

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEŞİTLİ MEYVE KABUKLARINDAN BİYOCCHAR ÜRETİM YÖNTEMLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ**

ŞEYMA NUR TÜRKMEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. NURCAN TUĞRUL**

İSTANBUL, 2015

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇEŞİTLİ MEYVE KABUKLARINDAN BİYOCAR ÜRETİM YÖNTEMLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ**

Şeyma Nur TÜRKMEN tarafından hazırlanan tez çalışması tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ
İstanbul Üniversitesi

Öncelikle bana bu projede yer alma imkanı veren, çalışmalarım sırasında hiçbir zaman desteğini, bilgi ve tecrübesini esirgemeyen, sabır ve hoşgörüsüyle yönlendiren saygı değer hocam tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL'a,

Tez çalışmalarım sırasında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen tüm laboratuvar imkanlarını sunan değerli hocam Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e,

Eğitimim süresince hoşgörü ve desteğiyle yanımda olan saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN'a,

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını eksik etmeyen Arş. Gör. Dr. Azmi Seyhun KIPÇAK, Arş. Gör. Meral YILDIRIM ve arkadaşım Yük. Kimya Müh. Fatma Tuğçe ŞENBERBER'e;

Beni bu günlere getiren, her zaman maddi manevi desteğini hissettiren sevgili aileme ve daima yanımda olan çok değerli arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nisan, 2015

Şeyma Nur TÜRKMEN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	2
BÖLÜM 2	
BİYOKÜTLE	3
2.1 Biyokütle Dönüşüm Prosesleri	3
2.1.1 Yakma	4
2.1.2 Piroliz.....	5
2.1.3 Gazlaştırma	5
2.1.4 Sıvılaştırma	6
2.1.5 Anaerobik sindirim	6
2.1.6 Alkolik fermentasyon	6
BÖLÜM 3	
AKTİF KARBON	7
3.1 Aktif Karbonun Tarihçesi	7
3.2 Aktif Karbonun Fiziksel Özellikleri	8
3.2.1 Aktif Karbonun Kristal Yapısı	8
3.3.2 Aktif Karbonun Yüzey Alanı.....	10

3.3.3 Aktif Karbonun Gözenek Boyutu ve Hacmi.....	10
3.3 Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri	12
3.4 Aktif Karbonun Sınıflandırılması	12
3.5.1 PAC (Toz Aktif Karbon)	13
3.5.2 GAC (Tanecikli (Granüler) Aktif Karbon)	13
3.5.3 Pellet AC (Topak (Pellet) Aktif Karbon)	13
3.5.4 Küresel Aktif Karbon	14
3.5.5 Polimer Kaplanmış Aktif Karbon	14
3.5.6 Emdirilmiş Aktif Karbon	14
3.5.7 Fibröz Aktif Karbon	14
3.5 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	15
3.6 Aktif Karbonun Uygulama Alanları.....	17
3.6.1 Sıvı Faz Uygulamaları	18
3.6.2 Gaz Faz Uygulamaları	20
3.7 Hammaddeyi Boyutlandırma ve Kurutma	23
3.8 Aktif Karbon Üretimi	23
3.8.1 Fiziksel Aktivasyon	24
3.9.2 Kimyasal aktivasyon	27
3.10 Aktif Karbonun Rejenerasyonu	30
3.11 Mikrodalga Enerjisinin Aktif Karbon Üretimindeki Uygulamaları.....	31

BÖLÜM 4

ADSORPSİYON	39
4.1 Adsorbanlardan Beklenen Özellikler.....	35
4.2 Adsorpsiyon Çeşitleri	35
4.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon	35
4.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon	36
4.2.3 İyonik Adsorpsiyon.....	37
4.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	37
4.3.1 Adsorban	37
4.3.2 Adsorbat.....	37
4.3.3 Sıcaklık.....	38
4.3.4 pH.....	38

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
5.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddelerin Temini ve Hazırlanması	39
5.2 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	39
5.2.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	39
5.2.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar	40
5.3 Aktif Karbon Sentezi.....	41
5.4 Adsorpsiyon Deneyleri	42
5.5 Örneklerin Karakterizasyonu	42
5.5.1 SEM Taramalı Elektron Mikroskobu	42
5.5.2 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FT-IR) Spektrometresi	43

5.5.3 Termogravimetrik/Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) Cihazı	43
5.5.4 Ultraviyole ve Görünür Işık (UV/Vis) Spektrofotometresi	44
BÖLÜM 6	
DENEYSEL SONUÇLAR	46
6.1 Hammaddelerin Karakterizasyon Sonuçları.....	46
6.1.1 Hammaddenin TG/DTA Termal Analiz Sonuçları	46
6.1.2 Hammaddenin FT-IR Sonuçları	48
6.1.3 Hammaddenin SEM Görüntüleri.....	50
6.2 Hammaddenin Mikrodalga İşlemi Sonrasındaki Ağırlık Değişimi	51
6.3 Sentezlenen Ürünlerin Karakterizasyon Sonuçları	52
6.3.1 UV Adsorpsiyon Spektroskopisi Sonuçları	52
6.3.2 Üretilen Aktif Karbonların FT-IR Sonuçları	56
6.3.3 Sentezlenen Aktif Karbonların SEM Görüntüleri	59
BÖLÜM 7	
SONUÇ VE ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR.....	74

SİMGE LİSTESİ

A	Azot Molekülünün Kesit Alanı
Å	Ångstrom
cm	Santimetre
cm ³	Santimetreküp
dk	Dakika
g	Gram
h	Saat
kJ	Kilojoule
kV	Kilovolt
L	Litre
M	Azotun Molekül Ağırlığı
mg	Miligram
ml	Mililitre
m ²	Metrekare
mm	Milimetre
N	Avagadro sayısı
nm	Nanometre
ppm	1 litredeki miligram madde miktarı
S	Yüzey alanı
W	Watt
X _m	Tutunma değeri
°C	Santigrat derece
%	Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

A-H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ ile Aktifleştirilmiş Ananas Kabuğu
ATR	Zayıflatılmış Toplam Yansıma (Attenuation Total Reflection)
A-ZnCl ₂	ZnCl ₂ ile Aktifleştirilmiş Ananas Kabuğu
A-800-1-H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 1 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Ananas Kabuğu
A-800-1-ZnCl ₂	ZnCl ₂ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 1 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Ananas Kabuğu
A-800-2-H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 2 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Ananas Kabuğu
A-800-2-ZnCl ₂	ZnCl ₂ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 2 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Ananas Kabuğu
A-800-3-H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 3 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Ananas Kabuğu
A-800-3-ZnCl ₂	ZnCl ₂ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 3 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Ananas Kabuğu
A-800-4-H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 4 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Ananas Kabuğu
A-800-4-ZnCl ₂	ZnCl ₂ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 4 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Ananas Kabuğu
BEI	Geri Şaçınımlı Elektron Dedektörü (Back Scattered Electron)
CHP	Birleşik Isı ve Güç (Combined Heat and Power)
Dk	Dakika
DTA-TG	Diferansiyel Termal Analiz ve Termal Gravimetri (Differential Thermal Analyzer and Thermogravimetry)
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
IUPAC	Uluslararası Kuramsal ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry)
N-H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ ile Aktifleştirilmiş Nar Kabuğu
N-ZnCl ₂	ZnCl ₂ ile Aktifleştirilmiş Nar Kabuğu
N-800-1-H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 1 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Nar Kabuğu
N-800-1-ZnCl ₂	ZnCl ₂ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 1 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Nar Kabuğu

N-800-2-H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 2 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Nar Kabuğu
N-800-2-ZnCl ₂	ZnCl ₂ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 2 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Nar Kabuğu
N-800-3-H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 3 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Nar Kabuğu
N-800-3-ZnCl ₂	ZnCl ₂ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 3 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Nar Kabuğu
N-800-4-H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 4 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Nar Kabuğu
N-800-4-ZnCl ₂	ZnCl ₂ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 4 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Nar Kabuğu
P-H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ ile Aktifleştirilmiş Portakal Kabuğu
P-ZnCl ₂	ZnCl ₂ ile Aktifleştirilmiş Portakal Kabuğu
P-800-1-H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 1 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Portakal Kabuğu
P-800-1-ZnCl ₂	ZnCl ₂ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 1 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Portakal Kabuğu
P-800-2-H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 2 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Portakal Kabuğu
P-800-2-ZnCl ₂	ZnCl ₂ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 2 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Portakal Kabuğu
P-800-3-H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 3 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Portakal Kabuğu
P-800-3-ZnCl ₂	ZnCl ₂ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 3 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Portakal Kabuğu
P-800-4-H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 4 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Portakal Kabuğu
P-800-4-ZnCl ₂	ZnCl ₂ İle Aktifleştirilmeden Önce 800 W 4 dk Mikrodalga Ön İşlemine Tabi Tutulmuş Portakal Kabuğu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning electron microscope)
UV/Vis	Morötesi/Görünür Bölge (Ultraviyole/ Visible)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Biyokütlenin piroliz prosesi 5
Şekil 3. 1	Aktif karbon tabakasının görünümü 9
Şekil 3. 2	Grafitin yapısı 9
Şekil 3. 3	Aktif karbonun hücresel görünümü ve gözenek yapısı..... 11
Şekil 3. 4	Aktif karbonun sıvı faz uygulama yüzdeleri 18
Şekil 3. 5	Atık su saflaştırma mekanizması..... 19
Şekil 3. 6	Aktif karbonun gaz faz uygulama yüzdeleri 21
Şekil 3. 7	Fiziksel aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akım şeması..... 25
Şekil 3. 8	Kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akım şeması..... 28
Şekil 3. 9	Aktif karbon rejenerasyon yöntemleri..... 31
Şekil 3. 10	Odunun konvansiyonel ve mikrodalga enerjisiyle ısıtılması sırasında gerçekleşen sıcaklık profili, ısı ve kütle aktarımı..... 32
Şekil 4. 1	Adsorpsiyon ve desorpsiyonun basit gösterimi 34
Şekil 5. 1	a. Atık portakal kabuğu, b. Atık nar kabuğu, c. Atık ananas kabuğu 39
Şekil 5. 2	Etüv 40
Şekil 5. 3	Kahve Öğütücüsü 40
Şekil 5. 4	Ev tipi mikrodalga fırını 41
Şekil 5. 5	Manyetik karıştırıcı..... 41
Şekil 5. 6	Taramalı Elektron Mikroskobu..... 42
Şekil 5. 7	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopi cihazı..... 43
Şekil 5. 8	TG/DTA Termal Analiz Cihazı 44
Şekil 5. 9	Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis Systems Spectrophotometer 45
Şekil 6. 1	Kuru portakal kabuğunun termal davranışı 46
Şekil 6. 2	Kuru nar kabuğunun termal davranışı 47
Şekil 6. 3	Kuru ananas kabuğunun termal davranışı 48
Şekil 6. 4	Kuru portakal, nar ve ananasın FT-IR spektrumları 49
Şekil 6. 5	Ticari aktif karbonun FT-IR spektrumu 49
Şekil 6. 6	Kuru portakal kabuğunun SEM görüntüleri a. 250x, b. 1000x..... 50
Şekil 6. 7	Kuru nar kabuğunun SEM görüntüleri a. 250x, b. 1000x..... 50
Şekil 6. 8	Kuru ananas kabuğunun SEM görüntüleri a. 250x, b. 1000x..... 51
Şekil 6. 9	Ticari aktif karbonun SEM görüntüleri a. 250x, b. 1000x 51
Şekil 6. 10	Mikrodalga ön işlemlili ve ön işlemsiz portakal kabuklarının ZnCl ₂ ile aktifleştirilmesiyle elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları..... 56
Şekil 6. 11	Mikrodalga ön işlemlili ve ön işlemsiz portakal kabuklarının H ₂ SO ₄ ile aktifleştirilmesiyle elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları..... 57

Şekil 6. 12	Mikrodalga ön işlemlili ve ön işlemsiz nar kabuklarının $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmesiyle elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	57
Şekil 6. 13	Mikrodalga ön işlemlili ve ön işlemsiz nar kabuklarının H_2SO_4 ile aktifleştirilmesiyle elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	58
Şekil 6. 14	Mikrodalga ön işlemlili ve ön işlemsiz ananas kabuklarının $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmesiyle elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	58
Şekil 6. 15	Mikrodalga ön işlemlili ve ön işlemsiz ananas kabuklarının H_2SO_4 ile aktifleştirilmesiyle elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	59
Şekil 6. 16	P- $ZnCl_2$ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x.....	60
Şekil 6. 17	P- 800-1- $ZnCl_2$ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x	60
Şekil 6. 18	P-800-2- $ZnCl_2$ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x	60
Şekil 6. 19	P-800-3- $ZnCl_2$ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x	61
Şekil 6. 20	P-800-4- $ZnCl_2$ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x	61
Şekil 6. 21	P- H_2SO_4 kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x.....	61
Şekil 6. 22	P-800-1- H_2SO_4 kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x	62
Şekil 6. 23	P-800-2- H_2SO_4 kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x	62
Şekil 6. 24	P-800-3- H_2SO_4 kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x	62
Şekil 6. 25	P-800-4- H_2SO_4 kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x.....	63
Şekil 6. 26	N- $ZnCl_2$ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x	63
Şekil 6. 27	N-800-1- $ZnCl_2$ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x.....	63
Şekil 6. 28	N-800-2- $ZnCl_2$ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x.....	64
Şekil 6. 29	N-800-3- $ZnCl_2$ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x.....	64
Şekil 6. 30	N-800-4- $ZnCl_2$ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x.....	64
Şekil 6. 31	N- H_2SO_4 kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x	65
Şekil 6. 32	N-800-1- H_2SO_4 kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x	65
Şekil 6. 33	N-800-2- H_2SO_4 kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x	65
Şekil 6. 34	N-800-3- H_2SO_4 kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x	66
Şekil 6. 35	N-800-4- H_2SO_4 kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x	66
Şekil 6. 36	A- $ZnCl_2$ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x.....	66
Şekil 6. 37	A-800-1- $ZnCl_2$ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x	67
Şekil 6. 38	A-800-2- $ZnCl_2$ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x	67
Şekil 6. 39	A-800-3- $ZnCl_2$ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x	67
Şekil 6. 40	A-800-4- $ZnCl_2$ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x	68
Şekil 6. 41	A- H_2SO_4 kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x	68
Şekil 6. 42	A-800-1- H_2SO_4 kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x.....	68
Şekil 6. 43	A-800-2- H_2SO_4 kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x.....	69
Şekil 6. 44	A-800-3- H_2SO_4 kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x.....	69
Şekil 6. 45	A-800-4- H_2SO_4 kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x.....	69

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Biyokütle dönüşüm proseslerinin bazı özellikleri..... 4
Çizelge 3. 1	Aktif karbonun gözenek yapısına göre fiziksel özellikleri 12
Çizelge 3. 2	Ticari olarak aktif karbon üretiminde kullanılan başlangıç maddeleri.... 15
Çizelge 3. 3	Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler..... 16
Çizelge 3. 4	Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerin özellikleri 17
Çizelge 3. 5	Gaz faz uygulamalarında karbon filtrelerin tipik özellikleri 22
Çizelge 3. 6	Kimyasal aktivasyonda kullanılan maddeler 27
Çizelge 4. 1	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması..... 36
Çizelge 6. 1	Hammaddenin mikrodalga işlemi sonrasındaki ağırlık değişimi..... 52
Çizelge 6. 2	Adsorpsiyon sonunda dengedeki Zn miktarı (Portakal kabuğu ve $ZnCl_2$ kullanılarak aktif karbon elde edilmiştir) 53
Çizelge 6. 3	Adsorpsiyon sonunda dengedeki Zn miktarı (Portakal kabuğu ve H_2SO_4 kullanılarak aktif karbon elde edilmiştir) 53
Çizelge 6. 4	Adsorpsiyon sonunda dengedeki Zn miktarı (Nar kabuğu ve $ZnCl_2$ kullanılarak aktif karbon elde edilmiştir) 54
Çizelge 6. 5	Adsorpsiyon sonunda dengedeki Zn miktarı (Nar kabuğu ve H_2SO_4 kullanılarak aktif karbon elde edilmiştir) 54
Çizelge 6. 6	Adsorpsiyon sonunda dengedeki Zn miktarı (Ananas kabuğu ve $ZnCl_2$ kullanılarak aktif karbon elde edilmiştir) 55
Çizelge 6. 7	Adsorpsiyon sonunda dengedeki Zn miktarı (Ananas kabuğu ve H_2SO_4 kullanılarak aktif karbon elde edilmiştir) 55

ÇEŞİTLİ MEYVE KABUKLARINDAN BİYOCHAR ÜRETİM YÖNTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Şeyma Nur TÜRKMEN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Atık sulardan organik ve inorganik içerikli kirliliklerin konsantrasyonunu hızlı bir şekilde düşürmek amacıyla adsorpsiyon ekonomik ve kullanışlı bir yöntemdir. Mekanik dayanım, düşük seçicilik, hızlı adsorpsiyon kinetiği ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle aktif karbonlar atık sulardan ağır metal, boya giderimi gibi amaçlarla kullanılan en popüler adsorbanlardan biridir. Ancak aktif karbonun maliyeti nispeten pahalıdır. Bu nedenle atık sulardan safsızlık gideriminde adsorban olarak kullanılmak üzere doğal malzemelerden elde edilen ve maliyet düşürücü adsorban üretimi amacıyla çalışmalar yürütülmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları ve daha düşük maliyetli metodlar kullanarak aktif karbon elde edilmesi üzerine pek çok araştırma yapılmaktadır. Bu araştırmalardan bir tanesi de, tarım ve endüstriyel atıklar kullanarak aktif karbon üretimi üzerinedir. Lignin, makro-alg, kahve pres keki, palmiye kabuğu, pirinç kabuğu, meyve –sebze kökenli atıkları (fındık kabuğu, meyve çekirdeği gibi) gibi tüm karbon içerikli lignoselülozik tarımsal atıklardan aktif karbon üretilebilir. Ayrıca düşük maliyetli aktif karbon üretmek için piroliz yerine mikrodalga işlemi kullanılarak yapılan çalışmalarda, mikrodalga işleminin yüksek ısıtma hızı, kontrol edilebilir ve seçimli ısıtma, enerji ve zaman tasarrufu gibi pek çok avantaja sahip bir yöntem olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışmada, , atık meyve kabukları ve mikrodalga ön işlemi kullanılarak elde edilen düşük maliyetli aktif karbonlar ile atık sulardan çinko metalinin giderimi amaçlanmıştır. Sabit güçte ve farklı sürelerde mikrodalga işlemine tabi tutulmuş portakal, nar ve

ananas kabuklarının kimyasal aktivasyonu ZnCl_2 ve H_2SO_4 ile gerçekleştirilmiş; daha sonra elde edilen aktif karbonlar adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Referans madde olarak sadece kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonlar kullanılmıştır.

Mikrodalga n işleminde her bir farklı süre için ihmal edilemeyecek ve birbirinden farklı ağırlık kayıpları gözlemlenmesine rağmen aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri birbirlerine ve referans maddeye çok yakındır. 40 ppm Zn zeltisinin %94 oranında giderimi ile P-800-4- H_2SO_4 en iyi adsorplama kapasitesine sahip ürün olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, mikrodalga, kimyasal aktivasyon, meyve kabuğu, adsorpsiyon.

**IMPROVEMENT PRODUCTION METHODS OF THE ACTIVATED CARBON
FROM VARIOUS FRUIT PEELS**

Şeyma Nur TÜRKMEN

Department of Chemical Engineering
MSc. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Nurcan TUĞRUL

There is effective method as adsorption which is relatively useful and economical for quickly lowering the concentration of organic and inorganic impurities in waste water. Because of their mechanical stability, low specificity, fast adsorption kinetics and high adsorption capacities; activated carbon which is used to remove organic compounds, metal ions and dissolved dyes from waste water, is accepted as one of the most popular material for adsorption. But price of activated carbon is relatively high. For this reason initiative have been started to study reduced cost and made of natural sorbents to remove impurity from wastewater. About production of activated carbon using lower cost methods and materials from renewable resources have been searched by many researchers. In one of this research, activated carbon using agricultural and industrial waste materials was produced. Activated carbon can be produced from all carbon-containing lignocellulosic agricultural waste as lignin, macro-algal, defective coffee press cake, palm shell, rice husk, wastes of vegetable-fruit origin (e.g. nut shells, fruit stones). As the investigations, used microwave process instead of pyrolysis provide lots of advantage as high heating rates, controllable and selective heating; energy and time savings.

The aim of this study is to investigate that activated carbon obtained by microwave pretreatment is removed zinc metal from waste water. In this study, chemical activation (with ZnCl_2 and H_2SO_4) of orange, pineapple and pomegranate peels which were subjected to microwave treatment in constant power and different times was

carried out. Then product activated carbons were used for adsorption experiment. Activated carbons which were obtained with only chemical activation were used as reference material.

Although different from each other significant weight losses are observed in the microwave process for each different time, there is substantially no effect on the zinc removal. P-800-4-H₂SO₄ was the product which has best adsorption capacity with removal %94 of 40 ppm Zn solution.

Keywords: Activated carbon, chemical activation, microwave, fruit peel, adsorption.

1.1 Literatür Özeti

Çağımızda endüstriyel atık sular, kentsel atıkların ve kanalizasyon sularının yanında, yüzey sularını kirleten önemli bir sorun haline almıştır. Kentlerde ve endüstride kullanıldıktan sonra atılan suların tümü için “atık su” terimi kullanılmaktadır. Su kirliliğinde en genel tanım su ortamının doğal dengesinin bozulması şeklinde verilebilir. Atık sulardaki ağır metal iyonlarının adsorplanarak giderilmesi son yıllarda üzerinde önemle durulan yeni bir yöntemdir. Çevreyi kirletmeyen daha ekonomik ve daha pratik bir yöntem olarak başarıyla uygulanmaktadır. Kirliği oluşturan etkenler çinko, demir, bakır gibi ağır metal iyonlarıdır. Zehirleyici özelliklerine rağmen taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle endüstride geniş ölçüde kullanılmakta ancak endüstriyel atıklardan belirli miktarlarda besin zincirine katılmaktadır.

Atık suların içerdiği ağır metallerin giderilmesinde kimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon, ters osmoz, iyon değiştirme, adsorpsiyon ve solvent ekstraksiyon gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerin çoğunda yüksek yatırım ve işletme maliyetinin olması, küçük ölçekli endüstrilere uygulanamaması gibi sorunları kapsayan çeşitli sakıncalar vardır. Bu nedenle, atık sulardan ağır metallerin giderilmesine yönelik düşük maliyetli tasarımların yapılması gerekmektedir. Bu konuda, kolay bulunabilen ve atık sulardaki ağır metalleri tutabilen adsorbanların kullanımı uygun bir seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır.

Aktif karbon organik ve inorganik kirleticileri ortadan kaldırmak için güçlü bir adsorbent olarak hizmet vermektedir; böylece kirleticilerin risk yönetiminde önemli bir rol oynar.

Biyokütleden elde edilen aktif karbon tamamıyla karbonize olmamıştır; kömürleşmiş organik madde ve kömürleşmeyen organik madde içermektedir. Aktif karbonların kalitesi ve karakteristik özellikleri hammaddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve aktivasyon metoduna bağlıdır. Son yıllarda ucuz, yüksek karbon içerikli, yüksek yoğunluklu, düşük kül miktarına sahip atık biyokütlelerden ekonomik aktif karbonlar elde etmek amacıyla araştırmalar yapılmaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Aktif karbon ile adsorpsiyon atık sulardaki kirlilikleri (boya, ağır metal, ilaç gibi) hızlı ve ekonomik bir şekilde gidermenin en popüler yoludur. Fakat aktif karbonun fiyatı nispeten yüksektir. Bu nedenle yüksek adsorpsiyon kapasiteli aktif karbon üretiminde biyokütle kaynakları kullanılmaya ve daha ucuz metod arayışlarına gidilmiştir.

Bu tezin öncelikli amacı biyokütle atıklarından faydalanarak düşük maliyetli, kolay üretilen çevre dostu aktif karbon üretmek ve üretilen aktif karbonlar kullanarak atık sulardan ağır metal giderimi gerçekleştirmektir.

1.3 Hipotez

Yapılan literatür taramalarında çeşitli metotlar kullanılarak meyve kabuklarından aktif karbon elde edilebileceğine dair çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmada meyve kabuğu türünün, mikrodalga işlem süresinin, aktifleştirici ajan türünün ve adsorpsiyon temas süresinin optimum adsorpsiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Ananas, portakal ve nar kabuğu farklı sürelerde mikrodalga ön işleme sokulduktan sonra 2 farklı ajan kullanılarak aktivasyon işlemiyle farklı özelliklerde aktif karbonlar üretilmiştir. Ayrıca üretilen aktif karbonların farklı temas sürelerindeki atık sulardan çinko giderimleri UV spektrofotometresi kullanılarak tespit edilmiştir. Elde edilen ürünler FT-IR ve SEM analiz yöntemleriyle karakterize edilmişlerdir. Bu çalışmanın özgünlüğü herhangi bir inert ortam olmadan ev tipi mikrodalga fırın ile karbonizasyon gerçekleştirilmesi ve ardından aktivasyon işleminin uygulanmasıdır.

BÖLÜM 2

BIYOKÜTLE

Ana bileşenleri karbonhidrat olan bitkisel ve hayvansal kaynaklı tüm doğal maddelerden elde edilen enerjiye biyokütle enerjisi denir.

Biyokütle, yenilenebilir bir enerji türü olması, her yerde yetiştirilebilmesi, özellikle kırsal kesimlerde sosyoekonomik gelişmeler sağlaması sebebiyle önemli bir enerji kaynağıdır. Biyokütle enerjisi yenilenemez enerji kaynaklarına göre daha çevreci ve aynı zamanda tükenmeyen bir enerji kaynağı olması sebebiyle giderek önem kazanmaktadır.

Bitkisel veya hayvansal biyokütle enerji kaynakları şöyledir [1]:

- Odun (enerji ormanları, ağaç atıkları gibi),
- Yağlı tohum bitkileri (ayçiçek, kolza, soya, aspir, pamuk gibi),
- Karbonhidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar gibi),
- Elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir, sorgum gibi),
- Bitkisel atıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk gibi),
- Hayvansal atıklar
- Şehirsel ve endüstriyel atıklar

2.1 Biyokütle Dönüşüm Prosesleri

Biyokütle dönüşüm proseslerinin amacı biyokütleden yakıt veya kimyasal madde elde etmektir. Dönüşüm proseslerinin avantajları yanında düşük enerji içeriği, düşük

yoğunluk ve taşıma zorluğu gibi bazı dezavantajları da vardır. Biyokütle dönüşüm proseslerinin bazı özellikleri tablo olarak Çizelge 2. 1 'de verilmiştir.

Çizelge 2. 1 Biyokütle dönüşüm proseslerinin bazı özellikleri [2]

Dönüşüm Teknolojisi	Biyokütle Madde Türü	Kullanılan Hammadde	Ana Ürün	Kullanım Alanı
Yakma	Kuru biyokütle	Ağaç kütükleri, odun talaşı	Isı	Isıtma ve elektrik
Ortak yakma	Kuru biyokütle (odunsu ve bitkisel)	Tarımsal ormancılık atıkları	Isı/elektrik	Elektrik ve ısıtma
Gazlaştırma	Kuru biyokütle	Odun talaşı, pelletleri ve katı atıklar	Sentez gazı	Isıtma, elektrik taşıma yakıtları
Piroliz	Kuru biyokütle ve biyogaz	Odun talaşı, pelletleri ve katı atıklar	Piroliz yağı ve yan ürünler	Isıtma ve elektrik
CHP	Kuru biyokütle	Saman çöpleri, ormansal atıklar, biyogaz	Isı ve elektrik	Isı ve elektrik gücünün birleşik kullanımı
Esterleştirme	Yağ mahsülleri	Yağlı tohum posaları	Biyodizel	Isıtma, elektrik
Fermentasyon /hidroliz	Şeker ve nişastalar, selülozik maddeler	Şeker kamışı, mısır ve odunsu maddeler	Etanol	Sıvı yakıtlar ve kimyasal hammaddeler
Anaerobik sindirim	Islak biyokütle	Gübre, kanalizasyon, sebze atıkları	Biyogaz ve yan ürünler	Isıtma, elektrik

2.1.1 Yakma

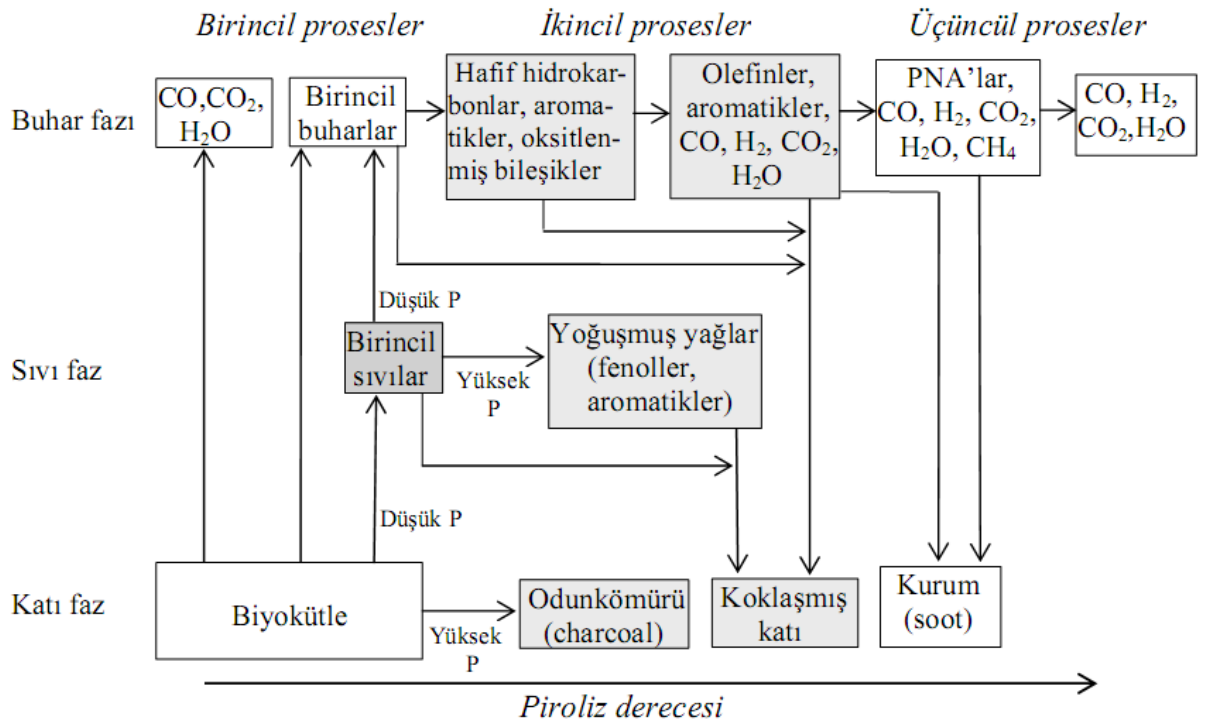
Biyokütleden yakma prosesiyle enerji eldesi çok eski ve yaygın bir yöntemdir. Dünya genelinde biyokütleden elde edilen enerjinin %97'si yakma prosesi kaynaklıdır [3]. Yakma işlemi genellikle ısı üretmek amacıyla kullanılır. Endüstride, biyokütlenin

yakılmasıyla elde edilen ısı ile buhar üretilerek; elektrik elde edilebilir ancak birim yakıt başına elde edilen verim çok düşüktür [4],[5].

