

Çay Tesisi Atıklarından Hidrotermal Yöntemle Aktif Karbon Üretimi

Mustafa BOYRAZLI¹, Mustafa SÜNER², Emrah ÇELİK³, Ayşegül DERE⁴, Canan Aksu
CANBAY^{5*}, Erdoğan KARİP⁶

^{1, 2, 3, 6} Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 23119, Elazığ, Türkiye

⁴Fırat Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Elektrik Programı, 23119, Elazığ, Türkiye

⁵ Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 23119, Elazığ, Türkiye

¹mboyrazli@firat.edu.tr, ²msnr023@gmail.com, ³emrahcelik@firat.edu.tr, ⁴a.dere@firat.edu.tr, ⁵caksu@firat.edu.tr,

⁶erdogankarip13@gmail.com.

(Geliş/Received: 19/09/2023;

Kabul/Accepted: 30/09/2023)

Öz: Çay tesis atıkları, fabrikada işlenen çaydan arta kalan organik atıklardır. Karadeniz Bölgesinde fabrikalarda yapılan çay üretimi sırasında her yıl on binlerce ton çay tesis atıkları oluşmaktadır. Bu çalışmada, Rize-ÇAYKUR tesislerinden temin edilen çay tesis atıkları kullanılarak hidrotermal yöntemle aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, numuneler hem aktifleştirici kullanılarak hem de aktifleştirici kullanılmadan hidrotermal cihazında (HTC) farklı süre ve sıcaklıklarda işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen numunelerin SEM, EDX, BET ve metilen mavisi adsorbsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Aktifleştirici ajan kullanmadan gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin BET analiz sonuçlarına göre 100°C'de 8 saat işlem gören numunenin yüzey alanı 2,13 m²/gr olarak elde edilmiştir. Hidrotermal karbonizasyon sonrası aktifleştirilen numunelerin BET yüzey alanı ise KOH/Hidrokömür oranına bağlı olarak 887,41 m²/gr ve 874,77 m²/gr olarak tespit edilmiştir. Ayrıca elde edilen ürünlerin 300 ppm'lik metilen mavisi adsorbsiyon deneylerinin Ultra-Viyole (UV) spektrofotometre ile ölçülen ekstraksiyon verimlerinin %99'a kadar ulaştığı hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Çay Tesis Atığı, Aktif Karbon, Hidrotermal Karbonizasyon.

Production of Activated Carbon from Tea Facilities Waste by Hydrothermal Method

Abstract: Tea facility waste is the organic waste left over from the tea processed in the factory. Tens of thousands of tons of tea facility waste are consist every year during tea production in factories in the Black Sea Region. In this study, activated carbon has been carried produce by hydrothermal method using tea facility wastes provided from Rize-ÇAYKUR facilities. For this purpose, the samples were processed at different times and temperatures in a hydrothermal device (HTC) both activating agent using and without using an activating agent. SEM, EDX, BET and methylene blue absorption analysis of the obtained samples carried. According to the BET analysis results of the samples obtained from the experiments carried out without using an activating agent, the surface area of the sample processed at 100°C for 8 hours was obtained as 2,13 m²/gr. The BET surface area of the samples activated after hydrothermal carbonization has been detected as 887,41 m²/gr and 874,77 m²/gr, depending on the KOH/Hydrochar ratio. In addition, it was calculated that the extraction efficiencys of the obtained products measured by Ultra-Violet (UV) spektrofotometer in 300 ppm methylene blue absorption experiments reached up to 99%.

Keywords: Tea Facility Wastes, Activated Carbon, Hydrothermal Carbonization

1. Giriş

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

Adsorpsiyon işlemi, ağır metalleri, organik kirleticileri ve inorganik maddeleri kirli sulardan verimli bir şekilde uzaklaştırmak için oldukça fazla kullanılan bir teknik olup, yüksek verimi ve düşük maliyeti gibi avantajlara sahip olması nedeniyle en çok tercih edilen yöntemlerden biri haline gelmiştir. En yaygın olarak kullanılan adsorban, yüksek yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle aktif karbondur [5, 6]. Aktif karbon, gaz / sıvının iç gözenek yüzeyine ulaşmasını ve yüksek derecede yüzey reaktivitesini sağlayan benzersiz ve çok yönlü özellikleri nedeniyle iyi bilinen bir adsorbandır [7]. Aktif karbon sahip olduğu yüksek gözenekli yapısı nedeniyle bir çözeltildeki molekül ve/veya iyonları iç yüzeyine doğru çekip kendine bağlayabilir. Bu

* Sorumlu yazar: caksu@firat.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0002-2340-6703, ² 0000-0002-1593-5111, ³ 0000-0001-7443-0351, ⁴ 0000-0003-1744-1315, ⁵ 0000-0002-5151-4576, ⁶ 0000-0002-2679-1360.

özelliğinden dolayı adsorban olarak adlandırılmaktadır. Aktif karbon yapısını tanımlayan bir kimyasal formül ve yapı henüz tanımlanmamıştır. Ancak aktif karbonun kendine özgül yüksek yüzey alanı, iyi gelişmiş gözenek yapısı, adsorbsiyon kapasitesinin çok yüksek oluşu ve yüksek termo-kararlılık gibi özelliklere sahip olmasından dolayı bu malzeme organik ve inorganik kirletici maddelerin temizlenmesinde kullanılan önemli bir adsorban görevi görmektedir [8, 9].

Aktif karbonun maliyetinin yüksek olması araştırmacıları farklı hammaddelerden aktif karbon üretimi ile ilgili çalışmalara yönlendirmiştir. Son yıllarda özellikle tarımsal atıklardan aktif karbon üretimi önem kazanmıştır [10]. Ayrıca, biyokütle atıklardan aktif karbon üretmek, atık bertaraf maliyetlerini ve çevreye olan olumsuz etkiyi en aza indirmeye yardımcı olmaktadır [11].

Biyokütle atıklarının değerli karbon malzemelerine dönüştürülmesi için hidrotermal karbonizasyon yönteminin kullanımı, adsorpsiyon, biyo görüntüleme, kataliz, aktif karbon sentezi gibi çeşitli uygulamalar için verimli kullanımı teşvik eden çekici özelliklere sahip hidrokömürler üretme kabiliyeti nedeniyle büyük ilgi görmüştür [12].

