T.C.

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK ATIKTAN HİDROTERMAL YÖNTEM İLE AKTİF KARBON SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Gözde TOKGÖZ

Yüksek Lisans Tezi

METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Teknolojileri

OCAK 2025

T.C.

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Teknolojileri

Yüksek Lisans Tezi

ORGANİK ATIKTAN HİDROTERMAL YÖNTEM İLE AKTİF KARBON SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Tez Yazarı

Gözde TOKGÖZ

Danışman

Doç. Dr. Nida KATI

OCAK 2025

ELAZIĞ

T.C.

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Teknolojileri

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı:	Organik Atıktan Hidrotermal Yöntem ile Aktif Karbon Sentezi ve Karakterizasyonu
Yazarı:	Gözde TOKGÖZ
İlk Teslim Tarihi:	27.12.2024
Savunma Tarihi:	21.01.2025

TEZ ONAYI

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

İmza

Danışman:	Doç. Dr. Nida KATI Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi	Onayladım
Başkan:	Prof. Dr. Tülay YILDIZ Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi	Onayladım
Üye:	Doç. Dr. Ertuğrul ÇELİK Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım

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

İmza

Prof. Dr. Burhan ERGEN
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım "Organik Atıktan Hidrotermal Yöntem ile Aktif Karbon Sentezi ve Karakterizasyonu" başlıklı Yüksek Lisans Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

21.01.2025

Gözde TOKGÖZ

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım sırasında, iki yol boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşan, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Nida KATI'ya, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen sevgili anneme ve babama, çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan değerli eşim Batuhan TOKGÖZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Gözde TOKGÖZ

ELAZIĞ, 2025

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ iv
İÇİNDEKİLER v
ÖZET vi
ABSTRACT vii
ŞEKİLLER LİSTESİ viii
TABLOLAR LİSTESİ ix
SİMGELER x
KISALTMALAR xi
1. GİRİŞ 1
1.1. Biyokütle 2
1.1.1. Biyokütlenin Sınıflandırılması 4
1.1.2. Biyokütle kaynakları 5
1.1.3. Biyokütle dönüşüm yöntemleri 7
1.2. Aktif Karbon 11
1.2.1. Aktif karbonun özellikleri 11
1.2.2. Aktif karbonun hazırlanması 13
1.2.3. Aktif karbonun sınıflandırılması 14
1.2.4. Aktif karbon üretiminde tarımsal atıkların kullanımı 15
1.2.5. Aktif karbonun kullanım alanları 15
1.3. Konunun Literatürdeki Yeri 16
2. MATERYAL VE METOT 21
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 27
3.1.1. BET analiz sonuçları 27
3.1.2. SEM analiz sonuçları 27
3.1.3. XRD analiz sonuçları 37
3.1.4. FTIR analiz sonuçları 39
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 41
KAYNAKLAR 43
ÖZGEÇMİŞ

ÖZET

Organik Atıktan Hidrotermal Yöntem ile Aktif Karbon Sentezi ve Karakterizasyonu

Gözde TOKGÖZ

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Teknolojileri

Ocak 2025, Sayfa: xi + 47

Günümüzde artan çevre sorunları ve sürdürülebilir malzeme üretimi ihtiyacı, tarımsal atıkların değerlendirilmesini önemli bir araştırma konusu haline getirmiştir. Özellikle yüksek karbon içeriğine sahip tarımsal atıkların, endüstriyel uygulamalarda yaygın kullanım alanı bulan aktif karbona dönüştürülmesi, hem atık yönetimi hem de ekonomik açıdan büyük önem taşımaktadır.

Çalışmamızda organik bir atık olan, kayısı çekirdeği kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi kullanılarak aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Kayısı çekirdeği kabukları öğütülerek toz haline getirilmiş ve hidrotermal reaksiyon için hazırlanmıştır. Hidrotermal karbonizasyon işlemi, 240°C, 260°C ve 300°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta, 10 Bar basınç altında ve 24 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen hidrokömürler daha sonra potasyum hidroksit (KOH) ile aktive edilmiş ve 700°C'de inert atmosfer altında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Üretilen hidrokömür ve aktif karbon örneklerinin özelliklerini belirlemek için, Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ölçümü, Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (SEM-EDS), X-Işını Kırınımı (XRD) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizleri gerçekleştirilmiştir. BET analiz sonuçlarına göre, başlangıçta 6,752 m^2/g olan yüzey alanı, hidrotermal karbonizasyon sonrası artış göstermiş ve KOH aktivasyonu sonrasında 658,5564 m^2/g'a kadar yükselmiştir. SEM görüntüleri, aktivasyon işlemi sonrasında mikro ve mezo gözeneklerin oluştuğunu ve yüzey morfolojisinin önemli ölçüde değiştiğini göstermiştir. EDS analizleri, işlemler sonucunda karbon içeriğinin arttığını ve başlangıçta %59,83 olan karbon oranının aktivasyon sonrası %85'in üzerine çıktığını ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, hidrotermal karbonizsasyon, kayısı çekirdeği kabuğu, KOH aktivasyonu.

ABSTRACT

Synthesis and Characterisation of Activated Carbon from Organic Waste by Hydrothermal Method

Gözde TOKGÖZ

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Metallurgical and Materials Engineering Technologies

January 2025, Pages: xi + 47

Today's increasing environmental problems and the need for sustainable material production have made the utilization of agricultural wastes an important research topic. The conversion of agricultural wastes with high carbon content into activated carbon, which is widely used in industrial applications, carries great importance in terms of both waste management and economic aspects.

In our study, active carbon production was carried out using hydrothermal carbonization method from apricot kernel shell, which is an organic waste. The apricot kernel shells were powdered and prepared for the hydrothermal reaction. The hydrothermal carbonization process was carried out at three different temperatures of 240°C, 260°C, and 300°C, under 10 Bar pressure for 24 hours. The obtained hydro chars were then activated with potassium hydroxide (KOH) and subjected to heat treatment under inert atmosphere at 700°C. To determine the properties of the produced hydrochar and activated carbon samples, analyses such as Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area measurement, Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS), X-ray Diffraction (XRD), and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) were performed. According to BET analysis results, the surface area, which was initially 6.752 m^2/g, increased after hydrothermal carbonization and rose up to 658.5564 m^2/g after KOH activation. SEM images showed that micro and meso pores were formed after the activation process and the surface morphology changed significantly. EDS analyses revealed that the carbon content increased as a result of the processes, and the carbon ratio, which was initially 59.83%, increased above 85% after activation.

The study demonstrated that apricot kernel shell could be successfully converted into activated carbon with high surface area through hydrothermal carbonization and KOH activation. The results offer valuable insights into the conversion of agricultural waste into high-value materials and the production of sustainable resources.

Keywords: Activated carbon, Hydrothermal carbonization, Apricot kernel shell, KOH activation.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Biyokütle kaynakları [11]..... 5

Şekil 1.2. Türkiye kayısı üretimi ve alanı..... 7

Şekil 1.3. Hidrotermal karbonizasyon teknikleri ve bu süreçle elde edilen ürünler [24]..... 9

Şekil 1.4. Biyokömür oluşum süreci [21,27]..... 10

Şekil 1.5. Aktif karbonun gözenek yapısı [10]..... 12

Şekil 1.6. Aktif Karbon çeşitleri a) Toz aktif karbon b) Granül aktif karbon c) Pelet aktif karbon 14

Şekil 2.1. Hassas terazi ile kayısı çekirdeği kabuğu tozlarının tartımı 22

Şekil 2.2. Manyetik karıştırıcıda ısıtmalı karışım..... 22

Şekil 2.3. Hidrotermal reaksiyon cihazı 23

Şekil 2.4. Hidrokömürleri süzdürme işlemi..... 23

Şekil 2.5. a) KOH ile emdirme işlemi 24

Şekil 2.6. a) KOH ile işlenmiş hidrokömürlerin tüp fırında aktivasyonu b) Aktif Karbon 24

Şekil 3.1. S-OA numunesine ait SEM görüntüleri a)500x b)5000x c)10000x 28

Şekil 3.2. S-H1 numunesine ait SEM görüntüleri a)1000x b)5000x c)10000x 29

Şekil 3.3. S-H2 numunesine ait SEM görüntüleri a)1000x b)5000x c)10000x 29

Şekil 3.4. S-H3 numunesine ait SEM görüntüleri a)1000x b)5000x c)10000x 30

Şekil 3.5. S-A1 numunesine ait SEM görüntüleri a)1000x b)5000x c)15000x 30

Şekil 3.6. S-A2 numunesine ait SEM görüntüleri a)1000x b)5000x c)15000x 31

Şekil 3.7. S-A3 numunesine ait SEM görüntüleri a)1000x b)5000x c)15000x 31

Şekil 3.8. S-OA numunesine ait element haritası..... 34

Şekil 3.9. S-H1 numunesine ait element haritası..... 34

Şekil 3.10. S-H2 numunesine ait element haritası..... 35

Şekil 3.11. S-H3 numunesine ait element haritası..... 35

Şekil 3.12. S-A1 numunesine ait element haritası..... 36

Şekil 3.13. S-A2 numunesine ait element haritası..... 36

Şekil 3.14. S-A3 numunesine ait element haritası..... 37

Şekil 3.15. Numunelerin XRD spektrumları 38

Şekil 3.16. Numunelerin FTIR spektrumları..... 39

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Numuneler ve üretim parametreleri 25

Tablo 3.1. Numunelerin BET yüzey alanı sonuçları 27

Tablo 3.2. Numunelerin ağırlıkça element oranları 33

SİMGELER

C	: Karbon
H	: Hidrojen
N	: Azot
O	: Oksijen
°C	: Santigrat derece
m^2/g	: Metrekare/gram (Yüzey alanı birimi)
KOH	: Potasyum hidroksit
HCl	: Hidroklorik asit
cm^{-1}	: Dalga sayısı birimi
2θ	: Kırınım açısı
nm	: Nanometre
cm^3/dk	: Santimetreküp/dakika (Akış hızı birimi)
mL	: Mililitre
g	: Gram
kV	: Kilovolt
mA	: Miliamper
CO_2	: Karbondioksit
H_2O	: Su
h	: Saat
K	: Kelvin
%	: Yüzde
Å	: Angström (10^{-10} metre)

KISALTMALAR

BET	: Brunauer-Emmett-Teller
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılım Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınım Difraktometresi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HTC	: Hidrotermal Karbonizasyon
UV	: Ultraviyole
IR	: Kızılötesi
ATR	: Azaltılmış Toplam Yansıma
N_2	: Azot Gazı
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
TGA	: Termogravimetrik Analiz

1. GİRİŞ

Günümüzde artış gösteren talebi, çevresel kaygılar ve sürdürülebilirlik konularındaki hassasiyet, yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgiyi de artırmaktadır. Bu bağlamda biyokütle, yenilenebilir, sürdürülebilir ve çevre dostu bir enerji kaynağı olarak özel bir öneme sahiptir. Biyokütle, biyolojik kökenli ve fosil yapıya dönüşmemiş organik materyalleri kapsar ve kimyasal bileşiminde başta karbon olmak üzere, hidrojen, azot, oksijen ve çeşitli mineraller bulunur. Yüzyıl içinde yenilenebilir olması, karbon nötr özelliği ve geniş kaynak çeşitliliği, biyokütleyi diğer enerji kaynaklarından ayıran önemli özelliklerdir. Biyokütle kaynakları arasında tarımsal atıklar, orman ürünleri, gıda endüstrisi atıkları, kentsel organik atıklar ve enerji bitkileri yer almaktadır. Bu kaynakların çeşitliliği ve yaygın bulunabilirliği, biyokütleyi hem enerji üretimi hem de değerli malzemelerin eldesi için ideal bir hammadde haline getirmektedir. Özellikle tarımsal atıkların değerlendirilmesi, atık yönetimi sorunlarına çözüm sunarken, ekonomik değer üretilmesine de katkı sağlamaktadır. Biyokütleden elde edilebilecek yüksek katma değerli ürünlerden biri de aktif karbondur. Aktif karbon, yüksek gözeneklilik, geniş yüzey alanı ve zengin yüzey kimyası gibi benzersiz özelliklere sahip bir malzemedir. Bu üstün özellikler, aktif karbonu su ve atık su arıtımı, gaz saflaştırma, enerji depolama sistemleri, kataliz ve ilaç sanayi gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda vazgeçilmez bir materyal haline getirmektedir. Özellikle çevre teknolojilerinde yaygın kullanım alanı bulan aktif karbonun üretiminde, düşük maliyetli ve sürdürülebilir hammadde kaynaklarının kullanılması, hem ekonomik hem de çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır [1,2].

Kayısı çekirdeği kabuğu, ülkemizde önemli miktarlarda üretilen ve genellikle atık olarak değerlendirilen bir tarımsal yan üründür. Yüksek karbon içeriği ve lignoselülozik yapısı, bu materyali aktif karbon üretimi için uygun bir hammadde haline getirmektedir. Kayısı çekirdeği kabuğu gibi tarımsal atıkların aktif karbon üretiminde kullanılması, atık yönetimi sorunlarına çözüm sunarken, yüksek katma değerli ürünlerin elde edilmesine de olanak sağlamaktadır [3].

Hidrotermal karbonizasyon, biyokütlenin değerli karbon malzemelere dönüştürülmesinde kullanılan etkili ve çevre dostu bir yöntemdir. Bu proses, yüksek basınç altında sulu ortamda gerçekleştirilir ve geleneksel yöntemlere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda çalışılabilir. Hidrotermal karbonizasyon sürecinde, biyokütlenin yapısındaki lignoselülozik bileşenler kontrollü bir şekilde parçalanır ve gözenekli bir karbon yapısı oluşur. Proses parametrelerinin optimize edilmesiyle, istenilen özelliklere sahip ürünlerin eldesi mümkün olmaktadır. Aktif karbon üretiminde kimyasal aktivasyon, gözenek yapısının geliştirilmesi ve yüzey alanının artırılması için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Aktivasyon ajanlarının kullanımı, mikro ve mezo gözeneklerin oluşumunu teşvik ederek, malzemenin adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde artırmaktadır.

Hidrotermal karbonizasyon ve kimyasal aktivasyon proseslerinin kombinasyonu, yüksek performanslı aktif karbon üretimi için etkili bir strateji sunmaktadır [4,5].

Bu çalışmada, kayısı çekirdeği kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle aktif karbon eldesi ve elde edilen malzemelerin detaylı karakterizasyonu amaçlanmıştır. Farklı proses parametrelerinin ürün özellikleri üzerindeki etkilerinin sistematik olarak incelenmesi, sürdürülebilir ve yüksek performanslı adsorban malzemelerin geliştirilmesine önemli katkılar sağlayacaktır. Ayrıca, tarımsal atıkların değerli ürünlere dönüştürülmesi konusunda yeni bilgiler sunarak, döngüsel ekonomi ve sürdürülebilir üretim alanlarındaki çalışmalara da ışık tutacaktır.

Bu tez çalışması dört ana bölümden oluşmaktadır; birinci bölümde, çalışmanın temelini oluşturan biyokütle ve aktif karbon konuları detaylı olarak ele alınmıştır. Biyokütlenin sınıflandırılması, kaynakları ve dönüşüm teknikleri incelenmiş, ardından aktif karbonun özellikleri, üretim yöntemleri ve kullanım alanları kapsamlı bir şekilde açıklanmıştır. Ayrıca, konunun literatürdeki yeri aktarılmış ve güncel çalışmalar değerlendirilmiştir. İkinci bölümde, deneysel çalışmalarda kullanılan materyal ve metotlar ayrıntılı olarak sunulmuştur. Bu kapsamda, kayısı çekirdeği kabuğunun temini ve ön hazırlığı, hidrotermal karbonizasyon prosesi ve aktivasyon işlemleri ile ilgili deneysel prosedürler açıklanmıştır. Ayrıca, karakterizasyon çalışmalarında kullanılan analiz teknikleri ve cihazlar hakkında detaylı bilgiler verilmiştir. Üçüncü bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen bulgular ve bu bulguların değerlendirilmesi yer almaktadır. Bu bölümde, üretilen hidrokömür ve aktif karbonların yapısal, morfolojik ve kimyasal özellikleri Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ölçümü, Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (SEM-EDS), X-Işını Kırınımı (XRD) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizleri ile incelenmiştir. Farklı proses parametrelerinin ürün özellikleri üzerindeki etkileri detaylı olarak tartışılmıştır. Dördüncü ve son bölümde ise çalışmadan elde edilen sonuçlar özetlenmiş ve değerlendirilmiştir. Bu bölümde ayrıca, çalışmanın literatüre katkıları vurgulanmış ve gelecekte yapılabilecek araştırmalar için öneriler sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar, kayısı çekirdeği kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle üretilen aktif karbonların potansiyel uygulama alanları açısından da değerlendirilmiştir.

Çalışmanın alt yapısını oluşturan biyokütle kavramı ve aktif karbona ait tanımlar takip eden alt bölümlerde ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

1.1. Biyokütle

Biyolojik kökenli olan ve fosil yapıya dönüşmemiş organik materyal olarak tanımlanan biyokütlenin kimyasal bileşiminde karbon (C) başta olmak üzere, hidrojen (H), oksijen (O), azot (N) ve düşük miktarda toprak alkali, alkali ve ağır metaller yer alır. Biyokütle, bitkisel veya hayvansal kaynaklı karbonhidrat içeren tüm doğal maddeleri kapsar ve bu maddeler enerji kaynağı olarak kullanıldığında, üretilen enerji biyokütle enerjisi şeklinde adlandırılır. Başka bir deyişle,

yüzyıl içinde yenilenebilir özellikte olan ve karada ya da su bitkileri, hayvansal atıklar, gıda sektörü yan ürünleri ve orman kaynakları ile şehirsel atıklar, biyokütle olarak sınıflandırılır [2,6,7].

Biyokütle enerjisi, kendini 100 yıldan kısa bir sürede yenileyebilme kapasitesi sayesinde diğer enerji kaynakları arasında talebin arttığı bir enerji türüdür. Bu enerji, karada veya suda yetişen bitkiler, kentsel, ormansal ve gıda endüstrisi kaynaklı atıkların oluşturduğu organik maddelerin işlenmesi sonucu elde edilen enerji olarak tanımlanır [6,8]. Biyokütle, katı, sıvı ve gaz formlarında biyoenerji üretimi için kullanılabilir. Bu yakıtların sınıflandırılması ise Katı biyoyakıtlar Uluslararası Standardizasyon Örgütü Teknik Komitesi (ISO/TC) tarafından gerçekleştirilmiştir. ISO/TC 238 tarafından, sıvı biyoyakıtlar ise Uluslararası Standardizasyon Örgütü Teknik Komitesi/Alt Komitesi (ISO/TC 28/SC) 7 tarafından tanımlanmıştır. Türkiye'de ise katı biyoyakıtların yakıt özellikleri ve sınıflandırılması Türk Standartları-Avrupa Normları-Uluslararası Standardizasyon Örgütü (TS EN ISO) 17225-1 standartlarına göre belirlenmektedir [1,6].

Biyokütle malzemelerinin ve bunlardan üretilen yakıtların enerji kaynağı olarak kullanımı, fosil yakıtlar ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre pek çok önemli avantaj sunar. Bu avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Biyokütle, ekonomik ve kendini yenileyebilen önemli bir enerji kaynağıdır. Fosil yakıtların kullanımına bağlı olarak rezervlerinde azalma görülürken, biyokütleden elde edilen maddeler için bu durum geçerli değildir [6,9,10].
- Diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından farklı olarak, biyokütle kaynaklı maddeler bünyesinde kimyasal enerji depolama özelliğine sahiptir. Güneş enerjisi aracılığıyla atmosferdeki karbon dioksidi fotosentez işlemi ile organik bileşiklere dönüştürme özelliğine sahiptirler. Böylece güneş enerjisi, biyokütle kaynaklı maddelerin yapısında kimyasal enerji formunda depolanır
- Biyokütle materyaller çok yönlü kullanılabilen ve farklı enerji formlarına dönüştürülebilen kaynaklardır. Katı, sıvı ve gaz formunda yakıtlara dönüştürülebilme özelliğine sahiptir. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında bu dönüşüm özelliğini bünyesinde barındıran tek kaynak olma özelliğini taşımaktadırlar.
- Kimyasal yapıları nedeniyle, biyokütle maddelerin dönüşümü kömürün dönüşümüne göre daha kolaydır [6,11].
- Biyokütle maddeler, CO_2 (Karbondioksit) ile ilgili çevresel sorunlara yol açmazlar. Fotosentez mekanizması ile atmosferdeki karbondioksiti tutmaları sayesinde, atmosfere net karbon salınımları sıfır düzeyindedir.
- Farklı biyokütle atıkların enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi, bu atıkların yok edilmesini sağlayarak çevresel problemlerin önüne geçmiştir [6].