2.1.2 Piroliz

Piroliz, biyokütlenin daha değerli bir maddeye dönüştürülmesinde en çok kullanılan dönüşüm yöntemidir ve oksijensiz ortamda gerçekleştirilir. Hidrokarbonca zengin gaz, yağimsı yapıda sıvı ve karbonca zengin katı ürün elde edilir [6].

Biyokütlenin piroliz prosesi ve oluşan ürünler Şekil 2. 1 'de verilmektedir.



Şekil 2. 1 Biyokütlenin piroliz prosesi [7]

2.1.3 Gazlaştırma

Gazlaştırma, 800-900°C arasında kısmi oksidasyonla yürütülen bir prosestir. Gazlaştırma prosesleri hava, oksijen veya buhar ortamında gerçekleştirilebilir [8]. CO, CO₂, CH₄, H₂, H₂O gibi gaz karışımları elde edilir [9]. Odun kömürü ve sıvı ürünler çok az miktarda oluşur veya hiç oluşmaz. Biyokütlenin yüksek oranda uçucu madde (~%80) içeriği sebebiyle gazlaştırma işlemi oldukça kolay yürütülür [10].

2.1.4 Sıvılaştırma

Sıvılaştırma proseslerinde, H_2 ortamında düşük sıcaklık/yüksek basınçta veya orta sıcaklık/yüksek basınçta uygun katalizör kullanılarak biyokütleden sıvı ürün eldesi amacıyla uygulanan bir işlemdir. Pirolizde olduğu gibi, sıvılaştırma işleminde de ürün sıvı, katı ve gaz halindedir.

Uygun katalizör (Örn: alkali hidroksitler ve karbonatlar) varlığında makromoleküler yapıdaki biyokütlenin küçük moleküllere parçalanmasıyla kararsız ve reaktif moleküller meydana gelir ve ardından bu yapılar polimerize olarak yağsı bileşikler oluştururlar. Sıvılaştırma kesikli reaktörde, piroliz işlemine göre daha yavaş gerçekleştirilir; elde edilen sıvı daha viskoz ve daha az oksijen içerir [11].

2.1.5 Anaerobik sindirim

Anaerobik sindirimde, biyokütlenin oksijensiz ortamda bakteriler tarafından ayrıştırılması işlemiyle yaklaşık olarak %60 CH_4 ve %40 CO_2 içeren bir gaz elde edilir. Bu işlem göllerin derin bölgelerinde doğal olarak gerçekleşirken; biyogaz, kanalizasyon atığı ve çöp işleme tesislerinde ise yapay yollarla gerçekleştirilir [12].

2.1.6 Alkolik fermentasyon

Buğday, şeker pancarı ve odun gibi şeker, nişasta ve selüloz içeren biyokütleler ezilip içlerindeki şekerler ekstrakte edilir. Ardından su ve maya ılık fermente tanklarda bekletilir ve mayanın şekeri parçalaması sonucu açığa çıkan etil alkollü bulamaç elde edilir [13]. Bulamaç destilasyon işleminden geçirilerek saf etil alkol üretilir. Ürün, CHP tesislerinde motor yakıtı olarak kullanılır [12].

BÖLÜM 3

AKTİF KARBON

Aktif karbonlar herhangi bir kimyasal formül ile tanımlanamayan, geniş yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip amorf yapılı karbonlardır. Tipik bir aktif karbon %80-95 C, %0,5 H, %0,5 N, %1 S, %6-7 O ve uçucu külden ibarettir. Aktif karbonun içeriğinde bulunan hetero atomların cinsi ve miktarı bazı parametrelere (hammadde, yöntem, aktivasyon süreci gibi) bağlıdır [14].

Aktif karbonlar gözenekli yapıları sayesinde çözeltideki molekül ve iyonları iç kısımlarda bulunan yüzeylere çekmesi nedeniyle adsorpsiyonda sıklıkla kullanılan adsorbentlerdendir [15]. Yüksek yüzey reaktivitesi nedeniyle saflaştırmada, renk ve koku gideriminde, solvent kazanımında, birçok gaz tutma ve temizleme uygulamalarında gıda ve kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [16].

3.1 Aktif Karbonun Tarihçesi

Tarihi çok eski yıllara dayanan aktif karbon geçmişten günümüze kadar farklı pek çok alanda kullanılmıştır. Bilinen en eski kullanımı M.Ö. 3750 yıllarına dayanmakta olup; ağaç kömürü Sümerler ve Mısırlı'lar tarafından bronz üretiminde bakır, kalay ve çinkonun indirgenmesinde kullanılmıştır. Tıp alanında odun kömürünün ilk defa kullanılışı M.Ö. 1550 yıllarında yazılmış Mısır papirüslerine dayanmaktadır. M.Ö. 460 yılında Hipokrates ve Pliny'nin kayıtlarına göre epilepsi, şarbon gibi hastalıkların önlenmesinde suların kullanılmadan önce odun kömürü ile filtre edilerek kullanılmasını önerilmiştir [17]. Hindistan belgelerinden edinilen bilgilere göre aynı yüzyıl içinde yine su arıtımı amacıyla odun kömürü kullanılmıştır [18].

Aktif karbonun gaz adsorpsiyonu 1773'te Scheele tarafından denenmiştir. Lovits tartarik asit çözeltisinin rengini gidermek için odun kömürü denemiş ve başarılı olmuştur. Sanayideki ilk ağartma işlemi şeker sanayisinde 1794'de İngiltere'de kullanılmıştır [19].

1847 yılında altının klor çözeltisinden adsorpsiyonu denenmiş ve bu yöntem özellikle Avustralya'da yaygın olarak kullanılmıştır [20].

1800'lülere gelindiğinde Figuier, kemikten elde edilen karbonun renk giderim kapasitesinin odundan elde edilene göre daha fazla olduğunu ortaya koymuştur. Bussy'nin ortaya koyduğu çalışma, aktif karbonun termal ve kimyasal süreç kombinasyonu ile üretilmesinin ilk yazılı örneğini oluşturmaktadır. Schatten, kemikten elde edilen karbonun rejenerasyonunda hidroklorik asit ile yıkanabileceğini göstermiş; bu sayede karbon üzerinden adsorbe edilen mineral tuzları uzaklaştırılmıştır. 1800'lerin sonuna gelindiğinde Kayser tarafından ilk kez "Adsorpsiyon" terimi kullanılmıştır [19].

1901'de Von Ostrejko metal klorürlerin hammaddeye emdirilmesi ve yüksek sıcaklıkta karbondioksit veya su buharı atmosferinde karbonize edilmesi prosesi ile modern ticari aktif karbonun patentini almıştır [21].

1915'te I. Dünya Savaşı sırasında Almanlar klor gazını silah olarak kullanmalarına rağmen Almanlar da bu gazdan korunma yolunu bilmiyorlardı. Rüzgarla birlikte dağılan gazlar Alman askerlerinin de ölmesine neden olmaktaydı. Bu soruna çözüm olarak Alman'ların aktif karbon içeren gaz maskeleri kullanmaya başlamaları ile aktif karbonun ilk kez savunma sanayinde kullanımı gerçekleşmiştir.

Günümüzde aktif karbonlar istenmeyen organik kirliliklerin uzaklaştırılmasından hidrometalurjiye kadar pek çok kullanım alanıyla hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir [22].

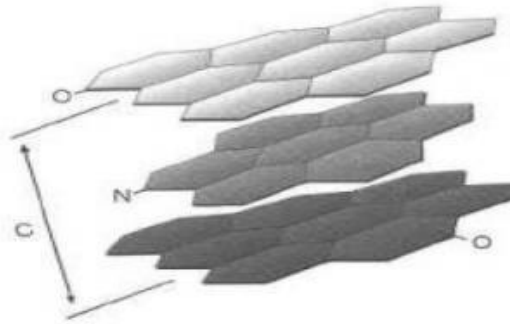
3.2 Aktif Karbonun Fiziksel Özellikleri

3.2.1 Aktif Karbonun Kristal Yapısı

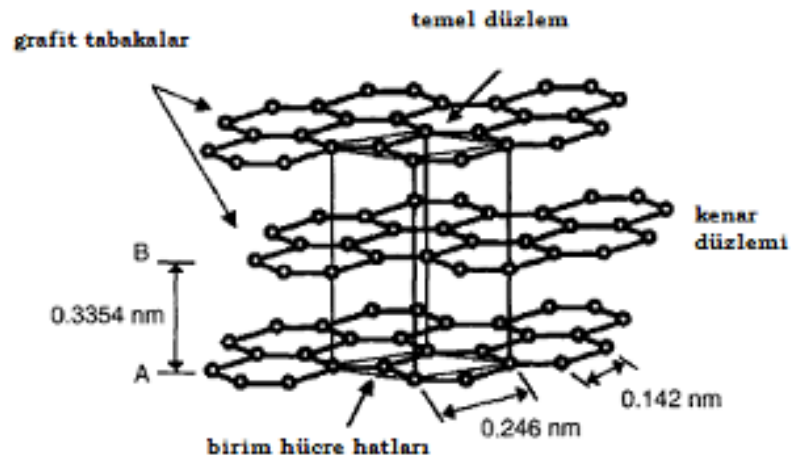
Franklin'in yapmış olduğu çalışmada karbon içerikli maddeler grafit yapılı olanlar ve olmayanlar olmak üzere 2 gruba ayrılmıştır. Grafit yapılı olanlar daha fazla hidrojen

içermekle birlikte daha yumuşaktır ve daha az gözenekli yapıya sahiptir. Grafit yapılı olmayan karbonlar ise az hidrojen veya çok oksijen içermektedir ve gözenekli bir yapıya sahiptir [23].

Aktif karbonun mikrokristalin bir yapısı vardır ve grafitte benzemektedir ancak katmanlar arası uzaklık grafitten farklıdır. Bunun sebebi aktivasyon işlemi sırasında karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak karbon bağlarının dizilişinin bozulmasından kaynaklanmaktadır. Aktif karbonda katmanlar arası uzaklık 0.34-0.35 nm arasında değişmekte; grafitte ise bu uzaklık 0.335 nm'dir. Buna ek olarak mikrokristalin yapıya bakıldığında oksijen hidrojen gibi heteroatomların varlığı ve kafes yapısındaki boşluklar nedeniyle aktif karbonun grafitte göre daha düzensiz bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Bu yapı 'turbo ince tabakalı' olarak belirtilmektedir [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20], [21], [22], [23].



Şekil 3. 1 Aktif karbon tabakasının görünümü [24]



Şekil 3. 2 Grafitin yapısı [24]

3.3.2 Aktif Karbonun Yüzey Alanı

Aktif karbonun iç yüzey alanı azot gazı akışı altında BET (Brunauer–Emet–Teller) analizi ile ölçülerek m²/g cinsinden ifade edilmektedir [25]. Bu yöntemle boyutları bilinen bir molekülün düşük basınç aralığında genellikle tek tabakalı adsorpsiyon izoterminden yola çıkılarak yüzey alanı hesaplanmaktadır. Yüzey alanı formülü şöyledir [26]:

$$S = \frac{X_m \cdot N \cdot A}{M} \quad (3.1)$$

S= Yüzey alanı

X_m=Tutunma değeri (adsorbe olan N₂'nin ağırlığının karbonun ağırlığına bölünmesiyle bulunur)

N=Avagadro sayısı

A=Azot molekülünün kesit alanı

M=Azotun molekül ağırlığı

Kirlilikler adsorpsiyonda kullanılan aktif karbonun iç yüzeyi büyüklüğünce yüzeye tutunduğu için aktif karbonun BET yüzey alanının büyük olması istenmektedir. Tipik ticari ürünlerin 500–2000 m²/g aralığında yüzey alanına sahip olması istenmektedir. Özel amaçlı kullanımlarda yüksek adsorpsiyon kapasiteli 3500–5000 m²/g yüzey alanlı sentetik aktif karbonlar tercih edilmektedir [27].

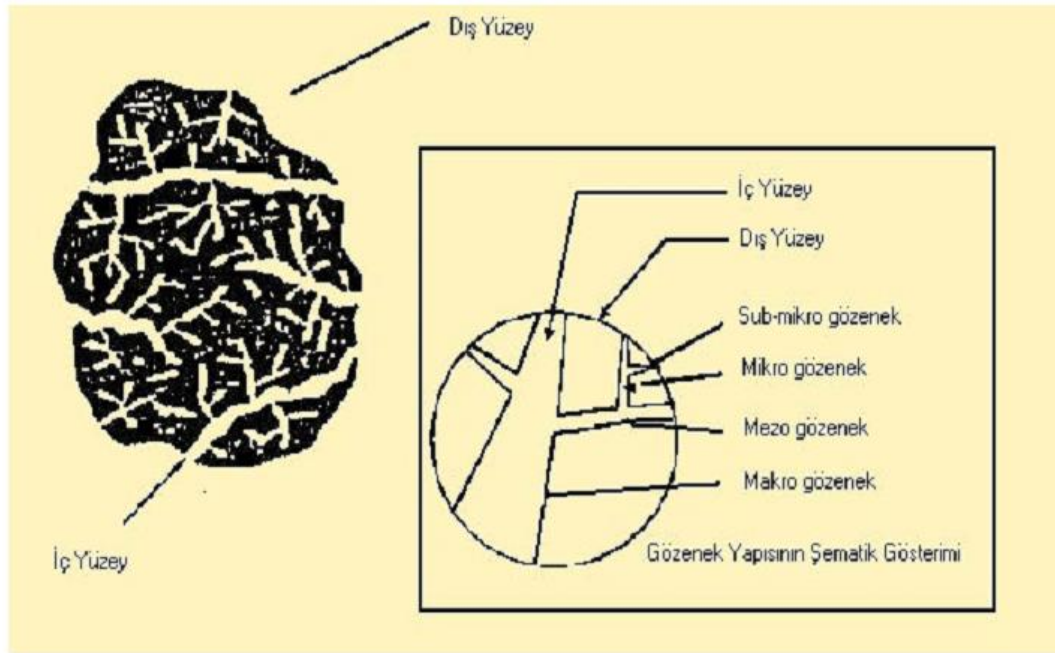
3.3.3 Aktif Karbonun Gözenek Boyutu ve Hacmi

Gözenek boyutunun belirlenmesi, aktif karbonun niteliklerinin anlaşılmasında oldukça önemli bir yöntemdir. Aktif karbonun porozitesi genellikle gaz adsorpsiyonundan yararlanılarak tespit edilmektedir [14].

Uçucu bileşenler ve grafitik karbonun bir kısmı karbonizasyon esnasında yapıdan uzaklaşarak gözenek olarak adlandırılan boşluklar ve yarıklar meydana getirir [21]. Gözenekli yapı, aktif karbonun iyi bir adsorban olarak tercih edilmesinde en önemli nedendir [24]. Odun, meyve kabuğu, meyve çekirdekleri gibi yapısında selüloz ve lignin bulunan bitkisel materyaller üç boyutlu polimerik veya makro moleküler ağ yapıya sahiptirler. Aktif karbon sentezi sırasında 700°C'nin altındaki ısıtma işlemlerinde alifatik

asitler, karboniller, alkollerle birlikte kül, H₂O ve CO₂ gibi küçük moleküller uzaklaşarak hammaddenin yüzeyinde önemli değişiklikler meydana getirirler [19]. Bu küçük gaz molekülleri artan basınçla yapı içinde mikro kanallar açarak kimyasal olarak yeni bir kafes yapısına neden olurlar. Bu süre zarfında çapraz bağlı ana yapı asla bozulmaz [28].

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) aktif karbonların gözenek yarıçaplarına göre makro, mezo ve mikro gözenek olmak üzere üç sınıfa ayırmıştır.



Şekil 3. 3 Aktif karbonun hücresel görünümü ve gözenek yapısı [29]

Mikro gözenekler çapları genel olarak 20 Å'dan küçük olan gözeneklerdir ve aktif karbonun toplam yüzey alanının yaklaşık %95'ini oluştururlar. Bu nedenle adsorpsiyon prosesinde büyük öneme sahiptirler. Mezo gözenek gruplarının çapları 20-500 Å arasında değişmektedir. Toplam yüzey alanının en fazla %5'ini oluşturmaktadır. Makro gözeneklerin çapları ise 500 Å'dan daha büyüktür. Makro gözenekler geniş boşluklara sahip olduğundan difüzyonu kolaylaştırarak; adsorplanacak maddenin mezo ve mikro gözeneklere ilerlemesini sağlar. Karbonizasyon ve aktivasyon şartlarına göre aktif karbonun gözenek boyut dağılımı, şekli ve hacmi değişim göstermektedir.

Çizelge 3. 1 Aktif karbonun gözenek yapısına göre fiziksel özellikleri [29]

	Mikro Gözenek	Mezo Gözenek	Makro Gözenek
Yüzey Alanı (m ² /g)	100-1000	10-100	0,5-0,2
Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	0,15-0,5	0,02-0,1	0,2-0,5
Çap (nm)	<2	2-50	>50

3.3 Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri

Aktif karbonun yapısındaki serbest elektronlar (polar veya polarize olabilen maddeler) aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini etkilemektedirler. Aktif karbon yapısındaki oksijen ve hidrojenle kimyasal bağ yapabilen elementlerin varlığı hammaddeden kaynaklanabileceği gibi ideal olarak gerçekleşmeyen karbonizasyondan dolayı da ortaya çıkabilmektedir. Mineral madde, oksijen ve hidrojen aktif karbonun özelliklerini etkilemektedir [30]. Aktif karbonu oluşturan ana hammaddenin türüne bağlı olarak aktif karbon %1-20 arasında mineral madde içerebilir. Bu mineraller silikatlar, alüminatlar, eser miktardaki kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, çinko, kurşun ve vanadyum gibi inorganik maddelerdir. Aktif karbon yapısındaki mineral madde içeriği gaz ve çözeltiler kadar elektrolit ve elektrolit olmayan bileşenlerin adsorpsiyonunda da oldukça önemlidir. Su buharı ile yapılan aktivasyon sırasında aktif karbon yapısında bulunabilecek alkali bileşikler, katalizör görevi görmektedir. Ayrıca yapıdaki sodyum ve potasyum hidroksitlerin ve karbonatların, aktif karbon oluşumunda dar ve uzun şekilli mikro gözenekleri ve mezo gözenekleri arttırdıkları gözlenmiştir [31].

3.4 Aktif Karbonun Sınıflandırılması

Aktif karbonun özellikleri, yüzey karakteristikleri ve davranışları göz önünde bulundurularak sınıflandırma yapmak oldukça zor bir işlemdir. Adsorplanan molekülün büyüklüğü değiştiğinde, kullanılan yüzey alanı da değiştiği için aktif karbon örneğinin sadece yüzey alan özelliğine göre sınıflandırma yapmak doğru değildir. Bununla birlikte yüzey alanı ve gözenek yapısı ile ilgili bilgiler, karşılaştırma amacıyla kullanılabilen;

ancak aktif karbonunu kalitesi hakkında asıl fikir verebilecek tek parametre adsorpsiyon kapasitesidir [23].

3.5.1 PAC (Toz Aktif Karbon)

Toz aktif karbon 0.18 mm'den daha küçük boyutlardadır. PAC tipi aktif karbonlar genellikle düşük miktarda kullanılırlar. Sadece bir yıl gibi kısa bir kullanım süreleri vardır ve kullanılan aktif karbonun geri kazanımı ekonomik olmadığı için atılır. Toz aktif karbonun granüler aktif karbona göre kullanım alanı daha geniştir. Toz aktif karbonlar atık sulardan tat ve koku gideriminde ve baca gazı arıtmalarında kullanılırlar. Su arıtım işlemlerinde kullanıldığında otomatik cihazlar ile suya eklenir ve uygun temas süresi geçtikten sonra filtrasyon veya durultma yöntemiyle sudan uzaklaştırılır. Tat ve kötü koku gideriminde aktif karbonun cinsine, suyun kirlilik derecesine bağlı olarak uygun toz aktif karbon miktarı seçilir [25].

3.5.2 GAC (Tanecikli (Granüler) Aktif Karbon)

Düzensiz şekilli granüllerden oluşan aktif karbonların boyutları 0.2–5 mm arasında değişmektedir. Toz aktif karbonlara nazaran daha büyük tanecik boyutuna ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptirler. Talaş, hindistan cevizi ve kömür gibi ham maddelerin küçük boyutlara parçalanmasıyla doğrudan elde edilirler. Sıvı faz uygulamalarında toz aktif karbonda olduğu gibi kötü koku ve renk gideriminde ve atık suların temizlenmesinde, gaz fazı uygulamalarında gazların saflaştırılmasında kullanılırlar. Özel filtrelerde, tek kullanımlık kartuşlarda, konut ve sanayi tesislerinde mekanik havalandırma sistemlerinde tercih edilirler [25].

3.5.3 Pellet AC (Topak (Pellet) Aktif Karbon)

Basınçla sıkıştırılarak elde edilen pellet tipi aktif karbonlar 0.8–5 mm çapında silindirik yapıdadırlar. Yüksek basınç gerektirmediğinden, yüksek mekanik dayanımından ve düşük toz içeriğinden dolayı en önemli kullanım alanı gaz fazı uygulamalarıdır [25].

3.5.4 Küresel Aktif Karbon

Katori ve arkadaşları ile Nagai ve arkadaşları katranı naftalin ve tetralin içerisinde eritilerek küresel aktif karbon üretmişlerdir. Bu küreler nafta çözücüsüyle temas ettirilerek naftalinin ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu sayede küresel aktif karbonun gözenek yapısı oluşturulmaktadır. Bu gözenekli küreler 373–673 K sıcaklık aralığında ağırlıkça %30 oksijen içeren oksidasyon gazlarıyla muamele edilir ve katran küreler oksijenin %10'unu kimyasal olarak adsorplar. Okside olan küreler, amonyakla 423–973 K'e ısıtılırlar. Ardından CO₂ veya buharla aktive edilirler. Bu karbonların mekanik dayanıklılığı çok yüksektir ve yüksek SO₂, NO₂ adsorplama kapasitesine sahiptir [32-33].

3.5.5 Polimer Kaplanmış Aktif Karbon

Fennimore ve çalışma arkadaşları, gözenekli karbon etrafına pürüzsüz ve geçirgen biyo uyumlu bir polimeri ince tabaka halinde kaplayarak polimer kaplanmış aktif karbon elde etmişlerdir [34].

3.5.6 Emdirilmiş Aktif Karbon

Özellikle müze ve galerilerdeki hava kirliliği kontrolünde kullanılan emdirilmiş aktif karbonlar, iyot, gümüş, alüminyum, magnezyum, çinko, demir, lityum, kalsiyum, ketonlar, tersiyer aminler içeren karbonlar kullanılarak hazırlanırlar. Bu aktif karbonlar H₂S ve merkaptanların gideriminde de kullanılmaktadır [35].

3.5.7 Fibröz Aktif Karbon

Fenolik reçine, poliakrilik reçine, viskon gibi sentetik liflerin yüksek sıcaklık ve inert atmosferde karbonizasyonu daha sonra aktivasyon süreciyle elde edilen aktif karbonlardır. Bu ürünün diğer aktif karbonlara göre bazı önemli avantajları vardır:

- Dar ve düzgün mikro gözenek yapısına sahip olması sebebiyle adsorbe edilecek faz ile daha kolay etkileşim sağlaması,
- Küçük ve düzgün lif yarıçapı ile daha hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyon sağlaması,
- Grafit yapısı nedeniyle elektrik iletkenliğinin ve sıcaklık dayanımının daha fazla olması,

- Daha kuvvetli ve elastik yapısı sayesinde kağıt ve giysi gibi farklı uygulama alanlarında kullanılabilmesi [36].

3.5 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Aktif karbon üretiminde %40–80 oranında karbon içeriğine sahip hammaddeler kullanılmaktadır [37]. Kullanılan hammaddenin yapısına göre, aktif karbonun fiziksel ve adsorpsiyon özellikleri değişmektedir [19]. Kullanılacak olan hammaddenin seçimi;

- Elde edilecek aktif karbonun veriminin iyi olmasına
- Düşük inorganik madde içeriğine
- Düşük maliyetli ve kolay elde edilebilir olmasına
- Uzun depolama süresine
- Kolay aktive olabilmesine

bağlı olarak seçilmelidir [38]. Endüstride kullanılan aktif karbonların üretiminde tercih edilen hammaddeler ve bunların yüzde kullanımı ise Çizelge 3. 2’de verilmiştir. Aktif karbon üretiminde kullanılan değişik hammaddeler Çizelge 3. 3’te verilmiştir.

Çizelge 3. 2 Ticari olarak aktif karbon üretiminde kullanılan başlangıç maddeleri [19]

Hammadde	Kullanım (%)
Odun	35
Kömür	25
Linyit	14
Hindistan cevizi	10
Turba	10

Çizelge 3. 3 Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler [39]

Mısır koçanı/ mısır sapı	Lignin	Şeker kamışı
Hindistan cevizi kabuğu	Kömür	Mısır şekeri
Pirinç kabuğu	Odun	Petrol
Fındık kabuğu	Balık	Turba
Meyve özü atığı	Grafit	Tahıl
Testere talaşı	İçki imalathanesi atığı	Linyit
Kahve çekirdeği	Kösele atığı	Kemik
Meyve çekirdeği	Deniz yosunu	Melas

Kullanılan hammaddenin yüksek yoğunluğa ve yeterli uçucu madde içeriğine sahip olması aktif karbonun yapısı için son derece önemlidir. Yüksek yoğunluklu aktif karbonların mekanik dayanımı fazla olduğu için kullanım sırasında aktif karbonun kırılıp tozlaşmasına engel olmaktadır [40]. Gaz maskelerinde veya sürekli kullanım gerektiren alanlarda, yüksek yoğunluk ve yüksek mekanik dayanıma sahip çekirdek kabuklarından elde edilen aktif karbonlar kullanılmaktadır [37]. Lignin ve odun gibi düşük yoğunluklu, yüksek uçucu madde içeren hammaddelerden elde edilen aktif karbonlar, düşük yoğunluklu ve büyük gözenek hacmine sahip olduklarından dolayı sıvı faz uygulamalarında kullanılabilirken, gaz adsorpsiyonunda kullanılamamaktadır [41]. Hindistan cevizi kabuğu, meyve çekirdeği ve fındık kabuğu sert, geniş gözenek hacmine sahip ve bir çok uygulama için uygun granül aktif karbon olarak üretilebilir [31].

Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerin özellikleri Çizelge 3. 4'te verilmiştir [38].

Çizelge 3. 4 Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerin özellikleri [38]

Hammadde	Karbon (%)	Uçucu miktar (%)	Yoğunluk (g/cm ³)	Kül Miktarı (%)	Üretilen Aktif Karbon 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	0.55-0.8	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	55-70	25-40	1.0-1.35	5-6	Sert, toplam gözenek hacmi küçük
Yumuşak kömür	65-80	20-30	1.25-1.5	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

Son yıllarda bol ve ucuz olması sebebiyle tarımsal atıklardan aktif karbon üretilmektedir. Pirinç, hindistan cevizi, fıstık-fındık kabuğu, pamuk sapı, mısır koçanı, kiraz, erik çekirdeği ve kahve çekirdeği aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır [42].

3.6 Aktif Karbonun Uygulama Alanları

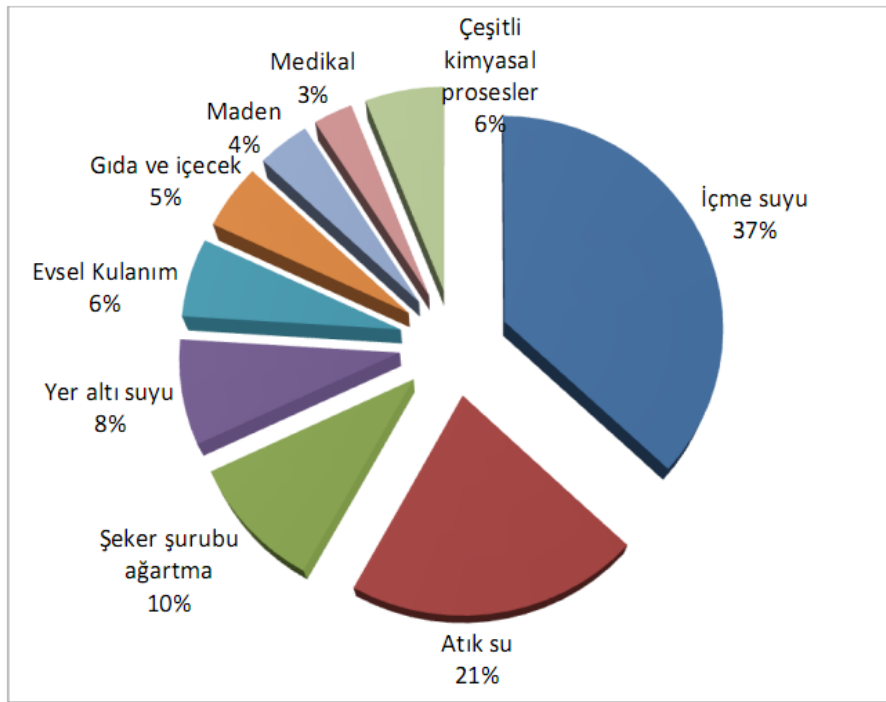
Aktif karbon sıvı ve gaz faz uygulamalarında tercih edilen bir adsorbenttir. Sanayide havalandırma proseslerinde, gaz maskelerinde, tıp ve eczacılıkta, katalizör olarak sentez endüstrisinde, renk, koku, tat ve diğer istenmeyen organik ve inorganik safsızlıkların içme sularından giderilmesinde, sigara endüstrisinde, nükleer santrallerde, emisyon ortamındaki SO₂ gideriminde, kimyasal ve farmasotik ilaçların saflaştırılmasında, hidrometalurjik alanda altın ve gümüşün geri kazanımında ve elektrik-elektronik endüstrinde yaygın olarak kullanılmaktadır [43]. Toplam üretilen

aktif karbonların yaklaşık %80'i sıvı faz uygulamalarında, kalan %20'lik kısım gaz fazı uygulamalarında kullanılmaktadır [14].

