



ZEYTİN ÇEKİRDEĞİNDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ

Gölsüm KARAKAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Neslihan DURANAY

AĞUSTOS-2017

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEYTİN ÇEKİRDEĞİNDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülsüm KARAKAŞ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :

Tezin Savunulduğu Tarih :

Tez Danışman : Yrd. Doç. Dr. Neslihan DURANAY (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Filiz KAR (F.Ü)

Yrd. Doç. Dr. Hakan YOĞURTÇU (F.Ü)

AĞUSTOS-2017

ÖNSÖZ

Aktif karbon, gıda sanayisinde, saflaştırma işlemlerinde, gazların saflaştırma ve arıtımında, karışımların ayırımında, su ve atık su arıtımında, metal sanayisinde; karbon katkısı, savunma sanayisinde, koruyucu giysi yapımında ve sağlık sektöründe olmak üzere çok geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi konulu tez çalışması boyunca pek çok konuda beni yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Neslihan DURANAY ' a

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Melek YILGIN'a, Doç. Dr. Filiz KAR'a, Arş. Gör. Ayşe BİÇER'e ve Arş. Gör. Hasan ARSLANOĞLU'na

Eğitim hayatımın tüm aşamalarında maddi ve manevi destekleriyle hep yanımda olan canım aileme

Tezimin yazım aşamasında yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım aynı zamanda meslektaşlarım Ecem ÖZEN ve Ayşegül KILIÇ'a

Zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi konulu tez çalışmamda aldığım burstan dolayı Tübitak'a (2210-c Öncelikli Alanlara Yönelik burs programı) ve emeği geçen herkese teşekkürü borç bilirim.

Gülsüm KARAKAŞ
ELAZIĞ-2017

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ	X
TABLolar LİSTESİ	XI
KISALTMALAR	XII
1. GİRİŞ	1
2. ZEYTİN	4
2.1. Kullanım Alanları	4
2.2. Türkiye’de Zeytin Üretimi	5
2.3. Zeytinciliğin Dünya Ekonomisindeki Yeri.....	5
3. BİYOKÜTLE	7
3.1. Biyokütlenin Özellikleri	7
3.2. Biyokütle Dönüşüm ve Kullanım Teknolojileri	9
4. AKTİF KARBON	12
4.1. Tanımı.....	12
4.2. Aktif Karbonun Tarihi	12
4.3. Aktif Karbonun Özellikleri.....	13
4.3.1. Fiziksel özellikler	13
4.3.1.1. Molekül ve kristal yapısı	14
4.3.1.2. Yüzey alanı	14
4.3.1.3. Gözenek büyüklüğü.....	15
4.3.2. Kimyasal özellikler.....	16
4.4. Aktif karbon türleri	17
4.4.1. Toz halindeki aktif karbon (PAC)	18
4.4.2. Granüler aktif karbon (GAC)	18
4.4.3. Pelet aktif karbonlar	18
4.4.4. Küresel Aktif Karbonlar	19
4.4.5. Emprenye karbonlar	19
4.4.6. Polimer kaplanmış aktif karbon.....	19

4.4.7. Aktif karbon lifi	19
4.5. Aktif Karbonun Kullanım Alanları	20
4.5.1. Buhar faz uygulamaları	20
4.5.2. Sıvı faz uygulamaları.....	20
4.6. Aktif Karbon Üretimi	23
4.6.1. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler.....	23
4.6.2. Fiziksel aktivasyon	25
4.6.3. Kimyasal aktivasyon	26
4.6.4. Kimyasal aktivasyon işlemine etki eden faktörler.....	29
4.7. Aktif karbon üretimi ile ilgili yapılan çalışmalar	30
5. ADSORPSİYON	36
5.1. Adsorpsiyon Çeşitleri	36
5.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	36
5.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	37
5.1.3. İyonik adsorpsiyon	37
5.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	37
5.2.1. Adsorbent	37
5.2.2. Adsorbat	37
5.2.3. pH	38
5.2.4. Sıcaklık	38
5.2.5. Yüzey alanı	38
6. BOYAR MADDELER	39
6.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	40
6.2. Boyar Maddelerin İnsan Sağlığına ve Çevreye Etkisi.....	41
6.3. Metilen Mavisini.....	42
7. MATERYAL VE YÖNTEM	44
7.1. Örneklerin Hazırlanması.....	44
7.2. Orijinal Numune ve Üretilen Aktif Karbona Yapılan Analizler	44
7.2.1. Kısa (Proximate) analiz	44
7.2.1.1. Nem tayini	44
7.2.1.2. Uçucu madde miktarı tayini	44
7.2.1.3. Kül miktarı tayini	45
7.2.1.4. Sabit karbon tayini.....	45

7.2.2. Kalori tayini	45
7.2.3. BET Tayini	46
7.2.4. FTIR Analizi.....	46
7.2.5. Termogravimetrik analiz(TGA)	46
7.2.6. Elementel analiz	46
7.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	46
7.3.1. ZnCl ₂ çözeltisinin hazırlanması.....	47
7.3.2. Metilen Mavisi çözeltisinin hazırlanması.....	47
7.4. Aktif Karbon Üretimi	47
7.4.1. Karbonizasyon	48
7.4.2. ZnCl ₂ ile Muamele Etme	49
7.4.3. K ₂ CO ₃ ile Muamele Etme.....	49
7.4.4. Aktivasyon.....	49
7.4.5. Aktivasyon sonrası asit ve distile su ile yıkama ve kurutma.....	50
7.5. Adsorpsiyon Deneyleri	50
7.5.1. Kalibrasyon eğrisinin hazırlanması	50
7.5.2. Deney Yöntemi.....	51
8.BULGULAR VE TARTIŞMA	52
8.1. Aktif Karbon Üretimi Deney Sonuçları.....	52
8.1.1. Aktif karbonun karakterizasyonu	52
8.1.1.1. Kısa ve elementel analizler.....	52
8.1.1.2. BET ve SEM analizleri.....	53
8.1.1.3. FTIR analizi.....	56
8.1.1.4. TGA-DTA analizleri	59
8.2. Adsorpsiyon Deneyleri Sonuçları.....	60
8.2.1. Adsorbent miktarının adsorpsiyon verimine etkisi.....	61
8.2.2. Çalışma sıcaklığının adsorpsiyon verimine etkisi	62
8.2.3. Çalışma pH'ın adsorpsiyon verimine etkisi.....	62
9.SONUÇ VE ÖNERİLER	64
KAYNAKLAR.....	66
ÖZGEÇMİŞ	72

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZEYTİN ÇEKİRDEĞİNDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ

Gülsüm KARAKAŞ

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
2017,

Aktif karbon, karbon içeren maddelerin aktivasyonundan elde edilen son üründür ve %72-90 oranında karbon içermektedir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup oldukça yüksek gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler. Endüstride aktif karbon, sıvılar ve gazların saflaştırılması veya ayrıştırılmasında adsorbent ve katalizör veya katalizör destek maddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca lignoselülozik biyokütleden üretilen aktif karbon kömür gibi fosil yakıtların yerine kullanılarak küresel ısınmanın etkilerinin azaltılması için çalışmalar da yapılmaktadır.

Aktif karbonun özellikleri üretildikleri kaynağa göre değişir ve yüksek karbon içeriğine sahip hemen her organik maddeden üretilebilir. Hammaddenin fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşimi, ayrıca kullanılan aktivasyon yöntemi ve işlem şartları gözenek boyut dağılımı ve üretilen aktif karbonun özelliklerini belirler. Genellikle karbon içeriği yüksek ve ucuz maddeler aktif karbon üretiminde tercih edilmektedir.

Zeytin dünya çapında üretimi en fazla yapılan meyvedir ve Akdeniz ülkelerinde oldukça yaygındır. En fazla üretim yapan ülkeler Akdeniz ve Ortadoğu'da bulunmaktadır. Toplam zeytin üretiminin % 99'u bu bölgede gerçekleştirilmektedir. Türkiye sofralık zeytin üretiminde de İspanya'dan sonra 2'nci, tüketimde ise 1'inci sırada yer alır. Türkiye'de yılda 350 bin tondan daha fazla zeytin çekirdeği üretilmekte fakat zeytin çekirdeği çok ucuza yakıt olarak kullanılmaktadır. Zeytin çekirdeği yakacak olarak kullanılması yerine aktif karbona dönüştürerek atık sulardan boyar maddelerin giderilmesinde kullanılması ile hem çevrenin korunması ve hem de çok tüketilen bir

adsorbanın yerli kaynaklardan sağlanmış olması ile ülke ekonomisine önemli katkıda bulunması sağlanacaktır.

Zeytin çekirdeği hemiselüloz, selüloz ve ligninden oluşan bir lignoselülozik maddedir ve aktif karbon üretimine elverişlidir. Elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi yüksek ve dayanıklı oluşu gelecekteki çevre koruma çalışmalarında kullanılması yönünde avantaj sağlamaktadır.

Ülkemiz için önemli bir endüstriyel ürün olan zeytinin işlenmesi sonucu atık olarak kalan çekirdek değerli bir biyokütle kaynağıdır. Sunulan çalışmada amaç, kahvaltılık olarak hazırlanan taze zeytinden elde edilen çekirdeklerden aktif karbon üretilmesidir. Üretiminde kimyasal ajan olarak $ZnCl_2$ ve K_2CO_3 kullanıldı. Aktivasyon işlemi yatay bir sabit yatak sisteminde ve azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonun yapısal özelliklerine üretim yönteminin etkisi araştırılmıştır. Aktif karbon elementel analiz, proximate analiz, ısıl değer, BET, SEM, FTIR ve TGA teknikleri ile karakterize edildi. Ayrıca hazırlanan aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi incelendi. Sıcaklık, pH ve adsorban dozu gibi farklı parametrelerin adsorpsiyon verimine etkileri araştırıldı.

Aktifleştirme işlemi sonrasında numunelerin karbon oranı ve üst ısı değerlerinin arttığı tespit edildi. Ham numune ve aktif karbonların yüzey topoğrafyasında belirgin fark olduğu görüldü. Farklı metotlarla üretilen aktif karbonlarda gözenekli yapı olduğu tespit edildi.

Aktivasyon yönteminin ürün verimi ve özelliklerini etkilediği tespit edildi. $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş zeytin çekirdeğinin BET yüzey alanı ($747.35 \text{ m}^2/\text{g}$) ve aktivasyon verimi (%31.25) daha yüksek bulundu. K_2CO_3 ile aktive edilmiş numunenin BET yüzey alanı artarken, ürün veriminin azaldığı görüldü. Ayrıca $ZnCl_2$ emdirilerek üretilen aktif karbonun daha fazla gözenekli bir yapıya sahip olduğu tespit edildi. En yüksek adsorpsiyon verimi $ZnCl_2$ ile aktive edilen numunede elde edildi. $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi %98 olarak belirlendi.

Sonuç olarak uygun şartlarda $ZnCl_2$ kullanılarak, zeytin çekirdeğinden yüksek kalitede ve verimde aktif karbon üretilbileceği tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, zeytin çekirdeği, $ZnCl_2$, K_2CO_3 , adsorpsiyon.

SUMMARY

Master Thesis

ACTIVATED CARBON PRODUCTION FROM OLIVE STONE

Gülsüm KARAKAŞ

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

2017,

Activated carbon is the last product obtained from the activation of carbon-containing materials and contains 72-90% carbon. Activated carbons are useful products that are harmless to human health and have a very high porosity and internal surface area. Active carbon is used as adsorbent and catalyst or catalyst support material in purification or separation of liquids and gases. Additionally, there have been studies done to reduce the effect of global warming by using the active carbon produced from lignocellulosic biomass in place of fossil fuels like coal.

Activated carbon is defined by its properties as well as by its source, and it can be produced from almost any organic substance with high carbon content. The physical properties and the chemical composition of the precursor, as well as the methods and process conditions employed for activation, determine the final pore size distribution and the adsorption properties of the activated carbon. In general inexpensive carbonaceous materials are preferred as starting materials for the production of activated carbon

Olive is the most produced fruit in the worldwide and it is very common in Mediterranean countries. Maximum production is in the Middle East and Mediterranean countries. 99% of total olive production is occurring in this region. Turkey takes 2nd place after Spain in the production of table olives, and takes 1st place in consumption. In Turkey, olive stone is produced more than 350 thousand tons per year, but olive stone is used as a fuel for much cheaper prices. The transformation of olive stone to activated carbon and using it in the elimination of dyes from waste water instead of using olive as fuel will help

both to protect environment and to provide a very consumed adsorbent from domestic sources. This also will make a significant contribution to the country's economy.

Olive stone is a lignocellulosic material that is composed of hemicellulos, cellos and lignin and it is suitable to produce active carbon. The fact that the high adsorption capacity and durability of the obtained activated carbon provide advantageous in terms of its usage for environmental protection in the future.

The olive stone which remains as waste after processing olive which is a very important industrial product in our country is a valuable biomass source. In the presented study, the aim is to produce active carbon from olive stone obtained from fresh olives prepared for breakfast. $ZnCl_2$ and K_2CO_3 were used as chemical agents in the study. The activation process was carried out in a horizontal fixed bed system and in a nitrogen atmosphere. The effect of the production method on the structural properties of the activated carbon was investigated. Active carbon was characterized by elemental analysis, proximate analysis, heat value, BET, SEM, FTIR and TGA techniques. In addition, a methylene blue adsorption capacity of prepared activated carbons was investigated. The effect of different parameters such as temperature, pH and adsorbed dose on adsorption efficiency was determined.

It was determined that the carbon content and the higher heat values of the samples increased after the activation process. It was observed that there was a significant difference in the surface topography of the raw sample and active activated carbons. Porous structure was found in active carbon produced by different methods

It was determined that the activation method affected the product yield and properties. BET surface area ($747.35 \text{ m}^2/\text{g}$) and activation efficiency (31.25%) of olive stone activated by $ZnCl_2$ was determined to be high. It was found that the BET surface area of the K_2CO_3 -activated sample increased while the product yield decreased. It was also found that the activated carbon produced by $ZnCl_2$ impregnating has a more porous structure.

The highest adsorption efficiency was obtained on the activated sample by $ZnCl_2$. The adsorption capacity of methylene blue of active carbon prepared with $ZnCl_2$ was determined as 98%.

As a result, it has been found that using $ZnCl_2$ under suitable conditions, it is possible to produce activated carbon with high quality and efficiency from olive stone.

Key words: Activated carbon, olive stone, $ZnCl_2$, K_2CO_3 , adsorption.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 4.2. Aktif karbon yüzeydeki fonksiyonel grupları	17
Şekil 4.3. Aktif karbon türleri.....	18
Şekil 4.4. Atık su saflaştırma mekanizması.....	22
Şekil 4.5. Genel üretim şeması.....	24
Şekil 4.6. Fiziksel aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akım şeması	26
Şekil 4.7. Kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akım şeması	29
Şekil 5.1. Adsorpsiyon ve absorpsiyon işlemlerinin karşılaştırılması.....	36
Şekil 6.1. Metilen mavisi molekülünün acık formülü	42
Şekil 7.1. Zeytin Çekirdeğinden aktif karbon üretimi akım şeması.....	48
Şekil 7.2. Aktivasyon sistemi	50
Şekil 7.3. Metilen mavisi için kalibrasyon eğrisi	51
Şekil 8.1. Orijinal zeytin çekirdeği ve üç farklı yöntemle üretilen aktif karbonların SEM analizi.	55
Şekil 8.2. Orijinal zeytin çekirdeği ve üç farklı yöntemle üretilen aktif karbonların FTIR spektrumları.....	56
Şekil 8.3. Orijinal zeytin çekirdeği ve üç farklı yöntemle üretilen aktif karbonların TGA ve DTA analizi.	59
Şekil 8.4. Aktif karbonun adsorpsiyon verimine adsorbent dozunun etkisi.....	61
Şekil 8.5. Aktif karbonun adsorpsiyon verimine çalışma sıcaklığının etkisi	62
Şekil 8.6. Aktif karbonun adsorpsiyon verimine ortam pH'nın etkisi	62

TABLolar LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1. Aktif karbondaki gözenek yapısı	16
Tablo 4.2. Aktif karbonun gaz fazı uygulamaları.....	21
Tablo 4.3. Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları.....	22
Tablo 4.4. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerin özellikleri.....	25
Tablo 4.5. Aktivasyon kimyasalları.....	28
Tablo 6.1. Kimyasal yapılarına göre kromofor gruplar.....	39
Tablo 6.2. Metilen mavisinin fiziksel özellikleri.....	43
Tablo 8.1. Orijinal ve aktifleştirilmiş zeytin çekirdeğinin kısa analiz sonuçları.	52
Tablo 8.2. Orijinal ve aktifleştirilmiş zeytin çekirdeğinin elementel analiz sonuçları.....	53
Tablo 8.3. Farklı yöntemlerle zeytin çekirdeğinin aktifleştirilmesi verileri.....	53
Tablo 8.4. FTIR spektrumunun değerlendirilmesi.	58

KISALTMALAR

- BET** : Brunauer-Emmet-Teller
FTIR : Fourier Transform İnfared Spektroskopisi
H₂SO₄ : Sülfürik asit
H₃PO₄ : Fosforik asit
HCl : Hidroklorik asit
K₂CO₃ : Potasyum karbonat
TGA : Termogravimetrik Analiz
ZnCl₂ : Çinko klorür

1. GİRİŞ

Zeytin dünya çapında üretimi en fazla yapılan meyvedir ve Akdeniz ülkelerinde oldukça yaygındır. Zeytin üretimi, kırsal bölgelerin ekonomisinin gelişmesine ve çevrenin korunmasına katkısının yanında uzun süre yaşayan ağaçlarından dolayı tarihi bir mirastır. En fazla üretim yapan ülkeler Akdeniz ve Ortadoğu'da bulunmaktadır. Toplam zeytin üretiminin % 99'u bu bölgede gerçekleştirilmektedir (Yakout ve Sharaf El-Deen, 2012). Dünya zeytin üretici ülkeleri arasında; ağaç varlığı açısından Türkiye 4'ncü, alan açısından da 6'ncı sırada yer alır. Böylece dünya zeytinyağı üretimine % 8 oranında katkıda bulunur, sofralık zeytin üretiminde de İspanya'dan sonra 2'nci, tüketimde ise 1'inci sırada yer alır. Marmara bölgesi'nin ağaç varlığı açısından Türkiye içindeki payı da % 10 olarak belirlenir. Özellikle Erdek, Ayvalık, Mudanya, Edremit Körfezi, Orhangazi, İznik, Gemlik ve Yalova gibi yerlerde yoğun olarak bulunur. Ege Bölgesi'nde Manisa ilinin Akhisar ilçesinde 12 milyon adet zeytin ağacı olduğu ifade edilmektedir..

Türkiye'de yılda 350 bin tondan daha fazla zeytin çekirdeği üretilmekte fakat zeytin çekirdeği çok ucuza yakıt olarak kullanılmaktadır. Böylece ekonomik değeri yüksek bir ürün heba edilmiş olmaktadır. 350 bin ton zeytin çekirdeğinden 88 bin ton aktif karbon elde edilmektedir. Aktif karbonun kilosu ortalama 5 dolardan hesaplanırsa, kilosu 20 kuruştan yakılan bir malzemeye yüzlerce artı değer katmış oluruz. Zeytin çekirdeği yakacak olarak kullanılması yerine aktif karbona dönüştürerek atık sulardan boyarmaddelerin giderilmesinde kullanılması ile hem çevrenin korunması ve hem de çok tüketilen bir adsorbanın yerli kaynaklardan sağlanmış olması ile ülkemiz ekonomisine önemli katkıda bulunması sağlanacaktır (Akyıldız, H., 2007).

Zeytin çekirdeği hemiselüloz, selüloz ve ligninden oluşan bir lignoselülozik maddedir ve aktif karbon üretimine elverişlidir (Obregón-Valencia ve Sun-Kou, 2014). Elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi yüksek ve dayanıklı oluşu gelecekteki çevre koruma çalışmalarında kullanılması yönünden avantaj sağlamaktadır (Yakout ve Sharaf El-Deen, 2012).

Aktif karbon uzun yıllardır adsorpsiyon amacıyla kullanılan bir maddedir ve kullanım alanı hızla artmaktadır. Aktif karbonlar yüksek bir gözeneklilik ve iç yüzey alanına sahip olmakla birlikte insan sağlığı açısından da zararlı değildirler. Molekül ve

iyonlar gözenekleri vasıtasıyla aktif karbonların iç yüzeylerine kadar difüzlenebilirler. Bu yüzden aktif karbonlar adsorbent olarak adlandırılırlar (Üçer Özaşık, 2002). Aktif karbon birçok endüstride kullanılmaktadır. İçme suyu hazırlanması ve atık su arıtımında, gazların saflaştırma ve arıtımında, gıda endüstrisinde saflaştırma amacıyla, metal sanayisinde katkı olarak, savunma sanayisinde maske ve giysilerin üretimi için ve tıp alanında olmak üzere geniş uygulama alanına sahiptir. Bu kullanım alanlarından dolayı ülkeler için stratejik öneme sahip aktif karbonun ülkelerin kendi kaynak ve teknolojileri ile üretilmesi çok önemlidir.

Aktif karbon, karbon içeriğine sahip malzemelerden laboratuvarında üretilebilir. Kullanılacak hammaddenin inorganik içeriğinin düşük, karbon içeriğinin yüksek ve ucuz olması üretimde avantaj sağlar. Aktif karbonun orman yangınlarından yanmış olan ağaçlar ve selüloz atıklarından, odundan, meyve çekirdeklerinden, kömür veya hayvansal kökenli kan veya serumlardan elde edilebilir. En kaliteli aktif karbon zeytin çekirdeğinden elde edildiği gibi Hindistan cevizi kabuğundan, ceviz kabuğundan ve kayısı çekirdeğinden de elde edilebilir. Aktif karbonun kaliteli olmasının en temel ölçüsü hammaddenin selülozlarının sert olmasıdır. Endüstride aktif karbon, sıvılar ve gazların saflaştırılması veya ayrıştırılmasında adsorbent ve katalizör veya katalizör destek maddesi olarak kullanılmaktadır (Sahu ve diğ., 2010; Angın ve diğ., 2013). Ayrıca lignoselülozik biyokütleden üretilen aktif karbon kömür gibi fosil yakıtların yerine kullanılarak küresel ısınmanın etkilerinin azaltılması için çalışmalar da yapılmaktadır (Nor ve diğ., 2013).

Aktif karbon üretimi genel olarak iki ana yöntemle yapılır. Bunlar fiziksel ve kimyasal proseslerdir. Fiziksel aktivasyon hammaddenin karbonizasyonu ve sonra da CO₂ veya buhar atmosferinde aktivasyonu şeklinde gerçekleştirilir.