Dezavantajlarına ele alındığında, biyokütlelerin bazı özellikleri enerji kaynağı olarak kullanımını sınırlamakta ve bazı olumsuzluklar doğurmaktadır. Biyokütlelerin bu dezavantajları ise aşağıda sıralanmıştır:

- Biyokütleler genellikle yüksek miktarda nem barındırır. Bu durum, enerji kaybına neden olduğu için yakma işlemlerinde doğrudan kullanılmalarını zorlaştırır. Ayrıca, nem içeriği yüksek olduklarından çürümeye meyillidirler ve bu da depolama sırasında sorunlara yol açar.
- Biyokütlenin genel özelliği düşük yoğunluğa, özellikle düşük bulk (yığın) yoğunluğuna sahip olmasıdırBu özellikleri nedeniyle depolama, yakma ve işleme aşamalarında geniş alanlar ve büyük ekipmanlar gerektirir. Ayrıca, biyokütlelerin geniş alanlara dağılmış olması toplama sürecinde zorluklara sebep olabilmektedir [6,12].
- Biyokütlelerin fiziksel yapısı genellikle homojen değildir ve çoğu zaman akışkan formda bulunmazlar. Bu, biyokütlelerin işleme tesislerine otomatik beslenmesini zorlaştıran bir durumdur.
- Besin ve biyokütle tabanlı yakıtların üretimi, su, arazi ve enerji gibi ortak kaynaklara ihtiyaç duyar, bu da iki sektörün birbirine bağımlı olmasına neden olur. Biyokütle, hem besin hem de yakıt üretiminde kullanılabileceği için bu iki sektör arasında çatışma yaşanması ve birbirlerini olumsuz etkilemeleri mümkündür [6].

1.1.1. Biyokütlenin Sınıflandırılması

Biyokütle, genel olarak birincil, ikincil ve üçüncül olmak üzere üç ana gruba ayrılabilir. Birincil biyokütle, doğrudan fotosentez yoluyla üretilen bitkisel malzemeleri kapsar. Bu kategori, orman ağaçları, mısır ve buğday gibi tarımsal bitkiler gibi bitkisel kaynaklı biyokütlelerden oluşur. Doğal olarak yetişen bitkilerden sağlanan biyokütle kaynakları birincil biyokütleyi oluşturur.

İkincil biyokütle ise birincil biyokütlenin çeşitli işlemlerden geçirilmesi sonucu elde edilen ürünlerden meydana gelir. Örneğin, talaşın fiziksel bir işlemle üretilmesi, siyah likörün kimyasal bir işlemle oluşturulması veya hayvan gübresinin biyolojik işlem sonucu ortaya çıkması bu gruba girer. Ayrıca, odun atıklarının peletlere dönüştürülmesi veya biyokütle bazlı yakıtların üretilmesi de ikincil biyokütlenin örneklerindendir. İkincil biyokütle, birincil biyokütlenin daha pratik, taşınabilir ve kullanışlı bir formda saklanmasını sağlar.

Üçüncül biyokütle, organik atıkların geri dönüştürülmesi yoluyla elde edilir. Gıda işleme atıkları, organik çöpler ve hayvansal atıklar gibi kaynaklar bu gruba dahildir. Bu tür biyokütle, biyogaz üretimi, biyokütle bazlı gübre yapımı veya kompostlama gibi çeşitli işlemlerde kullanılır [13].

1.1.2. Biyokütle kaynakları

Biyokütle çeşitleri karasal biyokütle, su kaynaklı biyokütle ve atıklardan elde edilen biyokütle olmak üzere üç kategori olarak sınıflandırılır. Karasal biyokütle kaynakları dört ana grupta incelenebilir: enerji bitkileri, çimenler, orman bitkileri ve bitki atıkları. Orman bitkileri grubunda, odun endüstrisinden ve ormanların doğrudan işletilmesinden kaynaklanan atıklar ile odunsu ve otsu bitkiler yer alır. Ormanlar, biyokütle kaynağı olarak önemli bir rol oynar ve ağaçların kök, gövde, dal ve yaprak kısımlarından gövde kısmı özellikle öne çıkar, çünkü geleneksel yakıt olarak yaygın şekilde kullanılır. Çimenler ise dünya genelinde yaygın olarak bulunan biyokütle çeşitleridir. Tarımsal faaliyetler, dekoratif amaçlar, erozyon kontrolü ve kurak bölgelerin stabilizasyonu için üretilen bu bitkilerin, özellikle uzun ömürlü türleri sentetik yakıt üretiminde hammadde olarak tercih edilmektedir. Bu tür çimenler, birden fazla hasat alınabilen bitkilerdir [6]. Biyokütle kaynaklarına ait görsel Şekil 1.1'de verilmiştir.

Şekil 1.1. Biyokütle kaynakları [14].

Yosunlar, su bitkileri, biyokütleler, makro ve mikro algler, ve bazı mikroorganizmalar gibi canlılardan oluşur. Günümüzde bazı alg türleri gübre, gıda ve yem sanayisinde kullanılırken, doğal olarak yetişen türlerin toplanmasına yönelik çalışmalar da yapılmaktadır. Özellikle hızla çoğalan ve kolayca bulunan su sümbülleri gibi türler, biyokütlenin enerji uygulamalarında değerlendirilmektedir [15,16].

Biyokütle atıklar, biyokütle kaynaklı materyallerin işlenmesi sonucunda oluşan ve enerji potansiyeline sahip maddelerdir. Bu atıklar, endüstriyel, kentsel ve hayvansal atıklar olarak üç ana kategoriye ayrılır. Endüstriyel atıklar, gıda işleme ve kağıt endüstrisi gibi sektörlerde ortaya çıkan organik maddelerden oluşur. Kentsel atıklar, evsel ve ticari faaliyetler sonucu biriken, bitki temelli organik maddeleri içeren kanalizasyon ve çöp atıklarını kapsar. Hayvansal atıklar ise çiftliklerde ve hayvan işleme tesislerinde meydana gelen organik kalıntılardır. Bu atıklar, yüksek su içeriği,

kötü koku ve düşük dayanıklılık gibi dezavantajlara sahiptir. Çoğunlukla gübre olarak kullanılsalar da, çevresel etkileri nedeniyle alternatif değerlendirme yöntemlerine yönlendirilmesi gerekmektedir; bu durum birçok ülkenin çevre yasalarında da vurgulanmıştır. Hayvansal atıkların anaerobik sindirimi, biyogaz üretiminde etkili bir yöntem olup, elde edilen biyogaz ısıtma ve elektrik üretiminde kullanılabilmektedir [17,18].

Tez çalışmasında, ülkemizde fazla miktarda bulunan biyokütle türlerinden olan, kayısı çekirdeği kabuğu kullanılmıştır. Ülkemizde kayısı üretimi oldukça yüksektir. A ve E vitaminleri ile birlikte potasyum, fosfor, kalsiyum, magnezyum, demir ve magnezyum gibi mineraller de kayısıda bulunur. Düşük yağ oranı, yüksek glikoz ve fruktoz içeriği ve yüksek beta-karoten içeriği nedeniyle insan sağlığı açısından oldukça faydalı bir meyvedir. Kayısının meyvesi ve çekirdeği besleyicidir. Çerez olarak tüketilmesinin yanı sıra ilaç ve kozmetik sektörlerinde de önemli bir ham madde olarak kullanılmaktadır [6].

Tarihi kayıtlara göre, kayısı (Prunus armeniaca) Türkistan, Orta Asya ve Batı Çin'i kapsayan geniş bir bölgede yetiştirilen bir meyvedir. Ana vatanının bu bölgeler olduğu düşünülmektedir. 5000 yıl öncesine dayanan kayıtlarda, bu bölgede kayısının tarımının yapıldığı belirtilmiştir. Büyük İskender'in seferleri sırasında MÖ 4. yüzyılda kayısı Anadolu'ya getirildi. Anadolu'nun uygun toprakları ve iklimi, kayısı yetiştirmek için ikinci bir yer haline geldi. Ermeni tüccarlar, MÖ 1. yüzyılda Roma ve Pers savaşları sırasında önce İtalya'ya, ardından Yunanistan'a ve daha sonra diğer Avrupa ülkelerine yayıldı. İspanya ve İngiltere 13. yüzyılda, Fransa ve Amerika 17. yüzyılda ulaştı.

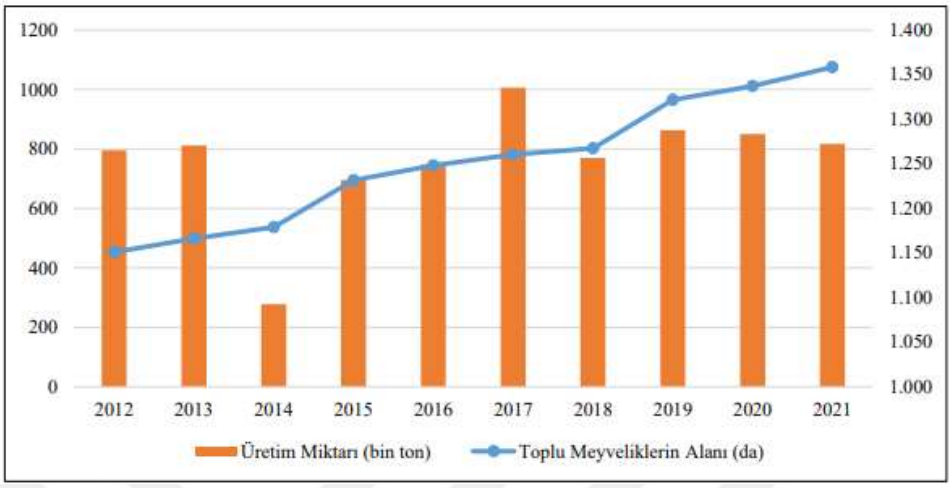
Kayısı çekirdeği kabuğu ise günümüzde sanayi sektöründe önemli bir yer tutmaktadır. Avrupa ve Amerika Birleşik Devletleri'nde uçak motorlarının temizliğinde kullanılan bu ürün, bakır ve alüminyum gibi metallerin bakımında ve ülkemizde metal temizliğinde başarıyla kullanılmaktadır. Doğal bir ürün olan kayısı çekirdeği kabuğu, kimyasal içerikli diğer kumlama ürünlerine kıyasla çevre dostu ve avantajlı bir alternatiftir.

Kayısı çekirdeği kabuklarının uygulama alanları şu şekilde sıralanbilir:

- Sanayi: Uçak sanayi, tersaneler, rafineriler, petrol tankları, boru hatları.
- Metal İşleme: Alüminyum, fiberglas levhalar, altın, gümüş ve değerli taşların parlatılması.
- Kumlama ve Temizlik: Depolama tankları, köprüler, çelik yapıların temizliği.
- Kozmetik ve İlaç Sektörü: Şampuan, kozmetik ürünler.
- Diğer Kullanım Alanları: Gözlük çerçeve taslama, konteyner ve vagon temizliği [3].

Kayısı çekirdeği kabuğu, kurutulduğunda yanma özelliği kazanarak enerji üretimi için etkili bir kaynak haline gelmektedir. Bu özellik sayesinde ekmek fırınları, tavuk çiftlikleri, besi

çiftlikleri, kurutma tesisleri ve çeşitli üretim fabrikaları gibi alanlarda ısıtma ve yakma işlemlerinde aktif olarak kullanılmaktadır. Ayrıca çerez üretiminde de bu kabuklardan faydalanılmaktadır.



Şekil 1.2. Türkiye kayısı üretimi ve alanı

Türkiye, dünya çapında taze ve kuru kayısı üretiminde lider konumda olup gen kaynakları açısından büyük bir potansiyele sahiptir. Ülkemizde, 2021 üretim döneminde, zerdali dahil olmak üzere toplam 1,36 milyon dekar alanda kayısı üretimi yapılmıştır. Son on yıl içinde kayısı ağaçlarındaki değişim incelendiğinde, 2012 yılında 17,9 milyon olan toplam ağaç sayısı, %26,9 oranında artarak 2021 yılında 22,7 milyona ulaşmıştır. Yıllık bazda değerlendirildiğinde, ağaç sayısındaki değişim oranı %0,3 ile %7,3 arasında dalgalanmıştır (Şekil 1.2) [19].

1.1.3. Biyokütle dönüşüm yöntemleri

Biyokütle, hem katı yakıt olarak hem de elektrik, ısı, değerli kimyasallar, sıvı veya gaz yakıtları üretmek için işlenerek katı, sıvı veya gaz ürünlere dönüştürülebilir [20]. Doğrudan biyokütle kullanımı verimsizdir çünkü düşük ısıl değere sahiptir, kurutma ve öğütme gibi ön işlemlere ihtiyaç duyar; metal içeriğinin çıkarılması gerekir; yanma oranının kontrolündeki zorluklar; mekanize besleme sorunları; ve düşük yanma sıcaklığıdır. Bu nedenlerle biyokütlenin, daha verimli ve etkili ürünlere dönüştürülerek değerlendirilmesi önem kazanmaktadır [21,22].

Hidrotermal karbonizasyon, termokimyasal bir dönüşüm yöntemi olmakla birlikte, diğer yöntemlere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda ve daha uzun sürelerde gerçekleştirilir. Çözücü olarak suyun kullanıldığı bu yöntem, uzun yıllardır bilinse de son dönemlerde yeniden ilgi görerek etkin bir seçenek haline gelmiştir [23]. Termokimyasal dönüşümler, yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen işlemler olup üç temel kategoriye ayrılır: yanma, gazlaştırma ve piroliz. Bu kategoriler takip eden satırlarda kısaca özetlenmiştir.

Yanma

Yanma, yüksek ısı açığa çıkaran ve bu enerjiyle devam eden ekzotermik bir tepkimedir. Endüstriyel yanma, hava veya oksijenle bir biyokütlenin içindeki elementlerin (karbon, hidrojen, azot, kükürt vb.) tepkimesi olarak bilinir. Ancak, buharlaşma, karışım, difüzyon, konveksiyon, ısı iletimi ve ışıma gibi daha karmaşık aşamalar da endüstriyel yanma sürecini oluşturur. Gaz fazındaki bileşenler doğrudan yanarken, sıvı bileşenler önce buharlaşarak yanma işlemine katılır. Ayrıca, ağır yağlar sıvı ve gazların yanması ile gaz fazına geçerek yanma sürecine dahil olur. Yanma, dumansız yanma, parçalanma yanması, buharlaşma yanması ve yüzey yanması gibi karmaşık süreçlerden oluşur. Buharlaşma yanmasında, düşük kaynama noktasına sahip bileşenler buharlaşarak oksijenle birleşip yanar. Parçalanma yanmasında, ısıl parçalanma nedeniyle oluşan gazlar oksijenle birleşir ve yanmaya başlar. Bu işlemlerin ardından genellikle "char" adı verilen katı bir ürün kalır ve yüzey yanmasıyla yanar. Bir bileşenin küçük uçucu madde içermesi durumunda, yüzey yanması meydana gelir. Yanma, oksijen ve diğer gazların katı bileşenin yüzeyindeki gözeneklere difüze olarak meydana gelir. Dumansız yanma ise, reaktif türlerin düşük sıcaklıklarda ısıl bozunma yoluyla gerçekleşir; tutuşma sıcaklığını aşarsa, alevli yanma başlar [23].

Gazlaştırma

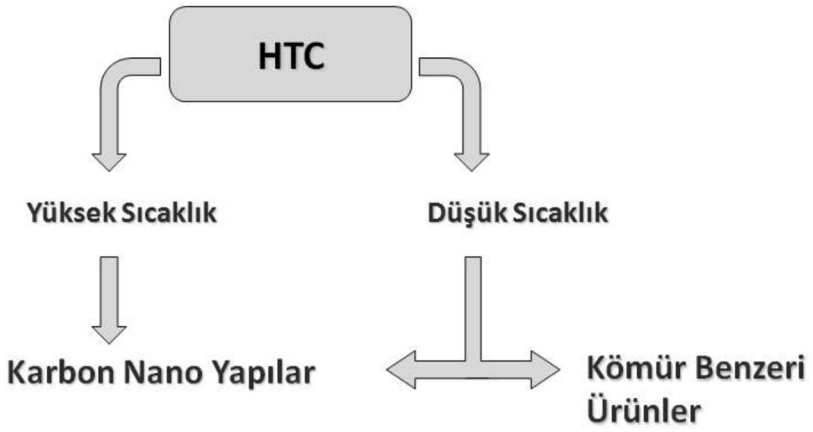
Katı bir biyokütlenin gaz fazında yakıt veya sentez gazına dönüştürülmesi, gazlaştırma olarak bilinen termokimyasal bir süreçtir. Yanma işlemi, yüzeydeki nemin buharlaşması, hammaddenin içindeki nemin buharlaşması, uçucuların ayrılması, gazlaşma ve katı ürünün gazlaşması olmak üzere beş ana aşamadan oluşur. Yüzeydeki nem, 100°C'de buharlaşırken, içindeki nem 110-120°C civarında buharlaşır. Biyokütlenin ısıl bozunması 200-300°C'de başlar ve bu sıcaklıkta CO, CO_2, H_2 ve H_2O gaz fazına geçer. Bu ısıl bozunma ekzotermik bir reaksiyondur. Sıcaklık arttıkça, düşük kaynama noktasına sahip hidrokarbonlar, daha yüksek kaynama noktalarına sahip ağır hidrokarbonlara dönüşür. Katkı maddesi ile bu hidrokarbonlar daha küçük gaz moleküllerine parçalanır. Ayrıca, düşük difüzyon hızına sahip katkı maddeleri, sıvı ürünlerin oluşmasına neden olabilir. Uçucular uzaklaştıkça, serbest karbon ve kül, "char" olarak bilinen katı ürünü oluşturur. Bu katı, katkı maddesi ile reaksiyona girerek CO ve CO_2 üretir. Eğer katkı maddesi su buharı içeriyorsa ve sıcaklık 750°C'nin üzerine çıkarsa, sulu gaz reaksiyonu başlar, ancak bu tepkime yavaştır ve kok oluşumuna yol açabilir. Gazlaştırma işlemi sıvı ürün, kok ve is üretimi nedeniyle verim kaybına uğrayabilir ve sistemde sorunlar yaratabilir. Normal basınçta doğrudan gazlaştırma, kısmi yanma yoluyla sıcaklığı artırır. Reaktör sıcaklığını 800°C veya daha yüksek seviyelerde tutmak için hava, oksijen ve su buharı karışımı kullanılır. Bu karışımda yaklaşık üçte bir oksijen oranı olmalıdır [23,24].

Proliz

Piroliz, oksijen olmayan bir ortamda yüksek sıcaklıklarda (500-800°C) gerçekleşen bir termokimyasal dönüşümdür. Bu işlem katı, sıvı ve gaz maddeler üretir. Piroliz başlamadan önce nem 110°C civarında buharlaşır. Ardından, hemiselüloz 200–260 °C'de, selüloz 240–340 °C'de ve lignin 280–500 °C'de parçalanır. Isıtma hızı ve sıcaklık gibi faktörler, elde edilen ürünlerin verimlerini etkiler. Biyokütle pirolizinden sıvı ürün elde etmek için düşük sıcaklık, yüksek ısıtma hızı ve kısa süreli gaz geçişi, katı ürün elde etmek için düşük sıcaklık ve düşük ısıtma hızı ve uzun süreli gaz geçişi tercih edilmelidir [23,25].

Hidrotermal Karbonizasyon

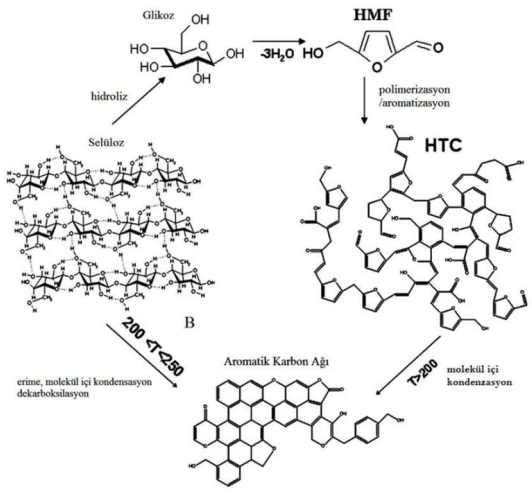
Atık biyokütlelerden değerli karbon maddeleri üretmek için etkili bir yöntem hidrotermal karbonizasyon (HTC) yöntemidir. Ayrıca çevre dostu bir teknoloji olarak öne çıkar. Bu süreç, çeşitli biyokütle hammaddelerini yüksek karbon içeriğine sahip, dumansız katı yakıtlara termal olarak dönüştürür. HTC yöntemi, biyokütle pirolizine benzer şekilde çalışır ve yüksek sıcaklık ve basınç altında grafit ve aktif karbon gibi malzemelerin sentezini sağlar. HTC süreci, organik atıklardaki karbonun neredeyse tamamını biyokömüre dönüştürür, bu nedenle karbon verimliliği %100'e yakındır. HTC, sulu biyokütlenin daha değerli bir malzemeye dönüştürüldüğü bir tekniktir. İşlem, 200-250°C sıcaklık aralığında yüksek basınç altında bir su çözeltisinde gerçekleşir. pH ayarlaması için asitler, alkaliler veya katalizörler kullanılabilir [4,5]. Hidrotermal karbonizasyon teknikleri ve bu süreçle elde edilen ürünler Şekil 1.3'te gösterilmektedir.