Günümüzde aktif karbonların kullanım alanları sıvı ve gaz faz uygulamaları olarak iki başlık altında incelenmektedir.

3.6.1 Sıvı Faz Uygulamaları

Sıvı faz uygulamaları günümüzde en çok içme suyu ve atık suların arıtımında kullanılmaktadır. Ayrıca kimyasalların saflaştırılmasında, ilaç ve gıda endüstrilerinde ve tıbbi amaçlı olarak sıvı faz uygulamaları kullanılmaktadır [19]. Şekil 3. 4'te aktif karbonun sıvı faz uygulamaları % olarak gösterilmiştir.

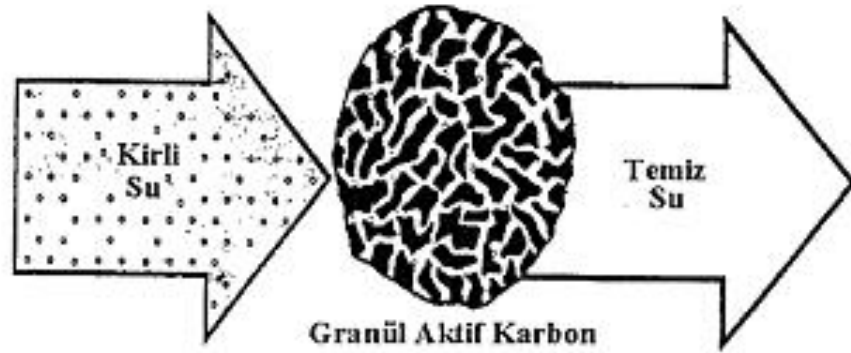


Şekil 3. 4 Aktif karbonun sıvı faz uygulama yüzdeleri [44], [45]

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar gaz faz uygulamalarında kullanılanlara göre gözenek hacmi olarak farklılık göstermektedir. Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların makro gözenek hacmi oranı oldukça fazladır. Makro gözeneklerin fazla olması adsorplanacak maddenin mezo ve mikro gözeneklere hızlı olarak nüfuz etmesini sağlamaktadır. Ayrıca aktif karbon yapısındaki makro gözenekler büyük moleküllerin adsorpsiyonunu önemli ölçüde arttırmaktadır

[46]. Sıvı faz adsorpsiyonunda kullanılan aktif karbonlar toz (<0.18 mm), granül veya şekilli (0.2 – 5.0 mm) formlarda olabilmektedir [47]. Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların %60'ı toz formunda olanlardır [48].

Toz aktif karbonlar en çok karıştırma tanklarında kullanılmakta; sistemden filtrasyon veya çökeltme yoluyla uzaklaştırılmaktadırlar. Arıtma düzeyine göre karbonun tipi, temas süresi ve karbon dozajı ayarlanmaktadır. Ayrıca sürekli sistemlerde granül ve/veya şekilli aktif karbon içeren sabit yataktan sıvı geçirilerek de sıvı faz adsorpsiyon gerçekleştirilmektedir [46]. Aktif karbonların sıvı faz uygulamalarında kullanımına örnek olarak atık su saflaştırma mekanizması Şekil 3. 5'te verilmiştir.



Şekil 3. 5 Atık su saflaştırma mekanizması [49]

Son yıllarda su kaynaklarında sentetik organikler sıkça gözlenmekte; bu bileşikler klorlama esnasında oluşmaktadır. Halojen organikler gibi suyun tat ve kalitesini bozan zararlı yan ürünlerin oluşumu istenmeyen etkiler meydana getirdiğinden dolayı içme suyu arıtımında klorlama yerine granüler aktif karbonların kullanıldığı sistemler tercih edilmektedir. Ayrıca günümüzde içilebilir su kaynaklarının temizlenmesinde kum içeren filtre sistemleri yerine kum ve aktif karbondan oluşan ikili filtrelerin kullanımı artmıştır.

Su arıtımında granüler aktif karbonun ısıl kararlılığının yüksek olması, adsorpsiyon kapasitesi ve seçiciliği, taşıma ve kullanım esnasında aşınmaya karşı dirençli oluşu sebebiyle tercih edilmektedir.

Aktif karbonun diğer bir önemli kullanım alanı şeker ve gıdalardan renk giderimidir. İstenmeyen renk oluşumu hammaddeden kaynaklanacağı gibi rafine işlemi sırasında da

oluşabilir. Bir diğer benzer uygulama alanı ise yağlardaki kötü koku, renk ve tadın giderilmesidir [19].

Aktif karbonların metal katyonlar gibi inorganik maddeleri adsorplama özelliği aktif karbonun yüzeyindeki oksijen, azot, halojen ve sülfür gibi hetero atomlardaki iyon değiştirme özelliğinden kaynaklanmakta, bu nedenle altın ve gümüş gibi atık sudaki ağır metal kirliliklerin uzaklaştırılmasında sıklıkla aktif karbon kullanılmaktadır. Karbon-oksijen, karbon-azot, karbon-halojen ve karbon-sülfür fonksiyonel grupları içinden özellikle karbon-oksijen yüzey grupları en etkili ve önemlisidir. Karbon-oksijen yüzey grupları, hammaddenin yüzey oksidasyonu (sulu çözeltilerde nitrik asit, amonyum persülfat, hidrojen peroksit ve sodyum hipoklorit, gaz fazda ise oksijen ve hava) ile önemli ölçüde gelişebilmektedir. Asidik ve nötral karakterdedir. Asidik yüzey grupları polardırlar. Aktif karbonlar atık sulardan ağır metal gideriminde, içme suyu arıtımında, altın ve gümüş gibi metallerin geri kazanımında ve inorganik tuzlu çözeltilerin arıtımında önemli roller üstlenmektedirler [14].

Aktif karbonun metal endüstrisinde kullanımı, toplam sıvı faz uygulamalarının % 4'ünü oluşturmaktadır. Altın-siyanür çözeltisinden altın komplekslerinin aktif karbon yüzeyine tutunmasıyla çözeltiden alınır. Ardından altın, aktif karbon yüzeyinden seyreltik NaCN, NaOH ve etanol gibi çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak tekrar çözeltiliye alınıp elektrolitik kazanıma gönderilir. Aktif karbon ise tekrar aktifleştirildikten sonra kullanıma sunulur [28].

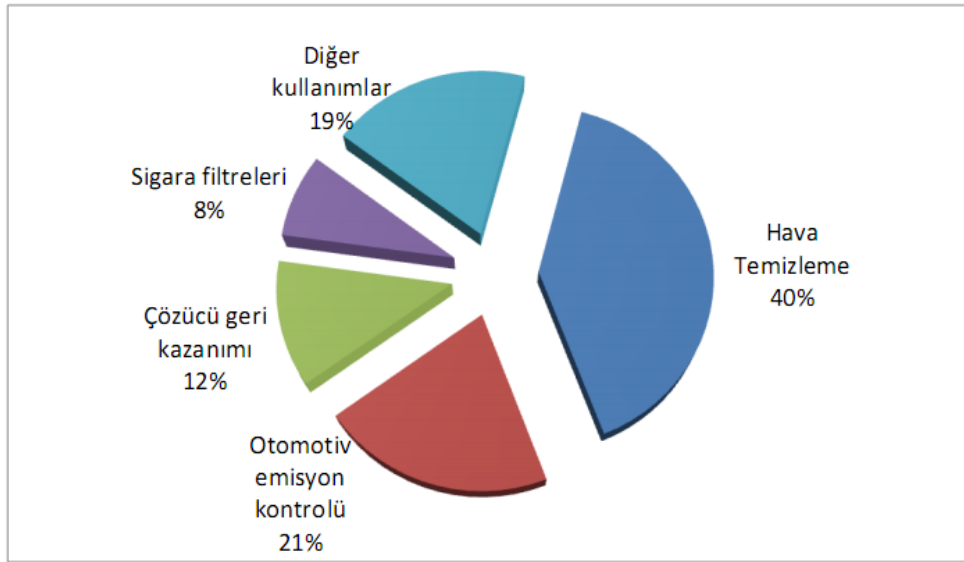
Aktif karbonun ağır metal uygulamalarından biri kurşun giderimidir. Kurşun işletmelerinden atılan atık sular ve özellikle kurşun pil üretim sistemlerinin geri dönüşüm endüstrileri sularındaki kurşun miktarı, 50 mg/l'lik tolerans limitin oldukça üstündedir. Buradan da anlaşılacağı gibi aktif karbon kullanılarak sulardan kurşun giderimi üzerinde çalışılması gereken bir konudur [14].

3.6.2 Gaz Faz Uygulamaları

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlara nazaran gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar daha sağlam ve yüksek yoğunluğa sahiptir. Granül halde veya şekillendirilmiş olarak kullanılmaktadır. Gaz faz uygulamaları için kullanılan aktif

karbonlar gazlar ve organik buharlara karşı seçiciliğe ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Gaz faz uygulamaları, toplam aktif karbon kullanımının % 20'sini oluşturmaktadır [48].

Aktif karbonlar çoğunlukla eser miktardaki organiklerin gazlardan adsorpsiyonunda kullanılırlar. Çözücü geri kazanımında, sülfür içeren zehirli bileşenlerin uzaklaştırılmasında, nükleer enerjide, vakum teknolojisinde, medikal alanlarda, gaz depolamada, emisyon kontrolünde, kirlilik kontrolünde, filtre uygulamalarında kullanılmaktadır. Şekil 3. 6'da aktif karbonun gaz faz uygulamaları % olarak gösterilmiştir [46-47].



Şekil 3. 6 Aktif karbonun gaz faz uygulama yüzdeleri [46], [47]

Bazı ülkelerde yakma fırınlarının bacalarında karbon filtreler kullanılmaktadır. Filtrelerin asıl amacı yanan atıklar sonucu ortaya çıkan asidik gazların, furan ve dioksin gibi organik türlerin, kurşun ve civa gibi kirliliklerin tutulmasıdır. Bazı gazlar ve buharlar insan sağlığını tehdit etme; göz hastalıklarına (amonyak), toksik (hidrojensülfid) ve kanserojen (benzen) etkiye neden olmaktadır. Bu nedenle karbon filtreler vantilatörlere, klimalara ve aspiratörlere konulmaktadır. Ayrıca gıda ve ilaç üretimin de görev almaktadır.

Aktif karbonların gaz faz uygulamalarında kullanılabilmesi için bazı özelliklere sahip olması beklenir. Bunlar gözenek boyut dağılımı, parçacık boyutu ve spesifik yüzey alanı

gibi fiziksel özelliklerdir. Bunun yanı sıra üretim metotları, mekanik direnç, reaktivite gibi bazı özellikleri de oldukça önemlidir. Çizelge 3. 5'te gaz faz uygulamalarında kullanılan karbon filtrelerin tipik özellikleri verilmiştir [50].

Çizelge 3. 5 Gaz faz uygulamalarında karbon filtrelerin tipik özellikleri [50]

Adsorban	Küçük gözenekli aktif karbon	Orta gözenekli aktif karbon	Büyük gözenekli aktif karbon
Tipik uygulamaları	Hava temizleme, koku kontrolü, düşük buhar basınçlı hidrokarbonların adsorpsiyonu	Çözücü geri kazanımı, orta buhar basınçlı hidrokarbonların adsorpsiyonu	Yüksek buhar basınçlı hidrokarbonlar adsorpsiyon ve geri kazanımı
Gözenek hacmi (cm ³ /g)			
d<20nm,	0.5-0.7	0.4-0.6	0.3-0.5
d>20nm,	0.3-0.5	0.5-0.7	0.5-1.1
Spesifik yüzey alanı (m ² /g)			
	1000-1200	1200-1400	1000-1500

Kuru temizleme, boya üretimi, yapışkanlar, polimerler ve patlayıcılar ve tohumlardan yağ çıkarma gibi birçok endüstriyel işlemde çözücüyü geri kazanmak amacıyla aktif karbonlar sıklıkla kullanılmaktadır. Bu çözücüler yüksek uçuculukları sebebiyle hastalık, yangın ve patlama gibi zararlara neden olabilmektedir.

Aseton, pentan, metilen klorit, metil etil keton, tetra hidro furan, beyaz ispirto, benzen, toluen, ksilen ve ispirto gibi çözücüler aktif karbonlar ile kolaylıkla geri kazanılırken; ketonlar ve klorlanmış hidro karbonlar gibi bazı çözücüler karbon yüzeyiyle etkileşim içerisinde olduğu için desorpsiyon güç gerçekleşir [19].

Gaz ayırımı ve saflaştırılmasındaki diğer kullanım alanları doğal gazdan propan ve diğer ağır bileşenlerin ayrılması, hidrojen, azot, helyum, amonyak, CO₂ ve CO gibi gazlardan safsızlıkların uzaklaştırılması işlemleridir [54].

3.7 Hammaddeyi Boyutlandırma ve Kurutma

Biyokütle, aktif karbon üretiminde kullanılmadan önce genellikle bozulmaması için kurutulur. Bilhassa odun kurutulmadığında, damarlarında bulunan bitki özsuğu içinde çözünebilen maddelerden dolayı fermentasyona uğrayabilir ve mantar oluşumu gözlenebilir.

Isıl işlemler sırasında hammaddenin tanecik boyutu süreç hızını etkileyen faktörlerden biridir. Isıl işleme sokulan hammaddenin büyük tanecikli olması taneciğinin içinde sıcaklık gradyenlerinin oluşmasına neden olabilir. Aynı zaman diliminde yüzeydeki sıcaklığının merkezdeki sıcaklığa göre daha yüksek olduğu kabul edilir. Bu durum katı ürün veriminin artışına ve sıvı gaz veriminin azalmasına neden olur. Fakat 5 mm'nin altındaki tanecik boyutlarında sıcaklık gradyenleri oluşmaz [51].

3.8 Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretimiyle ilgili bugüne kadar pek çok çalışma yapılmıştır.

Angın vd. (2013) [52], yaptığı çalışmada biyokütle olarak aspir tohum keki kullanmışlardır. Biyokütlenin $ZnCl_2$ ile farklı doyurma oranlarında kimyasal aktivasyonundan sonra pirolizi yapılarak aktif karbona dönüştürülmüştür. Üretilen aktif karbonların yüksek yüzey alanına ve gelişmiş mikro gözeneğe sahip olduğu gözlenmiştir. Araştırma sonuçlarına göre, aktivasyon sıcaklığının ve doyurma oranının aktif karbonun porozitesi, yüzey alanı ve adsorplama kapasitesi üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Atık sulardan tehlikeli bileşenlerin uzaklaştırılmasını içeren çevresel uygulamalar için düşük ücretli bir adsorbent olarak kullanılabilineceği ifade edilmiştir.

Duman vd. (2009) [53], çam kozalağından kimyasal aktivasyonla (H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ kullanarak) aktif karbon üretmişler ve adsorpsiyon kapasitelerini değerlendirmişlerdir. Kimyasal ajan miktarının artmasıyla aktif karbonun yüzey morfolojisinin geliştiği gözlemlenmiştir.

Masek vd. (2012) [54], yaptıkları çalışmada mikrodalga ısıtma ve düşük sıcaklıkta konvensiyonel ısıtma ile üretilen aktif karbonlar arasındaki farklılıklara yeni bir bakış getirmiştir. Mikrodalga gücü kullanılarak yaklaşık $200^{\circ}C$ 'de ürün elde edilmiştir. Aynı sonuç için yavaş piroliz kullanılarak daha yüksek sıcaklık ve kalma süresi gerekmiştir.

Bununla beraber mikrodalga piroliziyle elde edilen biyochar verimi yavaş pirolize göre oldukça düşük olduğu gözlenmiştir.

Chen vd. (2011) [55], toz portakal kabukları ile manyetit birlikt kimyasal çöktürme işleminden sonra piroliz yöntemiyle farklı sıcaklıklar altında 3 yeni manyetik aktif karbon elde etmişlerdir. Manyetik biyochar organik atık ve fosfatın eş zamanlı giderimi için hibrit bir adsorpsiyon özelliği sergilemektedir. Elde edilen manyetik biyochar sıvı çözeltiden bir mıknatıs yardımıyla kolayca toplanabilmektedir. Bu özellikleri sayesinde tarım ve çevre uygulamalarında sorbent olarak kullanılabilineceğini gösterilmiştir.

Aktif karbon fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki yöntemle üretilmektedir.

3.8.1 Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin ısı bozunması (karbonizasyon) ve karbonize yapının aktivasyonu olmak üzere iki kademeden oluşur. Karbonizasyon işlemi inert atmosfer altında genellikle 400-800°C'de yürütülür. Karbonizasyon ana ürünü char olarak adlandırılan yüksek karbon içerikli katıdır. Karbonizasyon prosesi sırasında hammaddeden H, N, O ve S elementleri ayrılır. İlk olarak düşük molekül ağırlıklı uçucular, daha sonra hafif aromatik bileşenler ve en son hidrojen gazı açığa çıkar. Karbonizasyon, fiziksel aktivasyonda aktivasyondan önce, kimyasal aktivasyonda ise aktivasyonla beraber yürütülür.

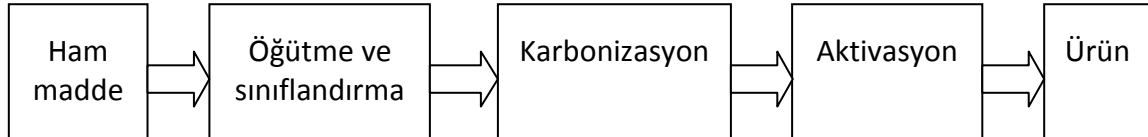
Karbonizasyon prosesinden şunlar beklenmektedir [56];

- Hammaddeden hetero atom ve uçucu bileşenlerin giderimi ile karbonca zengin ürün eldesi,
- Uçucu maddenin uzaklaşarak iç alanın genişlemesi,
- Çapraz bağlar oluşarak maddenin rijitliğinin gelişmesi,
- Sınırlı iki boyutlu grafit yapının artan sıcaklıkla birlikte gözenek gelişiminin durması.

Karbonizasyonla elde edilen ürünün gözenek yapısı adsorban olarak kullanılmaya elverişli değildir. Bu nedenle karbonizasyonla elde edilen ürünün yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla buhar, karbondioksit veya hava atmosferinde oksidasyonu sağlanarak aktivasyonu gerçekleştirilir. Bu gazlarla karbon atomları reaksiyona girerek

katının dış yüzeyinden bazı maddeler uzaklaşır; gözenek hacmi ve yüzey alanının artmasıyla mikro gözenekli madde oluşur. Aktivasyon işlemi hammaddenin karakteristik özelliklerine ve aktivasyon ajanına bağlı olarak gelişir [50].

Karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinde genellikle doğrudan ısıtmalı döner ve çok bölmeli fırınlar kullanıldığı gibi akışkan yatak da kullanılmaktadır [54]. Fiziksel aktivasyonun akım şeması Şekil 3. 7’de verilmiştir.

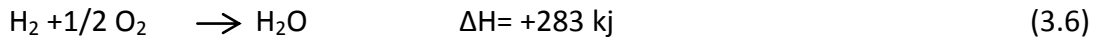
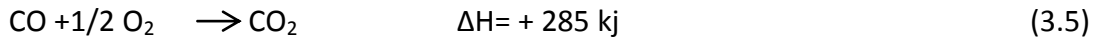


Şekil 3. 7 Fiziksel aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akım şeması [28]

Karbonun 700-950°C arasında kızgın buhar, CO₂ veya ikisinin karışımının bulunduğu bir ortamda aktivasyonu gözenekli bir yapının oluşumuna destek olmaktadır. İşlem sırasında kendiliğinden ve eş zamanlı gerçekleşen tepkimeler aşağıda verilmiştir.



Bu tepkimelerin endotermik olması sebebiyle char aktive edici gazlarla yoğun olarak temas ettirilmeli ve işlem tepkime sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda yürütülmelidir. Aksi halde 800°C'nin altında tepkime hızı azalır ve aktivasyon süreci durur. Isı desteği, aktivasyon sırasında açığa çıkan gazların yanması ile sağlanır [28]. Bu tepkimeler (3.5) ve (3.6) eşitliklerinde verilmiştir.



Aktivasyon gazlarının rejenerasyon etkisi sebebiyle aktivasyonun yürütüldüğü fırınlarından sisteme hava veya oksijen girişi sağlanır. Böylece tepkime sırasında açığa çıkan CO ve H₂'nin reaktör içinde kendiliğinden yanması sağlanır. CO ve H₂'i aktivasyon hızını düşürürler. Su buharı ve CO₂ kullanılarak yapılan aktivasyonda tepkime mekanizması, bu gazların önce karbon tarafından adsorpsiyonu, sonra da belirleyici adım olan yüzey oksidasyonu ile karakterize edilir [48].

Buhar ile gerçekleştirilen aktivasyona nazaran CO₂ ile yapılan aktivasyon daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir (750-1000°C). CO₂ ile yürütülen reaksiyonlarda katalizörler alkali metal karbonatlardır.

Karbondiyoksit ile gerçekleştirilen aktivasyonda, karbonun CO₂ ile olan en temel tepkimesi endotermiktir ve stokiometrik tepkime denklemi (3.7) eşitliğindeki gibidir [57]:



Bu reaksiyonun, (3.8) ve (3.9) eşitliklerindeki reaksiyon mekanizmalarına göre gerçekleştiği belirtilmektedir.



Bu tepkimede C(O), yüzeye adsorbe edilen oksijeni ifade etmektedir. C(H) yüzey kompleksi, C(O) yüzey kompleksinden daha kararlıdır. Bu yüzden oksijen adsorplayabilecek aktif kısımlar, hidrojen tarafından engellenmiş olur [48].

Aktivasyon gazı olarak sadece oksijen veya hava kullanmak uygun değildir. Bununla birlikte az miktarda oksijen bulunduran su buharı veya inert gaz karışımıyla aktivasyon yapılması daha geniş gözenekli aktif karbon üretimini destekler. Aktivasyon sırasında oksijenin karbonla tepkimesi, CO₂'in karbonla tepkimesine oranla 100 kez daha hızlı bir reaksiyondur. Potasyum içeren hammaddeler, aktivasyon oluşturmaksızın oksijenle çok kolay kontrolsüz yanma gerçekleştirirler. Karbon yüzeyindeki karbonil (CO)_x ve karboksil (COO)- gruplarının katalizör görevi yapmaları sebebiyle aktif karbonun adsorpsiyonunda önemli göreve sahiptirler [28].

CO₂ ile aktivasyon işlemi kullanarak aktif karbon üretimine dair literatürde çalışmalar bulunmaktadır. Hashemian vd. (2013) [58], badem ve portakal kabuklarını CO₂ ile aktive ederek aktif karbon üretmişler ve bu aktif karbonları sulu çözeltilerden 2-pikolin adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Badem ve portakal kabukları farklı sıcaklıklarda piroliz edilmiş ardından CO₂ ile aktive edilmiştir. Düşük maliyetli, kolay elde edilebilir,

yüksek verimli ve çevre dostu aktif karbonlar üretilmiştir. 2 saatlik süre sonunda adsorpsiyon prosesi dengeye ulaşmıştır.

Rosas vd. (2010) [59], portakal kabuğundan ürettikleri aktif karbonun karakterizasyonu üzerine bir çalışma yapmışlardır. Portakal kabuklarına karbonizasyon işlemi uygulanarak ve CO₂ aktivasyonu ile aktif karbon elde edilmiştir. 900°C'ye kadar uygulanan ısı işlem ile gelişmiş yüksek gözenekli aktif karbon üretilmiştir. Ardından asit ile yıkanmıştır. Elde edilen aktif karbonun spesifik yüzey alanı yaklaşık 1200 m²/g'dır.

3.9.2 Kimyasal aktivasyon

Lignoselülozik yapıların karbonizasyonu esnasında yapıda büzülme meydana gelmekte; ancak bu değişim kimyasal aktivasyon prosesi uygulandığında yapı içine nüfuz eden aktivasyon maddesi sebebiyle engellenebilmektedir. Diğer bir ifadeyle aktivasyon maddesi mikro gözenek oluşumu sırasında bir kalıp gibi davranış gösterir [60]. Kimyasal aktivasyonda düşük proses sıcaklığından dolayı grafitik bazal yüzeyler yerine kısmen aromatik, kısmen alifatik organik moleküllerden yada birbirinden farklı monomerlerden oluşan çapraz bağlı polimerlerden oluşur. Böylece mikro gözeneklerdeki duvarlar pürüzlü yapıdadır ve çok miktarda farklı atomlar içerir [25].

Kimyasal aktivasyon, hammaddeye veya karbonizasyonu yapılmış olan chara uygulanabilir [46]. Kimyasal aktivasyonda kullanılan maddeler Çizelge 3. 6'da verilmiştir.

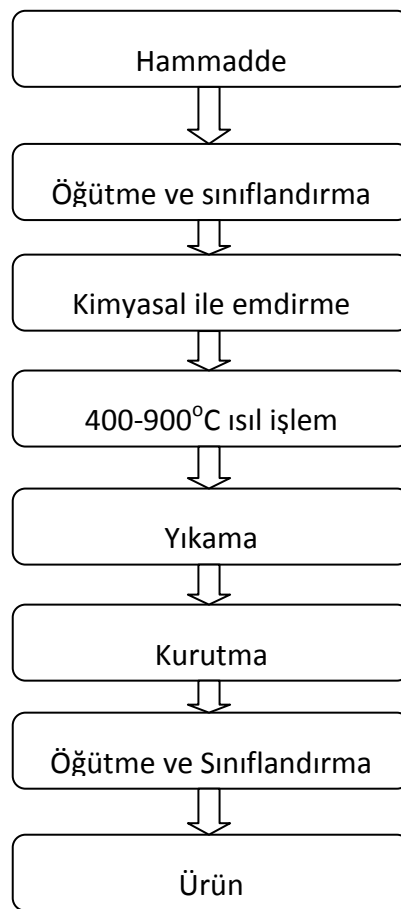
Çizelge 3. 6 Kimyasal aktivasyonda kullanılan maddeler [46]

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

Kimyasal aktivasyonla hammadde kimyasal ile değişik oranlarda karıştırılarak doyurulur ve karışım 500-900°C' de karbonize edilir. Kimyasal kullanımı hammaddede dehidrasyona veya gazlaşmaya neden olur ve pirolitik bozunmaya etki ederek sıvı ürün oluşumunu engeller; katı ürün verimini arttırır. Endüstride kimyasal ajan olarak en sık kullanılan maddeler $ZnCl_2$, H_3PO_4 ve KOH 'tir.

Karbonların gözenek boyut dağılımı hammaddenin kimyasal ajan ile değişik oranlarda emdirilme oranına bağlı olarak değişmektedir. İdeal emdirme oranı hammaddenin içeriğiyle ilişkilidir. Alkali ajanlar kimyasal aktivasyonda sıklıkla kullanılırlar [19]. Kimyasal aktivasyonda kullanılan aktivasyon maddesinin çevreye etkisi ve aktivasyon işlemi sonrası yapılan yıkama işlemi dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır.

Şekil 3. 8'de kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akım şeması aşağıda verilmiştir.



Şekil 3. 8 Kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akım şeması [28]

Kimyasal aktivasyon işlemini etkileyen 5 faktör vardır [60]:

- 1) Karbonizasyon sıcaklığı: Kullanılan hammaddeye ve aktive edici maddeye göre 400-800°C arasında değişmektedir. Düşük sıcaklıklarda bazı kimyasal maddelerin hammaddeden ayırlamaması sebebiyle sıcaklık seçimi önemlidir. Karbonizasyon sıcaklığı, yüzey alanı ve gözenek hacmini etkileyen önemli parametrelerdendir.
- 2) Karbonizasyon süresi: Karbonizasyon süresi ısıtma hızına göre 15 ile 120 dakika arasında değişmektedir.
- 3) Aktive edici maddenin oranı: Aktive edici madde, ağırlıkça ham maddenin 4 katına kadar kullanılmaktadır. Aktivasyon sürecindeki kütle kaybı, kullanılan aktive edici madde oranına bağlı olarak değişmektedir.
- 4) Ham maddenin tane boyutu: Küçük tanecik boyutu ile çalışıldığında yüzey alanı ve gözenek hacmi daha büyük aktif karbonlar elde edilmiştir.
- 5) Ham madde ve aktive edici maddenin karıştırılma yöntemi: Fiziksel ve impregnasyon olmak üzere iki çeşit karıştırma yöntemi kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda, aktive edici madde karbonlu tanecik içerisinde daha iyi bir dağılım gösterdiğinden dolayı impregnasyon yöntemi, fiziksel karıştırma yönteminden daha etkili bir metottur.

Literatürde kimyasal aktivasyon metodu ile ilgili yapılmış olan pek çok araştırma vardır.

Ahmed El Nemr vd. (2013) [61], portakal kabuğundan yeni bir aktif karbon elde ederek sulu çözeltilerden direkt mavi-86'nın giderimi üzerine çalışmışlardır. Portakal kabuğu %98 H₂SO₄ ile 6 saat daha sonra kalan asidi uzaklaştırmak için gece boyunca % 1 NaHCO₃ ile muamele edilmiştir. Karışım soğuk suyla yıkandıktan sonra filtre edilmiş ve ardından gece boyunca 150°C'de kurutulmuştur. Elde edilen ürün ile farklı adsorpsiyon parametreleri denenmiş. 30 dakika süre ve pH 2'de optimum değerlere ulaşılmıştır.

