

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI BİYOKÜTLELERDEN KARBONDİOKSİT
KULLANILARAK KARBON MOLEKÜLER ELEK ÖZELLİĞİNDE
AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE UYGULAMALARI

İLHAN KÜÇÜK

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

ŞUBAT
2019

Tezin Başlığı: Farklı Biyokütlelerden Karbondioksit Kullanılarak Karbon Moleküler Elek Özelliğinde Aktif Karbon Sentezi ve Uygulamaları

Tezi Hazırlayan: İlhan KÜÇÜK

Sınav Tarihi: 01/02/2019

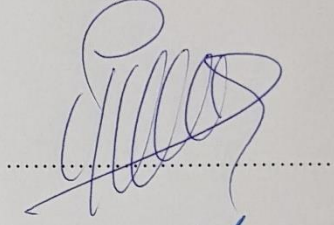
Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri

Tez Danışmanı :

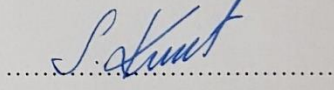
Dr. Öğr. Üyesi Yunus ÖNAL

İnönü Üniversitesi



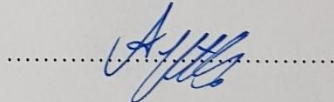
Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE

İnönü Üniversitesi



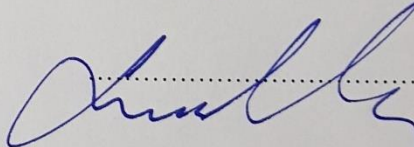
Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK

Mersin Üniversitesi



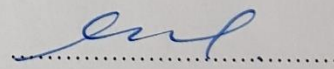
Prof. Dr. Soner KUŞLU

Atatürk Üniversitesi



Doç. Dr. Gülbahar AKKAYA SAYGILI

Dicle Üniversitesi



Prof. Dr. H. İbrahim ADIGÜZEL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Farklı Biyokütlelerden Karbondioksit Kullanılarak Karbon Moleküler Elek Özelliğinde Aktif Karbon Üretimi ve Uygulamaları” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.



İlhan KÜÇÜK

ÖZET

DOKTORA TEZİ

FARKLI BİYOKÜTLELERDEN KARBONDİOKSİT KULLANILARAK KARBON MOLEKÜLER ELEK ÖZELLİĞİNDE AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE UYGULAMALARI

İLHAN KÜÇÜK

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

174+ xviii sayfa

2019

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Yunus ÖNAL

Bu çalışmanın amacı, fiziksel aktivasyon yöntemi ile üç farklı biyokütleden karbon molekül ele özelliğine sahip aktif karbon sentezlemek ve bu aktif karbonların adsorpsiyon özelliklerinin incelemektir.

Bu çalışmada kullanılan biyokütller ceviz kabuğu, antep fıstığı kabuğu ve şeftali çekirdeği kabuğu olup deneylerde işletmelerden alındığı şekli ile hiç bir ön işlem görmeden kullanılmıştır.

Biyokütller önce 300-1000°C sıcaklık aralığında (100°C artışlarla) azot gaz akış hızı 100, 300 ve 500 ml/dak alınmış olup ısıtma hızı 10°C/dak. olarak alınmış ve karbonize edilmiştir. Tüm deneylerde numune maksimum sıcaklıkta 1 saat süre ile bekletilmiştir. Karbonizasyon işleminde katı (char), sıvı ve gaz verimleri hesaplanmıştır. Yapılan değerlendirmede sıcaklık arttıkça katı verimi azalırken sıvı ve özellikle gaz verimi artmaktadır.

Karbonize örnekler doğrudan alınarak (öğütme vb işlem yapmadan) 800 ve 900°C sıcaklıklarda karbondioksit gazı kullanılarak (100 ml/dak) fiziksel aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Aktivasyonda ısıtma hızı 10°C/dak sabit alınmış olup maksimum sıcaklıkta 1 saat süre ile aktivasyon yapılmıştır.

Gerek karbonizasyon gerekse aktivasyon işleminde oda sıcaklığına soğutulan numuneler fırından çıkartılmış ve deneylerde kullanılmıştır.

Karbonizasyon işlemi sırasında kullanılabilir gözenek oluşmadığı için tutarlı yüzey alanı değerleri elde edilememiştir. Karbonizasyonda genellikle yapı içerisindeki küçük birimler gaz ve/veya sıvı ürün olarak yapıdan ayrılmakta ve kısmi yapı düzenlenmesi söz konusudur. Karbonizasyonda amaç işlem sonucu elde edilen sıvı ve gaz ürünlerin başta yakıt olarak ve endüstriyel amaçlı kullanımınıdır.

Fiziksel aktivasyon sonucu en yüksek yüzey alanı antep fıstığı kabuğundan elde edilmiştir. Bu yüzey alanı antep fıstığı kabuğunun 600°C 100 ml/dk N₂ karbonizasyonu ve 800°C 100 ml/dk CO₂ aktivasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Bu aktif karbonun yüzey alanı 857,13 m²/g olarak ölçülmüştür. Şeftali çekirdeği kabuğundaki en yüksek alan ise 500°C 100 ml/dk N₂ karbonizasyon, 800°C 100 ml/dk CO₂ ile yapılmıştır. Bu aktif karbonun yüzey alanı ise 686,74 olarak bulunmuştur. Ceviz kabuğundaki en yüksek yüzey alanı ise 800°C 100 ml/dk N₂ karbonizasyonu ve 900°C 100 ml/dk CO₂ aktivasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Bu aktif karbonun yüzey alanı ise 720,41 m²/g olarak ölçülmüştür.

Sentezlenen aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri metilen mavisi kullanılarak hesaplandı. Ayrıca AFK8 ve CK11 kodlu numuneler için 3 farklı sıcaklıkta kinetik çalışma gerçekleştirilmiş olup bunların adsorpsiyon kinetiklerine bakılmıştır. Bu kinetik çalışmalara sonucu adsorpsiyonun yalancı 2.derece kinetik denkleminde uyduğu görülmüş ve hesaplamalar yapılmıştır. Ayrıca bu numunelerin partikül içi difüzyon grafikleri çizilerek sınır tabaka kalınlığı hesaplanmıştır.

Sentezlenen örneklerin mikroyapı ve morfolojileri x-ray difraksiyon (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FTIR) ile çalışıldı. Elde edilen aktif karbonların yüzey alanları Brunauer – Emmet – Teller (BET) yöntemiyle hesaplandı. Density functional theory Plus (DFT Plus) gözenek dağılımları gözlemlendi.

ANAHTAR KELİMELELER: Aktif Karbon, Adsorpsiyon, Karbon Moleküler Elek, Fiziksel Aktivasyon, Biyokütle

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

CARBON MOLECULAR SIEVE-LIKE ACTIVATED CARBON PRODUCTION AND APPLICATIONS USING CARBON DIOXIDE FROM DIFFERENT BIOMASS

İLHAN KÜÇÜK

İnönü University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

174 + xviii pages

2019

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yunus ÖNAL

The aim of this study is to synthesize activated carbon having carbon molecular sieve from the three different biomass by physical activation method, and to investigate the adsorption properties of these activated carbons.

The biomasses used in this study were walnut shell, pistachio shell and peach seed shell and were used without any pretreatment.

Biomasses were first carbonized at a temperature range of 300-1000 °C (in 100°C increments) with a nitrogen gas flow rate of 100, 300 and 500 ml / min and a heating rate of 10°C / min. The sample was kept at maximum temperature for 1 h in all experiments. In solid (char), liquid and gas yields were calculated the carbonization process, As the temperature increases, the solid yield decreases while the liquid and especially the gas yield increases in the evaluation.

Carbonized samples were taken directly (without processing, grinding, etc.) at a temperature of 800 and 900 °C using carbon dioxide (100 ml / min) physical activation process. The heating rate in the activation was fixed at 10 °C / min and activated at maximum temperature for 1 hour.

In both the carbonization and activation process, the samples removed from the furnace were used in the experiments by cooling to room temperature.

Consistent surface area values could not be obtained due to the lack of usable pore during the carbonization process. In carbonization, small units in the structure are separated from the structure as a gas and / or liquid product and partial structure is regulated. The purpose of carbonization is the use of liquid and gas products obtained as a result of the process, primarily as fuel and for industrial purposes.

As a result of physical activation, the highest surface area was obtained from pistachio shell. This surface area was carried out at 600 °C, 100 ml / min N₂ carbonization and 100 ml / min CO₂ activation at 800 °C of pistachio shell. The surface area of this activated carbon was measured as 857.13 m² / g. The highest area of the peach seed shell was determined at 500 °C 100 ml / min N₂ carbonization, 800 °C 100 ml / min CO₂. The surface area of this activated carbon was found to be 686.74 m² / g. The highest surface area of the walnut shell was at 800 °C, 100 ml / min N₂ carbonization and 900 °C 100 ml / min CO₂ activation. The surface area of this activated carbon is 720.41 m² / g.

Adsorption capacities of synthesized activated carbons were calculated using methylene blue. In addition, kinetic studies were performed at 3 different temperatures for samples with AFK8 and CK11 samples and their adsorption kinetics were examined. As a result of these kinetic studies, it was observed that the adsorption was consistent with the pseudo 2nd order kinetic equation and calculations were made. In addition, particle diffusion graphs of these samples were drawn and boundary layer thickness was calculated.

The microstructure and morphologies of the synthesized samples were studied by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR). The surface areas of the activated carbons were calculated by Brunauer - Emmet - Teller (BET) method. Density functional theory Plus (DFT Plus) pore distributions were observed.

KEYWORDS: Activated Carbon, Adsorption, Carbon Molecular Sieve, Physical Activation, Biomass

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada desteğini esirgemeyen, akademik hayatıma yön veren ve beni her yönüyle en iyi şekilde eğiten danışman hocam saygıdeğer Dr. Öğr. Üyesi Yunus ÖNAL'a

Yazım aşamasında fikirlerini benimle paylaşan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Canan AKMİL BAŞAR'a

Tezimin hazırlanma aşamasında desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Tuba Utku ve Suna Alan'a

Hayatımın her safhasında maddi ve manevi yanımda olan babam Ömer KÜÇÜK başta olmak üzere tüm AİLEM'e

Teşekkür ederim.

2017-680 nolu proje kapsamında verdiği destekten dolayı İnönü Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

	Sayfa No
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Biyokütle	3
2.1.2. Biyokütle Kaynakları	4
2.1.2.1. Tarım Üretimi Atıkları	4
2.1.2.2. Orman Ürünleri Atıkları	4
2.1.2.3. Enerji Bitkileri	4
2.1.3. Lignoselülozik Materyallerin Kimyasal Yapısı	5
2.1.4. Biyokütlenin Önemi	6
2.1.5. Biyokütlenin Dönüşümü	7
2.1.6. Termokimyasal Dönüşüm Teknikleri	7
2.1.6.1. Yanma	8
2.1.6.2. Gazlaştırma	8
2.1.6.3. Sıvılaştırma	9
2.1.6.4. Piroliz	10
2.2. Kullanılan Hammaddeler Hakkında Genel Bilgiler	14
2.2.1. Antep Fıstığı ve Antep Fıstığı Kabuğu	14
2.2.2. Ceviz ve Ceviz Kabuğu	15
2.2.3. Şeftali ve Şeftali Çekirdeği Kabuğu	16
2.3. Aktif Karbon	18
2.3.1. Tarihçesi	19
2.3.2. Aktif Karbonun Özellikleri	21
2.3.2.1. Aktif Karbonun Fiziksel Özellikleri	22
2.3.2.1.1. Yüzey Alanı	23
2.3.2.1.2. Gözeneklilik (Porozite)	23
2.3.2.2. Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri	25
2.3.2.3. Yüzey Kimyası	26
2.3.2.3.1. Asidik Fonksiyonel Gruplar	27
2.3.2.3.2. Bazik Fonksiyonel Gruplar	28
2.3.3. Aktif Karbonun Sınıflandırılması	29
2.3.3.1. Toz Aktif Karbon (PAC)	29
2.3.3.2. Granüler Aktif Karbon (GAC)	30
2.3.3.3. Pellet Aktif Karbon (Pellet AC)	30
2.3.3.4. Küresel Aktif Karbon	30
2.3.3.5. Emprenye Karbonlar	30
2.3.3.6. Polimer Kaplanmış Aktif Karbon	30
2.3.3.7. Karbon Moleküler Elek	31
2.3.3.8. Aktif Karbon Fiber	32
2.3.4. Aktif Karbon Sentezinde Kullanılabilen Hammaddeler	32
2.3.5. Aktif Karbon Üretimi	33
2.3.5.1. Fiziksel Aktivasyon	36
2.3.5.2. Kimyasal Aktivasyon	39

2.3.6.	Aktif Karbon Kullanım Alanları	42
2.3.6.1.	Sıvı Faz Uygulamaları	42
2.3.6.1.1.	Organik Kirlilik Adsorpsiyonu	43
2.3.6.1.2.	Ağır Metal Adsorpsiyonu	44
2.3.6.2.	Gaz Fazı Uygulamaları	45
2.4.	Adsorpsiyon	46
2.4.1.	Fiziksel Adsorpsiyon	47
2.4.2.	Kimyasal Adsorpsiyon	47
2.4.3.	Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	47
2.4.3.1.	Sıcaklık	48
2.4.3.2.	pH	48
2.4.3.3.	Absorbatın Yüzey Alanı	48
2.4.3.4.	Absorbatın Tanecik Boyutu	48
2.4.4.	Adsorpsiyon İzotermi	49
2.4.5.	Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri	50
2.4.5.1.	Langmuir Denklemi	50
2.4.5.2.	Freundlich Denklemi	51
2.4.5.3.	BET Denklemi	52
2.4.5.4.	Diğer Adsorpsiyon Denklemleri	53
2.5.	Aktif Karbon Analizinde Kullanılan Teknikler	55
2.5.1.	Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FTIR)	55
2.5.2.	Ultraviyole /Görünür Bölge Moleküler Adsorpsiyon Spektroskopisi	56
2.5.3.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	56
2.5.4.	X- ışınları toz kırınımı yöntemi (XRD)	57
2.5.5.	Brunauer – Emmet – Teller (BET)	58
2.6.	Amaç	59
3.	MATERYAL VE YÖNTEM	60
3.1.	Deneyde Kullanılan Materyaller	60
3.2.	Yöntem	61
3.2.1.	Aktif Karbon Sentezleri	61
3.2.2.	Verim Hesapları	62
3.2.3.	Aktif Karbonların Kül Analizleri	63
3.2.4.	Adsorpsiyon Çalışmaları	63
3.2.5.	Kinetik Çalışmalar	64
3.2.6.	Aktif Karbon Analizleri	64
4.	ARAŞTIRMA VE BULGULAR	65
4.1.	Hammadde Analizleri	65
4.1.1.	Antep Fıstığı Kabuğu	65
4.1.2.	Ceviz Kabuğu	68
4.1.3.	Şeftali Çekirdeği Kabuğu	71
4.2.	Antep Fıstığı Kabuğundan Aktif Karbon Sentezi ve Analiz Sonuçları	74
4.3.	Ceviz Kabuğundan Aktif Karbon Sentezi ve Analiz Sonuçları	97
4.4.	Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Aktif Karbon Sentezi ve Analiz Sonuçları	125
4.5.	Kinetik Çalışmalar	150
4.5.1.	Adsorplanan Madde Miktarının Zaman Bağlı Değişimi (CK11)	150
4.5.2.	Yalancı-Birinci Mertebe Kinetik Çalışmalar (CK11)	151
4.5.3.	Yalancı-İkinci Mertebe Kinetik Çalışmalar (CK11)	152

4.5.4.	Partikül İçi Difüzyon Kinetik alışmalar (CK11)	153
4.5.5.	Adsorplanan Madde Miktarının Zaman Bağlı Değişimi (AFK8)	154
4.5.6.	Yalancı-Birinci Mertebe Kinetik alışmalar (AFK8)	155
4.5.7.	Yalancı-İkinci Mertebe Kinetik alışmalar (AFK8)	156
4.5.8.	Partikül İçi Difüzyon Kinetik alışmalar (AFK8)	157
5.	TARTIŞMA VE SONUÇLAR	158
6.	KAYNAKLAR	160
	ÖZGEÇMİŞ	175



ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa No
Şekil 1.1.	Yıllara Göre Kişi Başına Düşen İçme Su Miktarı	1
Şekil 2.1.	Lignoselülozik Biyokütlenin Kimyasal Yapısı	5
Şekil 2.2.	Biyokütlenin Termokimyasal Dönüşüm Tablosu	7
Şekil 2.3.	Biyokütlenin Piroliz Prosesi	10
Şekil 2.4	Grafitli ve Grafitsiz Aktif Karbon	22
Şekil 2.5	Grafitin Yapısı	22
Şekil 2.6	Aktif Karbon Gözenek Boyutları	24
Şekil 2.7.	Aktif Karbonunda Asidik Uç Gruplar	27
Şekil 2.8	Aktif Karbonunda Bazik Gruplar	28
Şekil 2.9.	Azot İçeren Yüzey Gruplar	29
Şekil 2.10	Aktif Karbon Sentez Şeması	35
Şekil 2.11.	Adsorpsiyon Şeması	46
Şekil 2.12	Adsorpsiyon Tipleri	49
Şekil 2.13.	XRD Çalışma Prensibi	57
Şekil 2.14.	BET Cihazı Çalışma Prensibi	58
Şekil 3.1.	Karbonizasyon İşlemi Yapılma Şeması	61
Şekil 3.2.	Aktivasyon İşlemi Yapma Şeması	62
Şekil 4.1.	Antep Fıstığı Kabuğunun FTIR Spektrumu	65
Şekil 4.2.	Antep Fıstığı Kabuğunun XRD Spektrumu	66
Şekil 4.3.	Antep Fıstığı Kabuğunun SEM Görüntüleri	67
Şekil 4.4.	Ceviz Kabuğu FTIR Spektrumu	68
Şekil 4.5.	Ceviz Kabuğu XRD Spektrumu	69
Şekil 4.6.	Ceviz Kabuğu SEM görüntüleri	70
Şekil 4.7.	Şeftali Çekirdeği Kabuğu FTIR Spektrumu	71
Şekil 4.8.	Şeftali Çekirdeği Kabuğu XRD Spektrumu	72
Şekil 4.9.	Şeftali Çekirdeği Kabuğu SEM Görüntüleri	73
Şekil 4.10.	Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların SEM Görüntüleri (Ham, AFK1, AFK25, AFK17, AFK13, AFK29, AFK21, AFK15)	80
Şekil 4.11	Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların SEM Görüntüleri (AFK11, AFK31, AFK32, AFK7, AFK30, AFK9)	81
Şekil 4.12.	Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların N ₂ Adsorpsiyon İzotermi (AFK1, AFK2, AFK3, AFK4, AFK5, AFK6, AFK7, AFK8)	82
Şekil 4.13.	Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların N ₂ Adsorpsiyon İzotermi (AFK9, AFK10, AFK11, AFK12, AFK13, AFK14, AFK15, AFK16)	83

Şekil 4.14.	Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların N ₂ Adsorpsiyon İzotermi (AFK18, AFK19, AFK20, AFK27, AFK23, AFK24, AFK28)	84
Şekil 4.15.	Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Gözenek Boyut Dağılımı (AFK1, AFK5, AFK8, AFK9, AFK13, AFK17)	86
Şekil 4.16.	Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Gözenek Boyut Dağılımı (AFK21, AFK23, AFK25, AFK27, AFK28)	87
Şekil 4.17.	Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların IR Spektrumları (AFK7, AFK5, AFK4, AFK1)	88
Şekil 4.18.	Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların IR Spektrumları (AFK15, AFK13, AFK4, AFK9)	88
Şekil 4.19.	Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların IR Spektrumları (AFK25, AFK21, AFK17)	89
Şekil 4.20.	Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların IR Spektrumları (AFK32, AFK30, AFK31, AFK29)	89
Şekil 4.21.	Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların XRD Spektrumları (AFK7, AFK5, AFK2, AFK1)	90
Şekil 4.22.	Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların XRD Spektrumları (AFK25, AFK21, AFK17, AFK13, AFK15)	90
Şekil 4.23.	Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların XRD Spektrumları (AFK29, AFK30, AFK31, AFK32)	91
Şekil 4.24.	Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların SEM Görüntüleri (Ham, CK5, CK9, CK17, CK21, CK25, CK29)	103
Şekil 4.25.	Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların SEM Görüntüleri (CK4, CK11, CK12, CK16, CK23, CK30, CK31, CK32)	104
Şekil 4.26.	Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların N ₂ Adsorpsiyon İzotermi (CK1, CK2, CK3, CK4, CK5, CK6, CK7, CK8)	106
Şekil 4.27.	Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların N ₂ Adsorpsiyon İzotermi (CK9, CK10, CK11, CK12, CK13, CK14, CK15, CK16)	107
Şekil 4.28.	Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların N ₂ Adsorpsiyon İzotermi (CK17, CK18, CK19, CK20, CK21, CK22, CK23, CK24)	108

Şekil 4.29.	Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların N ₂ Adsorpsiyon İzotermi (CK27, CK28, CK31, CK32)	109
Şekil 4.30.	Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Gözenek Boyut Dağılımı (CK1, CK2, CK3, CK4, CK5, CK6, CK7, CK8)	111
Şekil 4.31.	Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Gözenek Boyut Dağılımı (CK9, CK10, CK11, CK12, CK13, CK14, CK15, CK16)	112
Şekil 4.32.	Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Gözenek Boyut Dağılımı (CK17, CK18, CK19, CK20, CK21, CK22, CK23, CK24)	113
Şekil 4.33.	Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Gözenek Boyut Dağılımı (CK25, CK26, CK27, CK28, CK29, CK31)	114
Şekil 4.34.	Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların IR Spektrumları (CK5, CK4, CK1)	115
Şekil 4.35.	Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların IR Spektrumları (CK16, CK13, CK12, CK11, CK9)	115
Şekil 4.36.	Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların IR Spektrumları (CK25, CK23, CK21, CK17)	116
Şekil 4.37.	Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların IR Spektrumları (CK32, CK30, CK31, CK29)	116
Şekil 4.38.	Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların XRD Spektrumları (CK5, CK4, CK1)	117
Şekil 4.39.	Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların XRD Spektrumları (CK16, CK13, CK12, CK11)	118
Şekil 4.40.	Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların XRD Spektrumları (CK26, CK25, CK22, CK23, CK17)	118
Şekil 4.41.	Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların XRD Spektrumları (CK32, CK30, CK31, CK29)	119
Şekil 4.42.	Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların SEM Görüntüleri (Ham, ŞÇK1, ŞÇK5, ŞÇK7, ŞÇK9, ŞÇK12, ŞÇK15)	131
Şekil 4.43.	Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların SEM Görüntüleri (ŞÇK15, ŞÇK17, ŞÇK21, ŞÇK28, ŞÇK29, ŞÇK30, ŞÇK31, ŞÇK32)	132
Şekil 4.44.	Şekil 4.44. Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların N ₂ Adsorpsiyon İzotermi (ŞÇK1, ŞÇK2, ŞÇK3, ŞÇK4, ŞÇK5, ŞÇK6, ŞÇK7, ŞÇK8)	134