Şekil 1.3. Hidrotermal karbonizasyon teknikleri ve bu süreçle elde edilen ürünler [4].

HTC yöntemi, çeşitli avantajlara sahip enerji tasarruflu bir tekniktir. Sentez işlemi sulu fazda gerçekleştirildiği için zehirli çözücülere ihtiyaç duyulmaz. Karbon kaynağı olarak biyokütle kullanılması, çevre dostu bir yaklaşım sunar. Kullanılan hammaddelerin ucuz olması ve işletim maliyetlerinin düşük olması nedeniyle HTC de karlı bir seçimdir. Elde edilen ürünler istenilen

şekilde kullanılabilir ya da diğer malzemelerle birleştirilebilir. Bu prosedür tek aşamada gerçekleştirilir. Sentezlenen karbon malzemeler için ileri saflaştırma işlemlerinin gerekli olmaması da büyük bir avantajdır. HTC, hem küçük hem de büyük ölçekli uygulamalara uygun olup, ilave soğutma sistemleri gerektirmemesi ve ekzotermik bir süreç olması ile enerji verimliliği sağlar. Bunun yanı sıra, bu işlem sırasında ortaya çıkan mineraller suda çözünmüş halde kalır ve ayrılarak gübre olarak kullanılabilir [4,26]. Bununla birlikte, HTC yönteminin bazı dezavantajları da vardır. En büyük sorunlardan biri, biyokütle kaynaklı hidrochar üretimi sırasında oluşan katranın yönetimidir. Ayrıca, biyokütle bulamacının süper kritik koşullarda, 400°C sıcaklık ve 221,2 bar basınç altında CO_2 ve H_2'ye ayrıştırılması gerekmektedir ki, bu süreç yüksek enerji gereksinimi doğurur. Uygun süreç yönetimi, biyokütlenin toplanması, taşınması ve depolanmasındaki zorluklar da HTC yönteminin karşılaştığı diğer önemli dezavantajlar arasında yer alır [5]. Şekil 1.4, hidrotermal karbonizasyon tekniği kullanılarak oluşturulan biyokömür oluşum mekanizmasını göstermektedir.. Falco vd. [27] çalışmasında, selülozdan biyokömür üretimi, hidroliz, dehidratasyon, polimerizasyon/aromatikleşme ve molekül içi kondenzasyon aşamalarından oluşur. Bu mekanizmaya göre, öncelikle selüloz birimlerinin hidrolizi ile glikoz oluşur, ardından glikozun dehidrasyonu sonucu HMF meydana gelir. HMF moleküllerinin polimerizasyon ve aromatikleşme reaksiyonları, rastgele düzensiz polimerik bir yapı oluşturur. Sıcaklık arttıkça, molekül içi kondenzasyon dehidratasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarıyla tamamlanır. Karboksil ve karbonil fonksiyonel gruplar içeren aromatik bir biyokömür oluşur. Gerçek biyokütleler kullanıldığında ise erime, dehidratasyon, dekarboksilasyon ve molekül içi kondenzasyon reaksiyonları sonucu biyokömür oluştuğu belirtilmiştir [4]. Bu tez çalışmasında, gerçek biyokütlelerin bir modellemesi olarak seçilen selülozun yanı sıra, süreçlerin daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla glikoz kullanılarak da deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1.4. Biyokömür oluşum süreci [23,27].

1.2. Aktif Karbon

Aktif karbon, belirli bir yapısal formülü olmayan, düşük inorganik bileşen içeren ve yüksek karbon oranına sahip, amorf ve oldukça gözenekli bir adsorbent malzemedir. Fiziksel veya kimyasal aktivasyon yoluyla yüzey alanı ve gözenek yapısı geliştirilebilir. Aktif karbonun yapısında %85 ve üzerinde karbon bulunurken, yaklaşık %15'lik kısmında hidrojen, oksijen, kükürt ve azot gibi çeşitli elementler de yer alabilir [28,29].

Aktif karbon yapısı, grafite benzer ancak daha karmaşık ve düzensiz bir mikroyapı sergiler. Grafit kristallerinin düzenli altıgen tabakaları, 3,354 Å aralıklarla zayıf Van der Waals kuvvetleriyle bağlanırken, karbon-karbon bağları 1,415 Å mesafede konumlanır. Buna karşılık aktif karbonun yapısı, düzensiz dizilimli altıgen karbon atom konfigürasyonlarından oluşan mikro kristal yapıları içerir. Aktif karbondaki bu mikro kristal yapılar arasındaki mesafe 20-50 Å aralığında değişkenlik gösterir, bu durum malzemenin yüksek gözeneklilik ve yüzey alanı gibi benzersiz özelliklerinin temelini oluşturur. Bu yapısal farklılıklar, aktif karbonun adsorpsiyon, kataliz ve filtrasyon gibi geniş uygulama alanlarındaki üstün performansını açıklamaktadır [29,30]. Aktif karbonun yüzey özellikleri, üretim sürecinin çoklu değişkenlerinden derinden etkilenir, bu özellikler başlangıç hammaddesi, uygulanan karbonizasyon ve aktivasyon teknikleri, sıcaklık, süre ve atmosfer koşulları gibi parametrelere bağlı olarak belirgin şekilde farklılaşır. Aktif karbon yüzeyinin karakteristik özelliği, çeşitli oksijen içeren fonksiyonel grupları barındırmasıdır. Bu fonksiyonel grupların oluşumu iki temel mekanizmaya dayanır: birincisi, oksijen bakımından zengin biyokütle veya organik materyallerin seçilmesi, ikincisi ise üretim sürecinde oksijenli atmosfer veya reaktiflerle temas sonucu yüzeyde fonksiyonel grupların meydana gelmesidir. Bu oksijen grupları, aktif karbonun yüzey kimyasını ve adsorpsiyon özelliklerini belirleyen kritik bir rol üstlenir [29,31].

1.2.1. Aktif karbonun özellikleri

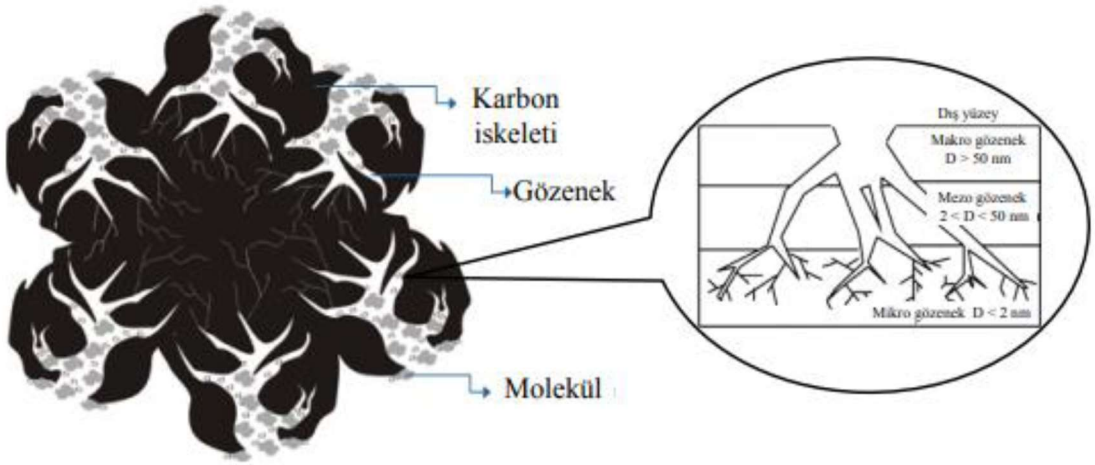
Fiziksel özellikler

-Gözenek büyüklüğü (porozite)

Aktif karbon karakterizasyonunda en önemli parametrelerden biri, gözenek yapısıdır. Odun, meyve kabukları veya çekirdekleri, kömür ve lignin ve selüloz içeren bitkisel malzemeler gibi hammaddeler, üç boyutlu polimerik veya makromoleküler ağ yapılarıyla dikkat çeker. Civalı porozimetri ve gaz adsorpsiyonu, aktif karbonun porozitesini belirlemek için en yaygın iki yöntemdir.

Aktif karbon, sahip olduğu gözenekler sayesinde çözeltide bulunan molekül ve iyonları tutabilme özelliğiyle etkili bir adsorban olarak tercih edilir. Aktif karbona ait gözenek yapısı Şekil 1.5'te verilmiştir. Mikro gözenekli yapısı, geniş yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve

yüzey reaktivitesi sayesinde etkili bir kullanım sunar. Gözenek hacmi tipik olarak 0,2 ml/g üzerinde ve iç yüzey alanı 400 m^2'yi aşar. Gözenek çapları ise 3 Å ile 100 Å arasında değişiklik gösterebilir [13].



Şekil 1.5. Aktif karbonun gözenek yapısı [13].

Aktif karbonun porozitesinin oluşumu şu şekilde gerçekleşir: Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte, CO_2, H_2O, CH_4 ve CH_3OH gibi küçük moleküller sistemden ayrılır. Bu moleküllerin uzaklaşması, yerlerinde mikro gözeneklerin oluşmasını sağlar. Gaz fazındaki maddelerin katı fazda yarattığı basınç, mikro kanalların açılmasına neden olur. Ancak bu süreçte çapraz bağlı selülozik yapı hiçbir zaman erimez. Karbonizasyon sıcaklığının yükselmesiyle, hareket eden karbon atomları hegzagonal düzenli bir yapı oluşturur ve bu, ilk karbon yapısı olarak kabul edilir. Sıcaklık arttıkça selüloz yapısı karbon yapısına dönüşür ve karbon dışı atomların sistemden ayrılmasıyla selüloz yapısı termodinamik açıdan daha kararlı bir grafitik yapıya dönüşür. Ancak bu dönüşüm tam anlamıyla başarılı olmaz ve oluşan karbon yapısında birçok düzensizlik gözlenir. Selülozik yapının parçalanarak karbon yapısına dönüşmesi sırasında, her bir ana polimer farklı reaksiyon yolları izler. Bu nedenle, aktif karbonun yapısı günümüzde hâlâ tam anlamıyla modellenememiştir [32].

-Yüzey Alanı

Yüzey alanı, aktif karbonun en önemli fiziksel özelliklerinden biridir. BET yüzeyi (m^2/g) aktif karbonun iç yüzeyidir. Azot (N_2) gazı bu yüzey alanını belirler. Su arıtımında aktif karbon parçacıklarının yüzey alanının genellikle 1000 m^2/g düzeyinde olması önerilir. Kirlilik oluşturan maddelerin aktif karbon yüzeyine bağlanması nedeniyle, yüzey alanının büyüklüğü kirlilik giderimi

açısından kritik bir faktördür. Genel olarak, yüzey alanı daha büyükse, daha fazla adsorpsiyon merkezi bulunur, bu da adsorpsiyon kapasitesini artırır [32].

-Kristal Yapısı

Karbon kristal yapısının anlaşılması için maddenin yüzey kimyasını incelemek çok önemlidir. Aktif karbon ile karbon siyahı arasındaki en önemli fark, karbon siyahının iç yüzey alanının daha küçük olmasıdır. Aktif karbon yapısına dair birçok bilgi, karbon siyahı üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilmiştir. Aktif karbon ve karbon siyahının temel yapıları saf grafite benzer. Karbon siyahı ise genellikle boyama işlemlerinde kullanılan bir tür renk pigmentidir [32].

Kimyasal Özellikler

Aktif karbonun kimyasal yapısı X-ışını analiziyle incelendiğinde, grafit yapısına benzer küçük kristallerden oluştuğu görülmektedir. Ancak, aktif karbonun grafit yapısındaki tipik üst üste dizilmiş tabakaları bulunmamaktadır. Yapıda bulunan kristallerin kalınlığı 0,7-1,1 nm, genişliği ise 2-2,25 nm arasında değişmektedir. Bu yapı, grafitte görülen yapıya kıyasla oldukça küçüktür. Kristaller arasındaki boşluklar ise amorf karbon yapısıyla doldurulmuştur [32].

Aktif karbonun yapısında bulunan basit grafitik kristallerin köşe ve uç noktalarındaki yüzey grupları, kimyasal yapının organik kısmını oluşturur. Bu yüzey gruplarına bağlı oksijen ve hidrojen, aktif karbonun özelliklerini doğrudan etkiler. Hava ile temas ettiğinde karbon, oksijen ile bağlanır. Hammaddede bulunan hidrojen ve oksijen, kristal yapı düzeninin oluşmasında önemli bir rol oynar. Bununla birlikte, hammaddenin yapısından bağımsız olarak, sıcaklık ve aktivasyon süresi de yapı üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Aktivasyon ve karbonizasyon işlemleri sırasında yüksek sıcaklıklarda karbon-hidrojen (C/H) oranında önemli bir artış gözlemlenir [32].

1.2.2. Aktif karbonun hazırlanması

Aktif karbon üretiminde aktivasyon süreci, malzemenin performansını belirleyen en kritik aşamayı oluşturur. Seçilen hammaddeler yüksek sıcaklık ortamlarında kontrollü aktivasyon işlemine tabi tutularak, geniş gözenek hacmine sahip aktif karbon yapıları elde edilir. Aktif karbon üretimi için iki temel yöntem bulunmaktadır: fiziksel ve kimyasal aktivasyon Fiziksel aktivasyon, iki aşamalı bir süreçtir. İlk aşamada, hammadde karbonize edilir; ikinci aşamada ise karbonlaşmış malzeme aktive edilir. Karbonizasyon sırasında hammadde içerisindeki oksijen ve hidrojen gibi elementler uzaklaştırılarak gözenekli bir karbon yapısı oluşturulur. Aktivasyon aşamasında ise havasız bir ortamda işlenen malzemenin yüzey alanı ve gözenek hacmi, karbonun yanması sonucu

açığa çıkan uçucu maddelerin ortamdan uzaklaşmasıyla artırılır. Bu yöntemde, su buharı, CO_2 veya yanma gazları gibi maddeler kullanılır ve işlem genellikle 600-650°C arasında inert bir atmosferde gerçekleştirilir. Kimyasal aktivasyon, başlangıç maddesinin NaCl, $ZnCl_2$, K_2CO_3, KOH veya H_2SO_4 gibi kimyasallarla 500-900°C sıcaklık aralığında tepkimeye girmesiyle gerçekleşir. Bu yöntem tek aşamalı bir süreçtir. Kimyasal aktivasyon sırasında, numune kimyasal çözeltiyle karıştırılır ve inert bir ortamda belirli bir sıcaklıkta aktive edilir. İşlem tamamlandıktan sonra, kullanılan kimyasallar yıkama işlemiyle son üründen uzaklaştırılır [5,33–35].

1.2.3. Aktif karbonun sınıflandırılması

Aktif karbon fiziksel özelliklerine göre üç ana gruba ayrılabilir: toz aktif karbon, granül aktif karbon ve pelet aktif karbon (Şekil 1.6). Aşağıda bu gruplara ait temel açıklamalara yer verilmiştir.

Şekil 1.6. Aktif Karbon çeşitleri a) Toz aktif karbon b) Granül aktif karbon c) Pelet aktif karbon

Toz Aktif Karbon

Toz aktif karbon, %100'ü belirli bir elekten geçebilecek şekilde öğütülmüş veya ezilmiş karbon parçacıklarından oluşur. Amerikan Su İşleri Birliği Standardına göre 0,297 mm veya ASTM D5158'e göre 0,177 mm'lik bir elek boyutuna sahiptir (Şekil 1.6a). Toz aktif karbon içme suyu ve atık su arıtma işlemlerinde aktif çamura karıştırılarak veya atık su ile ayrı bir birimde harmanlanarak uygulanabilir. Ayrıca sıvı fazdaki koloidal fraksiyonların pıhtılaşmasını sağlayabilir. Ancak, rejenerasyon işlemi öncesinde koloidal partiküllerin sudan ayrılması gerektiğinden, toz aktif karbonun rejenerasyonu oldukça zahmetlidir [13,36].

Granül Aktif Karbon

Granül aktif karbon genellikle kömür veya kabuk granüllerinden elde edilir. Toz karbonlar, kömür katranı zifti gibi bağlayıcılar kullanılarak granül hale getirilir ve bu şekilde granül aktif karbon üretilir. Sıvı fazdan yapılan granül aktif karbon adsorpsiyonu, toz aktif karbon adsorpsiyonundan farklı olarak, genellikle partikül içi difüzyonla gerçekleşir. Bu karbon türünün parçacık boyutları 0,2 ila 5 mm arasında değişmektedir (Şekil 1.6b). Granül aktif karbon filtreleri, içme suyu, yeraltı suyu ve atık su arıtımında, özellikle toksik organik bileşiklerin

uzaklaştırılmasında ileri bir arıtma aşaması olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca, içme suyu ve atık su arıtma süreçlerinde granül aktif karbon üzerinde mikrobiyolojik bir film oluşabilir. Bu biyolojik film, kirleticilerin biyolojik olarak giderilmesine katkı sağlar [13,36].

Pelet Aktif Karbon

Çapları 0,8 ile 5 mm arasında değişen silindirik yapılar halinde ekstrüde edilen aktif karbon, peletlenmiş aktif karbon olarak adlandırılır (Şekil 1.6c). Bu tür karbon, yüksek yüzey alanı ve aktivite özellikleri sayesinde buhar fazı uygulamaları için oldukça uygundur. Özellikle düşük basınç kaybının önemli olduğu durumlarda, silindirik şeklin sağladığı avantaj öne çıkar. Pelet aktif karbon, hava ve gaz akımlarındaki çeşitli kirleticilerin giderilmesinde üstün bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ayrıca, ısıl işlem yoluyla yeniden aktif hale getirilebilir ve aynı amaçlarla tekrar kullanılabilir. Pelet aktif karbonun başlıca kullanım alanları arasında çözücü geri kazanımı, gaz temizleme ve işleme, uçucu organik bileşiklerin kontrolü, katalizör destekleme, klima, havalandırma ve ısıtma sistemlerinde kullanımı yer almaktadır [13].

1.2.4. Aktif karbon üretiminde tarımsal atıkların kullanımı

Ticari aktif karbonlar genellikle odun, hindistan cevizi kabuğu, lignin veya kömür gibi doğal malzemelerden üretilir. Ancak karbon içeren tüm materyaller, aktif karbon üretiminde kullanılabilecek potansiyel birer hammadde kaynağıdır. Kömür ve hindistan cevizi kabuğu, bol bulunabilirlikleri ve düşük maliyetleri nedeniyle sıkça tercih edilen hammaddelerdir. Kömür, hem karbon esaslı hem de inorganik maddelerin bir karışımından oluşur. Kömürün özellikleri, bitkisel orijinin yapısı ve çökelme sonrası gerçekleşen fiziksel-kimyasal değişimlerden etkilenir. Ayrıca, bol miktarda bulunan tarımsal ve odunsu yan ürünler, kömür gibi kaynaklara yenilenebilir ve ekonomik bir alternatif sunar. Bu materyaller genellikle düşük ekonomik değere sahiptir veya çöp sorunu yaratabilecek atıklar arasında yer alır. Dolayısıyla, bu tür yan ürünlerin değerlendirilmesi önem taşır. Bu maddelerin aktif karbona dönüştürülmesi, atık bertarafı maliyetlerini düşürmenin yanı sıra, mevcut ticari aktif karbonlar için düşük maliyetli bir alternatif sağlayabilir. Küspe, pamuk sapı, mısır koçanı, saman, meyve çekirdekleri, pirinç kabuğu ve sapı, fındık, talaş ve bambu gibi çeşitli tarımsal ve odunsu malzemeler, aktif karbon üretiminde kullanılabilecek hammaddelere örnek olarak verilebilir [37,38].

1.2.5. Aktif karbonun kullanım alanları

Aktif karbon, çözeltilerden kirleticilerin giderilmesi başta olmak üzere birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Aktif karbonlar, sıvı faz ve gaz faz uygulamalarında farklı şekillerde kullanılır. Yer altı ve yüzey sularında, katı partiküller, mikroorganizmalar (örneğin, bakteriler, plankton ve

mantarlar), çeşitli inorganik tuzlar (örneğin, kalsiyum, demir ve mangan sülfürleri ve klorürleri), organik kimyasallar, pestisitler ve endüstriyel çözücüler bulunabilir. Bu maddeler, suda tat, koku ve renk değişikliklerine neden olabilir [39]. Aktif karbon, içme suları, yer altı suları, endüstriyel ve evsel atık sularındaki kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır.