Karbonizasyon işlemi numunenin nem ve küçük molekül ağırlıklı uçucu maddesinin inert ortamda uzaklaştırılması ve sonuç olarak karbon ve mineral maddenin oluşturduğu kül içeriğini göreceli artırır. Kaliteli ve verimli karbonizasyon için, ısıtma hızı, çalışma sıcaklığı, kalma süresi, hammaddenin doğal ve fiziksel yapısı önemli parametrelerdir.

Aktivasyon işlemi ise karbonizasyonla oluşan gözeneklerin hacmi ve yarıçapı artırarak yeni gözenekler oluşturur. Karbonizasyonun koşulları ve hammadde gözeneklerin yapısı ve boyut dağılımı üzerinde etkilidir. Aktivasyon derecesi, çalışma sıcaklığı ve kullanılan gazın özelliklerine bağlıdır. Buhar, CO₂ veya yanma gazı ürünleri fiziksel aktivasyonda kullanılan başlıca aktive edici maddeler olmakla birlikte; SO₂, klor,

amonyak gibi gazlar da aktivasyon amacıyla kullanılmaktadırlar. Endüstride CO₂ ve buhar en çok kullanılan fiziksel aktive edicilerdir.

Kimyasal aktivasyon karbonize edilmeden lignoselülozik maddenin ZnCl₂, KOH, NaOH, H₃PO₄, K₂CO₃ gibi dehidrasyon özelliği olan çözeltilerin emdirilmesi bunu karbonizasyon işlemi takip etmektedir (Angın, 2014). ZnCl₂, KOH, ve H₃PO₄ aktivasyon maddesi daha fazla kullanılmaktadır. Kimyasal aktivasyon kullanılan aktivasyon ajanına göre değişiklik gösterir. Bu yüzden kullanılan aktivasyon maddesi kimyasal aktivasyon işlemine etki eden parametreleri de sınırlandırmaktadır.

Dünyada ve ülkemizde gelen aktif karbonun tonu 4 bin – 5 bin TL arasında değişmektedir. Oysa bunun maliyetine bakıldığında ve ülkemizde üretildiğinde tonu 300 TL'i geçmemektedir. Ülkemizin yıllık aktif karbon ihtiyacı yaklaşık 5 bin ton civarındadır. Fakat bu aktif karbonun 300 tonluk bir kısmını kendi imkânlarımızla karşılamaktayız (Varlı ve Durukan, 2008).

Ülkemizin ihtiyacı olan aktif karbonun yerli kaynaklardan yararlanılarak üretilmesi ülke ekonomisine önemli katkıda bulunacaktır. Bu amaçla hammadde olarak kolay elde edilebilir ve bulunabilir olmasından dolayı, zeytin çekirdeği seçilmiştir. Sunulan çalışmada zeytini her şeyiyle endüstriye dönüştürmek, çekirdeğinden aktif karbon üretmek amaçlanmıştır. Bunun için taze zeytin çekirdeklerinden farklı metotlar ile aktif karbon üretilerek, özelliklerinin araştırılması planlanmıştır.

2. ZEYTİN

Zeytin, zeytingiller familyasından meyvesi yenen Akdeniz iklimine özgü bir ağaç türüdür. Zeytin, boylu bir çalı veya 10 metreye kadar boylanabilen, sık dallı, yayvan tepeli, her dem yeşil yapraklı bir ağaçtır. Geniş, kıvrımlı, yumru bir gövdesi vardır. Ağaç yaşlandıkça, düzgün gri renkli gövde kabuğu giderek çatlar. Ağacın tacı (tepesi) , yaklaşık olarak artan boy kadar her sene genişler. Uzun ömürlü bir ağaçtır, yaklaşık 2000 yıl kadar yaşayabilir. Verimli topraklarda taç açık ve asimetrik, verimsiz topraklarda ise daha yoğun ve yuvarlaktır. Sürgünleri gri renkli, dikensiz ve hemen hemen üç köşelidir.

Mızraksı, çok kısa saplı, deri gibi sert yaprakları sürgünlere karşılıklı çiftler halinde dizilmiştir. Yaprakları basit, tam kenarlı ve kenarlar alt yüzeye doğru hafif kıvrıktır. Yaprığın boyu 20-86 mm, genişliği de 5-17 mm 'dir. Yaprakların ucunda sivri bir çıkıntı bulunur. Yaprığın üst yüzü koyu gri-yeşil ve tüysüz, alt yüzü mavimsi gümüşü renkte ve beyaz sık ipeksi tüylerle kaplıdır. Baharın sonlarına doğru yaprakların koltuğunda seyrek salkımlar halinde açan, küçük beyazımsı-sarı renkli, kokulu çiçekleri vardır. Rüzgârların taşıdığı çiçek tozlarıyla döllenmiş çiçekler etli ve yağlı meyve verir. Meyve önce yeşil, olgunlaştıktan sonrada parlak siyah bir renk alır. Etli meyvenin içinde sert bir çekirdek vardır. Meyvenin etli kısmından ve çekirdeğinden elde edilen 'yağı' bakımından çok değerli bir ağaçtır. Aynı zamanda ağacın çok heybetli ve estetik bir görünümü vardır. Odunu çürümeye karşı son derece dayanıklıdır (Dara, 2010).

2.1. Kullanım Alanları

Zeytinin yaprağında tanen, uçucu yağlar, organik asitler ve rezin bulunur. Yapraklar ve gövde kabuğu % 5 (infüzyon) halinde iştah açıcı, idrar söktürücü ve ateş düşürücü olarak kullanılır. Şeker hastalığında kullanım alanı olduğu gibi, tansiyon düzenleyici olarak da bilinir. Zeytinyağının yanı sıra, zeytin çekirdeğinin yutulmasının mide rahatsızlıklarına iyi geldiği ve mide yaralarını iyileştirdiği bilinmektedir. Dermo kozmetik amaçlı kullanılmaktadır. Zeytinyağı iltihaplı bölgeye damlatılınca iyileştirir. Yanıklarda, yara tazeyken hiç hava almayacak şekilde sarıldığında yanık izinin oluşmasını önler. Zeytinyağlı şampuanlar saç dökülmesini engeller, saçın çabuk uzamasını sağlar, lezyonlu saçlı deriyi onarmaya yardımcı olur ve kepek oluşumunu engeller. Zeytinyağlı

sıvı sabun, duş jelleri, katı sabun, bebek şampuanları cildi olumsuz dış etkenlere karşı korurlar. Cildi güzelleştirip yaşlanmasını geciktirerek ciltteki kırışıklık oluşumunu engeller. Zeytin dayanıklılığın sembolüdür. Doğal zeytinyağlı dermo kozmetik ürünler cildimizde kimyasal kalıntılar bırakmadığından dünyada kullanımları giderek artmaktadır. Yüzyıllardır Akdenizlilerin sağlık ve güzellik kaynağı olmuştur. Kutsal metinlerde de şifa kaynağı olduğu belirtilmiştir.

Son yıllarda Dünya’da sağlıklı ve dengeli beslenme alışkanlıkları yanında uzun yaşama olan ilginin artması, insanların zeytin ve zeytinyağı tüketimini arttırmıştır. Üretici ülkeler için ekonomik ve sosyal açıdan önemli ürünlerden biri olan zeytin ve zeytinyağı aynı zamanda Akdeniz’i simgeleyen bir kültürün de parçasıdır (Dara, 2010).

2.2. Türkiye’de Zeytin Üretimi

Dünya zeytin üretici ülkeleri arasında; ağaç varlığı açısından Türkiye 4., alan açısından ise 6. Sırada yer alır. Böylece dünya zeytinyağı üretimine %8 oranında katkıda bulunur, sofralık zeytin üretiminde de İspanya’dan sonra 2’nci, tüketimde ise 1’inci sırada yer alır. Marmara bölgesinin ağaç varlığı açısından Türkiye içindeki payı da %10 olarak belirlenir. Özellikle Erdek, Ayvalık, Mudanya, Edremit körfezi, Orhangazi, İznik, Gemlik ve Yalova gibi yerlerde yoğun olarak bulunur. Ege bölgesinde Manisa ilinin Akhisar ilçesinde 12 milyon adet zeytin ağacı bulunur. Zeytin Türkiye’de ticari, ekonomik ve sağlık açısından önemi günden güne artan bir üründür (Çetin ve Mete, 2006)

2.3. Zeytinciliğin Dünya Ekonomisindeki Yeri

Türk insanının kişi başına yıllık yağ tüketimi 30 yıl içinde artış gösterirken, zeytinyağının bundaki payı %40 ‘dan 17’ ye düşmüştür. İspanya hariç diğer ülkelerde oransal olarak zeytinyağı tüketimi azalmış olsa da kg olarak bir artış olmuştur. Türkiye’de zeytin üretimi Ege, Marmara, Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde yapılmaktadır. Zeytin yetişen 35 ilin dörtte birinde ağaçlar Türkiye ortalamasının altında verime sahiptir. Dünyada sofralık zeytin üreten önemli ülkeler İspanya, Mısır ve Türkiye’dir. Türkiye yıllarca İspanya’nın arkasında ikinci sırada yer alırken; son yıllarda Mısır bu sıralamayı değiştirerek Türkiye’nin yerini almıştır. Zeytin sadece Akdeniz’e kıyısı olan ülkelerde değil; Güney Amerika ülkelerinde (Peru, Şili), ABD ve Avustralya gibi Akdeniz’e kıyısı

olmayan ülkelerde de yetiştirilmektedir. Tablo 2.1.'de zeytin yetiştirilen önemli ülkelerde hasat edilen alan (Ha) verilmiştir (www.fao.org).

Tablo 2.1. Zeytin Yetiştirilen Önemli Ülkelerde Hasat Edilen Alan (Ha)

Sıra	Ülke	2006	2007	2008	2009
1	Dünya	10.336.940	9.967.847	1.549.973	9.922.836
2	İspanya	2.483.697	2.470.162	2.450.471	2.500.000
3	İtalya	1.167.862	1.161.311	1.180.500	1.159.000
4	Yunanistan	796.972	795.724	800.000	800.000
5	Türkiye	651.820	694.793	707.593	727.513
6	Suriye	565.000	600.498	617.060	635.691
7	Fas	522.800	530.900	547.600	550.000
8	Portekiz	379.421	379.616	380.700	380.700
9	Cezayir	263.352	276.253	282.460	288.442
10	Mısır	49.500	110.764	109.947	110.000
11	ABD	12.545	12.141	12.141	12.545

3. BİYOKÜTLE

Bitkilerin ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan biyokütle, genelde güneş enerjisini fotosentez yardımıyla depolayan bitkisel organizmalar olarak adlandırıldığında, literatürde farklı kaynaklarda çeşitli şekillerde tanımlanmıştır. Bunlardan en kapsamlıları aşağıda yer verilmiştir;

- 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan atıkları, gübre, gıda endüstrileri ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları da kapsayan organik maddeler biyokütledir
- Biyokütle terimi genel olarak yeryüzünde yetişen tüm fotosentetik canlıları (algler, ağaçlar ve bitkiler) ifade eder. Fotosentetik canlılar, güneşten gelen enerjiyi fotosentez yardımı ile karbonhidrat moleküllerine dönüştürdüğü için biyokütle organik bir yapıya sahiptir.

Biyokütlenin kimyasal bileşimi ve morfolojik yapısı fosil enerji kaynaklarından oldukça farklıdır. Özellikle odun ve diğer biyokütle kaynakları, yüksek oranda oksijen içeren organik polimer yapılardan meydana gelmiştir. Biyokütlenin yapısındaki temel bileşenler, yüksek molekül ağırlıklı karbonhidrat polimerler ve oligomerler (% 65-75) ve lignin (% 18-35)'dir. Bunların yanı sıra, düşük molekül ağırlıklı organik ekstraktifler ve anorganikler de biyokütlerde ağırlıkça % 4-10 arasında değişen oranlarda bulunur. Selüloz, hemiselüloz, lignin lignoselülozik biyokütle kaynaklarının temel bileşenleri olup, yapıdaki bileşim oranları biyokütle türüne göre değişiklik göstermektedir (Taşar, 2011).

3.1. Biyokütlenin Özellikleri

Biyokütlenin doğal özellikleri, hem biyokütleyle uygulanacak dönüşüm süreçlerinin seçimi hem de süreç esnasında oluşabilecek zorluklar üzerinde etkilidir. Dönüşüm süreçlerinin belirlenmesinde etkili olan biyokütle özellikleri; biyokütlenin nem içeriği, ısı değeri, sabit karbon ve uçucu madde içeriklerinin oranı, kül/atık oranı, alkali metal içeriği, selüloz/lignin oranıdır.

Nem:

Biyokütle kaynaklarında nem, hava şartlarından etkilenmeyen hammaddenin bünye nemi (gerçek nem) ve dış nem olarak gruplandırılır. Diğer faktörler bir yana hammaddenin gerçek nem içeriği ile biyodönüşüm süreçleri arasında temel de basit bir ilişki vardır. Termal dönüşüm süreçleri nem içeriği % 50'nin altında olan biyokütle kaynakları için uygun iken, biyokimyasal süreçler daha yüksek nem içeriğine sahip biyokütle kaynaklarına da uygulanabiliyor. Yani biyokütlelerin nem içeriği yöntem seçimini etkiler.

Isıl değer:

Materyalin ısı değeri hava ile yakıldığında açığa çıkan ısı değerinin bir ölçüsü olarak hammaddenin enerji içeriğini ifade eder. Birim kütle ya da hacim başına ifade edilir.

Sabit karbon ve uçucu madde:

Katı yakıtların temel alındığı yakıt analizinde kimyasal enerjinin iki formda depolandığı bilinir. Bunlar; sabit karbon ve uçucu maddedir. Laboratuvar deneyleri ile belirlenen uçucu madde, kül, nem ve bunların toplamının yüzden çıkarılması ile hesaplanan sabit karbon içeriğini ifade eden yakıt analizi proximate (kısa analiz) olarak bilinir. Yakıtın ultimate analizi (elementel analiz) olarak bilinen analiz ise hammaddenin elementel olarak C, H, O, N, S içeriğini belirten analizdir.

Kül :

Biyokütlenin kimyasal olarak parçalanması sonucunda (hem termokimyasal hem de biyokimyasal prosesler için) katı atık oluşur. Yakma prosesi sonucu oluşmuşsa bu atık kül olarak adlandırılır. Hammaddenin kül içeriği hem süreçlerin yürütülmesi hem de enerji dönüşüm maliyeti üzerinde etkilidir. Termokimyasal dönüşüm proseslerinde, külün kimyasal yapısının da önem teşkil ettiği ifade edilmektedir.

Alkali metal içeriği:

Termokimyasal dönüşüm süreçlerinde biyokütlenin alkali metal içeriğinin (K, Na, Mg, P, Ca) etkisi fazladır. Külde mevcut silika ile alkali metallerin reaksiyonu sonucu oluşan yapışkan, mobil (hareketli) fazın, fırın içindeki hava sirkülasyonunu engellediği bilinmektedir.

Selüloz/lignin oranı:

Selülozun biyolojik parçalanması, ligninin biyolojik parçalanmasından daha kolay ve etkin olduğundan, hammaddenin selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriği yalnızca biyokimyasal dönüşüm süreçlerini etkileyen parametredir (Taşar, 2011).

3.2. Biyokütle Dönüşüm ve Kullanım Teknolojileri

Dönüşüm teknolojileri ile biyokütle kaynaklarının mevcut enerji miktarı değiştirilebilir. Biyokütleyle uygulanan çeşitli dönüşüm süreçleriyle, yakıt kalitesi yüksek, mevcut yakıtlara eşdeğer özelliklerde ve daha kullanışlı katı, sıvı ve gaz yakıtlar (kolay taşınabilir, depolanabilir ve kullanılabilir) veya kimya endüstrisi için değerli ürünler elde edilebilir. Biyokütleden elde edilen yakıtların çeşitliliği, uygulanan dönüşüm süreçleri ve kullanılan biyokütlenin özelliklerine bağlı olarak değişmektedir (Bridgwater, 2003).

Yakma:

Biyokütleden ısı üretmek için doğrudan yakma ısıl işlemler içerisinde en yaygın ve basit olanıdır. Yakma, biyokütlenin içerdiği kimyasal enerjiyi ısı, mekanik veya elektrik enerjisine dönüştürülmesidir (Varol, 2007; Sarıoğlu, 2007). Bu yöntemin verimli olması için biyokütleyle kırma, öğütme, kurutma veya briketleme gibi bazı ön işlemler uygulanır. Hemen hemen bütün biyokütleler yakılabilir. Ancak biyokütle yüksek oranda nem içerdiğinden yakılmadan önce neminin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu yüzden nem oranı % 50'nin üzerinde olan biyokütlelerin ön kurutulması gerektiğinden tercih edilmez (Varol, 2007; Sarıoğlu 2007). Biyokütlelerin yoğunlukları da küçük olduğundan taşıma ve depolama işlemlerinde de problemler olabilir. Bundan dolayı direk yakma pratik değildir (Yaman ve diğ., 2001; Kırveli, 2007).

Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, düşük sıcaklıkta (250-400°C), yüksek basınçta (150 bar) katalizör ve hidrojen (H₂) veya karbon monoksit (CO) atmosferinde gerçekleştirilen bir prosestir (Taşar,2011). Elde edilen ana ürün, 35-40 Mj/kg ısı değerli, düşük oksijen içeren ve kararlı bir yapıda olan sıvı üründür. Yan ürün olarak elde edilen gazın ise, hidrojen üretmek için veya düşük ısı değerli yakıt gazı olarak kullanılabilir.

Sıvılaştırma prosesi, piroliz ve gazlaştırma işlemlerine göre az tercih edilmektedir. Çünkü yüksek basınçta çalışan bu sistemlerin oldukça pahalı olmasıdır. Ayrıca bulamaç

halindeki sıvının yüksek basınçta beslemesi gibi teknik problemler kullanım alanını azaltmaktadır. Bu proseste amaç, en yüksek verimle düşük oksijen içeren sıvı ürün elde etmektir.

Gazlaştırma:

Gazlaştırma, karbon içeren biyokütle gibi katıların yüksek sıcaklıkta bozunması ile yanabilir gaz elde etme işlemidir. Bu işlem sırasında denetimli bir şekilde yakıt hücresine verilen hava ile biyokütle yakılır ve çıkan ürünler arasında hidrojen, metan gibi yanabilir gazların yanı sıra karbon monoksit, karbondioksit ve azot gibi gazlar da açığa çıkmaktadır. Burada en önemli problem gaz üretmek değildir. Üretilen gazın içten yanmalı motorların kullanabileceği şekilde fiziksel ve kimyasal özelliklerini sağlamaktır (Koçer ve Ünlü, 2007).

Piroliz:

Piroliz, biyokütleden oksijensiz ortamda organik moleküllerin parçalanarak gaz elde etme işlemidir. Bu yöntem ile katı yakıttan sıvı ve gaz yakıtlar üretilmektedir. Biyokütlenin geride kül ve cüruftan başka bir şey bırakmayacak şekilde hava ile belirli bir basınç altında ısıtılması sonucunda yanar nitelikte gaz üretilmektedir. Üretilen bu gaz hidrojen ve karbon monoksit yönünden zengin olduğundan kimya sanayinde ana madde olarak da kullanılabilir (Tutuş ve Akgül, 2001).

Fermentasyon:

Bir tür çürütme işlemi olan fermentasyonun en önemli ürünü etanoldür. Etanol esas olarak şeker kamışı ya da tahıl nişastasından çıkarılan şekerlerden geleneksel fermentasyon ve damıtma işlemleri sonucunda üretilir. Çevre kirliliğini önleme açısından etanol üretiminin önemi artmaktadır. Mısır gibi nişasta içeren biyokütlelerden üretilen etanol yakıt olarak kullanıldığında çıkan sera gazları, benzine oranla %30 ile %40 daha az, selüloz içeren biyokütlelerden üretilene göre ise sera gazı emisyonu %60-%80 daha az olmaktadır.

Transesterifikasyon:

Bitkisel ya da hayvansal yağlar sodyum hidroksit ve metanol ile işlem gördüğü zaman gliserin ve yağ asidi metil esterleri meydana gelir. Bu esterler biyodizel olarak adlandırılır.

Anaerobik çözüldürme:

Havasız ortamda bozundurma işlemidir. Organik maddelerin CH_4 ve CO_2 ve az miktarda H_2S gibi gazlardan oluşan biyogaza dönüştürülmesi işlemidir. Bu işlem oksijensiz bir ortamda gerçekleştirildiğinden pirolize benzemektedir. Havasız ortamda bakteriler yardımıyla üretilen gazın enerji içeriği, hammaddenin ısı değeri %20-40'ı kadardır. Bu proses genellikle nem oranı yüksek olan organik maddelere uygulanmaktadır. Bu yöntemle biyokütleden üretilen gaz yakıtlar arasında en iyi bilinen ve yaygın olarak kullanılan biyogaz olup, %55-75 metan gazı ile %25-45 karbondioksit içermektedir (Angın, 2005).

4. AKTİF KARBON

4.1. Tanımı

Karbon içeriğince zengin olan maddelerin aktivasyon işlemi ile gözenek hacmi ve iç yüzey alanı oldukça iyileştirilmiş adsorbent malzemelere verilen genel isimdir.

Bileşim olarak %87-97 oranlarında karbon içermekte olan organik esaslı aktif karbon; geri kalan oranlarda da H, O, S, N içerebilir. Aynı zamanda aktivasyon sürecine katılan kimyasalların yapılarından kaynaklanan elementleri de içerebilir.

Aktif karbonun diğer adsorbant malzemelerle arasındaki bazı farklar;

- Kullanılmadan önce nem uzaklaştırma prosesine ihtiyaç duyulmaması
- Geniş iç yüzeyi ve polar molekülleri adsorplama yeteneği
- Adsorpsiyon işlemi Van der Waals bağlarıyla gerçekleştiğinden geri kazanılması diğer adsorbentlere oranla daha az enerji gerektirir.

4.2. Aktif Karbonun Tarihi

Karbonlu maddeler tarih boyunca yakıt olmanın haricinde değişik amaçlarda da kullanılmıştır. Mısır tarihinde karbonun tedavi için kullanıldığı tespit edilmiştir (MÖ1500). Hindistan da ise içme sularının arıtılmasında kullanıldığı tespit edilmiş.

1773'te, Scheele aktif karbonun gazları adsorpladığını bulmuştur. Odun kömürünün sıvılardan renk giderme özelliği 1785'te Lowitz tarafından tespit edilmiştir. 1808'de, şeker endüstrilerinde ağartma işleminde kullanılmıştır.