Fernandez vd. (2014) [62], portakal kabuğu ve H₃PO₄ asidi kullanarak elde ettikleri aktif karbon ile metilen mavisi ve rodamin B'nin kesikli ve sürekli sistemlerde adsorpsiyonunu incelemişlerdir. 2: 1 oranında olacak şekilde asit ve portakal kabuğu 110°C'de 2 saat doyurulduktan sonra paslanmaz çelik reaktörde 475°C'ye ısıtılmıştır. İşlem sonunda örnek alkalik çözeltiyle muamele edilmiş ve pH 7 olana kadar sıcak suyla

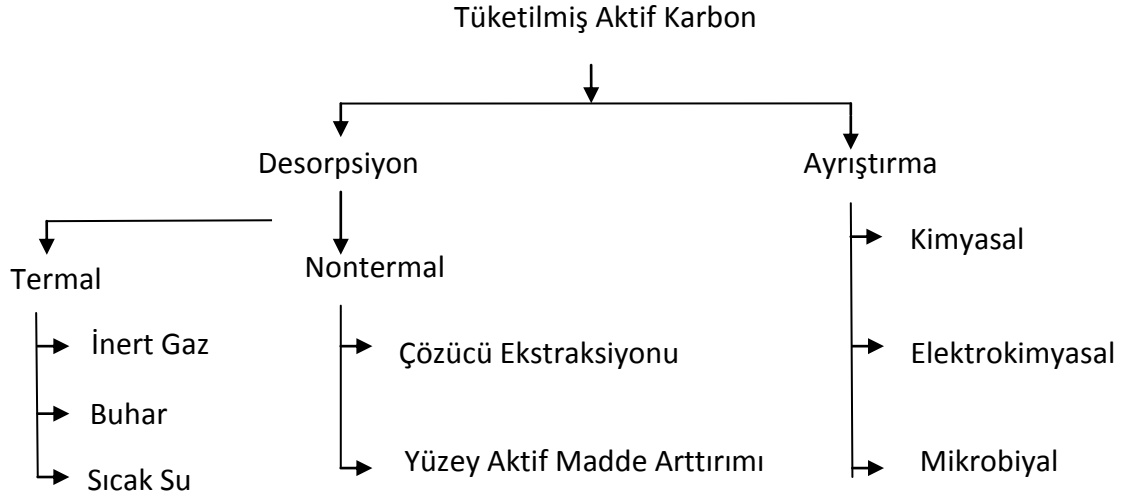
yıkanmıştır. Ürünün yüksek yüzey alanı 1090 m²/g olarak bulunmuş, kesikli ve sürekli sistemlerde her iki boya için yüksek adsorpsiyon kapasitesi tespit edilmiştir.

Shrestha vd. (2013) [63], endüstriyel atık sulardan ağır metal giderimini amaçlayarak yeni bir aktif karbon üretmişlerdir. 3 farklı yöntemle Lapsi tohumundan charcoal elde edilmiştir. İlk yöntemde çeşitli doyurma oranlarında (optimum doyurma oranı 1:2-2.5) %98 sülfürik asit kullanılarak karışım 150°C'de 24 saat ısıtılmıştır. Ürün distile suyla yıkandıktan sonra kurutulmuştur. Diğer yöntemde ise lapsi tohumu ile konsantre sülfürik asit bir önceki optimum oranda kullanılmıştır. 10 dakika reaksiyon süresinden sonra %65 nitrik asit çeşitli oranlarda ilave edilmiştir. Karışım 150°C'de 24 saat ısıtılmıştır ve sonraki aşmalar ilk yöntemde olduğu gibi uygulanmıştır. Son metotta karbonizasyon işleminin ardından 2. yöntemde kullanılan kimyasal aktivasyon ve yıkama işlemleri yürütülerek charcoal üretilmiştir. 2. metodla kullanılarak elde edilen charcoalın en yüksek kapasiteli olduğu tespit edilmiştir. Endüstriyel atık sulardan atık metal giderimini başarıyla gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca doğal pH'da charcoalın geri dönüşümünün herhangi bir risk yaratmaksızın geri kazanılabileceğini vurgulamışlardır.

Tekir (2006) [64], ZnCl₂ aktivasyonu ile findık kabuklarından üretilen aktif karbonların kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyonu üzerine araştırma yapmışlardır. Adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, pH değerinin ve adsorban miktarının adsorpsiyon sürecine etkisini incelemişlerdir. Kurşun ve bakır giderimi için optimum başlangıç pH değeri 6.7 olarak; adsorban miktarı 0.3g/25mL olarak belirlenmiştir. Bakır ve kurşun için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 6.645 ve 13.05 mg/g olarak bulunmuştur.

3.10 Aktif Karbonun Rejenerasyonu

Aktif karbon, adsorplama yeteneğini kaybettiğinde tekrar kullanılabilir hale getirmek için çeşitli yöntemler kullanılır. Bu yöntemler Şekil 3. 10'da verilmiştir.



Şekil 3. 9 Aktif karbon rejenerasyon yöntemleri [39]

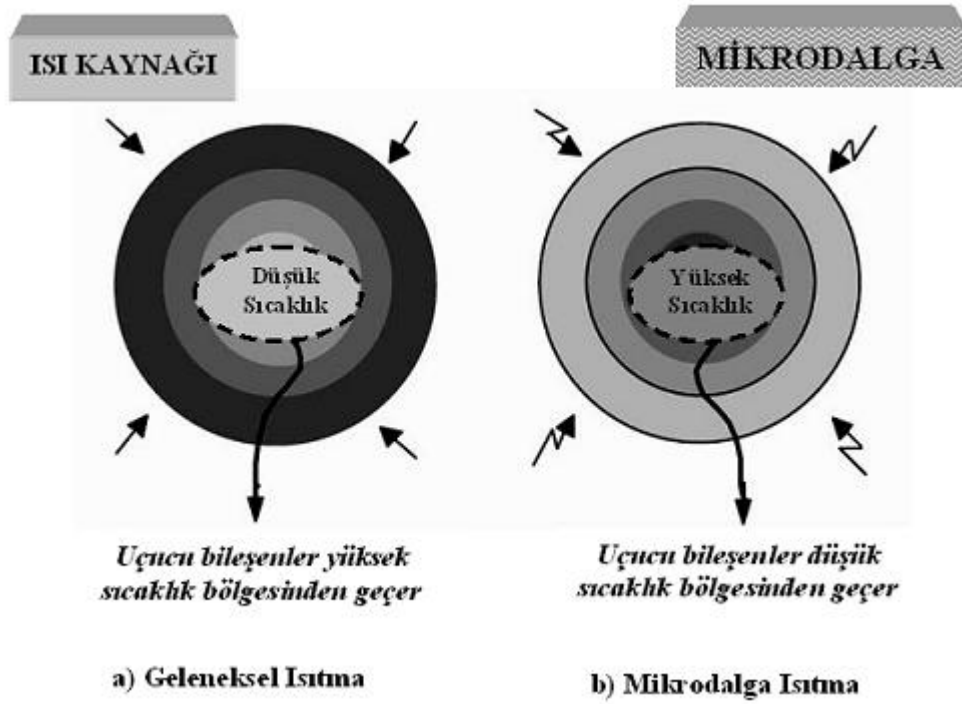
Aktif karbon rejenerasyon yöntemleri içinde en çok kullanılan yöntem ısı yöntemidir. Isıl yöntemde, tükenmiş aktif karbon reaktivasyon fırınına gönderilir. Bu işlem esnasında aktif karbon tarafından adsorplanan kirlilikler yakılarak bacadan uzaklaştırılır. Burada önemli olan nokta atmosfere atılan baca gazlarının hava kirliliğine sebep olmamasıdır. Aktif karbon her rejenerasyonda % 5-10'luk bir kayba uğrar [39].

3.11 Mikrodalga Enerjisinin Aktif Karbon Üretimindeki Uygulamaları

Mikrodalga yöntemi pek çok proseste kullanılmaktadır. Mikrodalga enerjisi, konvansiyonel ısıtmaya nazaran bir takım avantajlara sahiptir. Yığın ısıtmanın aksine mikrodalga enerjisi, merkezden ısıttığı için ısı kaybı olmamaktadır. Mikrodalga enerjisi yüksek ısıtma hızında, kontrollü ve seçimli ısıtılması sebebiyle enerji ve zaman tasarrufu yapmaktadır [65].

Miura vd. (2004) [66], odunla yaptıkları çalışmada sıcaklık dağılımı, ısı ve kütle aktarımı, yüzey alanı ve gözeneklilik bakımından konvansiyonel ısıtma ile mikrodalga yöntemi arasındaki farklılıkları değerlendirmiştir. Mikrodalga yöntemiyle elde edilen ürünün gözeneklilik ve yüzey alanı daha yüksek bulunmuştur. Bunun yanı sıra mikrodalga pirolizinde, uçucu bileşenler daha düşük sıcaklıkta odun merkezinden dış çeperlere doğru ilerlemiştir. Bu yüzden yan reaksiyonlar oluşmamış ve ürün veriminde artış gözlenmiştir.

Şekil 3. 11’de odunun konvansiyonel ve mikrodalga enerjisiyle ısıtılması sırasında gerçekleşen sıcaklık profili, ısı ve kütle aktarımı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3. 10 Odunun konvansiyonel ve mikrodalga enerjisiyle ısıtılması sırasında gerçekleşen sıcaklık profili, ısı ve kütle aktarımı [63]

Deng vd. (2009) [67], pamuk saplarının $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyonu mikrodalga gücü yardımıyla gerçekleştirilerek aktif karbon üretmişlerdir. Mikrodalga gücü, mikrodalga gücüne maruz bırakılma süresi ve $ZnCl_2$ ile doyurma oranına bağlı olarak aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Optimum işlem koşulları kullanılarak (doyurma oranı 1.6 g/g, mikrodalga gücü 560 W, maruz bırakılma süresi 9 dakika) elde edilen ürünün metilen mavisi adsorpsiyonu 193.50 mg/g olarak bulunmuştur.

Junior vd. (2014) [68], mikrodalga piroliz yöntemini kullanarak bir çeşit ceviz olan macadamia meyvesinin iç dokusundan üretilen aktif karbonun sentez koşullarının optimizasyonunu ve metilen mavisi adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Doymurma oranı 3:1 ($ZnCl_2$:char), mikrodalga ısıtma süresi 20 dakika ve mikrodalga gücü 720 W olarak seçilen çalışma koşullarında en iyi performansa sahip ürün elde edilmiştir. Bu koşullarda

sentezlenen ürünün BET yüzey alanı $600 \text{ m}^2 / \text{g}$, metilen mavisi için adsorpsiyon kapasitesi 194.7 mg/ g olarak bulunmuştur.

Saucier vd. (2015) [69], kakao kabuğundan mikrodalga desteğiyle aktif karbon üretilip, adsorpsiyonda kullanmayı hedeflemişlerdir. Kakao kabuğu inorganik içerikle karıştırıldıktan sonra 10 dakikadan az olmak koşuluyla mikrodalga ısı işlemine maruz bırakılmıştır. Ortam pH'ı 7-8 iken 2 farklı ağırlık kesici için adsorpsiyon değerlerinin optimum olduğu gözlenmiştir. Maximum adsorpsiyon verileri diklofenak için 63.47 ve nimesulid için 74.81 mg/g olduğu tespit edilmiştir.

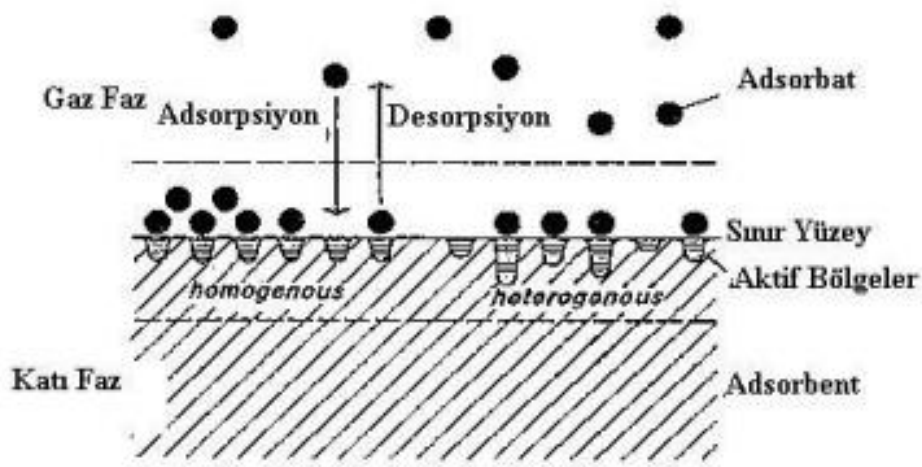
Ahmad vd. (2014) [70], yaptıkları çalışmada nar kabuğu kullanarak ürettikleri aktif karbon ile sentetik boya giderimi gerçekleştirmişlerdir. Mikrodalga indüklemesi ve KOH aktivasyon teknikleri kullanılmış, elde edilen ürünün karakterizasyonu incelenmiştir. İlk olarak nar kabuğu 700°C 'de karbonize edilmiş, elde edilen char farklı oranlarda KOH ile doyurulmuştur. 2.45 GHz frekanslı mikrodalga fırın kullanılarak azot atmosferi altında farklı güç seviyeleri ve maruz bırakılma süreleri seçilerek aktif karbon elde edilmiştir. BET yüzey alanı ($941 \text{ m}^2/\text{g}$) olarak ölçülmüştür. pH 2'deki optimum boya giderimi %94.36 olarak tespit edilmiştir.

BÖLÜM 4

ADSORPSİYON

En genel tanımıyla adsorpsiyon, bir maddenin temas halinde olduğu diğer maddenin yüzeyinde birikimi olayıdır. Daha ayrıntılı bir açıklama yapılacak olunursa adsorpsiyon, bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde ya da fazlar arasındaki ara yüzeylerinde, moleküllerin temas noktalarındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak, o yüzeydeki konsantrasyonunun artması durumudur. Adsorpsiyon, sıvı - sıvı, gaz - sıvı, gaz - katı, sıvı - katı gibi herhangi iki değişik fazda meydana gelebilir [71].

Yüzeye tutunan maddeye adsorbat; yüzeyinde tutunma işlemi gerçekleşen madde ise adsorbandır. Adsorpsiyon tersinir özelliğe sahiptir ve denge hali görülür. Adsorbatın adsorban yüzeyinden ayrılması olayına desorpsiyon denir [71], [72]. Adsorpsiyon ile desorpsiyon olayları Şekil 4. 1'de gösterilmiştir [73].



Şekil 4. 1 Adsorpsiyon ve desorpsiyonun basit gösterimi [73]

4.1 Adsorbanlardan Beklenen Özellikler

Adsorpsiyon, koku, organik maddeler, ağır metal, boyar madde, toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı maddelerin gideriminde, çözelti içerisinde bulunan bir maddenin adsorban tarafından seçici olarak alınmasında, atık suların içinde bulunan düşük konsantrasyonlu kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında düşük maliyetli ve etkili bir yöntemdir. Endüstriyel alanda kullanılmak istenen adsorbanların bir takım özelliklere sahip olması beklenir:

- Yüksek miktarlarda kolaylıkla bulunabilmesi,
- Ucuz olması,
- Fiziksel ve yapısal olarak dayanıklı olması ve adsorpsiyon yapılan ortamda çözünmemesi,
- Adsorbata karşı aktif olması ve yüksek adsorplama kapasitesine sahip olması,
- Bir süspansiyondan giderilmek istenen maddeye karşı seçici olması,
- Adsorbanın rejenere edilebilir olması [74], [75].

Endüstride kullanılan başlıca adsorbanlar; aktif karbon, aktif alümina, silika jel, bentonit ve zeolitlerdir (moleküler elek) [72].

4.2 Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal veya değişim (iyonik) adsorpsiyonu şeklinde olabilir.

4.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda adsorban ile adsorbat arasında iyon ya da moleküler arası uzun mesafeli zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri oluşmaktadır. Polar ve apolar yüzeylerde adsorpsiyon meydana gelebilir. Moleküller adsorbanın yüzeyine tek ya da çok katmanlı tabaka halinde tutunmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi (2-5 kJ/mol) düşük olduğu için yüzeye tutunma ve kopma çabuk gerçekleşir. Yüzeyden kopma işlemi diğer bir taneciğin diğerinin yerine geçmesi ile gerçekleşir. Bu durum fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu birbirinden ayıran en önemli olaydır [76], [77], [78].

4.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorbat ile adsorban molekülleri kovalent bağ gibi kuvvetli bağların etkisi altındaysa bu tür adsorpsiyona kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyona göre çok daha kuvvetli bir adsorpsiyon işlemidir. Açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısından büyüktür. Kimyasal olarak adsorplanmış molekülü (katı, sıvı, gaz) yüzeyden koparmak oldukça zor olduğu için kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir ve kimyasal adsorpsiyonun hızı aktivasyon enerjisine (10-50 kJ/mol) bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon kapasitesi sıcaklıkla artar [76], [77], [78]. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması Çizelge 4. 1’de gösterilmiştir [79]:

Çizelge 4. 1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması [79]

Parametre	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Adsorban	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorbat	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar ve çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, Çözünmüş katılar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı değişim
Desorpsiyon	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında (Van der Walls)	Moleküller içinde (Kimyasal bağlar)
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik Yoğunlaşma derecesinde	Çoğunlukla ekzotermik Reaksiyon ısıları derecesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini

4.2.3 İyonik Adsorpsiyon

Zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini elektrostatik çekim kuvvetiyle çekmesiyle birlikte seçimli olarak iyonun adsorban yüzeyine tutunumu ile gerçekleşmektedir. Küçük çaplı ve elektrik yükü fazla olan iyonlar daha iyi adsorplanırlar [76], [80].

4.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

4.3.1 Adsorban

Adsorpsiyon derecesi, toplam yüzey alanının adsorpsiyona uygun kısmı olarak tanımlanmış özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbanın partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyon kapasitesini olumlu etkiler [81]. Adsorban olarak kullanılacak maddeler;

- Toksik olmamalı
- Geniş yüzey alanına sahip olmalı
- Suda çözünmemeli
- Kolay elde edilebilir ve ucuz olmalı
- Fonksiyonel gruplar bulundurmali ve adsorbatlarla reaksiyon vermemeli
- Kullanılabilirliği bilimsel açıdan kanıtlanmış olmalıdır.

Adsorpsiyonda kullanılan adsorbanlardan biri de aktif karbondur. Ancak pahalı olması ve rejenerasyon prosesindeki zorluklar kullanımını engellemektedir Bu nedenle tarımsal atıklardan üretilen aktif karbonların kullanımı son yıllarda yaygınlaşmaktadır [76], [82], [83], [84].

4.3.2 Adsorbat

Hidrofobik yapıli adsorbanlar ile suda çözünebilen adsorbatın suda çözünebilme derecesindeki artışa bağıli olarak adsorpsiyon kapasitesinde ters orantı gözlenmektedir. Çözünürlük azaldıkça çözücü-çözünen bağındaki kuvvetler azaldığı için adsorpsiyon

kapasitesi artar. İnorganik bileşikler hidrofilik yapılarından dolayı daha az adsorplanırken; hidrofobik maddeler tercihi olarak adsorplanır [76].

4.3.3 Sıcaklık

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde iki önemli etkisi bulunmaktadır. Çözeltinin derişimine bağılı olarak sıcaklık artışıyla birlikte sınır tabakasında adsorbat moleküllerinin adsorbanın gözeneklerine doğru difüzyonu artar. Ayrıca sıcaklık değışimiyle adsorpsiyonun denge kapasitesini de değışir. Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermik bir olaydır ve artan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi azalır. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalleşme enerjisi düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi düzeyinde olduğı bilinmektedir [85].

4.3.4 pH

Çözeltinin pH'ı adsorpsiyonu etkileyen diğeri bir parametredir. Reaktif boyar maddelerle yapılan çalışmalara göre çözeltinin pH'nın azaltılması, adsorpsiyon denge kapasitesinin artmasına neden olmakta; bu durum hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetle adsorplanmalarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi de adsorpsiyon kapasitesini değıştirmektedir. Genellikle sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonu pH arttıkça azalmaktadır [76], [80], [81], [82], [83], [84], [85].

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddelerin Temini ve Hazırlanması

Atık portakal (Şekil 5. 1 a.) ve nar kabukları (Şekil 5. 1 b.) taze meyve suyu sıkın yerel büfelerden; atık ananas kabuğuysa (Şekil 5. 1 c.) Migros Tic. A.Ş.' den temin edilmiştir. Atık kabukların iç yüzeylerinde bulunan meyve posaları kabuktan ayrılmış; ardından kabuklar musluk suyu ile yıkanmıştır. Kabuklar etüvde 70°C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş kabuklar öğütme ve eleme aşamalarından geçirilmiş, tane boyutu 20 mesh altı olacak şekilde hazırlanmıştır.



Şekil 5. 1 a. Atık portakal kabuğu, b. Atık nar kabuğu, c. Atık ananas kabuğu

5.2 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

5.2.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada atık hammaddelerden (portakal, nar, ananas kabuğu) aktif karbon elde etmek amacıyla kullanılan kimyasallar $ZnCl_2$ Sigma Aldrich firmasından, H_2SO_4 Merck

firmasından ve HCl Emboy firmasından temin edilmiştir. Adsorpsiyon işleminde kullanılan sentetik atık su, Zn (VHG Labs.) standartı ile hazırlanmıştır.

5.2.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Atık hammaddelerin (portakal, nar, ananas kabuğu) bozulmadan saklanması amacıyla MMM Grup Ecocell marka etüvde (Şekil 5. 2) kurutulmuş; Siemens MC 23200 kahve öğütücüsünde (Şekil 5. 3) öğütülmüş ve Kalyen marka test eleğinde (20 mesh) elenmiştir. Kurutulan hammaddelerin mikrodalga işlemi 2.45 GHz frekansta çalışan Bosch HMT72G420 marka ev tipi mikrodalga fırında (Şekil 5. 4) gerçekleştirilmiştir. Hammaddenin kimyasal aktivasyonu sırasında ısının ve sürenin ayarlanması, ayrıca karıştırma işlemleri için Daihan WiseStir MSH-20D (Şekil 5. 5); adsorpsiyon işlemleri sırasında ise Daihan WiseStir SMHS-3 manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Kimyasal aktivasyon sonucu üretilen ürünler, GFL 2004 marka saf su cihazı kullanılarak elde edilen saf suyla yıkanmıştır.

Ürün hazırlama aşamalarında kullanılan cihazlar gösterilmiştir.



Şekil 5. 2 Etüv



Şekil 5. 3 Kahve Öğütücüsü



Şekil 5. 4 Ev tipi mikrodalga fırını



Şekil 5. 5 Manyetik karıştırıcı

5.3 Aktif Karbon Sentezi

Kurutulmuş meyve kabukları 4 farklı sürede (1, 2, 3 ve 4 dakika kalma süreli) 800 W sabit mikrodalga gücüne maruz bırakılmıştır. Birer gram numune içeren 2 saat camı fırının içine karşılıklı duracak şekilde koyulmuştur. İşlem öncesinde ve sonrasında tartım işlemi alınarak ağırlık kaybı tespit edilmiştir.

Mikrodalga ön işlemi sonrasında kimyasal aktivasyon ajanı olarak $ZnCl_2$ ve H_2SO_4 olmak üzere 2 farklı kimyasal kullanılmıştır. Mikrodalga ön işlemleri meyve kabuklarının $ZnCl_2$ ile doyurma işlemi oranı ağırlıkça 1:3 olarak alınmış; meyve kabukları ve $ZnCl_2$ manyetik karıştırıcıda $75^{\circ}C$ 'de 2 saat karıştırılmıştır. 2 saatin sonunda karışım HCl ile 1 saat muamele edilmiştir. Diğer bir aktivasyon ajanı olan H_2SO_4 'ün her 3 ml'si mikrodalga ön işlemleri meyve kabuğunun 1 gramıyla $105^{\circ}C$ 'de 3 saat boyunca doyurulmuştur. Her iki

aktivasyon ajanı ile doyurulma işlemi sona erdiğinde saf su ile pH 5.5 olana kadar yıkanmış; ardından 105°C’de gece boyunca kurutulmuştur. Referans olarak kullanılmak üzere aynı aktivasyon işlemleri mikrodalga ön işlemsiz meyve kabuklarına uygulanmıştır.

5.4 Adsorpsiyon Deneyleri

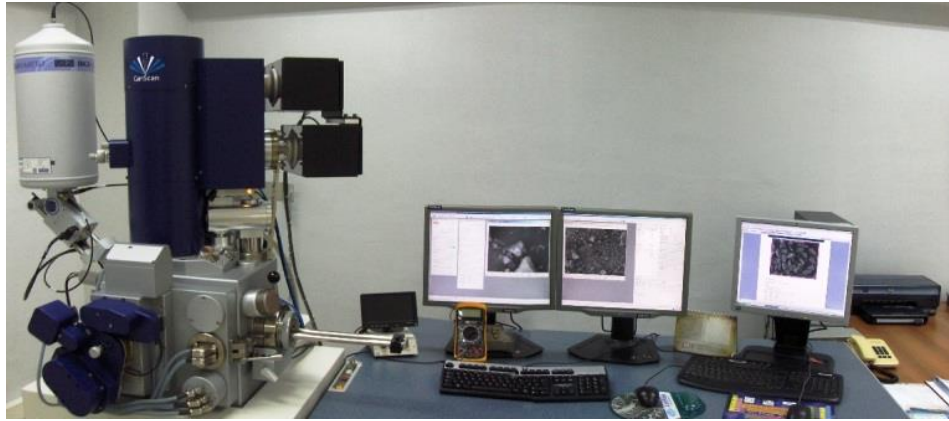
Elde edilen aktif karbonun 0.25 gramı 40 ppm Zn çözeltisi (50 ml) ile karıştırılmıştır. Karıştırma hızı 500 rpm, sıcaklık 20°C ve karıştırma süresi 2 ve 4 saat olarak seçilmiştir. Deney sonrasında çözelti aktif karbondan filtre kağıdıyla ayrılmıştır.

5.5 Örneklerin Karakterizasyonu

Bu çalışmada, hammadde ve elde edilen aktif karbonun karakterizasyonu aşağıdaki cihazlar kullanılarak incelenmiştir.

5.5.1 SEM Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu kullanılarak analizi yapılan maddenin görüntüsü, elektron demetinin numune yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşimler (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucu ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi ile elde edilir [84].



Şekil 5. 6 Taramalı Elektron Mikroskobu

Hammaddelerin ve ürünlerin yüzey yapı özelliklerini tespit etmek amacıyla CamScan Apollo 300 marka Field-Emission Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) (Şekil 5. 6)

kullanılmıştır. Geri Saçılmalı Elektron (Back Scattered Electron - BEI) cihazı detektör olarak seçilmiş ve analizler 15 kV'de gerçekleştirilmiştir.

5.5.2 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FT-IR) Spektrometresi

Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi temel olarak kızılötesi ışığın incelenen numune tarafından soğurulması prensibine dayanır. FT-IR spektrometresi ile moleküllerin bağ titreşimleri ve dönüşleri belirlenmektedir. Kızılötesi ışık ancak değişken dipol momente sahip moleküller tarafından soğurulur [85].



Şekil 5. 7 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopi cihazı

Zayıflatılmış toplam yansıma (ATR) aparatını içeren Pelkin Elmer Spectrum One markalı cihaz (Şekil 5. 7) Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopi (FT-IR) analizleri için kullanılmıştır. Tarama sayısı 4, çözünürlüğü 4 cm^{-1} olmak üzere $1800\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$ spektrum aralığında çalışılmıştır.

5.5.3 Termogravimetrik/Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) Cihazı

Termogravimetrik analiz yöntemi, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak malzemelerde meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımlarının belirlenmesinde kullanılır. Genel olarak, deney numunesindeki kütle değişimi bozunma veya yükseltgenme reaksiyonları veya bir bileşenin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır [86].

Aktif karbon üretiminde biyokütlenin bozunma davranışının tespit edilmesi amacıyla termal yapısının incelenmesi oldukça önemli bir husustur. Biyokütlenin termal özellikleri malzemenin kimyasal bileşimine ve bağ yapısına, içeriğindeki inorganik maddelere bağlı olarak değişmektedir [87], [88].



Şekil 5. 8 TG/DTA Termal Analiz Cihazı

Kuru meyve kabuklarının kütledeki ve reaksiyon ısısındaki değişimini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelemek amacıyla Pelkin Elmer Diamond TG/DTA Termal Analiz Cihazı (Şekil 5. 8) kullanılmıştır. 35-600°C sıcaklık aralığında 10°C/dk ısıtma hızında, azot atmosferinde alüminyum kroze kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir.

5.5.4 Ultraviyole ve Görünür Işık (UV/Vis) Spektrofotometresi

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) spektrofotometresi prensibi bir örneğe gönderilen ışın demetinin, örnekten geçen ya da örnek yüzeyinden yansıyan ışık şiddetinin ölçümüne dayanmaktadır. Işık şiddetinin azalması, ışığın çözelti içinde absorplandığını gösterir. Örneğin derişimi belirli bir dalga boyundaki ışık kullanılarak ölçülür. Bu durum farklı moleküllerin farklı dalga boylarını absorplamasından kaynaklanmaktadır. UV-Vis spektroskopisi inorganik iyon ve komplekslerin veya çözeltideki moleküllerin konsantrasyonunu belirlemede kullanılır [89].



Şekil 5. 9 Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis Systems Spectrophotometer

Adsorpsiyon sonrasında çinkonun denge konsantrasyonunu ölçmek için 190-1100 nm aralığında çalışılabilen Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis Systems Spectrophotometer (Şekil 5. 9) kullanılmıştır. Analizler 300 nm dalga boyunda yürütülmüştür.