Aktif karbon, adsorpsiyon ve ardından desorpsiyon süreçleriyle çözücülerin geri kazanılmasında verimli bir şekilde kullanılabilir. Uçuculuk ve çözücülük özellikleri nedeniyle organik bileşikler, boya, yapıştırıcı, polimerler ve patlayıcı üretimi, kuru temizleme ve tohumlardan yağ elde etme gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır. Bununla birlikte, organik çözücülerin yüksek uçuculuk özellikleri, atmosfere doğrudan salındığında yangın, patlama ve sağlık sorunları gibi tehlikeli sonuçlara neden olabilir [33].

Aktif karbon, kimyasal endüstrilerde saf gazların üretimi, zehirli gazlara karşı koruma, havalandırma sistemleri, sıkıştırılmış havadaki kompresör yağlarının uzaklaştırılması ve kirli havanın saflaştırılması gibi birçok gaz saflaştırma işleminde kullanılmaktadır. Ayrıca, doğal gazdan propan ve diğer ağır bileşenlerin ayrılması, hidrojen, azot, helyum, amonyak, CO_2 ve CO gibi gazlardan safsızlıkların giderilmesi gibi diğer kullanım alanları da mevcuttur [34].

Aktif karbon filtreleri, motorlu araçlardan salınan gazların çevreyi kirletmesini önlemek amacıyla kullanılmaktadır [34].

1.3. Konunun Literatürdeki Yeri

Literatürde kayısı çekirdeği kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerine yapılan çalışmalar, bu malzemenin çeşitli özelliklerini ve uygulama potansiyelini kapsamlı bir şekilde incelemektedir. Hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle elde edilen aktif karbon, özellikle yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve geniş yüzey alanıyla dikkat çekmektedir. Hidrotermal işlemin aktif karbon üzerindeki etkileri, malzemenin gözeneklilik ve yüzey kimyasını iyileştirmekte, aynı zamanda karbon yapısını ve morfolojisini de olumlu yönde etkilemektedir. Kayısı çekirdeği kabuğunun lignoselülozik yapısı ve yüksek karbon içeriği, elde edilen aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemede önemli rol oynar. Bu özellikler, hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle elde edilen aktif karbonun su ve atık su arıtımında, gaz saflaştırma işlemlerinde ve enerji depolama uygulamalarında kullanılmasını mümkün kılar. Örneğin, bu yöntemle elde edilen aktif karbon, endüstriyel atık suların arıtılmasında, içme suyundan ağır metal gideriminde ve süperkapasitör elektrotlarında kullanılmaktadır.

Haris vd, zeytin atıklarından hidrokömür üretmişlerdir. Ürettikleri hidrokömürü sulu çözeltiden MM giderimi için kullanmışlar ve 25°C sıcaklıkta maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 99 mg/g olduğunu belirlemişlerdir [40].

Uçar vd. çalışmalarında, nar çekirdeklerini, $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanmışlardır. Karbonizasyon sıcaklığı ve emprenye oranı gibi

proses değişkenlerinin aktif karbonun yüzey ve kimyasal özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. 600 °C karbonizasyon sıcaklığında 2,0 emprenye oranı kullanıldığında, elde edilen karbonun özgül yüzey alanı 978,8 $m^2 g^{-1}$ kadar yüksek bulmuşlardır [41].

Lua ve yang, fıstık kabuklarından potasyum hidroksit aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların tekstürel ve kimyasal özellikleri üzerinde aktivasyon sıcaklığının etkisini incelemişlerdir. Yüksek gözeneklilik elde etmek için yüksek aktivasyon sıcaklığı gerekli görülmüştür. Ancak, çok yüksek aktivasyon sıcaklığının, karbon yapılarının yanmasına ve mikro gözeneklerin meso ve makro gözeneklere dönüşmesine neden olduğunu belirtmişlerdir [42].

Ferrentino vd. atık su arıtma tesislerinden kaynaklanan atık çamurların Hidrotermal karbonizasyon (HTC) işlemi ile üretmişlerdir ve su arıtımında, özellikle boya giderimi için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasını amaçlamışlardır [43].

Pirinç kabuğunu kullanarak hidrokömür kompoziti hazırlayan Ding ve ekibi, elde ettikleri Ni/hidrokömür kompozitini süperkapasitör elektrot malzemesi olarak test etmişlerdir. Bu kompozitin spesifik kapasitansı ise 174,5 F/g^{-1} olarak ölçülmüştür [44]. Siraorarnroj vd. dut yaprağı atıklarından kimyasal reaktif ile hidrotermal karbonizasyon ve mikrodalga destekli işlemin birleştirilmesiyle nanoporoz karbonlar hazırlamışlardır, Dut yaprağı atıklarının gözenekli karbona dönüştürülmesi, hızlı adsorpsiyon kinetiği ve mükemmel adsorpsiyon kapasitesi ile atık su adsorpsiyon deneyleri için nemli bir çalışma olduğunu belirtmişlerdir [45].

İncelenen bir diğer çalışmada, kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğunun enerji kaynağı olarak değerlendirilmesini amaçlamıştır. Sabit yatak reaktöründe piroliz yöntemi kullanarak, ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı ve gaz akış hızının ürün verimlerine etkisini incelemiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında, pirolizle elde edilen sıvı ve katı ürünlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini analiz etmiştir. Sıvı ürünleri spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle değerlendirmiş, petrol türevi yakıtlarla karşılaştırmıştır. Katranları FTIR, 1H-NMR ve elementel analizlere tabi tutmuş, hidrokarbon türlerini belirlemiştir. Çalışma, biyokütle pirolizinin yenilenebilir, çevre dostu bir yöntemle değerli ürünler elde etme potansiyelini ortaya koymuştur [3].

Roman vd. çalışmalarında, hidrotermal karbonizasyon süreçlerini ceviz kabuğu ve ayçiçeği sapı olmak üzere iki farklı biyokütle malzemesi üzerinde farklı koşullarda incelemişlerdir. Hidrokarbonizasyon işlemleri sonucunda, ayçiçeği sapı ve ceviz kabuğunun ısıtma değerleri sırasıyla 28,9 ve 29,3 MJ/kg'ye yükselmiş, bu da doğal biyokütleye kıyasla sırasıyla 1,75 ve 1,50 kat artış anlamına gelmiştir. Çalışmada, sıcaklık ve su/biyokütle oranının, karbonizasyon süreci üzerinde konaklama süresine göre daha etkili olduğu belirlenmiştir. Hidrokarbonlar 77 K'de N_2 adsorpsiyonu göstermemiş ve sıcaklık arttıkça büyüyen mikrokürelerle karakterize edilen ilginç bir yüzey morfolojisi sergilemiştir. Ayrıca hidrokarbonlar asidik özellik taşımakta ve FT-IR ile pzc analizlerinden gözlemlendiği üzere çeşitli oksijen fonksiyonel grupları içermektedir [46].

Satayev vd. çalışmalarında, kayısı çekirdeği kabukları gibi tarımsal atıkların mekanik, kimyasal ve termal aktivasyon yöntemleriyle yapı ve gözenek hacimlerinin düzenlenmesi incelemişlerdir. Mekanik aktivasyon, sulu ortamda öğütme değirmeninde gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyon ise %5–40 konsantrasyonlarında sülfürik, hidroklorik, fosforik asitler ve 0,1-0,6 penetrasyon katsayısında çinko klorür kullanılarak yapılmıştır. Termal aktivasyon, 300–1000°C arasında karbondioksit atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Asit konsantrasyonu, $ZnCl_2$ penetrasyon katsayısı ve CO_2 sıcaklığının mikro, mezo ve makro gözenek hacimleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Aktif karbonların gözenek yapısı şu şekilde sıralanmıştır: $ZnCl_2$ ve CO_2 ile işlenen > $ZnCl_2$ ile işlenen > H_2SO_4 ile işlenen > H_3PO_4 ile işlenen. $ZnCl_2$ ve CO_2 ile işlenen örnekler için optimal aktivasyon parametreleri, CO_2 sıcaklığı 500°C ve penetrasyon katsayısı 0,4 olarak belirlenmiştir [47]. Şeker pancarı posasından sürdürülebilir ve antimikrobiyal özellikli gıda ambalajı malzemesi geliştirilmesi amaçlanan bir diğer çalışmada, ilk aşamada, şeker pancarı posasından çinko klorür kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretilmiştir. Üretim parametreleri optimize edilerek en uygun koşullar 500°C sıcaklık ve 1:1 $ZnCl_2$ oranı olarak belirlenmiş ve bu şartlarda %20,88 verim ile %86,80 metilen mavisi giderimi elde edilmiştir. Ardından, aktif karbona kimyasal indirgeme yöntemiyle gümüş iyonları eklenerek antimikrobiyal özellik kazandırılmıştır. Elde edilen aktif karbon-gümüş kompozit, biyobozunur polilaktik asit (PLA) bazlı filme farklı oranlarda (%1-10) eklenmiş ve %10 PEG 400 plastikleştirici kullanılarak çözücü döküm yöntemiyle filmler hazırlanmıştır. Yapılan analizlerde, %1 ve %3 aktif karbon-gümüş içeren filmlerin en iyi mekanik özellikleri gösterdiği, %3, %5 ve %7 oranlarında aktif karbon-gümüş içeren filmlerde ise antimikrobiyal etki olduğu tespit edilmiştir [48]. [13] çalışmasında, hurma çekirdeğinin hammadde olarak kullanıldığı aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak, $ZnCl_2$ aktivasyon ajanı ile 550°C ve 650°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta ve 1:1 doyurma oranında aktif karbonlar üretilmiştir. Üretilen aktif karbonların karakterizasyonu yapılarak en yüksek yüzey alanına sahip olan belirlenmiş ve bu aktif karbonlar kullanılarak farklı yüzdelerde (%5, %10 ve %20) AC/PANI kompozitleri hazırlanmıştır. Aktif karbon ve kompozitlerin karakterizasyonu için FT-IR, SEM ve BET analizleri kullanılmış, ayrıca adsorpsiyon kinetikleri değerlendirilmiştir. hurma çekirdeğinden elde edilen aktif karbonların özelliklerinin proses koşulları ve üretim yönteminden önemli ölçüde etkilendiğini göstermiştir. Ayrıca, uygun koşullarda üretilen aktif karbonların sulu çözeltilerden karbofuran gideriminde etkin bir adsorban olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir. [49] çalışmasında orman gülü bitkisi yapraklarından $ZnCl_2$ ve LiOH kullanılarak aktif karbon üretilmiş ve bu karbonlar, BET yüzey alanı, FTIR-ATR analizleri ve SEM-EDX görüntüleri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen aktif karbonların yüzey alanları 3M $ZnCl_2$ ile 1227 m^2/g, 5M LiOH ile 205 m^2/g olarak ölçülmüştür. Ayrıca, aktif karbonların evsel atık sudaki KOİ giderim veriminin artan sıcaklıkla yükseldiği, ancak artan pH ile azaldığı tespit edilmiştir. [50] çalışmasında, fındık

kabuğundan K_2CO_3 ile kimyasal aktivasyon ve piroliz yöntemiyle üretilen aktif karbon, su ortamlarındaki parasetamolün giderimi için kullanılmıştır. Aktif karbon, çeşitli karakterizasyon teknikleri (XRD, BET, FTIR, SEM-EDX vb.) ile incelenmiş ve adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorpsiyon üzerine başlangıç pH'ı, adsorbent dozu, temas süresi, parasetamol konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi değerlendirilmiştir. Elde edilen veriler, bu aktif karbonun, parasetamol kirliliğinin giderimi için etkili ve sürdürülebilir bir çözüm sunduğunu ortaya koymuştur.

Jankovic vd. çalışmalarında, kayısı çekirdeği kabuğu 850°C'de karbonizasyon işlemine tabi tutularak biyo-kömür üretilmiştir. Üretilen malzemenin karakterizasyonu için TGA, FTIR, XRD, GC-MS, BET ve SEM analizleri yapılmıştır. BET analizine göre 328,570 m^2/g gibi yüksek bir yüzey alanına sahip olan bu malzemenin özellikle mikrogözenekli bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Yapılan kapsamlı karakterizasyon sonuçlarına göre, üretilen biyo-kömürün atık sulardan ağır metallerin ve organik mikro kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkili ve ekonomik bir adsorban olarak kullanılabileceği önerilmiştir [51]. [38] çalışmasında şeftali çekirdeği kabuğundan fosforik asit kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretilmiş ve üretim parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Üretilen aktif karbonlar detaylı bir karakterizasyon sürecinden geçirilmiş (kaba analiz, yapısal bileşenler, yüzey karakterizasyonu, TGA, FTIR, elementel analiz ve SEM) ve en yüksek yüzey alanı (1399 m^2/g) 3:1 emdirme oranında 400°C'de elde edilmiştir. Daha sonra, en iyi performans gösteren aktif karbon nitrik asit ile modifiye edilmiş ve modifikasyon parametreleri optimize edilmiştir. Optimum modifikasyon koşulları %30 HNO_3, 6 saat ve 90°C olarak belirlenmiştir. Son aşamada hem orijinal aktif karbon hem de modifiye edilmiş aktif karbon kullanılarak Cd^{+2} adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiş, modifiye aktif karbonun (84,03 mg/g) orijinal aktif karbona (13,98 mg/g) göre önemli ölçüde daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. [32] çalışmasında badem kabuğu, kayısı ve şeftali çekirdeği karışımından oluşan üçlü hammadde kullanılarak iki farklı yöntemle (fiziksel ve kimyasal aktivasyon) aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Fiziksel aktivasyon yöntemiyle tatmin edici sonuçlar elde edilemezken, $ZnCl_2$ ile gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon yöntemi başarılı sonuçlar vermiştir. Optimum koşullarda (15/40 ve üzeri $ZnCl_2$/hammadde oranı, 25°C'de 24 saat aktivasyon ve 700°C'de 60 dakika karbonizasyon) üretilen aktif karbonlar, 792-2073 m^2/g BET yüzey alanı, 0,23-1,09 cm^3/g toplam gözenek hacmi ve 1,83-2,47 nm por çapı gibi ticari aktif karbonlara benzer özellikler göstermiştir. Bir diğer çalışmada meyve suyu endüstrisi atığı olan portakal posasından (Citrus sinensis L.) kimyasal aktivasyon yöntemiyle $ZnCl_2$ kullanılarak aktif karbon üretilmiş ve farklı proses parametrelerinin (emdirme oranı ve aktivasyon sıcaklığı) etkisi incelenmiştir. En yüksek yüzey alanı (1779,48 m^2/g) ve mikro gözenek hacmi (1,100 m^3/g), 500°C sıcaklıkta ve 3:1 emdirme oranında elde edilirken, en yüksek verim (%21,26) 1:1 oranında 500°C'de gözlenmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları (FTIR, TG/DTG, SEM) sonucunda

portakal posasının düşük maliyetli aktif karbon üretiminde değerlendirilebilecek uygun bir hammadde olduğu ve üretilen aktif karbonun adsorpsiyon uygulamalarında kullanılabileceği belirlenmiştir [52].

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Organik atıktan aktif karbon sentezi

2.1.1. Malzeme temini ve ön hazırlığı

Çalışmada hammadde olarak Elazığ'dan temin edilen kayısı çekirdeği kabukları kullanılmıştır. Bu kabuklar, laboratuvarda Waring marka bir blender ile öğütülerek 60 mesh boyutuna getirilmiştir. Öğütme işlemi sonucunda elde edilen kabuklar toz haline getirilmiş ve cam kavanozda muhafaza edilmiştir. Aktifleştirme aşamasında kullanılan Potasyum hidroksit (KOH), Kimyalab marka olup CAS numarası 1310-58-3'tür. Yıkama işlemi için ise ticari olarak temin edilen Biorad marka hidroklorik asit (HCl) tercih edilmiştir.

2.1.2. Hidrotermal karbonizasyon ve aktivasyon

Hidrotermal reaksiyon yöntemi ile hidrokömür üretiminde biyokütle olarak kullanılan organik atık, kayısı çekirdeği kabuğu tozu (S-OA), hassas terazide tartılan 4 gram toz (Şekil 2.1) ve 40 mL distile su ile hazırlanmıştır. Karışım, 70 °C sıcaklıkta 4 saat boyunca manyetik karıştırıcıda (Şekil 2.2) ve ardından 5 dakika ultrasonik sonikatörde karıştırıldıktan sonra, Fytronix marka FYHT-5000 model paslanmaz çelik reaktörde bulunan teflon kaba aktarılmıştır. Bu hidrotermal cihaz (Şekil 2.3), Fytronix Elektronik Teknolojileri A.Ş. tarafından üretilmiş olup, sıcaklık ve zaman kontrollü bir panel ile bir hidrotermal reaktörden oluşmaktadır. Paslanmaz çelik reaktör, 100 mL'lik teflon kabın yerleştirilebileceği şekilde tasarlanmıştır. Reaktörün kapak kısmında gaz giriş-çıkışı için iki vana ve bir dijital basınç göstergesi bulunmaktadır. Karışım, teflon kaba yerleştirildikten sonra 24 saat süreyle sabit tutulmuş ve 240ºC, 260ºC ve 300ºC olmak üzere üç farklı sıcaklıkta hidrotermal karbonizasyon işlemine tabi tutularak, farklı parametrelerde hidrokömürler elde edilmiştir.

Şekil 2.1. Hassas terazi ile kayısı çekirdeği kabuğu tozlarının tartımı

Şekil 2.2. Manyetik karıştırıcıda ısıtmalı karışım

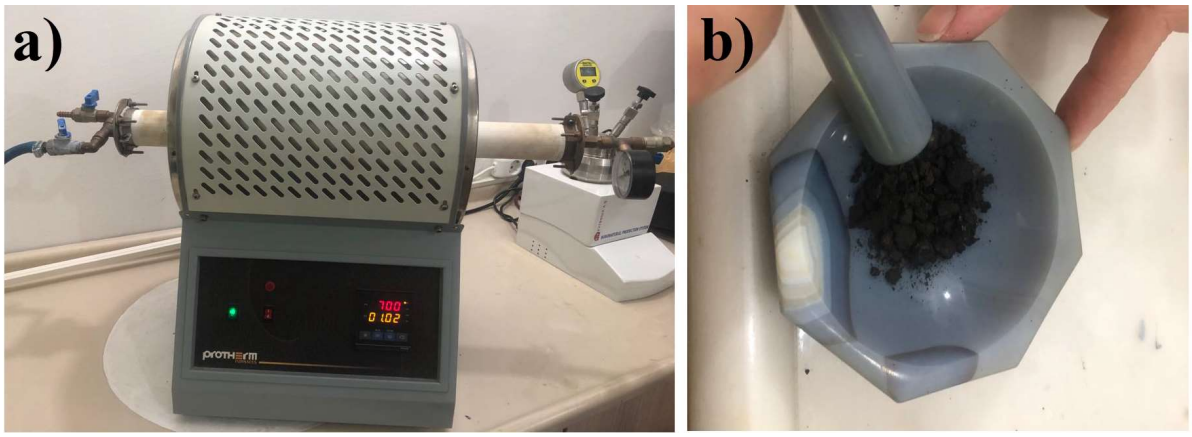
Şekil 2.3. Hidrotermal reaksiyon cihazı

Hidrotermal reaksiyon sonucu elde edilen hidrokömürler, membran filtre kâğıdı kullanılarak süzülmüştür (Şekil 2.4). Süzülen ürünler saf su ile yıkanmış ve 100 ºC'de 24 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Kurutulan ürünlerin üçte biri ayrılarak cam numune kaplarında muhafaza edilmiş ve bu hidrokömür numuneler (Sample Hidrokömür – S-H) sırasıyla S-H1, S-H2 ve S-H3 olarak adlandırılmıştır. Kalan ürünler, kimyasal aktivasyon amacıyla ticari olarak temin edilen KOH ile 1:3 oranında karıştırılmış ve 70-80°C sıcaklık aralığında 4 saat boyunca emdirme işlemi uygulanmıştır (Şekil 2.5a). KOH ile emdirilmiş hidrokömürler, tekrar süzülerek 100 ºC'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan hidrokömürler, seramik kaplara alınarak tüp fırına yerleştirilmiştir (Şekil 2.5b).