Kullanılan toz aktif karbonlar atılmaktaydı. Daha sonra rejenerasyon işlemi geliştirilerek tekrar kullanılmaya başlandı. Kemikten granül karbon üretilerek o zamana kadar kullanılan sistemlere uygulanmışlardır.

Odun kömürü ve kok kömürü, şeker endüstrisinde arıtma amaçlı ilk olarak Fransa da kullanılmıştır. Klorür çözeltilisinden altının ayrılmasında aktif karbon kullanımı 1847 yılında uygulanmaya başlanmıştır. 1880 yılında klorürlü boğmalı köründen altının alınması işleminde kok kömürü kullanılmaya başlanmıştır.

Stenhouse 1856'da, un, katran ve magnezyum karbonat karışımını ısıtarak ağartıcı char; Lee 1863'te, turbayı, hava ve buhar ile ısıtarak, koku giderici özelliğe sahip aktif

karbon hazırlamışlardır. 1894 yılında Johnson, siyanat çözeltisinden altın eldesin de odun kok kömürünün kullanılması patentini almıştır.

Ostrejko, 1900 ve 1901’de ticari aktif karbon üretiminin patentini almıştır. Biyo kütle metal klorürlerle birlikte karbonize etmiştir. Diğer çalışmada ise, biyo kütle inert gaz (CO₂) ortamında yüksek sıcaklıkta aktifleştirilmiştir.

Ticari olarak toz aktif karbon, Eponit, 1909’da odundan üretmiştir. Norit, şeker endüstrisi için aktif karbonu Hollanda’da üretmiştir. Amerika’da ilk aktif karbon soda hamuru üretiminde açığa çıkan atık ürün olan siyah külden üretilmiştir. Günümüzde “Filtchar” olarak bilinmektedir.

Aktif karbon en fazla su arıtımında kullanılmaktadır. Tat, koku, renk verici ve istenmeyen organik kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkilidir. Ayrıca ilaç ve kimya endüstrilerinde ürünlerinin saflaştırılmasında gaz fazı uygulamalarına sıkça rastlanmaktadır. Aktif karbon hidrometalurjide de kullanılmaktadır. Altın ve gümüş gibi değerli elementlerin geri kazanımındaki uygulamaları giderek artmaktadır.

4.3. Aktif Karbonun Özellikleri

Çeşitli hammaddelerin kullanılmasıyla elde edilen aktif karbonların büyük bir bölümü üretim yöntemleri ve hammaddeye bağlı olarak farklı yapıda gözenekler içerirler. Üretimde kullanılan kimyasallar ve farklı sıcaklık uygulamaları, gözeneklerin yapısının daha iyi olmasına ve yeni mikro gözeneklerin oluşmasına neden olabilir. Adsorpsiyon kapasitesini artırmak için büyük gözenekler ve iç yüzey alanı gereklidir. Çeşitli hammaddelerden 300-2000 m²/g aralığında yüzey alanına sahip aktif karbonlar üretilmiştir.

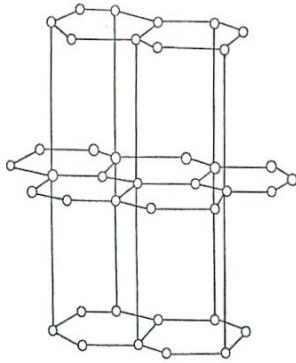
4.3.1. Fiziksel özellikler

Aktif karbonlar, yüzey alanı gözenekli yapısı, molekül ve kristal yapısı gibi fiziksel özellikleri ile karakterize edilirler. Aktif karbonların fiziksel özellikleri kullanılan aktivasyon yöntemi, kimyasal ajan türü ve sıcaklık gibi parametrelere bağlıdır.

4.3.1.1. Molekül ve kristal yapısı

Aktif karbonun molekül ve kristal yapısını ortaya koymak için yüzey kimyasını bilinmesi gerekmektedir.

Aktif karbon, karbon siyahından küçük iç yüzey alanına sahiptir. Aktif karbon ve karbon siyahının temeli saf grafitin yapısına benzemektedir. Ancak aktif karbonun katmanlar arası mesafesi grafitten farklıdır. Grafitte katmanlar arası mesafe 0.335 nm, aktif karbondaki ise 0.34-0.35 nm arasında değişmektedir (Şekil 4.1.). Aktif karbon, karbonizasyon esnasında meydana gelen mikrokristalin bir yapıya sahiptir. Mikrokristalin katmanlarının konumu açısından aktif karbon grafitten daha düzensiz bir yapıya sahiptir. Bu yapı Biscoe ve Warren turbo statik yapı olarak adlandırılmaktadır. Mikrokristalin yapıdaki bu düzensizliğe O ve H hetero atomlar ve kafes yapısına sahip boşluklar neden olmaktadır (Bansal ve Goyal, 2005).



Şekil 4.1. Grafit kristallerinin yapısı (Cheremisinoff ve Ellerbusch, 1978)

4.3.1.2. Yüzey alanı

Yüzey alanı aktif karbonun karakterizasyonunda incelenen fiziksel özelliklerinden biridir. Aktif karbonun aktifleştirilmiş yüzeyi genellikle BET yüzeyi olarak (m^2/g) ifade edilmektedir. Yüzey alanı azot gazı kullanılarak ölçülmektedir. Su arıtımında kullanılan aktif karbon iç yüzey alanının yaklaşık $1000 m^2/g$ olması beklenilmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde çok etkili bir faktördür. Yüzey alanı ne kadar büyük ise adsorpsiyon kapasitesinin o kadar büyük olduğu anlaşılmaktadır.

Aktif karbonun adsorbant malzeme olarak kullanılmasının iki nedeni vardır;

- 1- Belirli maddeleri çekebilmesi için çekici bir yüzeye
- 2- Fazla miktarda maddeyi tutabilmesi için geniş bir yüzeye sahip olmasıdır

4.3.1.3. Gözenek büyüklüğü

Gözenek büyüklüğü aktif karbonun en önemli özelliğidir. Aktivasyon prosesinde, gözenek oluşumu mekanizması aşağıda verilmektedir;

- Artan sıcaklık ile ilk önce su, karbondioksit ve düşük molekül ağırlıklı organik bileşikler ayrılır.
- Ayrılan bu moleküllerin yerinde mikro boyutta gözenekler meydana gelir.
- Ayrılan maddeler katı içinde basınç artışına neden olurlar ve mikro kanallar oluşur. Bu esnada çapraz bağlı selülozik yapıda herhangi bir bozulma meydana gelmez.
- Artan sıcaklıkla, tek karbon atomlarının hareketi ile hegzagonal düzendeki karbon atomları ilk karbon yapısını oluşturur.
- Sıcaklıktaki artışın devam etmesiyle selüloz yapısı karbonun yapısına dönüşür ve böylece karbon olmayan atomların sistematik olarak uzaklaştırılmasıyla selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafitik yapıya dönüşür.
- Fakat bu süreç mükemmellikten uzaktır ve karbonun yapısı ilk şekillendiğinde birçok hata içermektedir. Oluşan karbon yapısı tabakasal değildir ve bu yüzden paralelliği yoktur.
- Selülozik yapının parçalanması ve karbon yapısı olarak yeniden düzenlenmesinde her ana polimer farklı bir tepkime izler. Bundan dolayı aktif karbon yapısı hala modellenememiştir.
- Aktif karbonun yapısında üç çeşit gözenek büyüklüğü vardır. Bunlar makro, mezo ve mikro gözeneklerdir (Tablo 4.1.).

Tablo 4.1. Aktif karbondaki gözenek yapısı (Avcı, 2008).

	Mikro Gözenek	Mezo Gözenek	Makro Gözenek
Çap (a)	<20	20-50	>500
Gözenek Hacmi (cm ³ /gr)	0.15-0.5	0.02-0.1	0.2-0.5
Yüzey Alanı (m ² /gr)	100-1000	10-100	0.5-2

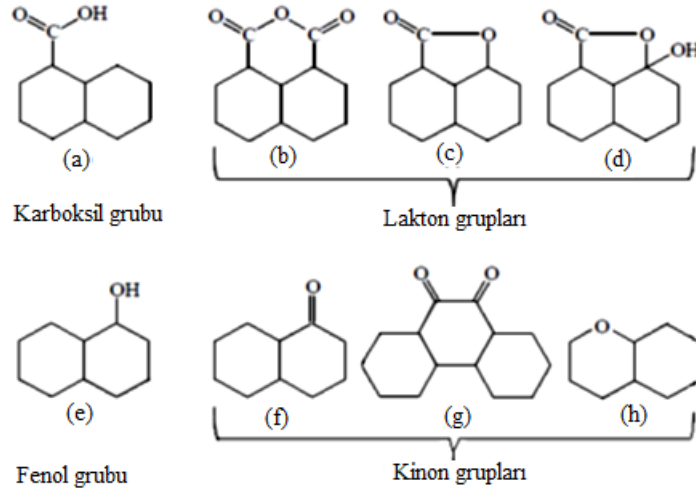
Çoğunlukla aktif karbonda üç çeşit gözenek yapısıda bulunmaktadır. Makro gözenekler dış yüzeyde, orta kısımda mezo gözenekler, iç yüzeyde ise mikro gözenekler bulunmaktadır. Makro gözeneklerin büyük molekülleri adsorplama dışında çok önemli bir görevi bulunmamaktadır. Mezo gözenekler ise orta büyüklükteki moleküllerin adsorpsiyonunda görevi vardır. Mikro gözenekler ise toplam yüzey alanının büyük bir bölümünü oluşturmaktadır.

4.3.2. Kimyasal özellikler

Kimyasal özelliklerin en önemlileri, su ve mineral madde miktarı, pH ve nötralizasyon, ekstrakte edilebilir anyonlar ve katyonlar, kükürt içeriği, uçucu madde içeriği, yüzey gruplarının karakteri, tutuşma sıcaklığıdır.

Aktif karbon yapısında hetero atomların bulunma ihtimalide önemlidir. Çünkü karbon içeren maddelerde yer alan O, H ve hetero atomlar karbonlar ile bağlar yapmaktadır. Bu atomlar, karbon atomlarını çevreleyen güçlü valansları yeteri kadar durduramayacağından dolayı kristal yapının köşelerine ve uçlarına bağlanmaktadır. Kristal kafes içerisinde yer alan karbon atomlarının hatalı yerleşimi söz konusu olursa bu atomlar enerjilerini azaltabilmek için H, O ve diğer atomlarla tepkimeye girerler. Yüksek enerjili karbon atomları ise kendi valanslarını komşu basit bir kristale bağlanarak veya karbonizasyon süresince ısı bozunma ürünlerine bağlanarak doldurmaktadırlar.

Aktif karbonun yüzey fonksiyonel gruplarına karboksil, fenol, hidroksil, laktonlar ve karboksilik asit anhidritler (Şekil 4.2.) örnek verilebilir.



Şekil 4.2. Aktif karbon yüzeydeki fonksiyonel grupları

4.4. Aktif karbon türleri

Günümüzde su arıtımı işlemlerinde kullanılan aktif karbon, genellikle kömür ve biyokütleden elde edilmektedir. Bunlardan bazıları; odun kömürü, linyit, taş kömürü, turba ve meyve çekirdeklerine kadar birçok biyokütle sayılabilir. Bunlardan elde edilen aktif karbon çoğunlukla saf ve yoğun bir yapıya sahiptir.

Üretilen aktif karbon özellikleri hammaddeye, kullanılan fiziksel veya kimyasal aktivasyon yöntemine, kullanılan kimyasala göre değişir (Şekil 4.3).

Aktif karbon türleri aşağıda sıralanmıştır;

- Toz halindeki aktif karbon
- Granüler aktif karbon
- Polimer kaplanmış aktif karbon
- Emprenye aktif karbon
- Aktif karbon lifi



Şekil 4.3. Aktif karbon türleri

4.4.1. Toz halindeki aktif karbon (PAC)

Boyutları 0.18 mm den daha küçüktür ve öğütülmüş toz halindeki aktif karbonlardır. Genellikle kimyasal aktivasyon yoluyla üretilirler. Toz halindeki kullanımı çok kolaydır. Çözeltiye karıştırılır ve çok kısa bir süre sonra da filtrasyon yoluyla ayrılır. Toz halindeki aktif karbonlar özellikle sıvı faz ve gaz fazı uygulamalarında kullanılırlar. Sıvı faz kullanımına örnek olarak atık sulardan kötü koku ve tat giderimi verilebilir. Gaz fazı uygulamalarında ise yanma gazlarının arıtımında kullanılır. Temas yüzeyi büyük olduğundan dolayı genellikle az bir miktarda kullanılır. Kullanım süreleri ise bir yıl kadardır (Küçükgül,2004; Akyıldız, 2007).

4.4.2. Granüler aktif karbon (GAC)

Bu tür karbonların boyutları 0.2-5 mm arasında değişen düzensiz şekillere sahip partiküllerdir. Genellikle fiziksel aktivasyon yoluyla üretilirler. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılırlar. Difüzyon hızı oldukça yüksektir. Sıvı faz uygulamalarında atık su arıtımında kullanılırlar. Gaz fazı uygulamalarında ise filtrelerde kullanılırlar. Toz aktif karbona göre daha küçük bir dış yüzey alanına sahipken daha büyük tanecik boyutuna sahiptir (Avcı, 2008).

4.4.3. Pelet aktif karbonlar

Basınçla sıkıştırılarak yapılan bu aktif karbonlar silindirik yapıdadırlar. Genellikle fiziksel aktivasyonla üretilirler. Gaz fazı uygulamalarında kullanılma sebebi; düşük basınç sağlaması, düşük toz içeriği ve yüksek mekanik dayanıklılığıdır (Küçükgül, 2004).

4.4.4. Küresel Aktif Karbonlar

Katran, naftalin ve tetralin içerisinde eritilerek küreler elde edilmektedir. Bu küreler çözücü ile temas ettirilerek naftalin ekstrakte edilmektedir. Gözenek yapısı bu şekilde oluşturulmaktadır. Küresel adsorplayıcıların seçilme sebeplerinden biri, yüzeye yapılandırılması halinde kürenin dış yüzeyinin çok az bir kesri kullanılır. Böylece kullanılabilir yüzeyden ve adsorpsiyon kapasitesinden fazlaca yararlanılabilir (Katori vd. 1977, Nagai vd., 1975).

4.4.5. Emprenye karbonlar

İyot, gümüş, alüminyum, magnezyum, çinko, demir, lityum, kalsiyum, ketonlar, tersiyer aminler içeren karbonlar kullanılarak hazırlanırlar. Örneğin; iyotla emprenye edilmiş aktif karbonlar, gazlardan SO₂ ve H₂S'in uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılmaktadır (Akyıldız, 2007).

4.4.6. Polimer kaplanmış aktif karbon

Pürüzsüz ve geçirgen bir polimer, gözenekli karbonların etrafına ince tabaka halinde kaplanarak elde edilmiştir (Akyıldız, 2007).

4.4.7. Aktif karbon lifi

Aktif karbon lifleri; fenolik reçine, poliakrilik reçine, viskon, rayon gibi sentetik liflerin yüksek sıcaklık ve inert atmosferde karbonizasyonu ve ardından dikkatlice aktivasyonu ile elde edilen yapılardır. Elde edilen yapının diğer aktif karbonlara göre üstünlükleri;

- Dar ve düzgün mikro gözenek yapısı ile adsorbe edilecek faz ile daha kolay etkileşim sağlaması,
- Küçük ve düzgün lif yarıçapı ile daha hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyon sağlaması,
- Grafitik yapısı sayesinde daha yüksek elektrik iletkenliğine ve daha yüksek sıcaklık dayanımına sahip olması,

- Daha kuvvetli ve elastik yapısıyla kâğıt ve giysi gibi farklı uygulama alanlarında kullanılabilmesi (Yang, 2003; Akyıldız, 2007).

4.5. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Aktif karbon mükemmel bir adsorban olup farklı amaçlar için kullanılabilir. Örneğin; içme suyundan istenmeyen organik ve inorganik safsızlıkların giderilmesi, çözücü geri kazanımı, havanın temizlenmesi, yer altı suları iyileştirme, renk giderme gibi pek çok işlemde kullanılır.

Toplam üretilen aktif karbonların yaklaşık %80'i sıvı-faz uygulamalarında, %20'si ise gaz-faz uygulamalarında kullanılmaktadır (Hassler, 1967; Akyıldız, 2007).

4.5.1. Buhar faz uygulamaları

Sıvı faz işlemlerinde kullanılan aktif karbonlardan dayanıklı ve yüksek yoğunluklu granül yapıda ya da şekillendirilmiş 1000-2000 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbonlar kullanılmaktadır. Küçük gözeneklere sahip aktif karbonlar gaz-faz uygulamalarında; gazlar ve organik buharlar için seçicilik ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadırlar.

Toplam aktif karbonların %20'si gaz-faz uygulamalarında kullanılmaktadır. En fazla kullanıldıkları alanlar; çözücü geri kazanımı, koruyucu filtreler ve taşıtlarda emisyon ölçüm aletleridir. Aktif karbonun gaz fazı uygulamaları Tablo 4.2. verilmiştir. (Bansal vd., 1988).

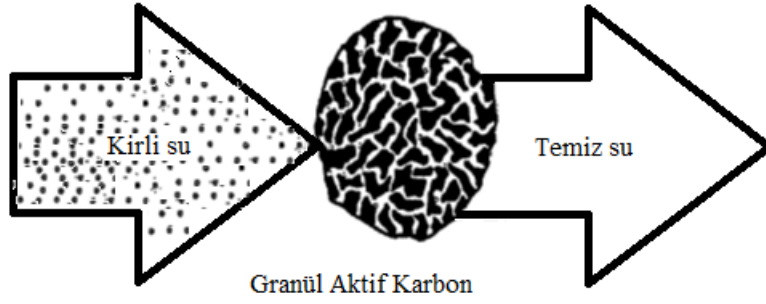
4.5.2. Sıvı faz uygulamaları

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların özellikleri gaz-faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlara göre farklıdır. Sıvı-faz uygulamaları için kullanılan aktif karbonlarda makropor hacmi önemli ölçüde fazladır. Bu da sıvıların mezo ve mikro porlara süratle difüzyonunu sağlamaktadır. Adsorpsiyonda kullanılan aktif karbonlar granül yapıda olması zorunlu değildir. Toz veya şekilli yapıda da kullanılabilirler. Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların %60 'ı toz halindeki aktif karbonlardır. Aktif karbonun yaklaşık %24'ü sıvı-faz uygulamalarında içme suyu iyileştirmede kullanılmaktadır. İçme suyundaki kötü koku ve tat sorunlarından dolayı

dezenfeksiyon işlemlerinde fazla miktarda klor kullanılması, suyun özelliklerini daha fazla kötüleştirmiştir. Su, 1 mg/L' den daha az derişimde doğal ve doğal olmayan organik bileşikleri içerebilirler. Suyun klorla dezenfeksiyonu aşamasında bu bileşikler klor ile tepkimeye girerek oldukça tehlikeli bileşikler oluşturabilmektedir. Ayrıca fazla klor kullanımında uygun pH ve yüksek sıcaklıkta THM (trihalometan) oluşumu artmaktadır. İçme suyu iyileştirmede yaygın olarak kullanılan yöntemlerden en etkili aktif karbon ile yapılan adsorpsiyondur. Aktif karbonların sıvı faz uygulamalarında kullanımına örnek olarak atık su saflaştırma mekanizması Şekil 4.4.' de verilmiştir.

Tablo 4.2. Aktif karbonun gaz fazı uygulamaları (Bansal vd., 1988).

Endüstri	Tanımı	Tipik Kullanımı
Çözücü Geri Kazanımı	İşlem in ekonomisini optimize etmek ve buhar emisyonlarının kontrolü için organik çözeltilerin geri kazanımı	Asetat fiberler(aseton), eczacılıkla ilgili uygulamalar(metilen klor), film kaplama ve boya(etil asetal), manyetik bant(MEK)
Karbondioksit	Fermantasyon işlemlerinde karbondioksit saflaştırılması	Aminlerin, merkaptanların ve alkollerin adsorpsiyonu
Endüstriyel Havalandırma	Organik buharların adsorpsiyonu	
Atık İmha	Evsel, kimyasal ve klinik atıkların yüksek sıcaklıkta yakarak imhası	Baca gazlarından dioksitlerin ve ağır metallerin uzaklaştırılması
Sigara	Ağızlıkta toz ve granül filtreler	Tadının ve kokusunun kontrolü veya sigara dumanındaki zararlı elementlerin bazılarının ekstraksiyonu
Şartlandırma	Isıtma ve havalandırma	Havaalanları, ofisler
Kompozit Fiberler	Köpük/lifli bileşenler içinde toz aktif karbonun empenyesi	Gaz maskeleri, suyun işlenmesi, ayakkabı içi koku giderici
Koku Gidericisi	İstenmeyen kokuların giderilmesi	Filtre birimleri



Şekil 4.4. Atık su saflaştırma mekanizması (Berger, 1987).

Tablo 4.3. Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları (Hassler, 1967).

Endüstri	Tanımı	Tipik Kullanımı
İçilebilir Su İşlemleri	Granül aktif karbon filtreler kullanılır	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması, kötü koku ve tadın giderilmesi
Alkolsüz İçecekler	İçilebilir su işlemleri, klor ile sterilizasyon	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve klorun giderilmesi
Altının Geri Kazanımı	Leaching işlemleri	Sodyum siyanitte çözülmüş altının geri kazanımı
Petrokimya	Kullanılan buharın temizlenmesi	Yağ ve hidrokarbonların uzaklaştırılması
Yer Altı Suları	Yeraltı sularındaki istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması	Kloroform, tetrakloroetilen ve trikloreten içeren adsorplanabilir organik halojenlerin ve toplam organik halojenlerin azaltılması
Endüstriyel Atık Sular	İşlemler sırasında açığa çıkan suların çevre için uygun hale getirilmesi	Biyolojik oksijen içeriğinin, kimyasal oksijen içeriğinin ve toplam organik halojenlerin azaltılması
Yüzme Havuzları	Organik içeriklerin uzaklaştırılması için ozon enjektisi	Kloramin seviyesinin kontrollü ve kalan ozonun uzaklaştırılması
Yarı İletkenler	Yüksek saflıkta su	Toplam organik karbonun azaltılması
Alkoller	İçilebilir su işlemleri	Fenol ve trihalometanların uzaklaştırılması

Aktif karbon atık su arıtımında da kullanılmaktadır. Atık sularda bulunan zararlı mikroorganizmalar, suspense haldeki katılar, toksik organik ve inorganik bileşikler gibi partiküller çevreye verilmeden önce uzaklaştırılmalıdır. Toz formdaki, granüle ya da şekilli formdaki aktif karbon, birincil filtrasyon ve ikincil biyolojik uygulamayı takiben kalan toksik ve diğer organik bileşiklerin uzaklaştırılması için kullanılabilir. Aktif karbonların sıvı faz uygulamaları Tablo 4.3.'te verilmektedir.