Şekil 4.45.	Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların N ₂ Adsorpsiyon İzotermi (ŞÇK9, ŞÇK11, ŞÇK12, ŞÇK13, ŞÇK15, ŞÇK16, ŞÇK17, ŞÇK28)	135
Şekil 4.46.	Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların N ₂ Adsorpsiyon İzotermi (ŞÇK21, ŞÇK22, ŞÇK23, ŞÇK24)	136
Şekil 4.47.	Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Gözenek Boyut Dağılımı (ŞÇK1, ŞÇK7, ŞÇK9, ŞÇK11, ŞÇK12, ŞÇK13)	138
Şekil 4.48.	Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Gözenek Boyut Dağılımı (ŞÇK17, ŞÇK19, ŞÇK21, ŞÇK 23, ŞÇK25)	139
Şekil 4.49.	Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların IR Spektrumları (ŞÇK7, ŞÇK5, ŞÇK1)	140
Şekil 4.50.	Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların IR Spektrumları (ŞÇK15, ŞÇK12, ŞÇK9)	140
Şekil 4.51.	Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların IR Spektrumları (ŞÇK28, ŞÇK24, ŞÇK21, ŞÇK17)	141
Şekil 4.52.	Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların IR Grafikleri (ŞÇK32, ŞÇK30, ŞÇK31, ŞÇK29)	141
Şekil 4.53.	Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların XRD Spektrumları (ŞÇK12, ŞÇK9, ŞÇK5, ŞÇK1)	142
Şekil 4.54.	Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların XRD Spektrumları (ŞÇK28, ŞÇK24, ŞÇK21, ŞÇK17)	143
Şekil 4.55.	Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların XRD Spektrumları (ŞÇK32, ŞÇK31, ŞÇK30, ŞÇK29)	143
Şekil 4.56.	CK11 Kodlu Numunenin Adsorplanan Madde Miktarının Zamanla Değişim Grafiği	150
Şekil 4.57.	CK11 Kodlu Numunenin Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Grafiği Çizimi	151
Şekil 4.58.	CK11 Kodlu Numunenin Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Grafiği Çizimi	152
Şekil 4.59.	CK11 Kodlu Numunenin Partikül İçi Difüzyon Kinetiği Grafiği Çizimi	153
Şekil 4.60.	AFK8 Kodlu Numunenin Adsorplanan Madde Miktarının Zamanla Değişim Grafiği	154
Şekil 4.61.	AFK8 Kodlu Numunenin Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Grafiği Çizimi	155

Şekil 4.62.	AFK8 Kodlu Numunenin Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Grafiği Çizimi	156
Şekil 4.63.	AFK Kodlu Numunenin Partikül İçi Difüzyon Kinetiği Grafiği Çizimi	157



ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Piroliz Yöntemleri Ve Özellikleri	11
Çizelge 2.2. Yıllara Göre Ülkemizde Yetişen Antep Fıstığı Miktarı	14
Çizelge 2.3. Yıllara Göre Ülkemizde Yetişen Ceviz Miktarı	16
Çizelge 2.4. Yıllara Göre Ülkemizde Yetişen Şeftali Miktarı	17
Çizelge 2.5. Ticari Aktif Karbonun Özellikleri	33
Çizelge 2.6. Yıkama İle Kül Giderimi	34
Çizelge 2.7. Aktif Karbon Türlerini Özellikleri	36
Çizelge 3.1. Tezde Kullanılan Materyaller ve Cihazlar	60
Çizelge 4.1. Antep Fıstığı Kabuğunun Element Analiz Sonuçları	66
Çizelge 4.2. Antep Fıstığı Kabuğu Lignoselülozik Yapı Miktarı	67
Çizelge 4.3. Ceviz Kabuğu Element Analiz Sonucu	69
Çizelge 4.4. Ceviz Kabuğu Lignoselüloz Miktarı	70
Çizelge 4.5. Şeftali Çekirdeği Kabuğu Element Analiz Sonuçları	72
Çizelge 4.6. Şeftali Çekirdeği Kabuğu Lignoselüloz Miktarı	73
Çizelge 4.7. Antep Fıstığı Kabuğu Karbonizasyon Sonunda Katı Sıvı ve Gaz Verimleri	75
Çizelge 4.8. Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Verimi	77
Çizelge 4.9. Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Yüzey Alanları	78
Çizelge 4.10. Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Kül Sonuçları	92
Çizelge 4.11. Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Element Analiz Sonuçları	93
Çizelge 4.12. Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Metilen Mavisi Adsorpsiyon Kapasitesi Sonuçları	95
Çizelge 4.13. Ceviz Kabuğundan Karbonizasyon Sonunda Katı, Sıvı ve Gaz Verimleri	98
Çizelge 4.14. Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Verimi	100
Çizelge 4.15. Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Yüzey Alanları	101
Çizelge 4.16. Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif karbonların Kül Yüzdeleri	120
Çizelge 4.17. Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif karbonların Element Analiz Sonuçları	121
Çizelge 4.18. Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Metilen Mavisi Adsorpsiyon Kapasitesi Sonuçları	123

Çizelge 4.19.	Şeftali Çekirdeği Kabuğunun Karbonizasyon Sonunda Katı, Sıvı ve Gaz Verimleri	126
Çizelge 4.20.	Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Verimleri	128
Çizelge 4.21.	Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Yüzey Alanları	129
Çizelge 4.22.	Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Kül Yüzdeleri	145
Çizelge 4.23.	Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Element Analiz Sonuçları	147
Çizelge 4.24.	Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Metilen Mavisi Adsorpsiyon Kapasitesi Sonuçları	148
Çizelge 4.25.	CK11 Kodlu Numunenin Yalancı Birinci Derece Kinetik Sonuçları	151
Çizelge 4.26.	CK11 Kodlu Numunenin Yalancı İkinci Derece Kinetik Sonuçları	152
Çizelge 4.27.	CK11 Kodlu Numunenin Partikül İçi Difüzyon Kinetiği Sonuçları	153
Çizelge 4.28.	AFK8 Kodlu Numunenin Yalancı Birinci Derece Kinetik Sonuçları	155
Çizelge 4.29.	AFK8 Kodlu Numunenin Yalancı İkinci Derece Kinetik Sonuçları	156
Çizelge 4.30.	İK8 Kodlu Numunenin Partikül İçi Difüzyon Kinetiği Sonuçları	157

SİMGELER VE KISALTMALAR

KOD	Antep Fıstığı Kabuğu		
	Karbonizasyon		Fiziksel Aktivasyon
	Sıcaklık °C	N ₂ Gaz Akış Hızı	Sıcaklık (°C/100 ml CO ₂)
AFK 1	300	100	800
AFK 2	300	500	800
AFK 3	300	100	900
AFK 4	300	500	900
AFK 5	400	100	800
AFK 6	400	500	800
AFK 7	400	100	900
AFK 8	400	500	900
AFK 9	500	100	800
AFK 10	500	500	800
AFK 11	500	100	900
AFK 12	500	500	900
AFK 13	600	100	800
AFK 14	600	500	800
AFK 15	600	100	900
AFK 16	600	500	900
AFK 17	700	100	800
AFK 18	700	500	800
AFK 19	700	100	900
AFK 20	700	500	900
AFK 21	800	100	800
AFK 22	800	500	800
AFK 23	800	100	900
AFK 24	800	500	900
AFK 25	900	100	800
AFK 26	900	500	800
AFK 27	900	100	900
AFK 28	900	500	900
AFK 29	1000	100	800
AFK 30	1000	500	800
AFK 31	1000	100	900
AFK 32	1000	500	900

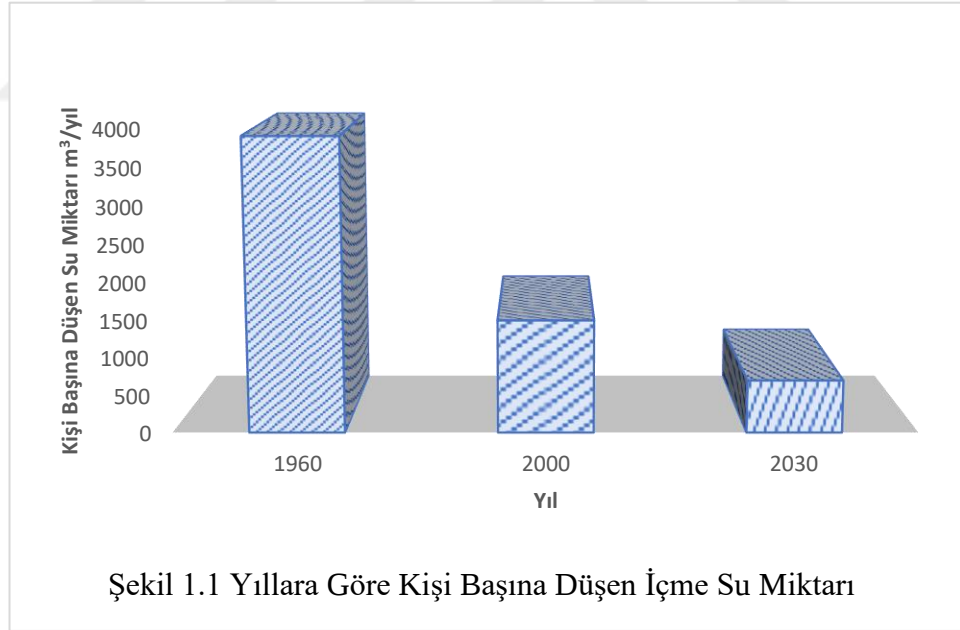
KOD	CEVİZ KABUĞU		
	Karbonizasyon		Fiziksel Aktivasyon
	Sıcaklık °C	N ₂ Gaz Akış Hızı	Sıcaklık (°C/100 ml CO ₂)
CK 1	300	100	800
CK 2	300	500	800
CK 3	300	100	900
CK 4	300	500	900
CK 5	400	100	800
CK 6	400	500	800
CK 7	400	100	900
CK 8	400	500	900
CK 9	500	100	800
CK 10	500	500	800
CK 11	500	100	900
CK 12	500	500	900
CK 13	600	100	800
CK 14	600	500	800
CK 15	600	100	900
CK 16	600	500	900
CK 17	700	100	800
CK 18	700	500	800
CK 19	700	100	900
CK 20	700	500	900
CK 21	800	100	800
CK 22	800	500	800
CK 23	800	100	900
CK 24	800	500	900
CK 25	900	100	800
CK 26	900	500	800
CK 27	900	100	900
CK 28	900	500	900
CK 29	1000	100	800
CK 30	1000	500	800
CK 31	1000	100	900
CK 32	1000	500	900

KOD	Şeftali Çekirdeği Kabuğu		
	Karbonizasyon		Fiziksel Aktivasyon
	Sıcaklık °C	N ₂ Gaz Akış Hızı	Sıcaklık (°C/100 ml CO ₂)
ŞÇK 1	300	100	800
ŞÇK 2	300	500	800
ŞÇK 3	300	100	900
ŞÇK 4	300	500	900
ŞÇK 5	400	100	800
ŞÇK 6	400	500	800
ŞÇK 7	400	100	900
ŞÇK 8	400	500	900
ŞÇK 9	500	100	800
ŞÇK 10	500	500	800
ŞÇK 11	500	100	900
ŞÇK 12	500	500	900
ŞÇK 13	600	100	800
ŞÇK 14	600	500	800
ŞÇK 15	600	100	900
ŞÇK 16	600	500	900
ŞÇK 17	700	100	800
ŞÇK 18	700	500	800
ŞÇK 19	700	100	900
ŞÇK 20	700	500	900
ŞÇK 21	800	100	800
ŞÇK 22	800	500	800
ŞÇK 23	800	100	900
ŞÇK 24	800	500	900
ŞÇK 25	900	100	800
ŞÇK 26	900	500	800
ŞÇK 27	900	100	900
ŞÇK 28	900	500	900
ŞÇK 29	1000	100	800
ŞÇK 30	1000	500	800
ŞÇK 31	1000	100	900
ŞÇK 32	1000	500	900

Å	Angstrom
VBS	Valans bağ değeri
ITC	İzotermal Titrasyon Mikrokaleorimetrisi
SLS	Statik ışın saçınımı
DLS	Dinamik ışın saçınımı
XPS	X ışınları fotoelektron spektroskopisi
STM	Taramalı tünelleme mikroskobu
GPC	Jel geçirgenlik kromatoğrafisi
MS	Kütle spektroskopisi
MALDI-TOF	Matriks Destekli Lazer Desorpsiyonu/İyonizasyonu - Uçuş Süresi
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatoğrafisi
BAS	Biyoanalitik sistem
BET	BET yüzey alanı tayin cihazı
UV	Morötesi spektroskopisi
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
NMR	Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
XRD	X ışınları spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik analiz
DTA	Diferansiyel termal analiz
DSC	Diteransiyel taramalı kalorimetre

1.GİRİŞ

Artan dünya nüfusu birçok sorunu da peşinden getirmektedir. Bu sorunlardan en önemlisi beslenme sorunudur. Bu sorunla başa çıkmak için üretilen besinlerin miktarının artırılması gerekmektedir. Özellikle tarım ürünlerinin daha yüksek verimle elde edilmesi önem arz etmektedir. Bu konuda tarım ürünlerinde verimi arttırmak amacıyla ilaçlamalara önem verilmekte, bu şekilde alınan hasat miktarı artırılmakta ve verim maksimum düzeye çıkarılmaya çalışılmaktadır. Fakat kullanılan ilaçlar verimi arttırsa bile besinin üzerinde kalan ilaç, yağmur ya da elde yıkamayla toprağa karışmaktadır. Toprağa karışan kimyasal toprakları çoraklaştırmada ve buradan yer altı sularını kirletmekte olup yer altı suları da akarsular sayesinde göllere ve denizlere ulaşmaktadır. Bu içme suyu sıkıntıları da yaşamımızı olumsuz yönde etkilemektedir. Bu noktada bu kirliliğin bir an önce temizlenmesi veya en aza indirgenerek tekrar suları eski haline getirilmesi gerekmektedir. Eğer bu yapılmazsa gelecekte nüfus artışından dolayı birey başına düşecek olan içme suyu azalmasının yanında tatlı su kaynaklarını da kirlenerek daha büyük sıkıntılar yaşanmasına sebep olacaktır.



Adsorpsiyon işte tam bu noktada bize yardımcı olan ve tatlı su kaynaklarını tekrar eski haline getirmeye yarayan bir çalışmadır. Bu çalışma sayesinde yıllardır kirlenilen sular temizlenerek insanlara sunulmakta hatta mevcut olan bataklık ve kullanılamayacak olan sular bile tekrar içme suyu olarak elde edilebilmektedir. Fakat bu esnada adsorbsiyon için gerekli madde olan adsorbatın bu işlemleri

gerçekleştirirken çok önemli bir yer teşkil ettiğini unutmamak gerekir. Adsorbat yüzeyinde mevcut olan gözenekler yardımıyla bu kirlilikleri içerisine alırken kolayca sistemden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun yanında adsorbat yüzeyinde bulunan gözeneklerin çapı ve adsorbatın yüzey alanı bu işlem için önem arz etmektedir. Bu noktada sentezlenen adsorbatların yüzey alanları genişletilmeli ve böylece maksimum temizlik sağlanmalıdır.

Eski dönemlerde adsorbatlar genellikle kömür ve odundan elde edilmekte olup yüksek yüzey alanı elde etmek amacıyla bu çalışmalar yapılmaktaydı. Fakat artan nüfusun diğer bir ihtiyacı olan enerji zamanla buna müsaade etmemeye başladı. Enerji tüketimi yıllar geçtikçe artmakta ve enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün bir öncekinden daha da fazlalaşmaktaydı. Bu noktada odun ve kömür gibi biyokütleler enerji ihtiyacı olarak kullanılmaya başlanmış ve mevcut stoklar gün geçtikçe azalmıştır. Özellikle biyokütle olarak bilinen odun mevcut ağaçlardan karşılanarak topraklarımızdaki erozyon riskini arttırmış ve hava kirliliğini önleyecek gücü kalmamıştır. Bu da bu kaynakların adsorbat olarak kullanımını zorlaştırmıştır. Tam bu noktada adsorbat olarak kullanılacak maddeler araştırılmış ve yeni adsorbatların sentezlenmesi düşünülmüştür. Bu noktada kullanılacak olan en iyi maddeler atık maddeler olmuştur. Çünkü bu şekilde hem atık maddelerden kurtulmuş olunacak hem de bu maddeler değerlendirilerek tekrardan kullanışlı hale getirilecektir. Bu durumda en çok kullanılacak madde tarımsal atıklardır. Bu atıklar genellikle kabuklu gıdaların kabuklarından elde edilmektedir. Bu kabuklar yüksek karbon içeriğine sahip olup adsorbat olarak kullanımı olanaklıdır. Bunun yanında geliştirilen sentez yöntemleri bu kaynaklardan elde edilen adsorbatların hem yüzey alanlarını hem de gözenek büyüklüklerinin ayarlanmasına yardım etmektedir.

2.KURAMSAL TEMELLER

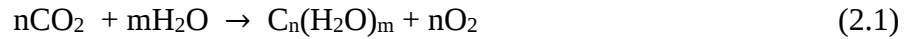
2.1. Biyokütle

Biyokütle, dünyada artan nüfus ile orantılı olarak büyüyen enerji ihtiyacını karşılamak amacı ile kullanılan alternatif bir enerji kaynağıdır. Biyokütle sayesinde enerji kaynağı artarken fosil yakıtlara olan ihtiyaç azalacak ve fosil yakıtlarının doğaya verdiği zarar en aza indirilecektir [1].

Biyokütle genellikle biomass olarak kullanılır. Bios, Yunancada yaşam anlamına gelir. Bu şekilde biyokütle tanımlanırken yaşayan bir kütleden bahsetmek gerekmektedir. Kendini yenileyebilen, karada ve suda yetişebilen, hayvansal atıklar ve kentsel atıkları içeren tüm maddeler biyokütle olarak tanımlanabilir [1]. Bir başka deyişle yapısında karbonhidrat bulunduran bitkisel ve hayvansal formlarda bulunabilen tüm maddelerdir. Temel yapı taşları karbon, oksijen ve hidrojen [2].

Biyokütle petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosilleşmiş yakıtlar değildir. Yenilenebilir ve kullanıldıktan sonra biyokütlenin özelliğine göre kısa sürede tekrar yetişebilen maddelerdir. Özellikle bitkisel ürünler yetiştirme esnasında karbondioksit kullandıklarından dolayı enerji kaynağı olarak kullanıldıklarında karbonca nötr bir özelliğe sahip olacak ve fosil yakıtların yaptığı zararı vermeyecektir [3].

Biyokütleler, bitkilerin güneşten gelen ışını bünyelerine alıp kullanarak kimyasal enerji elde etmeleri sonucu oluşmaktadır. Ayrıca bitkiler toprakta bulunan suyu ve atmosferde bulunan karbondioksiti kullanarak organik ürün sentezi yaparlar. Söz konusu reaksiyon aşağıda gösterilmiştir. Reaksiyonda görülebileceği gibi bitkilerde ilk oluşan ürün karbonhidrattır.



Bu reaksiyon esnasında yapıda bulunan klorofil katalizör görevi görmektedir. Bu denklemde bir mol karbon 470 kJ'lük bir enerji absorbe etmekte ve oluşan maddenin yakılmasında 16 mJ/kg'lık ısı açığa çıkmaktadır.

Meydana gelen biyokütlenin değeri, biyokütlenin türüne ve oluşan molekülün kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Bu yüzden biyokütle kullanımların da özellikle yüksek karbon içeriğine sahip olan biyokütleler tercih edilmektedir. Ayrıca biyokütlelerin farklı bölgede yetişmiş olması da biyokütlelerin kimyasal yapısında farklılıklar meydana getirmektedir. [1, 4].

2.1.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle bütünüyle bitki ve bitki temelli maddelerden oluşmasına rağmen bütün bitkiler biyoenerji ve biyoyakıt üretmek için kullanılamaz. Biyoyakıt ve biyoenerji üretimindeki başarı biyokütlenin kalitesine bağlıdır. Bunların yanında biyokütle seçiminde birçok faktörün göz önünde bulundurulmalıdır. Biyokütlerde olması gereken özellikler;

- Depolamaya uygun olmalı
- İhtiyaç halinde her zaman ekilebilir olmalı
- Taşımaya elverişli olmalı
- Ön işlem uygulandığında maliyeti düşük olmalı
- Depolama maliyeti uygun olmalı
- Çevresel faydası bulunmalı
- Biyoyakıt ve biyoenerji üretmek için uygun olmalı [5]

Biyokütleden elde edilen toplam enerjinin yaklaşık olarak %65'i orman ürünlerinden elde edilirken %35'i tarım üretimi atıklarından elde edilmektedir. Biyokütle olarak kullanılan ürünleri üç başlık altında toplayabiliriz [6].

2.1.2.1. Tarım Üretimi Atıkları

- Meyve kabukları
- Hayvansal atıklar
- Endüstriyel atıklar

2.1.2.2. Orman Ürünleri Atıkları

- Odun ve kereste atıkları
- Ormandan toplanan atıklar

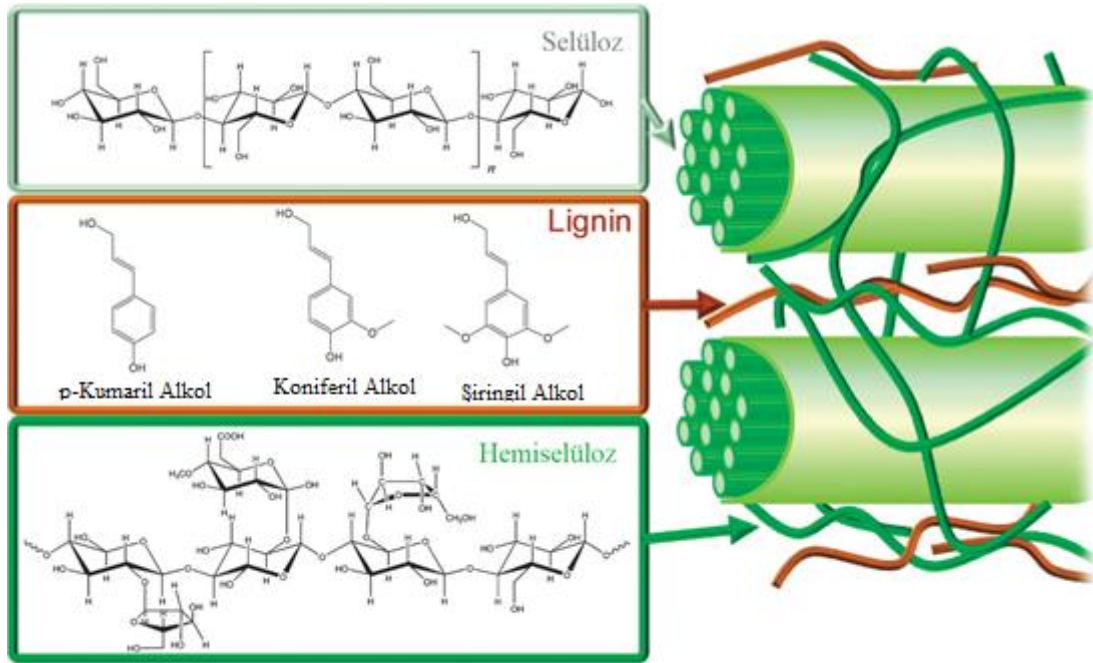
2.1.2.3. Enerji Bitkileri

- Çim
- Bitkisel harmanlar
- Baklagiller
- Su bitkileri
- Şeker pancarı vb. enerji bitkileri [6]

2.1.3. Lignoselülozik Materyallerin Kimyasal Yapısı

Biyokütlelerde temelde selülozik yapıda olup aşağıda bu selülozik yapının detayı verilmiştir.