Hidrotermal karbonizasyon işlemi sırasında, biyokütle bir otoklava yerleştirilir ve belirlenen süre ve sıcaklıklarda işleme tabi tutulur. Reaksiyon basıncı, reaksiyon sıcaklığına karşılık gelen suyun (kritik altı su bölgesi) doymuş buhar basıncı ile kendiliğinden üretilir. Piroliz ve kuru kavurma gibi geleneksel termal teknolojilerle karşılaştırıldığında, bu işlem enerji açısından maliyetli bir aşama olan ön kurutma gereksinimini tamamen ortadan kaldırmaktadır [12].

Bu çalışmada kullanılan çay tesis atıkları Rize-ÇAYKUR tesislerinden temin edilmiş olup aktif karbon üretimi, bu atıkların hidrotermal karbonizasyon yönteminde kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numunelerin SEM, EDX, BET ve ekstraksiyon verimi analizleri yapılmıştır.

2. Deneysel Çalışmalar

2.1. Materyal-Metot

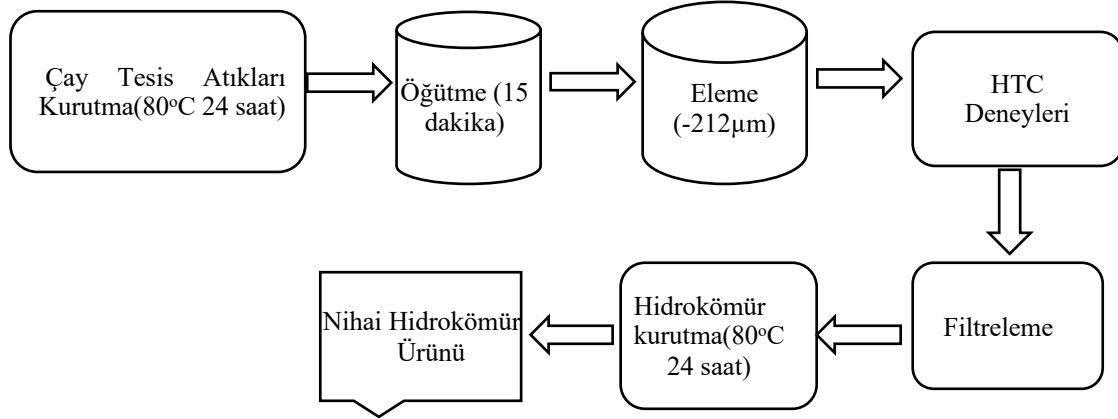
Bu çalışmada kullanılan çay tesis atıkları RİZE-ÇAYKUR tesislerinden temin edilmiştir. Deneylerde Merck marka 1.05033.1000 cas numaralı KOH, Merck 106268.1000 sodyum asetat, Merck 1.00063.2511 asetik asit, Chem Bio, 61734 metilen mavisi materyalleri kullanılmıştır.

Kurutma işlemleri için Elektro-Mag M5040P marka etüv, karbonizasyon için Nüve Furnace MF 201 marka kül fırın, HTC deneyleri için Fytronix marka hidrotermal cihazı(HTC), nem tayinleri ise Radwag MAC 110 marka Aktifleştirme işlemleri; aktifleştirici ajanın kullanıldığı ve kullanılmadığı durumlara göre ayrı ayrı olarak gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen ürünlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM; Scanning Electron Microscope), Enerji Dağılımı X-Işını Analizi (EDX:Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), yüzey alanı (BET :Brunauer-Emmett-Teller) ve metilen mavisi adsorbsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir.

2.1.1. Aktifleştirici ajan kullanmadan gerçekleştirilen HTC deneyleri

Çay tesis atıkları, bünyelerindeki nemi uzaklaştırmak için ilk önce SANTEZ SE-65 marka etüv fırınında 80°C'de 24 saat kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutulan çay tesis atıkları bilyeli değirmende 15 dakika öğütülerek 212 µm'luk elekten elenmiştir. Elek altı malzeme, Çay tesis atıkları/ Saf su=1/10(5 gr çay tesis atıkları/50 ml saf su) oranında karıştırılarak hidrotermal cihazda 100°C ve 200°C sıcaklıklarda 4, 8, 12 ve 16 saat süreleriyle hidrotermal işlem gerçekleştirilmiştir. HTC'de alınan malzemeler filtre kâğıdında süzülerek; filtre kâğıdı ve kağıt üzerindeki katı hidrokömür etüvde 80°C'de 24 saat süresince kurutulmuştur. Kurutulan hidrokömür malzemesi filtre kağıdından sıyrılarak numune kaplarına alınmıştır. Şekil 1'de aktifleştirici ajan kullanmadan gerçekleştirilen HTC deneylerinin akış şeması verilmektedir.

