi, M. and Lee, C.Y., 2011, Usage of Date (*Phoenix dactylifera* L.) Seeds in Human Health and Animal Feed, *Nuts & Seeds in Health and Disease Prevention*, 53, 447-452.
- Allen, S. J., Gan, Q. and Matthews, R., Johnson, P. A., 2003, Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kuzdu, *Bioresour. Tech.*, 88, 143-152.
- Almana, H. A. and Mahmoud, R. M., 1994, Palm date seeds as an alternative source of dietary fiber in Saudi bread, *Ecology of food and nutrition*, 32(3-4), 261-270.
- Alvi, F., Ram, M., Basnayaka, P., Stefanakos, E., Goswami, Y. and Kumar, A., 2011, Grapheneâ€“polyethylenedioxythiophene conducting polymer nanocomposite based supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 56(25), pp.9406-9412.
- Ambigaipalan, P., Shahidi, F., 2015, Date seed flour and hydrolysates affect physicochemical properties of muffin, *Food bioscience*, 12, 54-60.
- Anonymous, 2015, www.handbook.ifrf.net [Ziyaret Tarihi: 12 Kasım 2015].
- Anonymous, 2015, http://mitre.org/sites/default/files/pdf/06_0667.pdf, [Ziyaret Tarihi: 26 Aralık 2015].
- Arbizzani, C. and Mastragostino, M., 2001, New trends in electrochemical supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 100(1-2), 164-170.
- Ashianti Stenny Winata, Hary Devianto, Ratna Frida Susanti, Synthesis of activated carbon from salacca peel with hydrothermal carbonization for supercapacitor application. *Materials Today: Proceedings* 44 (2021)., 3268–3272.
- Aydıncak, K., 2012, Hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle gerçek ve model biyokütlelerden karbon nanoküre sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Aytan, N., 2010, Atık madde olarak patates kabuğundan biyosorban üretimi ve metilen mavisi için adsorpsiyon karakteristikleri, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Babu, B.R., Parande, A.K., Raghu, S. and Kumar, P., 2007, Textile Technology, Cotton Textile Processing: Waste Generation and Effluent Treatment. *The Journal of Cotton Science*, 11, 141-153.
- Basso, D., 2016, Hydrothermal carbonization of waste biomass, Doctoral thesis, *University of Trento Environmental Engineering*, Trento.
- Berge, N.D., Libra, J.A., Ro, K.S., Kammann, C., Funke, A., Neubauer Y., Titirici, M.M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J. and Emmerich, K.H., 2011, Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis, *Biofuels*, 2(1): 89-124.

- Beyhan, M., 2003, Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması, Doktora Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Bhattacharyya, K.G. and Gupta, S.S., 2006, Adsorption of Fe (III) from water by natural and acid activated clays: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, *Adsorption*, 12 (3), 185-204.
- Blazsó, M., Jakab, E., Vargha, A., Székely, T., Zoebel, H. and Klare, H., 1986, The effect of hydrothermal treatment on a Merseburg lignite, *Fuel*, 65: 337-341.
- Bobleter, O., 1994, Hydrothermal degradation of polymers derived from plants, *Progress in Polymer Science*, 19: 797-841.
- Boztepe, M., 2006, “Enerji Depolama”, <http://www.solar-academy.com/menus/enerji-depolama-ees-yeni-enerji-kaynaklari-2006115408.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 23 Mart 2021].
- Bridgwater, A., V., 1999, Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51: 3-22pp.
- Bridle, T. Hammerton, I. And Hertle, C., 1990, Control of heavy-metals and organochlorines using the oil from sludge process, *Water Science and Technology*, 22: 249-258.
- Burke, A., 2000, Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, *Journal of Power Sources*, 91, 37-50.
- Cardoso, N.F., Pinto, R.B., Lima, E.C., Calvete, T., Amavisca, C.V., Royer, B., Cunha, M.L., Fernandes, T.H.M. and Pinto, I.S., 2011, Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption, *Desalination*, 269, 92-103.
- Cantrell, K., Ro, K., Mahajan, D., Anjom, M. and Hunt, P.G., 2007, Role of thermal conversion in livestock waste-to-energy treatments: Obstacles and opportunities, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46: 8918-8927.
- Chen, H., Wang, F., Tong, S., Guo, S. and Pan, X., 2012, Porous carbon with tailored pore size for electric double layer capacitors application, *Applied Surface Science*, 258(16), pp.6097-6102.