Lignoselülozik biyokütleler dünyada çok fazla bulunduğu ve maliyeti ucuz olduğu için en çok kullanılan yenilenebilir karbon kaynağıdır. Lignoselülozik yapı temel olarak 3 farklı yapıdan oluşur. Bunlar; selüloz, lignin ve hemiselüloz [7]. Lignoselülozik biyokütlenin kimyasal yapısı Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Lignoselülozik Biyokütlenin Kimyasal Yapısı [7]

Selüloz, bitki hücrelerinin temel yapıtaşı olup bitkilere sağlamlık ve destek sağlar. Doğada saf halde bulunmamasına rağmen en fazla bulunan maddelerden bir tanesidir [8]. Selüloz lignoselülozik kütlenin yaklaşık olarak %40-50’sini oluşturur [9]. Selüloz glikoz ünitelerinin birbirlerine β -1-4 bağları ile bağlanmasıyla oluşur [10]. Son yıllarda selülozun kimyasal ve yakıt kaynağı olarak kullanımı ile ilgili araştırmalar ve yapılan çalışmalar her geçen gün artmaktadır [11-13].

Hemiselüloz, lignoselülozik kütlenin yaklaşık %15-30’unu oluşturur [14]. Hemiselülozun mol kütlesi selüloza göre düşüktür. 200 – 260 °C’de bozunmaya başlayan bu molekül selüloza göre daha uçucu olduğundan bozunması sonucu oluşan katı miktarı daha azdır [15]. Selülozun aksine hemiselüloz amorf bir yapıya sahipken

dallı bir polimerik yapıya sahiptir. Bunun yanında hemiselüloz selülozdan daha kolay hidroliz olur. Bunlara ilaveten hemiselüloz yapısı lignoselüloz yapısının kaynağına göre farklılık gösterebilir. Hemiselüloz, pentoz, heksoz ve üronik asitten oluşur [16]. Pentoz ve heksoz şeker kaynaklı olup biyoyakıta dönüştürülebilir. Çalışmalarda kullanılan hemiselüloz genellikle şeker kaynaklıdır. Ksilan (C_8H_{10}) biyokütlenin yaklaşık %8-25'ini oluştururken hemiselüloz fraksiyonuyla elde edilebilir [14].

Lignoselülozik yapının içerisindeki diğer bir yapı is lignin yapısıdır. Aynı hemiselüloz gibi amorf bir yapıya sahip olup biyokütle kaynağına bağlı olarak yapısı değişiklik gösterebilmektedir [10]. Lignin biyokütlenin yaklaşık %15-30'unu oluştururken yapısında çok fazla aromatik grup içerir. Genel olarak 3 farklı monomerden oluşur. Bu monomerler kumaril alkol, koniferil alkol ve şiringil alkoldür. Bu monomerler kullanılarak lignin kimyasala ve biyoyakıta dönüşebilir. Lignin biyokütlerdeki toplam enerjinin yaklaşık olarak %40'ını içerir [7].

2.1.4. Biyokütlenin Önemi

Biyokütlenin en temel formu olan odun eskilerden beri insanların kullandığı bir enerji kaynağıdır. Geleneksel olarak insanlar biyokütleden ya doğrudan yakma sonucu ya da bazı işlemler gerçekleştirerek farklı şekillerde faydalanırlar. Biyokütle tarih boyunca her yerde bulunduğundan dolayı insanlar için en rahat ulaşılabilecek bir kaynaktır. Bundan dolayı biyokütlenin fazlaca bulunduğu noktalarda sanayi artmış ve insanlar enerji tüketiminin bir kısmını biyokütleden sağlamaya başlamışlardır [17].

Biyokütle kaynakları yenilenebilir ve ucuzdur. Bu yüzden fosil yakıtlarına göre daha avantajlıdır. Her ülkede yetişebileceğinden ülkeler kendi enerjilerini kendileri sağlayacak ve dış ülkelere bağımlılık azalacaktır. Ayrıca fosil yakıtlarındaki gibi pahalı depolama işlemleri gerektirmediğinden genel maliyet düşecektir. Bunlara ilaveten biyokütleyi yetiştirmek amaçlı birçok yere ekilecek bu bitkiler hem çölleşmeden kurtulacak hem de dünyada oluşan sera gazı etkisi ve küresel ısınmaya çare oluşturulacaktır. Her bölgeye ekilen biyokütleler yüzünden buralarda çalışması gereken insanlara ihtiyaç duyulacak ve istihdam sağlanacaktır [2].

Biyokütle çok amaçlı kullanılabilir ve enerji kaynağı olarak kullanımında ise değişik formlara dönüştürülebilir. Bu dönüşümler sayesinde biyokütle katı, sıvı ve gaz haline getirilebilir. Bu, biyokütlenin en büyük avantajı olup yenilenebilir enerji kaynakları arasında bu özelliğe sahip tek maddedir [18].

2.1.5. Biyokütlenin Dönüşümü

Biyokütle genel olarak iki farklı şekilde dönüşüme uğrar. Bunlar kimyasal bozunma ve biyolojik parçalanmadır. Fakat günümüzde kullanılan teknoloji sayesinde 3 farklı kategoride sıralanabilir. Bunlar biokimyasal dönüşüm, agrokimyasal dönüşüm ve termokimyasal dönüşümdür [17].

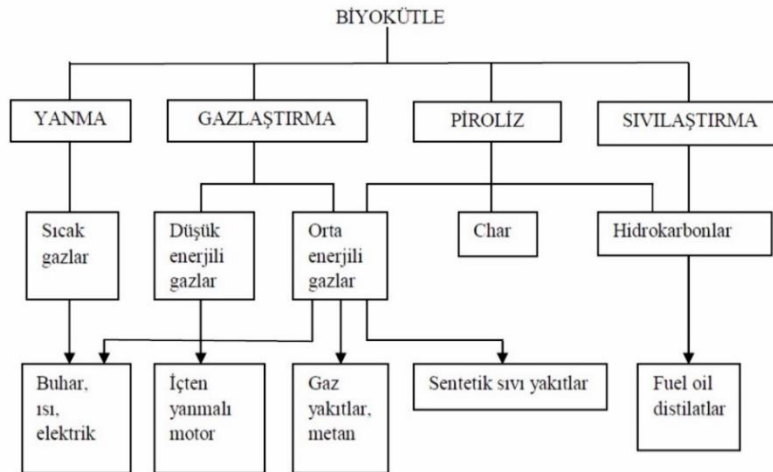
Biyokimyasal dönüşüm genellikle mikrobiyal parçalanma ve fermantasyondur. Genellikle yüksek nem oranına sahip otsu bitkiler bu dönüşüm için en uygun biyokütlelerdir [19].

Agrokimyasal dönüşüm ise genellikle tohumlar üzerinde çalışılan ve onları daha güçlü ve daha verimli hale getirmek amacıyla çalışılan bir dönüşüm sistemidir [20].

Termokimyasal dönüşüm biyokütleden en fazla enerji elde edilen dönüşümdür ve bu dönüşümde kullanılan biyokütleler genellikle düşük nem oranına sahip biyokütleler ve odun cinsinde olanlardır [21].

2.1.6. Termokimyasal Dönüşüm Teknikleri

Biyokütleyle uygulanan uygun dönüşüm teknikleri sayesinde katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde edilebilir. Bunların yanında biyokütleden kimya endüstrisi için kullanılabilecek değerli kimyasalların eldesi de mevcuttur. Burada elde edilecek olan yakıt ve kimyasalların kalitesi, hammadde olarak kullanılan biyokütlenin cinsine bağlı olabileceği gibi dönüşüm sürecinde uygulanan tekniklere de bağlılık göstermektedir [22]. Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm tablosu şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Biyokütlenin Termokimyasal Dönüşüm Tablosu

Termokimyasal dönüşüm, biyoküteller için en çok tercih edilen dönüşüm tekniklerinden biridir. Biyokütleden en yüksek ve en kaliteli enerji bu yöntemle elde edilir. Termokimyasal dönüşümü yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz olarak 4 ana başlık altında toplamak mümkündür [17].

2.1.6.1. Yanma

Biyokütleden yakma ile faydalanma tekniği en eski dönemlerde bile kullanılan bir dönüşüm yöntemidir. Dünyada var olan biyokütleden yaklaşık olarak %97'si gibi çok büyük bir oranı yakma ile kullanılmaktadır [23]. Biyoküteller genellikle ev ya da endüstride yakılarak ısı elde edilir. Endüstrilerde elde edilen ısı suya verilerek su buharı elde edilir. Bu su buharından türbin ve jeneratörler yardımıyla elektrik enerjisi üretilir [24]. Genellikle kullanılan biyokütleden elde edilen enerji ile üretilen elektrik verimi oldukça düşüktür [25].

Biyokütlenin yakma işlemi biyokütlenin oksijenle tepkimeye girerek biyokütle içerisindeki moleküllerin bağlarının koparak bağ enerjisinin ısıya dönüşmesi ile enerji elde edilir. Bu şekilde biyokütlenin yapısında bulunan karbon ve hidrojen atomları oksitlenir. Biyokütlenin yanması sonucu biyokütleden çeşitli gazlar çıkar ve bu gazların ortalama sıcaklığı yaklaşık 800°C ile 1000°C arasında değişir [26]. Yakma işlemi sonucu biyokütleden elde edilen enerji, biyokütlenin cinsine göre değişir. Bunun sebebi biyokütlerde bulunan karbon miktarı olup yanma sonucu karbondioksit olarak yapıdan ayrılır [27].

Yakma işlemi için kullanılan biyokütlenin nem miktarı önemli olup bu nem miktarının %50'yi aşmaması istenir. Aksi takdirde biyokütleden alınacak ısı miktarı biyokütlenin nem miktarını azaltmak için kullanılan ısıdan düşük olacağından yüksek nem miktarlı biyoküteller tercih edilmemektedir [28].

2.1.6.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma, biyokütlenin yanıcı bir gaza dönüşmesi amacıyla kısmi oksijenli ortamda 800-900°C'ye kadar ısıtılmasıyla gerçekleştirilen bir prosesdir [29]. Bu sürecin basamakları şu şekilde oluşmaktadır [30].

- Biyokütlenin ısıtılmasıyla katı, gaz ve birincil katran oluşumu
- Sıcaklığın artmasıyla birincil katranın parçalanması ve ikincil ve üçüncül katran oluşumu

- Sıcaklığın yükselmesi sonucu ikincil ve üçüncül katranın parçalanması ve gaz oluşumu
- Son ürün olarak çıkan katının kısmi oksidasyonu ve yakılabilir gazların oksidasyonu

Gazlaştırma proseslerinde biyokütle içerisindeki kül içeriği hariç olmak üzere farklı gaz ürünlerine tamamen dönüşebilirler. Bu işlemler sonucunda katı ve sıvı hiç oluşmaz veya az miktarda oluşur. Gazlaştırma prosesinden alınan gazlar ve miktarları biyokütlenin cinsine bağlı olarak değişir. Ayrıca biyokütleler genel olarak yüksek miktarda uçucu madde içerdiklerinde bu işlem kolaylıkla gerçekleştirilir [31].

Gazlaştırma süreci genel olarak 3 farklı şekilde gerçekleştirilir. Bunlar biyokütlenin oksijen ortamında, buhar ortamında ve hava ortamında ısıtılmasıyla gerçekleştirilir [30]. Hava varlığında gazlaştırma işlemi en çok kullanılan teknolojilerden biridir. Bu şekilde ekstra oksijen kullanmadan biyokütlenin cinsine göre verim oranı değişken ürün elde edilir. Bu işlemde sıcaklık genellikle 900-1100°C arasındadır. Oksijenli ortamda gazlaştırma işlemi oksijen varlığının yüksekliği sebebiyle fazladan güvenlik önlemi alınarak gerçekleştirilir. Bu işlemde sıcaklık 1000-1400°C arasında olup işlem sonucu elde edilen enerji içeriği hava ortamındakine göre daha yüksektir. Buhar ortamında bu işlemin gerçekleştirilmesi durumunda katı, katran ve gaz elde edilir. Gazlar genellikle hidrojen, karbonmonoksit, karbondioksit, metan ve hafif hidrokarbonlardır [32].

2.1.6.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, biyokütlenin düşük sıcaklık ve yüksek basınçta ya da orta sıcaklık ve yüksek basınçta hidrojen gazı ve biyokütleyle ve istenilen sıvıya uygun katalizör eşliğinde biyokütleden sıvı elde etmek amacıyla yapılan bir süreçtir. Sıvılaştırma işleminde kullanılan biyokütleyi kurutmaya ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu işlem ile elde edilen sıvı, piroliz ile elde edilen sıvıdan hem fiziksel hem de kimyasal olarak daha kararlıdır [33].

Bu işlem esnasında biyokütle içerisindeki makro yapılar katalizör yardımıyla parçalanarak mikro yapılara dönüşür. Yeni oluşan mikro yapılar genellikle kararsız olduklarından tekrar polimerleşerek yağimsı bileşikler oluştururlar [2]. Piroliz işleminde ise katalizör kullanma zorunluluğu olmamasının yanında oluşan mikro yapılar gaz fazındaki reaksiyonlar sayesinde yağimsı ürün oluştururlar. Fakat

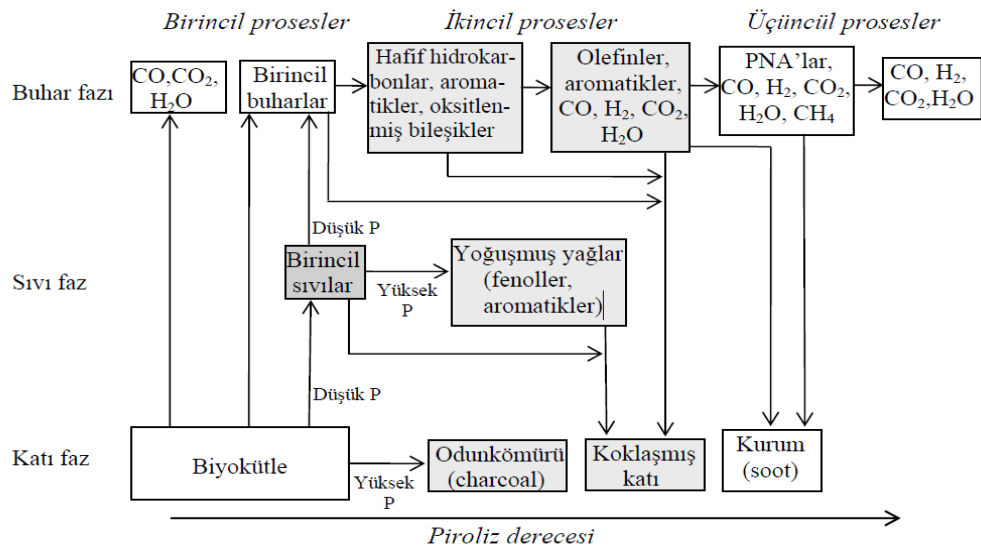
pirolizden ve sıvılaştırmadan elde edilen yağlar birbirlerinden farklılık gösterir. Sıvılaştırmada elde edilen yağ daha kıvamlı ve oksijen içeriği yönünden daha düşüktür [34].

Hidrojen ortamında yapılan sıvılaştırma işleminde ise piroliz ortamında meydana gelen radikallerin tekrar polimerleşmesini sağlamak ya da hidrojen ortamı sağlayarak radikaller doyurulur ve sıvılaştırma sağlanır. Piroliz sıcaklığı arttıkça serbest radikal oluşumu artacaktır. Bu durumda serbest radikallerin tekrar polimerleşmemesi için daha fazla hidrojene ihtiyaç duyulur [35].

2.1.6.4. Piroliz

Piroliz biyokütlenin termokimyasal dönüşümlerinden biri olup en yaygın olarak kullanılan prosestir. Pirolizde biyokütle inert atmosferde sıcaklığa tabi tutularak char diye adlandırılan katı, sıvı ve gaz oluşmaktadır [36]. Piroliz işlemi sonucunda oluşan katı karbonca zengin, elde edilen sıvı yağımsı yapıda ve elde edilen gaz ise hidrokarbonca zengindir [37]. Piroliz kelimesi geçmişte karbonizasyonla aynı anlamda kullanılırken günümüzde genellikle biyokütleden sıvı elde etmek amacıyla kullanılmaktadır [38].

Piroliz işleminde ulaşılan son sıcaklık, ısıtma hızı ve maksimum sıcaklıktaki bekleme süresi ürünün yapısını değiştirmektedir. Piroliz işleminde sıvı çıkışı yaklaşık 300°C’de çıkmaya başlarken gaz ürün çıkışı 900-1000°C’ye kadar sürmektedir [39]. Biyokütlenin piroliz prosesi şekil 2.3’te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Biyokütlenin Piroliz Prosesi

Şekil 2.3. dikkate alındığında biyokütlenin piroliz işlemi sırasındaki değişimler sırasıyla aşağıdaki gibidir [38].

- Sıcaklık yükseldikçe biyokütle ısınmaya başlar.
- Isınan biyokütlerde birincil proses reaksiyonları gerçekleşir. Bu reaksiyon sonucunda uçucu olan gazlar oluşur.
- Meydana gelen uçucular biyokütlenin soğuk bölgelerine temas ederek yoğunlaşır ve bu şekilde katran oluşur.
- Biyokütlenin bazı bölgelerinde birincil proses reaksiyonları devam ederken bazı bölgelerde ikincil proses reaksiyonları başlar ve bu reaksiyonlar yarış halinde devam eder.
- Sıcaklıkla yapı bozulmaya devam eder ve yapıda yeni oluşumlar başlar.

Pirolizde katı, sıvı ve gaz verimleri ve son ürünün özellikleri değişebilir. Son malzemedeki verimler ve özellikler piroliz sıcaklığına, ısıtma hızına, son sıcaklıkta kalma süresine ve hammaddeye göre değişiklik gösterebilir [33]. Piroliz yöntemleri ve özellikleri çizelge 2.1’de verilmiştir.

Piroliz, biyokütlenin ısıtma hızı ve kalma süresine bağlı olarak genellikle 2 başlık altında toplanır. Bunlar hızlı piroliz ve yavaş pirolizdir. Bu terimler tamamen tanımlanmadığı için bu terimlerin parametreleri için net bir şey söylenemez. Yavaş ve hızlı pirolizin parametreleri maksimum alınarak bu değerler arasında yapılan birçok çalışma bulunmaktadır [2].

Çizelge 2.1. Piroliz Yöntemleri ve Özellikleri

Piroliz Yöntemi	Kalma Süresi	Isıtma Hızı	Sıcaklık (°C)	Ürünler
Karbonizasyon	Günler	Çok düşük	400	Odun kömürü
Yavaş Piroliz	5-30 dakika	Düşük	600	Yağ, Gaz, katı Ürün
Hızlı piroliz	0,5-5 saniye	Çok yüksek	650	Biyoyağ
Flaş- sıvı	< 1 saniye	Yüksek	< 650	Biyoyağ
Flaş- gaz	< 1 saniye	Yüksek	< 650	Kimyasallar, gaz
Ultra piroliz	< 0,5 saniye	Çok yüksek	1000	Kimyasallar, gaz
Vakum piroliz	2-30 saniye	Orta	400	Biyoyağ
Hidropiroliz	< 10 saniye	Yüksek	< 500	Biyoyağ

Pirolizde önemli olan ve piroliz çeşidini belirleyen parametrelerden birisi ve en önemlisi ısıtma hızıdır. Yavaş pirolizde ısıtma hızı genellikle 5-7°C arasındadır [28]. Fakat hammaddenin proseste kalma süresi 5-30 dk arasında değişiklik göstermektedir. Yavaş pirolizde hammaddenin yapısından çıkan uçucu maddeler hızlı pirolize göre daha yavaş bir şekilde ortamı terk eder. Bundan dolayı işlem sonucunda sıvı ve katı ürün oluşur. Hızlı pirolizde ise hammadde inert atmosferde yüksek sıcaklık ve ısıtma hızında olan prosese tabi tutulur. Bu işlem sonucunda gazı alınmış katı ürün oluşur. Bunun yanında koyu renkli kıvamlı bir sıvı üründe elde edilir. Hızlı pirolizde genellikle sıvı verimi yüksektir [38]. Flaş pirolizde ise yüksek ısıtma hızları kullanılır ve hammadde proseste çok kısa bir süre kalır. Fakat bu işlem özel reaktör gerektiren bir prosestir [28]. Ultra pirolizde ise hammadde yüksek sıcaklıkta ve çok yüksek ısıtma hızına tabi tutulur. Vakum pirolizinde sistem vakum altındadır. Bu şekilde yapıdan uzaklaşan makro ya da mikro moleküller ikincil bir reaksiyona girmeden yapıdan uzaklaştırılır. Bu işlem sonucunda sıvı ürün verimi yüksek olur [40].

Pirolizde kullanılan hammaddeler sıcaklığa bağlı olarak ekzotermik ya da endotermik olabilirler. Sıcaklık genellikle 400-450°C'nin altında endotermik üstünde ise ekzotermiktir. Piroliz işlemlerinde genellikle elde edilen ürünlerde seçicilik oldukça düşüktür. Eğer seçiciliği arttırmak istiyorsak piroliz koşulları değiştirilir veya reaksiyon ortamına katalizör ilave edilir [41].

Pirolizde elde edilen ürün verimleri parametrelere bağlı olarak oldukça farklılık gösterebilir. Eğer katı verimin yüksek olması isteniyorsa ısıtma hızının düşük, hammaddenin yüksek sıcaklıkta kalma süresi yüksek olmalıdır. Sıvı ürün için maksimum sıcaklığın düşük ya da orta olması ısıtma hızının ise yüksek olması, gaz verimi için ise ısıtma hızının düşük olması ve maksimum sıcaklığın yüksek olması gerekmektedir [42].

Piroliz sonucu oluşan katı, sıvı ve gaz ürünler hammadde ve piroliz parametrelerine göre değişiklik gösterse bile bu ürünleri genel olarak aşağıdaki gibi genelleştirmek mümkündür.