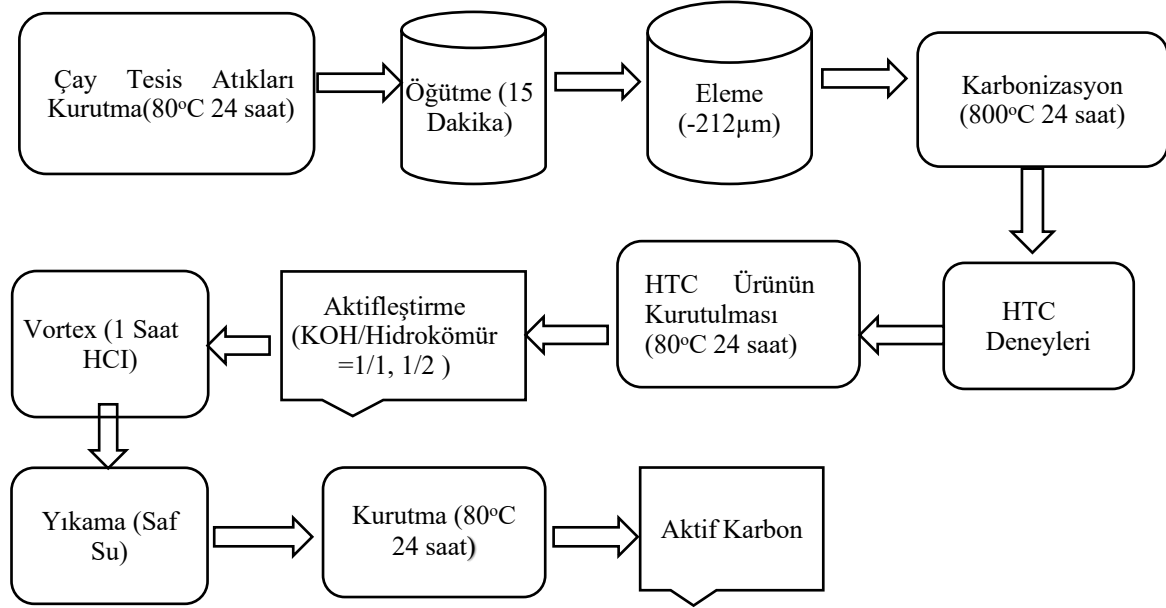


Şekil 1. Aktifleştirici ajan kullanmadan gerçekleştirilen HTC deneylerinin akış şeması.

2.1.2. Aktifleştirici Ajan (KOH) Kullanılarak Gerçekleştirilen HTC Deneyleri

Bilyeli değirmende öğütülen ve 212µm'luk eleğin elek altı malzemesi olan çay tesis atıkları, markalı kül fırınında 800°C'de 24 saat süreyle karbonize edilmişlerdir. Karbonize edilen numuneler, Karbonize ürün/Saf su=1/10 oranında (5gr karbonize ürün/50 ml saf su) olacak şekilde karışımlar hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu karışımlar HTC içerisinde 200°C'de 12 saat süreyle işleme tabi tutulmuştur. Hidrotermalden elde edilen karbonize ürünler katı-sıvı ayırımı yapmak için filtre kâğıdından geçirilmiştir. Filtre kâğıdı ve üzerinde kalan katı hidrokömür malzemesi etüv fırınında 80°C'de 24 saat süresince kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra filtre kâğıdından sıyrılan hidrokömür ürünleri KOH/Hidrokömür=1/1 ve 1/2 oranında karıştırılarak 600°C'de 4 saat süresince kapaklı çelik potalar içerisinde kül fırınında aktifleştirme işlemleri yapılmıştır. Kül fırınından alınan aktifleştirilmiş ürünün gözeneklerindeki KOH gibi safsızlıkların giderimi için 3 molarlık HCl çözeltisi içerisinde, HCl çözeltisi/ aktif karbon =10/1 olacak şekilde (30 ml HCl çözeltisi ile 3 gr aktifleştirilmiş karbon) 100 ml'lik beherler içerisinde 1 saat boyunca çalkalama işlemi yapan bir vorteks cihazında en düşük devirde (100 d/dak) çalkalanmıştır. Vorteks ile çalkalama işlemin bittikten sonra karışımlar filtre kâğıdından geçirilmiş, filtre kâğıdı üzerinde kalan numune filtre kâğıdı ile beraber pH= 4,5-5 oluncaya kadar saf su ile tekrar tekrar yıkanmıştır. Yıkanan numuneler etüv fırınında 80°C'de 24 saat süresince kurutulmuş ve analizler için kilitli poşetlerde muhafaza edilmişlerdir. Aktifleştirilen numunelerin karakterizasyon analizleri SEM, EDX ve BET analiz yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Şekil 2'de aktifleştirici ajan KOH kullanılarak gerçekleştirilen HTC deneylerin akış şeması verilmiştir.

Öğütülmüş çay tesis atıklarının hidrotermal işlemi için Şekil 3'te gösterilen Fytronix Elektronik Teknolojileri A.Ş. firması tarafından imal edilmiş Fytronix marka hidrotermal cihazı(HTC) kullanılmıştır. Bu cihaz; bir adet hidrotermal reaktörü, bir adet sıcaklık ve zaman kontrollü kontrol paneli, 80 ml'lik teflon kabı ve soğutma fanından oluşmaktadır. Hidrotermal reaktörün ana gövdesi paslanmaz çelikten üretilmiştir. Reaktördeki karışımların koyulduğu iç kısmı 80 ml'lik teflon bir kabın yerleşebileceği şekilde tasarlanmıştır. Kapak kısmı denilen reaktörün üst kısmında bir adet dijital basınç göstergesi ve gaz çıkış ve girişini sağlamak için iki adet vana bulunmaktadır. Cihaz modeline bağlı olarak reaktörün karıştırma işlemi, manyetik karıştırıcı tarafından, teflon kap içerisine atılan manyetik balığın döndürülmesi ile sağlanmaktadır. Deneyler için karıştırma işlemi 700 d/dak'da gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. Aktifleştirici ajan KOH kullanılarak gerçekleştirilen HTC deneylerinin akış şeması



Şekil 3. Deneylerde kullanılan hidrotermal cihazı

Numunelerin kül ve uçucu madde miktarları sırası ile ASTM-D3174[84] ve ASTM-D3175[85] standardına göre belirlenmiştir.

Uçucu madde miktarının belirlenmesi işlemi için ilk önce 750°C’de sabit tartıma getirilen krozelere 1± 0.05 gram örnek konularak ve kapakları kapatılarak daha önceden 900°C’ ye ayarlanmış fırında 7 dakika bekletilmiştir. 7 dakika sonra fırından çıkarılan kroze desikatörde soğutulmuş ve krozelerin ağırlık farkından uçucu madde miktarı belirlenmiştir.

Ağırlık farkından kül miktarı tayin edilmiştir. Kül analizi deneyleri Fırat Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde, Pirometalurji Laboratuvarı’nda mevcut olan kül fırınında gerçekleştirilmiştir.