Şekil 2.4. Hidrokömürleri süzdürme işlemi

Şekil 2.5. a) KOH ile emdirme işlemi: Hidrokömürlerin 70-80°C'de kimyasal aktivasyonu b) Emdirme sonrası kurutma ve tüp fırına hazırlık

KOH ile işlenmiş hidrokömürlere, tüp fırında 300 cm^3/dk N_2 gazı akış hızı altında, yaklaşık 10 °C/dakika ısıtma hızında ve 700°C'de 1 saat süren aktivasyon işlemi uygulanmıştır (Şekil 2.6a). Aktivasyon sonrasında soğutulan aktif karbonlar, pH 6-7 seviyesine ulaşıncaya kadar HCl asidi ve ardından saf su ile yıkanarak süzülmeye bırakılmıştır. Son olarak, süzülen aktif karbonlar 100°C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Elde edilen bu aktif karbon numuneler (Sample Aktif – S-A) sırasıyla S-A1, S-A2 ve S-A3 olarak adlandırılmıştır. Şekil 2.6.b ile verilen görselde aktif karbon yapısı görülebilmektedir. Tablo 2.1'de ise numuneler ve üretim parametreleri detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 2.6. a) KOH ile işlenmiş hidrokömürlerin tüp fırında aktivasyonu b) Aktif Karbon

Tablo 2.1. Numuneler ve üretim parametreleri

Numune Adı	Hidrotermal Reaksiyon Süresi (saat)	Hidrotermal Reaksiyon Basıncı (Bar)	Hidrotermal Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Kimyasal Aktivasyon
S-H1	24	10	240	–
S-H2			260	
S-H3			300	
S-A1			240	KOH
S-A2			260	
S-A3			300	

2.1.3. Hidrokömür ve aktif karbonların karakterizasyonu

Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi

Brunauner, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET teorisi, gözenekli katıların yüzey alanını hesaplamada en sık kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntem, katıların düşük yüzey enerjileri nedeniyle gaz moleküllerini adsorplamasına dayanır. BET metodu, bir katı yüzeyini tek bir moleküler tabaka ile kaplamak için gereken gaz miktarını ölçerek yüzey alanını belirler [53]. Hidrokömürler ve aktif karbonların yüzey alanı Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Merkezinde (DAYTAM) bulunan Micromeritics 3Flex cihazı ile 77 K'deki azot (N_2) adsorpsiyon desorpsiyonu ile belirlenmiştir.

SEM ve Enerji Dağınımlı X-ışınları (EDS) analizleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüzey taramak amacıyla yüksek enerjili elektronları küçük bir alana odaklayarak kullanır. Bu yöntem, katı örneklerin yüzeyine yüksek enerjili elektron demetleri göndererek, yüzeydeki atomlarla elektronlar arasında gerçekleşen fiziksel etkileşimler sonucunda sinyaller üretir ve görüntüler oluşturur. SEM, numune yüzeyinden yansıyan elektronlar sayesinde katı yüzeylerin morfolojik ve yüzeysel özelliklerini analiz etmeye olanak tanır. Bu teknik, başlangıç malzemesinin karbon bazlı maddelere dönüştürülmesi sırasında meydana gelen termal ve kimyasal işlemler sonucunda malzemenin morfolojisindeki değişiklikleri incelemek için yaygın olarak kullanılır. Aynı zamanda karbon kürelerin homojenliği, morfolojisi, çapı ve kimyasal bileşimi hakkında bilgi sağlar. Bu çalışmada, işlem görmemiş kayısı çekirdeği kabuğu, hidrokömürler ve aktif karbonların yapısal özellikleri SEM ve EDS analizleriyle karakterize edilmiştir. Analizler, Ondokuz Mayıs Üniversitesi KİTAM Laboratuvarı'nda bulunan JEOL marka JSM-7001F model SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

X-Işınları Difraktometresi (XRD) analizi

X-ışını kırınım desenleri (XRD) yöntemi, her kristal fazın kendine özgü atomik yapısına bağlı olarak X-ışınlarını belirli bir düzenle kırması prensibine dayanır. Bu kırınım desenleri, her kristal faz için benzersizdir ve bir parmak izi gibi o kristalin tanımlanmasını sağlar [23]. X-ışını kırınım deseni, malzemenin kristal sistemini, uzay grubu simetrisini ve birim hücre boyutlarını ortaya çıkararak nicel ve nitel faz analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyokütlenin kristal yapısı ise, termokimyasal dönüşüm süreçlerinde gerçekleşen reaksiyonlar sonucu değişime uğrar [54]. Hem değişimleri izlemek hem de özellikle adsorpsiyon özellikleri için kritik olan kristal yapısını belirlemek için biyokömürlere XRD analizleri uygulanmaktadır [55]. Çalışmamız kapsamında, işlem görmemiş kayısı çekirdeği kabuğu, hidrokömür ve aktif karbonların XRD analizleri Ondokuz Mayıs Üniversitesi KİTAM Laboratuvarında bulunan SmartLab marka X-RAY Dıffractometer XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümleri 2θ =20°-80° açı aralığında 45 kV ve 40mA değerlerinde yapılmıştır.

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi

Fourier dönüşüm spektroskopisi (FTIR), elektromanyetik veya diğer radyasyon türlerini kullanarak, radyoaktif kaynakların termal farklılıklarına dayalı ölçümler yapan bir tekniktir. Bu yöntemle, örneğin absorbe ettiği radyasyonun spektrumu analiz edilir ve görüntülenir. FTIR, aktif karbon yüzey yapısının karakterizasyonunda ve fonksiyonel grupların analizinde sıkça tercih edilen bir yöntemdir. Karbonil, karboksil ve hidroksil grupları, aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini doğrudan etkileyen kritik fonksiyonel gruplar arasında yer alır. Hangi fonksiyonel grupların etkili olduğu, FTIR analizinde gözlemlenen dalga boyu aralıklarındaki pikler yardımıyla tespit edilir.

Numunelerin molekül yapısında bulunan fonksiyonel bağların tanımlanabilmesi amacıyla Fırat Üniversitesi Merkezi Laboratuvarda bulunan Thermo SCIENTIFIC marka NICOLET iS5 Spektrofotometre cihazı (spektrum aralığı 4000-400 cm^{-1}) kullanılarak FTIR ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1.1. BET analiz sonuçları

Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile üretilmiş hidrokömür ve aktif karbonların BET yüzey alanı değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Numunelerin BET yüzey alanı sonuçları

Numune Adı	BET yüzey alanı (m^2/g)
S-OA	6,752
S-H1	23,9999
S-H2	20,4768
S-H3	38,5036
S-A1	642,7199
S-A2	564,0505
S-A3	658,5564

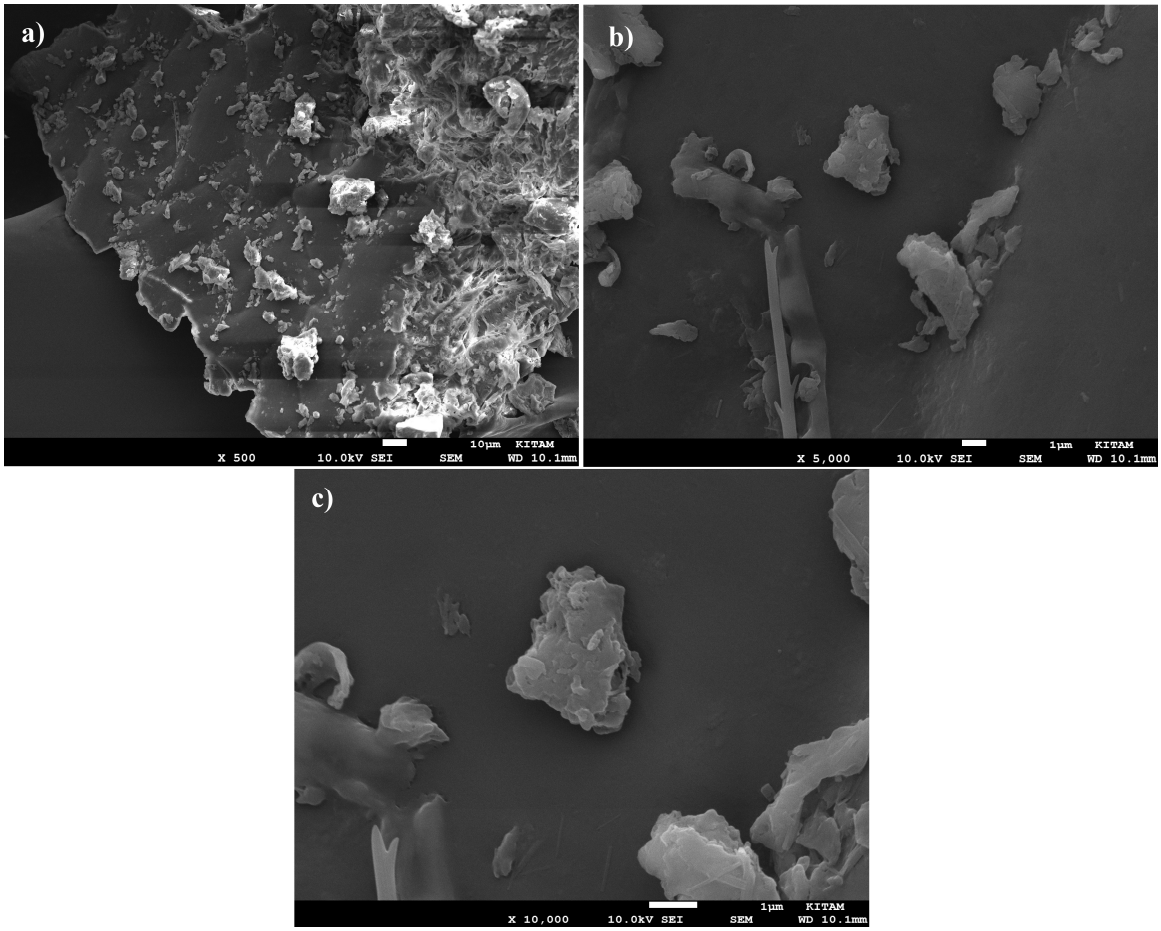
Hidrotermal reaksiyon sonucu üretilen hidrokömürlerin ve aktif karbonların BET yüzey alanı değerleri incelendiğinde hidrotermal reaksiyon sıcaklığının yüzey alanına etki ettiğini söyleyebiliriz. Malzemenin tane boyutu küçüldükçe yüzey alanında artış meydana gelmektedir. Şekil 3.2 ile Şekil 3.7 arasında verilen SEM resimlerinde, gözenekli yapının mevcudiyeti de bu artışı desteklemektedir. Hidrokömürlere KOH aktivasyon işleminin uygulanması ile yüzey alanlarında artış meydana gelmiştir. En yüksek yüzey alanı değerimiz 300 ^oC hidrotermal sıcaklığında hidrotermal reaksiyon işlemi uygulanmış ve KOH aktivasyon işlemine tabi tutulmuş S-A3 numunesinde 658,5564 m^2/g olarak bulunmuştur. [47] çalışmasında aktivasyon işleminin mikro ve mezo gözeneklerin gelişimini sağladığını, gözenek hacmi arttıkça spesifik yüzey alanının arttığını belirtmiştir. Biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen numunelerin gözenekliliğinin düşük olmasına bağlı olarak yüzey alanlarının da düşük olmasıyla açıklanmıştır [56]. Lignoselülozik biyokütleden elde edilen numunelerin BET yüzey alanları genel olarak literatür ile benzerlik göstermektedir [21,45].

3.1.2. SEM analiz sonuçları

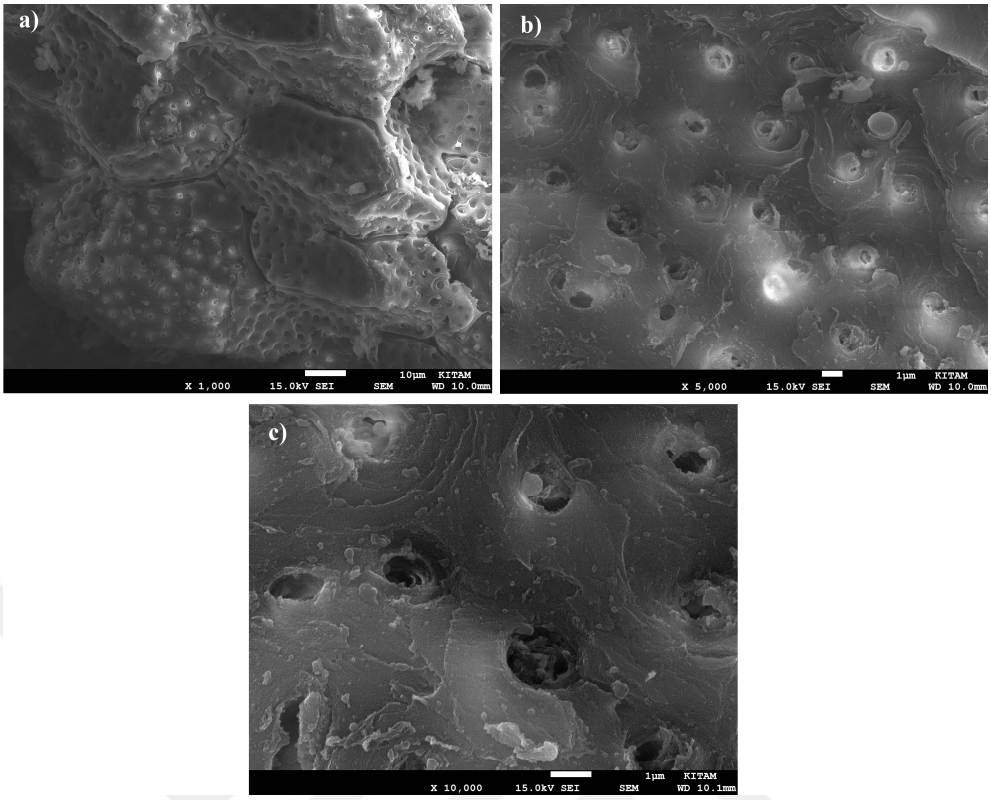
Hidrotermal karbonizasyon uygulanmamış kayısı çekirdeği kabuğuna (S-OA) ait SEM görüntüleri Şekil 3.1'de sunulmuştur. Hidrotermal reaksiyon sıcaklığının yapı üzerindeki etkilerini değerlendirmek amacıyla, 240°C, 260°C ve 300°C sıcaklıklarında ve 24 saat süreyle işlem görmüş N-H1, N-H2 ve N-H3 numunelerine ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te verilmiştir. Ayrıca, KOH aktivasyonu uygulanmış ve S-A1, S-A2 ve S-A3 olarak

isimlendirilen aktif karbon numunelerine ait SEM görüntüleri ise sırasıyla Şekil 3.5, Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de yer almaktadır.

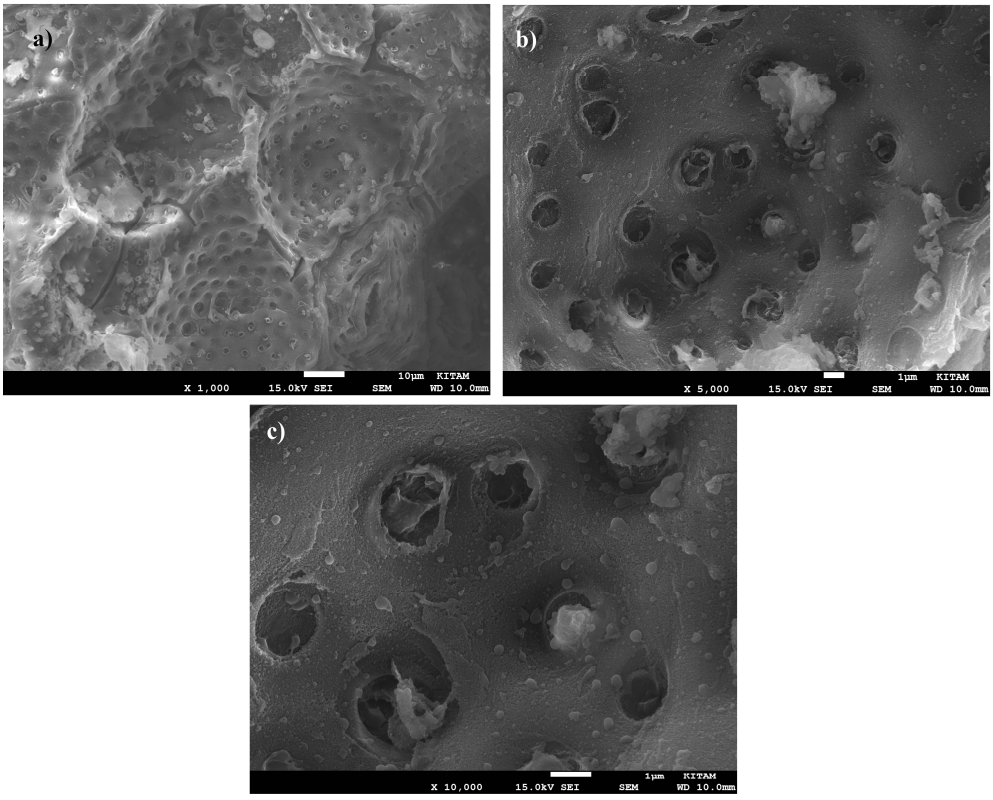
SEM analizleri, yüzeyin fiziksel morfolojisi ve yapı değişiklikleri hakkında ayrıntılı bilgi sunmaktadır. Hidrotermal karbonizasyon öncesi ve sonrası kayısı çekirdeği kabuğunun yüzeyinde meydana gelen değişiklikler ile karbonizasyon işlemi sonucu oluşan mikro ve mezo gözeneklerin varlığı, SEM görüntülerinde net bir şekilde gözlemlenmiştir. Bu görüntüler, işlem parametrelerinin biyokütlenin gözenek yapısı üzerindeki etkilerini karşılaştırmalı olarak değerlendirme imkânı sunmaktadır.



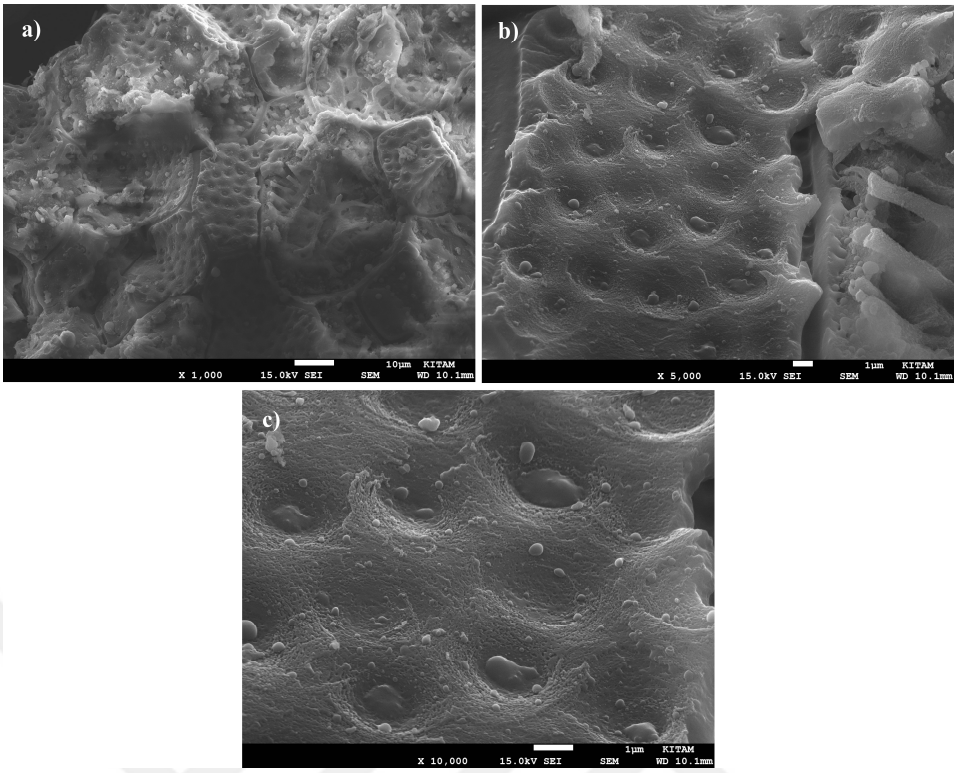
Şekil 3.1. S-OA numunesine ait SEM görüntüleri a)500x b)5000x c)10000x