Katı ürün, kullanılan hammaddenin sıcaklık sonucunda bozunmasıyla karbonca zengin bir madde elde edilir. Bu madde içerisinde inorganik madde ve tamamen dönüşümünü tamamlamamış organik maddeler de yer alır. Katı ürün yakıt olarak kullanılabileceği gibi aktif karbon sentezi içinde kullanılabilir. İstenildiği

takdirde gazlaştırma işlemine tabi tutularak hidrojen zengin gaz ürün elde edilir. Ayrıca bu ürün istenildiği takdirde karbon nanotüp üretiminde de kullanılabilir [28].

Sıvı ürün, genellikle biyo-yağ veya piroliz sıvısı olarak adlandırılır. Rahat kullanımından dolayı en çok tercih edilen ürünlerdendir [6]. Sıvı ürünün içerisindeki maddeler genellikle biyokütle ile aynıdır. Sıvı ürünün içerisindeki organik gruplar genellikle; Asitler, Esterler, Alkoller, Ketonlar, Aldehitler, Fenoller, Alkenler, Aromatikler, Azot bileşikler, Furanlar, Gayakoller, Şiringoller, Şekerler ve çeşitli oksijenatlarıdır. Bu gruplar biyokütlenin sıcaklığa bağlı olarak yapısından uzaklaşan birincil, ikincil piroliz reaksiyonuna uğrayan sıvılaşabilen maddelerdir [2].

Biyoyağın paylaşımı biyokütleyle oldukça benzer olmasının yanında petrol türevli yakıt ve kimyasal maddelerden oldukça farklıdır. Katranlı faz lignin makromoleküllerinden oluşmasına rağmen, sulu faz ligninin bozunmasıyla oluşan küçük moleküllerden oluşur [38]. Biyoyağ içerisindeki maddelerin yüzdesi şu şekildedir. %25-30 suda çözünmeyen pirolitik lignin, %5-10 polar olmayan hidrokarbonlar, %20-25 su, %10-25 oksijenatlar ve %5-10 anhidroşekerler [43]. Biyoyağ depolanması esnasında bazı fiziksel değişikliklere uğramasından dolayı dikkatli olunmalıdır. İçerisinde bulunan ketonlar ve aldehitler, aldol reaksiyonu ile büyük moleküller oluşturabilir. Bu değişikliğin sebebi içerdiği oksijen olarak düşünülmektedir [38]. Biyoyağlar bu sebepten dolayı fosil yakıtlarına alternatif olamamaktadır. Fakat katalizör eşliğinde hidrodeoksijenasyon işlemiyle dizel yakıtlarla emülsiyon oluşturarak kullanılırlar [43]. Biyoyağlar bu kullanımının dışında yapıştırıcı olarak, yanabilir atık maddeleri peletlemede, çeşitli kimyasalların üretiminde ve yakma yakıtı olarak kullanılabilir [28].

Gaz ürün, yüksek oranda karbonmonoksit, karbondioksit, hidrojen , metan gibi değerli gazlardan oluşur. Bunların yanında içeriğinde propan, propilen, butan, bütan ve etan gibi gazlarda mevcuttur. Bu gazlar genellikle farklı endüstrilerde yakıt amacıyla kullanılır [6].

2.2. KULLANILAN HAMMADDELER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.2.1. Antep Fıstığı ve Antep Fıstığı Kabuğu

Antep fıstığı, anayurdu Orta doğu olan ve genellikle sıcak iklimlerde yetişen bir ağaçtır. Genellikle Akdeniz havzasında yetişir. Çoğunlukla Türkiye, İran, Suriye ve Irak'ta yetiştirilir. Daha sonra başka yerlerde denenmek için götürülen tohumlar sayesinde Meksika ve Hindistan'da yetiştirilmiştir. Ülkemizde çoğunluğu Gaziantep şehri olmak üzere bu şehre komşu olan şehirlerde de yetiştirilmektedir. Antep Fıstığı ağacı bodur bir ağaç olup, beş yaprakçıktan oluşan yaprakları vardır. Meyve vermeyen bu ağaç önce salkım halinde çiçek açar. Bu çiçekler içerisindeki bazı çiçekler dişi iken bazıları erkek çiçektir. Bu çiçekler olgunlaşarak yaklaşık 2,5 cm uzunluğunda dışı kırmızımsı bir meyveye dönüşürler. Bu kırmızımsı kabuğun altında meyvenin sert bir kabuğu mevcuttur. Bu sert kabuk kırılarak içerisindeki yeşil olan meyveye ulaşılır. Bu yeşil meyvenin üzeri ince bir kabukla örtülüdür. Antep fıstığı dışındaki sert kabuğun rahatça çıkması için kavrulur ve bu dış kabuk çatlar. Çatlak olan kabuk elle kolayca meyvede ayrılır [44].

Antep fıstığının çok tüketilen bir fıstık türü olmasının sebebi yüksek besin değeri ve kendine has tadının olmasıdır. Antep fıstığı yaklaşık olarak %19 karbonhidrat, %23 protein içermektedir. Bunların yanında içerisinde bulunan potasyum, fosfor, kalsiyum, demir ve magnezyum gibi elementler içermesi çok tüketilmesinin sebeplerinden biridir. Ayrıca antep fıstığının içerisinde bulunan C vitamini, çok faydalı bir besin olduğunu göstermektedir [2].

Antep fıstığı ve antep fıstığı kabuğu gıda , yağ, sanayi, kozmetik ve enerji sektörlerinde kullanılmaktadır [45].

Yıllara göre ülkemizde yetişen antep fıstığı miktarı çizelge 2.2'de verilmiştir [46].

Çizelge 2.2. Yıllara Göre Ülkemizde Yetişen Antep Fıstığı Miktarı

YIL	ÜRETİM (TON)
2012	150 000
2013	88 600
2014	80 000
2015	144 000
2016	170 000

Yetişen Antep fıstığının büyük bir bölümü ülkemizde kullanılmakta olup oluşan kabuklar atık olarak nitelendirilmektedir. Oluşan kabuk genellikle yakma işleminde kullanılmakta olup bu atık miktarını tam olarak hesaplamak mümkün değildir. Fakat bu atık oranının bir tek Antep fıstığının kabuk/ürün oranı alınarak hesaplayabilmek mümkündür. Bu orandan yola çıkılırsa birçok kaynaktan da alınan bilgiler eşliğinde Antep fıstığının kabuk/ürün oranı %42 ile %50 arasında değiştiği görülmüştür [2, 47, 48].

Bu bilgiler doğrultusunda Türkiye’de 2016 yılında oluşan Antep fıstığı kabuğu yaklaşık olarak 80 ile 85 bin ton civarındadır.

2.2.2.Ceviz ve Ceviz Kabuğu

Ceviz ağacı, Juglandaceae familyasına ait olup ülkemizde yetişen bir tür ağaçtır. Meyvesi olan ceviz yüzyıllardır tüketilmekte ve birçok şekilde kullanılarak insanlara fayda sağlamaktadır. Ceviz ağacının meyvesi olan cevizin, dışında yeşil bir kabuk, bu kabuğun altında sert bir kabuk ve içerisinde i ceviz mevcuttur. Cevizin sert kabuğu cevizin cinsine göre farklılık gösterir. Bu kabuk ince ve çok sert olabilir [2].

Ceviz hayvansal protein kaynağına benzerlik gösterip yüksek miktarda doymamış yağ asidi içerir. Bu noktada ceviz değerli bir besin kaynağıdır. İçerisinde B6 vitamini bulundurup fosfor, potasyum, çinko ve demir açısından oldukça zengindir. Özellikle kolesterol iermeyişi ve içerisinde linoleik asit bulundurması sebebiyle oldukça fazla tüketilen bir besin kaynağıdır [49]. Yüksek miktarda yağ ve protein içermekte olup bunlar cevizin yaklaşık %80’ini oluşturmaktadır. Ayrıca lif içeriği ve mineral miktarı yaklaşık %2,5 kadardır [50].

Ceviz toplandıktan sonra doğrudan tüketilebildiği gibi kurutularak da tüketilebilmektedir. Cevizin büyük bir miktarı kurutularak tüketilmektedir. Ceviz çoğunlukla kabuklu şekilde tercih edilmesine rağmen son zamanlarda artan hazır gıdalar yüzünden ceviz içi olarak birçok yerde bulunmaktadır. İ ceviz genellikle aile tüketiminde kullanılmaktadır. Bunların yanında ceviz içi pasta ve yemek sektöründe kullanıldığı gibi ceviz ağacı mobilya sektöründe, ceviz ağacı yaprakları ise kozmetik sektöründe kullanılmaktadır [51].

Yıllara göre ülkemizde yetişen ceviz miktarı izelge 2.3’te verilmiştir [46].

Çizelge 2.3. Yıllara Göre Ülkemizde Yetişen Ceviz Miktarı

YIL	ÜRETİM (TON)
2012	203 212
2013	212 140
2014	180 807
2015	190 000
2016	195 000

Ülkemizde üretilen cevizin büyük bir bölümü ülkemizde tüketilirken kalan kısmı ise diğer ülkelere satılmaktadır. Cevizi ceviz içi olarak kullanılıp geriye kalan sert kabuk kısmı genellikle atılmaktadır. Bu atık olan ceviz kabuğunu tam olarak hesaplamak mümkün görünmese de yaklaşık olarak hesaplanabilmektedir. Kabuk miktarı hesaplanırken kabuk/ürün oranı alınarak ortalama bir değer hesaplanır. Kabuk/ürün oranı yaklaşık olarak %40 ile %63 arasında olup bu fark ceviz kabuğunun kalınlığının değişmesinden kaynaklanmaktadır [2, 50, 52, 53].

Bu bilgiler ışığında üretilen cevizin hepsi ülkemizde tüketildiği düşünüldüğünde meydana gelen ceviz kabuğu atığı 2016 yılında yaklaşık olarak 75 ile 115 bin ton arasındadır.

2.2.3.Şeftali ve Şeftali Çekirdeği Kabuğu

Genellikle ılıman iklimlerde yetişen ve yaklaşık olarak 30 yıl boyunca meyve veren şeftali ağacı gülgiller ailesinden olup latince ismi Prunus Persia'dır. Ülkemizde en çok Marmara bölgesinde yetişen şeftali ağacı 2-3 metre boyunda, koyu yeşil yaprakları bulunan bir ağaçtır. Ülkemizde en çok Bursa şehrinde yetişen şeftali doğrudan tüketilebileceği gibi kurutularak da tüketilir. Bunların yanında şeftali etli ve sulu bir meyve olduğu için meyve suyu olarak bolca tüketilmektedir [54].

Kendi çekirdeğinden kolayca yetişebilen şeftali hoş kokulu bir meyvedir. Genellikle tüylü ve tüysüz olarak ikiye ana gruba ayrılır. Şeftali tüketilirken içerisinde bulunan sert ve taşlaşmış çekirdeği de yakıt olarak kullanılmaktadır. Sert çekirdeğinin üzerinde küçük büyük delikler bulunur. Bu sert çekirdek kırıldığı zaman içerisinde daha küçük bir çekirdek bulunur ve sert kısım şeftali çekirdeği kabuğu olarak adlandırılır [54]. İç çekirdek genellikle insanlar tarafından kullanılmasında sağlık

açısından birçok faydası vardır. Sindirimi kolaylaştırır, midenin rahatlamasını sağlar, karındaki ağrıları geçirir, bağırsakların düzenli çalışmasını sağlar, ishali önler, öksürüğü keser. Bunların yanı sıra şeftali çekirdeği ağrı gidericidir [55].

Şeftali tamamen bir A vitamini deposu olmasından dolayı kanser koruyucu özellikte ve kanser hastalarının tedavilerini hızlandırmada kullanılan bir meyvedir. Ayrıca şeftalinin içerisinde C vitamini bulunurken magnezyum, kalsiyum ve potasyum açısından da zengin bir meyvedir [54].

Yıllara göre ülkemizde yetişen şeftali miktarı çizelge 2.4'te verilmiştir [46].

Çizelge 2.4. Yıllara Göre Ülkemizde Yetişen Şeftali Miktarı

Yıl	Üretim (Ton)
2012	611 165
2013	637 543
2014	608 513
2015	642 727
2016	674 136

Ülkemizde yetişen şeftalinin çoğu ülke içerisinde tüketilmekte olup meyve içerisinde çıkan çekirdek atılmaktadır. Bu oluşan şeftali çekirdeği kabuğu bazı alanlarda kullanılmasına rağmen birçoğu atılmaktadır. Bu atılan miktar tam olarak hesaplanamasa da yaklaşık değer hesaplanabilir. Şeftali çekirdeğinin ağırlığı toplam şeftalinin ağırlığına oranı (şeftali çekirdeği/ürün) yaklaşık olarak %4 ile %8 arasında değişmektedir. Bu fark şeftalinin türünden kaynaklanan farklılıklardan kaynaklanmaktadır [56].

Ülkemizde oluşan atık miktarı 2017 yılında edinilen bilgiler ışığında yaklaşık olarak 25 ile 50 bin ton arasındadır.

2.3. Aktif Karbon

Aktif karbon yaygın olarak genellikle atık durumundaki karbon temelli malzemelerden hazırlanan yüksek yüzey alanı ve yüksek gözenekliliğe sahip amorf bir malzeme olarak tanımlanır [57]. Aktif karbon yapısını gösteren bir formül henüz bulunmamaktadır. Bu yapı yüksek yüzey alanı ve yüksek gözenekliliği sayesinde iyi bir absorban olarak kullanılabilir. Ayrıca aktif karbonların gözenek hacimleri 3 angstrom ile birkaç bin angstrom arasında değişmesi sayesinde yüksek absorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Genellikle organik bazlı aktif karbonlar %87 -97 oranında karbon içermekte olup geriye kalan kısım oksijen, kükürt, azot ve hidrojenle oluşmaktadır. Ayrıca bu oran aktif karbon sentezi yapılacak malzemeye bağlı olarak değişiklik göstermektedir [58]. Aktif karbon mevcut adsorbanlar arasında en eski [59] olmasına rağmen endüstride hala en çok kullanılan malzemedir. Bundan dolayı aktif karbonun en uygun yöntemle hazırlanması ve gözenek yapısının anlaşılabilmesi için çalışmalar hala devam etmektedir [60, 61].

Aktif karbonu diğer adsorbanlardan ayıran özellikler arasında;

- Ayırma ve saflaştırma gibi endüstriyel prosesler öncesinde nem giderme işlemine gereksinim duyulmaması,
- Geniş ve girilebilir iç yüzey alanı sayesinde polar olmayan veya çok az polar olan molekülleri adsorplama özelliğine sahip olması,
- Adsorpsiyon temelinin Van Der Waals bağlarına dayanması ve bunun sonucu olarak da rejenerasyon için gerekli olan enerji ihtiyacının diğer adsorbentlere oranla düşük olması,

yer almaktadır [62, 63].

Aktif karbon birçok endüstri dalında kullanılmaktadır. Bunların en önemlileri ise içme suyu saflaştırmada, bitkisel yağ ve organik çözücülerde koku ve tat gidermede, gaz maskelerinde, tıpta, solvent geri kazanım sistemlerinde, organik kompleksli fraksiyonlama gibi alanlarda da aktif karbon kullanılmaktadır [64].

Bunların yanında aktif karbonun yüksek absorpsiyon özelliklerinden faydalanarak çözeltilerde ve doğada eser miktarda bulunan ağır metalleri çözeltilerden ve gıdalardan uzaklaştırmayı mümkün kılmıştır [65]

2.3.1. Tarihçesi

Günümüzde kullanılan aktif karbonun kullanılmaya başlanmasının kısa bir geçmişi olmasına rağmen kayıtlara göre karbon kullanımı antik çağlara dayanmaktadır. Karbonun ilk bilinen formu olan odun kömürü (charcoal) milattan önce 3750 yılında Sümerliler ve mısırlılar tarafından kullanılmıştır [66]. Bu zamanda odun kömürü (charcoal) bronz üretimindeki cevherleri uzaklaştırmada, yerel dumansız yakıtlarda ve tıbbi uygulamalarda kullanılmaktaydı [67]. Milattan önce 1550 yıllarında olduğu tahmin edilen mısır papirüslerinde odun kömürünün kokulu gazların adsorpsiyonunda ve yaraların üzerine konularak tıbbi amaçta kullanıldığı görülmüştür. Bu dönemde Yunanlılarda ise gıda zehirlenmelerinde semptomları hafifletmek için kullanıldığına rastlanmaktadır. Hint kaynaklarında milattan önce 450 yılında odun kömürünün içme sularını saflaştırmakta kullanıldığı görülmüştür. Son yıllarda keşfedilen Fenikelilere ait olduğu anlaşılan bir batık gemide ise odun kömürünün depolanan suyu taze tutmak amaçlı kullanıldığına rastlanmıştır [68]. Ayrıca milattan önce 460 – 370 yıllarında tıbbın babası olarak bilinen Hipokrat tarafından ve milattan önce 79 – 23 yıllarında filozof Gaius Plinius Secundus odun kömürünü tıbbi amaçlar için kullanmışlardır [69]. Yine milattan önce 157 yıllarında hayvan ve sebze temelli karbonlar birçok hastalığın tedavisi için kullanıldı [66]. Sanskrit dilinde bulunan belgelerde 200 yılında bakır kaplarda saklanan içme suların filtrasyonunda kullanıldığına rastlanmıştır [70].

15. yüzyılda denizciler odun kömürü kullanarak içme sularının daha fazla süre taze kaldığını gördüler. Daha sonra insanlar bu olayı araştırmaya başladılar ve 18. yüzyılda bu olayın nasıl gerçekleştiği çözüldü.

18. yüzyılda karbon, sıvıları saflaştırmak amacıyla odun, hayvan atıklarından elde ediliyordu. Özellikle odun kömürünün spesifik adsorpsiyon özelliği keşfedilmiş ve ilk defa İsveç asıllı Alman bir kimyager olan Carl Wilhelm Scheele tarafından 1773 yılında ayrıntılı bir şekilde gözlenmiş ve ilk gaz adsorbsiyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 1786 yılında Johann Tobias Lowitz çözeltilerdeki rengi gidermiştir. Bu sayede odun kömürünün sistematik olarak adsorpsiyon gücünü sıvı fazda kanıtlamıştır [71]. Bu yıllarda şeker endüstrisi renk giderici bir absorbana ihtiyaç duyuyordu. Sentezlenen odun kömürleri (charcoals) düşük gözenekliliğinden dolayı kullanılamıyordu [70]. 1805 yılında odun kömürü Fransa’da ve Avrupa’nın birçok

yerinde şeker endüstrisinde kullanılıyordu. Fakat 1794'te bir İngiliz şeker fabrikasında odun kömürü ile renk giderimi başarıldı. Bu uygulama İngiltere'de 1812 yılına kadar gizli tutuldu. İlk patent bu yılda İngiltere'de alındı [66]. 1811 yılında hayvan kemikleri ile yapılan kemik kömürünün önceden elde edilen odun kömüründen daha yüksek gözenekliliğe sahip olduğu anlaşıldı. Akabinde odun kömürünün yerini hayvan kemiklerinden elde edilen kemik kömürü aldı. 1817 yılında Joseph de Cavaillon kemik kömüründen rejenerasyon metoduyla ilk patenti aldı. Fakat bu metot tamamen başarılı olmadı. 1822 yılında karbon kaynaklı malzemelerden termal prosesler kullanılarak ilk aktif karbon üretildi. 19. yüzyılda Alman bilim adamı Schatten tarafından kemik kömürü üzerine ilk sistematik çalışmalar yapıldı. Ayrıca Stenhouse isimli bilim adamı tarafından Londra'da odun kömürü ile hava filtresi üzerine çalışmalar yapıldı. 1862 yılında Lipscombe karbon materyallerinden suların saflaştırması üzerine çalışmıştır. Bu çalışma sayesinde su saflaştırmada aktif karbon ticari olarak kullanılmaya başlandı. 1865 yılında Hunter isimli bilim adamı Hindistan cevizinden elde ettiği aktif karbonun mükemmel bir gaz adsorplayıcı olduğunu buldu. 1881 yılında Kayser tarafından ilk defa adsorpsiyon kelimesini tanımladı [70].

Aktif karbon ilk defa 20. yüzyılda Avrupa'da büyük ölçekte üretilmeye başlandı. Fakat 20. yüzyılın başlarında sadece aktif karbonu bir türü olan PAC (Powder activated carbon) üretiliyordu. İsviçreli kimyacı olan Von Ostreijko 1900 ve 1901 yıllarında kimyasal aktivasyon ve fiziksel aktivasyon üzerine iki adet patent aldı [71]. 1909 yılında ilk defa biyokütleler kullanılarak ticari boyutta PAC'lar üretildi [72]. 1911 yılında Hollanda'da üretim yapan Norits ve Purits firmaları şeker endüstrisinde kullanılmak üzere diğer tür aktif karbonları sentezledi. Endüstriyel aşamada ilk defa kimyasal aktivasyon çinko klorür ile 1914 yılında Avustralya'da gerçekleştirildi. Bu çalışma aynı zamanda 1915 yılında Bayer firması tarafından gerçekleştirildi [73]. Avrupa'daki bu gelişmelere paralel olarak, ABD'de ilk aktif karbon ham sodalardan ve soda atıklarından elde edildi. Daha sonra bir kaza sonucu bu malzemenin sıvılarda renk giderici olarak kullanılabileceği keşfedildi [70]. ABD'de ilk ticari aktif karbon 1913 yılında yapıldı [74]. Aktif karbonun bir türü olan PAC ilk defa 1928 yılında Chicago'da bir et firmasında paketlerde tat ve koku için kullanıldı [75].

1. Dünya Savaşında zehirli gazların kullanılması sonucu gaz maskeleri üretilmiş ve bu maskeler için iyi bir adsorplayıcı bulunmaya çalışılmıştır. Bu çalışmalar sonucu Granüler Aktif Karbon (GAC) keşfedilmiş ve büyük miktarda

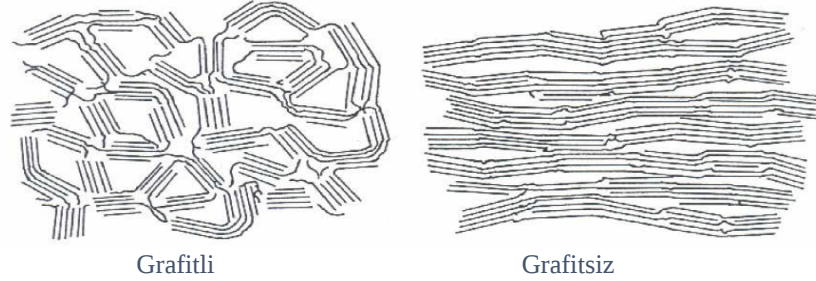
sentezlenmiştir. Daha sonra aktif karbonun bu formu suların saflaştırılmasında, çözücü geri kazanımında ve hava temizlemesinde kullanılmıştır. 1. Dünya Savaşı sonrasında Avrupa’da önemli gelişmeler olmuştur. Aktif karbon yeni karbon içeren malzemelerden sentezlenmeye çalışılmıştır. Bu malzemelerin başında badem kabuğu ve Hindistan cevizi gelmiştir. Bu çalışmalarda kimyasal aktivasyon uygulanmış ve kimyasal olarak çinko klorür kullanılmıştır. Aktivasyon sonrası aktif karbonda yüksek mekanik dayanım ve yüksek adsorplama kapasitesi gözlenmiştir. 1935 – 1940 yıllarında çinko klorür ile pellet aktif karbonlar üretilmiş ve bunlar uçucu çözücü kazanımlarında ve şehir merkezlerindeki benzen tutumunda kullanılmıştır. Günümüzde ise kimyasal aktivasyonda genellikle çinko klorürün yerini fosforik asit almıştır [70].