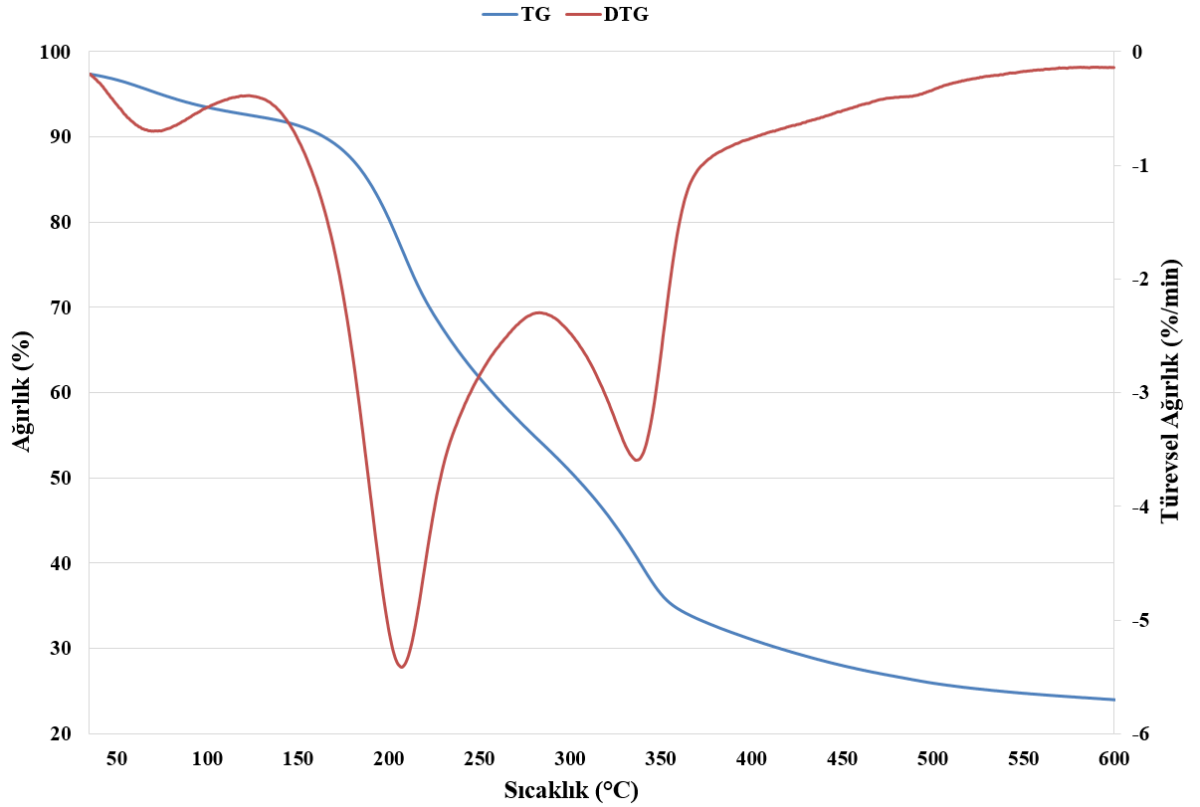
BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Hammaddelerin Karakterizasyon Sonuçları

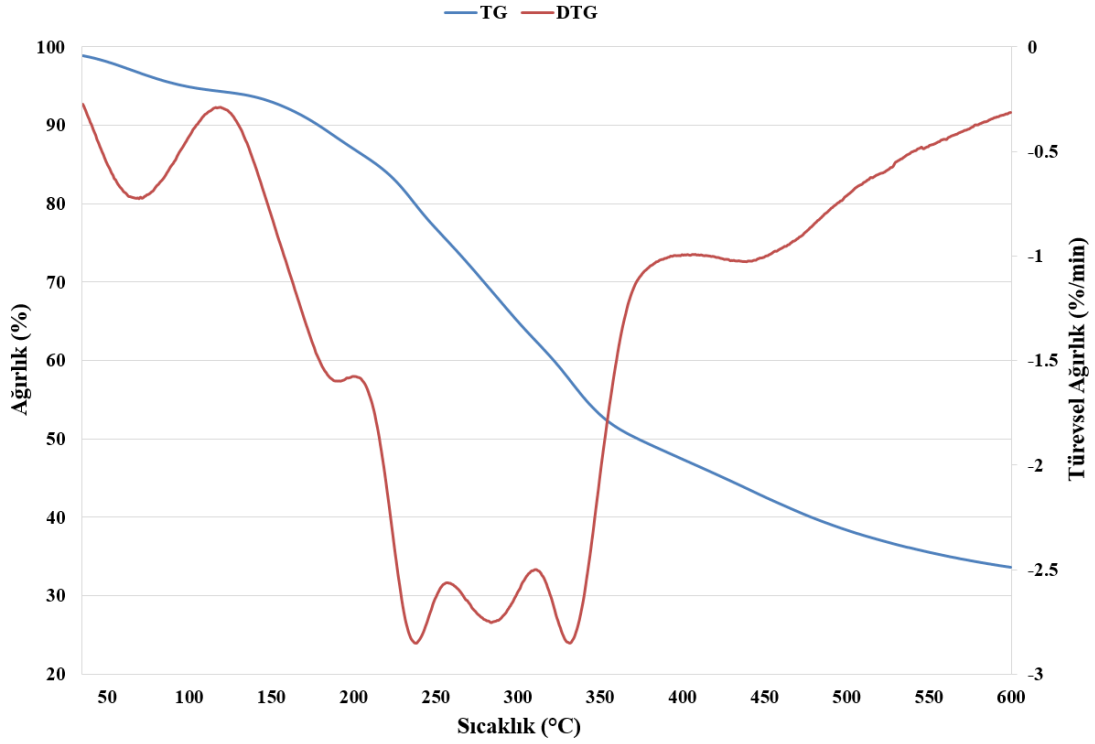
6.1.1 Hammaddenin TG/DTG Termal Analiz Sonuçları

Kullanılan hammaddelerin TG/DTG sonuçları Şekil 6. 1, Şekil 6. 2 ve Şekil 6. 3'te yer almaktadır.



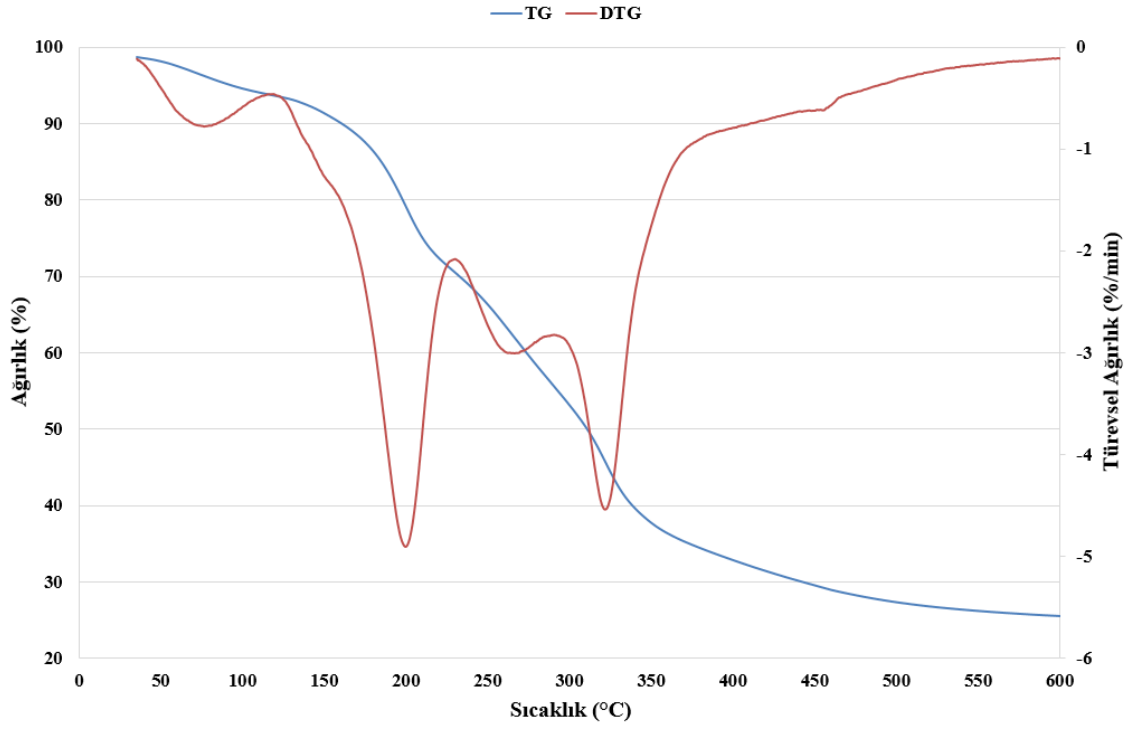
Şekil 6. 1 Kuru portakal kabuğunun termal davranışı

Kuru portakal kabuğunun termal davranışları incelendiğinde 4 aşamada kütle kaybı gözlenmektedir. 35-122°C sıcaklık aralığında yapıda kalan nemin uzaklaştığı ve bu aşamadaki kütle kaybının toplam kütlenin %4.95'i kadar olduğu gözlenmiştir. 122-282°C sıcaklıkları arasında %38, 282-364°C sıcaklıkları arasında %20 ve 364-550°C sıcaklıkları arasında %9 oranında kütle kaybı gerçekleşmiştir.



Şekil 6. 2 Kuru nar kabuğunun termal davranışı

Kuru nar kabuğu 6 aşamada kütle kaybetmiştir. İlk aşamada 35-118°C sıcaklık aralığında yaklaşık %4.7 nem kaybı gerçekleşmiştir. Biyokütle içeriğindeki hemiselüloz, lignin, selüloz yapılarının bozunması 118-600°C sıcaklık aralığında toplam %58 oranında ağırlık kaybı olarak gözlenmiştir. Selüloz 300-400°C sıcaklık aralığında, ligninse daha geniş bir sıcaklık aralığında ve oldukça yavaş bir şekilde bozunmaktadır. Bu sebepten dolayı daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen bozunmalar selüloz ve ligninin ayrışması olarak yorumlanmaktadır [88], [90], [91].

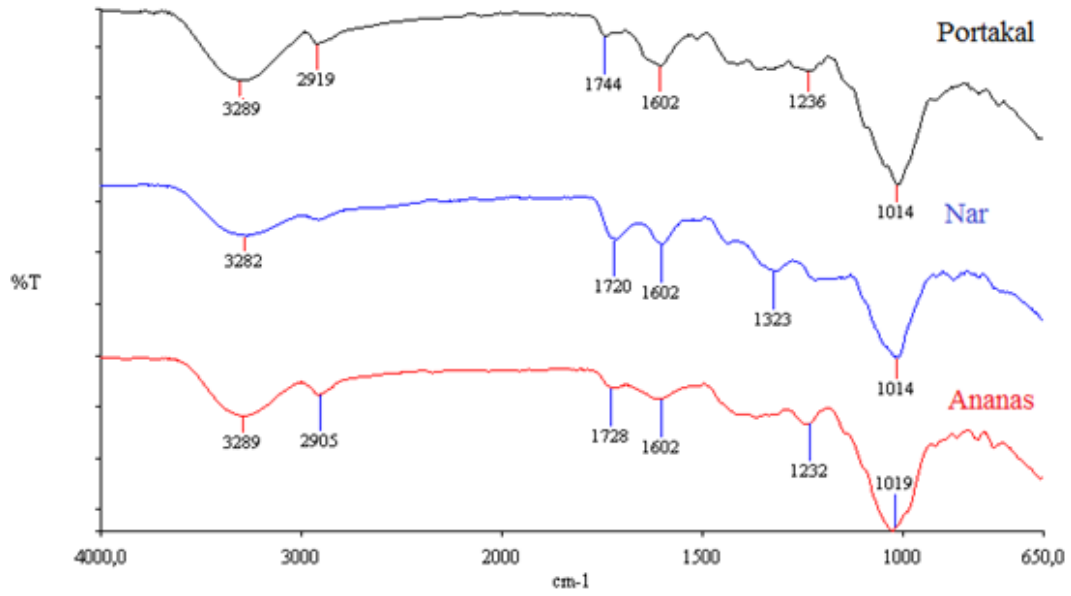


Şekil 6. 3 Kuru ananas kabuğunun termal davranışı

Kuru ananasa ait termogravimetrik analiz sonucu incelendiğinde bozunmanın 5 adımda gerçekleştiği görülmüştür. 35-117°C sıcaklık aralığında % 4.9 nem uzaklaşmıştır. En belirgin kütle kaybı 117-350°C sıcaklık aralığında yaklaşık %56 oranında gerçekleşmiştir. Lignoselülozik yapı bozunması yaklaşık 550°C’de sona ermiştir.

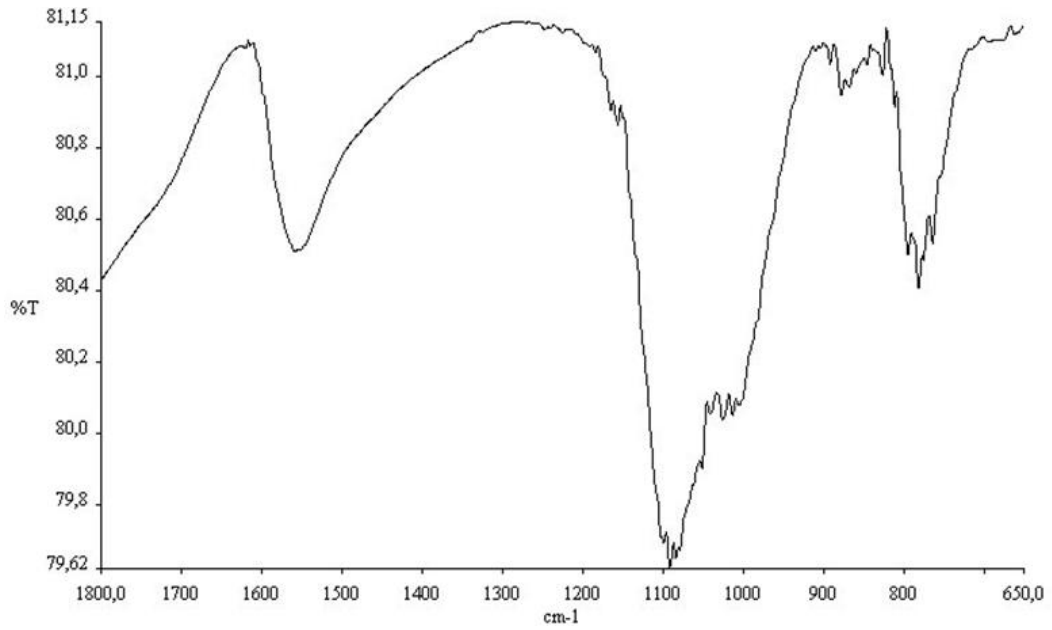
6.1.2 Hammaddenin FT-IR Sonuçları

Şekil 6. 4’te kuru portakal, nar ve ananasın FT-IR spektrumları gösterilmiştir. Alifatik asit titreşimlerinden kaynaklanan simetrik ve asimetrik C-H gerilmeleri 3282 ve 3289 cm^{-1} civarında görülmektedir. 2900 cm^{-1} dolaylarındaki pik alifatik asitlerin simetrik ve asimetrik C-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1720-1750 cm^{-1} civarındaki pikler karboksil gruplarının gerilme titreşimlerinden, 1602 cm^{-1} ’da gözlemlenen pik C=C gerilmelerinden meydana gelmiştir. 1014 ve 1019 cm^{-1} ’daki pik düzlem içi C-H bağı ile ilişkilidir [92].



Şekil 6. 4 Kuru portakal, nar ve ananasın FT-IR spektrumları

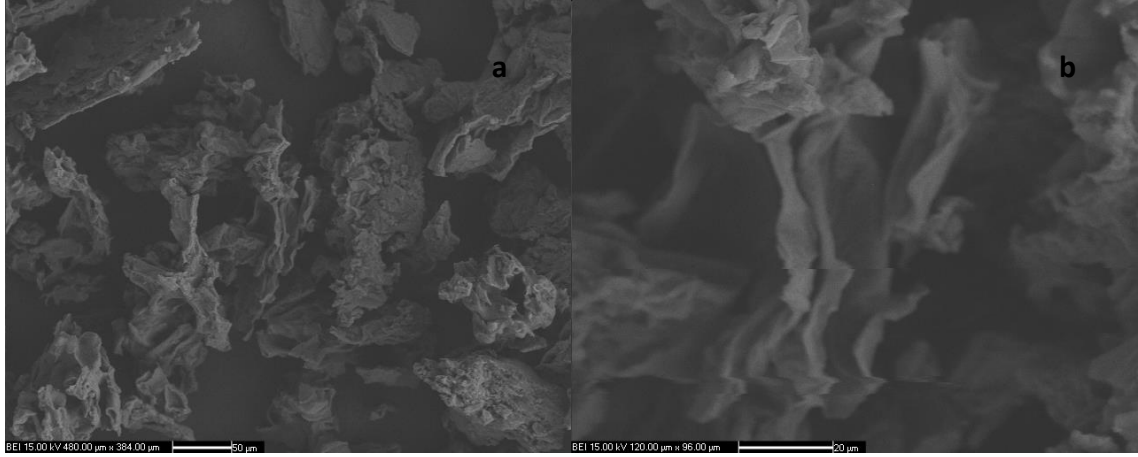
Şekil 6. 5’de ticari aktif karbonun FT-IR spektrumu gösterilmiştir. 1089 cm^{-1} civarındaki pik düzlem içi C-H bağından, 1562 civarındaki pik C=C bağından kaynaklanmaktadır.



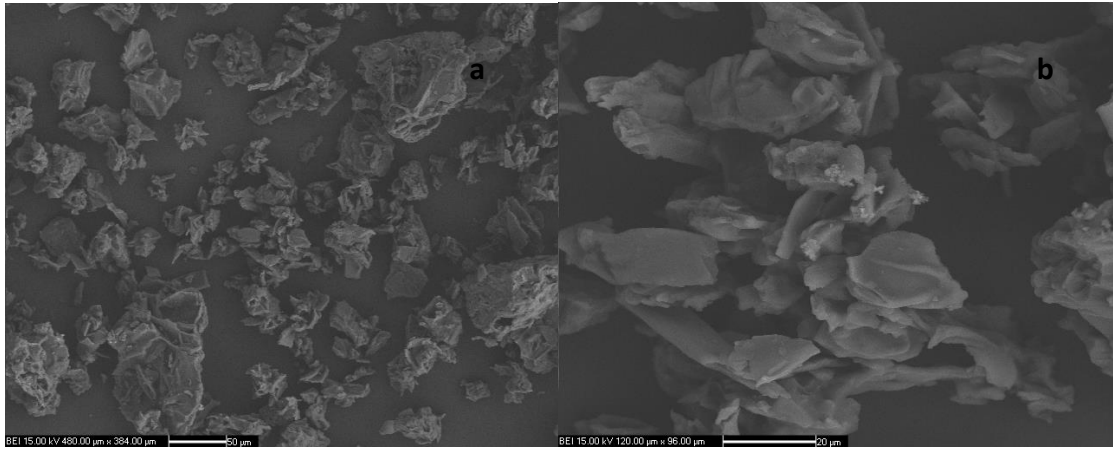
Şekil 6. 5 Ticari aktif karbonun FT-IR spektrumu

6.1.3 Hammaddenin SEM Görüntüleri

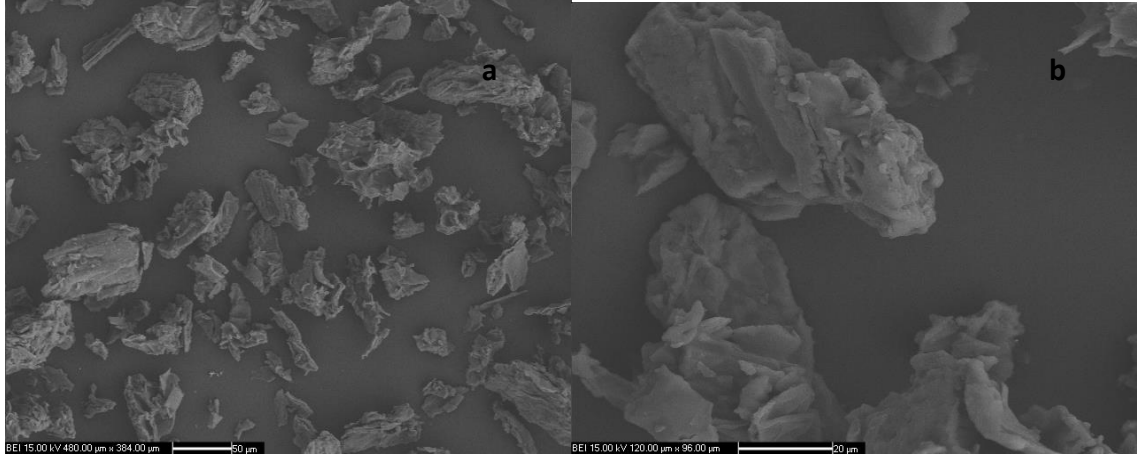
Kuru portakal, nar ve ananas için 15 kV’de çekilen SEM (BEI) görüntüleri (Şekil 6. 5, Şekil 6. 6 ve Şekil 6. 7) aşağıda verilmiştir. Şekil 6. 8’de ticari aktif karbonun SEM görüntüleri gösterilmiştir.



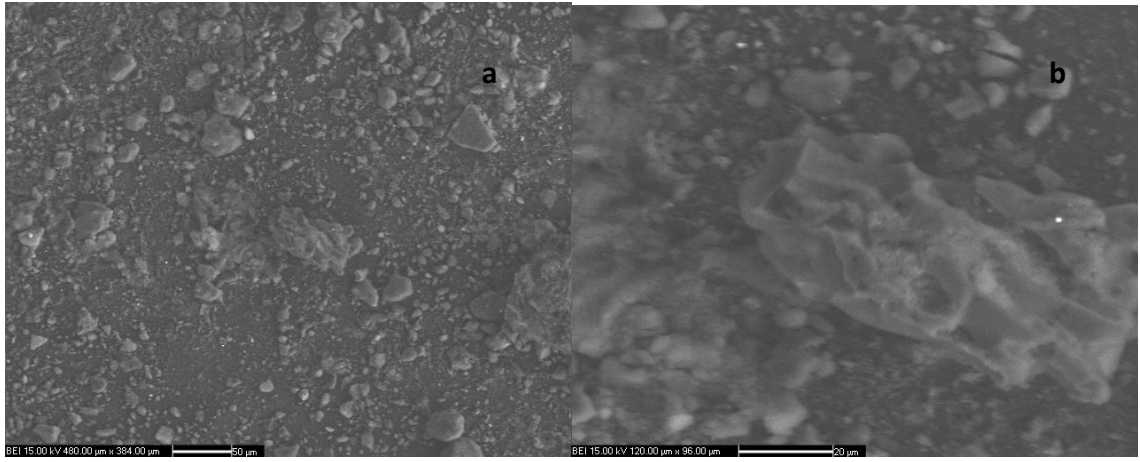
Şekil 6. 6 Kuru portakal kabuğunun SEM görüntüleri a. 250x, b. 1000x



Şekil 6. 7 Kuru nar kabuğunun SEM görüntüleri a. 250x, b. 1000x



Şekil 6. 8 Kuru ananas kabuğunun SEM görüntüleri a. 250x, b. 1000x



Şekil 6. 9 Ticari aktif karbonun SEM görüntüleri a. 250x, b. 1000x

Kuru portakal, nar ve ananas kabuklarının SEM görüntüleri incelendiğinde hammaddelerin kurutma sırasındaki su kaybından dolayı yüzeyin pürüzlü, dalgalı ve gergin bir yapıya sahip olduğu görülmektedir [93]. Ticari aktif karbonunsa daha küçük ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

6.2 Hammaddenin Mikrodalga İşlemi Sonrasındaki Ağırlık Değişimi

Kuru meyve kabukları saat camına 1 g olacak şekilde tartılmıştır. Mikrodalga işlemi sonrasında numuneler tekrar tartılarak değişen ağırlık kayıpları hesaplanmıştır. Bu ağırlık kayıpları Çizelge 6. 1’de verilmiştir.

Çizelge 6. 1 Hammaddenin mikrodalga işlemi sonrasındaki ağırlık değişimi

BİYOKÜTLE	YAKLAŞIK AĞIRLIK KAYBI (%)			
	800 W-1 dk	800 W-2 dk	800 W-3 dk	800 W-4 dk
Portakal	7	15	26	39
Nar	8	17	23	28
Ananas	10	19	27	30

Meyve kabuklarının mikrodalga gücüne maruz bırakılma süresi arttıkça içerikten uzaklaşan uçucu bileşen oranı da artmaktadır. 800W sabit güç altında 1 dakikalık işlem süresi sonunda portakal kabuğundan %8, nar kabuğundan %10, ananas kabuğundan %9 oranında; 2 dakikalık işlem süresi sonunda portakal kabuğundan %15 nar kabuğundan %17, ananas kabuğundan %19 oranındayken; 3 dakikalık işlem süresi sonunda portakal kabuğundan %26, nar kabuğundan %23, ananas kabuğundan %27 oranında ve 4 dakikalık işlem süresi sonunda ise portakal kabuğundan %39, nar kabuğundan %28, ananas kabuğundan %30 oranında uçucu madde ayrılmıştır.

6.3 Sentezlenen Ürünlerin Karakterizasyon Sonuçları

6.3.1 UV/Vis Adsorpsiyon Spektroskopisi Sonuçları

Elde edilen aktif karbonlar 50 ml hacminde konsantrasyonu 40 ppm olan Zn çözeltisi ile 20°C sıcaklıkta karıştırılmıştır. 2 ve 4 saatlik karıştırma süresinin ardından üretilen aktif karbonlar tarafından adsorplanamayan Zn metali UV Spektrofotometresi tarafından ölçülmüştür. Kalibrasyon eğrisi yardımıyla UV Spektrofotometresinde ölçülen değerler ppm cinsine dönüştürülmüştür. Bu veriler Çizelge 6. 2, Çizelge 6. 3, Çizelge 6. 4, Çizelge 6. 5, Çizelge 6. 6, Çizelge 6. 7’de tablo olarak gösterilmiştir.

Çizelge 6. 2 Adsorpsiyon sonunda dengedeki Zn miktarı (Portakal kabuğu ve ZnCl_2 kullanılarak aktif karbon elde edilmiştir)

Ürün Kodu	Çöz. Kal. Ort. Zn Mik. (ppm) (t: 2h, T: 20°C)	Çöz. Kal. Ort. Zn Mik. (ppm) (t: 4h, T: 20°C)
P- ZnCl_2	4.15	4.84
P-800-1- ZnCl_2	3.66	3.99
P-800-2- ZnCl_2	3.65	3.73
P-800-3- ZnCl_2	3.37	3.43
P-800-4- ZnCl_2	2.92	3.28

Çizelge 6. 2 incelendiğinde Zn gideriminin %88 ile %92 arasında değiştiği görülmektedir. Hem 2 hem de 4 saat süresince gerçekleştirilen Zn gideriminde (yaklaşık %92 oranında) en başarılı ürünün P-800-4- ZnCl_2 olduğu görülmektedir. P- ZnCl_2 , adsorpsiyon kapasitesi en düşük olan üründür. Adsorpsiyon süresi arttıkça maddelerin giderim yüzdeleri azalmıştır.

Çizelge 6. 3 Adsorpsiyon sonunda dengedeki Zn miktarı (Portakal kabuğu ve H_2SO_4 kullanılarak aktif karbon elde edilmiştir)

Ürün Kodu	Çöz. Kal. Ort. Zn Mik. (ppm) (t: 2h, T: 20°C)	Çöz. Kal. Ort. Zn Mik. (ppm) (t: 4h, T: 20°C)
P- H_2SO_4	4.05	3.29
P-800-1- H_2SO_4	3.57	2.99
P-800-2- H_2SO_4	3.36	3.00
P-800-3- H_2SO_4	2.83	2.61
P-800-4- H_2SO_4	2.69	2.36

Portakal kabuğu ve H_2SO_4 kullanılarak üretilen aktif karbonlar ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonunda, dengedeki Zn miktarları Çizelge 6. 3'te görülmektedir. Her 2 adsorpsiyon süresi göz önüne alındığında %93 ve % 94 oranında Zn giderimi ile P-800-4- H_2SO_4 en iyi adsorplama kapasitesine sahip ürün olmuştur. En düşük

adsorplama kapasitesi (2 saat için %90, 4 saat için %91 Zn giderimi) $P-H_2SO_4$ 'e ait üründen elde edilmiştir. Adsorpsiyon süresinin artışıyla adsorplanan Zn miktarı artmıştır.

Çizelge 6. 4 Adsorpsiyon sonunda dengedeki Zn miktarı (Nar kabuğu ve $ZnCl_2$ kullanılarak aktif karbon elde edilmiştir)

Ürün Kodu	Çöz. Kal. Ort. Zn Mik. (ppm) (t: 2h, T: 20°C)	Çöz. Kal. Ort. Zn Mik. (ppm) (t: 4h, T: 20°C)
N- $ZnCl_2$	6.06	6.95
N-800-1- $ZnCl_2$	5.73	5.85
N-800-2- $ZnCl_2$	5.34	5.00
N-800-3- $ZnCl_2$	5.31	4.54
N-800-4- $ZnCl_2$	4.63	4.34

Çizelge 6. 4 incelendiğinde Zn metalinin %83-%89'unun nar kabuğundan elde edilen aktif karbonlar tarafından adsorplandığı görülmektedir. 2 ve 4 saatlik temas süresine ait verilere göre en yüksek adsorpsiyon kapasiteli ürün N-800-4- $ZnCl_2$; en düşük adsorpsiyon kapasiteli ürün N- $ZnCl_2$ 'dir.

Çizelge 6. 5 Adsorpsiyon sonunda dengedeki Zn miktarı (Nar kabuğu ve H_2SO_4 kullanılarak aktif karbon elde edilmiştir)

Ürün Kodu	Çöz. Kal. Ort. Zn Mik. (ppm) (t: 2h, T: 20°C)	Çöz. Kal. Ort. Zn Mik. (ppm) (t: 4h, T: 20°C)
N- H_2SO_4	3.79	4.48
N-800-1- H_2SO_4	3.59	3.73
N-800-2- H_2SO_4	3.49	3.29
N-800-3- H_2SO_4	3.06	3.13
N-800-4- H_2SO_4	2.83	2.88

Çizelge 6. 5'deki veriler % olarak hesaplandığında Zn gideriminin %89 ile %93 arasında değiştiği bulunmuştur. En yüksek giderim oranları N-800-4-H₂SO₄ aktif karbonu kullanılarak; en düşük giderim oranı N-H₂SO₄ kullanılarak elde edilmiştir.

Çizelge 6. 6 Adsorpsiyon sonunda dengedeki Zn miktarı (Ananas kabuğu ve ZnCl₂ kullanılarak aktif karbon elde edilmiştir)

Ürün Kodu	Çöz. Kal. Ort. Zn Mik. (ppm) (t: 2h, T: 20°C)	Çöz. Kal. Ort. Zn Mik. (ppm) (t: 4h, T: 20°C)
A-ZnCl ₂	4.57	5.07
A-800-1-ZnCl ₂	4.07	4.09
A-800-2-ZnCl ₂	3.95	3.73
A-800-3-ZnCl ₂	3.77	3.46
A-800-4-ZnCl ₂	2.89	2.77

Çizelge 6. 6'daki aktif karbonların Zn giderimi %87-%93 arasında değişmektedir. Hem 2 hem de 4 saat adsorpsiyon süresi göz önüne alındığında A-800-4-ZnCl₂'nin diğer aktif karbonlara göre en iyi performansa sahip olduğu söylenebilir. En düşük performansa sahip ürün A-ZnCl₂'dir.