4.6. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretimi genel olarak karbonizasyon ve aktivasyon olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmektedir. Genel bir üretim şeması Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Kullanılan hammadde ve uygulanan aktivasyon işlemi şartlarına göre üretim yöntemleri farklılıklar gösterebilir. Üretim şartlarına göre genel olarak L karbonlar ve H karbonlar olarak sınıflandırılırlar (Gülbayır, 2008).

L karbonlar, düşük sıcaklıklarda (473-673 K) üretilirler ve asidik yüzey gruplarına sahiptir. Bu tür karbonlar suya girdiğinde yüzeyi negatif yüklenir ve zeta potansiyelleri negatiftir. Hidrofilik yapıda olan L karbonlar kuvvetli bazları nötralleştirirler.

H karbonlar, yüksek sıcaklıklarda (1073-1273 K) üretilirler ve bazik yüzey gruplarına sahiptir. Bu tür karbonlar suya girdiğinde yüzey pozitif yüklüdür ve zeta potansiyelleri pozitiftir. Ancak, havayla temas ettiğinde oksidasyon sonucu oluşan asidik yüzey gruplarından dolayı, zeta potansiyeli negatif değerlerde değişebilir. Hidrofobik yapıda olan H karbonlar kuvvetli asitleri nötralleştirirler (Gülbayır, 2008).

Aktivasyon işlemi aşağıdaki basamakları oluşturmaktadır.

- Suyun bünyeden giderilmesi (Dehidrasyon).
- Organik yapının elementel karbona dönüşümü, (Karbonizasyon).
- Katranın uzaklaştırılması ve gözenek büyümesi (Aktivasyon) (Aygün, 2002).

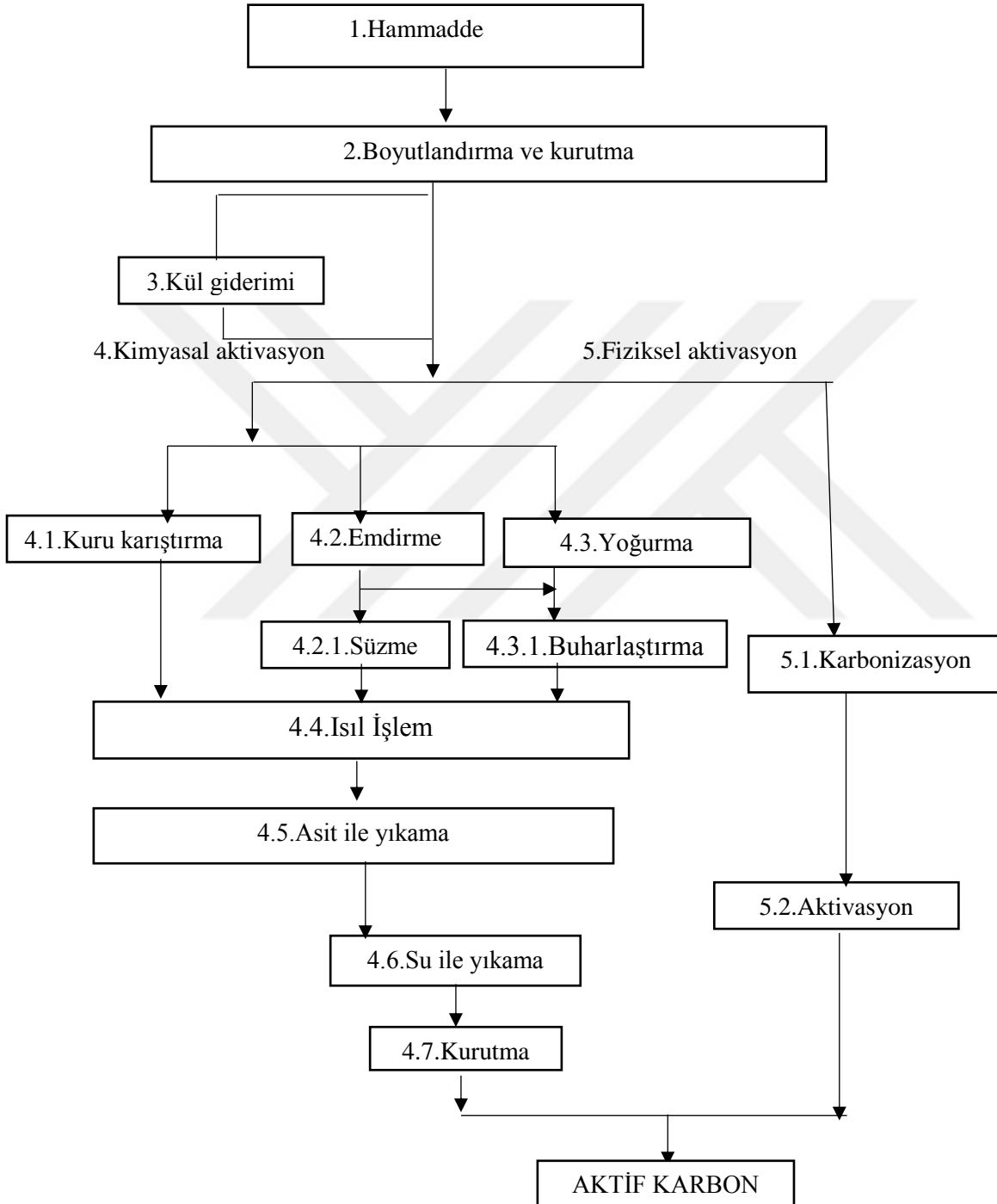
4.6.1. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler

Karbon içerikli her madde aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır. Hammaddelerin özellikleri Tablo 4.4.'de verilmektedir.

Başlangıç malzeme;

- Yüksek üretim verimine sahip olması
- Kül içeriğinin az olması
- Kolay bulunabilmesi

- Ucuz olması
- Depolanabilir olması
- Uygun şartlarda aktive edilebilmeli.



Şekil 4.5. Genel üretim şeması(Gündoğdu 2010)

Tablo 4.4. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerin özellikleri (Dertli, 2004; Gündüzoğlu, 2008).

Hammadde	Sabit karbon (%)	Uçucu madde (%)	Yoğunluk	Kül (%)	Aktif karbonların özellikleri
Yumuşak odun	40-45	55-60	0.4-0.5	0.3-1.1	Yumuşak toplam gözenek hacmi büyük
Sert odun	40-42	55-60	0.55-0.80	0.3-1.2	Yumuşak, toplam gözenek hacmi büyük
Selüloz	35-40	58-60	0.3-0.4	-	Yumuşak, toplam gözenek hacmi büyük
Kabuklar	40-45	55-60	1.4	-	Sert, toplam mikro gözenek hacmi büyük
Linyit kömürü	55-70	25-40	1.0-1.50	5-6	Yumuşak, toplam mikro gözenek hacmi küçük
Yumuşak kömür	65-80	20-30	1.25-1,50	2-12	Orta sertlikte, toplam gözenek hacmi orta büyüklükte
Petrol koku	70-85	15-20	1,35	0.5-0.7	Orta sertlikte, toplam gözenek hacmi orta büyüklükte
Yarı sert kömür	70-75	10-15	1.45	5-15	Yumuşak, toplam gözenek hacmi büyük
Sert kömür	85-95	1.5-1.8	1.5-1.8	2-15	Yumuşak, toplam gözenek hacmi büyük

4.6.2. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktifleştirme, hammaddenin karbonize edilmesi, ve elde edilen charın 800°C üzerinde aktifleştirilmesi olmak üzere iki aşamadan ibarettir. Hammaddedeki nemin ve düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin inert ortamda giderilmesine karbonizasyon denir. Böylece gözenekli yapıya sahip bir karbon iskeleti elde edilmiş olur. Kaliteli char üretimi için önemli değişkenler; ısıtma hızı, sıcaklık, kalma süresi, hammaddenin yapısıdır. Karbonizasyon prosesindeki en önemli özellikler şu şekildedir;

- Hetero atomların ve düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin uzaklaştırılması ve karbon içeriğinin artması,
- Uçucu bileşenlerin ayrılması ile gözeneklerin oluşması,
- Karbon içeriği artan maddede çapraz bağlar oluşarak maddenin sertliğinin artması

d) Sıcaklık artışıyla birlikte sınırlı iki boyutlu grafit yapısının gözenek gelişimine son vermesi.

Fiziksel aktivasyonda su buharı, CO₂ veya baca gazı ürünleriyle klor, SO₂, amonyak ve diğer bazı gazlar kullanılmaktadır. Endüstride su buharı ve karbondioksit tercih edilmektedir. CO₂ ile aktivasyon yüksek sıcaklıkta (850-1100°C) gerçekleştirilmektedir. Kullanılan katalizörler alkali metal karbonatlardır. Endüstride CO₂ ile aktivasyon işlemi için buhar eklenmiş yanma gazı kullanılmaktadır. (Akyıldız 2007). Şekil 4.6.'da fiziksel aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akım şeması verilmiştir (Patrick, 1995).



Şekil 4.6. Fiziksel aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akım şeması

4.6.3. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktifleyici bir madde hammaddeye emdirilerek sıcaklıkla bozundurulması işlemidir. Kimyasal aktivasyon işleminde hammadde su çekici veya oksitleyici ortam oluşturan bir madde ile karıştırılır. Bu işlem için genellikle ZnCl₂, H₃PO₄, AlCl₃, MgCl₂, KOH, NaOH maddeler aktifleştirici olarak kullanılabilir, fakat bunlardan en sık kullanılanları ZnCl₂, H₃PO₄ ve KOH'tir.

Lignoselulozik maddeler karbonize edildiklerinde yapılarında büzülme oluşur. Karbonizasyonla oluşan boyut değişimi kimyasal aktivasyon işlemi daha önemli yapmaktadır. Çünkü aktifleştirme ajanı lignoselulozik yapının içine difüzlenerak yüksek sıcaklıkta oluşabilecek büzülmeyi önler. Böylece aktifleştirici madde mikro gözeneklilik oluşumu esnasında bir kalıp gibi davranır (Molina-Sabio ve Rodriguez-Reinoso., 2004).

Kimyasal aktivasyon işleminde düşük çalışma sıcaklığından dolayı grafitik bazal yüzeyler bulunmaz. Onun yerine her tanecik, kısmen aromatik, kısmen alifatik organik molekül yada neredeyse sonsuz sayıda farklı monomerlerden oluşan çapraz bağlı polimerler olarak bulunabilir. Böylece mikro gözeneklerdeki duvarlar bile düzgün olmayıp pürüzlü bir durum gösterir ve çok miktarda farklı cinsten atomlar (en çok oksijen) içerir.

Kimyasal aktivasyon işleminin mekanizması kullanılan aktifleştiriciye göre değişmektedir. Dolayısıyla kimyasal aktivasyon prosesine etki eden parametreler de kullanılan aktivasyon maddesine bağlı olmaktadır. Örneğin lignin ile yapılan çalışmada $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 için en uygun aktivasyon sıcaklığının $400-600^\circ C$ arasında belirlenirken; $NaOH$, KOH , K_2CO_3 ve Na_2CO_3 gibi alkali metal içeren aktivasyon maddeleri için bu değer $500-800^\circ C$ arasında olduğu belirlenmiştir. Alkali metallerle gerçekleştirilen çalışmalarda yüzey alanı $2000 m^2/g$ civarında olan aktif karbonlar üretilmiştir ve bu yüzey alanları ticari aktif karbondan yüksektir.

Kimyasal aktivasyon işleminin avantajları;

- Tek adımda yapılmaktadır,
- Düşük aktivasyon sıcaklığında gerçekleştirilebilmektedir,
- Fiziksel aktivasyonla karşılaştırıldığında işlem süresi daha düşüktür,
- Katı ürün verimi yüksektir,
- Daha iyi mikro gözenek hacmi elde edilir,
- Geniş yüzey alanlarına ulaşılabilir.

Dezavantajları;

- Aktivasyon maddesinin çevreye olumsuz etkisi,
- Aktif karbonda kullanılan kimyasaldan kaynaklanan safsızlıklar oluşması,
- İşlemin sonunda yıkamanın gerekmesi.

Kimyasal aktivasyon işleminin önemli bir basamağı susuz aktive edicinin (başlangıç kuru maddeye ağırlıkça oranı olarak) tanımlanan emdirilme derecesidir. Hammaddeye aktive edici madde, karbonizasyondan önce aşağıdaki şekillerde karıştırılmaktadır.

- Fiziksel olarak doğrudan karıştırılması,
- Hammaddenin aktifleştiricinin çözeltisi ile karıştırılması,
- Hammadde ile aktive edici madde hamur haline getirilerek $110^\circ C$ 'de kurutulması.

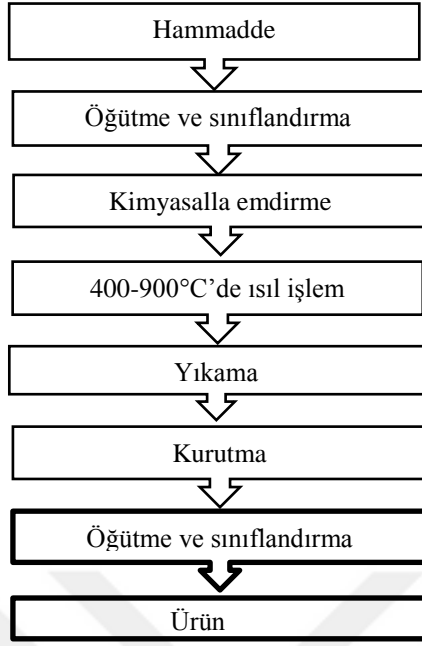
Toz aktif karbon üretimi işlemlerinde, hammadde ve aktive edici daha çok doğrudan karıştırılır. Granül aktif karbon üretiminde ise emdirme yöntemi kullanılır. Çünkü granül aktif karbon aktiflerici ile hammaddenin teması önemli bir parametredir. Örneğin yapılan bir çalışmada hammadde tanecikleri aktive edici madde çözeltisi ile $85^\circ C$ 'de buharlaşma olmadan karıştırılmış ve böylece taneciklerin hidrasyonu sağlanmıştır. böylece aktifleştirici hammaddenin iç kanallarına daha iyi difüzenmiştir. Daha sonra

çözelti buharlaştırılarak aktive edici maddenin taneciklerin iç yüzeyini kaplanması sağlanmıştır.

Aktive edici madde çözeltisi ve hammadde taneciklerinin oda sıcaklığında karıştırılarak bir süre bekletildikten sonra ısı işleme sokulması da emdirme işlemlerinden biridir. Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler bazıları Tablo 4.5.'te verilmektedir (Gündüzoğlu, 2008). Tablo 4.5'te verilen kimyasal maddelerin kullanıldığı genel akım şeması Şekil 4.7'de görülmektedir.

Tablo 4.5. Aktivasyon kimyasalları

Borik asit	Demir klorür
Kalsiyum hidroksit	Fosforik asit
Kalsiyum klorür	Potasyum Karbonat
Kalsiyum fosfat	Potasyum tiyosiyaniür
Dolomit	Sodyum klorür
Mangan klorür	Sodyum fosfat
Mangan dioksit	Sodyum sülfat
Mangan sülfat	Kükürt
Nitrik asit	Kükürt dioksit
Klor	Sülfirik asit
Siyanitler	Çinko klorür



Şekil 4.7. Kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akım şeması

4.6.4. Kimyasal aktivasyon işlemine etki eden faktörler

İşlem süresi, 15 ile 120 dakika aralığında ve ısıtma hızına göre değişmektedir.

Karbonizasyon 673-1073 K sıcaklık aralığında yapılmaktadır. Sıcaklık, hem hammadde hem de aktive edici maddeye göre belirlenmelidir. Düşük sıcaklıklarda bazı kimyasallar hammaddeden ayrılmadıklarından, yüzey alanı ve gözenek hacmini etkilemektedirler.

Aktive edici madde, hammaddenin miktarını 4 katına kadar kullanılmaktadır. Aktivasyon işlemindeki ağırlık azalması, aktive edici maddenin eklenme oranına bağlıdır.

Hammaddenin tane büyüklüğü, üretilecek aktif karbonun gözenek hacmini etkilemektedir. Tane boyutu küçüldükçe büyük yüzey alanlı ve gözenek hacimli aktif karbonlar üretilmektedir.

Hammadde ve aktive edici madde fiziksel ve impregnasyonla (emdirme) olmak üzere iki şekilde karıştırılırlar. Emdirmenin, fiziksel karıştırmadan daha etkili olduğunu tespit edilmiştir. Çünkü aktive edici madde karbonlu tanecik içerisine daha iyi nüfuz etmektedir (Türkyılmaz, 2011).

4.7. Aktif karbon üretimi ile ilgili yapılan çalışmalar

Fierro vd. (2006) kağıt lignini ile yaptıkları çalışmada, aktivasyonun en iyi olduğu sıcaklığı 600°C olarak tespit etmişlerdir. Bu sıcaklığın üzerinde mikro gözenek hacminin ve buna bağlı olarak BET yüzey alanının azaldığını belirtmişlerdir. Bu durum numunenin büzülmesinden ve oksidasyonundan kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır. Artan aktivasyon sıcaklığının verimi düşürdüğü görülmüştür.

Han vd. (2007a), aktif karbon üretiminde hammadde olarak pirinç kabuğunu kullanarak metilen mavisi giderimi üzerine çalışmışlardır. Çalışmalarda debi, pH, metilen mavisi konsantrasyonu gibi parametrelerin verim üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir. Deneysel sabit kolonda yapılarak 8.2 ml/dakika debi, 50 mg/l metilen mavisi konsantrasyonunda denge biyokütle adsorpsiyonu Thomas modeline göre 4.41 mg/g olarak bulunmuştur.

Han vd. (2007b), hurma ağacı yapraklarından elde ettikleri aktif karbonu metilen mavisi sorpsiyonu için kullanmışlardır. Deneysel temas süresi, çözelti pH'ı adsorban boyutu, metilen mavisi konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin etkileri incelenmiştir. Sıcaklık artışı sistemi olumlu etkilemiştir. Langmuir izoterminden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi sıcaklıkla artmıştır ve 323K' de 89,7 mg/g olarak bulunmuştur. Yapılan termodinamik incelemelere göre adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiği ve endotermik olduğu saptanmıştır.

Girgis vd. (2007), aktif karbon üretiminde şeftali çekirdeklerini kullanmışlardır. Çalışmalarında değişik inert gaz atmosferinin etkisini incelemişleridir. 500°C'de 2 saat süreyle aktivasyon işlemi uygulanmıştır. BET yüzey alanı 1000-1500 m²/g, gözenek hacmi ise 0.58-0.69 m³/g hesaplanmıştır.

Antibiyotik üretimi sırasında açığa çıkan atıklardan aktif karbon üreten Budinova vd. (2008), azot ve iyot adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Aktivasyon işlemini K₂CO₃ ile gerçekleştirmişlerdir. Yüksek kalitede aktif karbon üretimi için aktivasyon sıcaklığı ve süresinin önemli olduğu görülmüştür. BET yüzey alanı 1260 m²/g olan aktif karbon elde edilmiştir. Üretilen aktif karbon civa adsorpsiyonunda kullanılmış ve adsorpsiyon kapasitesi 129 mg/g olarak belirlenmiştir.

Wang vd. (2008), pirinç ve buğday kabuklarından elde ettikleri aktif karbonu molalit yeşili ve metilen mavisine karşı kullanmışlardır. Çalışmada parçacık büyüklüğü adsorban konsantrasyonu, çözeltinin iyonik kuvvetinin verime etkileri incelenmiştir. Molalit yeşili adsorpsiyonunu Freundlich izotermi, metilen mavisi adsorpsiyonunu Langmuir izotermi

daha iyi temsil etmiştir. Gibbs serbest enerjileri buğday kabuğu ve pirinç kabuğu için sırasıyla -34.4 kJ/mol, -33.6 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Soleimani ve Kaghazchi (2008), aktif karbon üretiminde kayısının sert kabuklarını kullanmışlardır. Kimyasal ajan olarak fosforik asit ile aktif karbon elde etmişlerdir. Üretilen aktif karbonu altın kaplama atık suyundan altının geri kazanımında kullanmışlardır. Adsorbanın tane büyüklüğü, miktarı, çözeltinin pH'ı ve karıştırma hızı gibi farklı değişkenlerin etkilerini incelemişlerdir. 1.5 saat işlem süresinde adsorpsiyon hızının en yüksek değerine ulaştığını tespit etmişlerdir. 0.3-0.5 mm tane boyutu aralığında, 20 g/l adsorban miktarında, pH= 10.5 değerinde ve ortalama 300 rpm karıştırma hızında en iyi adsorpsiyon verimi sağlanmış. Bu şartlarda altın iyonlarının adsorpsiyon verimi %100'e ulaşmış.

G'omez-Tamayoa ve arkadaşları (2008), meşe odunundan aktif karbon üretmişlerdir. Aktivasyon aracı olarak H_3PO_4 kullanarak farklı derişimler de ve farklı sıcaklıklarda aktivasyon işlemi uygulamışlardır. Yapılan deneylerde, fosforik asit derişimi arttıkça verimin azaldığı, mikro gözenekli yapının mezo gözenekli yapıya dönüştüğü gözlemlenmiştir. 450 °C'de gerçekleştirilen aktivasyon işlemlerinde mikro ve mezo gözenekli hacmin büyük arttığı tespit edilmiştir. %60'lık fosforik asit derişiminde ve 450°C'de BET yüzey alanı (1732 m²/g), en yüksek değere ulaşılmıştır. Üretilen aktif karbon, Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Aktif karbonun yüzey alanı ve mezo gözenek hacmi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir.

Bagheri ve Abedi (2009), hammadde olarak mısır koçanını kullanarak aktif karbon ürettikleri çalışmalarında kimyasal aktivasyon ajanı olarak potasyum hidroksit kullanılmıştır. Tanecik boyutu, kimyasal/hammadde oranı, işlem süresi ve çalışma sıcaklığı gibi çeşitli değişkenlerin, elde edilen aktif karbonun özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Azot ve metan adsorpsiyonu ile üretilen aktif karbonların gözenekliliği ve depolama kapasitesi belirlenmiştir. Biyokütlenin kimyasal aktivasyonunda en önemli parametrelerin kimyasal/biyokütle oranı ile karıştırma yönteminin olduğu tespit edilmiştir.