- Chung, Deborah D. L., 1994, Carbon Fiber Composites: Butterworth – Heinemann.
- C. Huang, A.M. Puziy, T. Sun, O.I. Poddubnaya, F. Suárez-García, J.M. Tascón, D. Hulicova-Jurcakova, 2014, Capacitive behaviours of phosphorus-rich carbons derived from lignocelluloses, *Electrochimica Acta*, 137 (2014) 219-227.
- Ciubota-Rosie, C., Gavrilescu, M. and Macoveanu, M., 2008, Biomass – An important renewable source of energy in Romania, *Environmental Engineering and Management Journal*, 7(5), 559-568.
- Danso-Boateng, E., Shama, G., Wheatley, A.D., Martin, S.J., Holdich, R.G., 2015, Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: effect of process conditions on product characteristics and methane production, *Bioresource Technology*, 177: 318-327.

- Demir, M., Ashourirad, B., Mugumya, J. H., Saraswat, S. K., El-Kaderi, H. M., Gupta, R. B., 2018, Nitrogen and oxygen dual-doped porous carbons prepared from pea protein as electrode materials for high performance supercapacitors, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(40), 18549-18558.
- Demirbaş, A., 1998, Fuel properties and calculation of higher heating values of vegetable oils, *Fuel*, 77, 117–1120.
- Demirbas, A., 2004, Combustion characteristics of different biomass fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, 30, 219–230.
- Dongdong Liu, Yiting Wang, Boyin Jia, Jintao Wei, Chang Liu, Junhao Zhu, Shanshan Tang, Zhihai Wu, ACS Omega., 2020, Microwave-Assisted Hydrothermal Preparation of Corn Straw Hydrochar as Supercapacitor Electrode Materials, *ACS Omega*, 5,26084–26093.
- Du, Q., Zheng, M., Zhang, L., Wang, Y., Chen, J., Xue, L., Dai, W., Ji, G. and Cao, J. 2010, Preparation of functionalized graphene sheets by a low-temperature thermal exfoliation approach and their electrochemical supercapacitive behaviors, *Electrochimica Acta*, 55(12), pp.3897-3903.
- Dunn, B. and Gogotsi, Y., 2007, Capacitive Storage Science, Basic Energy Sciences Workshop, USA.
- Ekinici, H., 1996, Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Polimeric Resins and Activated Carbons Prepared Agricultural Wastes, Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Sorunları Araştırma ve Uygulama Merkezi*, İzmir.
- Fan, Z., Yan, J., Zhi, L., Zhang, Q., Wei, T., Feng, J., Zhang, M., Qian, W. and Wei, F. 2010. A Three-Dimensional Carbon Nanotube/Graphene Sandwich and Its Application as Electrode in Supercapacitors. *Adv. Mater.*, 22(33), pp.3723-3728.
- Feng, L., Zhu, Y. and Ding, H., 2014, Recent progress in nickel based materials for high performance pseudocapacitor electrodes, *Journal of Power Sources*, 267, 430-444.
- Frackowiak, E. and Beguin, F., 2001, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, 39, 937-950.
- Frackowiak, E. and Khomenko, V., 2005, Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites, *Journal of Power Sources*, 153(2), 413-418.
- Freundlich, H., 1906, Over the adsorption in the solution. *J. Phys. Chem.*, 57, 385-470.
- Funke, A. And Ziegler, F., 2010, Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering, *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biorefining*, 4(2):160-177.
- Guo, C. and Li, C., 2011, A self-assembled hierarchical nanostructure comprising carbon spheres and graphene nanosheets for enhanced supercapacitor performance, *Energy & Environmental Science*, 4(11), p.4504.

- Guo Shuqing, Dong Xiangyuan and Zhang Hengrui, 2021, Analysis on Characteristics and Electrochemical Properties of Durian Shell Hydrochar, *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 52(4):336-341.
- Güneysu, S., 2003, Pirinanın aktif karbon olarak değerlendirilmesi., Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Hall, P., Mirzaeian, M., Fletcher, S., Sillars, F., Rennie, A., Shitta-Bey, G., Wilson, G., Cruden, A. and Carter, R., 2010, Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance, *Energy & Environmental Science*, 3(9), p.1238.
- Halper, M. S. and Ellenbogen, J. C., 2006, Supercapacitors: A brief overview, *MITRE Nanosystems Group*, Virginia, USA.
- Hao, O.J., Kim, H. And Chiang, P., 2000, Decolorization of Wastewater, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30 (4), 449-505.