Çizelge 6. 7 Adsorpsiyon sonunda dengedeki Zn miktarı (Ananas kabuğu ve H₂SO₄ kullanılarak aktif karbon elde edilmiştir)

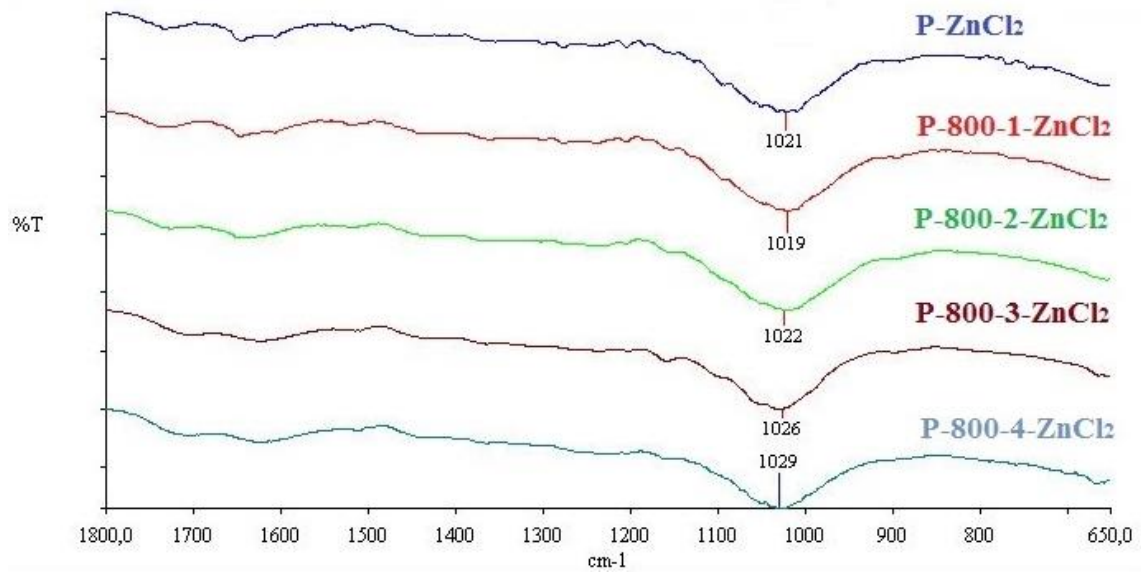
Ürün Kodu	Çöz. Kal. Ort. Zn Mik. (ppm) (t: 2h, T: 20°C)	Çöz. Kal. Ort. Zn Mik. (ppm) (t: 4h, T: 20°C)
A-H ₂ SO ₄	4.74	5.23
A-800-1-H ₂ SO ₄	4.03	3.63
A-800-2-H ₂ SO ₄	3.49	3.50
A-800-3-H ₂ SO ₄	3.40	3.33
A-800-4-H ₂ SO ₄	3.32	3.01

Çizelge 6. 7 incelendiğinde adsorpsiyon oranlarının %87-%92 arasında değiştiği görülmektedir. Zn giderimi için 2 ve 4 saat adsorpsiyon süresi göz önüne alındığında en düşük performans A-H₂SO₄ ürününden; en iyi performans A-800-4-H₂SO₄ aktif karbonundan elde edilmiştir.

Çizelge 6. 2, Çizelge 6. 3, Çizelge 6. 4, Çizelge 6. 5, Çizelge 6. 6, Çizelge 6. 7'deki veriler incelendiğinde mikrodalga ön işlem süresindeki artışla birlikte Zn giderim oranının arttırdığı görülmüştür.

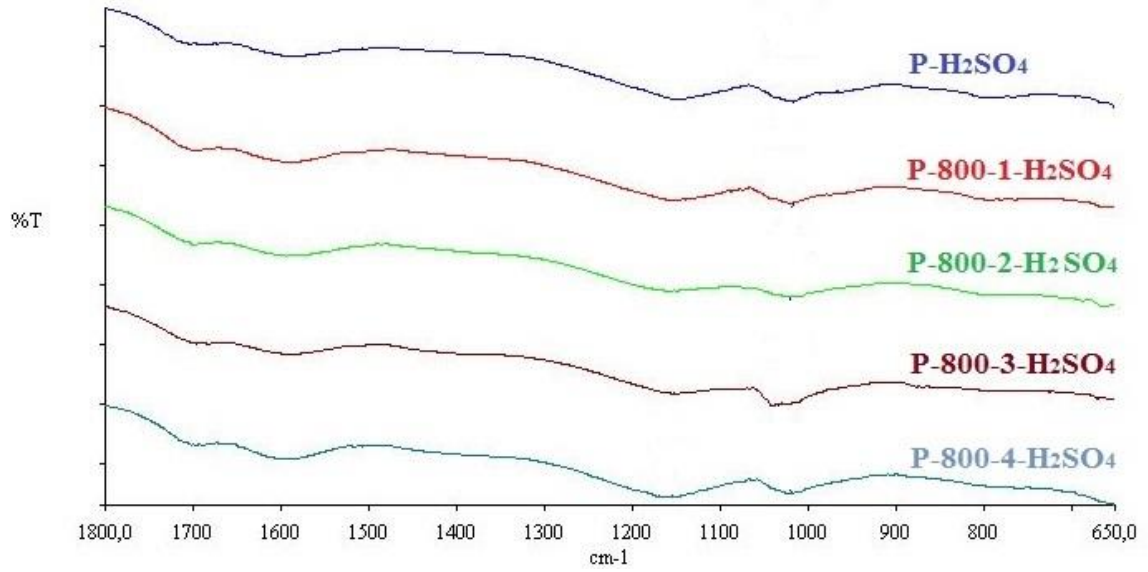
6.3.2 Üretilen Aktif Karbonların FT-IR Sonuçları

Genel olarak sentezlenen tüm aktif karbonların FT-IR spektrumlarında 1800 cm⁻¹ üzerinde herhangi bir pik bulunmadığı için tüm spektrumlar 1800 cm⁻¹ - 650 cm⁻¹ arasında incelenmiştir. Portakal, nar ve ananas kabuklarının ZnCl₂ ve H₂SO₄ ile aktive edilmesiyle üretilen aktif karbonların FT-IR spektrumlarında, 1700 cm⁻¹ civarında ester C=O pikleri, 1600 cm⁻¹ civarında aromatik C=C çift bağ gerilmeleri, 1000-1100 cm⁻¹ civarında düzlem içi C-H pikleri görülmektedir.



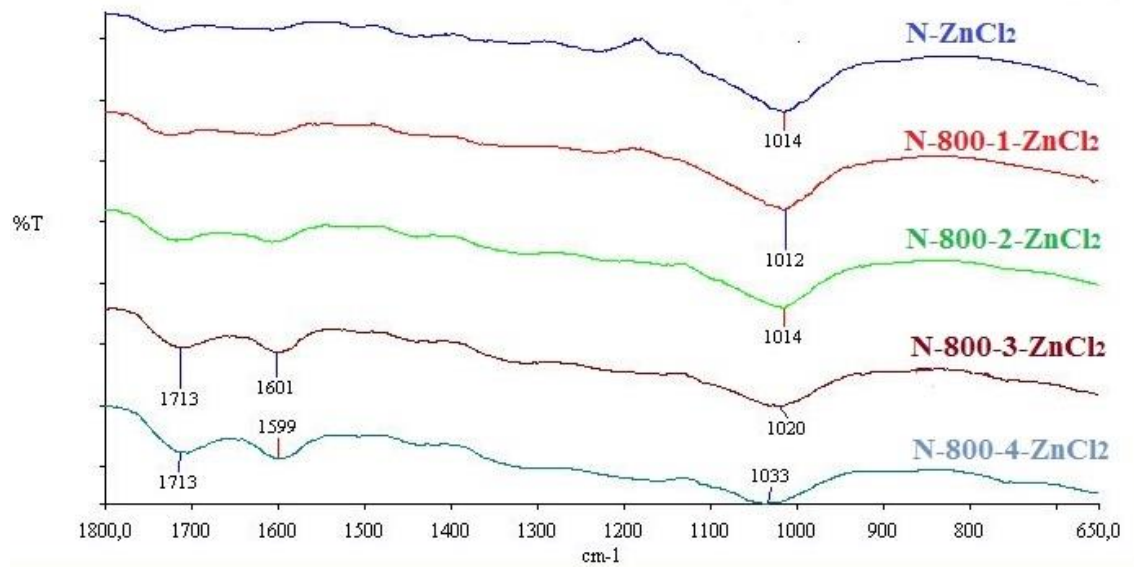
Şekil 6. 10 Mikrodalga ön işlemlili ve ön işlemsiz portakal kabuklarının ZnCl₂ ile aktifleştirilmesiyle elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları

Şekil 6. 9'daki FT-IR spektrumları incelendiğinde, 1019-1029 cm⁻¹ civarında düzlem içi C-H pikleri görülmektedir.



Şekil 6. 11 Mikrodalga ön işlemlili ve ön işlemsiz portakal kabuklarının H_2SO_4 ile aktifleştirilmesiyle elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları

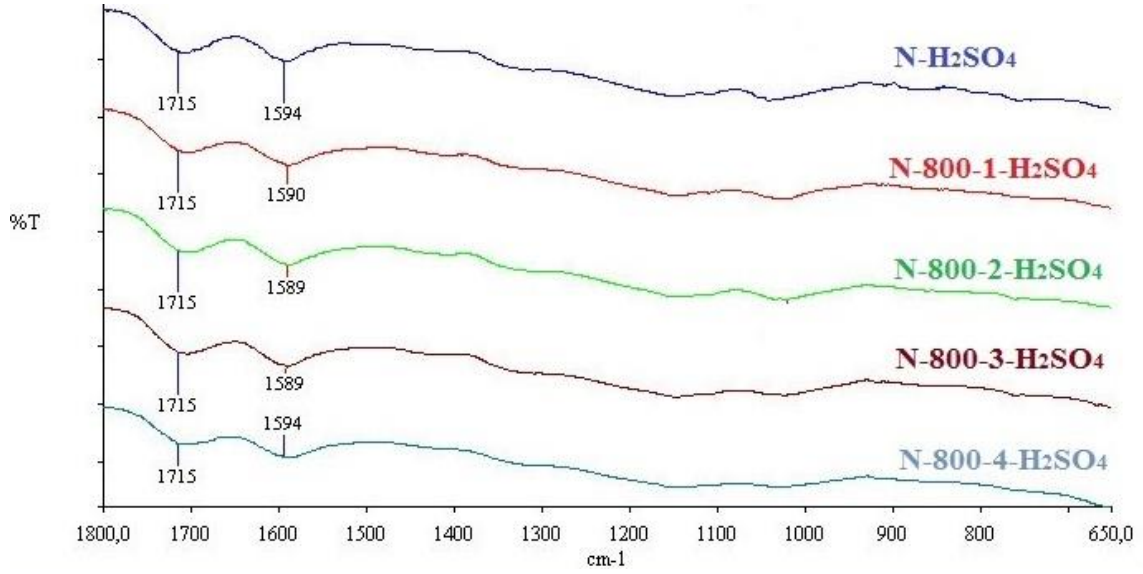
H_2SO_4 ile atık portakal kabuğunun aktive edilmesiyle üretilen aktif karbonların FT-IR spektrumlarında (Şekil 6. 10) belirgin karakteristik bir pik görülmemektedir.



Şekil 6. 12 Mikrodalga ön işlemlili ve ön işlemsiz nar kabuklarının $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmesiyle elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları

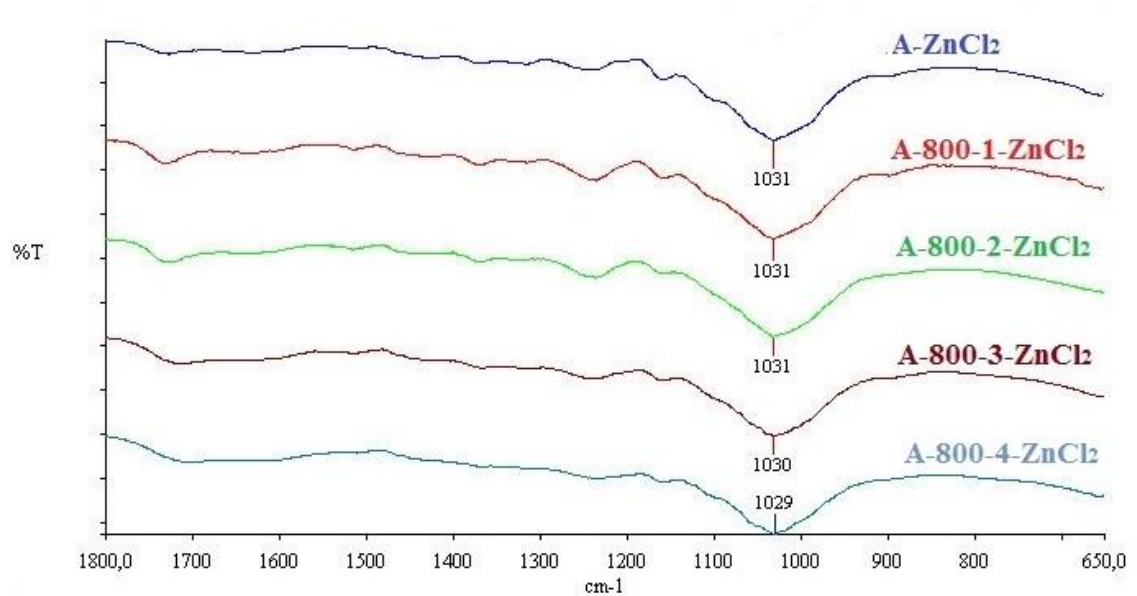
Mikrodalga ön işlemlili ve ön işlemsiz nar kabuklarının $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmesiyle elde edilen tüm aktif karbonların FT-IR spektrumlarında $1012-1033\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasında görülen pikler düzlem içi C-H titreşimlerini belirtmektedir. Buna ek olarak N-800-3- $ZnCl_2$ ve N-800-4- $ZnCl_2$ kodlu ürünlerde 1713 cm^{-1} dalga boyunda C=O

gerilmeleri ve $1599\text{-}1601\text{ cm}^{-1}$ arasındaki dalga boylarında aromatik C=C titreşim pikleri görülmektedir (Şekil 6. 11).



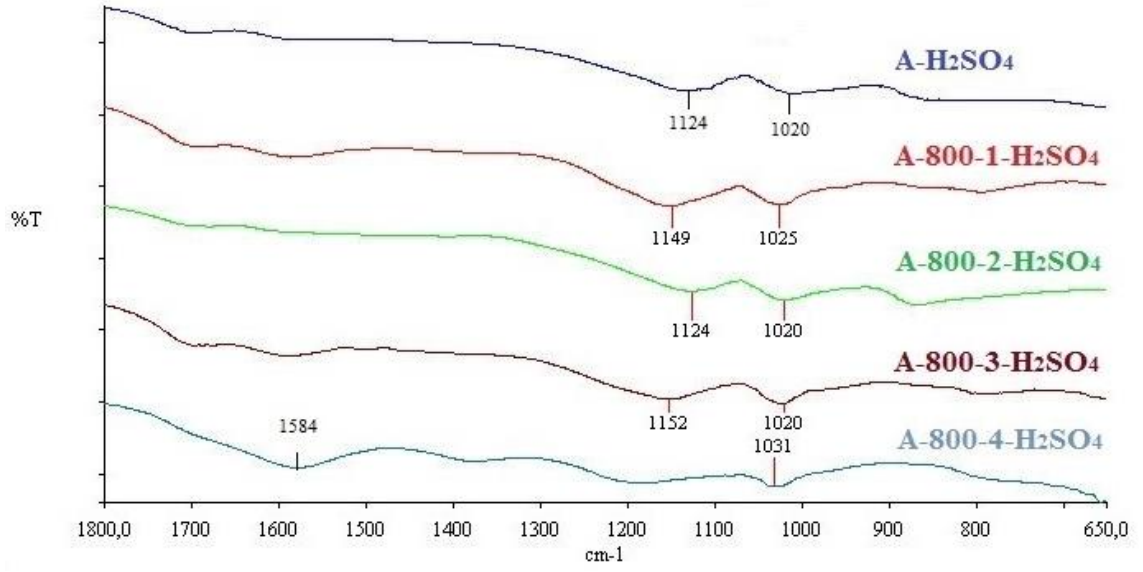
Şekil 6. 13 Mikrodalga ön işlemlili ve ön işlemsiz nar kabuklarının H_2SO_4 ile aktifleştirilmesiyle elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları

Mikrodalga ön işlemlili ve ön işlemsiz nar kabuklarının H_2SO_4 ile aktifleştirilmesiyle elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumlarında 1715 cm^{-1} dalga boyunda C=O pikleri ve 1600 cm^{-1} civarındaki dalga boylarındaysa aromatik C=C titreşim pikleri görülmektedir (Şekil 6. 12).



Şekil 6. 14 Mikrodalga ön işlemlili ve ön işlemsiz ananas kabuklarının ZnCl_2 ile aktifleştirilmesiyle elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları

Şekil 6. 13'deki FT-IR spektrumları incelendiğinde 1030 cm^{-1} civarında düzlem içi C-H pikleri görülmektedir.

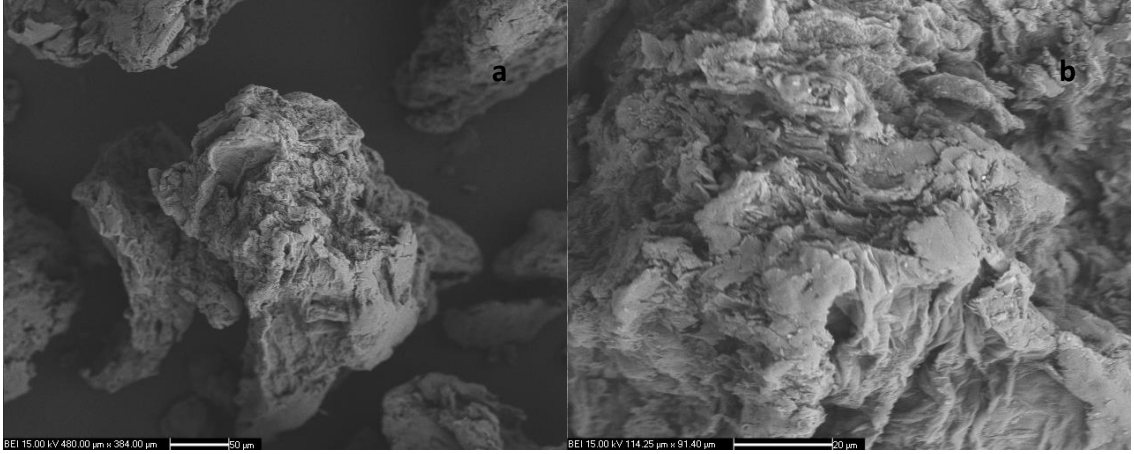


Şekil 6. 15 Mikrodalga ön işlemlili ve ön işlemsiz ananas kabuklarının H_2SO_4 ile aktifleştirilmesiyle elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları

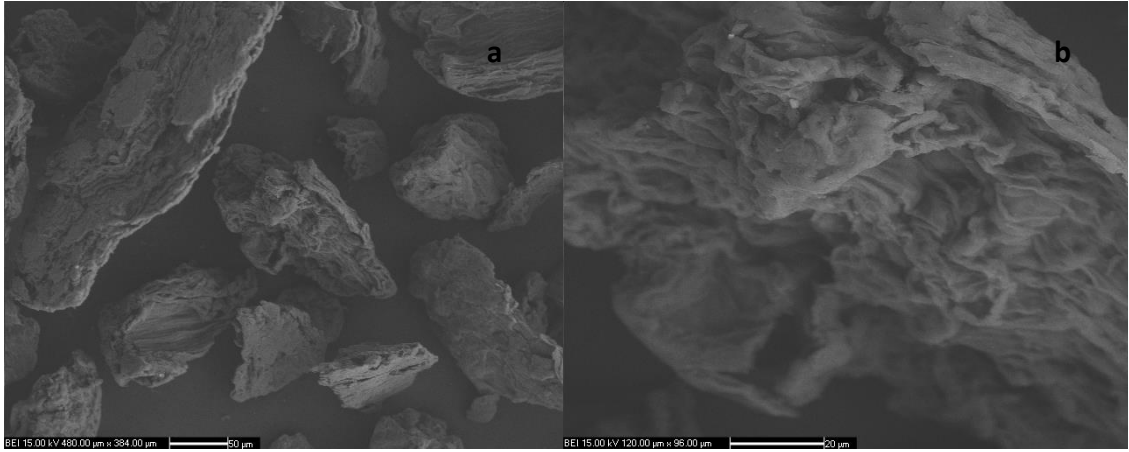
Şekil 6. 14'deki FT-IR spektrumları incelendiğinde tüm ürünlerde $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ civarındaki dalga boylarında düzlem içi C-H pikleri görülmektedir. Buna ek olarak 1584 cm^{-1} civarında C=C çift bağ gerilmesi sadece A-800-4- H_2SO_4 kodlu üründe görülmektedir.

6.3.3 Sentezlenen Aktif Karbonların SEM Görüntüleri

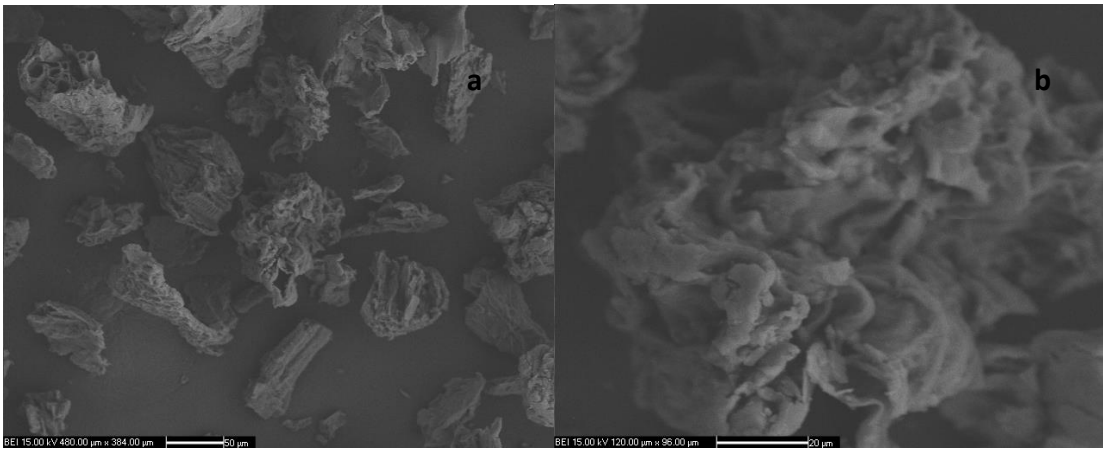
Mikrodalga ön işlemlili ve ön işlemsiz portakal, nar ve ananas kabuklarının H_2SO_4 ve ZnCl_2 ile aktifleştirilmesiyle üretilen aktif karbonların SEM yüzey morfolojileri incelenmiştir. Bu görüntüler Şekil 6.15-38'de yer almaktadır.



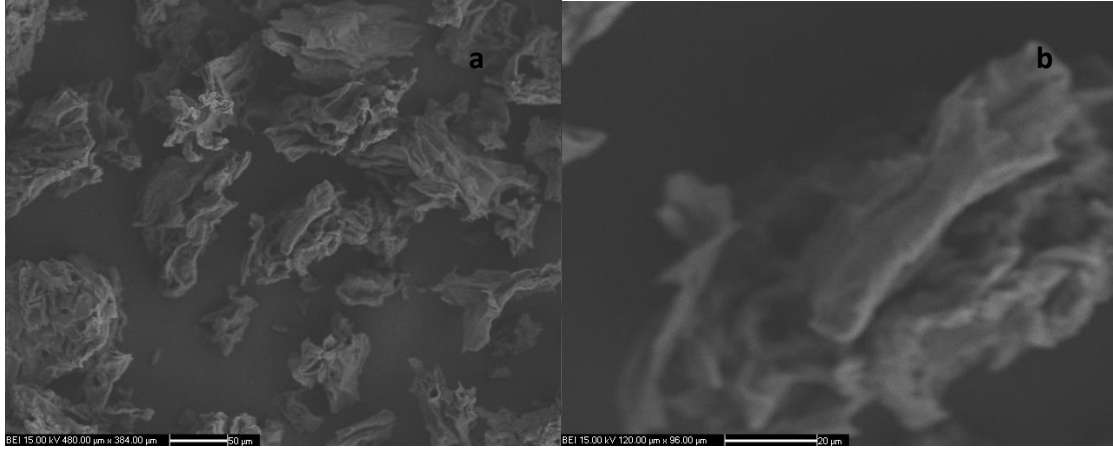
Şekil 6. 16 P-ZnCl₂ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



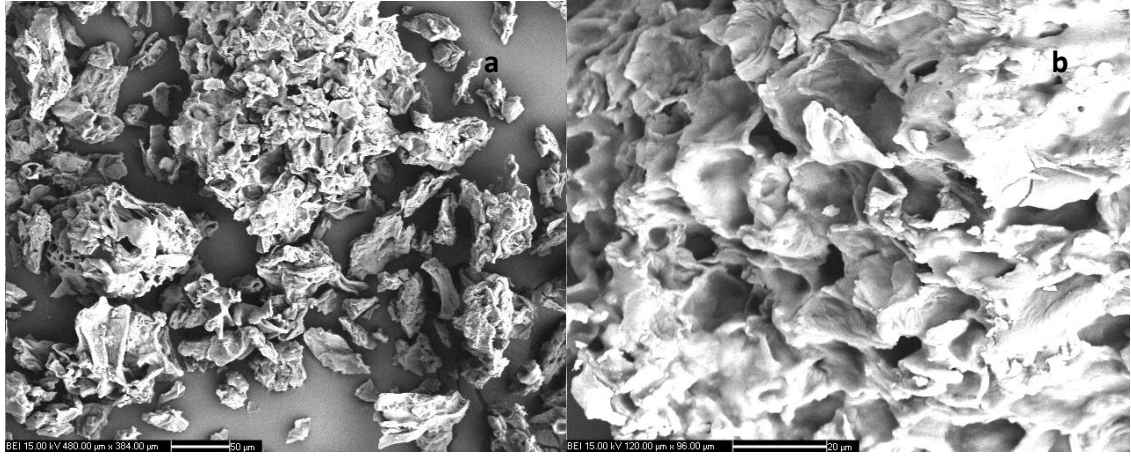
Şekil 6. 17 P-800-1-ZnCl₂ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



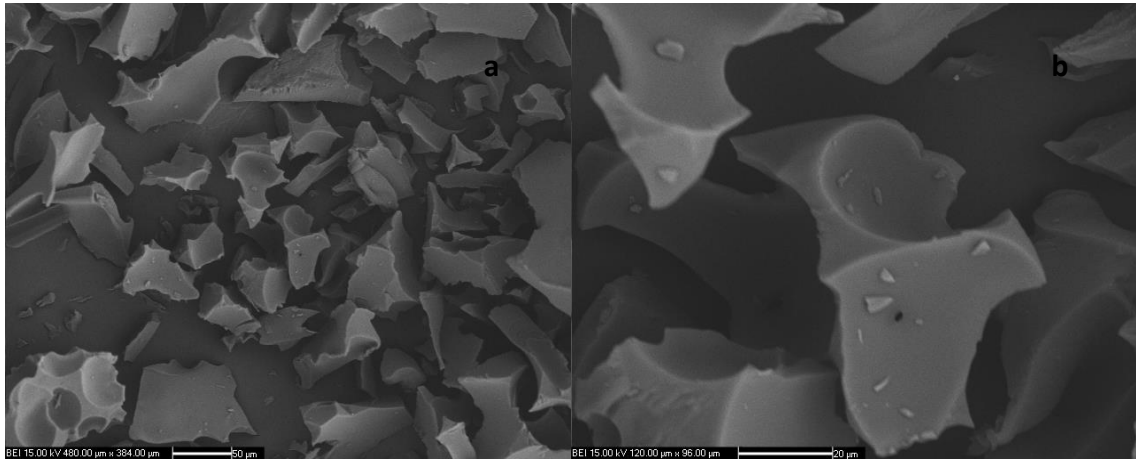
Şekil 6. 18 P-800-2-ZnCl₂ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



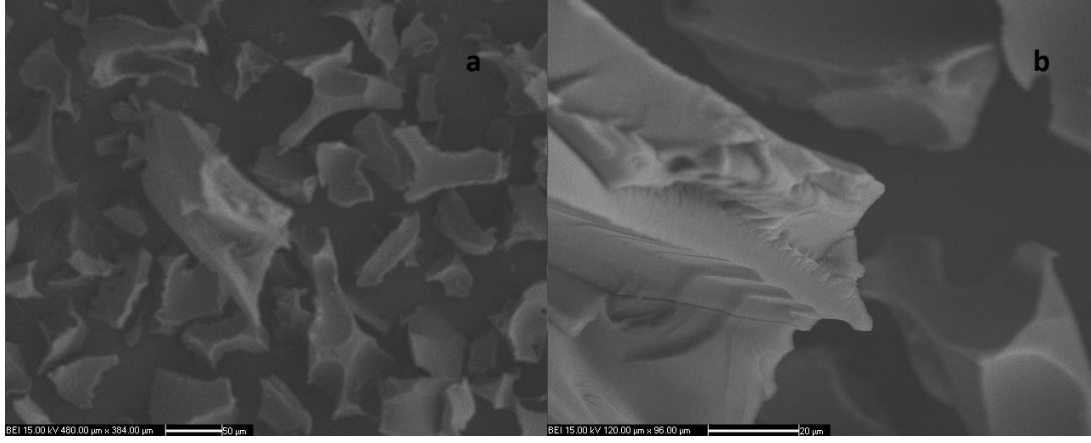
Şekil 6. 19 P-800-3-ZnCl₂ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



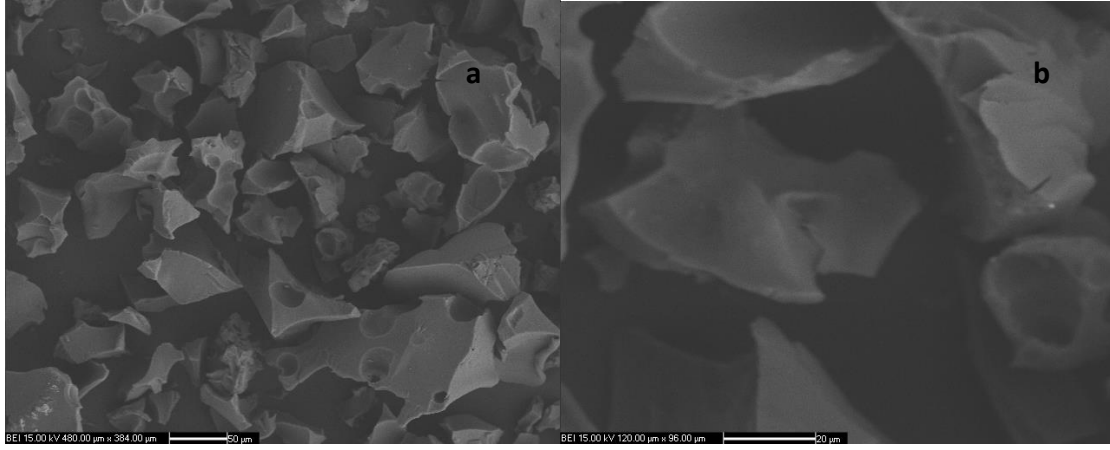
Şekil 6. 20 P-800-4-ZnCl₂ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