Okoye vd. (2010), atık kabak çekirdeği kabuğundan aktif karbon üretmişlerdir. Elde edilen aktif karbon ile atık sudan Pb^{+2} giderimini araştırmışlardır. Ham maddeye %60'lık fosforik asit ile emdirme işleminden sonra adsorpsiyon uygulanmıştır. Pb^{+2} adsorpsiyonu sırasında ilk 50 dk'da çok hızlı adsorpsiyon gerçekleştiği, bu noktadan sonra adsorpsiyonun yavaşlayarak sabitlendiği görülmüştür. Başlangıç metal konsantrasyonunun artmasıyla adsorplanan metal iyon miktarının arttığı gözlemlenmiştir.

Joannidou vd. (2010), aktif karbonlar sadece sıvı değil, aynı zamanda buhar fazı uygulamaları için de kullanılabilir, örneğin suyun arıtılması, koku giderme, gaz arındırma ve hava işleme gibi. Fiziksel buhar aktivasyonu yoluyla tarımsal kalıntılardan (zeytin çekirdeği, mısır koçanı, kolza tohumu sapları ve soya sapları) üretilen aktif karbonlar, sudan Bromopropilatın (BP) uzaklaştırılması için test edilmiştir. Aktifleştirilmiş karbonların karakterizasyonu için ICP, SEM, FTIR ve XRD analizleri yapılmıştır. Sulu çözeltilerdeki tüm biyokütle aktif karbonları için adsorpsiyon kinetiği ve denge izotermi araştırılmıştır. BP adsorpsiyonunun deneysel verileri, sözde 2. dereceden kinetik modele ve Langmuir izotermine en iyi uyumuştur. Mısır koçanlarının diğer biyokütle ile elde edilen aktif karbonlardan daha iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları sonucuna varmıştır.

Dural vd. (2011), *Posidonia oceanica* adı verilen bir çeşit deniz bitkisinin karasal bitkiler gibi mevsimsel olarak dökülen yapraklarının aktif karbon üretiminde ham madde olarak değerlendirilmesi ve elde edilen aktif karbonların metilen mavisi kapasiteleri araştırılmıştır. Aktif karbonların kütlece %15, 30 ve 45 $ZnCl_2$ çözeltileri kullanılarak 20 °C/dk ısıtma hızında, 500 °C'de, 10 ml/dk azot akış hızında üretildiği belirtilmiştir. Yapılan çalışmada emdirme oranının artması ile üretilen aktif karbonların toplam gözenek hacimlerinin ve yüzey alanlarının arttığı görülmüştür. $ZnCl_2$ miktarının artması ile aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı ve en yüksek kapasitenin %45'lik $ZnCl_2$ çözeltisiyle elde edildiği gözlemlenmiştir.

Ekpete vd. (2011), kabak çekirdeği gövde atığından ürettikleri aktif karbonda fosforik asit ile kimyasal aktivasyon metodu kullanılmıştır. 300°C'de fiziksel aktivasyonunun ardından fosforik asit emdirmesi ile aktif karbon elde edilmiştir. Aktif karbonun yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde Boehm metodu kullanılmıştır. Aktivasyon ve karbonizasyon sıcaklığının artması ile yüzey alanını ve iç gözenek miktarını arttırdığı belirtilmiştir.

Demiral vd. (2011), çalışmalarında zeytin küspesinden aktif karbon üretmiş ve özelliklerini araştırmışlardır. Zeytin küspesi ilk olarak 500°C 'de azot atmosferi altında karbonize edilmiştir. Daha sonra elde edilen ürünler buhar ile aktive edilmiştir. Aktivasyon sıcaklığı ve süresinin etkileri incelenmiştir. Üretilen aktif karbonların BET yüzey alanları 523 ile 1106 m²/ g arasındadır. Toplam gözenek hacmi, 0,2981' den 0,6067 cm³/g'a yükseltilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi iyot numaralarıyla gösterilmiştir. Aktif karbonların yüzeysel kimyasal özellikleri, FTIR spektroskopik yöntemi ve Boehm titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Hazırlanan aktive edilmiş karbonların mikroyapısı: Taramalı elektron

mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Deneysel veriler, aktif karbonların, işlemin son sıcaklığına ve son sıcaklıktaki muamele süresine bağlı olduğunu göstermiştir

Verla vd. (2012), atık kabak çekirdeği kabuğundan elde edilen aktif karbonların pH, iletkenlik, iyot numarası, gözenek hacmi, kül içeriği, nem miktarı ve fosfat adsorpsiyon mekanizmasını incelemişlerdir. Çalışmalarında iki farklı yöntem kullanmışlardır. NaOH, Na₂CO₃, H₂SO₄, H₃PO₄ ve NaCl gibi kimyasal ajanlar kullanılarak kimyasal aktivasyon yoluyla ve farklı sıcaklıklarda CO₂ gazı varlığında fiziksel aktivasyon yoluyla aktif karbon elde etmişlerdir. Kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilen aktif karbonların gözenek hacimlerinin fiziksel aktivasyon yöntemi ile üretilenlere göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Fiziksel aktivasyonu yapılan aktif karbonların iyot numarasının (92-261 mg/g), kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonların iyot numarasının (240-268 mg/g) olduğu belirtilmiştir.

Saka 2012, çalışmasında aktif karbonları, ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyon yoluyla 600°C'de azot atmosferi altında meşe palamudu kabuğundan üretmiş ve özelliklerini araştırmıştır. Aktivasyon sıcaklığının etkileri, bekleme süresi ve emdirme süresi incelenmiştir. BET ve iyot sayılarına bakılarak adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Elde edilen aktif karbonların gözenekleri ve gözenek büyüklüğü dağılımlarının incelenmesiyle karakterize edilmiştir. BET yüzey alanı 1289 m²/g olarak hesaplanmıştır. Aktif karbonların yüzeysel kimyasal özellikleri FT-IR spektroskopik yöntemle belirlenmiştir. Üretilen aktif karbonların mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Termal gravimetri (TG) ve türev termal gravimetri (DTG) analizi ile üretilen aktif karbonların analizleri gerçekleştirilmiştir.

Özdemir vd. (2014), yaptıkları çalışmada, CO₂ atmosferinde ZnCl₂ kullanılarak kimyasal aktivasyon yoluyla üzüm sapından düşük maliyetli aktif karbon hazırlamışlardır. Deneysel, farklı karbonizasyon sıcaklığı ve süresi, emdirme süresi ve emdirme oranı ile gerçekleştirildi. Hazırlanan aktif karbon, BET yüzey alanı, iyot sayısı, Boehm titrasyonu ve FT-IR analizi, pH_{zpc}, SEM-EDX ve partikül boyutu dağılımı ile yüzey fonksiyonel grup analizi ile karakterize edildi. Sonuçlar, karbonizasyon sıcaklığı ve emdirme oranının, hazırlanan aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek yapısında belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. En yüksek yüzey alanına sahip aktifleştirilmiş karbonu hazırlamak için optimum koşullar, 700°C'lik bir karbonizasyon sıcaklığı, 120 dakikalık karbonizasyon süresi, 36 saatlik emprenye etme süresi ve 2'lik ZnCl₂ / üzüm sapı oranı olduğu bulunmuştur. Sonuçlar, BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, iyot sayısı, pH_{zpc} ve

optimum koşullar altında hazırlanan aktif karbon verimi sırasıyla 1411 m²/g, 0.723 cm³/g, 1760 mg/g, 2.84 ve %26.48 olarak hesaplanmıştır.

Pereira vd. (2014), yaptıkları çalışmanın amacı, kakao kabuklarından ve siriguela tohumlarından aktif karbon hazırlamak ve üretilen aktif karbonu adsorpsiyonda kullanmaktır. Artıklar ZnCl₂ ve H₃PO₄ ile emdirilmiştir. DTA/TG ve FTIR analizleri yapılmıştır. Karbonizasyon azot akımı altında 40 dakika süreyle 500°C' de gerçekleştirilmiştir ve elde edilen aktif karbonlar yıkanıp, kurutulup ve depolanmıştır. Ortaya çıkan karbonlar, dokusal özellikleri açısından karakterize edilmiştir. Ek olarak, adsorpsiyon çalışması, BSA ve α-laktalbümin kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aktive edilmiş karbonlar, 642 m²/g' den daha yüksek yüzey alanlarına sahiptirler. H₃PO₄ ile emdirilen aktif karbon, a-laktalbümin proteininin adsorpsiyonu için etkili olurken ZnCl₂ ile emdirilen aktif karbonun ise BSA'nın adsorpsiyonunda daha etkili olduğu görülmüştür. Her iki durumda da, aktif karbon üretiminde bir öncül olarak siriguela tohumu kullanılması elverişli olmuştur.

Ghouma vd. (2015), aktif karbonu 750°C'de su buharı kullanılarak fiziksel aktivasyon yoluyla zeytin çekirdeğinden hazırlamışlardır. Dokusal, morfoloji ve yüzey kimyası karakterizasyonları yapılmıştır (azot adsorpsiyonu, SEM, FTIR ve TPD-MS). Farklı giriş gazı bileşimleri ve sıcaklıkları için NO₂ adsorpsiyonu yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 131 mg/g olan aktif karbonun klasik linyoselülozlu biyokütle ile hazırlanan birkaç aktif karbona kıyasla kapasitesin daha yüksek olduğu görülmüştür. NO'ya NO₂ indirgemesi, giriş oksijen konsantrasyonunun artması ile azalmıştır. Buna karşılık, artan sıcaklık ile NO₂ adsorpsiyon kapasitesinde hafif bir düşüş gözlemlenmiştir. Zeytin çekirdeğinden buhar aktivasyonu ile hazırlanan aktif karbonların, NO₂ giderimi için etkili adsorbanlar olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

Shafey vd. (2016), yaptıkları çalışmada asitli, bazik ve hidrofobik aktifleştirilmiş karbon üretmiş ve bunları metilen mavisi adsorpsiyonu için test etmişlerdir. Aktif karbon, palmiye yapraklarından KOH aktivasyonu ve nitrik asit oksidasyonu ile asidik yüzeye sahip olan oksitlenmiş aktif karbon (OAC) üretmek üzere hazırlamıştır. Temel aktifleştirilmiş karbonlar (BAC) sırasıyla bazik aktive karbonlar BAC-EDA ve BAC-PDA üreten etilen diamin (EDA) ve propilen diamin (PDA) kullanarak oksitlenmiş aktif karbon' nun yüzeysel fonksiyonalizasyonu ile hazırlanmıştır. Hidrofobik aktif karbonlar (HAC), hidrofobik aktif karbon üreten etilamin (EA) ve anilin (AN) kullanılarak oksitlenmiş aktif karbon yüzey fonksiyonalizasyonu yoluyla hazırlanmıştır. Aktif karbon' nun yüzey alanı,

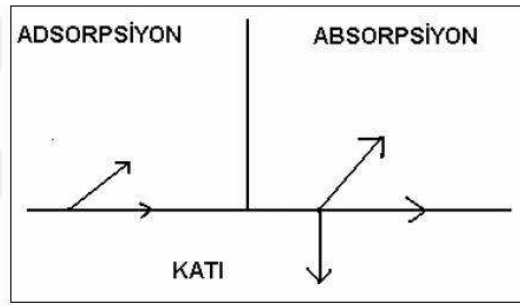
mikro gözenekliliği yüksek (823 m²/g), ancak oksidasyon ve yüzey işlevselleştirmesinden sonra yüzey alanı ve yüzey mikro gözenekliliği büyük ölçüde azalmıştır. FTIR spektrumları, oksitlenmiş aktif karbon üzerindeki –COOH grubunun yüzey fonksiyonizasyonu sonrasında neredeyse kaybolduğunu göstermiştir. Denge adsorpsiyon verileri, Langmuir modeli, Freundlich modelinden daha fazla uyduğu ve metilen mavisi adsorpsiyonun, hidrofobik aktif karbonlar ile daha hızlı adsorbe olduğu görölmüştür.



5. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon iki faz arasında veya ara yüzeyde atom, iyon yada moleküllerin tutunduğu proses olarak tanımlanır. Sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-katı, gaz-sıvı gibi fazlar olabilir. Adsorpsiyon faz adsorban olarak tanımlanır, adsorplanan faz ise adsorbant olarak tanımlanmaktadır (Savcı, 2005).

Katı-faz üzerinde sıvı adsorplanıyor ise konsantrasyon değişir veya gaz adsorplanıyor ise basınç değişmektedir. Katı yüzeyine tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, yüzeyde tutunan taneciklerin katı içine alınmasına ise absorpsiyon (Şekil 5.1.) denir. Adsorpsiyon ve absorpsiyon her ikisi aynı anda gerçekleşiyor ise sorpsiyon olarak tanımlanır.



Şekil 5.1. Adsorpsiyon ve absorpsiyon işlemlerinin karşılaştırılması (Uğur, 2005)

Adsorpsiyon yönteminin, hem sıvı hem gaz ortamlardaki kirleticileri giderebilmesi açısından çevreye büyük bir katkısı vardır. Adsorpsiyon prosesi arıtımın en son basamağında, yüksek miktarda saflaştırma sağlamasından dolayı sıklıkla kullanılmaktadır.

5.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç farklı adsorpsiyon tipi vardır.

5.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon için düşük sıcaklık yeterlidir. Van der Waals kuvvetleri adsorplanan madde ile adsorplayıcı arasındaki bağları oluşturur. Bu bağlar tersinir ve

zayıftır. Adsorpsiyon çok tabakalı ve adsorbanın geri kazanımı kolaydır. Adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi düşüktür.

5.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorbent ile adsorbat arasında kimyasal bağlanma olmaktadır. Bu bağın uzunluğu değişebilir. Aynı zamanda genel olarak bilinen kimyasal bileşenler oluşmayabilir. Fiziksel adsorpsiyonun aksine kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir. Adsorbentın desorpsiyonunda bir değişim geçirdiği düşünülmektedir. Adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi büyük olmalıdır. Böylece kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir (Savcı, 2005).

5.1.3. İyonik adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi sonucu iyonların katı yüzeydeki yüklü bölgelere tutunması olayı ile açıklanır. Burada adsorban ve adsorplanan maddenin iyonik güçleri önemlidir. Çünkü küçük çaplı ve elektrik yükü fazla iyonlar daha iyi adsorplanır. Çoğu adsorpsiyon olayında fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon bu üçü birlikte ya da ard arda görülür (Savcı, 2005; Kabak,2008).

5.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

5.2.1. Adsorbent

Adsorpsiyonun derecesi, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı ile orantılıdır. Yani özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbanın geniş bir yüzey alanına sahip olması gerekir (Savcı, 2005).

5.2.2. Adsorbat

Çoğunlukla suda az çözülebilen yapıdaki adsorbanlarla, adsorpsiyon ile çözünenin sudaki çözünürlüğü arasında ters ilişki vardır. Çözünürlük azaldıkça çözücü-çözünen bağı zayıflar, böylece adsorpsiyon derecesi artar. İnorganik bileşikler suda çözünebilen yapılarından dolayı az adsorplanır. Dolayısıyla suda az çözünebilen maddeler tercih edilerek adsorplanır (Savcı, 2005).

5.2.3. pH

Adsorpsiyon için önemli bir parametredir. Reaktif boyar maddeler ile yapılmış olan bir çok çalışmada pH'nın artmasıyla adsorpsiyon dengesinin azaldığından bahsedilmiştir. Hidronyum iyonları ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenirler. Asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkilemektedir (Erkurt, 2006; Savcı, 2005).

5.2.4. Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermik bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle artan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi azalır. Açığa çıkan ısının çoğunlukla fiziksel aktivasyonda yoğuşma veya kristalizasyon ısıları derecesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları derecesindedir. Ayrıca sıcaklığın adsorpsiyon prosesinde önemli etkileri vardır.

5.2.5. Yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan dolayı, adsorpsiyon kapasitesi yüzey alanıyla orantılıdır. Adsorbanın partikül boyutunun küçük, geniş yüzey alanına ve gözenekli yapıya sahip olması adsorpsiyon kapasitesini artırır (Kalaycı, 2008).

6. BOYAR MADDELER

Boyar maddeler, bazı ortamlarda çözünerek, birlikte muamele edildikleri materyallere renk kazandıran kimyasal bileşiklerdir. İki çeşit boyar madde vardır. Bunlar; sentetik ve doğal boyar maddelerdir. Günümüzde çoğunlukla sentetik boyar maddeler kullanılır.

Çift bağlardaki elektronlarının kolaylıkla aktifleşebilmelerinden dolayı, görülen spektrum bölgesinde (400-700) bir adsorpsiyon için bileşikte çift bağların olması gerekir. Günümüzde kullanılan sentetik boyar maddelerin genelinde çift bağ içeren molekül olarak; benzen, naftalin, antrasen gibi aromatik çekirdekler kullanılmaktadır. Mor ötesi ışınları (UV) absorbe ederek aktifleştirmelerinden dolayı, bu çekirdekler tek başlarına renksiz olarak görünürler. Fakat yakın UV ışınlarını görebilen böcekler için bunlar renklidir (İçoğlu,2006).

Genellikle boyar maddeler kromofor ve fonksiyon grubu olmak üzere iki bileşikten oluşmaktadırlar. Boyar maddelerin rengi için kromofor önemli bir bileşiktir. Tek ya da ikili bağ içerebilmektedir. Bu bağlar ışığı absorplayarak, boyanın parlak renkli görünümünü gerçekleştirir. Kimyasal yapılarına göre kromofor 7 gruba ayrılır (Tablo 6.1.).

Tablo 6.1. Kimyasal yapılarına göre kromofor gruplar (Savcı, 2005)

Kimyasal Yapı Grupları	İçerdikleri Bağlar
Nitroso Grubu	-NO ₂ (veya =N-OH)
Nitro Grubu	-NO ₂
Azo Grubu	-N=N-
Etilen Grubu	=C=C=
Karboksil Grubu	=C=O
Karbon-Azot Grubu	=C=NH ve -CH=N-
Kükürt Grubu	=C=S ve =C-S-S-

6.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyama özelliklerine göre şu şekilde sıralanabilir.

- Bazik boyar maddeler
- Asit boyar maddeler
- Substantif boyar maddeler
- Morban boyar maddeler
- Reaktif boyar maddeler
- Küpe boyar maddeler
- İnkışaf boyar maddeler
- Metal kompleks boyar maddeler
- Dispersiyon boyar maddeler
- Pigment boyar maddeler

Bazik (katyonik) boyar maddeler katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı anyonik grup içeren liflerle bağlanır. Asit boyar maddelerin genel formülleri $Bm-SO_3-NA^+$ şeklindedir. Yapılarında birden fazla (SO_3H) sülfonik asit grubu veya ($-COOH$) karboksilik asit grubu içerirler. Bu boyar maddeler kimyasal bakış yönünden anyonik boyar madde grubunda yer alırlar.

Substantif boyar maddeler, çoğunlukla ya sülfonik ya da karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Boyama yöntemi açısından farklıdırlar. Bu boyar maddeler daha öncesinde bir işlem yapılmadan boyar madde çözeltisinden selüloz veya yine direkt olarak çekilirler. Suyu karşı dayanıklılığı azdır. Ancak boyama sonrası yapılan ek işlemlerle düzeltilir.

Mordan boyar maddeler, doğal ve sentetik boyar maddeler bu gruba girer. Bu boyar maddeler asidik ya da bazik fonksiyonel gruplar içermekle beraber bitkisel ve hayvansal elyafla kararsız bileşikler oluşturmaktadır. Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonlarıyla boyar madde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturabilmektedir.

Reaktif boyar maddeler, elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif grup içerirler. Son zamanlarda geliştirilen bu boyar maddeler yün, ipek, poliamid boyanmasında kullanılmaktadırlar. Kromofor taşıyan renkli grup içermesi bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesi bütün reaktif boyar maddelerde ortak bir özelliktir.

Küpe boyar maddeler, suda çözünmeyen boyar maddelerdir fakat indirgenme ile suda çözünür hale getirilirler ve elyafa çekilirler.

İnkişaf boyar maddeler, elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyar maddeler bu grupta yer alır. Bir takım işlemlerle bütün renk çeşitleri elde edilir. Öncelikle elyaf affitinesi olan bileşen önce elyafa emdirilir. Sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyar maddeye çevrilir.

Metal-kompleks boyar maddeler, kompleks oluşumunda azo grubunun etkisi vardır. Ca, Cr, Cu, Ni iyonları metal katyonu olarak kullanılır. Metal-kompleks boyar maddeler ikiye ayrılır. 1:1'lik ve 1:2'lik. Bakır kompleksleri ise yün, poliamid boyacılığında kullanılmaktadır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

Dispensiyon boyar maddeler, suda az bir oranda çözünebilen boyar maddelerdir. Boyar madde, boyama esnasında dispensiyon ortamında suyu seven elyaf üzerine difüzyonla çekilir. Boyama işlemi boyar maddelerin elyaf içinde çözünmesiyle gerçekleşir.

Pigment boyar maddeler, tekstil elyafı daha çok organik pigmentleri tercih edilmesiyle beraber organik pigmentlerle de boyanabilir. Bu pigmentlerin elyaf affitinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Sentetik reçine aracılığı ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmezler bu nedenle sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları halinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Sakıncalı birtakım özellikleri vardır; sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı kumaşa sertlik vermesi sakıncalı özellikleri arasındadır.

6.2. Boyar Maddelerin İnsan Sağlığına ve Çevreye Etkisi

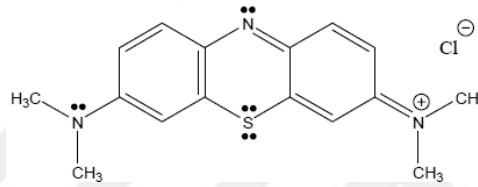
Gittikçe artan dünya nüfusuyla birlikte gelişen teknoloji ve hızlı sanayileşme süreci çevre kirliliğini de beraberinde getirmektedir. Günümüzde çevrenin sanayi atıklarından ve kirleticilerinde temizlenmesi büyük önem kazanmaktadır. Tekstil atıklarının büyük çoğunluğunun oluşturduğu kimi organik maddeler çevre kirliliğine sebep olmaktadır.

Çevre için tehlike oluşturan çok sayıda boyar madde, sanayi kuruluşlarının atıkları halinde hiçbir önlem alınmadan da bazen çevreye verilmektedir. Tekstil boyar maddeler belirli konsantrasyonlar üstünde olduğunda, suda yaşayan canlıların zehirlenmesine neden olduğu bilinmektedir. Boyar maddeler arasından en çok sıkıntı yaratan grubun reaktif boyar maddeler olduğu söylenebilir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde bu görüşün desteklendiği görülmüştür. Günümüzde adsorpsiyon teknikleri fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı rağbet görmektedir. Adsorpsiyon

ekonomik bakımdan önemli bir yöntemdir. Endüstrinin gelişmesiyle fabrika atıkları ve suda çözünen boyar madde sudan uzaklaştırılmasına yönelik adsorbent olarak kullanılacak materyalin arayışı hız kazanmaktadır.