Çay tesis atıklarından elde edilen aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon kapasiteleri metilen mavisi (MM) çözeltisi kullanılarak belirlenmiştir. MM çözeltisi, 0,07 M sodyum asetat-0,03 M asetik asit tampon çözeltisi (pH= 4,85) kullanılarak 100 mg/L (100ppm) ve 300 mg/L (300ppm) olmak üzere iki farklı konsantr metilen

mavisi çözeltisi hazırlanmıştır. 50 ml'lik MM çözeltileri, 250 ml'lik beherlere koyulduktan sonra 0,05 g adsorbent (aktif karbon numunesi) eklenmiş ve 24 saat boyunca 200 d/dak'da vorteks cihazında çalkalanmıştır. Şahit olarak ise MM bulunmayan, aynı miktarda adsorbent içeren, sodyum asetat-asetik asit tampon çözeltisi kullanılmıştır. 24 saatin sonunda vorteks çalkalayıcı cihazından alınan örnekler filtre kâğıdından geçirilerek süzülmüştür. Filtreden geçen MM konsantrasyonları Ultra-Viyole (UV) spektrometre ile analiz edilerek ekstraksiyon verimleri hesaplanmıştır. UV analizleri için 660 nm dalga boylu spektrofotometre kullanılmıştır. UV analizleri için 2, 4, 6, 8, 10 ppm'lik MM konsantrasyonları hazırlanmış ve bu konsantrasyonlara göre kalibrasyon eğrisi çizilmiştir ve ekstraksiyon verimi bu eğriye göre hesaplanmıştır. UV cihazının doğru ölçüm yapabilmesi için; numunelerimizin MM konsantrasyonlarının, gerekli durumlarda, uygun oranda sodyum asetat-asetik asit tampon çözeltisi ile seyreltildikten sonra ölçüm işlemi yapılmıştır. Aşağıdaki eşitlik (1) yardımıyla adsorpsiyon deneyleri öncesi (C_0 , mg/L) ve sonrasında (C_e , mg/L) çözeltilerin MM konsantrasyon değerlerinden dengede birim adsorbent miktarı başına adsorplanan MM miktarları (q_e , mg/g) hesaplanmıştır [13].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M_s} \quad (1)$$

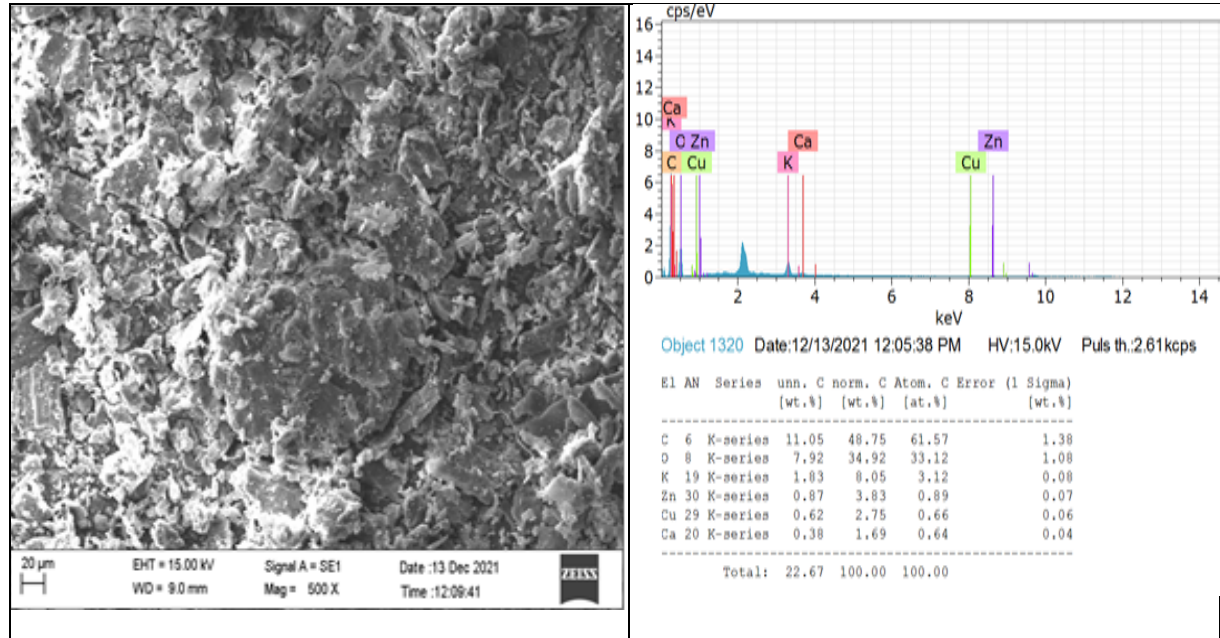
Bu Formüldeki, M_s ; adsorpsiyonda kullanılan adsorbent miktarını (g), V ise MM çözelti hacmini (L) göstermektedir.

3. Bulgular ve Tartışma

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen numunelerin karakterizasyon özellikleri incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