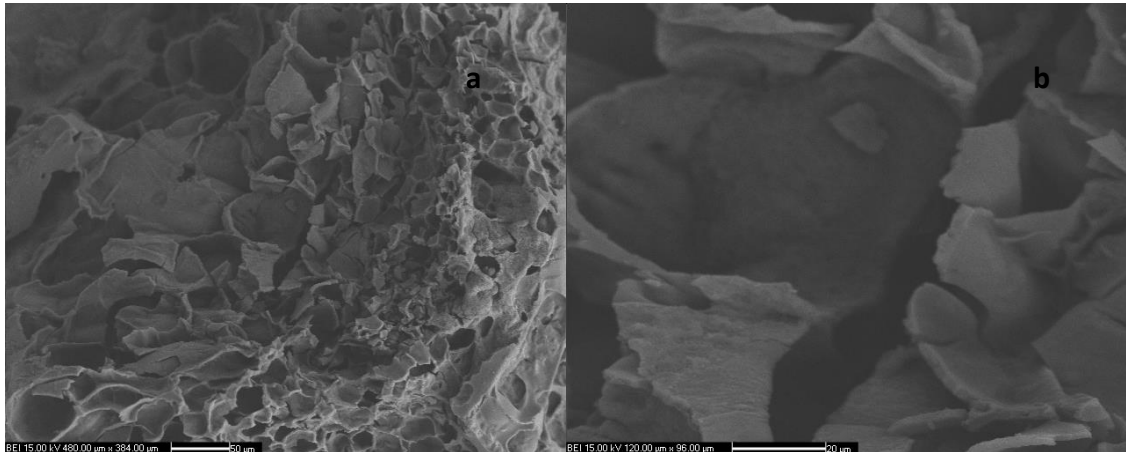
Şekil 6. 21 P-H₂SO₄ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



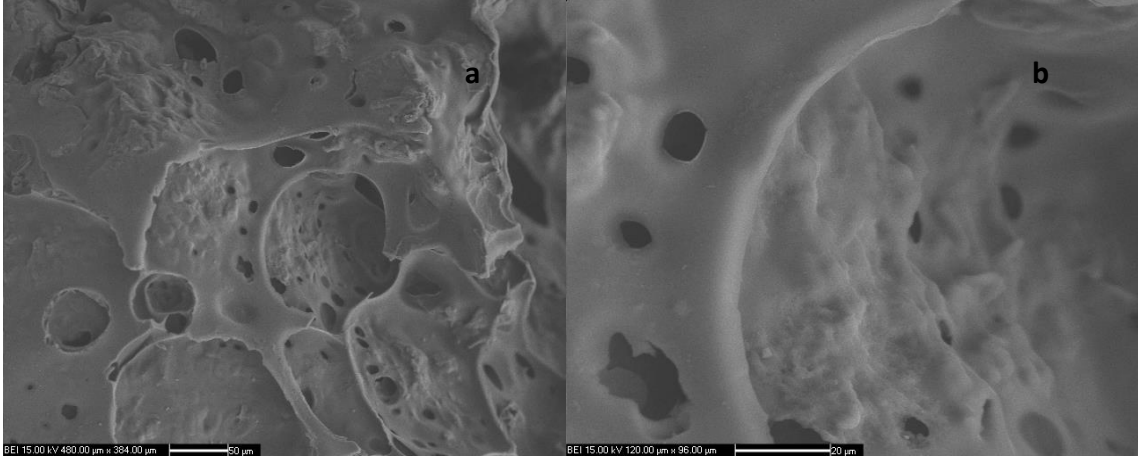
Şekil 6. 22 P-800-1-H₂SO₄ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



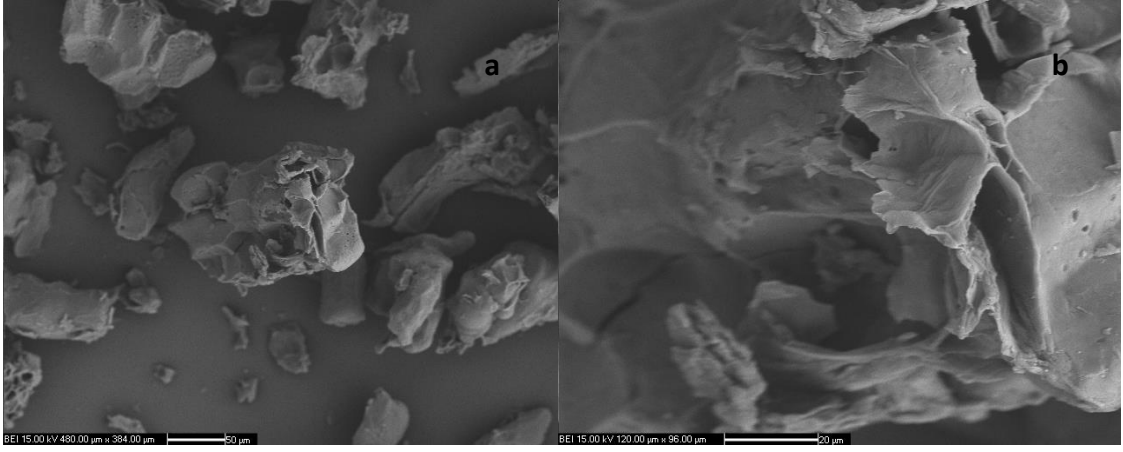
Şekil 6. 23 P-800-2-H₂SO₄ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



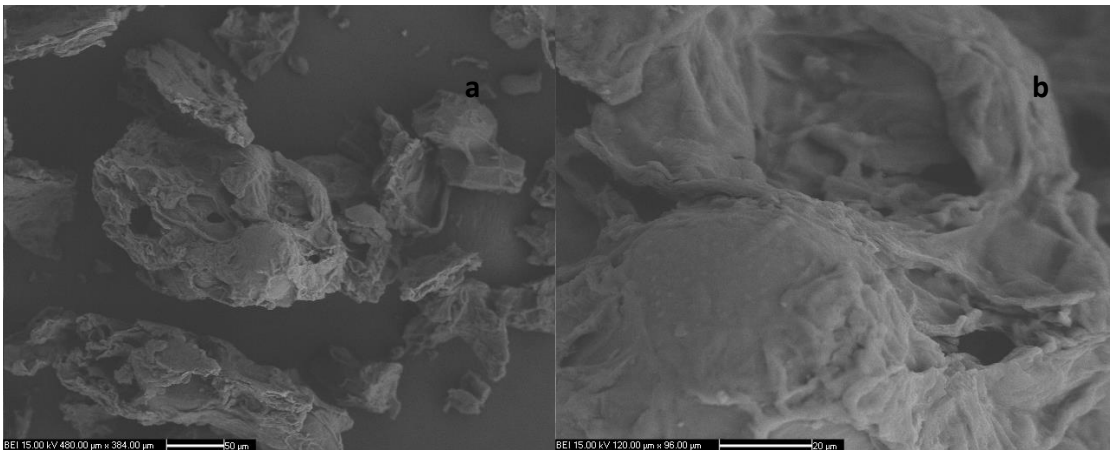
Şekil 6. 24 P-800-3-H₂SO₄ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



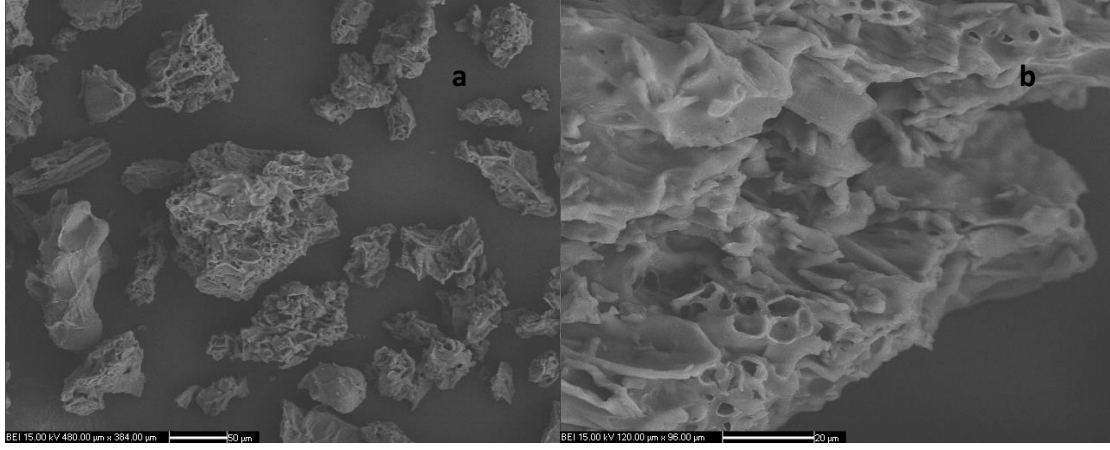
Şekil 6. 25 P-800-4-H₂SO₄ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



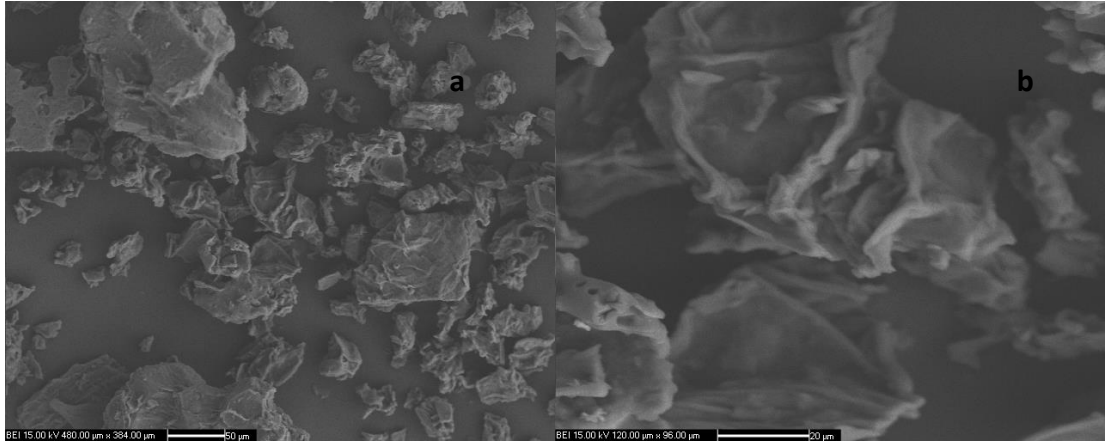
Şekil 6. 26 N-ZnCl₂ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



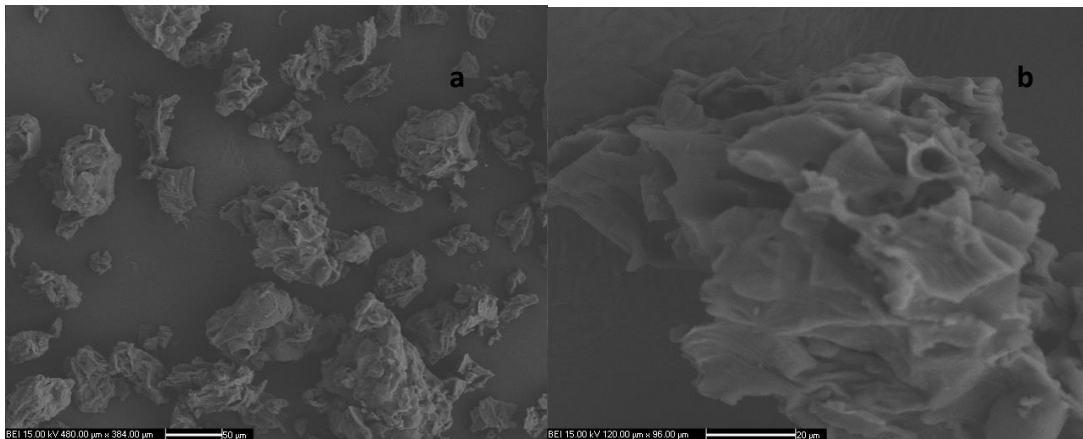
Şekil 6. 27 N-800-1-ZnCl₂ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



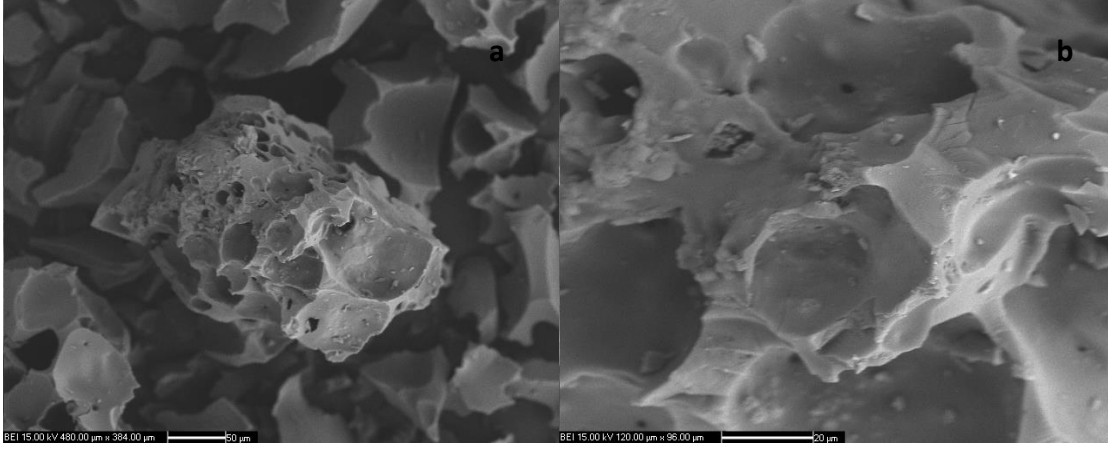
Şekil 6. 28 N-800-2-ZnCl₂ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



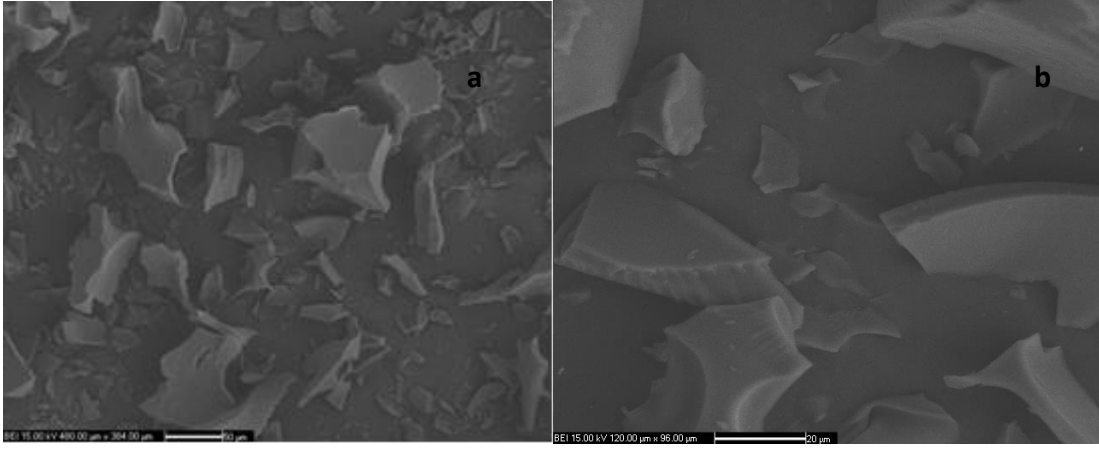
Şekil 6. 29 N-800-3-ZnCl₂ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



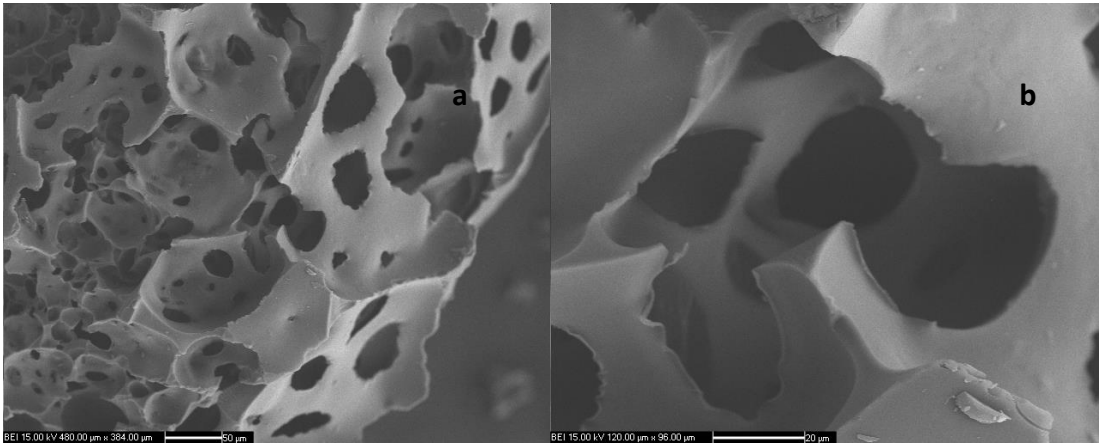
Şekil 6. 30 N-800-4-ZnCl₂ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



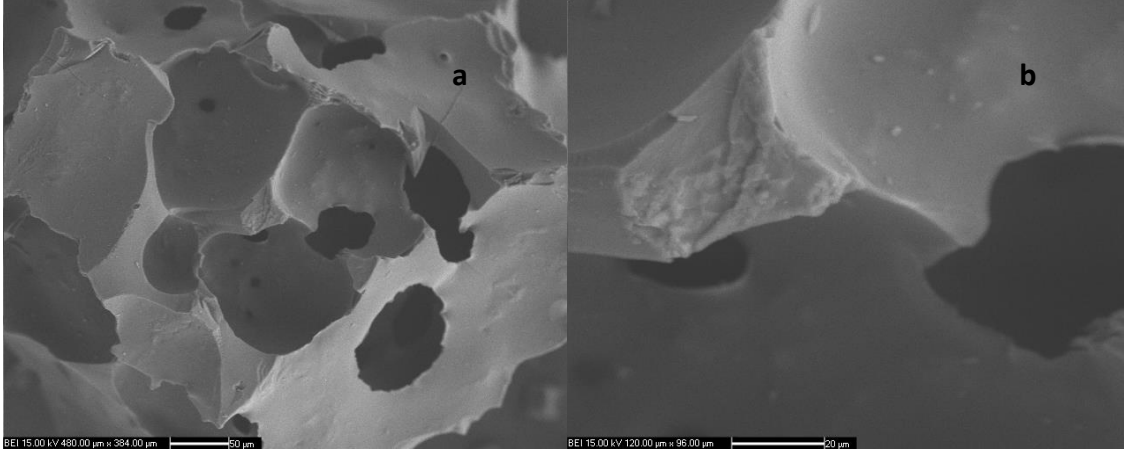
Şekil 6. 31 N-H₂SO₄ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



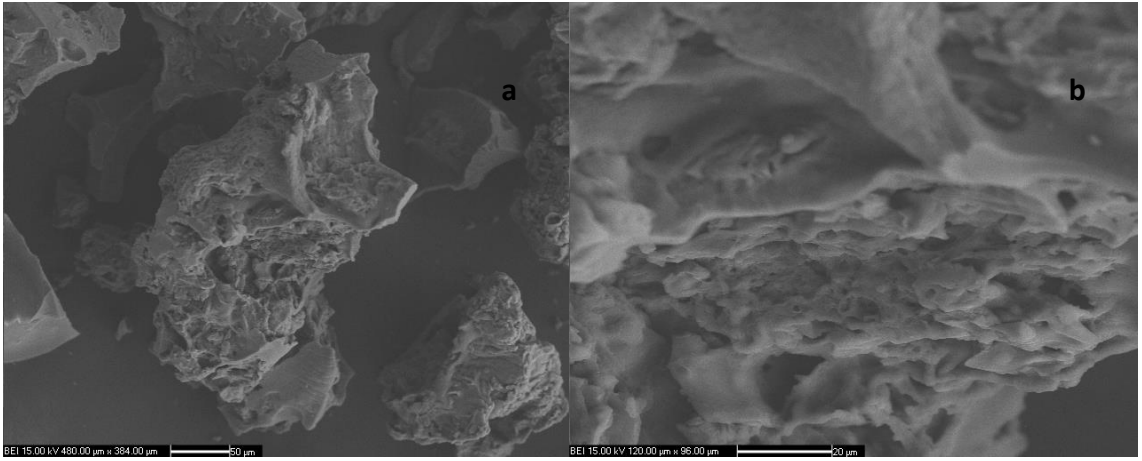
Şekil 6. 32 N-800-1-H₂SO₄ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



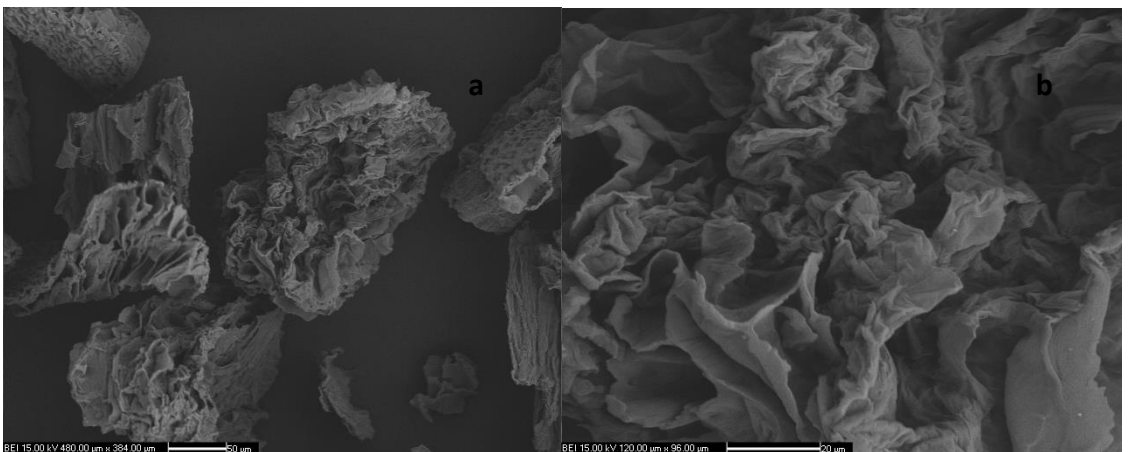
Şekil 6. 33 N-800-2-H₂SO₄ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



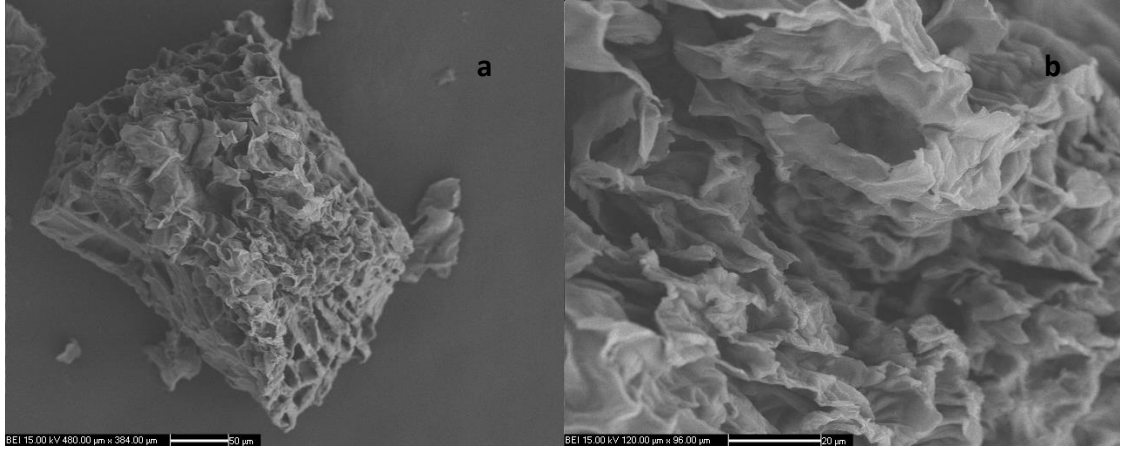
Şekil 6. 34 N-800-3-H₂SO₄ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



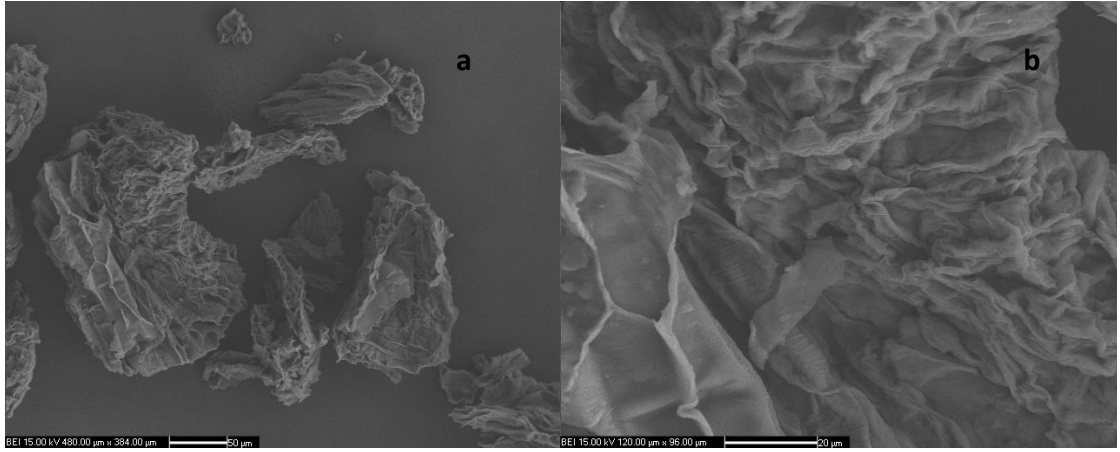
Şekil 6. 35 N-800-4-H₂SO₄ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



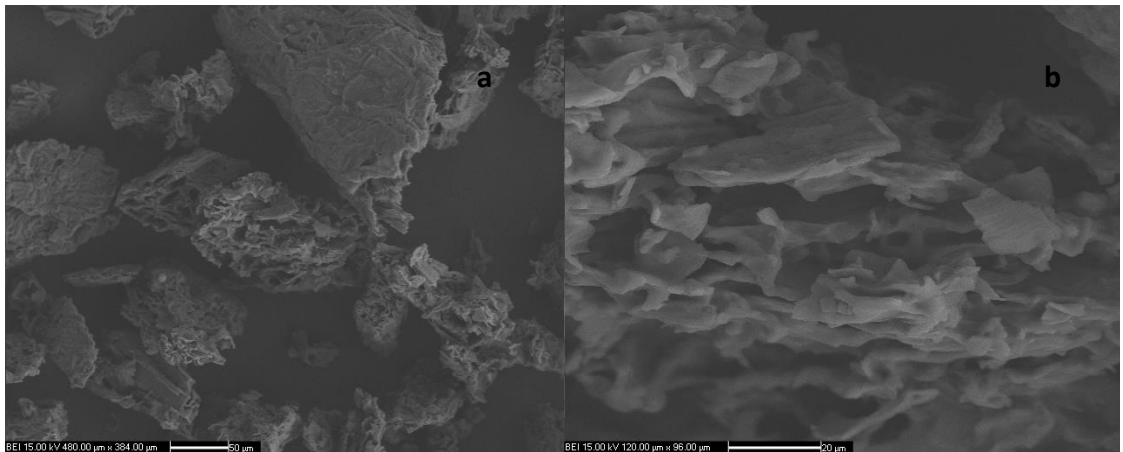
Şekil 6. 36 A-ZnCl₂ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



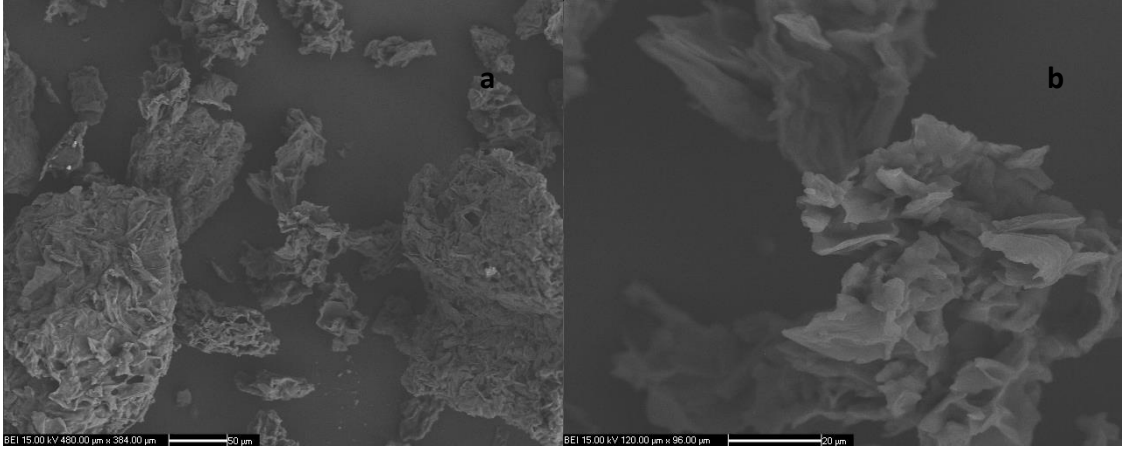
Şekil 6. 37 A-800-1-ZnCl₂ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



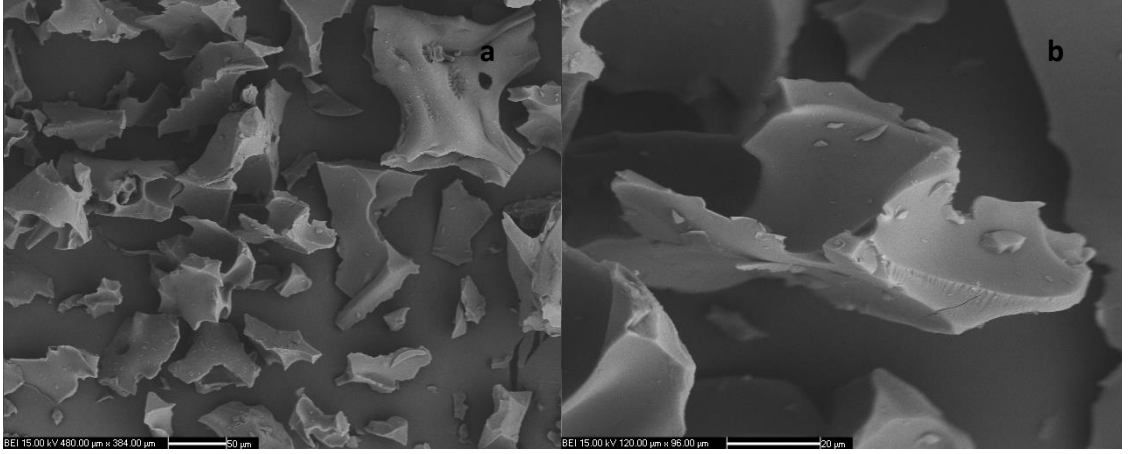
Şekil 6. 38 A-800-2-ZnCl₂ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