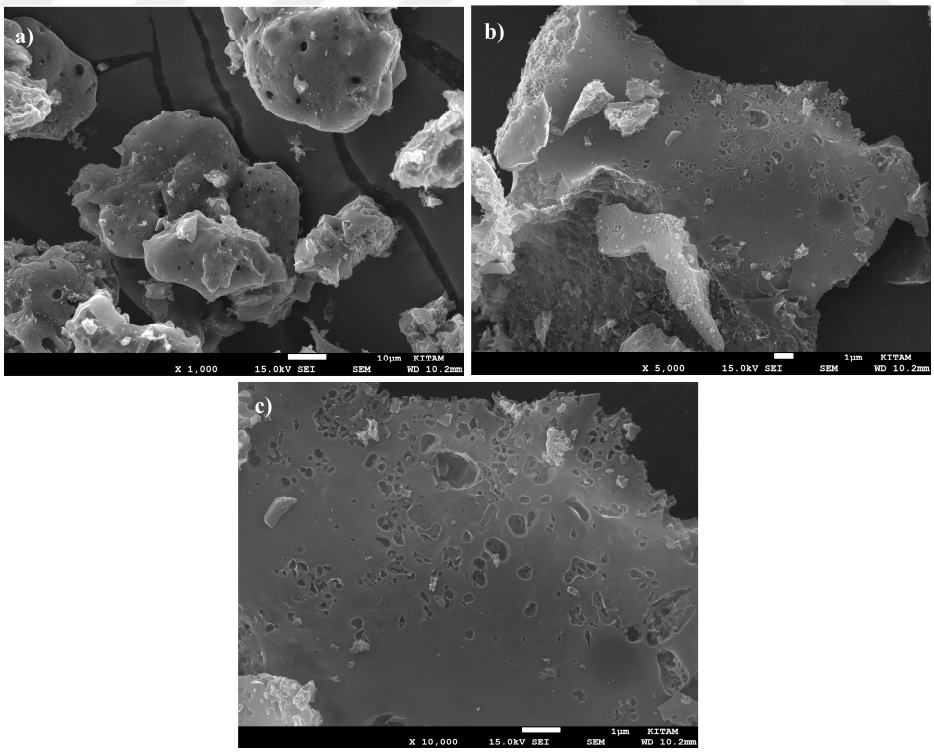
Şekil 3.2. S-H1 numunesine ait SEM görüntüleri a)1000x b)5000x c)10000x



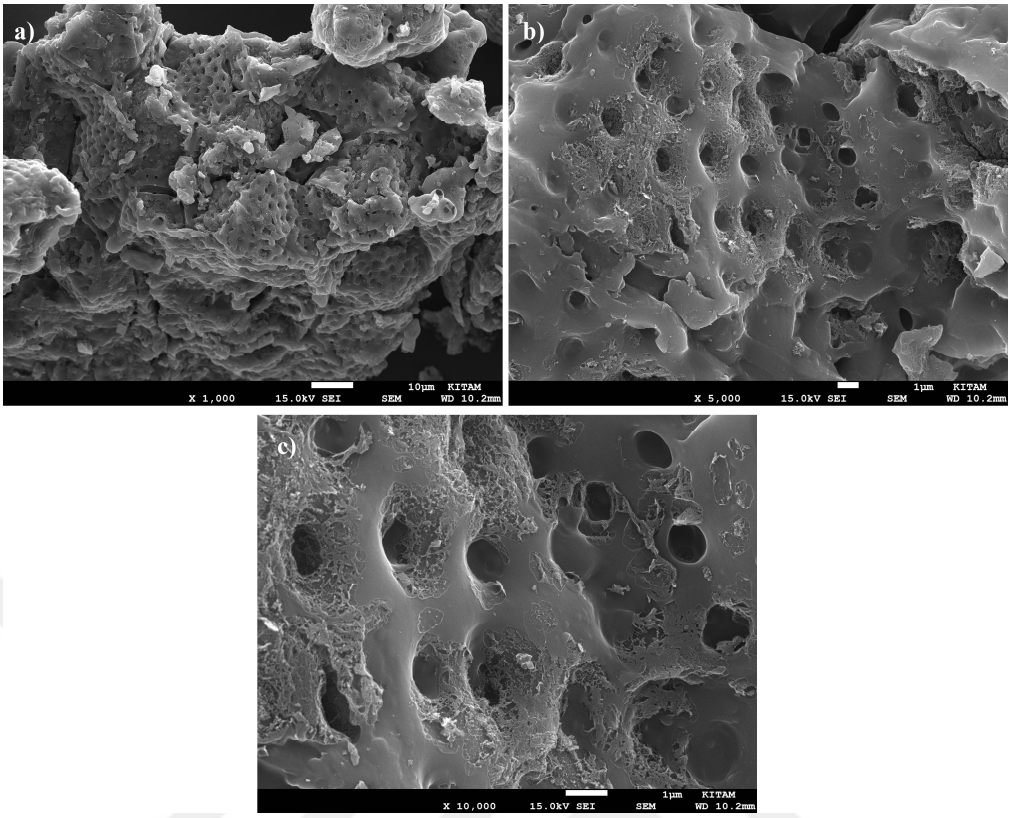
Şekil 3.3. S-H2 numunesine ait SEM görüntüleri a)1000x b)5000x c)10000x



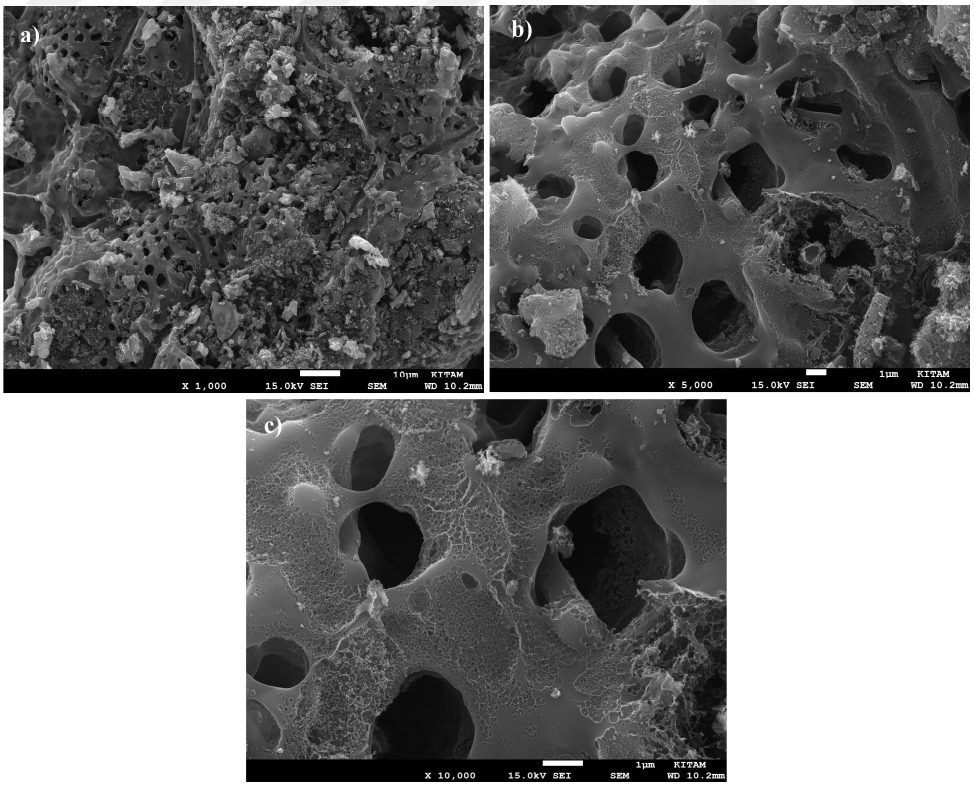
Şekil 3.4. S-H3 numunesine ait SEM görüntüleri a)1000x b)5000x c)10000x



Şekil 3.5. S-A1 numunesine ait SEM görüntüleri a)1000x b)5000x c)15000x



Şekil 3.6. S-A2 numunesine ait SEM görüntüleri a)1000x b)5000x c)15000x



Şekil 3.7. S-A3 numunesine ait SEM görüntüleri a)1000x b)5000x c)15000x

İşlem görmemiş kayısı çekirdeği kabuğu (S-OA) (Şekil 3.1) kompakt ve sıkı bir yapıya sahiptir ve başlangıçta minimal gözenek içermektedir. Yüzeyde belirgin bir gözenek yapısı bulunmamaktadır.

S-H1, S-H2 ve S-H3 numunelerine ait hidrotermal karbonizasyon sonrası mikroyapılar incelendiğinde lignin, selüloz ve hemiselüloz bileşenlerinin termal parçalanması sonucu nanometre ile mikrometre ölçeğinde gözenekli yapılar oluşmuştur. Bu süreç, yüzeyde tam gelişmemiş kapalı gözenek yapıları ve düzensiz morfolojiye sahip mikron boyutlu parçacıkların ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

S-A1, S-A2 ve S-A3 numunelerine ait kimyasal aktivasyon sonrası mikroyapılar incelendiğinde, KOH aktivasyonu ile geniş bir gözenek boyut dağılımına sahip hiyerarşik düzenli gözenek yapıları elde edilmiştir. KOH aktivasyonu ise daha düzenli ve homojen dağılımlı mikro gözeneklerin oluşumunu sağlamıştır. 240°C ile 300°C arasındaki sıcaklık artışı, gözenek genişlemesini teşvik ederek malzemenin gözenek yapısını geliştirmiştir. Ancak sıcaklığın 300°C'ye yükseltilmesi, yüzey morfolojisinde belirgin bir değişikliğe neden olmadığı sonucuna ulaşılabilir. Daha yüksek sıcaklıkların ise gözenek yapısının korunmasını sağladığı görülmüştür. Bu durum, sıcaklık değişiminin gözenek yapısının şekillenmesinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir.

Şekil 3.6 ve Şekil 3.7 incelendiğinde, 260 °C ve 300 °C hidrotermal reaksiyon sıcaklığında üretilip aktifleştirilen numunelerde daha yuvarlak, biçimli gözenekler elde edilmiştir. Şekil 3.5 incelendiğinde gözeneklerin S-A2 ve S-A3 numuneleri kadar yuvarlaklaşmadığnı görürüz. Hidrotermal karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla karbonizasyon ve aktivasyon uygulanan numunelerde komponenter ve diğer bileşikler daha rahat ayrıldığı, bu durumun da gözenek yapısını genişlettiği düşünülmüştür.

Bütün numunelerde gözenek yapılarının düzensiz ve bloklar halinde bir boşluk yapısına sahip olduğu görülebilmektedir. SEM görüntülerinde, yüzeylerin girintili ve çıkıntılı olduğu ve hidrotermal reaksiyondan sonra uygulanan kimyasal aktivasyon işleminin gözenek oluşumunda etkin olduğu saptanmıştır. Aktifleştirme aracı olarak KOH, hammaddenin yapısının karbonizasyon sürecinde daha hızlı bozulmasını sağlamıştır. Karbonizasyon sırasında ısıl bozundurma ile ürünün yapısı büyük ölçüde bozundurulmuş, fonksiyonel grupların pek çoğu yapıdan uzaklaştırılmış, uçucu maddelerin büyük bir kısmı da yapıdan uzaklaşarak gözenekli bir yapı elde edilmiştir. Literatürde de belirtildiği gibi SEM görüntülerine göre, KOH ile uygulanan aktivasyon yönteminin gözenek oluşumunda etkili olduğu söylenebilir [57-59]. Literatürdeki bir başka çalışmada kayısı çekirdeği kabuklarının, kimyasal aktivasyon sonucunda mikroyapılarda gözeneklerin çoğunun gözenekler arası alanlarda görüldüğünü ve kimyasal aktivasyon sırasında yüzeyin, güçlü $ZnCl_2$ aktivasyonu ile tahrip edildiğini, bunun sonucunda gözeneklerin oluşup, hücre konfigürasyonu oluştuğunu belirtilmiştir [47]. SEM görüntülerinden, hidrotermal karbonizasyon yöntemin S-OA

numunesinin yüzeyini önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. Elde edilen aktif karbonlarda, yüzeyde oluşan gözenekler SEM görüntüleri ile açıkça gözlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla gözenek sayısı ve kanallaşmalar artmış, yüzeyde yüksek miktarda derin ve homojen olmayan kanallar oluşmuştur. Sıcaklık ve basıncın etkisiyle hammaddenin yapısındaki bağlar kopar ve uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılmasıyla yüzeyde gözenekler, çatlaklar ve çukurlar oluşur. Hemiselülozun, selüloza kıyasla daha kolay parçalanabilen ve pürüzlü ve hatta gözenekli bir yüzeye yol açan parçalara ayrılması, sulu ortamlarda gerçekleşen reaksiyonlarda numunelerin yüzeyinde artan reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak pürüzlülüğün artmasına neden olabilir [60]. İşlem görmemiş kayısı çekirdeği kabuğu oldukça pürüzlü ve iç içe geçmiş mağara benzeri yapılar göstermiştir, yüzey çok sayıda birleşik delikli gözenek yapısına sahiptir, karbonize edilmiş numunede ise, organik bileşiklerin ve nemin uzaklaşmasından kaynaklanan oyuklar ve gözenekler tespit edilmiş, yüzeyde sert kenarlı daha küçük delikler ve özellikle mikrogözenek yapılarının varlığı açıkça görülmüştür [51].

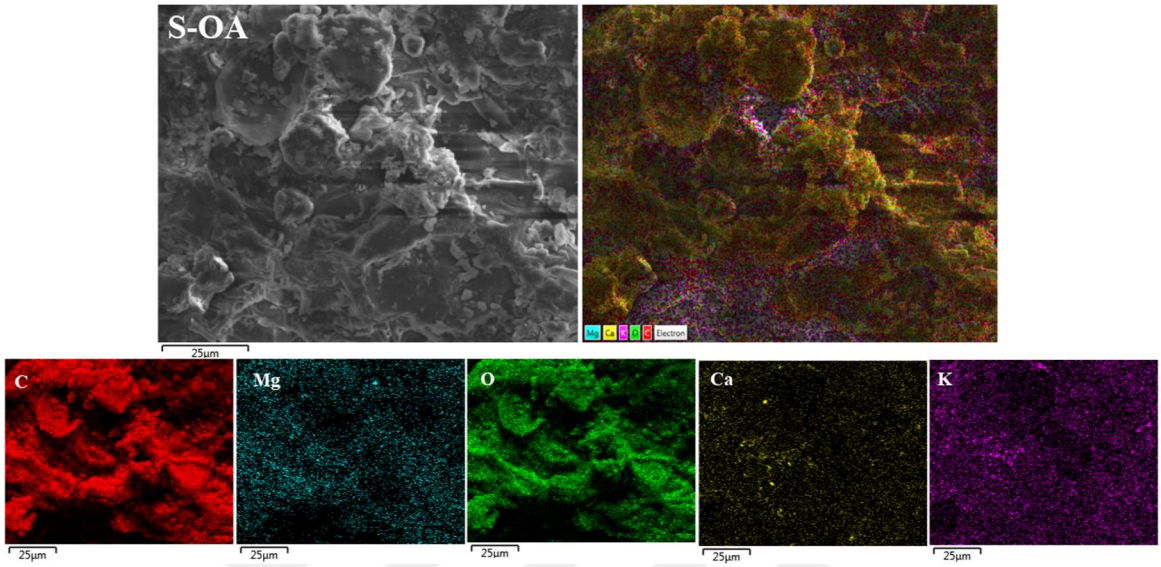
İşlem görmemiş kayısı çekirdeği kabuğuna (S-OA) ait EDS haritaları Şekil 3.8'de verilmiştir. Hidrotermal reaksiyon sonucunda, reaksiyon süresinin yapı üzerindeki etkisini görebilmek amacı ile 24 saat sürede 240 °C, 260 °C ve 300 °C sıcaklıklarda hidrotermal reaksiyon uygulanmış S-H1, S-H2 ve S-H3 numunelerine ait EDS haritaları ise sırasıyla Şekil 3.9, Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de verilmiştir. KOH ile aktifleştirme işlemi uygulanmış olan S-A1, S-A2 ve S-A3 numunelerine ait EDS haritaları da sırasıyla Şekil 3.12, Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'te verilmiştir. Tüm numunelere ait elementel analiz sonuçları ise Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Numunelerin ağırlıkça element oranları

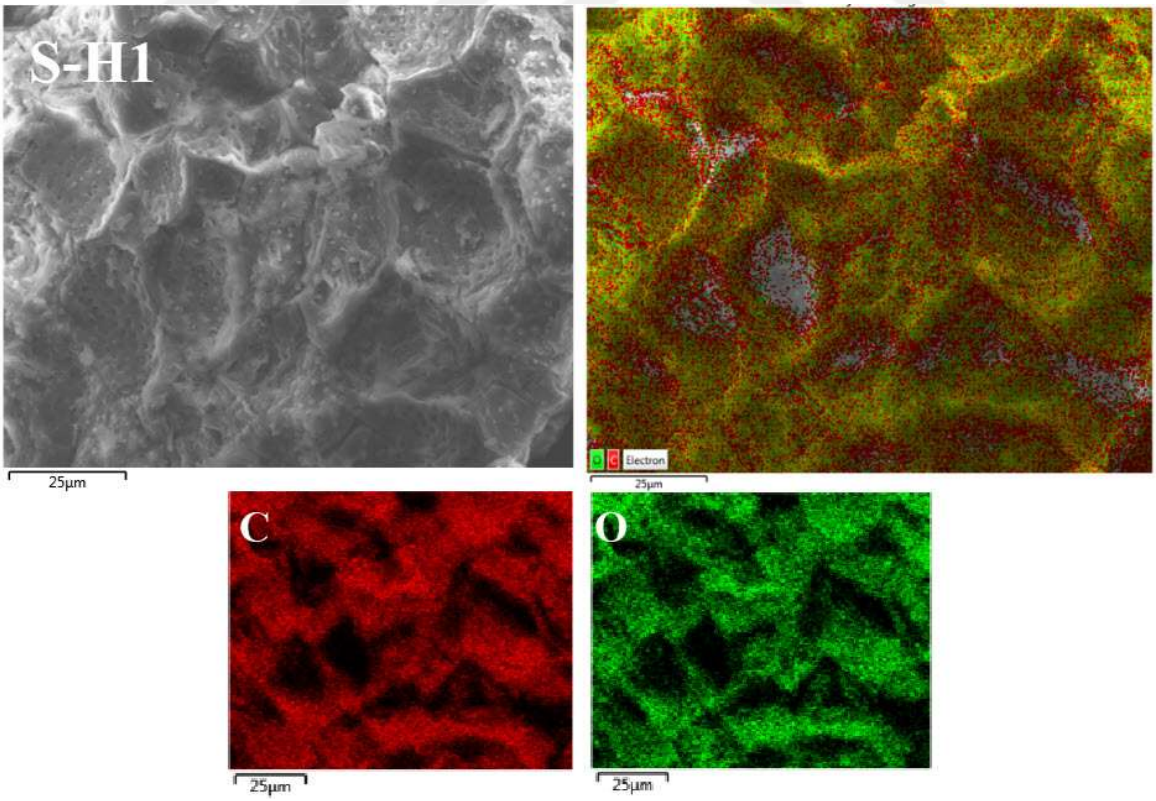
Numune	Elementlerin Ağırlıkça Oranları (%)					
	C	O	Mg	K	Ca	S
S-OA	59,83	36,66	0,18	1,55	0,69	1,09
S-H1	68,43	31,57	-	-	-	-
S-H2	67,89	32,11	-	-	-	-
S-H3	72,91	27,09	-	-	-	-
S-A1	81,83	17,16	0,71	-	0,30	-
S-A2	88,73	11,27	-	-	-	-
S-A3	85,64	14,21	0,07	0,08	-	-

Hidrotermal reaksiyonlar ve karbonizasyon işlemleri sonucunda elde edilen tüm numunelerde, başlangıçtaki S-OA numunesine kıyasla karbon miktarının arttığı ve oksijen miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Hidrotermal karbonizasyon süreci, organik materyallerin karbon yapısına dönüşümünü sağlayan bir karbonsallaşma mekanizmasıdır. Bu süreçte, organik bileşenlerin kimyasal yapılarındaki dönüşüm, karbon oranında artışa neden olmaktadır. Aktivasyon

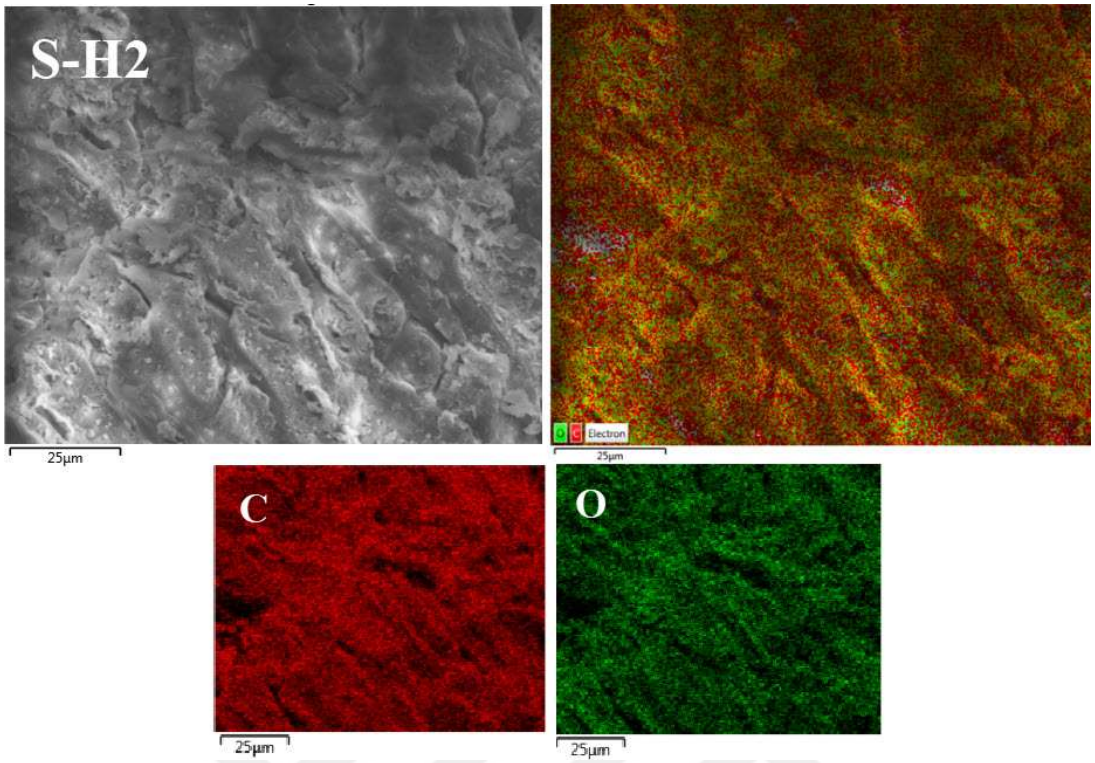
işlemi sonrasında gözlemlenen karbon miktarındaki artış, organik bileşiklerin karbon fazına dönüşmesi ile ilişkilidir. Karbonlaşma sürecinde, H, N ve O içeren uçucu maddelerin salınması ve yapıdan karbon dışı bileşenlerin uzaklaştırılması, karbon açısından zengin bir yapının oluşumuna neden olmaktadır.



