

Kara Havuç Posasının HTC Yöntemi ile karbonizasyonu ve Hard Karbon Üretimi

Mesut KARTA^{1*}, Tolga DEPCİ² ve Yunus ÖNAL³

¹Metalurji /İskenderun Meslek Yüksekokulu, İskenderun Teknik Üniversitesi, Türkiye

²Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği / Mühendislik ve Doğa bilimleri Fakültesi, İskenderun Teknik Üniversitesi, Türkiye

³Kimya Mühendisliği/Mühendislik Fakültesi, İnönü Üniversitesi, Türkiye

*(mesut.karta@iste.edu.tr)

Özet – Bu çalışmada, kara havuç posasının 200 ve 250 °C’de 3 saat bekleme süresinde hidrotermal karbonizasyon ile karbonizasyon verimliliği araştırılmış, daha sonra elde edilen bu karbonize ürünlerden silindirik fırında 3 °C/dk ısıtma hızında 1200 °C’de hard karbonlar elde edilmiştir. Yapılan bu çalışmada başlangıç numunesi olan kara havuç posasının kısa analizleri incelenmiş %4,28 kül ve %14,86 sabit karbon oranı tespit edilmiştir. Hidrotermal proses ile karbonize ürünlerin toplam dönüşüm yüzdeleri incelenmiş, katı verimliliği 200 ve 250 °C’de sırasıyla %43,49 ve %40,06 olarak bulunmuştur. Hard karbon örneklerinin Sodyum/Lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılabilirliği XRD analizi ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan XRD sonucuna göre grafen karbon düzlemlerine karşılık gelen pikler tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler – Biyokütle, Kara Havuç, Hidrotermal Karbonizasyon, Hard Karbon, Enerji Depolama

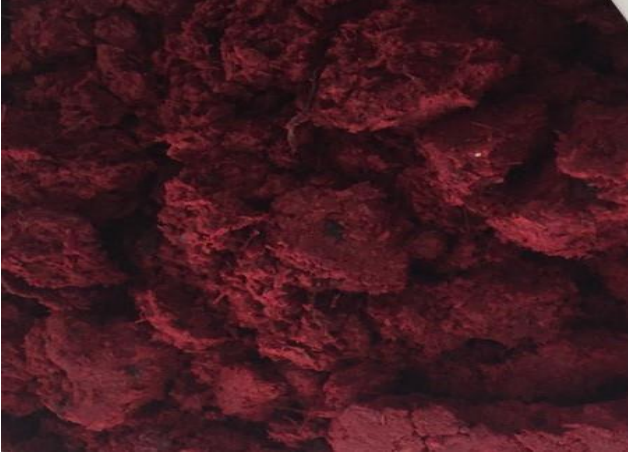
I. GİRİŞ

Günümüzde fosil yakıtların tükenmesi ve CO₂ emisyonunun artmasıyla birlikte iklim yönetimi insanoğlu için önem kazanmaktadır [1]. Biyokütle malzemeleri, düşük maliyet, yenilenebilirlik ve çevre dostu olma özelliklerinden dolayı sert karbonun güvenilir büyük ölçekli öncülleri olarak kabul edilmektedir [2]. Hidrotermal karbonizasyon (HTC) teknolojisi, düşük sıcaklıkta çalışan etkili bir karbonizasyon yöntemidir. HTC'den sonra biyokütlenin suyu ve külünün bir kısmı uzaklaştırılmaktadır [3]. Son zamanlarda, ham biyoküttele bulunan bazı inorganik bileşenlerin, HTC işlemi sırasında su ortamına sızabileceği, bunun da ana biyokütleye göre hidrotermal olarak üretilen biyokömürdeki kül içeriğinin azalmasına yol açabileceği rapor edilmiştir [4]. Sert karbon için sodyum iyonu depolama mekanizması yakın zamanda güncellenmiştir; burada sodyum iyonunun yapısal kusurlara bağlanması, galvanostatik Şarj/deşarj (GCD'ler) profillerindeki artan potansiyel eğim verimliliğinden kaynaklanmaktadır [5]. Sodyum iyon piller,

sodyum kaynaklarının düşük maliyeti ve yüksek bolluğu nedeniyle, şebeke enerji depolaması veya büyük ölçekli enerji depolaması için lityum iyon pillere umut verici alternatiflerden birini temsil etmektedir [6]. Son yıllarda Na-iyon pillerde anot malzemesi olarak sert karbon malzemelere büyük ilgi duyulmaktadır. Biyokütle atığı, sert karbon (HC) elde etmek için en ilginç, yenilenebilir, mevcut ve uygun maliyetli öncüllerden biri olarak kabul edilir; ancak HC özelliklerinin, Li-iyon pillerin sağladığı performansa benzer bir performans elde etmek için hassas şekilde ayarlanması gerekmektedir [7].