3.1. Aktifleştirici ajan kullanmadan gerçekleştirilen HTC deneylerinin analiz sonuçları

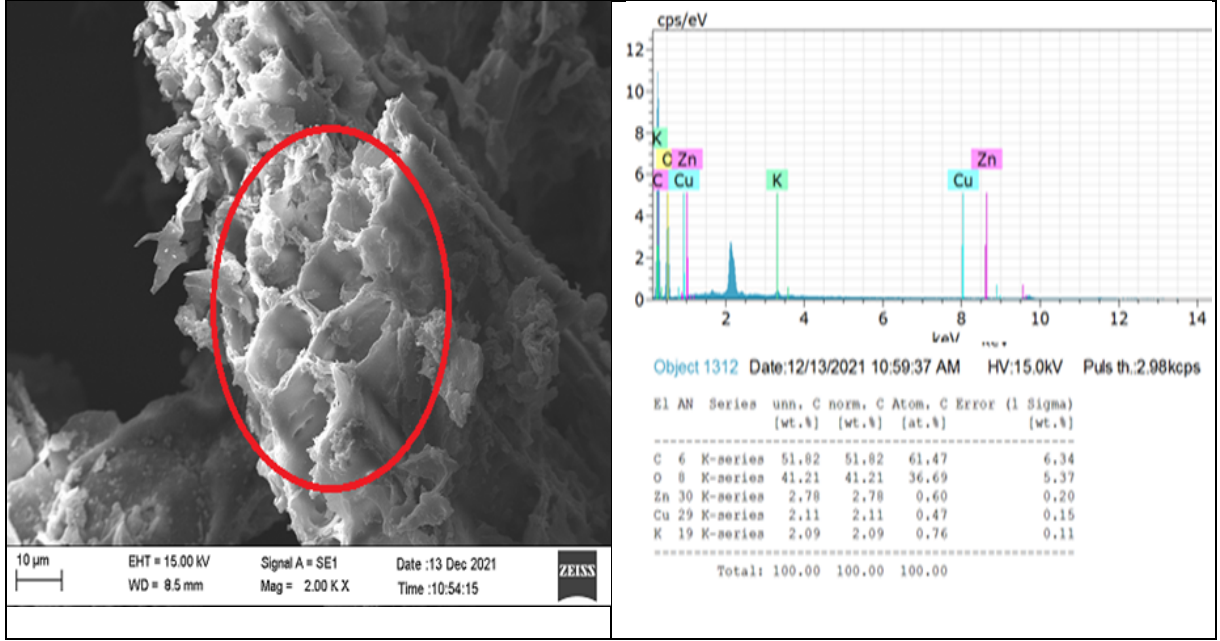
Şekil 4'te işlem görmemiş çay tesis atıklarının SEM görüntüsü verilmiştir. SEM görüntüsünde de görüldüğü gibi malzemenin yüzeyinde herhangi bir gözenekli yapının bulunmadığı, yüzeyin pürüzlülüğünün daha az olduğu görülmektedir.



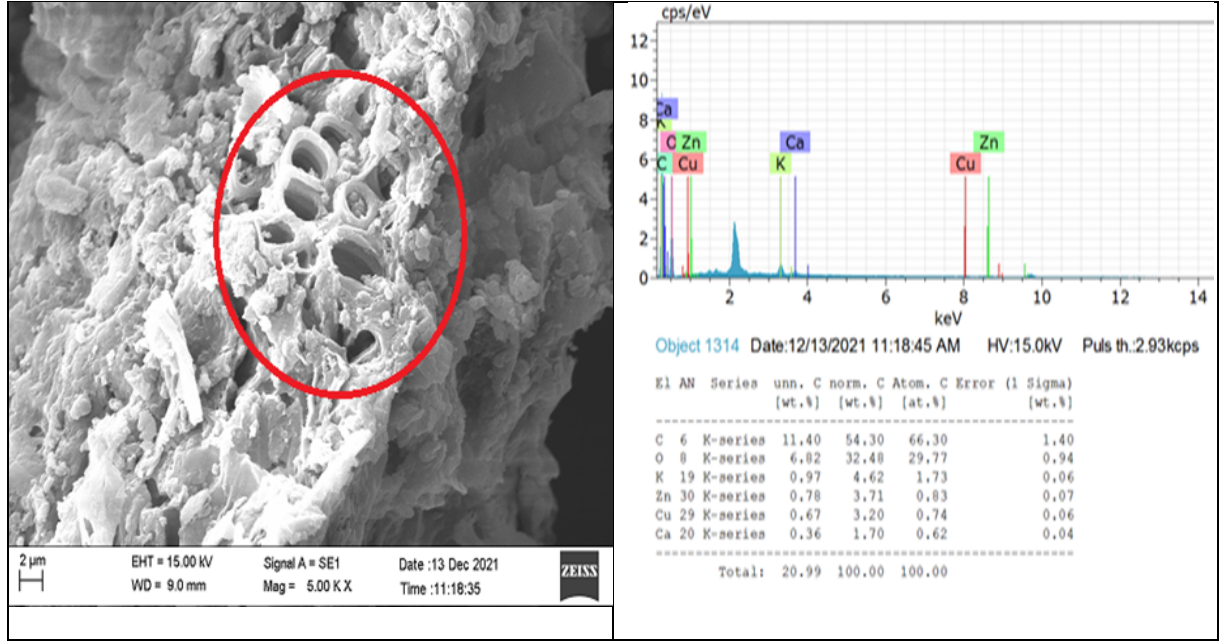
Şekil 4. HTC işlemi görmemiş çay tesis atığı numunesinin 500X büyütmedeki SEM görüntüsü ve EDX analizi.

HTC işlemi görmüş numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde ise (Şekil 5, 6, 7) gözenekli yapıların ve daha fazla pürüzlü yüzeylerin oluştuğu, yüzeyin girintili ve çıkıntılı olduğu görülmektedir. Şekil 7'de elde edilen