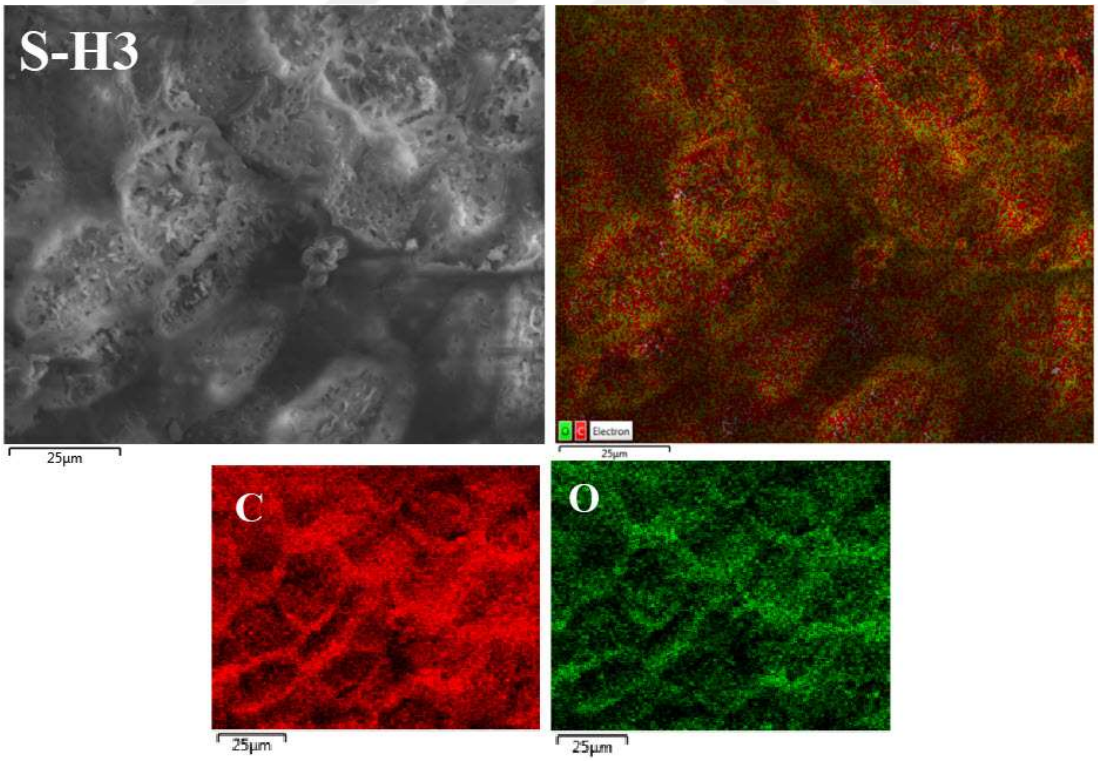
Şekil 3.8. S-OA numunesine ait element haritası



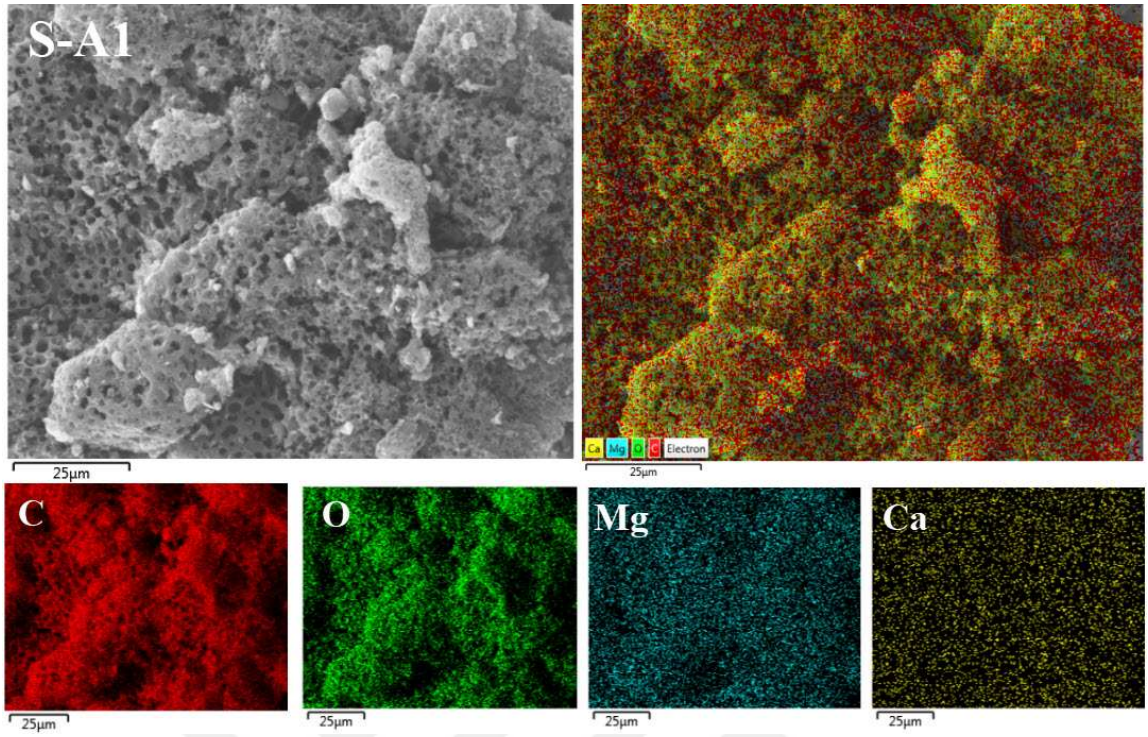
Şekil 3.9. S-H1 numunesine ait element haritası



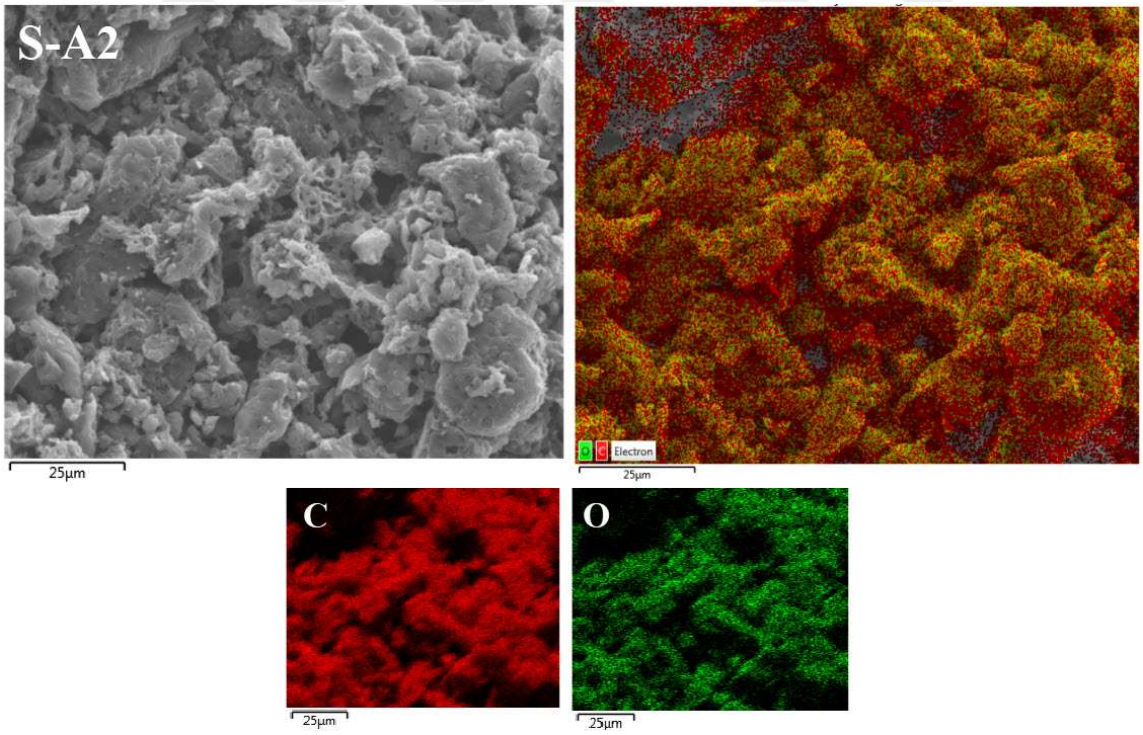
Şekil 3.10. S-H2 numunesine ait element haritası



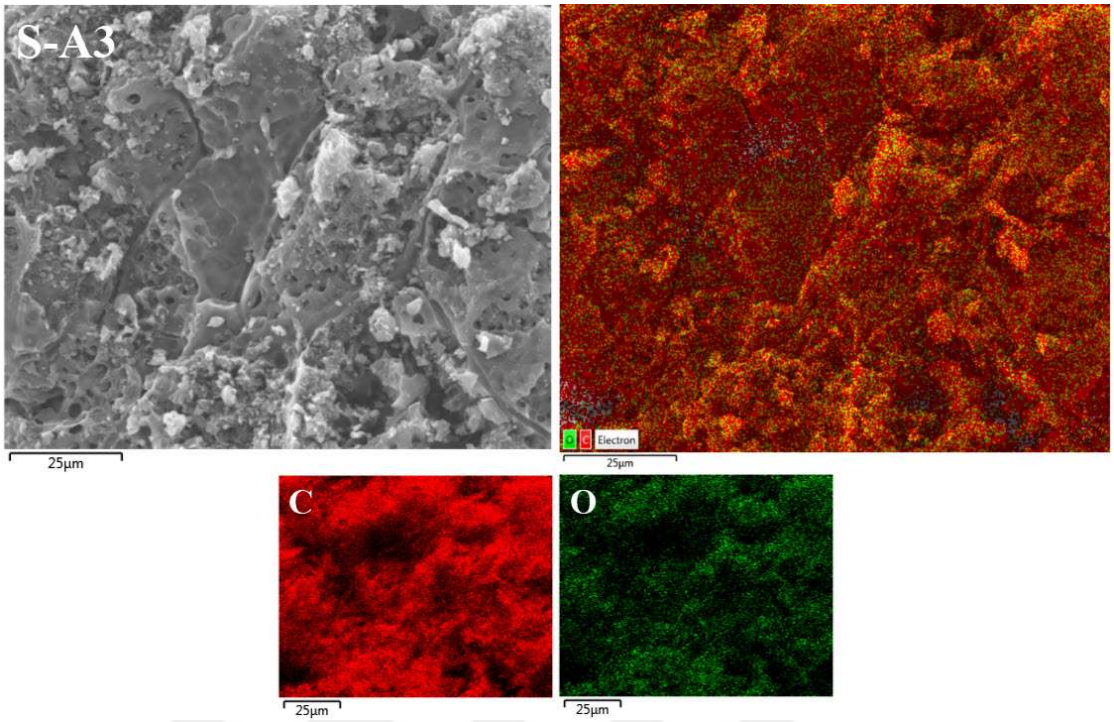
Şekil 3.11. S-H3 numunesine ait element haritası



Şekil 3.12. S-A1 numunesine ait element haritası



Şekil 3.13. S-A2 numunesine ait element haritası



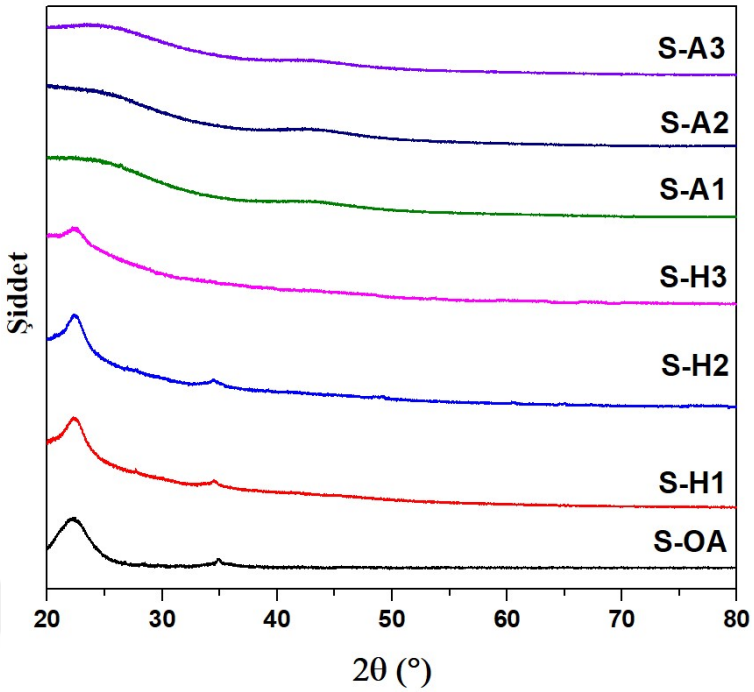
Şekil 3.14. S-A3 numunesine ait element haritası

Hidrotermal koşullar altında, yüksek sıcaklık ve basınç etkisiyle oksijen molekülleri su ile reaksiyona girmekte ve bu reaksiyonlar neticesinde oksijen, uçucu gazlar ya da diğer kimyasal formlar halinde sistemden uzaklaşmaktadır. Bu durum oksijen oranında belirgin bir düşüşe yol açmaktadır. Ayrıca hidrotermal karbonizasyon sırasında organik materyallerin kimyasal dönüşümleri, oksijen ile organik bileşenler arasındaki bağların kırılmasına neden olmakta, bu da oksijen miktarını daha da azaltmaktadır.

Hidrotermal karbonizasyon sıcaklığının artması, karbonlaşma derecesinin artmasını ve sistemden daha fazla oksijen uzaklaşmasını sağlamaktadır. Bu bağlamda, işlem sıcaklığının karbon ve oksijen oranlarındaki değişim üzerinde doğrudan bir etkisi olduğu görülmüştür.

3.1.3. XRD analiz sonuçları

Kayısı çekirdeği kabuğu, hidrokömürler ve aktif karbonların kristal yapısındaki değişimlerin belirlenmesi için X-ışınları kırınım desenleri analizleri yapılmıştır. Şekil 3.15'te bu numunelere ait X-ışınları kırınım desenleri görülmektedir.

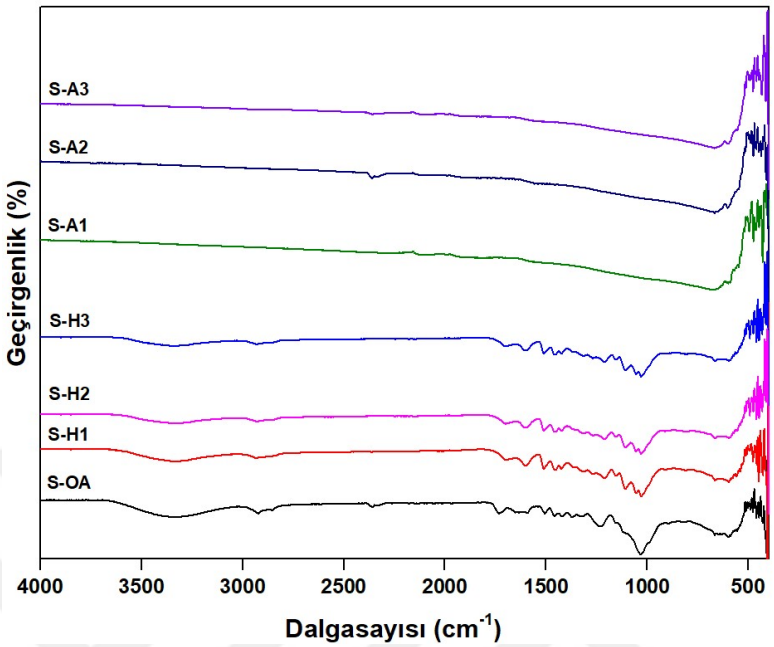


Şekil 3.15. Numunelerin XRD spektrumları

Ham kayısı çekirdeği kabuğu (S-OA) biyokütlesine ait XRD analizinde, 2θ=22,40° ve 2θ=34,60° değerlerinde iki karakteristik pik açıkça gözlenmiştir. 2θ=22,40°'deki zirve, amorf karbon yapısına özgü bir özellik olarak tanımlanırken, 2θ=34,60° civarındaki daha küçük pik ise selüloz I yapısına ve (004) kafes düzlemine atfedilmiştir. Selülozda düzenli kristal yapıyı destekleyen molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının oluşumu, serbest hidroksil gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır [51].

Hidrotermal reaksiyon sonucu elde edilen hidrokömürlerin XRD analizinde, S-OA numunesine benzer bir yapı sergilediği, ancak başlangıçta keskin olan piklerin bir miktar genişlediği gözlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon işlemi sonrasında piklerdeki bu genişleme, kristal yapının bozulmaya başladığını ve amorf karbonun oluşumuna işaret etmektedir. [61] çalışmasında doğal partikül tozlarının farklı sıcaklıklarda kül edilmesiyle her bir numunede ciddi farklılaşma oluştuğu gözlemlemiş ve selüloza ait piklerin kaybolduğunu belirtmiştir. Bu değişikliklerin sebebinin yüksek sıcaklıkta selüloz yapısındaki parçalanma sonrası kalan kimyasal gruplardan kaynaklandığı belirtmişlerdir Ayrıca, 700°C'de N_2 gazı atmosferinde KOH ile aktifleştirme işlemi uygulanan numunelerde, selüloza ait karakteristik piklerin giderek daha belirgin şekilde genişlediği ve amorf bir yapı oluştuğu tespit edilmiştir. Bu durum, hidrotermal karbonizasyonun S-OA numunesinde kimyasal ve yapısal değişikliklere yol açtığını ve tamamen farklı bir ürün yapısının ortaya çıktığını açıkça göstermektedir.