6.3. Metilen Mavisi

Metilen mavisi ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$) (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) suda (4 g/l), etanolde ve kloroformda kolay çözünen ve suyu kuvvetle tutma özelliği olan koyu mavi renkte bir boyar maddedir (Şekil 6.1.). Metilen mavisinin fiziksel özellikleri Tablo 8.1.' de verilmektedir.



Şekil 6.1. Metilen mavisi molekülünün acık formülü (Yasar ve Özcan, 2004)

Metilen mavisi boyar madde olarak difteri bakteri hücrelerini ve sinir dokusunu boyamak için kullanılabilirdiği gibi, pamuğu saf mavi tona boyamak için de kullanılabilir. Metilen mavisi zayıf bir antiseptiktir fakat diğer antiseptik karışımlarıyla birlikte çok etkilidir. Metilen mavisinin redoks indikatörü olarak kullanımı oldukça yaygındır. Süt analizlerinde redoks indikatörü olarak ve Au, B, Bi, Ce, Cu, Ga, Ge, Hg, In, Sb, Se, Sn, Tl, U, Zn, Pb, Fe, Cr, Ti, V, Mo, Sn ve çözünmüş O_2 belirlenmesinde titrant veya indikatör olarak kullanılmaktadır.

Tablo 6.2. Metilen mavisinin fiziksel özellikleri (Kertmen, 2006)

Sınıflandırma numarası	52015
Suda çözünürlük	%3,55
Alkolde çözünürlük	%1,48
λ_{\max}	665 nm
Molekül ağırlığı	319,9 g/mol
Boya grubu	Tiyazin
İyonizasyon	Asidik

Özellikle tekstil sektöründe ve yukarıda bahsedilen alanlardaki kullanımı nedeniyle atık sularda metilen mavisine sıkça rastlanmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada adsorbat olarak metilen mavisi seçilmiştir (Yasar ve Özcan, 2004).

7. MATERYAL VE YÖNTEM

7.1. Örneklerin Hazırlanması

Çalışmada aktif karbon üretimi için zeytin çekirdeği kullanıldı. Zeytin çekirdeği İzmir ili Torbalı ilçesi sofralık zeytin üreticilerinden temin edildi. Yıkayıp kurutulan numune öğütüldü ve elendi. 4-8, 8-16, 16-30, 30-50, 50-100 mesh aralıklarındaki tane büyüklüklerine ayrıldı. Hazırlanan numuneler nem almaması için kilitli poşetlerde muhafaza edildi. Hammaddenin ve üretilen aktif karbonun kısa (proximate), elementel, BET, FTIR ve TGA analizleri yapıldı ve üst ısı değeri belirlendi. Aktif karbon üretimi deneylerinde 8-16 mesh boyut aralığındaki taneler, analizlerde ise 100 meshin altında kalan taneler kullanıldı.

7.2. Orijinal Numune ve Üretilen Aktif Karbona Yapılan Analizler

7.2.1. Kısa (Proximate) analiz

Zeytin çekirdeğinin elek analizleri sonucu elde edilen 75 µm (100 mesh elek altı) parçacık boyutundaki numuneleri analizde kullanıldı.

7.2.1.1. Nem tayini

Deneysel çalışmalarda kullanılan zeytin çekirdeği örneğinin öncelikle nem tayini yapıldı. Bu tayin 105°C'de Mettler LJ16 nem tayin cihazında, 105 °C sıcaklıkta ve 2 saat süreyle bekletilerek gerçekleştirildi.

7.2.1.2. Uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, uçucu madde tayini için hazırlanan numuneden yaklaşık 1 g tartıldı. Krozenin kapağı örtülerek 900±50°C'deki kül fırına konuldu. Kroze fırında tam olarak 7 dk. bekletildikten sonra, fırından çıkarıldı ve desikatörde soğutulmuş olarak tartıldı. Ağırlık kaybından uçucu madde miktarı tespit edildi. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplandı (ASTM E 897-82).

$$Uçucu Madde(\%) = \left(\frac{g_1 - g_2}{g_1} \right) \times 100 - M$$

(7.1)

Burada;

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, g

g_2 = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, g

M= Kullanılan örneğin nem yüzdesi

7.2.1.3. Kül miktarı tayini

Uçucu madde analizi sonrasında geriye kalan karbon içeriği yüksek atığı içeren kroze ağzı açık olarak 600°C'ye ısıtılan fırında yakılarak sabit tartıma getirildi. Kroze ağırlığından yararlanılarak kalan külün miktarı tespit edildi (ASTM D 1102-84).

$$Kül(\%) = \frac{g_1}{g_2} \times 100 \quad (7.2)$$

Bu eşitlikte;

g_1 = Kül ağırlığı, (g)

g_2 = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

7.2.1.4. Sabit karbon tayini

Sabit karbon miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı.

$$\% \text{ Sabit Karbon} = 100 - (\% \text{ Uçucu madde miktarı} + \% \text{ Nem miktarı} + \% \text{ kül}) \quad (7.3)$$

7.2.2. Kalori tayini

Ham ve aktifleştirilmiş zeytin ısı değerini belirlemek için JULIUS PETERS IBERLIN adyabatik kalorimetresi kullanıldı. Analiz yapılırken kapsül, tel, ve numunelerin tartımı yapıldı. Kapalı sistem içinde ağırlıkları bilinen örneklerin yanması sonucunda açığa çıkan ısı, ısı sensörleri yardımıyla tespit edildi. Aşağıdaki eşitlik yardımıyla kalorileri hesaplandı.

$$\text{Kalori} = (2370.18 \times \Delta T - 4713 \times m_{\text{kap}} - 577.3 \times m_{\text{tel}}) / m_{\text{numune}}$$

Bu eşitlikte;

m_{kap} =kapsül ağırlığı

m_{tel} =tel ağırlığı

m_{numune} =numune ağırlığı

7.2.3. BET Tayini

Bet cihazı mikro, mezo veya makro boyutta gözenek içeren toz veya katı numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle gözenek boyutunu ve dağılımının yüksek ve düşük basınçlarda belirlenmesinde kullanılır. Yöntem, numune yüzeyinin tek bir molekül tabaka ile kaplanması için gerekli gaz miktarının hesaplanması prensibine dayanır. Seramikler, mineral ve maden ürünleri, sinterlenmiş malzemeler, yapı malzemeleri, iyon değiştirici reçineler, aktif karbon, zeolit ilaç hammaddeleri, metalurjik tozlar, aşındırıcılar ve polimer gibi katı ve toz haldeki birçok malzemenin yüzey alanlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır.

7.2.4. FTIR Analizi

Hammaddenin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla uygulanan FTIR spektrumu, Fırat Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvar'ın yapıldı.

7.2.5. Termogravimetrik analiz(TGA)

Termogravimetri (TG) yönteminde, sıcaklık artışına karşılık örneğin kütlesindeki değişim ölçülmektedir. Orijinal numune ve üretilen aktif karbonların TGA analizleri Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde yapıldı.

7.2.6. Elementel analiz

Hammadde ve üretilen aktif karbonların özelliklerini belirlemek için elementel analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Merkezi'nde yapıldı.

7.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal aktifleştirme çalışmaları için K_2CO_3 ve $ZnCl_2$ adsorpsiyon deneylerinde ise renk veren madde olarak metilen mavisi kullanıldı.

7.3.1. ZnCl₂ çözeltisinin hazırlanması

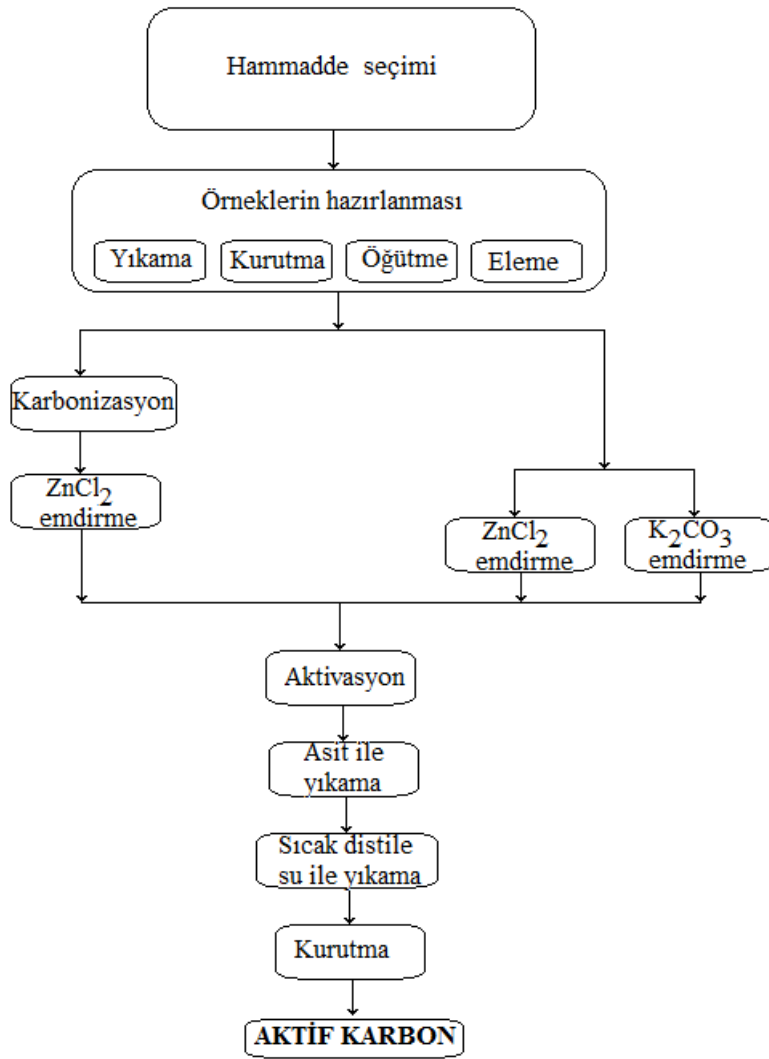
Numunelerin ZnCl₂ çözeltisi ile muamelesi için 300 ml 1.96 M ZnCl₂ çözelti hazırlandı. 80.15 gr ZnCl₂ hassas terazi ile tartıldı. Balon jojeye alındı üzerine su alınarak çalkalandı. 300 ml'ye tamamlanarak çözelti hazırlandı.

7.3.2. Metilen Mavisini çözeltisinin hazırlanması

Metilen mavisinin hidrat içerikli molekül ağırlığı 355.5 g/gmol, hidrat içeriksiz molekül ağırlığı ise 319.5 g/gmol' dür. Hidrat içerikli molekül ağırlığının hidrat içeriksiz molekül ağırlığına oranı 1.112'dir. Bu yüzden 1112 mg metilen mavisinden alındı ve saf su ile 1000 ml'ye tamamlanarak 1000 ppm'lik stok çözeltisi hazırlandı.

7.4. Aktif Karbon Üretimi

Zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretmek için gerçekleştirilen tüm çalışma Şekil 7.2'de verilen akım şemasında verilmektedir.



Şekil 7.1. Zeytin Çekirdeğinden aktif karbon üretimi akım şeması.

7.4.1. Karbonizasyon

Karbonizasyon deneyinde zeytin çekirdekleri, tanecik boyutu 8-16 mesh olacak şekilde öğütülüp elenerek hazırlandı. Zeytin çekirdeklerinden 320 gram hassas terazi ile tartıldı. Tartılan numuneler krozelere konulup kapakları kapatılarak oksijensiz ortamda 500°C' de 2,5 saat süre ile kül fırınında karbonizasyon işlemine tabi tutuldu. % 25 verim ile 80 gram karbonize ürün elde edildi.

7.4.2. ZnCl₂ ile Muamele Etme

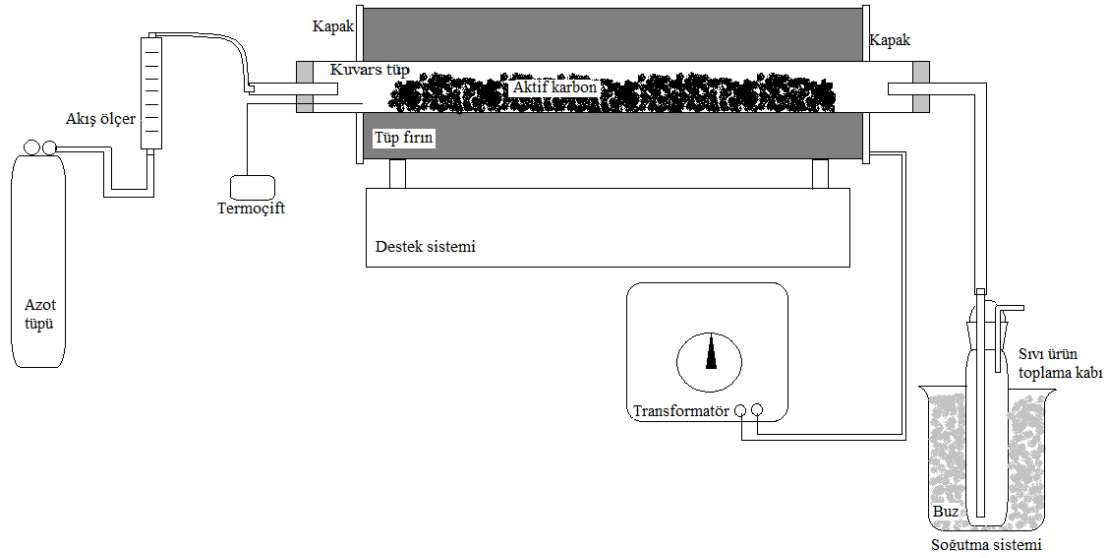
ZnCl₂ emdirme işlemi orijinal zeytin ve karbonize edilmiş zeytin çekirdeğine uygulandı. Hazırlanan numuneler g çekirdek:ml ZnCl₂ çözeltisi oranı 1g:3.75ml olacak şekilde 1.96 M ZnCl₂ çözeltisi ile karıştırıldı. Daha sonra etüvde 12 saat emdirme işlemi uygulandı. Emdirme işlemi tamamlandıktan sonra numune aktifleştirme işlemine hazırlandı.

7.4.3. K₂CO₃ ile Muamele Etme

8-16 mesh tanecik boyutundaki zeytin çekirdeklerinden 160 gram tartıldı. Daha sonra K₂CO₃ çözeltisi (çekirdek/kimyasal oranı 1:1) olacak şekilde karıştırılarak, etüvde 12 saat emdirilme işlemi uygulandı. Emdirme işlemi tamamlandıktan sonra numune aktifleştirme işlemine hazırlandı.

7.4.4. Aktivasyon

Aktivasyon deneyleri Şekil 7.2'de verilen sistemde gerçekleştirildi. Aktivasyon işlemi 45 cm uzunluk ve 2 cm çaplı kuvars tüp içinde yapıldı. Kuvars tüp, 30 cm uzunluğunda ve 10 cm çapında yatay silindirik ısıtma sistemine yerleştirildi. Isıtma sisteminin her iki tarafı kuvars tüpün yerleştirilmesi için açıklık bulunduran kapaklarla kapatıldı. Sistemin ısıtılması ve sıcaklık kontrolü değişik voltaj transformatörü ve termoçift ile yapıldı. Aktivasyon işlemi azot gazı ile sağlanan inert ortamda gerçekleştirildi. Ayrıca kuvars tüp bir cam boru yardımıyla, 0°C'de tutulan su banyosuna yerleştirilmiş sıvı ürün toplama kabından oluşan soğutma cihazı ile birleştirildi.



Şekil 7.2. Aktivasyon sistemi

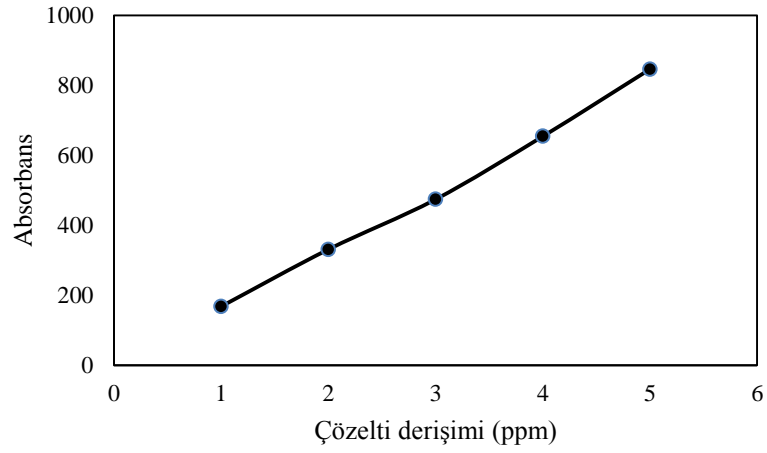
7.4.5. Aktivasyon sonrası asit ve distile su ile yıkama ve kurutma

Aktifleştirme işlemine tabi tutulan numune soğutulduktan sonra, 0.5 M HCl çözeltisiyle 30 dakika liç edildi. Daha sonra sıcak distile su ile pH'ı nötral oluncaya kadar yıkandı ve süzgeç kağıdından süzüldü. Süzülen numune 24 saat laboratuvar ortamında kurutulduktan sonra, azot atmosferinde (100ml/dk) 110°C'de 3 saat boyunca kurutuldu. Üretilen aktif karbon örnekleri adsorpsiyon işlemi ve analizler için hazırlandı.

7.5. Adsorpsiyon Deneyleri

7.5.1. Kalibrasyon eğrisinin hazırlanması

Hazırlanan 1000 ppm'lik stok çözeltiden 100 ppm'lik bir çözelti hazırlandı. Daha sonra elde edilen bu çözeltiden 0.5'lik hacim aralıklarıyla 0.5 ml'den 2.5 ml'ye kadar değişen miktarlarda örnekler alınarak 50 ml' ye seyreltildi. Metilen mavisinin maksimum absorbans gösterdiği 640 nm dalga boyundaki ilk absorbans değerleri spektrofotometreden okundu. Elde edilen absorbans değerlerinden konsantrasyon değerlerine geçebilmek için hazırlanan kalibrasyon eğrisi Şekil 7.3'de verilmiştir.



Şekil 7.3. Metilen mavisi için kalibrasyon eğrisi

7.5.2. Deney Yöntemi

Bu çalışmada kimyasal formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ olan metilen mavisinin 100 ppm konsantrasyonundaki çözeltisinden, zeytin çekirdeklerinden elde edilmiş olan aktif karbon kullanılarak boyar madde giderimi araştırıldı. Adsorbent dozunun araştırıldığı çalışma 100 ppm metilen mavisi konsantrasyonu ve 20°C sıcaklık şartlarında yapıldı. $ZnCl_2$ için 0.5, 0.75 ve 1.0g adsorbent dozu incelenirken, K_2CO_3 için 0.5,1.0,1.5 ve 2.0g adsorbent miktarı incelendi. Belirlenen adsorbent miktarında adsorpsiyon verimine sıcaklığın etkisi araştırıldı. $ZnCl_2$ ile aktifleştirilerek elde edilen aktif karbon ile 20°C, 30°C, 40°C,50°C sıcaklıklarda, K_2CO_3 ile aktifleştirilerek elde edilen aktif karbon ile de 20°C, 35°C, 50°C sıcaklıklarda adsorpsiyon verimi araştırıldı. Çalışmada pH' nın etkisi de incelendi. 20°C ve 100 ppm konsantrasyonunda metilen mavisi çözeltilerinde 2, 5, 7, 10' pH değerlerinde çalışıldı. Ortam pH'ının ayarlanması için 0.1 N HCl, 0.01 N HCl, 0.1 N NaOH, 0.01 N NaOH kullanıldı. Aktif karbonun metilen mavisini daha iyi adsorplaması için işlem çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirildi. Denemelerde 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 120. dakikalarda örnekler alındı, 4000 devirde 5 dakika süre ile santrifüj işlemi uygulandıktan sonra spektrofotometre cihazı ile absorbans değerleri okundu . Adsorplama yüzdesi miktarı aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\%A=(C_0-C_S).100/C_0$$

$$\%A=\text{Adsorplama yüzdesi}$$

$$C_0=\text{Başlangıçtaki adsorbat konsantrasyonu(mg/l)}$$

$$C_S=\text{Son adsorbat konsantrasyonu(mg/l)}$$

8.BULGULAR VE TARTIŞMA

8.1. Aktif Karbon Üretimi Deney Sonuçları

8.1.1. Aktif karbonun karakterizasyonu

8.1.1.1. Kısa ve elementel analizler

Tablo 8.1.'de zeytin çekirdeği ve bundan üretilen aktif karbonların kısa analiz sonuçları verilmektedir. Üretilen aktif karbonların kül ve uçucu madde oranları azalırken sabit karbon oranının arttığı tespit edildi. Aktivasyon işlemi sonrası uçucu madde oranı ~4 kat azalırken, sabit karbon oranının ~4.5 kat arttığı belirlendi.

Tablo 8.2.'de orijinal zeytin çekirdeği ve bundan üretilen aktif karbonların elementel analiz ve üst ısı değerleri verilmektedir. Aktifleştirme işlemi sonrasında karbon oranı artarken hidrojen, azot, kükürt ve oksijen oranlarının düştüğü görüldü. En yüksek karbon oranı K_2CO_3 ile aktifleştirilen numuneden elde edildi. Burada K_2CO_3 'ün bir hidrojen ve oksijen giderimine neden olduğu ve karbon oranını yükselttiği söylenebilir (Yahya ve ark., 2015).

Üst ısı değerleri karşılaştırıldığında, elde edilen aktif karbonların üst ısı değerleri orijinal numuneden yüksek bulundu. Bunun artan karbon oranından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 8.1. Orijinal ve aktifleştirilmiş zeytin çekirdeğinin kısa (proximate) analiz sonuçları.

Numune	%Nem	%Uçucu madde	%Kül	%Sabit karbon
Orijinal Zeytin Çekirdeği	4.3	75.7	2.4	17.4
ZnCl ₂ ile 410°C'de aktifleştirilmiş zeytin çekirdeği	-	15.6	0.4	84.0
ZnCl ₂ ile 410°C'de iki basamaklı aktifleştirilmiş zeytin çekirdeği	-	20.6	1.5	77.9
K ₂ CO ₃ ile 700°C'de aktifleştirilmiş zeytin çekirdeği	-	18.8	1.5	79.7

Tablo 8.2. Orijinal ve aktifleştirilmiş zeytin çekirdeğinin elementel analiz sonuçları.