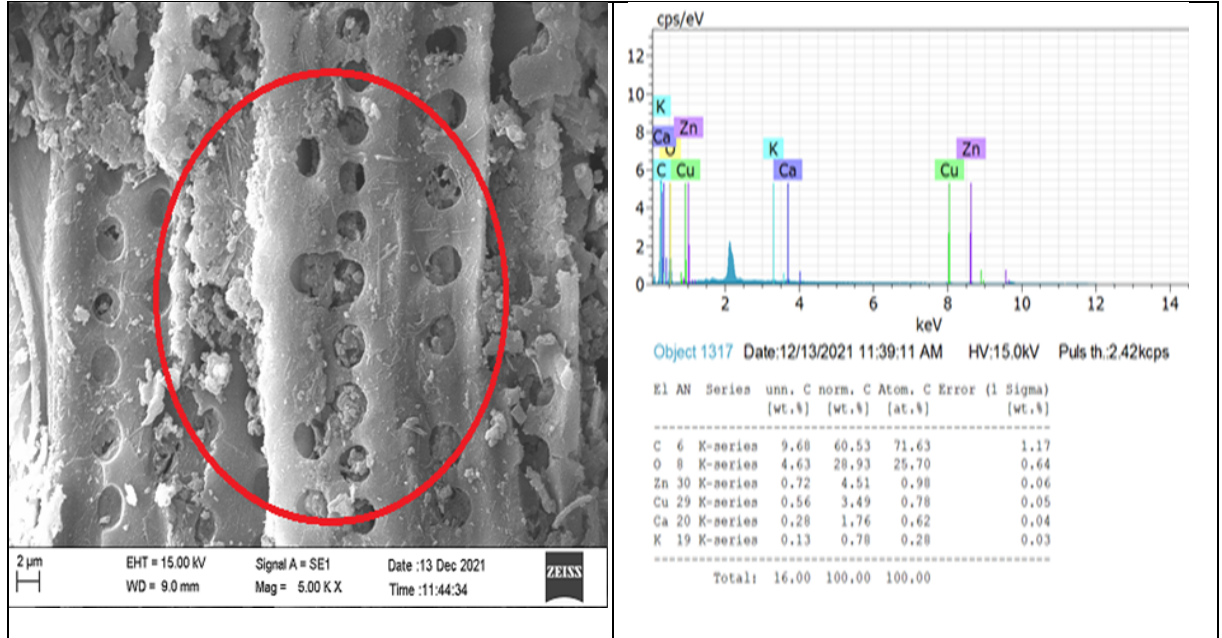
görüntüdeki gözeneklerin daha çok mikro ve mezo gözenek yapısına sahip olduğu görülmektedir. Süre ve sıcaklığın artmasıyla HTC işlemi görmüş numunelerin karbon içeriğinin arttığı ancak bunun yanında Ca, K ve Cu gibi elementlerin yapılarında ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bu bileşenlerin önceden çay tesis atığının yapısında inorganik materyal olarak bulunduğu ve yapılan HTC işlemi sırasında yüksek basınçtan dolayı organik yapıdan ayrıldığı ancak buharlaşma olmadığı için malzemenin yüzeyine yapıştığı düşünülmektedir. Hidrotermal karbonizasyon işleminden sonra elde edilen karbonize ürünlerin N₂-BET yöntemiyle yüzey alanı analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan BET analiz sonuçlarına göre 100°C 8 saat HTC işlemi görmüş çay tesis atığı numunesinin yüzey alanı 2,13 m²/gr olarak elde edilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen numunelerin C miktarlarına bakıldığında ağırlıkça işlem görmemiş çay tesis atığında %48,65 iken HTC işleminden sonra bu oran %60,53'e ve atomik olarak da %61,57'den %71,63'e çıktığı EDX analizlerinde gözlemlenmiştir.



Şekil 5. 100°C 8 saat HTC işlemi görmüş çay tesis atığı numunesinin 2.00KX büyütmedeki SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.



Şekil 6. 100°C 16 saat HTC işlemi görmüş çay tesis atığı numunesinin 5.00KX büyütmedeki SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.

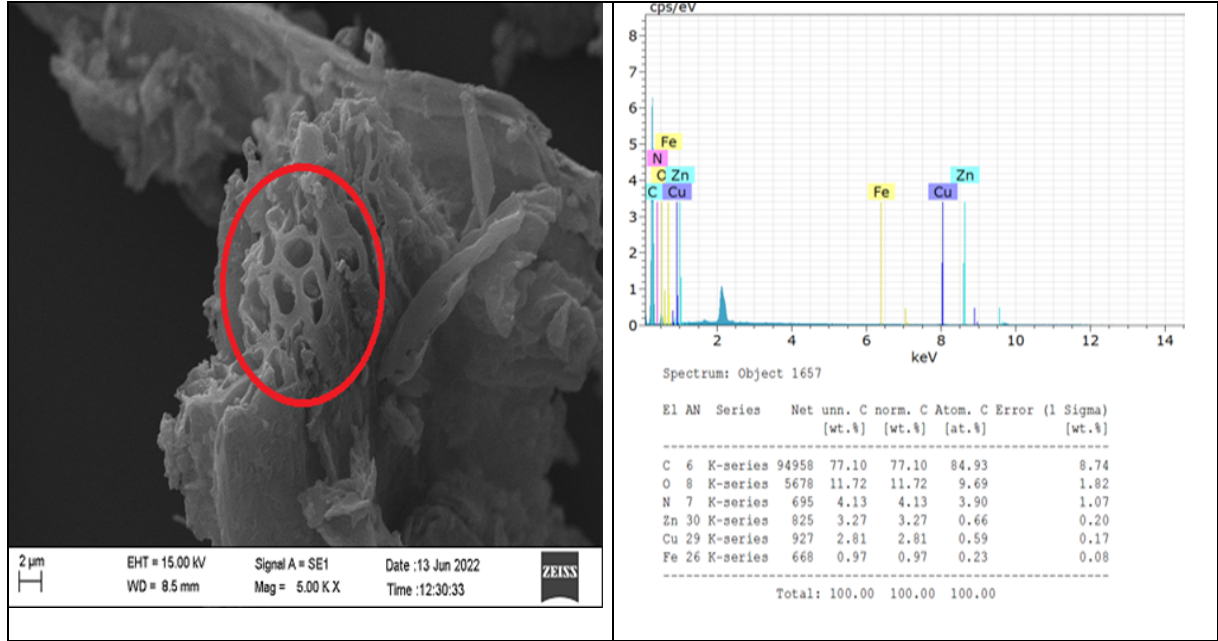


Şekil 7. 200°C 8 saat HTC işlemi görmüş çay tesis atığı numunesinin 5.00KX büyütmedeki SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.