3.1.4. FTIR analiz sonuçları



Şekil 3.16. Numunelerin FTIR spektrumları

İşlem görmemiş kayısı çekirdeği kabuğu (S-OA), hidrokömür ve aktif karbonların karşılaştırmalı FTIR spektrumları, Şekil 3.16'da gösterilmektedir. İşlem görmemiş kayısı çekirdeği kabuğunun spektrumu, polisakkaritlerdeki hidroksil gruplarının emiliminden kaynaklanan 3722 cm^{-1}'de geniş bant göstermektedir [62,63]. Bu sonuç, polisakkaritler, selüloz, hemiselüloz ve ligninin kayısı çekirdeği kabuğunun ana bileşenleri olduğunun göstergesidir. İşlem görmemiş kayısı çekirdeği kabuğu ve hidrokömür numunelerinde 3000–3600 cm^{-1} değerindeki bant, hidroksil veya karboksil gruplarındaki O-H gerilme titreşimini göstermektedir [64]. İşlem görmemiş kayısı çekirdeği kabukları ve hidrokömür numunelerde 2923 ve 2851 cm^{-1} değerindeki iki bant selüloz, hemiselüloz ve lignindeki metil ve metilen gruplarındaki C-H gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir [65]. 1734 cm^{-1}' değerindeki tepe, hemiselüloz ve lignin esteri C=O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [66]. Ham kayısı çekirdeği kabuğu ve hidrokömür numunelerde Spektrumun 1026 cm^{-1}'noktası, selüloz ve hemiselülozlardaki β-glikosidik bağa aittir [67]. Yaklaşık 1100 cm^{-1}'deki güçlü C–O bandı, lignin yapısındaki –OCH_3'ten C–H aromatik düzlem bükülmesi 833 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Hidrokömür numunelerde muhtemelen fenolik-hidroksil ayrışmasının bir sonucu olan -OH gruplarına karşılık gelen 3455 cm^{-1}'de zayıf bir tepe gösterir [51,68]. Hidrokömür numuneler KOH ile aktive edildikten sonra bazı titreşimler kaybolurken bazı tepe noktaları kaymıştır. Aktifleştirilmiş diğer

numunelerden farklı olarak S-A2 numunesinde 2300 cm^{-1}'de alkin gruplarının C≡C gerilme titreşimi görülmüştür [69]. 1230 cm^{-1}'de hidrokömürlerdeki ligninin yapısında G (guaiasil) birimini gösteren tepe aktivasyondan sonra kaybolmuştur. Bu aynı zamanda lignin yapısının aktivasyondan sonra bozulduğunu da göstermektedir. İşlem görmemiş numunenin spektrumunda bulunan 1734 cm^{-1}'de ölçülen ester karbonil gruplarının, yüksek çalışma sıcaklığındaki ayrışma nedeniyle aktif karbon numunelerde tamamen kaybolduğu belirtilmiştir [70]. Fenil zincirlerinin dönüşümü nedeniyle, işlem görmemiş numunenin 1585 ve 1505 cm^{-1} spektrumunda gözlenen ligninden kaynaklanan aromatik iskelet titreşimleri, yine akif karbon numunelerinde tamamen ortadan kaybolmuştur [71,72]. Ayrıca 1026 cm^{-1} değeri civarındaki zirve neredeyse tamamen ortadan kaybolmuştur, bu da hemiselüloz ve selülozun ayrışmasını düşündürmektedir. Aktif karbon numunelerde 1102 cm^{-1}'de bir bandın bulunmaması da deoksijenasyon reaksiyonları nedeniyle $-OCH_3$ kaybına işaret etmektedir [73].

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, kayısı çekirdeği kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ve KOH aktivasyonu ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiş ve üretilen malzemelerin karakterizasyonu yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- İşlem görmemiş kayısı çekirdeği kabuğunun (S-OA) yüzey alanı 6,752 m^2/g olarak belirlenmiştir. Hidrotermal karbonizasyon sonrası numunelerin yüzey alanları sırasıyla S-H1: 23,9999 m^2/g, S-H2: 20,4768 m^2/g ve S-H3: 38,5036 m^2/g olarak ölçülmüştür. KOH aktivasyonu sonrası yüzey alanlarında önemli artışlar gözlenmiş, S-A1: 642,7199 m^2/g, S-A2: 564,0505 m^2/g ve S-A3: 658,5564 m^2/g değerlerine ulaşılmıştır. En yüksek yüzey alanı, 300°C'de hidrotermal karbonizasyon ve sonrasında KOH aktivasyonu uygulanan S-A3 numunesinde elde edilmiştir.

- SEM-EDS analiz sonuçları incelendiğinde işlem görmemiş numunenin kompakt ve sıkı bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Hidrotermal karbonizasyon sonrası gözenek oluşumu başlamış ve yüzeyde morfolojik değişiklikler meydana gelmiştir. KOH aktivasyonu sonrası gözenek yapısında belirgin gelişmeler gözlenmiş, mikro ve mezo gözeneklerin oluştuğu tespit edilmiştir. EDS analizlerinde karbon içeriğinin işlemler sonrası arttığı, başlangıçta %59,83 olan karbon oranının aktivasyon sonrası %85'in üzerine çıktığı belirlenmiştir.

- XRD analiz sonuçlarına göre işlem görmemiş numunede $2\theta=22,40°$ ve $2\theta=34,60°$ değerlerinde karakteristik pikler gözlenmiştir. Hidrotermal karbonizasyon sonrası piklerde genişleme meydana gelmiş, bu durum amorf yapının oluşumuna işaret etmiştir. Aktivasyon sonrası numunelerde amorf karbon yapısı daha belirgin hale gelmiştir.

- FTIR analiz sonucunda, işlem görmemiş kayısı çekirdeği kabuğu tozunda polisakkaritlere ait karakteristik bantlar gözlenmiştir. Hidrotermal karbonizasyon sonrası fonksiyonel gruplarda değişimler meydana gelmiştir. Aktivasyon sonrası bazı fonksiyonel grupların kaybolduğu ve yeni grupların oluştuğu tespit edilmiştir.

Gelecek Çalışmalar İçin Öneriler:

-Hidrotermal reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve basınç gibi temel proses parametrelerinin sistematik olarak değiştirilmesi ve bu parametrelerin aktif karbon oluşumu, gözenek gelişimi ve yüzey kimyası üzerindeki etkileri detaylı olarak incelenebilir.

-Farklı aktivasyon ajanları ve aktivasyon koşulları test edilebilir.

-Üretilen aktif karbonların çeşitli kirleticilerin giderimindeki performansı incelenebilir.

-Proses parametrelerinin optimize edilmesi için istatistiksel deney tasarımı yaklaşımları kullanılabilir.

-Üretilen malzemelerin süperkapasitör elektrotları veya katalizör desteği gibi farklı uygulama alanlarındaki potansiyeli araştırılabilir.

KAYNAKLAR

[1] E. Sözen, G. Gündüz, D. Aydemir, E. Güngör, Biyokütle Kullanımının Enerji, Çevre, Sağlık ve Ekonomi Açısından Değerlendirilmesi, Bartın Orman Fakültesi Derg. 19 (2017) 148–160. https://doi.org/10.24011/barofd.306215.

[2] I. Obernberger, G. Thek, Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour, Biomass and Bioenergy 27 (2004) 653–669. https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2003.07.006.

[3] Ş. Çemrek, Kayısı Çekirdeği ve Kestane Kabuklarının Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 2011.

[4] A. Kıvanç, Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemiyle Gerçek ve Model Biyokütlelerden Karbon Nanoküre Sentezi ve Karakterizasyonu, Ankara Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.

[5] Aynur Boylu, Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemiyle Adsorban Geliştirilmesi ve Uygulamaları, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü, 2021.

[6] T. Utku, Biyokütle karışımlarının farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında karbonizasyonu ile karbonize ürünlerden Koh kullanılarak aktif karbon eldesi ve karakterizasyonu, İnönü Üniversitesi, 2021.

[7] P. Kumar, D.M. Barrett, M.J. Delwiche, P. Stroeve, Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production, Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 3713–3729. https://doi.org/10.1021/IE801542G.

[8] M. (2015). Acaroğlu, M., Koçar, G., Eryılmaz, A., Acar, M. & Dok, Biyoyakıtların Türkiye`deki Durumu Geleceği ve Yasal Sorunlar, (n.d.).

[9] A. Demirbas, Turkey’s Renewable Energy Facilities in the Near Future, Energy Sources, Part A 28 (2006) 527–536. https://doi.org/10.1080/009083190927985.

[10] M.J. John, S. Thomas, Biofibres and biocomposites, Carbohydr. Polym. 71 (2008) 343–364. https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2007.05.040.

[11] F. Karaca, E. Bolat, S. Dinçer, Coprocessing of a Turkish lignite with a cellulosic waste material - 3. A statistical study on product yields and total conversion, Fuel Process. Technol. 75 (2002) 117–127. https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00253-3.

[12] A. Ganesh, R. Banerjee, Biomass pyrolysis for power generation — a potential technology, Renew. Energy 22 (2001) 9–14. https://doi.org/10.1016/S0960-1481(00)00026-4.

[13] Abdul Aziz Abdul Rahım, Hurma Çekirdeği Temelli Aktif Karbon/Polianilin Kompozitlerinin Üretimi ve Değerlendirilmesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, 2024.

[14] Yosunların Enerji Kaynağı Olduğunu Biliyor Muydunuz? | Artemis Arıtım, (n.d.). https://www.artemisaritim.com/yosunlarin-enerji-kaynagi-oldugunu-biliyor-muydunuz (accessed December 5, 2024).

[15] S. V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, An overview of the chemical composition of biomass, Fuel 89 (2010) 913–933. https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2009.10.022.

[16] Biofuels for Road Transport, Biofuels Road Transp. (2009). https://doi.org/10.1007/978-1-84882-138-5.

[17] L.B. Guo, R.E.H. Sims, D.J. Horne, Biomass production and nutrient cycling in Eucalyptus short rotation energy forests in New Zealand.: I: biomass and nutrient accumulation, Bioresour. Technol. 85 (2002) 273–283. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00118-9.

[18] Korkut Açıkalın, Çeşitli biyokütle atık maddelerin pirolizi ve elde edilen ürünlerin analizi, Yıldız Teknik Üniveristesi, 2002.

[19] T. Ekonomi, P. Geliştirme Enstitüsü, Hazırlayan Mine Hasdemir, 2022.

[20] A. Demirbaş, Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals, Energy Convers. Manag. 42 (2001) 1357–1378. https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00137-0.

[21] T. Nussbaumer, Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction†, Energy and Fuels 17 (2003) 1510–1521. https://doi.org/10.1021/EF030031Q.

[22] S.Y. Luo, B. Xiao, Z.Q. Hu, S.M. Liu, Y.W. Guan, Experimental study on oxygen-enriched combustion of biomass micro fuel, Energy 34 (2009) 1880–1884.

[23] T. Yumak, Çeşitli Biyokütlelerden Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi ile Biyokömür Eldesi ve Karakterizasyonu, Ankara Üniversitesi, 2016.

[24] A. Demirbas, Combustion characteristics of different biomass fuels, Prog. Energy Combust. Sci. 30 (2004) 219–230. https://doi.org/10.1016/J.PECS.2003.10.004.

[25] A. Demirbaş, G. Arin, An Overview of Biomass Pyrolysis, Energy Sources 24 (2002) 471–482. https://doi.org/10.1080/00908310252889979.

[26] A.Y. Krylova, V.M. Zaitchenko, Hydrothermal Carbonization of Biomass: A Review, Solid Fuel Chem. 52 (2018) 91–103. https://doi.org/10.3103/S0361521918020076/METRICS.

[27] C. Falco, N. Baccile, M.M. Titirici, Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons, Green Chem. 13 (2011) 3273–3281. https://doi.org/10.1039/C1GC15742F.

[28] H. Akyıldız, H3Po4AktivasyonuİleZeytiÇekirdeğindenAktif KarboÜretimi, (2007).

[29] B. Kızılduman Koçer, Pirinç Kabuğundan Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi ile Karbon Küre Üretilmesi ve Enerji ve İlaç Salimi Alaninda Kullanilabilirliğinin Araştırılması, Balikesir Üniversitesi, 2020.

[30] P.N. Cheremisinoff, F. Ellerbusch, Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science Publishers, 1978.

[31] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, Activated Carbon, Act. Carbon (2006) 1–536. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044463-5.X5013-4.

[32] A. Özlem, Badem Çubuğu ile Kayısı ve Şeftali Çekirdeğinden Hazırlanan Lignoselülezük Karışımdan Kimyasal Aktivasyonla aktif Karbon Eldesi, (2017) 103.

[33] S. Güneş, Portakal (Citrus Sinensis L.) Küspesinden Üretilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerden Reaktif Boyar Madde Adsorpsiyonunda Kullanımı, Sakarya Üniversitesi, 2016.

[34] A. Aygün, Yerli Doğal Hammaddelerden Aktif Karbon Üretimi Ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, (2015). http://hdl.handle.net/11527/11666 (accessed November 21, 2024).

[35] İ. Orbak, Tunçbilek Linyitinden Kimyasal Aktivasyon Yöntemi İle Aktif Karbon Üretimi, (2015). http://hdl.handle.net/11527/2569 (accessed November 21, 2024).

[36] F. Çeçen, Ö. Aktaş, Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment, Act. Carbon Water Wastewater Treat. Integr. Adsorpt. Biol. Treat. (2011). https://doi.org/10.1002/9783527639441.

[37] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, Bioresour. Technol. 97 (2006) 1061–1085. https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2005.05.001.

[38] C. Şamdan, Tarımsal Atıktan (Şeftali Çekirdeği) Üretilen Modifiye Aktif Karbonun Adsorpsiyon Prosesindeki Etkinliğinin Araştırılması, (2019) 1–23.

[39] İ. Çiçek, Tarımsal kaynaklı atıklardan aktif karbn üretimi, İstanbul Teknik Üniveristesi, n.d.

[40] M. Haris, M.W. Khan, J. Paz-Ferreiro, N. Mahmood, N. Eshtiaghi, Synthesis of functional hydrochar from olive waste for simultaneous removal of azo and non-azo dyes from water, Chem. Eng. J. Adv. 9 (2022) 100233. https://doi.org/10.1016/J.CEJA.2021.100233.

[41] S. Uçar, M. Erdem, T. Tay, S. Karagöz, Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl2 activation, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 8890–8896. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2009.06.080.

[42] A.C. Lua, T. Yang, Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell, J. Colloid Interface Sci. 274 (2004) 594–601. https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2003.10.001.

[43] R. Ferrentino, R. Ceccato, V. Marchetti, G. Andreottola, L. Fiori, Sewage sludge hydrochar: An option for removal of methylene blue from wastewater, Appl. Sci. 10 (2020). https://doi.org/10.3390/APP10103445.

[44] L. Ding, Z. Wang, Y. Li, Y. Du, H. Liu, Y. Guo, A novel hydrochar and nickel composite for the electrochemical supercapacitor electrode material, Mater. Lett. 74 (2012) 111–114. https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2012.01.070.

[45] S. Siraorarnroj, N. Kaewtrakulchai, M. Fuji, A. Eiad-ua, 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, Materialia 21 (2022) 101288. https://doi.org/10.1016/J.MTLA.2021.101288.

[46] S. Román, J.M.V. Nabais, C. Laginhas, B. Ledesma, J.F. González, Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass, Fuel Process. Technol. 103 (2012) 78–83. https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2011.11.009.

[47] M.I. Satayev, R.S. Alibekov, L.M. Satayeva, Characteristics of Activated Carbons Prepared from Apricot Kernel Shells by Mechanical , Chemical and Thermal Activations, 9 (2015) 104–119. https://doi.org/10.5539/mas.v9n6p104.

[48] S. Güneş, Şeker pancari posasindan aktif karbon üretimi̇ ve gümüş bazli biyokompozit poli̇laktik asit film lerde uygulanmasi, Sakarya Üniversitesi, 2024.

[49] D. Çakır, Orman Gülü Yaprağı İle Aktif Karbon Üretimi Ve Evsel Atıksularda Kimyasal Oksijen İhtiyacı Gideriminin Araştırılması, Kastamonu Üniveritesi, 2023.

[50] G. Aksarı, Fındık Kabuğundan Üretilen Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Parasetamol [1] G Aksarı (Fırat Üniversitesi) (2023).Giderimi, Fırat Üniversitesi, 2023.

[51] B. Janković, N. Manić, V. Dodevski, I. Radović, M. Pijović, Đ. Katnić, G. Tasić, Physico-chemical characterization of carbonized apricot kernel shell as precursor for activated carbon preparation in clean technology utilization, J. Clean. Prod. 236 (2019) 117614.

[52] Gülden Demir Özyılmaz, Portakal (Citrus Sinensis L.) Posasından Kimyasal Aktivasyon ile Aktif Karbon Üretiminde Proses Parametrelerinin Etkisinin İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi, 2023.

[53] P. González-García, Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications, Renew. Sustain. Energy Rev. 82 (2018) 1393–1414. https://doi.org/10.1016/J.RSER.2017.04.117.

[54] I.S.B. G. Rojith, Cellulose Crystallinity Change Assessment of Biochar Produced by Pyrolysis of Coir Pith, Res. J. Recent Sci. 2 (2013) 98–101.

[55] N. Prakongkep, R. Gilkes, W. Wiriyakitnateekul, A. Duangchan, Timtong, Darunsontaya, The Effects of Pyrolysis Conditions on the Chemical and Physical Properties of Rice Husk Biochar, (2013).

[56] A.B. Fuertes, S. National, M.C. Arbestain, M. Sevilla, S. National, Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover, (2010). https://doi.org/10.1071/SR10010.

[57] S. Román, J.M. Valente Nabais, B. Ledesma, J.F. González, C. Laginhas, M.M. Titirici, Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes, Microporous Mesoporous Mater. 165 (2013) 127–133. https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2012.08.006.

[58] On the Influence of Temperature on the Electric Conducting-Power of Alloys, (1863). https://www.amazon.com/Influence-Temperature-Conducting-Power-Philosophical-Transactions/dp/B01AGVP336 (accessed July 8, 2020).

[59] M. Süner, Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi ile Çay Tesis Atiklari ve Badem Kabuklarindan Aktif Karbon Üretimi, Firat Üniversitesi, 2022.

[60] T. Wang, Y. Zhai, Y. Zhu, C. Li, G. Zeng, A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties, Renew. Sustain. Energy Rev. 90 (2018) 223–247. https://doi.org/10.1016/J.RSER.2018.03.071.

[61] Rojin Yalçın, Fındık, Fıstık ve Kayısı Çekirdeği Kabuğu Tozları ile Küllerinin Karakterizasyonu ve Kompozit Özelliklerinin Belirlenmesi, Batman Üniversitesi Fen, 2020.

[62] K. Aljoumaa, H. Tabeikh, M. Abboudi, Characterization of apricot kernel shells (Prunus armeniaca) by FTIR spectroscopy, DSC and TGA, J. Indian Acad. Wood Sci. 14 (2017) 127–132. https://doi.org/10.1007/S13196-017-0197-7/FIGURES/6.

[63] J. Krumins, M. Klavins, V. Seglins, E. Kaup, Comparative Study of Peat Composition by using FT-IR Spectroscopy, 26 (2012) 106–114.

[64] Y. Lin, X. Ma, X. Peng, Z. Yu, A Mechanism Study on Hydrothermal Carbonization of Waste Textile, Energy and Fuels 30 (2016) 7746–7754.

[65] B. Via, O. Fasina, H. Pan, Assessment of Pıne Bıomass Densıty Through Mıd-Infrared Spectroscopy and Multıvarıate Modelıng, (2013). https://aurora.auburn.edu/handle/11200/44161 (accessed December 10, 2024).

[66] J. Jayaramudu, S.C. Agwuncha, S.S. Ray, E.R. Sadiku, A. Varada Rajulu, Studies on the chemical resistance and mechanical properties of natural polyalthia cerasoides woven fabric/glass hybridized epoxy composites, Adv. Mater. Lett. 6 (2015) 114–119.

[67] S.F. Sim, M. Mohamed, N.A.L.M.I. Lu, N.S.P. Sarman, S.N.S. Samsudin, Computer-assisted analysis of fourier transform infrared (FTIR) spectra for characterization of various treated and untreated agriculture biomass, BioResources 7 (2012) 5367–5380.

[68] J. Cao, G. Xiao, X. Xu, D. Shen, B. Jin, Study on carbonization of lignin by TG-FTIR and high-temperature carbonization reactor, Fuel Process. Technol. 106 (2013) 41–47. https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2012.06.016.

[69] M.A. Islam, M.J. Ahmed, W.A. Khanday, M. Asif, B.H. Hameed, Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption, J. Environ. Manage. 203 (2017) 237–244.

[70] G. Sivasankarapillai, A.G. McDonald, Synthesis and properties of lignin-highly branched poly (ester-amine) polymeric systems, Biomass and Bioenergy 35 (2011) 919–931.

[71] B.E. Obinaju, F.L. Martin, ATR-FTIR spectroscopy reveals polycyclic aromatic hydrocarbon contamination despite relatively pristine site characteristics: Results of a field study in the Niger Delta, Environ. Int. 89–90 (2016) 93–101. https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2016.01.012.

[72] X. Zhao, Z. Huang, Y. Zhang, M. Yang, D. Chen, K. Huang, H. Hu, A. Huang, X. Qin, Z. Feng, Efficient solid-phase synthesis of acetylated lignin and a comparison of the properties of different modified lignins, J. Appl. Polym. Sci. 134 (2017). https://doi.org/10.1002/APP.44276.

[73] S. Başakçılardan Kabakcı, S.S. Baran, Hydrothermal carbonization of various lignocellulosics: Fuel characteristics of hydrochars and surface characteristics of activated hydrochars, Waste Manag. 100 (2019) 259–268. https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2019.09.021.

ÖZGEÇMİŞ

Gözde TOKGÖZ

[redacted]

[redacted]

[redacted]