Numune	%C	%H	%S	%N	%O*	Üst ısı değ. (cal/g)
Orijinal Zeytin Çekirdeği	52.15	8.167	1.175	0.065	38.443	4965.5
ZnCl ₂ ile 410°C'de aktifleştirilmiş zeytin çekirdeği	75.62	3.481	0.036	0.060	20.81	6815.13
Karbonize edilip, ZnCl ₂ ile 410°C'de aktifleştirilmiş zeytin çekirdeği	65.22	3.077	0.056	0.052	31.595	6707.5
K ₂ CO ₃ ile 700°C'de aktifleştirilmiş zeytin çekirdeği	88.65	2.397	-	-	8.953	5907.2

*Farktan hesaplanmıştır

8.1.1.2. BET ve SEM analizleri

Tablo 8.3. Farklı yöntemlerle zeytin çekirdeğinin aktifleştirilmesi verileri

Madde	% Aktif karbon	BET yüzey alanı (m ² /g)
Orijinal zeytin çekirdeği	-	0.2504
ZnCl ₂ ile 410°C'de aktifleştirilmiş zeytin çekirdeği	31.25	747.35
Karbonize edilip, ZnCl ₂ ile 410°C'de aktifleştirilmiş zeytin çekirdeği	25.00	0.7302
K ₂ CO ₃ ile 700°C'de aktifleştirilmiş zeytin çekirdeği	21.88	498.83

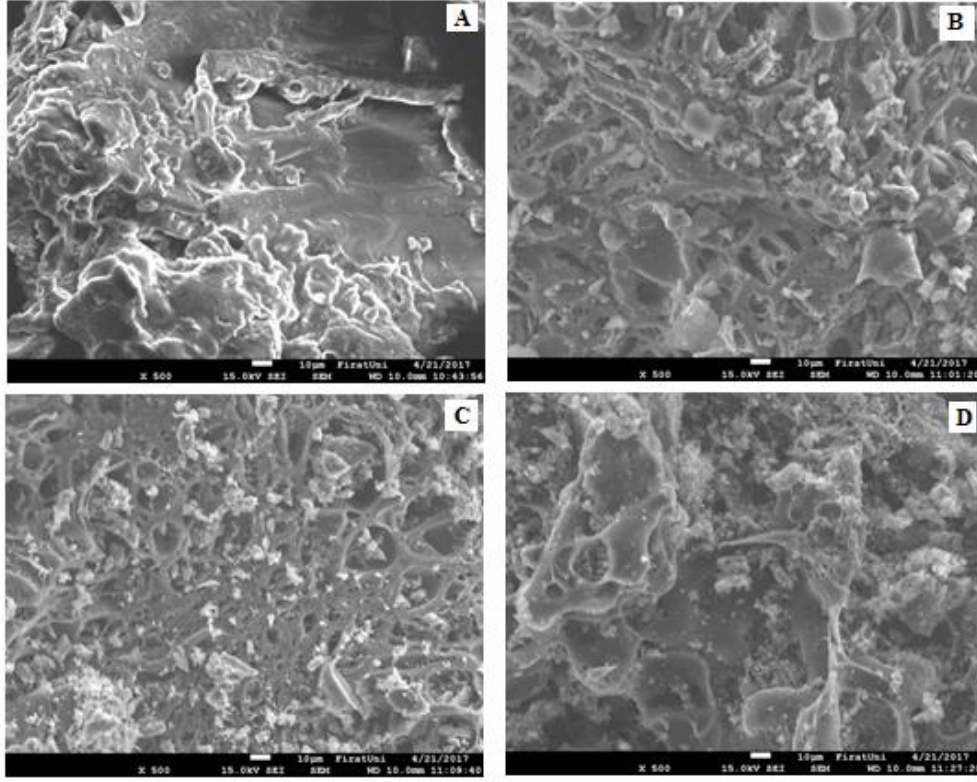
Tablo 8.3.'de aktifleştirilme yüzdesi ve BET yüzey alanı sonuçları verilmektedir. Orijinal zeytin çekirdeğine ZnCl₂ ile muamele edilerek elde edilen karbonun aktifleştirilme yüzdesi ve BET yüzey alanı daha yüksek bulundu. Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal önemlidir. Çünkü her bir kimyasal numuneye farklı etki eder. ZnCl₂ aktif karbondaki mikro gözenekli yapı oluşumuna neden olmaktadır. ZnCl₂ lignoselülozik yapıdan su moleküllerini ekstrakte etmesi ve genleşme etkisi ile selüloz molekülünün yan bağlarını kırarak iç ve dış yüzeyde gözeneklerin artmasına neden olur. Bu yüzden ZnCl₂ ile yapılan çalışmalarda daha fazla yüzey alanı elde edilmektedir (Yahya, 2015). Bu çalışmada da en yüksek yüzey alanı ZnCl₂ ile yapılan aktivasyon işlemi ile elde edildi.

Karbonizasyon işlemi karbon içeren bir maddeden termal bozunma ile karbon dışı maddelerin uzaklaştırılmasıdır. Bu işlemin amacı numunenin karbon içeriğini zenginleştirmektir. Aktivasyondan önce yapılan bu işlem oluşacak gözeneklere katkıda bulunabilir. Fakat karbonizasyon parametrelerinin dikkatle seçilmesi gerekir. Çünkü bu işlem son üründe önemli etkiye sahiptir. Karbonizasyon işleminde sıcaklık en önemli parametredir. Yüksek sıcaklıkta daha iyi kalitede char elde edilir (Nor, 2013). Bu çalışmada zeytin çekirdeğinin bir bölümüne 410 °C’de karbonizasyon işlemi yapıldı ve sonra ZnCl₂ emdirildi ve 410 °C’de azot atmosferinde aktifleştirildi. Fakat yapılan BET yüzey alanı analizinin beklenenin aksine çok düşük olduğu tespit edildi. Bu durumun karbonizasyon sıcaklığı düşük olduğundan kaliteli bir char elde edilememesinden son ürünü olumsuz etkilendiğini söyleyebiliriz.

K₂CO₃ ile yapılan aktivasyon işleminde BET yüzey alanı artarken, ürün veriminin azaldığı belirlendi. Bu durum birkaç farklı mekanizmadan kaynaklanabilir. Birincisi 500 °C’nin altındaki sıcaklıklarda kimyasal aktivasyon aracı olan K₂CO₃’ın yapıda dehidrasyon ve eliminasyon reaksiyonlarının artmasına sebep olması ve buna bağlı olarak yapıdaki uçucu bileşenlerin uzaklaşmasıyla yeni gözenek oluşumunun artması olabilir. İkincisi ve en önemli neden ise, inert ortamda, 700°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda, biyokütlenin yapısındaki kristal ve çapraz bağlı yapıların kısmen bozulması sonucu, yapıdaki karbonun; inert şartlarda aşağıdaki reaksiyonlara göre K, K₂O, CO ve CO₂ oluşturmak üzere indirgenmesidir (Foo, 2012).



Çünkü yüksek sıcaklıkta çapraz bağlı yapıların kısmi bozulması ile daha düzensiz bir hale geçen karbon, kolaylıkla reaksiyona girmektedir (Hayashi ve ark. 2002; Adinata ve ark. 2007). Ayrıca aktivasyon esnasında oluşan potasyum buharlaşarak char matrisinin iç yapısına difüze olur ve yukarıdaki reaksiyona göre mevcut gözenekleri genişletir ve yeni gözenekler oluşturur (Foo, 2012).

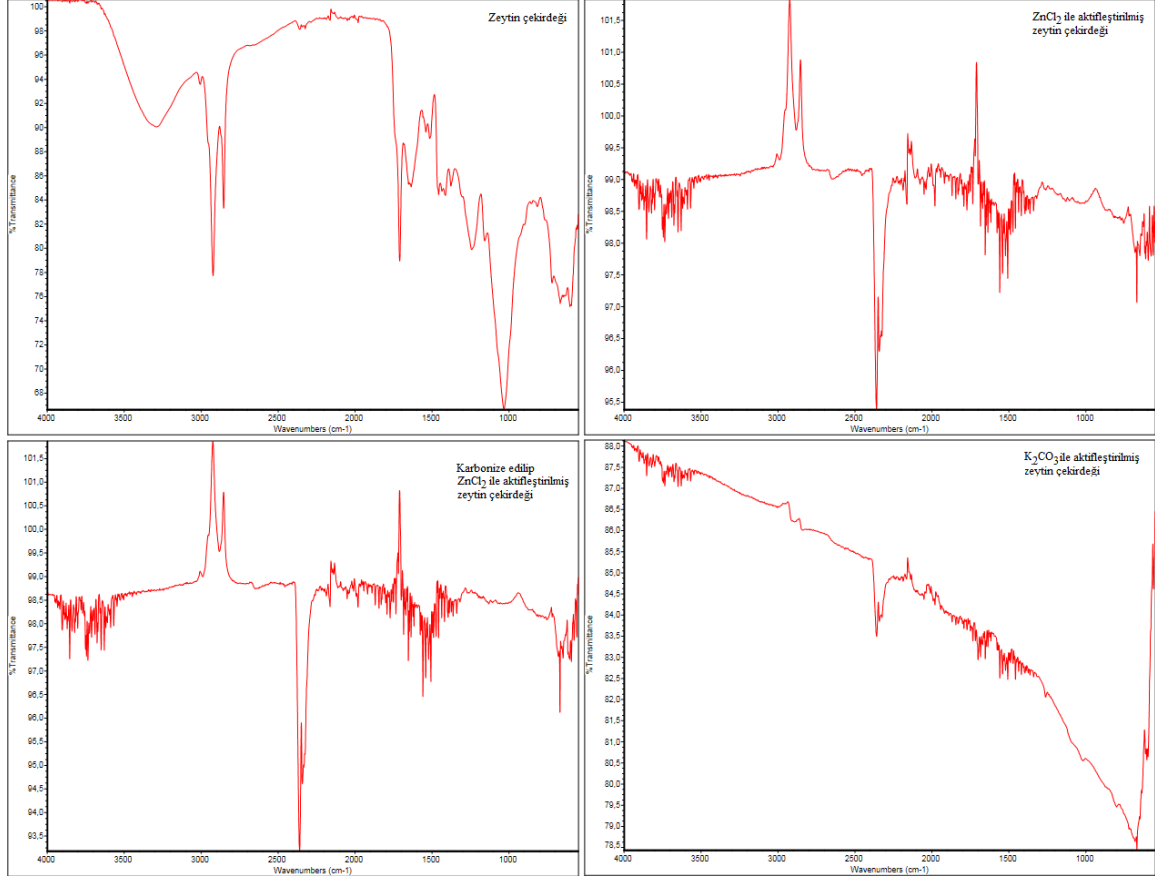


Şekil 8.1. Orijinal zeytin çekirdeği ve üç farklı yöntemle üretilen aktif karbonların SEM analizi (A: Orijinal zeytin çekirdeği, B: $ZnCl_2$ ile $410^\circ C$ 'de aktifleştirilmiş zeytin çekirdeği, C: Karbonize edilip, $ZnCl_2$ ile $410^\circ C$ 'de aktifleştirilmiş zeytin çekirdeği, D: K_2CO_3 ile $700^\circ C$ 'de aktifleştirilmiş zeytin çekirdeği).

Örneklerin yüzey morfolojilerini belirlemek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanıldı. Ham zeytin çekirdeği ve üretilen aktif karbonların SEM görüntüleri Şekil 8.1'de verilmektedir. Ham numune ve aktif karbonların yüzey topoğrafyasında belirgin fark olduğu görüldü. Ham zeytin çekirdeğinde gözenek ve çatlaklar görülmezken, üç farklı metotla üretilen aktif karbonlarda oluşan gözenekli yapı açıkça görülmektedir. Bu gözenek ve çatlaklar yüzeye emdirilen kimyasal reaktifin aktivasyon esnasında buharlaşarak boşluk oluşturmaktan kaynaklanmaktadır. Ayrıca aktivasyon işlemi sonucunda $0.5M$ HCl ile uygulanan liç işlemi de mikro gözenek oluşmasına neden olmaktadır (Deng ve diğ.,2010). Aktif karbonların SEM görüntüleri karşılaştırıldığında $ZnCl_2$ emdirilerek üretilen aktif karbonun daha fazla gözenekli bir yapıya sahip olduğu belirlendi. Bu durum BET yüzey analizi verileri ile de desteklenmektedir. Böylece aktif karbon üretiminde kullanılan yöntem ve kullanılan kimyasalın gözenek oluşumunu

etkilediği tespit edildi. İlave olarak K_2CO_3 emdirilerek üretilen aktif karbonun SEM görüntüleri süngerimsi veya bal peteğine benzer bir yapıya dönüştüğünü göstermektedir.

8.1.1.3. FTIR analizi



Şekil 8.2. Orijinal zeytin çekirdeği ve üç farklı yöntemle üretilen aktif karbonların FTIR spektrumları.

Aktif karbonun gözenekli yapısı adsorpsiyon özelliklerinin tanımlanmasında çok önemlidir. Fakat adsorbantın yüzey kimyası da ihmal edilmemelidir. Bu konuda FTIR spektrumu zeytin çekirdeği ve ondan üretilen aktif karbonların yüzey kimyası ve fonksiyonel grupları hakkında bilgi verir. Şekil 8.2.'de Zeytin çekirdeği ve bundan farklı şartlarda elde edilen aktif karbonların FTIR spektrumları ve Tablo 8.4.'de ise bu spektrumların değerlendirilmesi verilmektedir.

FTIR spektrumları genel olarak incelendiğinde, $ZnCl_2$ ile muamele etmeden önce uygulanan karbonizasyon işleminin organik yapı üzerinde değişikliğe neden olmadığı tespit edildi. Hem karbonize edilmiş hem de ham zeytin çekirdeğinin $ZnCl_2$ emdirilerek

aktivasyon işlemi uygulanan numunelerin FTIR spektrumlarının aynı olduğu görüldü. Bu durumun zeytin çekirdeğinin lignin içeriğinin (%44.9) yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Uygulanan karbonizasyon sıcaklığının ligninin parçalanma sıcaklığının altında olmasından dolayı organik yapının etkilenmediği tespit edildi.

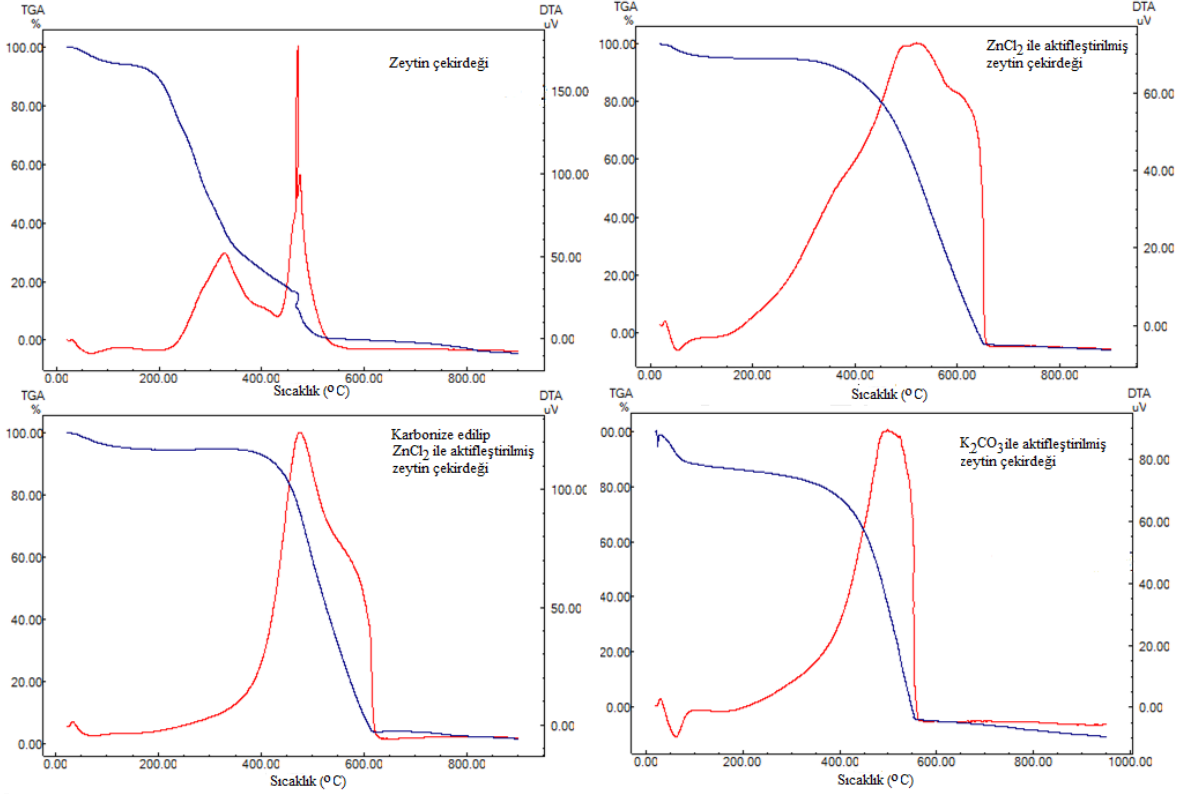
Orijinal zeytin çekirdeğinin FTIR spektrumu, yapısında fazla miktarda –OH grupları, ligninin yapısından kaynaklanan alkoller (koniferil ve sinapil alkol) ve fenolik gruplar içerdiğini göstermektedir. Aktivasyon işlemi ile bu bileşiklerin değişime uğradığı belirlendi.



Tablo 8.4. FTIR spektrumunun değerlendirilmesi.

Band numarası	Numune				Değerlendirme
	Zeytin çekirdeği	ZnCl ₂ ile aktifleştirilmiş	Karbonize + ZnCl ₂ ile aktifleştirilmiş	K ₂ CO ₃ ile aktifleştirilmiş	
1	-	3850-3730	3850-3730	3850-3730	İzole edilmiş OH grupları (yakout ,2012)
2	3300	-	-	-	Hidroksil fonksiyonel grupları –OH gerilme titreşimi veya adsorplanmış su
3	2920-2850	-	-	-	Alifatik C–H gerilmesi
4	-	2360	2360	2360	C=O gerilmesi
5	-	2320	2340	-	Metilen gruplarının C=H bağı
6	1710	1730	1730	1709	Aldehit, keton, lakton, ve karboksil gruplarının C=O gerilme titreşimi
7	1630	1650	1650	1650	C=C konjuge çift bağ genişmesi veya aromatik eterlerde bulunan aromatik-oksijen bandı
8	1540-1520	1560-1510	1560-1510	1560-1520	Aromatik C=C bağı gerilimi
9	1400-1370	-	-	-	Fenolik grupların varlığını gösteren –OH bükülme titreşimi
10	1250-1040	-	-	-	Asitler, alkoller, fenoller, eterler ve esterlerin gruplarında bulunan C–O gerilmesi
11	666	668	668	668	Alkenler ve benzenden türeyen bileşiklerin, γ (C–H) düzlem dışı deformasyonu

8.1.1.4. TGA-DTA analizleri



Şekil 8.3. Orijinal zeytin çekirdeği ve üç farklı yöntemle üretilen aktif karbonların TGA ve DTA analizi.

Orijinal zeytin çekirdeği ve elde edilen aktif karbonların termal davranışları argon atmosferi altında Termo Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemi ile belirlendi. TGA ve DTA analiz verileri Şekil 8.3’de verilmektedir. Zeytin çekirdeğinin ağırlık kaybının üç aşamada gerçekleştiği görülmektedir. 100°C civarındaki ilk ağırlık kaybı fiziksel olarak adsorplanmış su ve düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenlerin termal desorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan 200 ile 500°C arasında daha hızlı bir ağırlık kaybı gözlemlendi. Bu kütle kaybı biyo kütlenin lignoselülozik yapısının bozulmasından dolayıdır. Lignoselülozik yapının termal bozunması 200°C’de başlar. 200 ile 260°C sıcaklık aralığında hemiselüloz bozunur ve bunu 300°C’de selülozun hızlı parçalanma reaksiyonları izlemektedir. Daha sonrada 280-500°C arasında lignin parçalanması başlar. Zeytin çekirdeği için DTA eğrisinin ilk pik verdiği bölge 290 -350 °C sıcaklık aralığında gözlemlendi. Bu bölge hemiselüloz ve özellikle selülozun yoğun parçalanma

reaksiyonlarının gerekleŖtiđi bölgeye karŖılık gelmektedir. 500 °C de görülen ikinci pik ise ligninin bozunduğu bölgeyi iŖaret etmektedir.

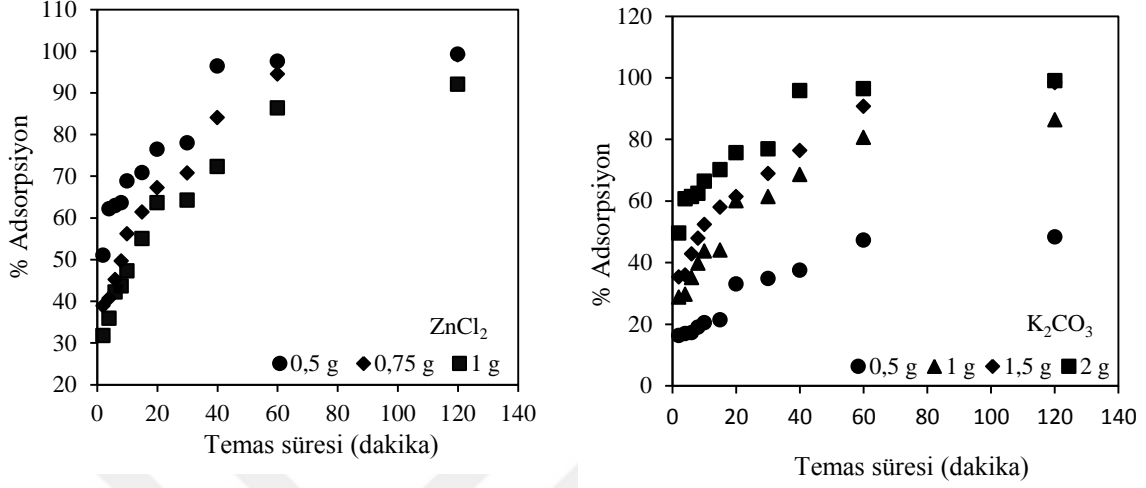
Ŗekil 8.3’de zeytin çekirdeğinden farklı metotlarla üretilen aktif karbonların TGA ve DTA eğrileri de incelendiğinde genel olarak ağrılık kaybının 450-600 °C sıcaklık arağında gerekleŖtiđi tespit edildi. Bu durum aktivasyon iŖlemi esnasında hemiselüloz ve selülozun parçalandığı ve aktif karbondaki lignoselülozik yapıdan ağrılıklı olarak lignin bileŖiklerinin kaldığını göstermektedir. TGA ve DTA eğrileri de bu sonucu desteklemektedir. Ağrılık kaybının yüksek olduğu sıcaklık aralığı lignin bozunduğu bölgeye karŖılık gelmektedir.