2.3.2. Aktif Karbonun Özellikleri

Farklı hammaddelerden sentezlenen aktif karbonlar, sentezlendiği hammaddeye göre farklı gözenek boyutları ve farklı özellikler gösterebilirler. Genel olarak aktif karbonun özellikleri; aktif karbon sentezi sırasında uygulanan gaz akış hızı, hammaddeyi ısıtma hızı, maksimum sıcaklık ve bu sıcaklıkta bekleme süresi, aktif karbonun özelliklerinin değişmektedir. Bunun yanında aktif karbon sentezi için kullanılan yöntemde (fiziksel ya da kimyasal aktivasyon) sentezlenen aktif karbonun yüzey alanı, gözenek boyutu gibi özelliklerinin değişmesine neden olur. [76].

2.3.2.1. Aktif Karbonun Fiziksel özellikleri

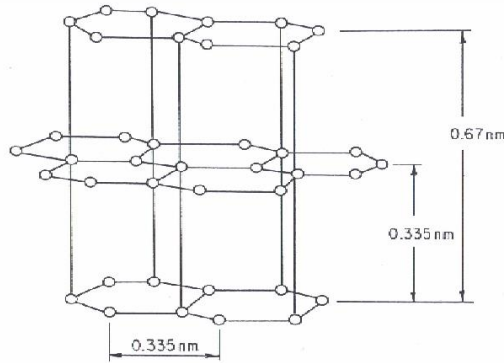
Franklin yapmış olduğu çalışmalarla aktif karbonları grafitli ve grafitsiz olmak üzere iki kategoriye ayırmıştır. Grafitli ve grafitsiz aktif karbonlar şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Grafitli ve Grafitsiz Aktif Karbon

Genellikle grafit yapısı göstermeyen aktif karbonlar, kullanılan hammaddeye göre ve sentez sonrası çok az hidrojen içerirler. Fakat bu yapılar genellikle çok fazla oksijen içeren yapılardır. Grafit kaplı aktif karbonlar ise daha az oksijen daha fazla hidrojen içerirler. Bu yapılar grafitsiz aktif karbonlara göre daha az gözenekli ve daha yumuşak olurlar [77].

Aktif karbonun yapısı grafitte benzerlik göstermektedir. Grafitte karbon atomları altıgen bir yapı oluştururlar ve bu yapılar yan yana gelerek tabakaları oluştururlar. Bir tabaka düzlemindeki karbon atomları arasındaki mesafe 0,142 nm'dir. Grafitin yapısı ve tabakalar arası mesafeler ise şekil 2.5'te gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Grafitin Yapısı

Grafitlerde aynı düzlemdeki karbonların ayrılma uzaklığı 0,335 nm'dir. Grafitlerde oluşan mikrokristal düzlemler fonksiyonel grupların etkileşmesi sonucu birbirlerine

bağlanırlar. Bu mikro kristallerin yaklaşık 5-15 tabakadan oluştuğu dikkate alınırsa çapları yaklaşık 2-5 nm olarak düşünülebilir [78].

X ışınları analizine göre, aktif karbonun temel yapısı hakkında iki görüş vardır. Bu görüşlerden ilkinde göre, yapı kristaller şeklinde kabul edilir. Grafitte paralel tabakalar mükemmel şekilde bir ekseninde dizilmiş olmasına rağmen aktif karbondaki bu mükemmel dizilim gözlenmez. Aktif karbondaki bu yapı tamamen gelişigüzel ve düzensizdir. Aktif karbon yapısı ile ilgili diğer görüşe göre, yapı, karbon altıgenlerinin çapraz bağlı uzay kafesi (cross-linked space lattice) şeklindedir. Bu yapı hetero atomlarla kararlı hale getirilir [79].

2.3.2.1.1. Yüzey alanı

Aktif karbonların en önemli özelliklerinden biri olan yüzey alanı kullanılan hammaddenin cinsine, karbonizasyona, karbonizasyon sıcaklığına ve bunların yanında aktif karbon üretiminde kullanılan fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemlerine bağlıdır. Bu üretim yöntemleri sonucunda aktif karbonların yüzey alanları farklılık göstermektedir. Aktif karbonlarda yüzey alanı Branauer-Emmet-Teller (BET) yöntemi ile belirlenir. Bu yöntem bir katı malzeme üzerine gazların fiziksel çok tabakalı adsorpsiyonuna dayanır. BET yöntemi yüzey alanı yanında gözenek hacmi, gözenek boyutu ve gözenek çapları hakkında bilgi verir [76]. Aşağıdaki denklem 2.2 ile adsorbanların yüzey alanı hesaplanır.

$$A = n_m \cdot L \cdot a_m \quad (2.2)$$

A = Toplam Yüzey Alanı

n_m = Tek tabaka kapasitesi (mg/g)

L = Avagadro sayısı

a_m = Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan (m²)

2.3.2.1.2. Gözeneklilik (Porozite)

Aktif karbonun bir diğer özelliği ise gözenekli yapıya sahip olmasıdır. Sadece gözenekli yapısından çok gözenek hacmi ve çapı önemlidir. Aktif karbondaki

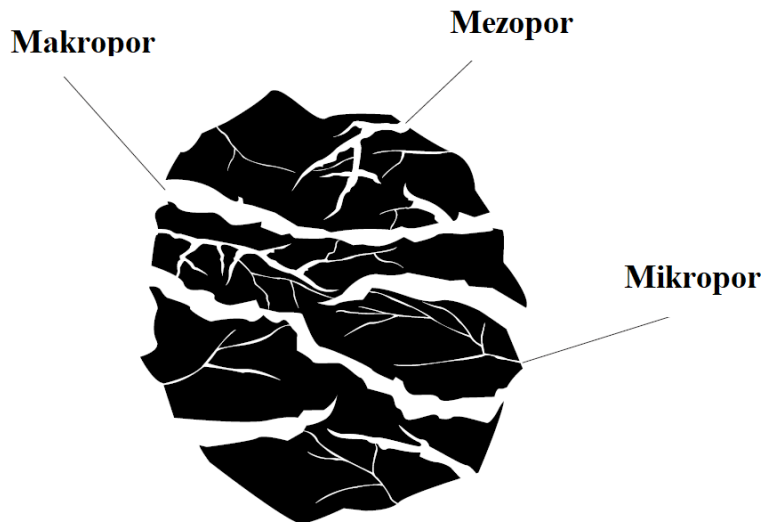
gözenekler karbonizasyon aşamasında gerçekleşir. Fiziksel ve kimyasal aktivasyonla bu gözenekler hacim kazanır ve kapalı gözenekler var ise bunlar açılmaktadır. Gözeneklerin ise oluşma şekli şu şekildedir [80].

- ✓ Hammaddenin inert ortamda ısıtılması ile hammadde içerisinde bulunan uçucu bileşenler yapıyı terk ederler.
- ✓ Hammaddeden uzaklaşan bu bileşenler hammadde üzerinde uzaklaşan yapının boyutuna göre gözenek açarlar.
- ✓ Uzaklaşan yapı katının orta kısmındaysa katıda iç basınç artacak ve bu yapı uzaklaşırken mikro kanallar açacaktır.

Bir aktif karbonda gözenek dağılımı ve gözenek çapı kullanılan hammaddenin cinsine, karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir.

Aktif karbonda gözenek dağılımı farklı şekil ve türlerden oluşur. Aktif karbon gözenek boyutları şekil 2.6'da verilmiştir. Buna göre gözenekler genelde 3 kategoriye ayrılırlar.

- i. Makro gözenekler: 50 nm ve üstü
- ii. Mezo gözenekler: 2-50 nm arasındaki
- iii. Mikro gözenekler: 0-2 nm arasındaki



Şekil 2.6. Aktif karbon Gözenek İsimleri

Mikro gözenekler ise süper ve ultra mikro gözenekler olarak ikiye ayrılırlar.

Süper mikro gözenekler, por boyutları 0,7- 2 nm arasında olan gözeneklerdir.

Ultra mikro gözenekler por boyutları 0,7 nm ve altında olan mikro gözeneklerdir [81].

Aktif karbonlarda yapının gözenekliliğini tespit etmek amacıyla üç farklı teknik kullanılabilir. Bunlar civa porozimetresi, gaz adsorpsiyon izotermi ve son zamanlarda ortaya çıkan STM (scanning tunnel microscopy) [82].

2.3.2.2. Aktif Karbonun Kimyasal özellikleri

Aktif karbon sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddesinin özellikleri doğrultusunda aktif karbon bazı mineraller içerebilir. Bu maddeler genellikle alüminatlar, silikatlar, eser miktarda kalsiyum, magnezyum, demir, çinko, bakır, kurşun gibi anorganik maddelerden oluşmaktadır. Bu maddeler genellikle adsorpsiyonda büyük rol oynamaktadır. Örnek olarak yapıda bulunan kalsiyum ve demir gibi maddeler özellikle fiziksel aktivasyonda su buharı kullanıldığı zaman katalizör görevi görmektedir. Potasyum ve sodyum elementlerinin hidroksitlerinin mikro gözenek oluşumunu arttırdıkları gözlenmiştir. Bunun yanında toprak alkali maddelerin mezo gözenek oluşumunu arttırdığı görülmüştür.

Aktif karbonların en önemli özelliklerinden biri olan adsorpsiyon kapasitesi sadece gözenek hacmine ve gözenek yapısına bağlı değildir. Aktif karbonun yüzeyinde bulunan elementler aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini düşürebilir [83]

Aktif karbonun kimyasal yapısı X-ışını analizleri tarafından yapıldığında genellikle grafitte benzer küçük kristaller gözlenmiştir. Fakat bu kristaller grafitte bulunduğu gibi üst üste tabakalar şeklinde bulunmaz. Bu kristaller genellikle 0,7-1,1 nm kalınlığına ve 2-2,25 nm genişliğine sahip olarak gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre bu yapı grafit yapısından daha küçüktür. Bu kristaller arasındaki boşluklara amorf yapıdaki karbonlar girerek bu boşlukların dolmasına sebep olmuşlardır. Bu amorf yapıdaki karbonlar genellikle yapıda bulunan oksijen atomları ile bağ yaparak 3 boyutlu bir yapı oluşturmuştur. Yapıda bulunan karbonların düzensiz şekilde durmalarından dolayı yapıda yarık ve çatlaklar olduğu gözlenmiştir. Bu yarıklar genellikle silindirik şekilli gözenekler oluşmasını sağlar. Bu yarık ve çatlaklar aktif

karbonun adsorpsiyon hacmini arttırır ki buda aktif karbonun kalitesinin artmasına sebep olur [76].

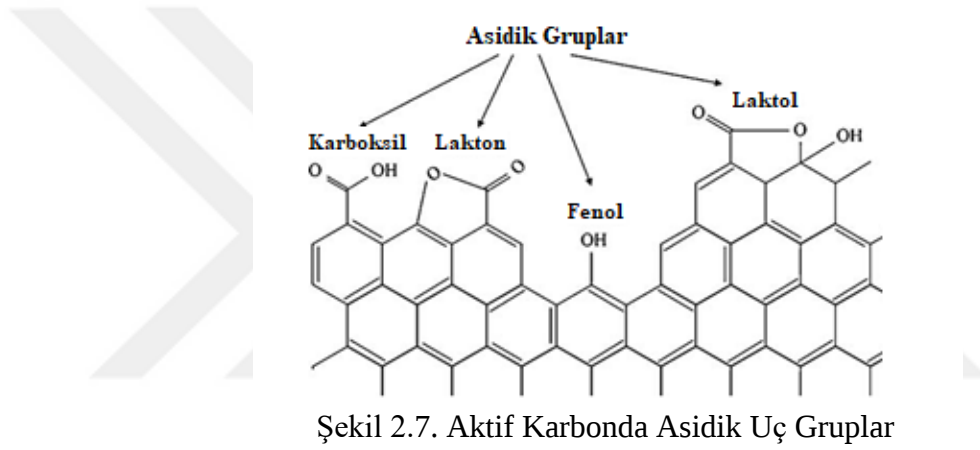
Bir organik yapıda karbon ve hidrojen dışında bulunan atomlara hetero atom denir ve aktif karbon sentezi sırasında yapıda birçok hetero atom bulunur. Aktif karbonun sentezi sırasında yapıda bulunan bu hetero atomlar yapı içerisinde kargaşaya sebebiyet verecektir. Bu atomlar karbonlarla bağlar oluşturur. Fakat karbon atomlarının valanslarını dolduramayacağı için yapıda bulunan kristallerin köşe ve uçlarına bağlanırlar. Bu kristallerin içerisindeki karbon atomları hatalı bir şekilde yerleşmiş ise fazla olan enerjisini azaltmak için aktif karbon içerisinde bulunan hidrojen, oksijen ve diğer atomlarla tepkimeye girerek fazla olan enerjisini düşürür. Ayrıca bu karbon atomları en yakınında bulunan kristale bağlanabilir ya da karbonizasyonda meydana gelen sıvıya bağlanarak enerjisini azaltabilir. Sonuçta meydana gelen bileşikler genelde aktif karbonun yüzey oksitleri formundadır ve bunlar genelde dört çeşittir. Zayıf karboksilik gruplar, fenol gruplar, güçlü karboksilik gruplar, karbonil gruplar [84].

2.3.2.3. Yüzey Kimyası

Aktif karbonların kimyasal özelliklerini aktif karbonun yüzeyinde bulunan gruplar belirler. Bu uç gruplar genellikle oksijen, hidrojen, azot, sülfür ve fosfattır. Bu türler ya aktif karbon sentezi yapılan hammaddeden ya da aktivasyon süreçlerinde oluşmaktadır [85]. Aktif karbondaki bulunan uç gruplar ya da bu bölgede bulunan elektronların hareketleri aktif karbonların yüzeyinin asidik ya da bazik olduklarını gösterir [86, 87]. Bu yüzeylerde bulunan gruplar aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. Bu yüzeydeki gruplara bağlı olarak aktif karbonların kation ve anyon değiştirme kapasiteleri belirlenebilir [76].

2.3.2.3.1. Asidik fonksiyonel gruplar

Aktif karbonların yüzeyindeki asidik karakterler genellikle yüzeyde oksijen içermeleriyle yakından ilişkilidir [88]. Temel düzlemin kıyısında ya da tam dış bölgesinde bulunan bu gruplar aktif karbonun kimyasal özelliklerini yansıtır. Bu yüzeyde bulunan gruplar aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini etkileyeceğinden yüzeyde bulunan oksijen aktif karbonlarda adsorpsiyon kapasitesini önemli derecede etkiler [89]. Bazı örneklerde görüldüğü gibi aktif karbonun yüzeyinde bulunan oksijen barındıran asidik gruplar vardır. Bunlar karboksil, lakton, fenol, karbonil, piron, kinon ve benzeri gruplardır. Aktif karbondaki asidik uç gruplar şekil 2.7’de gösterilmiştir.

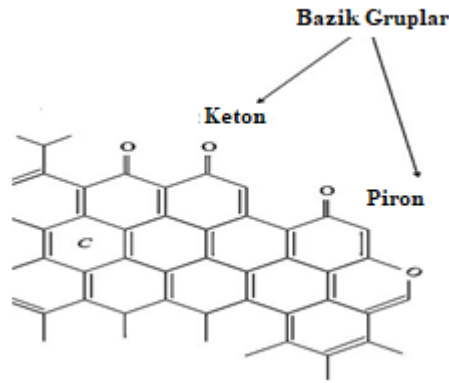


Karboksilik gruplar karboksilik anhidritin bir formu olarak bulunabilirler [90]. Aktif karbonlarda oksijen içeren yüzey grupları aktif karbona 3 ayrı özellik kazandırır. Bu özellikler sonucu aktif karbon asidik, bazik ya da nötr olabilir. Karboksilik asit, karboksilik anhidrit lakton ve fenolik hidroksil gibi yüzey grupları aktif karbona asidik özellik kazandırır. Oksijen içeren yüzey grupları aktif karbon yüzeyinin oksitlenmesiyle oluşturulur. Oksijen içeren asidik bir yüzey için kullanılan en yaygın oksitleme yöntemi gaz kullanılarak oksitlemedir [87]. Oksijen, hava, karbondioksit ve su buharı en çok kullanılan gazlardır. Bu işlemlerde düşük sıcaklık kullanımı karboksilli gibi güçlü asidik gruplar oluştururken, yüksek sıcaklıklar fenol gibi zayıf asidik gruplar oluştururlar [91]. Bunun yanında sıvı faz oksidasyonu da kullanılır. Bu süreçte numune nitrik ve sülfürik asit karışımı ile muamele edilir ve yüzeyde zayıf asit uç grupları oluşur. Genellikle bu oluşan gruplar lakton, fenolik hidroksil ve karboksildir [92]. Sonuç olarak aktif karbonlar aktivasyon sırasında verilen gazlar aktif karbonun yüzeyindeki asidik grupları artıracaktır. Bu gruplar

genellikle hidroksil ve karbonil uç gruplar olarak aktif karbona asidik özellik katacaklardır [87].

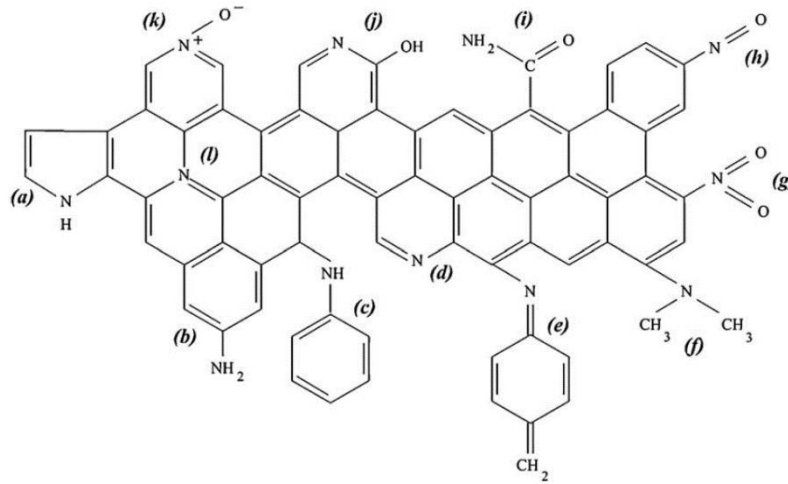
2.3.2.3.2. Bazik fonksiyonel gruplar

Aktif karbon yüzeyinde bazik gruplar iki şekilde meydana gelir. Bunlar karbon aromatik halkasında protonların çekilmesiyle elektronların rezonansı ve azot gibi grupların protonlar ile bağ yaparak temel yüzey uç gruplar oluşturmalarıdır [93]. Bunların yanında oksijen içeren keton, piron gibi gruplarda aktif karbona bazik özellik katarlar. Aktif karbondaki bazik gruplar şekil 2.8’te gösterilmiştir.



Şekil 2.8 Aktif Karbondaki Bazik Gruplar

Fakat bazik karakterli aktif karbonlarda grafit tabakalarındaki elektron hareketi temel olarak artar [87]. Bu yüzeydeki elektronlar lewis bazı gibi hareket ederler [94]. Bazik aktif karbonlarda temel düzeydeki uç gruplarla ilgili bazı çalışmalar yapılmıştır. [95]. Leon y Leon ve arkadaşları [96] tarafından iki farklı çalışma yapılmış ve çalışma sonucunda bazik aktif karbon yüzeyindeki serbest oksijenin çözeltideki protonu absorbe ettiğini ve absorbe edilen yerin elektronca zengin bölge olduğu gördüler. Bu yüzden aktif karbon üzerindeki bazik yüzey lewis bazıyla ilişkilendirilir. Bazik aktif karbonların yüzeyinde bulunan azot bağlı uç grupların aktif karbonun CO₂ adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı görülmüştür. Azot bağlı bu gruplar iki şekilde oluşabilir. Azot içeren ajanlarla tepkimeye girerek ya da daha önceden yapıda bulunan azot ile bağlanarak oluşabilir. Azot bağlı bu gruplar genellikle şu grupları içerebilir. Amid gruplar, imid gruplar, piridin gruplar ve pirolik gruplar ve vb. [87, 97]. Azot içeren gruplar şekil 2.9’da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Azot İçeren Yüzey Gruplar: (a) Piyrol, (b) Primer Amin (c) Sekonder Amin, (d) Piridin, (e) İmin (f) Tertiary Amin, (g) Nitro, (h) Nitroso, (i) Amit, (j) Piridon, (k) Pyridine-N-oxide, (l) Quaternary azot

Azot içeren gruplar genellikle yapıya bazik özellik katarlar ve aktif karbonun yüzeyi ile asit moleküllerinin etkileşimlerini artırırlar [87, 98].

2.3.3. Aktif Karbonun Sınıflandırılması

Aktif karbonları, davranışları ve yüzey karakteristikleri açısından sınıflandırma yapmak gayet zor bir işlemdir. Bunun yanında yüzey alanı ile bir sınıflandırma yapmak ise yanlış olacaktır. Yüzey alanı adsorpsiyon için önemli bir parametre olsa da adsorblanacak molekülün büyüklüğü aktif karbonun gözenekleri içerisine girmesi gerekir. Aksi halde gözeneklere giremeyen malzeme adsorplanmamış sayılacak ve var olan yüzey alanının görülmemesine sebep olacaktır. Buna rağmen gözenek yapısı ve yüzey alanı aktif karbonları karşılaştırmak için kullanılan parametrelerdir. Bunların yanında ise adsorpsiyon kapasitesi de bu parametrelere dahil edilebilir [99].

2.3.3.1. Toz Aktif Karbon (PAC)

Tanecik boyutları 0,18 mm'den küçük olan öğütülmüş aktif karbonlardır. Genellikle yüzey alanları geniş olduğundan dolayı sıvı faz uygulamaları ve gaz adsorpsiyonu için kullanılır. En önemli kullanım alanı atık sularda renk, koku ve tat giderimidir. Kullanımının pratikliği sebebiyle en çok tüketilen aktif karbondur. Kullanımı oldukça pratiktir. Atık su içerisine bırakılır ve mekanik bir karıştırıcıyla karıştırılarak çözeltinin homojenliği sağlanır ve filtrasyon yöntemiyle çözeltilen ayrılır. Bu aktif karbonlar ayrıca tıbbi amaçla da kullanılır [99].