II. MATERYAL VE YÖNTEM

DeneySEL çalışmada kullanılan başlangıç örneği olan kara havuç posası Mersin ilinde bulunan bir meyve suyu fabrikasından temin edilmiştir. Şekil 1’de kara havuç posası görülmektedir.



Şekil 1. Deneylerde kullanılan kara havuç posası

A. Hidrotermal Karbonizasyon Deneyleri

Başlangıç olarak seçilen kara havuç posası herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan, 105 °C'de, kurutma etüvünde kurutulmuştur. Başlangıç örneği, kütle/saf su (1/5) oranında 100 ml'lik otklava yerleştirilmiş ardından ağzı kapalı bir şekilde kül fırınına yerleştirilerek 10 °C/dk ısıtma hızında 200 ve 250 °C'de 3 saat reaksiyon süresinde karbonize edilmiştir. Oda sıcaklığına kadar soğuyan otklav, kaba süzgeç kağıdından süzülerek üste kalan katı malzeme hidroçar olarak adlandırılmıştır. Saf su ile birkaç kez yıkanan hidroçar 105 °C de 24 saat boyunca kurutulduktan sonra 100 mesh tanecik boyutuna kadar öğütüldükten sonra ağzı kapalı şişelerde hard karbon sentezi için hazır hale getirilmiştir. Elde edilen bu örnekler KH203 ve KH253 olarak adlandırılmıştır. Şekil 2'de kara havuç posasında elde edilen hidroçar katının saf su ile yıkanarak piroliz sıvısından giderilmesi görülmektedir [8], [9].



Şekil 2. Kara havuç posasından elde edilen hidroçar

B. Hard Karbon Deneyleri

Farklı sıcaklıklarda Kara havuç posasından elde edilen hidroçar ürünler, 100 mesh tanecik boyutuna kadar öğütüldükten sonra, silindirik fırında 3 °C/dk ısıtma hızında, 1200 °C'de argon gazı ortamında 1 saat reaksiyon süresine tabi tutulmuştur. Oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra fırından alınan örnek behere alınarak seyreltilmiş HCl asitle demineralize edilmiştir. Son olarak ise, saf su ile pH 6- 7 oluncaya kadar örnek yıkanmıştır. Örnek 105 °C'de 24 saat kurutulduktan sonra hidroçarlardan hard karbon elde edilmiştir [10], [11].

III. BULGULAR

Meyve suyu fabrika atığı olan kara havuç posasının kısa analiz sonuçlarına göre sabit karbon oranı %14,86 olarak bulunmuştur. Hidrotermal deney sonuçlarına göre katı verimliliği 200 °C'de %43,49 ve 250 °C'de %40,06 olarak bulunmuştur. Hidroçarlardan elde edilen hard karbonun XRD sonucuna göre, sırasıyla (002) ve (100) grafit karbon düzlemlerine karşılık gelen 23° ve 43°'de iki geniş karakteristik pik tespit edilmiştir.

IV. TARTIŞMA

Tablo 1'de başlangıç numunesi olan kara havuç posasının kısa analizi verilmiştir. Tablo incelendiğinde sabit karbon oranının %14,86 olduğu görülmektedir.

Tablo 1. Kara havuç posasının kısa analizi

Numune adı	%Nem	%Kül	%U.M	%S.C*
Kara Havuç	15,86	4,28	65	14,86

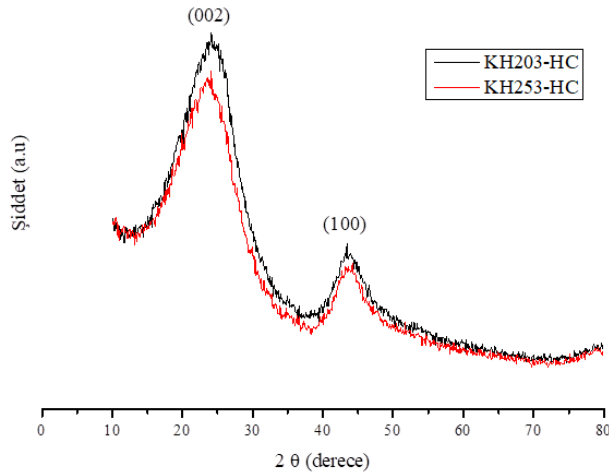
$$*\% S.C = 100 - \% Nem + \% Kül + \% U.M$$

Tablo 2’de Kara havuç posasından elde edilen hidroçar katı verimlilikleri verilmiştir. Tablo incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla katı verimliliği düşmüştür.