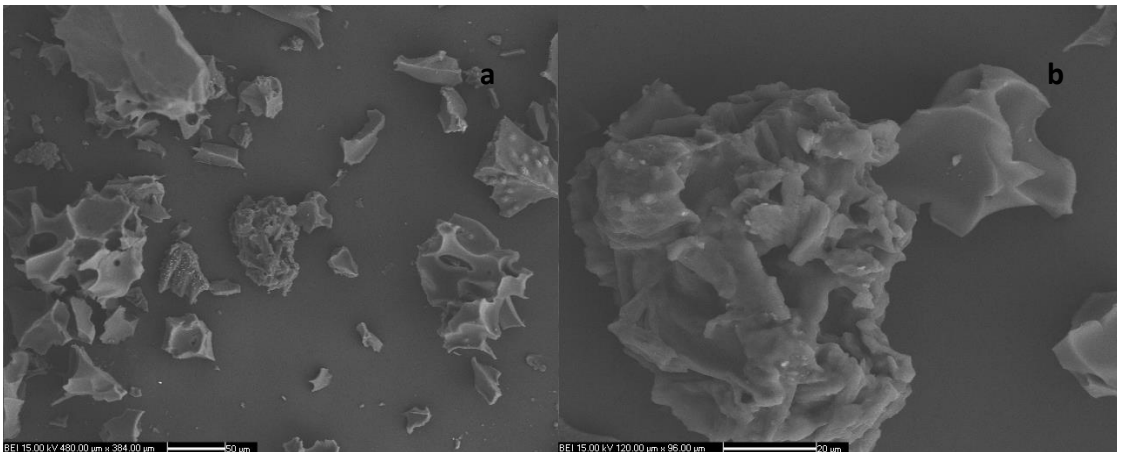
Şekil 6. 39 A-800-3-ZnCl₂ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



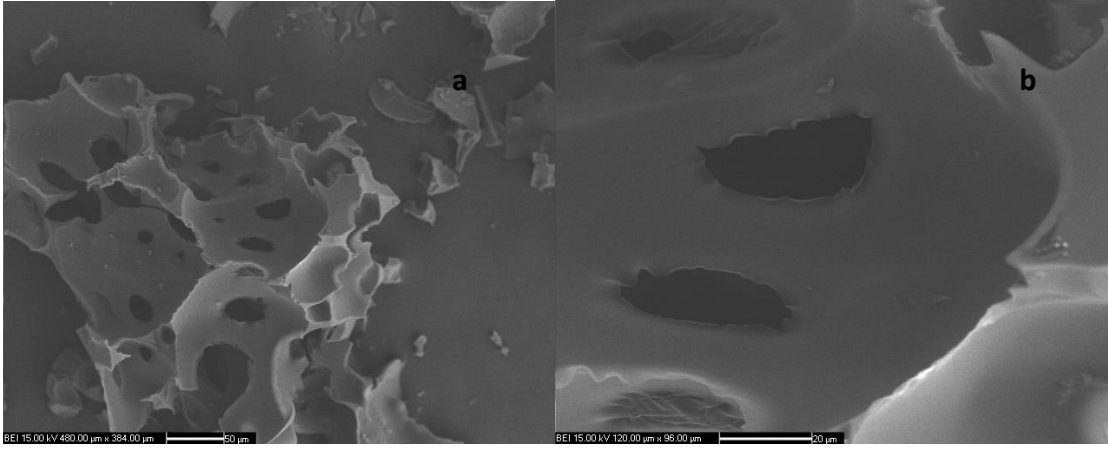
Şekil 6. 40 A-800-4-ZnCl₂ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



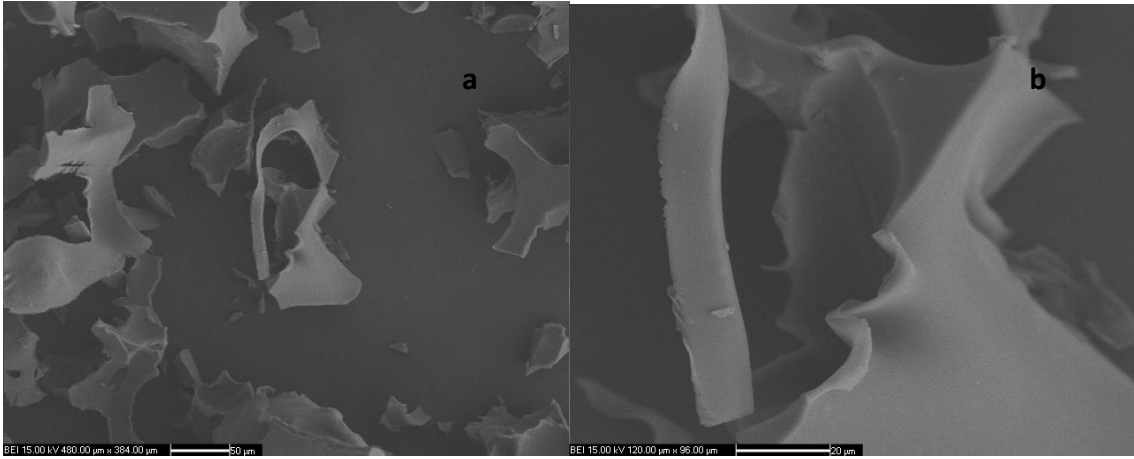
Şekil 6. 41 A-H₂SO₄ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



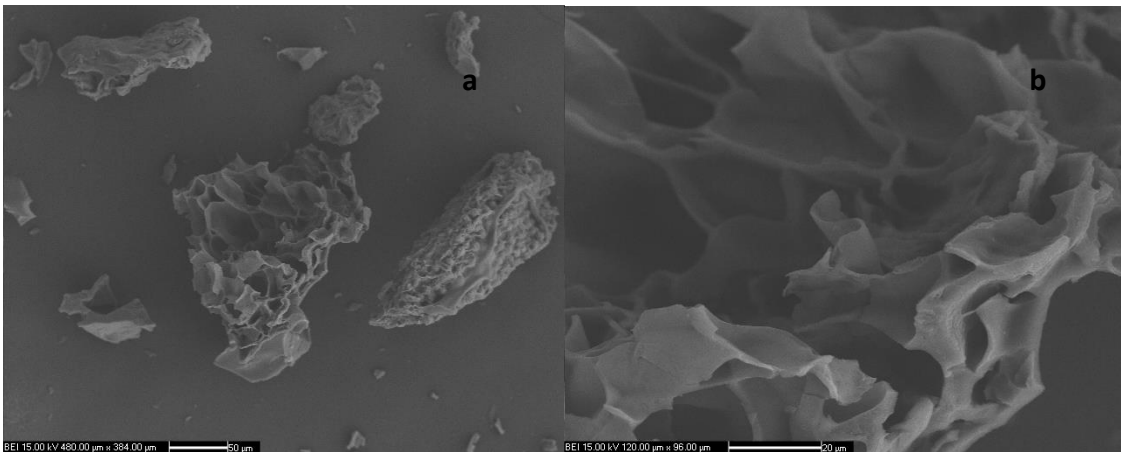
Şekil 6. 42 A-800-1-H₂SO₄ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



Şekil 6. 43 A-800-2-H₂SO₄ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



Şekil 6. 44 A-800-3-H₂SO₄ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x



Şekil 6. 45 A-800-4-H₂SO₄ kodlu ürünün SEM görüntüleri, a. 250x, b. 1000x

Üretilen aktif karbonların SEM görüntüleri incelendiğinde elde edildikleri hammaddelerinden daha farklı bir yapıda oldukları görülmektedir. SEM analiz sonuçları mikrodalga sonrası hesaplanan ağırlık değişimlerini desteklemektedir. Deney verileri ve analiz sonuçları incelendiğinde mikrodalga gücüne maruz bırakılma süresi arttıkça daha fazla uçucu madde yüzeyden uzaklaştığı için üretilen aktif karbonun gözenek yapısının da geliştiği görülmüştür.

Mikrodalga ön işleminin gözenek gelişiminde etkili olduğu görülmektedir. Mikrodalga gücü kullanılarak yapılan karbonizasyon işleminin hammadde yapısında bulunan lifli yapıdaki uçucu maddeleri uzaklaştırması nedeniyle elde edilen üründe gözenekler meydana gelmiştir. Ayrıca aktivasyon işleminden sonra yapılan yıkama işlemiyle de bu girintili çıkıntılı yüzeylerin oluşması desteklenmektedir. Ancak gözenek yapısı yeterince gelişmemiştir.

$ZnCl_2$ kullanılarak üretilen aktif karbonların SEM fotoğrafları incelendiğinde H_2SO_4 ile üretilen aktif karbonlardan çok daha farklı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. H_2SO_4 kullanılarak elde edilen ürünlerin $ZnCl_2$ ile üretilen aktif karbonlara göre daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu gözlenmektedir.

Ananas kabuğunun $ZnCl_2$ ile aktivasyonundan elde edilen ürünlerin, H_2SO_4 ile aktivasyonundan elde edilen ürünlere göre daha gözenekli bir yapıda olduğu görülmüştür. Ancak nar ve portakal kabuğundan elde edilen ürünler için tam tersi bir durum söz konusudur.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada nar, ananas ve portakal kabuğu kullanılarak elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu yapılmış ve atık sulardan ağır metal giderimi üzerine bir dizi deneyler gerçekleştirilmiştir.

Bu 3 meyve (nar, ananas ve portakal) kabuğu 800 W mikrodalga gücüne maruz bırakılmıştır. 4 dakikadan sonra meyve kabukları yandığı için işlem süresi 1, 2, 3 ve 4 dakika olarak seçilmiştir. Daha sonra elde edilen biyocharlar $ZnCl_2$ ve H_2SO_4 kimyasalları kullanılarak aktifleştirme işlemine tabi tutulmuşlardır. Biyokütlenin her 1 gramı H_2SO_4 'ün 3 ml'si ile muamele edilmiş; diğer aktifleştirme işlemindeyse $ZnCl_2$ 'nin 3 gramı ile aktifleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu ve sentetik Zn çözeltisindeki (40 ppm) adsorpsiyonu incelenmiştir.

Hammaddelerin TG/DTA termal analiz sonuçları ile mikrodalga işlemi sonrası hesaplanan ağırlık değişimleri birbirini desteklemektedir. Mikrodalga işlem süresindeki artış hammaddenin ısısını arttırdığı için daha fazla kütle kaybına neden olmuştur. Hammaddenin lignoselülozik yapısı süre artışıyla birlikte giderek bozulmasına ve gözenek yapısının gelişmesine neden olmaktadır. Bu durum SEM görüntüleri ile desteklenmektedir.

Üretilen aktif karbonların FT-IR ve SEM analizlerine göre, ürünlerin birbiriyle ve literatürde üretilen aktif karbon pikleri ve görüntüleriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

Hammaddenin ve üretilen aktif karbonların FT-IR spektrumları incelendiğinde hammaddenin yapısının değiştiği bazı piklerin kaybolduğu görülmektedir. Bu durum lignoselülozik yapının bozunmasıyla açıklanmaktadır.

Üretilen aktif karbonların SEM görüntüleri incelendiğinde elde edildikleri hammaddelerinden daha farklı bir yapıda oldukları; hammaddelerin mikrodalga gücüne maruz bırakılma süreleri arttıkça yapıdaki daha fazla uçucu maddelerin uzaklaşması nedeniyle ürünlerin gözenek yapılarının da geliştiği görülmüştür. H_2SO_4 kullanılarak elde edilen ürünlerin $ZnCl_2$ ile üretilen aktif karbonlara göre daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür.

Mikrodalga işlemi sonrası hesaplanan ağırlık değişimlerini UV adsorpsiyon spektroskopisi sonuçları desteklemektedir. Her bir meyve kabuğundan elde edilen ürünlerin ve referans maddelerin UV sonuçları incelendiğinde daha fazla mikrodalga işlemine maruz kalan aktif karbonların Zn gideriminde daha iyi performansa sahip olduğu görülmüştür. Bunun durum mikrodalga işlem süresindeki artışın gözenek yapısını geliştirmesinden kaynaklanmaktadır.

UV spektroskopisi analiz sonuçlarına göre, portakal kabuğu ve $ZnCl_2$ kullanılarak üretilen aktif karbonların Zn giderimleri %88 ile %92 arasında değiştiği; aktifleştirici ajan olarak H_2SO_4 kullanıldığında ise bu oranın %93-%94'e yükseldiği görülmektedir. Nar kabuğu ve $ZnCl_2$ kullanılarak elde edilen aktif karbonlar tarafından Zn metalinin %83-%89'unun adsorplandığı; aktifleştirici ajanın değişmesiyle bu oranın %89-%93'ü bulunduğu görülmektedir. Ananas kabuğunun $ZnCl_2$ ve H_2SO_4 ile aktifleştirilmesiyle elde edilen aktif karbonların Zn giderimi sırasıyla %87-%93 arasında ve %87-%92 arasında değişmektedir. UV adsorpsiyon spektroskopisi sonuçları mikrodalga ön işlem süresinin artışıyla Zn gideriminde pozitif etki yarattığını göstermiştir. 3 meyve kabuğu için de en iyi sonuç 800 W 4 dakika mikrodalga işlemine tabi tutulmuş ürünlerden elde edilmiştir. Üretilen aktif karbonlar içinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip ürün P-800-4- H_2SO_4 olmuştur.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, mikrodalga ve kimyasal aktivasyon metodu kullanılarak çevre dostu, ucuz aktif karbonların başarıyla üretilebileceği ve adsorpsiyonda başarıyla kullanılabileceği görülmüştür.

Bu çalışmanın devamı olarak farklı mikrodalga gücü kullanılarak ya da mikrodalga ile kimyasal aktiveştirmenin işlem sıraları değiştirilerek farklı aktif karbonlar sentezlenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Karaosmanoğlu, F., (2006). "Biyoyakıt Teknolojisi ve İTÜ Araştırmaları", ENKÜS 2006: İTÜ Enerji Çalıştayı ve Sergisi, 22-23 Haziran 2006, İstanbul, 110-125.
- [2] Gokcol, C., Dursun, B., Alboyaci, B. ve Sunan, E., (2009). "Importance of Biomass Energy as Alternative to Other Sources in Turkey", Energy Policy, 37: 424-431.
- [3] Demirbaş, A., (2006). "Effect of Temperature on Pyrolysis Products from Four Nut Shells", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 76: 285-289.
- [4] Demirbaş, A., (2008). "Importance of Biomass Energy Sources for Turkey", Energy Policy, 36: 834-842.
- [5] Masters, G.M., (2004). Renewable and Efficient Electric Power Systems, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- [6] Demirbaş, A., (2009). "Pyrolysis Mechanisms of Biomass Materials", Energy Sources, 31: 1186-1193.
- [7] Demirbaş, M.F. ve Balat, M., (2007). "Biomass Pyrolysis for Liquid Fuels and Chemicals: A Review", Journal of Scientific & Industrial Research, 66: 797-804.
- [8] Pandey, A., (2009). Handbook of Plant Based Biofuels, CRC Press, Florida.
- [9] Goyal, H.B., Seal, D. ve Saxena, R.C., (2008). "Bio-fuels from Thermochemical Conversion of Renewable Resources: A Review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12: 504-517.
- [10] Zhen, F., (1993). "A Biomass Pyrolysis Gasifier Applicable to Rural China", Fuel Science and Technology, 11(8): 1025-1035.
- [11] Demirbaş, A., (2010). Biorefineries: for Biomass Upgrading Facilities, Springer-Verlag London Limited, London.
- [12] Kaltschmitt, M., Streicher, W. ve Wiese, A., (2007). Renewable Energy: Technology, Economics and Environment, Springer Berlin Heidelberg, New York.
- [13] Demirbaş, A., (2001). "Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals", Energy Conversion and Management, 42: 1357-1378.

- [14] Bansal, R.C. ve Goyal, M., (2005). Activated Carbon Adsorption, CRC Press, Taylor&Francis, Boca Raton.
- [15] Apaydın, E., (2007). Farklı Biyokütlelere Değişik Isıl İşlemler Uygulanması ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [16] Jankowska, H., Swiatkowski, A., ve Choma, J., (1991). Active Carbon, Ellis Horwood, West Sussex.
- [17] Gündüzoğlu, G., (2008). Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [18] Mc Dougall, G.J., (1991). "The Physical Nature and Manufacture of Activated Carbon", Journal of South African Institute Mining and Metallurgy, 91 (4): 109–120.
- [19] Patrick, J.W., (1995). Porosity in Carbons, Edward Arnold, London.
- [20] Hassler, J., (1967). Activated Carbon, Chemical Publishing Co. Inc., London.
- [21] Lussier, M. G., Shull, J. C. ve Miller, D.J., (1994). "Activated Carbon from Cherry Stones", Carbon, 32: 1493-1498.
- [22] Çuhadar, Ç., (2005). Production and Characterization of Activated Carbon from Hazelnut Shell and Hazelnut Husk, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [23] Uzun, I., (2008). Kavak Ağacı Artıklarından Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [24] Marsh, H. ve Rodriguez-Reinoso, F., (2006). Activated Carbon, Elsevier Science & Technology Books.
- [25] Küçükgül, E.Y., (2004). Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6, İzmir.
- [26] Cameron Carbon Incorporated, (2006). Activated Carbon Manufacture, Structure & Properties, Havre de Grace.
- [27] Gündoğdu, A., (2010). Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [28] Akikol, İ., (2005). Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar ile Sudan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [29] Henning, K. D. ve Degel, J., (1990). Activated Carbon for Solvent Recovery, CarboTech Co, Essen.
- [30] Cheremisinoff P.N. ve Ellerbusch F., (1978). Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science Publishers, Inc., New York.

- [31] Strelko, V., (1999). Selective Removal of Heavy Metals Using Novel Active Carbons, Doctoral Thesis, Loughborough University Institutional Repository, Loughborough.
- [32] Skim, J.W., Ryu, S.K. ve Park, S.J., (2000). "Metal Adsorption Properties of Pitch-Based Activated Carbon Fibers Modified by HNO₃ and NaOH", 1st World Confeence on Carbon, 9-13 July 2000, Berlin.
- [33] Valsamakis, S. ve Simitzis, J., (2000). "Characterization of Surface Functional Groups of Carbonaceous Materials Obtained from Precursors of Olive Stones with Novolac Resin", 1st World Conference on Carbon / Eurocarbon 2000, 9-13 July 2000, Berlin.
- [34] U.S. Patent 4076892, (1978). Treatment of Particulate Carbon, U.S. Patent.
- [35] Miller, F.P., Vandome, A.F. ve McBrewster, J., (2010). Activated Carbon, Alphascript Publishing.
- [36] Yang, T.Y., (2003). Adsorbent: Fundamnetals and Aplications, John Wiley&Sons Inc. Publications, New Jersey.
- [37] Aygün, A., (2002). Yerli Doğal Hammaddelerden Aktif Karbon Üretimi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Tırakya Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi, Edirne.
- [38] Marsh, H., Heintz, E.A. ve Rodriguez-Reinoso, F., (1997). Introduction to Carbon Technologies, University of Alicante, Alicante.
- [39] Köseoğlu, E., (2005). Tarımsal Yan Ürünlerden Kimyasal Aktivasyon ile Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltiden Katyon Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi, Malatya.
- [40] Manocha, S.M., (2003). "Porous Carbons", Sadhana, 28: 335–348.
- [41] Bansal, R.C., Donnet, J.B. ve Stoeckli, F., (1988). Active Carbon, Marcel Dekker, New York.
- [42] Yang, J. ve Qiu, K., (2010). "Development of High Surface Area Mesoporous Activated Carbons from Herb Residues", Chemical Engineering Journal, 167: 148-154.
- [43] Kılıç, M., (2009). Euphorbia Rigida'dan Elde Edilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerdeki Adsorpsiyon Özelliklerinin ve Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [44] Kirscher, M., (2003). Activated Carbon, Chemical Market Reporter, 264: 27.
- [45] Kirschner, M., (2006). Ethylene, Chemical Market Reporter, 270 (4): 34.
- [46] Brandt, L. ve Gerhartz, W. (Ed.), (1986). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim.
- [47] Kroschwitz, J. I. (Ed.), (1992). Kirk-Othmer Enyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 4th Ed., 4: 1015-1035.

- [48] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (1971). M. Dekker Inc., 2: 880-920.
- [49] Berger, B.B., (1983). Control of Organic Substances in Water and Wastewater, U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Chicago.
- [50] Bandosz, T. J., (2006). Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, Elsevier Ltd., New York.
- [51] Vural, N., (2007). Paulownia Ağacı Odunundan $ZnCl_2$ Aktivasyonu ile Aktifleştirilmiş Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi, Eskişehir.
- [52] Angın, D., Altıntig, E. ve Köse, T. E., (2013). "Influence of Process Parameters on the Surface and Chemical Properties of Activated Carbon Obtained from Biochar by Chemical Activation", Bioresource Technology, 148: 542-549.
- [53] Duman, G., Onal, Y., Okutucu, C., Onenc, S. ve Yanik, J., (2009). "Production of Activated Carbon from Pine Cone and Evaluation of Its Physical, Chemical, and Adsorption Properties", Energy Fuels, 23 (4): 2197–2204
- [54] Masek, O., Budarin, V., Gronnow, M., Crombie, K., Brownsort, P., Fitzpatrick, E. ve Hurst, E., (2013). "Microwave and Slow Pyrolysis Biochar—Comparison of Physical and Functional properties", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 100: 41–48.
- [55] Chen, B. , Chen, Z. ve Lv, S., (2011). "A Novel Magnetic Biochar Efficiently Sorbs Organic Pollutants and Phosphate", Bioresource Technology, 102: 716–723.
- [56] Girgis, B. S., Khalil, L. B. ve Tawfik, T. A. M., (2002). "Porosity Development in Carbons Derived from Olive Oil Mill Residue under Steam Pyrolysis", Journal of Porous Materials, 9: 105–113.
- [57] Smisek, M. ve Cerny, S., (1970). Active Carbon Manufacture, Properties and Application, Elsevier Publishing Company, Amsterdam–London–New York.
- [58] Hashemian, S., Salari, K. ve Yazdi, A. Z., (2014). "Preparation of Activated Carbon from Agricultural Wastes (Almond Shell and Orange Peel) for Adsorption of 2-Pic from Aqueous Solution", 20: 1892–1900.
- [59] Rosas, J. M., Bedia, J., Rodríguez-Mirasol, J. ve Cordero, T., (2010). "On The Preparation and Characterization of Chars and Activated Carbons from Orange Skin, Fuel Processing Technology", 91: 1345–1354.
- [60] Orbak, İ., (2002). Tunçbilek Linyitinden Kimyasal Aktivasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [61] Nemr, A. E., Abdelwahab, O., El-Sikaily, A. ve Khaled, A. (2009). "Removal of Direct Blue-86 from Aqueous Solution by New Activated Carbon Developed from Orange Peel", Journal of Hazardous Materials, 161: 102–110
- [62] Fernandez, M. E., Nunell, G. V., Bonelli, P. R. ve Cukiermana, A. L., (2014). "Activated Carbon Developed from Orange Peels: Batch and Dynamic

- Competitive Adsorption of Basic Dyes”, *Industrial Crops and Products* 62: 437–445.
- [63] Shrestha, R. M., Vargab, I., Bajtaic, J. ve Varga, M., (2013). “Design of Surface Functionalization of Waste Material Originated Charcoals by an Optimized Chemical Carbonization for the Purpose of Heavy Metal Removal from Industrial Waste Waters”, *Microchemical Journal*, 108: 224–232.
- [64] Tekir, O. (2006). Fındık Zurufundan Aktif Karbon Eldesi ve Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [65] Jones, D.A., Lelyveld, T.P., Mavrofidis, S.D., Kingman, S.W. ve Miles, N.J., (2002). “Microwave Heating Applications in Environmental Engineering-A Review”, *Resources, Conservation and Recycling*, 34: 75-90.
- [66] Miura, M., Kaga, H., Sakurai, A., Kakuchi, T. ve Takahashi, K. (2004). “Rapid Pyrolysis of Wood Block by Microwave Heating”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71: 187-199.
- [67] Deng, H., Yang, L., Tao, D. ve Dai, J., (2009). “Preparation and Characterization of Activated Carbon from Cotton Stalk by Microwave Assisted Chemical Activation—Application in Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution” Volume 166, *Journal of Hazardous Materials*, 166: 1514–1521.
- [68] Junior, O. P., Cazetta, A. L., Gomes, R. D. C., Barizao, E. O., Souza, I. P. A. F., Martins, A. C., Asefab, T. ve Almeida, V. C., (2014). “Synthesis of ZnCl₂-Activated Carbon from Macadamia Nut Endocarp (*Macadamia integrifolia*) by Microwave-Assisted Pyrolysis: Optimization Using RSM and Blue Methylene Adsorption”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105: 166–176
- [69] Saucier, C., Adebayo, M. A., Lima, E. C., Cataluña, R., Thuea, P. S., Prola, L. D. T., Puchana-Rosero, M. J., Machado, F. M., Pavane, F. A. ve Dotto, G.L., (2015). “Microwave-Assisted Activated Carbon from Cocoa Shell as Adsorbent for Removal of Sodium Diclofenac and Nimesulide from Aqueous Effluents”, *Journal of Hazardous Materials*, 289: 18–27.
- [70] Ahmad, M. A., Puad, N. A. A. ve Bello, O. S., (2014). “Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studie of Synthetic Dye Removal Using Pomegranate Peel Activated Carbon Prepared by Microwave-Induced KOH Activation”, *Water Resources and Industry*, 6: 18–35.
- [71] Weber, W. J. Jr., (1972). *Physicochemical Process for Water Quality Control*, Wiley, New York.
- [72] Sarıkaya, Y., (2000). *Fizikokimya Kitabı*, Gazi Kitabevi, İstanbul.
- [73] Uyanık, A., Aktif Karbon Nedir?, <http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF8007620E7D5602E8572D351204A6037B>, 10 Mart 2015.
- [74] Dabrowski, A., (2001). “Adsorption-From Theory to Practise”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93: 135-224.

- [75] Tchobanoglous, G., Burton, F. L. ve Stensel, H. D., (2003). Wastewater Engineering Treatment and Reuse, Metcalf and Eddy Inc., New York.
- [76] 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, Adana.
- [77] Bilir, M. H., (2009). Yer Fıstığı Kabuğundan Üretilen Poliüretan Tipi Köpük ile Safranin ve Remazol Brilliant Blue R'nin Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- [78] Türkyılmaz, H. (2011). Kurşun İyonlarının Kesikli Adsorpsiyon Prosesi ile Gideriminin Cevap Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [79] Şeker, A. F. (2007). Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Boyarmaddelerin Aktif Karbon ile Gideriminin İncelenmesi, Yüksel Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [80] Kabak, H., (2008). Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [81] Kalaycı, G., (2008), Polianilin/Aktif Karbon Kompozit Maddesinin Sentezi, Karakterizasyonu ve İletken Film Yapımı, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- [82] Han, R., Zou, W., Yu, W., Cheng, S., Wang, Y. ve Shi, J. (2007). "Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Fallen Phoenix Tree's Leaves", Journal of Hazardous Materials, 141 (1): 156-162.
- [83] Hameed, B. H. ve El-Khaiary, M. I., (2008). "Sorption Kinetics and Isotherm Studies of a Cationic Dye Using Agricultural Waste: Broad Bean Peels", Journal of Hazardous Materials, 154 (1-3): 639-648.
- [84] Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı, Taramalı Elektron Mikroskobu, <http://merlab.metu.edu.tr/taramali-elektron-mikroskobu>, 14 Mart 2015.
- [85] Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı, Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi, <http://merlab.metu.edu.tr/fourier-donusumlu-kizil-oetesi-spektrometresi>, 14 Mart 2015.
- [86] Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı, Termogravimetrik Analiz Cihazı, <http://merlab.metu.edu.tr/termogravimetrik-analiz-cihazı>, 14 Mart 2015.
- [87] Strezov, V., Moghtaderi, B. ve Lucas, J.A., (2003). "Thermal Study of Decomposition of Selected Biomass Samples, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry", 72: 1041-1048.
- [88] Ghetti, P., Ricca, L. ve Angelini, L., (1996). "Thermal Analysis of Biomass and Corresponding Pyrolysis Products", Fuel, 75 (5): 565-573.

- [89] Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı, UV-VIS Spektrofotometresi, <http://merlab.metu.edu.tr/uv-vis-spektrofotometresi>, 14 Mart 2015.
- [90] Nowakowski, D.J. ve Jones, J.M., (2008). "Uncatalysed and Potassium-Catalysed Pyrolysis of the Cell-Wall Constituents of Biomass and Their Model Compounds", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 83 (1): 12-25.
- [91] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H. ve Zheng, C., (2007). "Characteristics of Hemicellulose", Cellulose and Lignin Pyrolysis, Fuel, 86: 1781-1788.
- [92] Hashemian, S., Salari, K. ve Yazdi, A. Z., (2014). "Preparation of Activated Carbon from Agricultural Wastes (Almond Shell and Orange Peel) for Adsorption of 2-Pic From Aqueous Solution", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20 (4): 1892-1900.
- [93] Agusti, M., Almela, V., Juan, M., Alferez, F., Tadeo ve F.R., Zacarías, F., (2001). "Histological and Physiological Characterization of Rind Breakdown of 'Navelate' Sweet Orange", Annals of Botany Company, 88(3): 415-422.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Şeyma Nur TÜRKMEN
Doğum Tarihi ve Yeri : 16.04.1989 / Fatsa
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : seymaturkmen@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lise	Fen	Fatsa Anadolu Lisesi	2008

YAYINLARI

Bildiri

1. Türkmen, Ş. N., Dereli, İ. E., Kıpçak, S., Acaralı, N. B., Derun, E. M., Tuğrul, N. ve Pişkin, S. (2013). "Kıta-Hal Yöntemiyle 500°C de Susuz Çinko Borat Üretimi", 2. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi, 4-6 Mayıs 2013, Ankara, Türkiye.
2. Turkmen, S. N., Kıpçak, A. S., Tugrul, N., Derun, E. M. ve Piskin, S. (Mayıs, 2015). "The Adsorption of Zn Metal in Waste Water Using ZnCl₂ Activated Pomegranate Peel", ICCME 2015: 17th International Conference on Chemical and Material Engineering, 5-6 May 2015, Rome, Italy.