2.3.3.2. Granüler Aktif Karbon (GAC)

Toz aktif karbonlara daha büyük tanecik boyutlu ve daha küçük yüzey alanına sahip olan aktif karbonlardır. Tanecik boyutları genel olarak 2,5-5,0 mm arasında olan düzensiz şekilli olan aktif karbonlardır. Gaz ve sıvı adsorpsiyonunda kullanılır. Difüzyon hızı yüksektir. Genellikle akış sistemlerinde, suların saflaştırılmasında ve renk giderimi için kullanılır [100].

2.3.3.3. Pellet Aktif Karbon (Pellet AC)

0,8-5 mm arasında tanecik boyutuna sahip olan, basınç uygulayarak pellet şekline getirilen silindir şeklinde olan aktif karbonlardır. Genellikle gaz fazı uygulamalarında kullanılır [100].

2.3.3.4. Küresel Aktif Karbon

Tetralin ve naftalin karışımı içerisine bırakılan katran eriyerek küresel aktif karbon oluşturur. Daha sonra oluşan bileşik naftalin çözeltisi ile muamele edilerek hem naftalin ekstrakte edilir hem de yapıda gözeneklerin oluşmasına sebep olur. Oluşan aktif karbonun genellikle 373-673 K sıcaklığa ısıtılırken içerisinden ağırlıkça %30 oksijen içeren oksidasyon gazlarına maruz bırakılır. Oluşan ürün yaklaşık oksijenin %10'unu adsorplar. Daha sonra amonyak ile 423-973 K ısıtılarak karbondioksit veya su buharıyla aktive edilir. Oluşan aktif karbonların SO₂ ve NO₂ adsorpsiyon kapasiteleri oldukça iyidir. Ayrıca mekanik dayanıklılığı da oldukça yüksektir [101].

2.3.3.5. Emprenye Karbonlar

Alüminyum, gümüş, demir, magnezyum, çinko, lityum, ketonlar, kalsiyum, tersiyer aminler, iyot içeren karbonlar kullanılarak hazırlanan aktif karbonlardır. Örneğin; iyotla emprenye edilmiş aktif karbonlar, gazlardan SO₂ ve H₂S'in uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılmaktadır [102].

2.3.3.6. Polimer Kaplanmış Aktif Karbon

Fennimore ve arkadaşlarının, geçirgen bir “biocompatible” polimeri, önceden sentezlenen aktif karbonların üzerine kaplayarak oluşturdukları bir aktif karbon türüdür [102].

2.3.3.7. Karbon Moleküler Elek

Karbon moleküler elek homojen gözenek dağılımına ve birkaç angströmlük gözenek çapına sahip olan bir aktif karbon türüdür [103]. Karbon moleküler elekte gözenek çapı çok küçük ve aktif karbonlara kıyasla gözenek dağılımı daha dardır. Adsorbe edilecek moleküller için çok iyi bir seçiciliğe sahiptirler [104]. Bu moleküllerin gözenekleri su geçirmez bir yapıya sahip olabilirler. Bu yüzden karbon moleküler elek polar moleküller ayrımı için iyi bir seçicidir [105].

Karbon moleküler elekler genellikle seçiciliği ve adsorpsiyon kapasiteleriyle tanımlanırlar. Özellikle gaz karışımları için kullanılan karbon moleküler elek yüksek seçiciliğe sahiptir ve bu gözenek çapı dağılımı sayesinde sağlanır. Bu tür aktif karbonlarda adsorpsiyon kapasitesi mikro gözeneklere bağlıdır [106]. Eğer bu tür aktif karbonlar sentez esnasında gözenek çapları ve dağılımları ayarlanırsa adsorpsiyon kapasitesi artırılabilir [107]. Bu tür aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri adsorplanacak molekülün şekline ve büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir. Bazı araştırmalar göstermiştir ki farklı süreçlerde sentezlendikleri hammaddeye bağlı olarak difüzyon hızları farklılaşmıştır [104, 108].

Karbon moleküler elek özelliğine sahip aktif karbonların gözenek boyutları oldukça küçük ve dar dağılım göstermektedir. Adsorpsiyon işlemi sırasında adsorplanacak maddenin molekül boyutunun gözenek boyutu ile benzer boyutta olup olmadığı bilinmelidir. Burada moleküler elek çapının altında moleküler çapa sahip maddeler adsorplanabilecektir. [109]. Bu prosesin kinetiği ya adsorpsiyon eşitliği ile ya da difüzyon ile kontrol edilir [110].

Karbon moleküler elekler genel olarak hidrojen depolamada, havanın saflaştırılmasında, spesifik bileşenlerin ayrıştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Katalitik özellikleri üzerine de çalışmalar mevcuttur.

Karbon moleküler elek genellikle iki şekilde sentezlenir. Bunlarda ilki hammaddenin kontrollü pirolizi sayesinde gerçekleşir. İkincisi ise önceden sentezlenmiş olan aktif karbonun gözeneklerini modifiye etmektir. Bu işlem genellikle kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile gerçekleştirilir [111, 112]. Bunların yanında bu tür malzemeler plazma [113] ve mikrodalga yöntemiyle [104] sentezlenebilir.

2.3.3.8. Aktif Karbon Fiber

Bu yapılar genellikle viskon (kayın ağacından üretilir ve bir tekstil hammaddesidir. Aynı pamuk gibi selülozdan meydana gelir), poliakrilik, fenolik reçine ve rayon (yeniden kazanılmış selülozdan imal edilir. Yumuşaklık, yüksek nem tutma ve şekil muhafaza etme gibi özellikleri vardır) gibi sentetik yapıların yüksek sıcaklıklarda piroliz ve aktivasyonla sentezlenir. Sentezlenen bu yapı diğer aktif karbonlara göre daha düzgün gözenek boyutuna ve daha dar gözeneklere sahiptir. Bunların yanında lif çapları sayesinde daha hızlı adsorpsiyon gerçekleştirebilir. Yapısı daha fazla grafit benzerlik gösterdiğinden dolayı daha yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir ve yüksek sıcaklıklara dayanımı yüksektir. Yapı liflerden dolayı daha esnek ve daha kuvvetli olduğundan dolayı kağıt ve giysi gibi farklı uygulama alanlarına da sahiptir [102].

2.3.4. Aktif Karbon Sentezinde Kullanılabilen Hammaddeler

Aktif karbon içerisinde karbon bulunan bütün maddelerden sentezlenebilir. Fakat bu sentezler sonucunda meydana gelen aktif karbonun kalitesi önemli olduğu için aktif karbon sentezi için malzeme seçimi dikkatli yapılmaktadır. Bunun yanında aktif karbonun sentezi için kullanılacak hammaddede bazı özellikler aranmaktadır.

Bunlar;

- ✓ Yüksek karbon içeriği
- ✓ Yüksek üretim verimi
- ✓ Düşük mineral madde içeriği
- ✓ Kolay elde edilebilme
- ✓ Düşük maliyet
- ✓ Kolay karbonize edilebilme
- ✓ Kolay aktive edilebilme
- ✓ Depolama sırasında bozulmama [114]

Son yıllarda aktif karbon üretiminde genellikle atık malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. Bunun sebebi hem atık maddelerin doğayı kirletmesini engellemek hem de bu atık malzemelerden doğaya yardımcı ve temizleme özelliği yüksek olan aktif karbonlar sentezlemektir. Bu yüzden doğada en çok bulunan biyokütleler ve bu

biyokütlelerden meydana gelen meyveler ve özellikle de bu meyve kabukları ve çekirdekleri kullanılmaktadır.

Aktif karbonlarda kullanılan hammadde aktif karbonun özelliklerini etkilemektedir. Bunun yanında aktif karbonun karbonizasyon sıcaklığı, ısıtma hızı ve yüksek sıcaklıkta bekleme süreleri aktif karbonların özelliklerini değiştirmektedir. Bunların yanında eğer malzemeye aktivasyon uygulanacaksa uygulanan aktivasyonun çeşidi, kullanılan kimyasallar, kullanılan gazlar, aktivasyon sıcaklıkları ve aktivasyon ısıtma hızları bu aktif karbonların özelliklerini değiştiren parametrelerdir.

Ticari satılan aktif karbonlar genellikle 3 ayrı maddeden sentezlenir. Bunlar odun, kömür ve Hindistan cevizidir. Ticari aktif karbonun özellikleri çizelge 2.5'te verilmiştir [114].

Çizelge 2.5. Ticari Aktif Karbonun Özellikleri

Özellikler	Kömür Aktif karbon (toz)	Ağaç Aktif Karbon (Toz)	Hindistan Cevizi Aktif Karbon (Toz)
Çap	0,7-2,5 mm	0,5-2 mm	0,4-3 mm
Gözenek Hacmi	0,8-1,2 cm ³ /g	0,8-1,5cm ³ /g	0,7-1 cm ³ /g
BET Yüzey Alanı	750-850 m ² /g	900-1200 m ² /g	590-1500 m ² /g
Kül	≤%5	≤%6	≤%5
Sertlik	≥%92	≥%90	≥%90
Sülfat	≤%0,1	≤%0,1	≤%0,075
Klorür	≤%0,05	≤%0,025	≤%0,05

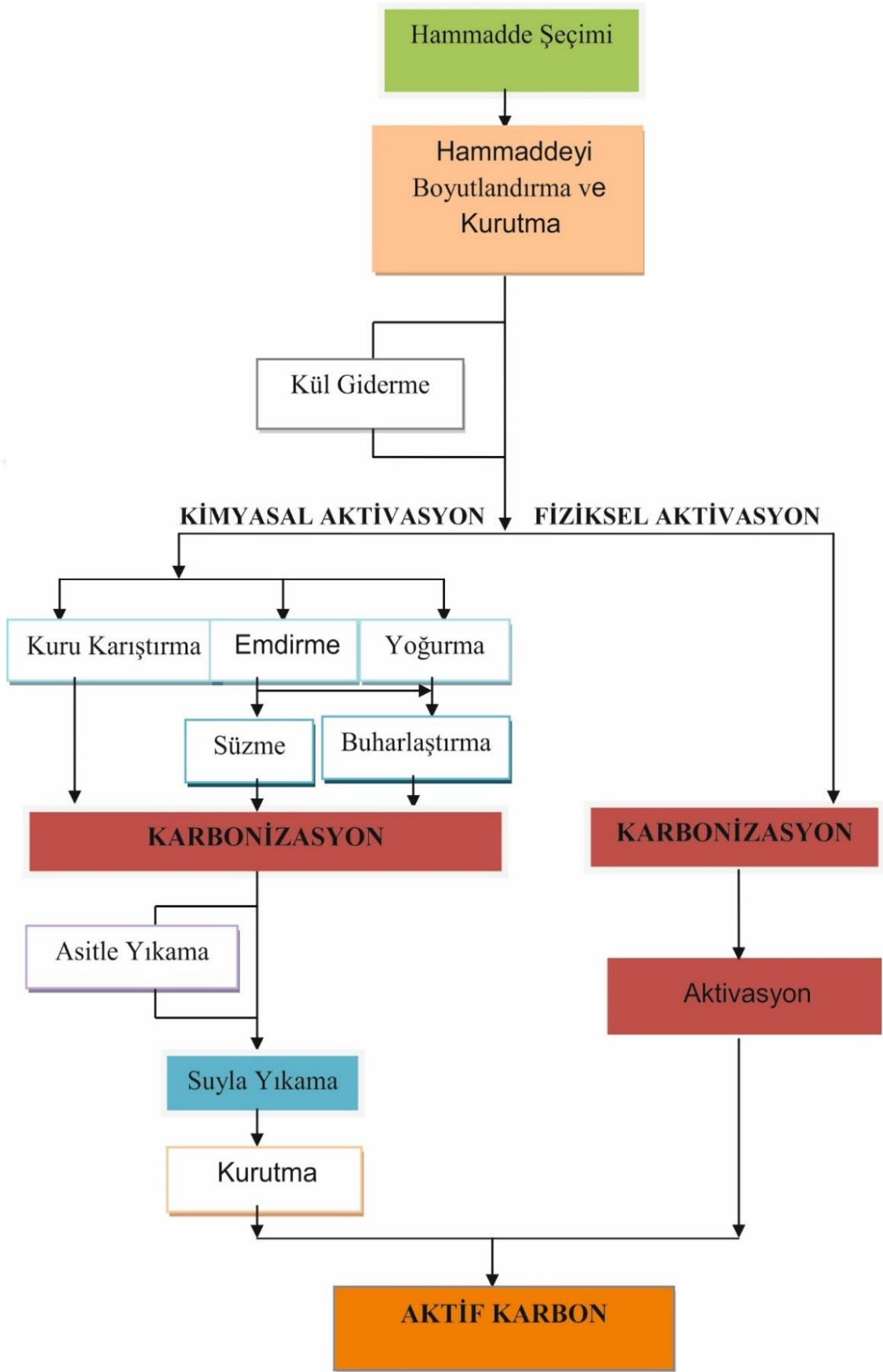
2.3.5. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki şekilde sentezlenir. Fakat aktif karbon sentezi için kullanılacak olan hammaddeye bazı işlemler uygulanabilir. Bu işlemler yıkama, kurutma, parçalama, öğütme ve hammaddeyi istenilen boyutta kullanmak için eleme işlemleridir [115].

Yıkama işlemi aktif karbon sentezi için önemli bir işlemdir. Bu işlem sırasında hammadde üzerindeki organik bileşikler, toz, kum ve kirlilikler giderileceği için aktif karbonda kül miktarı azalacaktır. Sulaiman ve arkadaşları [116] palmiye ağacının dış kabuğu, yaprağı ve gövdesi üzerinde yıkama ile ilgili yaptığı çalışmada farklı sonuçlar elde etmişlerdir. Her bir hammaddeden 100 gram alınarak 5 litre saf su ile yıkandı ve bu numunelerde kül deneylerini gerçekleştirdi. Sonuç olarak kül miktarlarında yaklaşık olarak %43,15 kabukta, %52,18 yapraklarda ve %7,42 ise gövdesinde azalma elde edildi [116]. Ayrıca yıkama esnasında kullanılan saf suyun sıcaklığı da hammadde de istenmeyen maddelerin çözünürlüğünü etkileyip onların ayrılmasında rol oynadığı için önemli bir parametredir [117]. Bundan dolayı iyi bir yıkama ve kurutma sentezlenen aktif karbonda kül miktarını düşürmesinin yanında adsorpsiyon kapasitesini ve mekanik dayanımını arttıracak düşünülür [118]. Bunun yanında kurutma her ortamda yapılabileceği için hammaddenin yıkanması fazladan bir maddiyat içermeyeceği için her numune için yapılmasında fayda vardır [119]. Abdullah ve Gerhauser'ın yaptığı çalışmalarda [119] hammaddenin yıkama esnasında farklı parametrelerin olduğunu ve bunların önem arz ettiği söylenmiştir. Bunlar yıkama sırasında hammaddenin karıştırılması, hammaddenin küçük parçalar haline getirilerek yıkanması, yıkama esnasında kullanılan suyun miktarı ve hammaddeyi su içerisinde bekletme zamanıdır [119]. Yıkamada kullanılan malzemeler ile giderilen kül miktarı Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Yıkamada Kullanılan Malzemeler ile Giderilen Kül Miktarı

KÜL MİKTARI (WT%)	YIKAMADA UYGULANAN PROSES
1,03	100 g hammadde, 250-355 mm boyuta öğütme, 7L su içerisinde 24 saat bekletme, Oda sıcaklığı
2,14	100g hammadde, 2-3 cm boyuta öğütme, 5L su içerisinde 20 dakika bekletme, Oda sıcaklığı
3,05	100g hammadde, 2-3 cm boyuta öğütme, 5L su içerisinde 10 dakika bekletme, Oda sıcaklığı
3,68	Üzerinden su dökerek 100 g hammadde, 2-3 cm boyuta öğütme, 1 dakika, Oda sıcaklığı
5,43	Yıkama olmaksızın



Şekil 2.10. Aktif Karbon Üretim Şeması

Ticari aktif karbonlar toz (Powder), granüler ve pellet aktif karbonlar olmak üzere 3'e ayrılır. Aktif karbon türleri ve özellikleri Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Aktif Karbon Türleri ve Özellikleri

TÜR	ÖZELLİKLERİ
TOZ (POWDER)	➤ Üretilen hammaddenin boyutu $\leq 0,18$ mm ➤ Ortala boyut 1,15-2,5 mm ➤ Ortama direk katma ve ayırmak için filtrasyon uygulama ➤ Genellikle sıvı faz ve gaz fazında kullanma
GRANÜL	➤ Şekli düzensiz, boyutu 2,5-5 mm ➤ Sıvı ve gaz adsorpsiyonun da kullanma
PELLET	➤ Toz aktif karbon sıkıştırılması ve pelet şeklini alması ➤ Ortalama boyut 0,8-5 mm ➤ Genellikle gaz fazı kullanımı ➤ Yüksek mekanik dayanım.

Puligundla ve arkadaşları [123] ön işlemler sırasında bazı kriterlerin olması gerektiğini söylemişlerdir. Bunlar ön işlemler için az enerji tüketimi, az atık çıkması, en az düzeyde kimyasal ve su kullanımı ve işlem sırasında düşük risktir.

Aktif karbon sentezi sırasında hammaddeye uygulanan ön işlemlerden sonra hammaddeye uygun aktivasyon yöntemi yapılarak aktif karbon sentezi gerçekleştirilir.

2.3.5.1. Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, karbonizasyon (piroliz) ve/veya aktivasyon olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir. Karbonizasyon aşamasında hammadde N_2 ortamında 300-1000°C sıcaklıkta 1 saat süre ile ısıtılma tabi tutulur. Karbonizasyondan sonra aktivasyon işleminde CO_2 , su buharı ya da CO_2 ve N_2 karışımında karbonize numune 800-1000°C maksimum sıcaklıkta 1 saat süre ile aktive edilir. Reaktör çıkışında hava ve/veya su ile oda sıcaklığına soğutulur [124]. Karbonizasyon esnasında hammadde karbonca zenginleşir ve gözenekler oluşmaya başlar. Fakat bu gözenekler tam olarak açılmamış ve geliştirilebilen gözeneklerdir [125].

Karbonizasyon 4 temel basamaktan oluşmaktadır. Sıcaklık 200°C'nin altında iken hammaddeden nem ve su uzaklaşır. Sıcaklık 170°C-270°C' arasına ulaştığında

hammadde hafif bir piroliz sıvısı ve genellikle biyokütle hammadde ise organik asitler çıkmaya başlarken hammadde bozulmaya başlar. Sıcaklık 270°C-350°C'ye ulaştığında ise artık hammadde önemli şekilde bozulur ve yapıda önemli ölçüde gaz ve sıvı çıkarken char diye adlandırılan katı hammadde oluşmaya başlar [117]. Sıcaklık 350°C'yi geçtiği zaman yapıdaki karbon yüzdesi artmaya başlar ve gözenekler yavaş yavaş oluşmaya başlar [126]. Fakat bu oluşmaya başlayan gözenekler küçük ve yeterli alana sahip değildir. Bu oluşan gözenekler 300 m²/g daha düşük ve adsorpsiyon kapasitesi uygulamalar için yeterli değildir [127]. Nizamuddin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada [126] piroliz sıvısı tarafından gözeneklerin kapandığını ve gözeneklerin açılması gerektiğini ifade etmişlerdir. Bu yüzden gözeneklerin hem açılması hem de gözeneklerin daha da büyümesi için aktivasyon prosesine ihtiyaç duyulmaktadır [128]. Farklı aktivasyon teknikleri ile kıyaslandığında, fiziksel aktivasyon ticari boyutta kullanılan tek yöntemdir. [129]. Yapısal düzenlenme hemen hemen tamamlanmıştır. Bunun yanında fiziksel aktivasyon diğer metotlara göre daha ucuz ve daha çevrecidir. Çünkü kimyasal kullanımına ihtiyaç olmadığı için kimyasal atığı çıkmaz [130]. Fakat uzun süreli yapılan aktivasyonlarda aktif karbonda düşük karbon miktarı ve fazla enerji tüketimi söz konusudur.

Fiziksel aktivasyonun klasik olarak çift aşamalı olmasına rağmen farklı çalışmalarda mevcuttur. Herawan ve arkadaşları [131] fiziksel aktivasyonu tek bir aşamada gerçekleştirmişlerdir. Hammadde maksimum sıcaklığa (1000°C) N₂ atmosferi altında ulaşır. Bu sıcaklığa geçer geçmez N₂ gazı kesilerek sisteme oksitleyici gaz verilir ve sistem maksimum sıcaklıkta tutulur. Diğer bir deyişle klasik metot ve bu metot arasındaki fark, klasik metotta hammadde N₂ ortamında ısıtılır ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Daha sonra oluşan char oksitleyici gaz ortamında tekrar ısıtılır. Bu metottun aksine tek aşamada yapılan fiziksel aktivasyonda karbonizasyon sıcaklığına ulaşınca oksitleyici gaz atmosferi oluşturulur. Bu tek aşamalı fiziksel aktivasyon işlemi klasik metot fiziksel aktivasyon işlemi göre daha avantajlıdır. Bu avantajlar sentez için gereken sürenin azalması, enerji tüketiminin azalması, ticari olarak maddi kazanç sağlaması şeklinde sayılabilir [117].

Fiziksel aktivasyonda en çok tercih edilen oksitleyici CO₂' tir. Bunun sebebi gaz hem oda sıcaklığında kaldığında reaksiyon vermeyerek temiz kalması hem de 800°C'ye kadar düşük reaksiyon göstermesidir [132-135].

Fiziksel aktivasyon sırasında CO₂, char ile reaksiyona girer. Bu reaksiyon sonucunda CO oluşurken char üzerindeki kapalı gözenekler açılır ve açık gözenekler de daha fazla gelişerek aktif karbonun yüzey alanı artar [127, 133, 136].



Endüstriyel açıdan yüksek saflıkta CO₂ kullanmak yüksek maliyet gerektirdiği için uygun değildir. Bu yüzden Lopez Ch ve arkadaşları [137] saf CO₂ yerine baca gazı kullanmayı tavsiye etmişlerdir. Sonuç olarak baca gazında yüksek miktarda CO₂ bulunmaktadır. Fakat baca gazı kullanılmadan önce ön işlemlere tabi tutularak CO₂ miktarı arttırılmalıdır. Baca gazı kullanıldığında sentezlenen aktif karbonun yüzey alanı 804 m²/g iken saf CO₂ kullanıldığında yüzey alanı 1252 m²/g, ticari aktif karbonlarda ise 500-1500 m²/g aralığındadır.

Fiziksel aktivasyonda saf CO₂ kullanılmasının yanında N₂ ve CO₂ karışımı da kullanılabilir [130, 138, 139]. Bu karışım kullanıldığında azot yapıdan uzaklaşırken char ve CO₂ reaksiyona girer. Endüstriyel kullanımda N₂ ve CO₂ karışımı baca gazının ön işlemleri olmadan elde edilir [140].