- Hashaikeh, R. Fang, Z., Butler, I.S., Hawari, J. and Kozinski, J.A., 2007, Hydrothermal dissolution of willow in hot compressed water as a model for biomass conversion, *Fuel*, 86: 1614-1622.
- Heilmann, S.M., Davis, H.T., Jader, L.R., Lefebvre, P.A., Sadowsky, M.J. and Schendel, F.J., 2010, Hydrothermal carbonisation of microalgae, *Biomass and Bioenergy*, 34: 875-882.
- Ho, Y.S. and McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, 34 (5), 450-465.
- Honga, S., Wen, C., He, J., Gan, F. and Ho, Y.S., 2009, Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite, *J. Hazard. Mater.*, 167 (1-3), 630-633.
- Hou, J., Shao, Y., Ellis, M., Moore, R. and Yi, B., 2011, Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(34), p.15384.
- <https://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Anasayfa>, [Ziyaret Tarihi: 04 Nisan 2019].
- Inagaki, M., Konno, H. and Tanaïke, O., 2010, Carbon materials for electrochemical capacitors, *Journal of Power Sources*, 195, 7880-7903.
- İnal, İ.I.G., 2016, Biyokütle temelli aktif karbonların elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanımı, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi*, Ankara.32-43.
- Jeong, H., Lee, J., Shin, W., Choi, Y., Shin, H., Kang, J. and Choi, J., 2011, Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Ultracapacitors and the Importance of Nitrogen-Doped Sites at Basal Planes, *Nano Letters*, 11(6), pp.2472-2477.
- Jia-Lin Liu, Wei-Cong Qian, Jian-Zhong Guo, Yan Shen and Bing Li., 2021, Selective removal of anionic and cationic dyes by magnetic Fe₃O₄-loaded amine-modified hydrochar, *Bioresource technology*, v.320 pp. 124374.
- Kabak, H., 2008, Kullanılan bazı tıbbi ilaçların canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma özelliğinin incelenmesi. Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.

- Kabyemela, B.M. Adschiri, T., Malaluan, R.M. and Arai, K., 1999, Glucose and fructose decomposition in subcritical and supercritical water: Detailed reaction pathway, mechanisms, and kinetics, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38: 2888-2895.
- Kayman, E., 2009, Sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarının kestane kabuğu ve kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Klein A. and Themelis N. J., 2003, Energy Recovery from Municipal Solid Wastes by Gasification, *North American Waste to Energy Conference (NAWTEC 11)*11 Proceedings, ASME International, Tampa FL, p. 241-252, 2003.
- Kötz, R. and Carlen, M., 2000, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta*, 45(15-16), pp.2483-2498.
- Kruse, A. and Gawlik, A., 2003, Biomass conversion in water at 330-410°C and 30-50 Mpa.identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways, *Industrial and Engineering Chemistry Research*., 42: 267–279.
- Kuster B.F.M., 1990, 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A review focussing on its manufacture, *Starch - Staerke*,42(8), 314-321.
<https://doi.org/10.1002/star.19900420808>, [Ziyaret Tarihi: 15 Ağustos 2022].
- Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24 (4), 1-39.
- Landais, P. Michels, R. and Elie, M., 1994, Are time and temperature the only constraints to the simulation of organic matter maturation?, *Organic Geochemistry*, 22: 617- 630.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (9), 1361-1403.
- Lau, F.S., Roberts, M.J., Rue, D.M., Punwani, D.V., Wen, W.W. and Johnson, P.B. 1987, Peat beneficiation by wet carbonisation, *International Journal of Coal Geology*, 8:111-121.
- Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S. and Guo, S., 2008, Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb (II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies, *Ind. Crops Prod.*, 28 (3), 294-302.
- Libra J.A., Ro K.S., Kammann C., Funke A., Berge N.D. and Neubauer Y., 2011, Hydrothermal carbonization of Biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes, and applications of wet and dry pyrolysis, *Biofuels*., 2: 71- 106.
- Lili Ding, Zichen Wang, Yannan Li, Yalei Du, Hequn Liu, Yupeng Guo, 2012, A novel hydrochar and nickel composite for the electrochemical supercapacitor electrode material, *Materials Letters*, 74, 111–114.
- Liu, C., Yu, Z., Neff, D., Zhamu, A. and Jang, B., 2010, Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density, *Nano Letters*, 10(12), pp.4863-4868.