Tablo 2. Kara havuç posasının 3 saat reaksiyon süresinde hidroçar katı verimliliği

Sıcaklık (°C)	Katı verimi (% m/m)
200	43,49
250	40,06

Şekil 3’de hidroçarlardan elde edilen hard karbon örneklerinin X-ışını kırınım (XRD) modellerini göstermektedir. Her iki örnekte, sırasıyla karbonun (002) ve (100) düzlemlerinin kırınımına karşılık gelen, 23° ve 43°’de amorf karbona ait grafitik ve grafen yapılar göstermektedir [12]. Bu tipik bir amorf karbonun yapısını göstermektedir. Bu amorf karbonun yapısı grafit tabakalarını yansıtmaktadır [6].



Şekil 3. Hard karbon örneklerine ait XRD analiz sonuçları

SONUÇLAR

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak kara havuç posası seçilmiştir. Kara havuç posasının kısa analiz sonuçlarına göre, kül oranı %4,28, nem oranı %15,86 ve sabit karbon (SC) oranı ise %14,86 olarak bulunmuştur. Kara havuç posasından hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle 200 ve 250 °C’de hidroçar karbonizasyon ürünleri elde edilmiştir. Toplam dönüşüm oranında sıcaklık

arttıkça katı verimliliği azalmıştır. Daha sonra çalışmanın son aşamasında hidroçar karbonize ürünlerden sodyum/lityum iyon bataryalarda anot olarak kullanılacak hard karbon ürünleri sentezlenmiştir. Hard karbonların XRD analizine göre, amorf karbona karşılık gelen grafit yapıda karbon tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışmaya göre kara havuç posasının alternatif olarak katma değeri yüksek olan sodyum/lityum iyon enerji depolamada anot malzemesi kullanılabilirliği kanısına varılmıştır.

TEŞEKKÜR

Iskenderun Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP)’ne 2021LTP-10 kodlu proje ile yayınımıza destek sağladığı için teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] G. Wang *et al.*, “Application of catalysts in biomass hydrothermal carbonization for the preparation of high-quality blast furnace injection fuel,” *Energy*, vol. 283, p. 129147, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.ENERGY.2023.129147.
- [2] S. Guo *et al.*, “Biomass hard carbon of high initial coulombic efficiency for sodium-ion batteries: Preparation and application,” *Electrochim. Acta*, vol. 410, p. 140017, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2022.140017.
- [3] J. Mumme, L. Eckervogt, J. Pielert, M. Diakité, F. Rupp, and J. Kern, “Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 19, pp. 9255–9260, Oct. 2011, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2011.06.099.
- [4] Z. Liu, A. Quek, S. Kent Hoekman, and R. Balasubramanian, “Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization,” *Fuel*, vol. 103, pp. 943–949, Jan. 2013, doi: 10.1016/J.FUEL.2012.07.069.
- [5] T. K. Kumaresan, S. A. Masilamani, K. Raman, S. Z. Karazhanov, and R. Subashchandrabose, “High performance sodium-ion battery anode using biomass derived hard carbon with engineered defective sites,” *Electrochim. Acta*, vol. 368, p. 137574, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2020.137574.
- [6] D. Kang, H. K. Kim, H. J. Kim, and Y. Han, “Preparation of biomass-derived hard carbon with uniform ultramicropores for development of fast charging Li-ion batteries,” *J. Alloys Compd.*, vol. 900, p. 163420, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2021.163420.
- [7] C. Nita, B. Zhang, J. Dentzer, and C. Matei Ghimbeu, “Hard carbon derived from coconut shells, walnut shells, and corn silk biomass waste exhibiting high capacity for Na-ion batteries,” *J. Energy Chem.*, vol. 58, pp. 207–218, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.JECHEM.2020.08.065.

- [8] A. Facchin, Y. Küçükağa, D. Fabbri, and C. Torri, "Analytical evaluation of the coupling of hydrothermal carbonization and pyrolysis (HTC-Py) for the obtainment of bioavailable products," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 175, p. 106185, Oct. 2023, doi: 10.1016/J.JAAP.2023.106185.
- [9] H. Dang, R. Xu, J. Zhang, M. Wang, L. Ye, and G. Jia, "Removal of oxygen-containing functional groups during hydrothermal carbonization of biomass: Experimental and DFT study," *Energy*, vol. 276, p. 127436, Aug. 2023, doi: 10.1016/J.ENERGY.2023.127436.
- [10] Y. Cheng, J. Zhao, L. Zhang, J. Wan, J. Yang, and H. Wang, "The effect of thermal treatment temperature on the crystal structure and electrochemical performance of the coconut shell-based hard carbon," *Solid State Ionics*, vol. 402, p. 116374, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.SSI.2023.116374.
- [11] Z. Huang *et al.*, "Revealing the effect of hard carbon structure on the sodium storage behavior by using a model hard carbon precursor," *J. Energy Storage*, vol. 72, p. 108406, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.EST.2023.108406.
- [12] S. Guo *et al.*, "Biomass hard carbon of high initial coulombic efficiency for sodium-ion batteries: Preparation and application," 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2022.140017.