Son zamanlarda fiziksel aktivasyonda CO₂ yerine su buharı da kullanılmaktadır. Amosa ve arkadaşları [141] meyve çekirdekleri üzerine yaptığı fiziksel aktivasyonda CO₂ ve su buharı kullanmışlardır. Bu çalışmada su buharı için ortaya çıkan yüzey alanı 1185,3 m²/g iken CO₂ kullanılarak sentezlenen aktif karbondaki yüzey alanı 713 m²/g'dır. Yüzey alanındaki bu fark su buharının reaksiyona girme oranının CO₂ den fazla olması ve su buharı molekülünün küçük olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta su buharı parçalanarak yanma reaksiyonunu artırdığından yüzey alanı artarken aktif karbon verimi düşmektedir.

Rafsanjani ve arkadaşları [142] su buharı kullanımında çıkan yüksek yüzey alanını şu şekilde açıklar. Su buharı molekülleri küçük olduğundan dolayı char üzerindeki gözeneklere daha hızlı girer ve karbonla daha hızlı tepkime vererek gözeneklerin daha fazla büyümesine sebep olur.

Benzer şekilde Hashemipour ve arkadaşları [143] aynı aktivasyon sıcaklığında çalışarak su buharının reaksiyona girme oranının daha yüksek ve su buharının CO₂'den

daha hızlı hareket ettiğini görmüşlerdir. Ayrıca su buharının CO₂'den 4 kez daha hızlı olduğu görülmüştür. Aynı sonucu yakalamak için CO₂'de maksimum sıcaklığın yaklaşık olarak 850 °C'den 900 °C'ye yükselmesi ya da reaksiyon süresinin artması gerekmektedir [144]. Su buharı aktivasyonunda oluşan aktif karbonda yüksek oranda mezo gözenekler oluşurken CO₂ kullanıldığında aktif karbonun yaklaşık %90'nı mikro gözeneklerdir [145]. Bu yüzden elde edilmek istenen aktif karbona göre aktivasyonda kullanılan oksitleyici gaza karar verilmelidir.

2.3.5.2. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon tek aşamada gerçekleştirilir. Hammadde uygun kimyasal ile farklı kütleli oranlarda karışım hamur kıvamına gelinceye kadar su ilave edilir. Bu olaya emdirme ya da impregnasyon denir. Karışım etüvde kurutulurken daha sonra kullanılan kimyasalın maksimum ısıtılma sıcaklığında azot gazı kullanılarak inert atmosferde aktivasyon işlemine tabi tutulur [146-148]. Örneğin KOH, NaOH, Na₂CO₃ için maksimum aktivasyon sıcaklığı 800°C, ZnCl₂ için 500-700°C, H₃PO₄ için 500-800°C sıcaklık değerlerine sahiptir. İmpregnasyon oranı kütleli olarak 1:1-1:4 oranları aralığında değişir. Maksimum sıcaklıkta kalma süresi 1 saat olup fırın oda sıcaklığına soğutulduktan sonra kimyasal olarak baz ve ZnCl₂ kullanıldığında HCl ilave edilerek saf su ile yıkama yapılır. Fiziksel aktivasyonla kıyaslandığında bu aktivasyon şeklinin bazı avantajları mevcuttur. Bu avantajlar düşük aktivasyon sıcaklığı, daha kısa proses süresi ve yüksek yüzey alanı elde edilmesidir [129, 147]. Hammaddelerde bazik olarak potasyum hidroksit (KOH), potasyum karbonat (K₂CO₃) gibi, asidik olarak fosforik asit (H₃PO₄), sülfürik asit (H₂SO₄) gibi, metal tuz olarak çinko klorür (ZnCl₂) gibi kimyasallar kullanılır. Farklı tür kimyasallar hammaddeye farklı şekillerde etki edeceğinden oluşan aktif karbonun adsorpsiyon davranışları da farklı olacaktır. Arami-Niya ve arkadaşları [149, 150] aynı koşullarda H₃PO₄ ve ZnCl₂ ile palmye ağacı kabuğunu kimyasal aktivasyonla aktif karbon sentezinde kullanmışlardır. Sonuç olarak H₃PO₄ kullanılarak sentezlenen aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek hacmi ZnCl₂ kullanılabildiğine göre daha yüksek çıkmıştır. Aktif karbon yapısındaki değişiklik aktivasyon oranı ile de değişiklik gösterir.

Kimyasal aktivasyonda kimyasal malzeme doğrudan hammaddeye uygulanabileceği gibi piroliz aşamasında geçerek gelen ve char diye adlandırılan katı

malzemeye de uygulanabilir. Bu uygulamalar son ürün olan aktif karbonlar da farklılıklara sebep olur.

Pietrzak ve arkadaşları [128] iki farklı şekilde bir çalışma yapmışlardır. Öncelikle ham maddeye kimyasal eklemişler ve daha sonra hammaddeyi piroliz yaptıktan sonra kimyasal eklemişlerdir. Farklı olarak tekrar hammaddeye ekleyecekleri kimyasalı suda çözerek eklemişler ve hammaddeyi piroliz yaptıktan sonra char'a kimyasalı sulu olarak eklemişlerdir ve bütün numuneleri aynı şartlar altında kimyasal aktivasyona tabi tutmuşlardır. Bu deney sonucunda sıvıda çözülerek eklenen numunelerin yüzey alanları $343 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $553 \text{ m}^2/\text{g}$ iken direk kimyasalın katıldığı numunelerdeki yüzey alanı $704 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $788 \text{ m}^2/\text{g}$ dır. Buradan anlaşıldığı üzere kimyasal aktivasyonda yüzey alanı yükseltirken hammaddenin suda çözünmeden ve char üzerine eklenmesi yüzey alanında artışa sebep olacaktır.

Ayrıca Lillo-Rodenas ve arkadaşları [151] sulu NaOH çözeltisini hammaddeye eklemişler ve örneği hava ve CO_2 içeren atmosferde sıcaklığa tabi tutmuşlardır. Katı şekilde karıştırılan kimyasaldan ziyade bu şekilde yapılan numunenin gözeneklerinin daha fazla geliştiği görülmüştür.

ZnCl_2 güçlü bir su uzaklaştırıcısıdır. Fakat kimyasal aktivasyonda bu kimyasal kullanıldığı zaman piroliz sıvısını ve yapıdan çıkan diğer istenmeyen sıvıların çıkışını önleyeceği için gözeneklerin çok fazla gelişmesini engeller. ZnCl_2 karbon yapısındaki uçucu maddelerin yapıdan çıkmasını da hızlandırır. Bundan dolayı gözenekler hızlı bir şekilde oluşur ve yapının adsorpsiyon kapasitesini artırır. Fakat ZnCl_2 'nin aşındırıcı etkisi en büyük dezavantajıdır. [152]. Bunun yanında ZnCl_2 kullanılarak üretilen aktif karbonlar da çinko kalıntısı kalabilir. Bunun yanında çinko eczacılık ürünlerinde ve gıda ürünlerinde kalıntı oluşturması nedeniyle toksik etkisinden dolayı kullanılmamaktadır [153]. Ancak çinko yüklenmiş aktif karbonlar hidrojen sülfür gideriminde kullanıldığından endüstriyel üretimi önemlidir. Çinko klorür kullanıldığında sonuç ürün aktif karbon katı yoğunluğu yüksek (rijit), yüzey alanı $1200\text{-}1700 \text{ m}^2/\text{gram}$ aralığındadır. Kütlesel oran 1/1 olarak kullanılmaktadır.

Kimyasal aktivasyonda kullanılan diğer bir kimyasal olan KOH en fazla kullanılan bir diğer kimyasaldır. KOH kullanıldığında biyokütle ile çok hızlı reaksiyona girerek makromoleküler yapıyı deformasyona uğratar. 800°C sıcaklıkta ısıtılma işlemi yapı düzenlenmesi sonucu makromoleküler yapı büyük oranda parçalanır.

Sonuç ürün yoğunluğu düşük fakat yüzey alanı yüksek 1200-5000 m²/gram düzeyinde spesifik kullanım alanı olan aktif karbon üretilmiş olur. KOH hammadde üzerine uygulanabileceği gibi piroliz sonucu oluşan ve char diye adlandırılan katının üzerine uygulanabilir. Kütle oran 1/1, 1/2, 1/3 ve 1/4 değerlerinde kullanılır. Ancak karbonize katı hammadde olarak kullanıldığında ısıtma işlemi sonucu metalik potasyum oluşacağından son derece dikkatli olunmalıdır. Eğer pirolizi gerçekleştirilmiş char üzerine eklenirse önceden oluşmuş gözeneklerin içerisine nüfus eder. Böylece gözeneklerin daha da gelişmesini sağlar [147, 154]. Piroliz ile oluşan char yapısı KOH kimyasalına karşı çok hassastır. Bundan dolayı yapıda yüksek miktarda mikro ve mezo gözenekler oluşturur [155]. Bu kimyasalın kullanılmasında çoğu zaman yüksek yüzey alanı oluşturmaya rağmen bu kimyasal ile sentezlenen aktif karbonlarda son ürün verimi oldukça düşüktür [147].

Alkali metal hidroksitler bazik yapılarından dolayı çok fazla korozyon yapması nedeniyle tercih edilmemektedir. Bu nedenle alkali metal oksitler yerine genellikle daha zararsız kimyasallar kullanılır. Bundan dolayı alkali metal oksitlerin en iyi alternatiflerinden birisi K₂CO₃'tür [132, 156,157].

Kimyasal aktivasyonda kullanılan KOH ve NaOH gibi alkali metal hidroksitlerle char arasında gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibidir.

- Chara etki eden alkali hidroksit yüzeydeki karbon tarafından indirgenerek potasyum ve sodyum serbest hale geçer.
- Serbest hale geçen sodyum ve potasyum char içerisindeki karbon tabakalarının arasına yayılır ve yapının şişmesini sağlar.
- Ortam sıcaklığının yükselmesiyle beraber alkali metal yapıyı yıkarak yapıdan uzaklaştırır ve bu uzaklaştığı noktalarda mikro gözenekler oluşur.
- Kullanılan kimyasal hidroksitinde bulunan oksijen ile oksidasyon sonucu fiziksel aktivasyon gerçekleşmesi ve karbondioksit, karbon monoksit ve hidrojen gazı meydana gelir.

Bu koşullar altında kullanılan kimyasallarda çok hızlı bir ısıtma, yapının daha fazla gözenekli olmasını sağlarken oluşan aktif karbonun toz olmasına sebep olacaktır [158].

2.3.6. Aktif Karbon Kullanım Alanları

Aktif karbonlar yüksek yüzey alanları, gözenekli yapısı ve adsorpsiyon kapasiteleri sayesinde birçok endüstride kullanılmaktadırlar. Kullanım amaçlarına göre iki kategoriye ayrılan aktif karbonlar sentez özelliklerine göre ve kullanılan hammaddeye göre özellikleri değişmekte ve hangi kategoride kullanılacaklarına karar verilmektedir. Kullanım alanları sıvı faz uygulamaları ve gaz fazı uygulamaları olarak ayrılır. Sıvı faz uygulamalarında en önemli uygulama alanları su saflaştırma, renk koku ve tat giderimi, organik veya inorganik safsızlıkları giderme ve madencilik sektöründe kullanılır [81].

Gaz fazı uygulamalarında endüstriyel boyutta eczacılık ve tıpta, gaz maskelerinde, havalandırma proseslerinde, nükleer santrallerde, sigara izmaritlerinde kullanılmaktadır. Toplam üretilen aktif karbonları yaklaşık olarak %80'i sıvı faz uygulamalarında yaklaşık %20'si de gaz fazı uygulamalarında kullanılır [159].

2.3.6.1. Sıvı Faz Uygulamaları

Sıvı faz organik ve inorganik bileşenlerin adsorpsiyonları aktif karbonların en önemli uygulamalarındandır [160]. Bunun yanında kirli suların ve yer altı sularının saflaştırılmasında aktif karbon kullanım oranı gittikçe artmaktadır [161]. Aktif karbonlar saflaştırma işlemlerinin ön işlemlerinde, saflaştırma işlemlerinde veya ileri düzey saflaştırmalarda kullanılır. Sıvı faz uygulamalarındaki adsorpsiyon, adsorplanan madde ile aktif karbonun etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Adsorplanacak madde elektrolit olduğu zaman aktif karbon ile elektrostatik bir etkileşim meydana gelir. Bu elektrostatik etkileşimlerdeki itme ve çekme kuvvetleri aktif karbon yüzeyindeki elektron yükü, adsorplanacak maddenin kimyasal yapısı ve çözeltideki iyon yükü ile değişmektedir. Elektrolit olmayan sıvılarda ise bu etkileşimler Van der Waals etkileşimleri, hidrofobik, hidrofilik etkileşimler ve hidrojen bağlarıyla gerçekleşir [159]. Ayrıca aktif karbon ve adsorplanacak malzeme arasındaki olay adsorbatın molekül büyüklüğüne, çözünürlüğüne ve asidik veya bazik oluşuna da bağlıdır [162]. Adsorbatın aromatik oluşu ve aromatik halkadaki elektronların serbest halde bulunmasından dolayı aktif karbonun yüzeyi ile itme ve çekme kuvvetlerine sebep olur. Buda adsorpsiyonu engelleyen ya da arttıran bir sebeptir. Aktif karbon sulu çözelti içerisine bırakıldığında bir elektriklenme olur. Bunun sebebi aktif karbonun

yüzey grupları, çözeltideki iyon miktarı, çözelti pH'ından ya da adsorbatın yüzey karakterinden kaynaklanmaktadır [163].

İyon adsorpsiyonunda sıvı faz içerisindeki iyonlar aktif karbon yüzeyine bağlanma şekli için 3 farklı mekanizma ön görülmüştür. Bu mekanizmalardan birincisi adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bu kaynaklanmada aktif karbonun yüzey grubu önemlidir ve etkileşimi fazla olan yüzey grupları genellikle oksijen içerenlerdir. İkinci mekanizma ise gözeneklerden içeri giren madde belli bir süre sonra adsorpsiyon potansiyelini arttıracak ve gözenekler daralacaktır. Bundan dolayı adsorbsiyon güçlü bağlarla kurulacak ve yapı iyonları bırakmayacaktır. Üçüncü mekanizma ise kuvvetli veya zayıf asit ve bazların anfoter gibi davranan aktif karbon yüzeyleri ile etkileşmesi sonucu oluşan adsorpsiyondur [159].

Aktif karbon yapısında bulunan hetero atomlar adsorpsiyon esnasındaki etkileşimleri oldukça fazla etkiler. Ayrıca bu atomları aktif karbonların yüzey gruplarında da önemli etkileri vardır ve yüzeyin karakteristik özelliğinin oluşmasını sağlar ve elektrostatik veya elektrostatik olmayan kuvvetlerin oluşmasında etkin rol oynar [85].

2.3.6.1.1. Organik Kirlilik Adsorpsiyonu

Artan endüstri atıkları ve bu atıkların orman ve tarım bölgelerine ulaşmasından sonra nehirleri kirletmesi en temel organik kirliliği ortaya çıkarır. Bu kirliliklere genellikle boyalar, ilaçlar, kullanılan dezenfektanlar, tarım ilaçları ve evlerde kullanılan kimyasallar sebep olmaktadır. Doğanın kendisini yenileme özelliği olarak bilinen biyolojik temizliğin bu sorunla tamamen başa çıkamayacağı görülmüştür. Bu yüzden bu kirlilikleri temizlemek amaçlı dışardan bir etkiye ve yeni sentezlenecek malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. En geniş ve en iyi adsorpsiyon malzemelerinden biri olan aktif karbon bu noktada önem arz etmektedir [163, 164].

Literatürde organik bileşiklerin adsorpsiyonu ile ilgili birçok çalışma bulunmasına rağmen, temel bir adsorpsiyon mekanizmasından söz etmek mümkün değildir. Fakat bazı organik kirlilikler için adsorpsiyon mekanizmaları bulunmasına rağmen bunlar da tartışılmaktadır [159]. Radovic ve arkadaşları bu olay üzerine yaptıkları araştırmada [160] teorik çalışmalar ve yapılan deneyler göz önünde bulundurarak bu konuyu açıklamaya çalışmışlardır. Bu konu hakkında iki farklı öneri ileri sürmüşlerdir. Bunlardan birincisi aromatik yapıların adsorpsiyonları kısmen

fiziksel ve kısmen kimyasal olarak gerçekleşmektedir. İkincisi ise p-p etkileşimleri uygun koşullarda üstün gelmekte ve bu kuvvet adsorbenti ve adsorbanı bir arada tutmaktadır. Bunun yanında farklı görüşlerde mevcuttur. Adsorblanan madde ve adsorbans arasında elektron alışverişi olduğu ve birinin donör iken diğzerinin alıcı olduğudur. Molekül orbital teorisinde verilen HOMO ve LUMO seviyesindeki farklı elektronların transfer edildiği düşünülür. Bu transferler kimyasal adsorpsiyon için geçerli bir durumdur [159].

Organik maddelerin adsorpsiyonunda aktif karbonun karakteristik özellikleri önem arz etmektedir. Bu özellikler arasında gözenek büyüklük dağılımı ve yüzey kimyasıdır. Bunun yanında adsorplanacak maddenin özelliği de adsorpsiyonu arttıracak özelliğe sahip olabilir [159].

Adsorpsiyon kapasitesi organik molekülün gözeneklere sığabilmesine bağlıdır. Bu yüzden uygun deney koşullarında fenol gibi küçük moleküller mikro gözeneklere, doğal organik maddelerde mezo gözeneklere ve bakterilerinde ise makrogözeneklere girebilir [159].

2.3.6.1.2. Ağır Metal Adsorpsiyonu

Madencilik, resim, araba üretimi, metal üretimi, tarımda gübreleme, ilaçlama gibi endüstriler tarafından doğaya salınan ağır metaller suların kirlenmesinin en büyük etkenlerdendir. Suların ağır metal ile kirlenmesi insan hayatı için en tehlikeli durumlardan biri olarak görülür [159].

Dünya sağlık örgütüne göre en toksik maddeler kadmiyum, demir, kurşun, civa, nikel ve kromdur. Bugüne kadar aktif karbonla ağır metal giderimi için birçok deney yapılmış ve bu giderimde aktif karbonun kullanımının ekonomik ve kolaylığı görülmüştür [165]. Bu yüzden ağır metal su arıtımında aktif karbonun kullanımı oldukça fazladır. Hala birçok araştırmacı ağır metal giderimi için çalışmaktadır [166, 167].

Metalik iyonların adsorpsiyon proseslerinin doğrudan anlaşılması biraz zordur. Çünkü küçük metalik türler çözelti içinde oldukça yüklenirler ve aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu elektrostatik bir şekilde gerçekleştirir [168]. Bu adsorpsiyonu etkileyecek faktörler metal iyonun türü, metal iyonun kompleksi, çözeltinin pH'ı, aktif karbon için yüzey kimyası, yüzey alanı ve yapının gözenekliliğidir. [159].

2.3.6.2. Gaz Fazı Uygulamaları

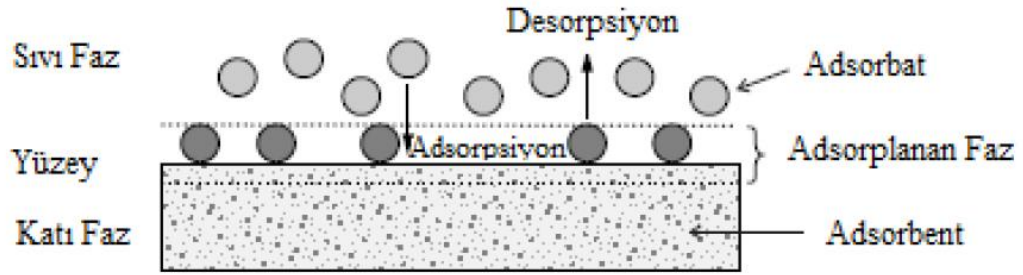
Aktif karbonun gaz fazı kullanımı özellikle 1. Dünya savaşı sırasında klor gazından korunmak amaçlı kullanılmış ve daha gaz fazı kullanım amacı artmıştır. Aktif karbonun gaz fazı kullanım yerleri aşağıda liste halinde verilmektedir.

- ✓ Gaz maskesi olarak askeri kişisel korumalarda
- ✓ Sigara filtrelerinde
- ✓ Endüstriyel gaz maskelerinde
- ✓ Gaz karışımlarını saflaştırmada
- ✓ Endüstriyel gaz saflaştırmalarda SO_2 , H_2S , CS_2 gibi gazları uzaklaştırmak amaçlı
- ✓ Petrol rafinelerinde
- ✓ Kanalizasyon ve jeotermal bölgelerde
- ✓ Otomobillerde benzin geri kazanımında
- ✓ Doğal gaz depolama ve saflaştırmada
- ✓ Organik ve inorganik proseslerde kataliz olarak
- ✓ Karbon moleküler elek özelliğine sahip olan aktif karbonlarda gaz karışımlarını ayırmada

Gaz fazı uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar gaz basıncına dayanıklı olmak zorundadır. Bunun yanında yüksek yüzey alanı iyi geliştirilmiş mikro gözenek ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmak zorundadır. Bunların yanında gaz akışına düşük direnç göstermelidir. Bu tür aktif karbonların diğer bir özelliği ise artan sıcaklıkla adsorbana iyice yayılırlar ve basıncı düşer [158].

2.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon atom, iyon veya moleküllerin bir katının yüzeyine tutunması olarak tanımlanır. Bu olay sırasında maddeleri üzerinde tutan maddeye adsorban veya adsorplayıcı, maddenin üzerinde tutunan maddeye adsorbat veya adsorplanan denir. Madde üzerinde tutunan maddenin tekrar ayrılmasına ise desorpsiyon denir [169]. Adsorpsiyon şeması şekil 2.11’de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Adsorpsiyon Şeması

Adsorpsiyon ilk defa 1773 yılında Scheele ve 1777 yılında Fontama tarafından deneysel olarak çalışılmıştır [170]. Bu çalışmalar kömür ve killeri aracılığıyla olup baca gazları üzerinde yapılmıştır. Adsorpsiyon terimi ilk defa Du Bois-Reymond tarafından önerilmiş olmasına rağmen ilk defa Kayser tarafından literatüre geçirilmiştir. Daha sonra yapılan çalışmalarla sabit sıcaklıkta izoterm ve izoterm eğrilerine ihtiyaç duyulmuş ve bu terimlerin kullanılması gerekmiştir [171].

Adsorpsiyon sabit sıcaklık ve sabit basınç altında kendiliğinden gerçekleşmesinden dolayı ΔG her zaman eksi işaretlidir. Bununla birlikte adsorpsiyonda düzensizlik azaldığı için yani çözeltideki veya gaz fazındaki maddeler katı yüzeyine tutunarak düzensizlikleri azalacağı için entropi değişimi ΔS daima eksi işaretli olacaktır.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

Denklemine göre adsorpsiyon entalpisi ΔH 'ın daima eksi işaretli olması beklenmektedir. Bunların yanında adsorpsiyon ısısı ise katı yüzeyinde bulunan doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasında meydana gelen etkileşimlerden oluşmaktadır [172].