Orijinal numune ve Aktif karbonların TGA eğrileri karŖılaŖtırıldıđında karbonize edilerek hazırlanan aktif karbondaki görülen 650 °C’den sonra kalan madde aktivasyon vasıtası olarak kullanılan $ZnCl_2$ ’nin tam olarak uzaklaŖtırılmadıđını göstermektedir. Ŗekil 8.1’de aynı numune için verilen SEM görüntülerinde de uzaklaŖtırılmayan inorganik tuzlar görülmektedir.

8.2. Adsorpsiyon Deneyleri Sonuçları

Adsorpsiyon deneylerinde yüksek BET yüzey alanına sahip $ZnCl_2$ ve K_2CO_3 ile aktifleŖtirilen numuneler kullanıldı. Adsorpsiyon verimlerine adsorbent baŖlangı konsantrasyonları, alıŖma sıcaklığı ve pH’ının etkisi incelendi.

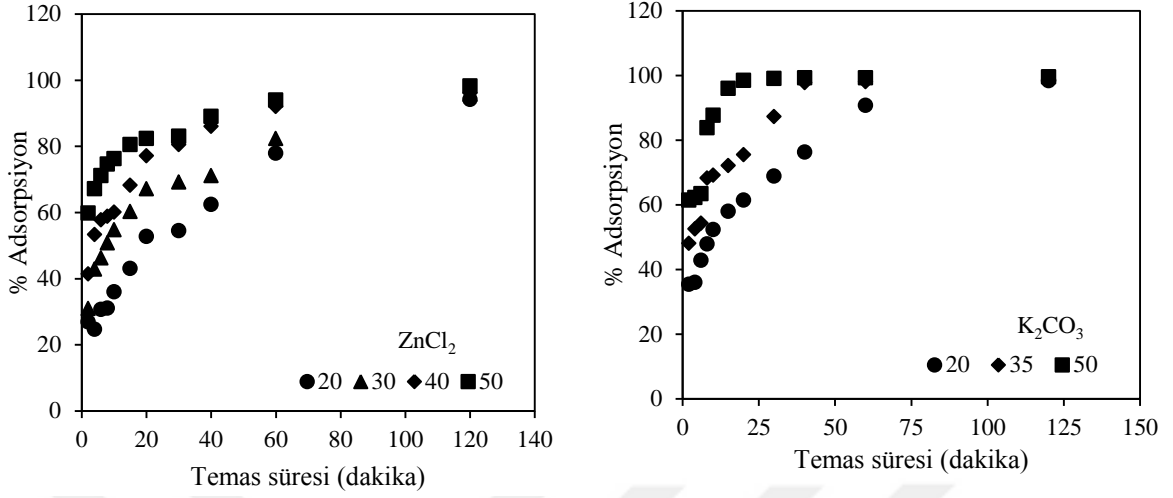
8.2.1. Adsorbent miktarının adsorpsiyon verimine etkisi



Şekil 8.4. Aktif karbonun adsorpsiyon verimine adsorbent dozunun etkisi (20°C,100 ppm metilen mavisi konsantrasyonu)

Adsorbent miktarının adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisi Şekil 8.4. de görülmektedir. ZnCl₂ ile hazırlanan aktif karbonda 0.5g adsorbent miktarı ile yüksek adsorpsiyon verimi elde edilirken, K₂CO₃ile hazırlanan aktif karbonda 1.5 ve 2 g adsorbent miktarı ile yüksek verim elde edildi. Yapılan deneylerde adsorpsiyon veriminin birbirine yakın olmasından dolayı en uygun adsorbent dozu 1.5 g olarak belirlendi. Her iki aktif karbon karşılaştırıldığında ZnCl₂ ile hazırlanan aktif karbonun miktar ve adsorpsiyon verimi açısından daha avantajlı olduğu tespit edildi.

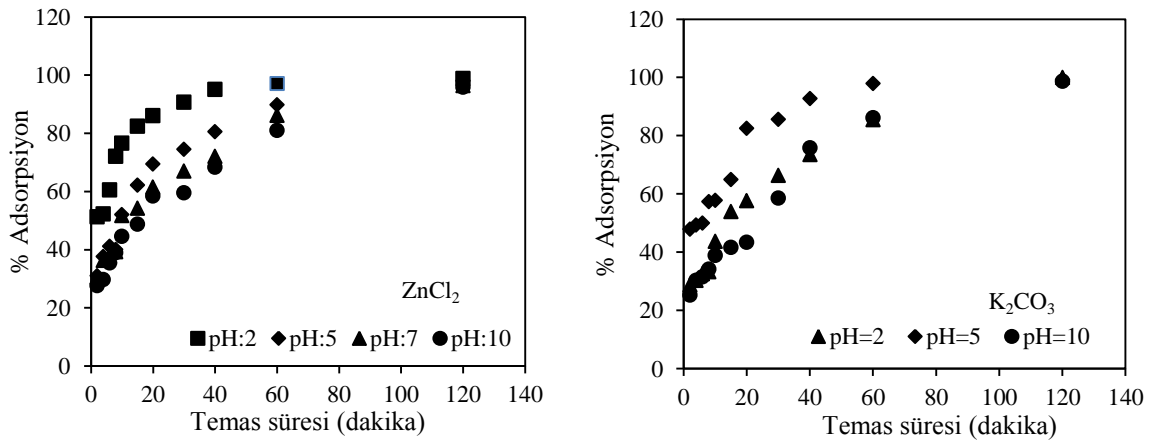
8.2.2.Çalışma sıcaklığının adsorpsiyon verimine etkisi



Şekil 8.5. Aktif karbonun adsorpsiyon verimine çalışma sıcaklığının etkisi (100 ppm metilen mavisi konsantrasyonu, 1g ZnCl₂, 1.5g K₂CO₃)

Şekil 8.5’de çalışma sıcaklığının adsorpsiyon verimine etkisi verilmektedir. Her iki numunenin de artan sıcaklıkla adsorpsiyon verimlerinin arttığı tespit edildi. Bu durumun (özellikle ilk bir saat içinde) sıcaklığın yükselmesi ile parçacık içi difüzyon hızının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Hameed vd. 2007).

8.2.3. Çalışma pH’ının adsorpsiyon verimine etkisi



Şekil 8.6. Aktif karbonun adsorpsiyon verimine ortam pH’ının etkisi (20°C,100 ppm metilen mavisi konsantrasyonu, 1g ZnCl₂, 1.5g K₂CO₃)

Ortam pH'ının adsorpsiyon verimine etkisi Şekil 8.6'da verilmektedir. Yapılan çalışmada , $ZnCl_2$ ile aktifleştirerek elde edilen aktif karbonun metilen mavisi gideriminde $pH=2$ 'de ilk bir saatte %98 verime ulaştığı görüldü. Asidik ortamda $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin yüksek, nötr ve bazik ortamlarda ise düşük olduğu tespit edildi. K_2CO_3 ile hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon veriminin zayıf asidik ortamda yüksek olduğu tespit edildi.



9.SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada, ülkemiz ekonomisi açısından önemli bir yeri olan zeytinin çekirdeğinden farklı kimyasal aktivasyon yöntemleriyle aktif karbon üretilmiştir. Üretilen aktif karbonun karakterizasyonu üzerine üretim yönteminin etkisinin ortaya konulduğu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

- Üretilen aktif karbonların kül ve uçucu madde oranları azalırken sabit karbon oranının arttığı tespit edildi. Aktifleştirme işlemi sonrasında karbon oranı artarken hidrojen, azot, kükürt ve oksijen oranlarının düştüğü görüldü. Üst ısı değerleri karşılaştırıldığında, elde edilen aktif karbonların üst ısı değerleri orijinal numuneden yüksek bulundu.
- Orijinal zeytin çekirdeğine $ZnCl_2$ emdirilerek elde edilen karbonun aktifleştirilme yüzdesi ve BET yüzey alanı daha yüksek bulundu. Zeytin çekirdeğinin bir bölümüne $410\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karbonizasyon işlemi sonrasında $ZnCl_2$ emdirilerek aktifleştirilmesi sonucunda elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı analizinin beklenenin aksine çok düşük olduğu tespit edildi. K_2CO_3 ile yapılan aktivasyon işleminde BET yüzey alanı artarken, ürün verimi azaldığı belirlendi.
- Ham numune ve aktif aktif karbonların yüzey topoğrafyasında belirgin fark olduğu görüldü. Ham zeytin çekirdeğinde gözenek ve çatlaklar görülmezken, üç farklı metotla üretilen aktif karbonlarda oluşan gözenekli yapı açıkça görülmüştür. $ZnCl_2$ emdirilerek üretilen aktif karbonun daha fazla gözenekli bir yapıya sahip olduğu ve K_2CO_3 emdirilerek üretilen aktif karbonun SEM görüntüleri süngerimsi veya bal peteğine benzer bir yapıya dönüştüğünü tespit edildi.
- $ZnCl_2$ ile muamele etmeden önce uygulanan karbonizasyon işleminin organik yapı üzerinde değişikliğe neden olmadığı tespit edildi. Orijinal zeytin çekirdeğinin FTIR spektrumu, yapısında fazla miktarda $-OH$ grupları, ligninin yapısından kaynaklanan alkoller (koniferil ve sinapil alkol) ve fenolik gruplar içerdiğini göstermektedir. Aktivasyon işlemi ile bu bileşiklerin değişime uğradığı belirlendi.

- TGA ve DTA analiz verilerine göre zeytin çekirdeğinin ağırlık kaybının üç aşamada gerçekleştiği tespit edildi. 100°C civarındaki fiziksel olarak adsorplanmış su ve düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenlerin termal desorpsiyonu, 200 ile 500°C biyo kütlenin lignoselülozik yapısının bozulması ve 500 °C de civarında başlayan ligninin bozunması.
- Aktif karbonların TGA ve DTA eğrilerinden ağırlık kaybının 450-600 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiği görüldü. Aktivasyon işlemi esnasında hemiselüloz ve selülozun parçalandığı ve aktif karbonda lignoselülozik yapıdan ağırlıklı olarak lignin kaldığını tespit edildi.
- Üretilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için metilen mavisi adsorpsiyonu gerçekleştirildi. ZnCl₂ ile hazırlanan aktif karbonda 0.5g adsorbent miktarı ile yüksek adsorpsiyon verimi elde edilirken, K₂CO₃ ile hazırlanan aktif karbonda 1.5g miktarı ile yüksek verim elde edildi. Her iki aktif karbon karşılaştırıldığında ZnCl₂ ile hazırlanan aktif karbonun miktar ve adsorpsiyon verimi açısından daha avantajlı olduğu tespit edildi.
- Artan çalışma sıcaklığının adsorpsiyon verimini artırdığı tespit edildi.
- ZnCl₂ ile aktifleştirerek elde edilen aktif karbonun metilen mavisi gideriminde pH=2'de ilk bir saatte %98 verime ulaştığı görüldü. K₂CO₃ ile hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon veriminin zayıf asidik ortamda yüksek olduğu tespit edildi.

KAYNAKLAR

- Akyıldız, H., (2007).** H₃PO₄ Aktivasyonu ile Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi , İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Angın Dilek, (2005).** Aspir (Charthamus Tinctorius L.) Tohumu Pres Küspesinin Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi, *Doktora tezi*, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Angın Dilek, (2013).** Altıntig, T. E. Kose, Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation, *Bioresource Technology*. 148 542–549.
- Angın Dilek ,(2014).** Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride, *Fuel*, 115, 804–811.
- Anonim, (2010).** FAO, Dünya Gıda ve Tarım Organizasyonu, www.fao.org, FAOSTAT, Erişim, 25.12.
- Avcı Ö. A. (2008).** Kayısı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon ile Çözeltilerde Krom (VI) Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aygün, A., (2002).** Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bagheri, N., Abedi, J., (2009).** Preparation of high surface area activated carbon from corn by chemical activation using potassium hydroxide, *Chemical Engineering Research and Design*, In press.
- Bansal, R. C., Goyal, M., (2005).** Activated carbon adsorption, Taylor & Francis Group, 497p.
- Bansal, R.C., Donnet J.B. and Stoeckli F. (1988).** Active Carbon, Marcel Dekker, New York.
- Berger, B. B., (1987).** Control of Organic Substances in Water and Wastewater, Park Bridge, Noyes Data Corp., N.J., USA.

- Bridgwater, A.V., (2003).** Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, *Chemical Engineering Journal*, 91, 87-102.
- Budinova, T., Petrov, N., Para, J., Baloutzov, V., (2008).** Use of an activated carbon from antibiotic waste for the removal of Hg(II) from aqueous solution, *Journal of Environmental Management*, 88, 165-172.
- Cheremisinoff P.N. and Ellerbusch F., (1978).** Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science Publishers, Inc., New York.
- Çetin ve Mete, (2006).** Adsorption studies on the treatment of textile dyeing effluent by activated carbon prepared from olive Stones by ZnCl₂ activation.
- Dara, Ramis. (2010).** Sofralara Geldi Bahar Baharatlar- Kokulu Otlar Yerel ve Evrensel Tatlar. İstanbul : Yapı Kredi Yayınları.
- Demiral H., Demiral I., Belgin Karabacakoglu, Tümsek F., (2011).** Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation.
- Deng A., (2010).** Preparation and Characterization of Activated Carbon from Apple Waste by Microwave-Assisted Phosphoric Acid Activation: Application in Methylene Blue Adsorption.
- Dertli, H. (2004).** Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Aktif Karbon Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dural, M.U, Cavas, L., Papageorgiouc, S.K., Katsaros, F.K., (2011).** Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal*, 168, 77- 85.
- Ekpete, O.A., Horsfall, M.J., (2011).** Preparation and Characterization of Activated Carbon derived from Fluted Pumpkin Stem Waste (*Telfairia occidentalis* Hook F), *Research Journal of Chemical Sciences*, 2231-606X.
- Erkurt, F. E., (2006),** “Reaktif Boyar Maddelerin Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilme Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Fierro V., Torne-Fernandez V., Celzard A., (2006).** Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterisation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 92: 243-250.

- Ghouma I. G., Jeguirim M., Dorge S., Limousy L., Ghimbeu C.M., Ouederni A., (2015).** Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO₂ at ambient temperature.
- Girgis, B.S., Attia, A.A. ve Fathy, N.A., (2007).** Modification in Adsorption Characteristics of Activated Carbon Produced by H₃PO₄ Under Flowing Gases. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 299: 79–87.
- Gülbayır, D.D., (2008).** Şeftali Çekirdeği ve Polimer Esaslı Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Krom (IV) Giderimi. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gündoğdu, A., (2010).** Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Gündüzoğlu, G., (2008).** şeker pancarı küspesinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Gómez-Tamayo, M., Macias-Garcia, A., Diez, M., Cuerda-Correa, E. M., 2008.** Adsorption of Zn(II) in aqueous solution by activated carbons prepared from evergreen oak (*Quercus rotundifolia* L.), *Journal of Hazardous Materials*, 153, 28 – 36.
- Hameed B. H., Din, A. T. M. ve Ahmad A. L., (2007).** “Adsorption of Methylene Blue onto Bamboo-based Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium Studies”, *Journal of Hazardous Materials*, 141:819-825.
- Han, R., Wang, Y., Yu, W., Zou, W., Shi, J. ve Liu, H., (2007a).** “Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Rice Husk in a Fixed-bed Column”, *Journal of Hazardous Materials*, 141:713-718.
- Han, R., Zou, W., Yu, W., Cheng, S., Wang, Y. ve Shi, J., (2007b).** “Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Fallen Phoenix Tree’s Leaves”, *Journal of Hazardous Materials*, 141:156-162.
- Hassler, J. (1967).** Activated Carbon. Chemical Publishing Co., London.
- İçoğlu, H. İ., (2006).** “Pamuklu Dokunmuş Kumaşların Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması ve Uygulama Yöntemlerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Joannidou ve arkadaşları., (2010).** Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption.
- Kabak, H., (2008).** “Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kalaycı, G., (2008).** “Polianilin/Aktif Karbon Kompozit Maddesinin Sentezi, Karakterizasyonu ve İletken Film Yapımı”, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Katori, K., Nagai, H. and Shüki, Z. (1977).** U.S. Patent, No: 4045368.
- Kırveli Ş., (2007).** Biyokütle Enerji Kaynağı Olarak Pirinanın Doğrudan Yakılmasında Klinoptilolit Kullanımının Isıl Davranış Ve Emisyon Değerlerine Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans, Ege Üniversitesi, Tezi, Fen bilimleri Enstitüsü.
- Koçer, N. N., (2007).** Ünlü, A., Doğu Anadolu Bölgesinin Biyokütle Potansiyeli ve Enerji Üretimi, Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları, 175 – 181.
- Küçükgül, E.Y. (2004).** Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6, 42-56.
- Foo K.Y., B.H. Hameed., (2012).** Bioresource Technology. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K_2CO_3 activation, 104, 679–686.
- Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., (2004).** Role of chemical activation in the development of carbon porosity, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 241, 15–25.
- Nagai, H., Katori, K., Shüki, Z. and Amagi, Y., (1975).** U.S. Patent, No:3909449.
- Nor N.M. , Lau Lee Chung, Lee Keat Teong, Abdul Rahman Mohamed, (2013).** Journal of Environmental Chemical Engineering. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review, 1,658–666.
- Obregón-Valencia D , M. del Rosario Sun-Kou, (2014) .** Comparative cadmium adsorption study on activated carbon prepared from aguaje (*Mauritia flexuosa*) and olive fruit stones (*Olea europaea* L.), Journal of Environmental Chemical Engineering 2 2280–2288.

- Okoye, A.I., Ejikeme, P.M., Onukwuli, O.D., (2010).** Lead removal from wastewater using fluted pumpkin seed shell activated carbon: Adsorption modeling and kinetics, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 1735-1472.
- Özdemir I., Şahin M., Orhan R., Erdem M., (2014).** Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation.
- Patrick, P.J., (1995).** “Porosity in Carbons”, Edward Arnold, ISBN: 0340544732, 209-253, Great Britain.
- Pereira R.G., Veloso C.M., Silva N.M., Sousa L.F., Bonomo R.C.F., Souza A.O., Guarda Souza M.O., Fontan R.C.I., (2014).** Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H_3PO_4 and $ZnCl_2$ as activating agents for BSA and α -lactalbumin adsorption.
- Sahu J.N., J. Acharya, B.C., (2010).** Meikap, Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology, *Bioresource Technology* 101, 1974–1982.
- Saka C., (2010).** BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with $ZnCl_2$.
- Sarioğlu N., (2007).** Mısır Saplarının Hızlı ve Katalitik Pirolyzi ile Ürünlerin Karakterizasyonu, Yüksek lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Savcı, S., (2005).** “Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki *Myriophyllum Spicatum* Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Shafey E.I., Syeda N.F. Ali, Saleh Al-Busafi, Haider A.J. Al-Lawati, (2016).** Preparation and characterization of surface functionalized activated carbons from date palm leaflets and application for methylene blue removal.
- Soleimani, M., Kaghazchi, T., (2008).** Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones – An agricultural waste, *Bioresource Technology*, 99, 5374 – 5383.
- Taşar Ş., (2011).** Mobilya fabrikası atık tozunun pirolizi, Yüksek Lisans Tezi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elazığ.
- Tutuş, A. ve Akgül, M., (2001).** Atık Kağıtların Geri Kazanılması. Mersin Üniversitesi. Çevre Mühendisliği Bölümü. Ulusal Sanayi Çevre Sempozyumu ve Sergisi. Bildiriler Kitabı. Sa : 223-232. Mersin.

- Türkyılmaz, A. (2011).** Bazı Bitkisel Atıklardan Aktif Karbon eldesi ve Yüzey Özellikleri. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Üçer Özaşık, A., (2002).** Aktif kömür üzerinde ağır metal ve ağır metal komplekslerinin adsorpsiyonu ve adsorpsiyona tanik asitin etkisi, Yüksek Lisans Tezi, On dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Uğur, F. A., (2005).** “Kil Minerallerinin Radyoaktif Minerallerini Tutma Özelliklerinin, Kilin Yapısına ve İşlem Koşullarına Bağlılığının İncelenmesi”, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Wang, X. S., Zhou, Y., Jiang, Y. ve Sun, C., (2008).** “The Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions Using Agricultural by-Products”, *Journal of Hazardous Materials*, 157:374–385.
- Varlı S.V. ,F. Durukan, (2008).** Aktif Karbon Artık Türkiye de Üretiliyor, Teknoloji Magazin <http://www.teknolojide.com>.
- Varol E. A., (2007).** Farklı Biyokütlelere Değişik ısıtma işlemler Uygulanması ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü.
- Verla, A.W., Horsfall, M., Verla, E.N, Spiff, A.I., Ekpete, O.A., (2012).** Preparation and characterization of activated carbon from fluted pumpkin (telfairia occidentalis hook.f) seed shell, *Asian Journal Of Natural & Applied Sciences*, 2186-8476.
- Yahya A.M.A., Al-Qodah Z., Zanariah Ngah C.W., (2015) .** Renewable and Sustainable Energy Reviews. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production. 46, 218–235.
- Yakout S.M.,Sharaf G. El-Deen, (2012).** Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive Stones, *Arabian Journal of Chemistry*.
- Yaman S., Şahan M., Haykırı-Açma, H., Şeşen, K., Küçükbayrak S., (2001).** Fuel Briquettes from Biomass-Lignite Blends, *Fuel Processing Technology*, 72, 1-8.
- Yang, T. Y. (2003).** Adsorbents: Fundamentals And Applications. A John Wiley&Sons Inc Publications, New Jersey.
- Yaşar, S. B. ve Özcan M., (2004).** “Metilen Mavisinin Çözücü Ekstraksiyonu ile Sulu Çözeltilerden Geri Kazanımı”, *BAÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6(2):50-58.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Tatvan’da doğan Gülsüm KARAKAŞ, ilköğrenimini Ankara Ayvalı ilköğretim okulunda, liseyi Yabancı Dil Ağırlıklı Ankara Kanuni Lisesi’nde tamamlamıştır. 2009 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliğine kayıt yapmıştır. 2013 yılında mezuniyetini tamamlayıp 2014 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda lisansüstü eğitimine başlamıştır. Zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi konulu tez çalışmasında Tübitak 2210-c Öncelikli Alanlara Yönelik Burs Programından burs almıştır.