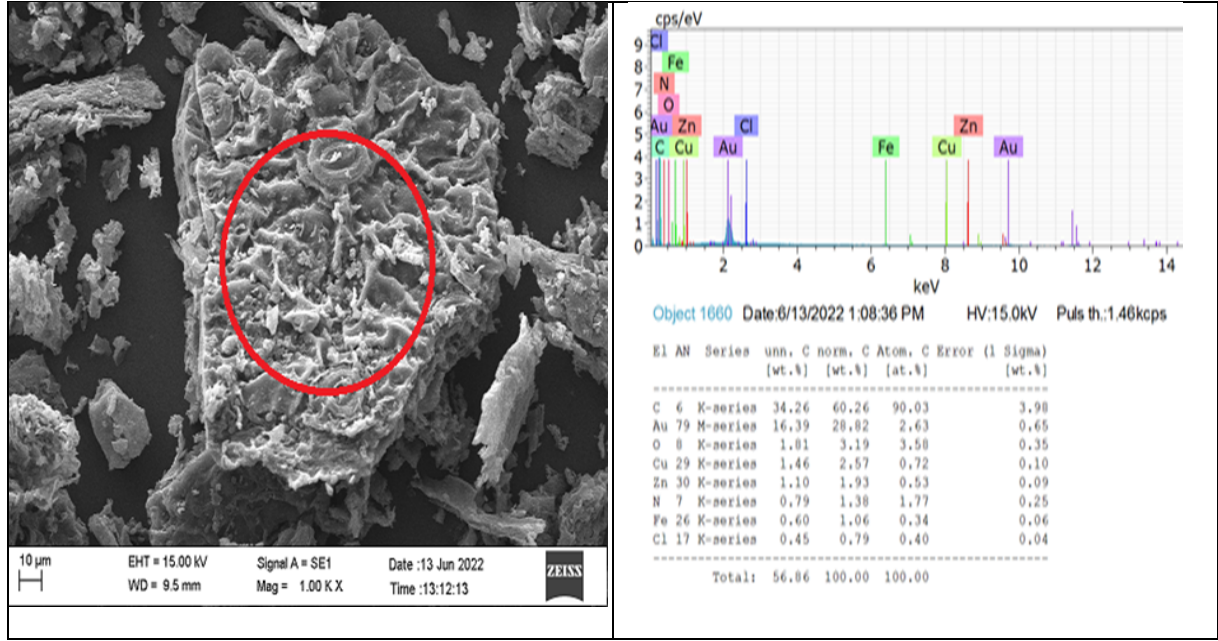
3.2. Aktifleştirici ajan KOH kullanılarak gerçekleştirilen HTC deneylerinin analiz sonuçları

Öğütülmüş, elenmiş, kül fırında 800°C'de 24 saat karbonize edilmiş çay tesis atığı HTC işlemi sonrası KOH ile kül fırında 600°C'de 4 saat aktifleştirilmiştir. Bu örneklerin SEM ve EDX analizleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 8 ve Şekil 9'da verilmiştir.

SEM görüntüleri incelendiğinde, gözenek oluşumunda HTC işleminden sonra yapılan kimyasal aktivasyon işleminin etkin olduğu saptanmıştır. KOH'un aktifleştirici ajan olarak kullanılmasının karbonizasyon işleminde hammaddenin yapısının bozundurulmasını hızlandırdığı tespit edilmiştir. Karbonizasyon sırasında sıcaklığın etkisi ile ürünün yapısı büyük ölçüde bozundurulmuş, uçucu maddelerin büyük bir kısmı ve fonksiyonel grupların pek çoğu yapıdan uzaklaşarak gözenekli yapılar elde edilmiştir. Hidrotermal karbonizasyon sonrası KOH ile aktifleştirilen numunelerden elde edilen karbonize ürünlerin yüzey alanları N₂-BET yöntemiyle ölçülmüştür. Buna göre, KOH/Hidrokömür=1/1 oranında karıştırılan numunenin BET yüzey alanı 887,41 m²/g olarak belirlenirken, KOH/Hidrokömür=1/2 oranında karıştırılan numunenin BET yüzey alanı 874,77 m²/g olarak ölçülmüştür. Deneyler sonucunda elde edilen numunelerin C miktarlarına bakıldığında ağırlıkça işlem görmemiş çay tesis atığında %48,65 olan C miktarının KOH ile aktifleştirme işleminden sonra %77,1'e ve atomik olarak ise % 61,57'den %84,93'e çıktığı EDX analizlerinde gözlenmiştir.



Şekil 8. KOH/Hidrokömür=1/1 oranında karıştırılarak gerçekleştirilen deney numunesinin 5.00KX büyütmedeki SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.



Şekil 9. KOH/Hidrokömür=1/2 oranında karıştırılarak gerçekleştirilen deney numunesinin 1.00KX büyütmedeki SEM görüntüsü ve işaretli bölgenin EDX analizi.

3.3. Metilen mavisi adsorpsiyon deneyi sonuçları

Aktivasyon için kullanılan aktifleştirici kimyasal madde miktarları aktif karbon üretim prosesinde önemli bir değişkendir. Lignoselülozik malzemelerin potasyum hidroksit ile etkileşiminde eş zamanlı reaksiyonlar meydana gelir. Düşük sıcaklıklarda başlayan bu reaksiyonlar, biyopolimerlerin dehidrasyonu, biyokütlenin depolimerizasyonu, aromatik yapıların oluşması ve hidroksil gruplarının ayrılması olarak sıralanabilir [9].

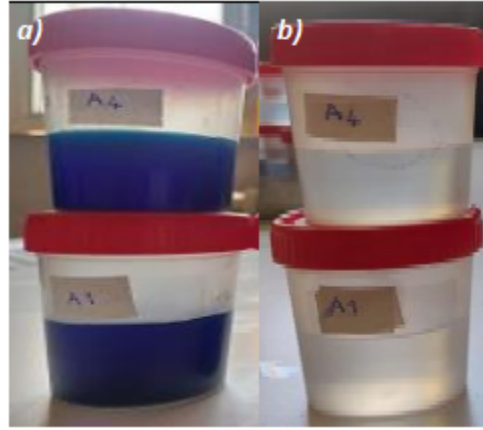
Aktif karbon üretimi için farklı KOH oranlarının ürün özelliklerine etkisini anlamak amacıyla Tablo 1'de şartları verilen deneysel çalışmalar yapılmış ve üretilen aktif karbonun soğurma özelliği incelenmiştir. Metilen mavisi ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında Tablo 2 'de görülen ekstraksiyon verimleri elde edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda KOH oranı arttıkça aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerinin arttığı gözlemlenmiştir. Buna göre KOH/Hidrokömür=1/1 ve 1/2 olarak yapılan deneylerde en yüksek adsorpsiyon veriminin 300 ppm'lik MM konsantrasyonunda (KOH/Hidrokömür:1/1) %99,24 ile A1 numunesinde olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon işlemi sonucu boya giderimi sonucu oluşan renk değişimi Şekil 10'da gösterilmiştir.