- Ioxus Inc (t.y.). *Ioxus UPS/BACKUP*, NY, USA. Erişim adresi <http://www.ioxus.com/applications/upsbackup>.

- Luijckx, G.C.A., 1994, Hydrothermal conversion of carbohydrates and related compounds, *Technical University of Delft*, 31-45.
- Mathews, A.P., Weber, W.J. 1976. Effects of external mass transfer and interparticle diffusion on adsorption. *AIChE Symp. Ser.*, 73, 91-98.
- Meriçboyu, A., Beker, Ü. ve Küçükbayrak, S., 1998, Kömürün Kullanımını Belirleyen Önemli Teknolojik Özellikleri, Kömür, 149-163, Ed. Kural, O., Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., İstanbul.
- Mini, P., Balakrishnan, A., Nair, S. and Subramanian, K., 2011, Highly super capacitive electrodes made of graphene/poly(pyrrole), *Chemical Communications*, 47(20), p.5753.
- Missaoui, A. Bostyn, S., Belandria, V., Cagnon, B., Sarh, B. and Gökalp, İ., 2017, Hydrothermal carbonization of dried olive pomace: Energy potential and process performances, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.*, 128: 281-290.
- Muhammad Haris, Muhammad Waqas Khan, Jorge Paz-Ferreiro, Nasir Mahmood and Nicky Eshtiaghi, 2022, Advances Synthesis of functional hydrochar from olive waste for simultaneous removal of azo and non-azo dyes from water. *Chemical Engineering Journal*, 9 (2022) 100233.
- Mumme, J. Eckervogt, L., Pielert, J., Diakit , M., Rupp, F. and Kern, J., 2011, Hydrothermal carbonisation of anaerobically digested maize silage, *Bioresource Technology*, 102: 9255-9260.
- Murray, J.B. and Evans, D.G., 1972, The brown-coal/water system: Part 3. Thermal dewatering of brown coal, *Fuel.*, 51: 290-296.
- Necmiye, B., 2020, Altın Nanopartik l/Karbon Nanokompozit Yapıların Sentezi ve Kapasitör  zelliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, *Atat rk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Nelson, D.A., Molton, P.M. and Russell, J.A., 1984, Application of direct thermal liquefaction for the conversion of cellulosic biomass, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development.*, 23: 471-475.
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P. And Verstraete, W., 2003, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere*, 53 (6), 655-665.
- O'Connor, I., Genicot, M. And Schuh, H., 2012, Introduction to asymmetric nickel carbon capacitors, *Saft America Inc.*, USA.
- Parikka, M., 2004, Global Biomass Fuel Resources, *Biomass and Bioenergy*, 27;613-620.
- Pandolfo, A. and Hollenkamp, A., 2006, Carbon properties and their role in supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 157(1), pp.11-27.
- Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacs , R. and Rousset, A., 2001, Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes, *Carbon*, 39(4), pp.507- 514.

- Pelin, Ö., 2021, Fındık kabuğundan üretilen aktif karbonların süperkapasitör elektrotlarında kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.
- Peng, C., Zhang, D. and Jewell, D., 2008, Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitor, *Progress in Natural Science*, 18(7), 777-788.
- Peterson A.A. Vogel, F., Lachance, R.P., Fröling, M. and Antal, M.J., 2008, Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of suband supercritical water technologies, *Energy Environ Sci.*, 1: 32-6.
- Platat, C., Habib, H., Othman, A., Al-Marzooqi, S., Al-Bawardi, A., Pathan, J. Y. and Ibrahim, W., 2015, Safety and protective effect of date (Phoenix Dactylifera) seed extract against oxidative damage in rat, *International Journal of Food and Nutritional Sciences*, 4(4), 21.
- Qu, Q., Yang, S. and Feng, X., 2011, 2D Sandwich-like Sheets of Iron Oxide Grown on Graphene as High Energy Anode Material for Supercapacitors, *Adv. Mater.*, 23(46), pp.5574-5580.
- Reza, M., T., 2011, Hydrothermal Carbonization of Lignocellulosic Biomass, Master Thesis, University of Nevada, Reno.
- Roberta Ferrentino, Riccardo Ceccato, Valentina Marchetti, Gianni Andreottola, Luca Fiori, Sewage Sludge Hydrochar: An Option for Removal of Methylene Blue from Wastewater. *Applied Sciences*, 2020, 10, 3445.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852400000808?via%3Dihub> [Ziyaret Tarihi: 21 Ağustos 2022].
- Sarı, A., 2011, “Faz Değişimi Yoluyla Isıl Enerjinin Depolanması ve Bu Alanda Yapılan Çalışmalar”, Kimya Lisans Öğrencileri Araştırma Projesi Çalıştayı, 20-28 Temmuz, Çanakkale.
- Sarıkaya, Y., 2004, Fizikokimya. 5. Baskı, Baran Ofset, Ankara, 633-653.
- Sarıkaya, Y. 2005, Fizikokimya, Gazi Kitabevi, 6.baskı, Ankara, 1151.
- Saygılı, H. 2015. Bazı bitkisel posalardan nano gözenekli aktif karbonlar üretilmesi ve bazı adsorpsiyon uygulamalarında kullanılabilirliğinin incelenmesi, 11, 12,106,107.
- Schuhmacher, J.P. Huntjens, F.J., Van Krevelen, D.W. 1960. Chemical structure and properties of coal XXVI – Studies on artificial coalification. *Fuel.*, 39: 223-234.
- Sevilla, M. Fuertes, A.B. 2009. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon.*, 47: 2281-2289.
- Sezer, K. 2010. Şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun atıksulardaki 2,4-D ve metribuzin pestisitlerinin adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Sharma, P. ve Bhatti, T. S. (2010). A review on electrochemical double-layer capacitors, *Energy Conversion and Management*, **51**, 2901-2912.
- Siwat Siraorarnroj, Napat Kaewtrakulchai, Masayoshi Fuji, Apiluck Eiad-uaa, Materialia High performance nanoporous carbon from mulberry leaves (*Morus alba* L.) residues via microwave treatment assisted hydrothermal-carbonization for methyl orange adsorption: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies.21 (2022) 101288.
- Slokar, Y.M., Marechal, A.M.L. 1998. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. *Dyes Pigm.*, 37 (4), 335-356.
- Stankovich, S., Dikin, D., Dommett, G., Kohlhaas, K., Zimney, E., Stach, E., Piner, R., Nguyen, S. and Ruoff, R. 2006. Graphene-based composite materials. *Nature*, 442(7100), pp.282-286.
- Sugimoto, Y. Miki, Y. 1997. Chemical structure of artificial coals obtained from cellulose, wood and peat. 1997. DGMK Tangungsber, 187-190.
- Stoller, M., Park, S., Zhu, Y., An, J. and Ruoff, R. 2008. Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Letters*, 8(10), pp.3498-3502.
- Tatlı, İ.A. 2003. Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerinin Adsorpsiyon- Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Temkin, M.J., Pyzhev, V. 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physiochim.*, 12, 217-222.
- Tilman, D., Balzer, C., Hill, J., Befort, B. L. (2011). Global food demand and the sustainable intensification of agriculture. *Proceedings of the national academy of sciences*, 108(50), 20260-20264.
- Titirici, M.M. Thomas, A., Antonietti, M. 2007. Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO2 problem. *New Journal of Chemistry*., 31: 787-789.
- T.P. Krishna Murthy, B.S. Gowrishankar, R. Hari Krishna, M.N. Chandrababha, Blessy Baby Mathew, *Environmental Chemistry and Ecotoxicology* 2 (2020). Magnetic modification of coffee husk hydrochar for adsorptive removal of methylene blue: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies.205–212.
- Treybal, R.E. 1981.Mass-Transfer Operations. 3.Edt., McGraw-Hill International Editions, 566-567, Singapore.
- Tsukashima, H. 1967. Alkaline permanganate oxidation of artificial coals prepared from lignin and cellulose. *Fuel*., 46: 177-185.
- Türkiye Elektrik ve Ticaret A.Ş. Genel Müdürlüğü Sektör Raporu 2017. (2017). Ankara: Stratejik Yönetim ve Dış İlişkiler Dairesi Başkanlığı İstatistik ve Strateji Geliştirme Müdürlüğü.
- Uğurlu, M. 2009. Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite. *Microporous Mesoporous Mater.*, 119, 276-283.
- Valenzuela, M. B., Jones, C. W. and Agrawal, P. K., 2006, Batch aqueous- phase reforming of woody biomass, *Energy & Fuels*, 20: 1744-1752pp.

- Vayalil, P. K. (2012). Date fruits (*Phoenix dactylifera* Linn): an emerging medicinal food. *Critical reviews in food science and nutrition*, 52(3), 249-271.
- Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu, K., Melan, V. 2006. Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three parameter isotherm models. *J. Hazard. Mater.*, B133, 304-308.
- Wallace, T.H. 2001. Biological treatment of a synthetic dye water and an industrial textile wastewater containing azo dye compounds. Virginia Polytechnic Institute and State University, Master of Science, Virginia.
- Wang, G., Zhang, L. ve Zhang, J. (2011). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 797-828.
- Wang, H., Hao, Q., Yang, X., Lu, L. and Wang, X. 2010. A nanostructured graphene/polyaniline hybrid material for supercapacitors. *Nanoscale*, 2(10), p.2164.
- Wang, S., Li, H. 2005. Dye adsorption on unburned carbon: Kinetics and equilibrium. *J. Hazard. Mater.*, 126, 71-77.
- Weber, W.J., Morris, J.C. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am.Soc. Civ. Eng.*, 89 (2), 31-60.
- Weber, W. J, Jr. 1972, "Physicochemical Process For Water Quality Control" , Wiley, NewYork, 199-219.
- Wu, Z., Wang, D., Ren, W., Zhao, J., Zhou, G., Li, F. and Cheng, H. 2010. Anchoring Hydrous RuO₂ on Graphene Sheets for High-Performance Electrochemical Capacitors. *Adv. Funct. Mater.*, 20(20), pp.3595-3602.
- Xia, X., Tu, J., Mai, Y., Chen, R., Wang, X., Gu, C. and Zhao, X. 2011. Graphene Sheet/Porous NiO Hybrid Film for Supercapacitor Applications. *Chemistry – A European Journal*, 17(39), pp.10898-10905
- Yan, W. Hastings J.T., Acharjee, T.C., Coronella, C.J., Vasquez, V.R. 2010. Mass and energy balance of wet torrefaction of lignocellulosic biomass. *Energy Fuels.*, 24: 4738-4742.
- Yan, J., Wei, T., Shao, B., Ma, F., Fan, Z., Zhang, M., Zheng, C., Shang, Y., Qian, W. and Wei, F. 2010. Electrochemical properties of graphene nanosheet/carbon black composites as electrodes for supercapacitors. *Carbon*, 48(6), pp.1731-1737.
- Yargıç, A. S. R.Z.Y. Sahin, N. Ozbay, and E. Onal. 2015, "Assessment of toxic copper(II) biosorption from aqueous solution by chemically- treated tomato waste" , *Journal of Cleaner Production*, 88: 152,159.
- Yeganeh, M., Kaghazchi, T. and Soleimani, M. 2006. Effect of Raw Materials on Properties of Activated Carbons. *Chemical Engineering & Technology*, 29(10), pp.1247-1251.
- Ying, G.A.O. Han-ping C., Jun W., Tao S.H.I., Hai-ping Y., Xian-hua W., 2011. Characterization of products from hydrothermal liquefaction and carbonation of biomass model compounds and real biomass. *Journal of Fuel Chemistry and Technology.*, 39(12): 893-900.

- Yoo, J., Balakrishnan, K., Huang, J., Meunier, V., Sumpter, B., Srivastava, A., Conway, M., Mohana Reddy, A., Yu, J., Vajtai, R. and Ajayan, P. 2011. Ultrathin Planar Graphene Supercapacitors. *Nano Letters*, 11(4), pp.1423-1427.
- Yu, G., Hu, L., Liu, N., Wang, H., Vosgueritchian, M., Yang, Y., Cui, Y. and Bao, Z. 2011. Enhancing the Supercapacitor Performance of Graphene/MnO₂ Nanostructured Electrodes by Conductive Wrapping. *Nano Letters*, 11(10), pp.4438-4442.
- Yu, Y. Lou, X., Wu, H. 2008. Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in Hot-Compressed Water and Its Comparisons with Other Hydrolysis Methods. *Energy Fuels*, 22(1): 46-60.
- Yu, Z., Tetard, L. ve Thomas, J. (2015). Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 702.
- Yumak, T. 2016. Çeşitli biyokütlelerden hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile biyokömür eldesi ve karakterizasyonu, 11,12,14,17
- Zhang, J. Lin, Q., Zhao, X. 2014. The Hidrokömür Characters of Municipal Sewage Sludge Under Different Hydrothermal Temperatures and Durations. *ScienceDirect.*, 13(3): 471-482.
- Zhang, Y., Feng, H. ve Wu, X. (2009). Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 4889-4899.