Tablo 1. KOH ile yapılan deneysel çalışma koşulları

Numune Kodu	1.Aşama (Karbonizasyon)		2.Aşama (HTC)		3. Aşama (Aktivasyon)		
	Sıcaklık (°C)	Zaman (Saat)	Sıcaklık (°C)	Zaman (Saat)	Sıcaklık (°C)	Zaman (Saat)	KOH/Hidrokömür
A1	800	24	200	12	600	4	(1/1)
A4	800	24	200	12	600	4	(1/2)

Tablo 2. KOH ile yapılan deneylerde üretilen numunelerin metilen mavisi adsorbsiyon kapasiteleri (100 mg/L ve 300 mg/L. çözeltilerde).

Numune Kodu	Başlangıç MM (ppm)	Çözeltide Kalan MM (ppm)	Ekstraksiyon Verimi (%)	Başlangıç MM (ppm)	Çözeltide Kalan MM (ppm)	Ekstraksiyon Verimi (%)
A1	100	1,82	98,18	300	2,27	99,24
A4	100	1,90	98,10	300	5,10	98,30



Şekil 10. A1 ve A4 numunelerinin 100 ppm'lik MM adsorbsiyon deneyleri sonucu boya giderim görüntüsü. a) 100 ppm MM b) MM boya giderim sonucu

4. Sonuçlar

Aktifleştirici ajan kullanmadan gerçekleştirilen Hidrotermal karbonizasyon deneylerinden elde edilen numunelerin SEM, EDX ve BET analizleri yapılmıştır. Yapılan BET analiz sonuçlarına göre 100°C'de 8 saat HTC işlemi görmüş çay tesis atığı numunesinin yüzey alanı 2,13 m²/gr olarak elde edilmiştir.

Aktifleştirici ajan kullanmadan elde edilen numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde gözenekli yapıların oluştuğu, yüzeyin girintili ve çıkıntılı olduğu, daha fazla pürüzlü yüzeylerin oluştuğu gözlenmiştir.

Hidrotermal karbonizasyon sonrası KOH ile aktifleştirilen numunelerden elde edilen aktif karbonların yüzey alanı, KOH/Hidrokömür=1/1 oranında karıştırılan numunede 887,41 m²/g, KOH/Hidrokömür=1/2 oranında karıştırılan numunede ise 874,77 m²/g olarak belirlenmiştir.

SEM görüntüleri incelendiğinde, gözenek oluşumunda HTC işleminden sonra yapılan kimyasal aktivasyon işleminin etkin olduğu saptanmıştır. KOH'un aktifleştirici ajan olarak kullanılmasının karbonizasyon işleminde hammaddenin yapısının bozundurulmasını hızlandırdığı anlaşılmıştır. Karbonizasyon sırasında ısıl bozundurma ile ürünün yapısı büyük ölçüde bozunduğu, fonksiyonel grupların ve uçucu maddelerin büyük bir kısmının yapıdan uzaklaştığı ve gözenekli bir yapının elde edildiği görülmüştür.

SEM görüntülerine ve BET analiz sonuçlarına göre, KOH ile uygulanan aktivasyon işleminin gözeneklerin meydana gelmesinde etkili olduğu ve aktif karbon üretimini gerçekleştirdiği saptanmıştır.

Yapılan adsorbsiyon deneylerinde metilen mavisi giderimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Yapılan işlemler ve analizler sonucunda çay tesisi atıklarından aktif karbon üretilebileceği sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Rektörlüğü bünyesinde bulunan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FÜBAP MF.22.02 numaralı 'Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemiyle Çay Tesis Atıkları ve Badem Kabuklarından Aktif Karbon Üretilmesi' adlı yüksek lisans tez projesi kapsamında

desteklenmiştir. Projede verdiği ekonomik destekten dolayı Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Sharma, G., Naushad, M., Adsorptive removal of noxious cadmium ions from aqueous medium using activated carbon/zirconium oxide composite: Isotherm and kinetic modelling, *J. Mol. Liq.*, 2020, 310, 113025. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113025>.
- [2] Chingombe, P., Saha, B., Wakeman, R.J., Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon NY.*, 2005, 43, 3132–3143. <http://Dx.Doi.Org/10.1016/J.Carbon.2005.06.021>.
- [3] Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., Olama, Z., Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite, *Energy Procedia*, 2014, 50, 113–120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.014>.
- [4] Yaashikaa, PR, Senthil Kumar, P., Varjani, S.J., Saravanan, A., Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants, *Bioresour. Technol*, 2019, 292, 122030. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122030>.
- [5] Gerçel, Ö., Özcan, A., Özcan, A.S., Gerçel, H.F., Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *euphorbia rigida* by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 253, 4843–4852. <http://Dx.Doi.Org/10.1016/J.Apsusc.2006.10.053>.
- [6] . Tehrani-Bagha, AR, Balchi, T., Catalytic wet peroxide oxidation, adv. oxid process wastewater treat emerg. *Green Chem. Technol*, 2018, 375–402. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00012-7>.
- [7] Mohamad Nor, N., Lau, L.C., Lee, K.T., Mohamed, A.R., Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control - A review, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2013, 1, 658–666. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.017>.
- [8] Huang, Q., Gao, L., Sun, Y., Gao, Y., Li, B.Q., Wang, Y., Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of leather waste based activated carbon via physical and chemical activation, *Chemical Engineering Journal*, 2013, 22, 62–71.
- [9] Yaslı, MA, Antep fıstığı kavlatma tesisi atıklarından hidrotermal yöntemle aktif karbon üretimi, Mehmet Ali Yaslı, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2019.
- [10] Aslan, S., Çörek otu posasının aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi, *Fırat Üniversitesi Müh. Bil. Dergisi*, 2021, 33(1), 193-201.
- [11] González-García, P., Activated carbon from lignocellulosics precursors: a review of the synthesis methods, characterization techniques and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82(1), 1393-1414.
- [12] Suarez, L., Benavente-Ferraces, I., Plaza, C., de Pascual-Teresa, S., Suarez-Ruiz, I., Centeno, T.A., hydrothermal carbonization as a sustainable strategy for integral valorisation of apple waste, *Bioresource Technology*, 2020, 309, 123395.
- [13] Çakmak, L., Şeker Pancarı Melası ve Küspesinden Hidrotermal Yöntemle Manyetik Nanopartikül Destekli Karbon (Mnpdk) Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversite, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2019.