Adsorpsiyon sisteminde sıcaklık sabit tutulursa sistemdeki enerji de sabit kalacaktır. Bu durumda adsorpsiyon gaz fazında yalnızca basınca bağlı kalırken çözelti ortamında ise yalnızca derişime bağlı kalacaktır. Bu yüzden adsorplanan madde miktarının derişimle veya basınçla grafiğini veren diyagrama adsorpsiyon izotermi denir. Eğer sistemde basınç sabit tutulursa adsorplanan madde miktarı sıcaklıkla değişecektir. Bu durumda adsorplanan madde miktarı ve sıcaklığa karşı çizilen diyagram adsorpsiyon izobarı olarak adlandırılır [169].

Adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır.

2.4.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Hem polar hem de polar olmayan yüzeylerde gerçekleşir. Adsorbat ile absorban arasında ikincil etkileşimler sonucu bir bağ kurulur ve adsorbat yüzeye bazen mono tabaka halinde bazense multi tabaka halinde tutunur. Aktivasyon enerjisi kimyasal adsorpsiyona göre düşüktür. Aktivasyon enerjisi yaklaşık olarak 2-5 kJ/mol'dür. Oluşan bağlar tersinirdir ve çabuk gerçekleşir. Yüzeye tutulan adsorbat belli bir bölgeye bağlanmaz. Adsorbat yüzeyden kolayca ayrılır ve başka bir adsorbat boşalan bölgeye tekrar tutulur. Bu fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel farktır [169, 173] [174].

2.4.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyona göre daha yüksek aktivasyon enerjisi olan kimyasal adsorpsiyonda adsorbat yüzeye kimyasal bağlarla bağlanır. Bu yüzden adsorbatın yüzeyden kopması zordur. Olayda oluşan bağlar tersinmez olup adsorbat için bağlanacak yüzey bittiği zaman adsorpsiyon durur. Kimyasal adsorpsiyon esnasında açığa çıkan enerji 5-50 kJ/mol'dür. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır [173, 174].

2.4.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon birçok parametreden etkilenmesinden dolayı adsorpsiyon ile yüzeye tutulan madde miktarı parametreler değiştikçe değişmektedir.

2.4.3.1. Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyon için önemli bir parametre olup sıcaklıkla adsorpsiyon hızının arttığı bilinmektedir. Sıcaklığın yükselmesiyle adsorbatın kinetik enerjisi ve adsorbatın gözeneklerine doğru gidiş hızı artacaktır. Bundan dolayı adsorpsiyon hızı artacaktır. [175, 176].

2.4.3.2. pH

Adsorpsiyonu etkileyen bir diğer parametre olan pH, çözelti içerisindeki H_3O^+ ve OH^- iyonlarının adsorbatın yüzeyine daha güçlü tutunacaklarından dolayı adsorpsiyonu etkileyecektir [177]. Anyon ve katyon formundaki bileşenlerin adsorpsiyonunda pH ile çökelme söz konusu olduğundan bu bileşenlerin (speciation) türleşme diyagramlarının bilinmesi ve uygun pH değerlerinin tampon çözeltilerle sağlanması gereklidir.

2.4.3.3. Adsorbatın Yüzey Alanı

Tanecik boyutu küçüldükçe aktif yüzeyler daha çok ortaya çıkacağından adsorpsiyon kapasitesi de artacaktır. Artış temelde iki ucu kapalı gözeneklerin ortaya çıkması ile ilgilidir. Adsorbsiyon bir yüzeye tutulma olduğundan dolayı yüzey ne kadar büyükse o kadar fazla madde tutunacak ve adsorplanan madde miktarı artacaktır. Bundan dolayı adsorbatın yüzey alanının yükselmesi adsorpsiyon için önemli bir parametre olup adsorpsiyonun meydana geldiği yüzeye spesifik yüzey alanı denir ve bu spesifik yüzey alanı toplam alandan her zaman daha düşüktür [174].

2.4.3.4. Adsorbatın Tanecik Boyutu

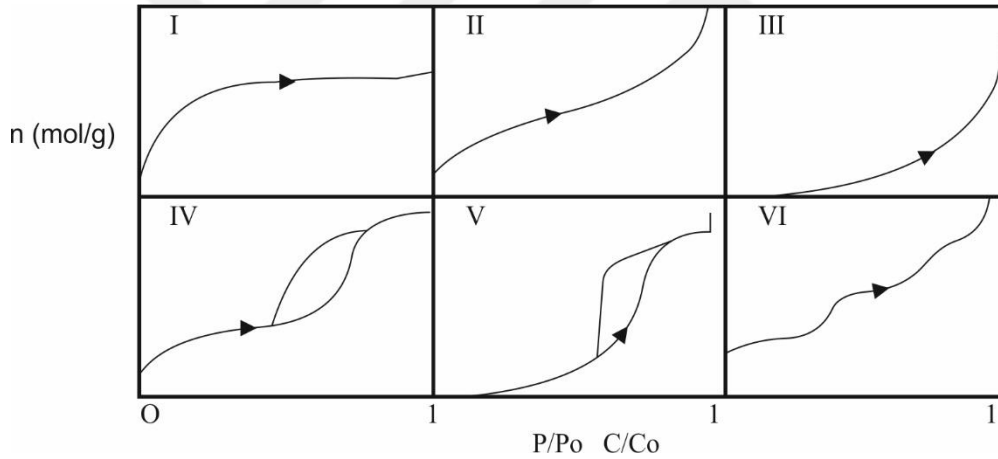
Adsorbatın tanecik boyutu adsorpsiyonu etkileyen başka bir parametredir. Adsorbat toz halinde olması adsorpsiyon miktarını arttıracak ve adsorplama hızı da yine aynı oranda yükselecektir [174].

2.4.4. Adsorpsiyon İzotermi

Katı-Gaz dengesi için ilk adsorpsiyon izotermelerini sınıflandırma çalışmaları 1940 yılında Brunauer, Deming, Deningu ve Teller tarafından yapılmıştır. Bu izotermilerin oluşumunu etkileyen faktörler;

- Adsorplanan Tipi
- Adsorban Tipi
- Adsorban ile adsorplanan arasındaki etkileşimdir.

En çok kullanılan 6 adsorpsiyon izoterm tipleri şekil 2.12’de verilmiştir. Buhar fazında kullanılan bu izotermlerden bazıları aynı zamanda çözelti fazında da kullanılabilir. Bu izotermelerde gösterilen P/P_0 bağıl denge basıncını gösterirken C/C_0 bağıl denge derişimini göstermekte olup P_0 doymuş buhar basıncını C_0 ise doymuş çözelti derişimin ifade etmektedir [57].



Şekil 2.12 Adsorpsiyon İzoterm Tipleri

I. Tip izoterm genellikle mikrogözenekli adsorbatların adsorpsiyonunu tanımlamaktadır. Grafiğe bakıldığında bu gözenekler kısmen düşük basınçta büyük bir çoğunluğunun dolduğu ve basınç arttıkça da çok az bir miktar daha yükseldiğini görmekteyiz.

II. Tip izoterm genellikle gözenek şekilleri farklı olan yani yapısında hem mikrogözenek hem de makrogözenek bulunduran adsorbatların adsorpsiyonunu tanımlamaktadır. Basınç arttıkça yükselen adsorbsiyon gözeneklerin tamamen dolmasıyla son bulur.

III Tip izoterm genellikle kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorbatlarda görülmektedir. Bu türde adsorpsiyon miktarı çoğunlukla çok azdır.

IV Tip genellikle mikrogözenek ve mezogözenek içeren adsorbatlarda görülmektedir. Bu tipte adsorpsiyon ve desorpsiyon farklı yollar izlemektedir. Bunu sebebi histerizisdir. Bu durum dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalması olarak tarif edilebilir. Bu şekilde genellikle adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha yüksek adsorbatlarda görülür.

V Tip izoterm adsorplama kapasitesi düşük olan ve mikrogözenekli adsorbatlar da görülmektedir.

VI Tip izoterm basamaklı bir adsorpsiyonun olduğu görülür. Farklı boyutlarda mezogözeneklerin yanında mikro gözeneklerinde bulunduğu adsorbatlar için geçerlidir [57, 178].

2.4.5. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri

2.4.5.1. Langmuir Denklemi

Irying Langmuir tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için bir izoterm denklemi türetilmiştir. Bu denklem aynı zamanda çözelti ortamındaki adsorpsiyon ve fiziksel adsorpsiyon için de geçerli olmaktadır. Bu denklemin türetilmesinde baz alınan 3 temel parametre vardır. Bunlar;

- Adsorpsiyon her zaman tek tabakalı şekilde gerçekleşmektedir.
- Adsorbatın adsorpsiyon gerçekleşen bölgeleri birbirleriyle eşdeğerdir ve adsorpsiyonun gerçekleştiği bölgeler mikro boyutta tamamen düzlem halindedir.
- Belirli bir noktada adsorplanacak maddeyi komşu bölgesindeki adsorpsiyonun olup olmaması etkilememektedir [179].

Langmuir denklemi;

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2.5)$$

q_e = Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g).

Q_0 =Yüzeyin tek tabaka olarak kaplanabilmesi için gerekli miktar (mg/g).

b = Langmuir sabiti (L/mg).

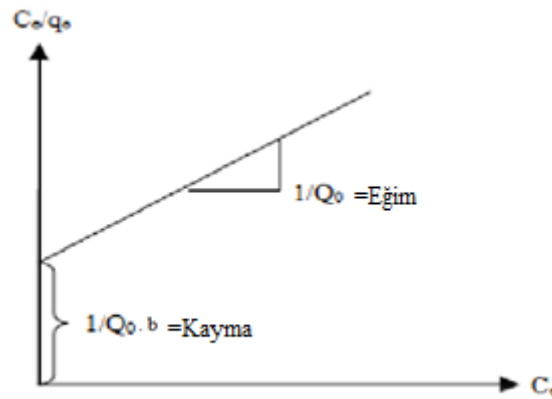
C_e = Adsorbat denge konsantrasyonu (mg/L)

$$q_e + q_e \cdot b \cdot C_e = Q_0 \cdot b \cdot C_e \quad (2.6)$$

$$1 + b \cdot C_e = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{q_e} \quad (2.7)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2.8)$$

Son elde edilen formül doğrultusunda C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği çizilirse b değeri ve Q_0 değeri bulunur [179].



2.4.5.2. Freundlich Denklemi

Langmuir denkleminin bu modifikasyonu deneysel sonuçlardan faydalanılarak elde edilmiştir.

$$Q = K \times P^{1/n} \quad (2.9)$$

Burada ;

K, n = Freundlich sabitleri

Q = Katı faz konsantrasyonu

Denklemin logaritmik ifadesi alınacak olursa;

$$\log Q = \log K + (1/n) \log P \quad (2.10)$$

$\log P$ ' ye karşı $\log Q$ grafiğe geçirilerek eğimden n ve kaymadan K değeri bulunur.

2.4.5.3. BET Denklemi

BET denklemi 1938 yılında Stephen Brunauer, Paul Emmet ve Edward Teller tarafından geliştirildi. Bu denklem İrving Langmuir tarafından geliştirilen Langmuir teorisinin geliştirilmesiyle ortaya çıkmıştır. Bu noktada denklemde baz alınan belli konular Langmuir denkleminden farklılıklar göstermektedir.

Bu teoriye göre;

- Adsorpsiyon multi tabakalı bir şekilde gerçekleşir.
- Adsorbat yüzey enerjisi açısından homojendir.
- Adsorplanan moleküller arasında etkileşim söz konusu değildir [180].

BET Denklemi;

$$\frac{p/p_0}{n \cdot (1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \frac{c-1}{n_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2.11)$$

şeklindedir. Bu denklemdeki;

P/P_0 = Bağıl denge basıncını

n_m = Tek tabaka kapasitesi (mg/g)

C = Adsorplama gücüne bağlı bir sabit

olmaktadır. Bu denklemdeki bağıl denge basıncı olan P/P_0 yerine C/C_0 yazılırsa denklem çözelti ortamındaki adsorpsiyon için kullanılabilir.

p/p_0 ile $n \cdot (1 - p/p_0)$ bir grafiğe geçirildiği takdirde grafikte meydana gelen eğri BET eğrisi olarak adlandırılır ve $0,05 < p/p_0 < 0,35$ aralığında grafikte bir doğru elde edilir. Grafikte bulunan n_m değeri sayesinde maddenin yüzey alanı hesaplanır.

$$A = n_m \cdot L \cdot a_m \quad (2.2)$$

A = Toplam Yüzey Alanı

L = Avagadro sayısı

a_m = Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan (m^2)

2.4.5.4. Diğer Adsorbsiyon Denklemleri

- Dubinin-Radushkevich Denklemi

$$\ln(q_e) = \ln(q_s) - k_{ad}\epsilon^2 \quad (2.12)$$

Denkleme göre $\ln(q_e)$ ile ϵ^2 grafiğe geçirilir.

-Tempkin Denklemi

$$q_e = \frac{RT}{bT} \ln A_T + \frac{RT}{bT} \ln C_e \quad (2.13)$$

Denkleme göre q_e ile $\ln C_e$ grafiğe geçirilir.

-Flory – Huggins Denklemi

$$\log\left(\frac{\theta}{C}\right) = \log(K_{FH}) + n_{FH} \log(1-\theta) \quad (2.14)$$

Denkleme göre $\log\left(\frac{\theta}{C}\right)$ ile $\log(1-\theta)$ grafiğe geçirilir.

-Hill Denklemi

$$\log\left(\frac{q_e}{q_s - q_e}\right) = n_H \log(C_e) - \log(K_D) \quad (2.15)$$

Denkleme göre $\log\left(\frac{q_e}{q_s - q_e}\right)$ ile $\log(C_e)$ grafiğe geçirilir.

-Redlich – Peterson Denklemi

$$\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = g \ln(C_e) + \ln(a_R) \quad (2.16)$$

Denkleme göre $\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right)$ ile $\ln(C_e)$ grafiğe geçirilir.

-Sips Denklemi

$$\beta_s \ln(C_e) = -\ln\left(\frac{K_s}{q_e}\right) + \ln(a_s) \quad (2.17)$$

Denkleme göre $\ln\left(\frac{K_s}{q_e}\right)$ ile $\ln(C_e)$ grafiğe geçirilir.

-Toth Denklemi

$$\ln \left(\frac{q_e}{Kt} \right) = \ln (C_e) - \frac{1}{t} \ln (a_T + C_e) \quad (2.18)$$

Denkleme göre $\ln \left(\frac{q_e}{Kt} \right)$ ile $\ln (C_e)$ grafiğe geçirilir.

-Koble – Corrigan Denklemi

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{A C_e} + \frac{B}{A} \quad (2.19)$$

Denkleme göre $\frac{1}{q_e}$ ile $\frac{1}{C_e}$ grafiğe geçirilir.

-Hill – de Boer Denklemi

$$\ln \left(\frac{C_e (1-\theta)}{\theta} \right) - \frac{\theta}{1-\theta} = - \ln K_1 - \frac{k_2 \theta}{RT} \quad (2.20)$$

Denkleme göre $\ln \left(\frac{C_e (1-\theta)}{\theta} \right) - \frac{\theta}{1-\theta}$ ile θ grafiğe geçirilir.

-Kiselev Denklemi

$$\frac{1}{C_e (1-\theta)} = \frac{k_1}{\theta} + k_1 k_n \quad (2.21)$$

Denkleme göre $\frac{1}{C_e (1-\theta)}$ ile $\frac{1}{\theta}$ grafiğe geçirilir.

-Elovich Denklemi

$$\ln \frac{q_e}{c_e} = \ln K_E q_m - \frac{q_e}{q_m} \quad (2.22)$$

Denkleme göre $\ln \frac{q_e}{c_e}$ ile q_e grafiğe geçirilir.

-Fowler – Guggenheim Denklemi

$$\ln \left[\frac{C_C (1-\theta)}{\theta} \right] = - \ln K_{FG} + \frac{2W\theta}{RT} \quad (2.23)$$

Denkleme göre $\ln \left[\frac{C_C (1-\theta)}{\theta} \right]$ ile θ grafiğe geçirilir.

2.5. Aktif Karbon Analizinde Kullanılan Teknikler

2.5.1. Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FTIR)

Moleküller üzerine belli dalga boylarında ışınlar düşürüldüğü taktirde moleküllerin dönme, titreşim veya elektronik özelliklerde değişim ortaya çıkar. Elektronik değişimleri UV spektroskopisi incelerken dönme ve titreşim seviyelerindeki farklılıkları IR spektroskopisi incelemektedir. İnfrared spektroskopisi geçirgenliğe karşı dalga boyunu kaydeder ve bize bir spektrum sunar. Bu grafik 400-4000 arasındaki dalga boyunda bir spektrum vermektedir. Bu spektrumdaki 400-1200 nm arasındaki bölgeye parmak izi bölgesi denir. Bu bölgede moleküller kendine has titreşim verirler. 1200-4000 nm arasında ise moleküldeki gruplar ayrı ayrı titreşim verirler.

İnfrared ışınları 3'e ayrılırlar. 12500-4000 cm^{-1} yakın IR diye tanımlanır. 4000-400 cm^{-1} orta IR, 400-40 cm^{-1} bölgesi ise uzak IR diye tanımlanır. En yaygın olarak kullanılan IR 4000-400 cm^{-1} olan orta IR'dir [181].

Molekül IR ışını absorbladıkça titreşim hareketi gerçekleştirirler. Bu titreşim hareketi iki tür olup eğilme titreşmesi ve gerilme titreşmesidir. Gerilme titreşmesi simetrik ve asimetrik olarak iki türü mevcuttur. Eğilme titreşmesinde ise atomlar arasındaki açılar değişir. Eğilme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki türdür. Düzlem içi eğilme titreşimleri makaslama ve sallanma, düzlem dışı eğilme titreşimleri ise dalgalanma ve burulmadır [182].

IR spektroskopisi oldukça fazla şekilde kullanılmakta ve evrensel olarak geçerliliği olan bir analiz türüdür. Bu analiz türü hızlı, ekonomik ve az numune gerektirdiği için çok fazla kullanılmaktadır. Ayrıca maddenin saflığı bu yöntemle tayin edilebilir. IR Spektrumu;

- Yapı Tayininde
- Kalitatif Analizde
- Hidrojen Bağının Bulunmasında
- Atomlar Arası Bağ, Açı ve Uzunluk Belirlenmesinde
- Saflık Kontrolünde

kullanılır [182].

2.5.2. Ultraviyole /Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

Ultraviyole/görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160 -780 nm dalga boyu aralığındaki elektromagnetik ışınların kullanıldığı bir analiz türüdür. Bu spektroskopik yöntem yapı tayininde, kantitatif ve kalitatif analizde yaygın olarak kullanılan metottur. Bu yönteme ayrıca “Elektronik spektroskopi” de denir. Çünkü, bu metot maddede bulunan elektronik geçişlerle ilgili olan ve bu şekilde sonuç veren bir metottur. Bu yöntemde b cm ışın yoluna sahip ışık geçirgen bir kaptaki bulunan bir çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır.

$$A \equiv -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon b c \quad (2.24)$$

Bu eşitlik **Beer Yasası'nın** matematiksel gösterimi olup bu ifade şu şekilde açıklanabilir. Absorplayıcı bir madde bloğu (katı, sıvı veya gaz) üzerine P_0 gücünde paralel monokromatik bir ışın blok yüzeyine dik olarak gönderilmesi sonucu n tane absorplayıcı atom, iyon veya molekül içeren b uzunluğundaki maddeden geçerken absorpsiyon sonucu ışın gücü P değerine düşer. Bu çözeltiden geçen ışık miktarı, ışığın çözelti içinde kat ettiği yol ve çözelti konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılı, emilen ışık miktarı ise doğru orantılıdır [183].

2.5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

İnsan gözünün çok küçük nesneleri görememesinden dolayı mercekler geliştirilerek daha küçük nesneleri görmeye olanak sağlamıştır. Fakat bu merceklerle bile büyütme miktarının sınırlı oluşundan dolayı araştırmacıları yeni sistem geliştirmeye zorlamıştır. Bu şekilde yüksek büyütme gücüne sahip cihazlar geliştirilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) bu amaçla üretilmiş bir cihazdır. Bu cihaz birçok ar-ge çalışmalarının yanında tıptan mühendisliğe kadar birçok dalda kullanılmaktadır. İlk ticari SEM 1965 yılında kullanılmakta olup daha sonra teknik geliştirmeler devam etmiştir.

SEM cihazı yüksek voltaj ile hızlandırılmış olan elektronlar numune üzerine odaklanır. Numune üzerine gönderilen bu elektronların numune atomları ile birlikte çeşitli girişimler meydana getirerek bu girişimlerin uygun alıcılarla toplanması sağlanmıştır. Bu alıcılar sinyal güçlendiricilerle desteklenerek bir katot ışınları

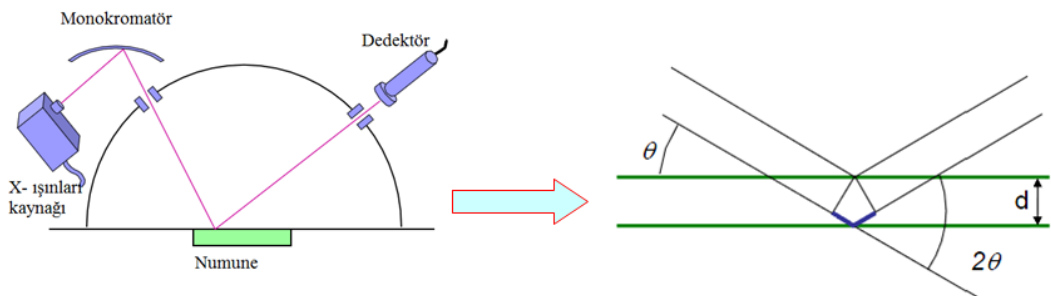
tüpünün ekranına aktarılması sağlanmıştır. Bu şekilde gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne aktarılmaktadır.

SEM üç kısımdan oluşmaktadır. Bunlar taramalı elektron mikroskobu optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemidir. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı sağlayıcısı olan elektron tabancası, ince elektron demeti elde etmek amacıyla yoğunlaştırıcı mercekler, elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, demeti numune üzerinde odaklamak amacıyla objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler yer almaktadır [184].

2.5.4. X- ışınları toz kırınımı yöntemi (XRD)

XRD her bir kristal fazın kendi özgü atomik bir dizilime sahip olmasından dolayı kristal faza gönderilen X ışınlarının o kristale özgü bir düzen içerisinde kırılması temeline dayanır. Bu kırınım pikleri her kristal için özgü olup onu tanımlamak için kullanılır. Kristal üzerine gönderilen X ışını Bragg yasası gereği bir kırınıma uğrar ve verilen sonuç bize malzemenin kristal yapısını tanımamıza yardımcı olur.

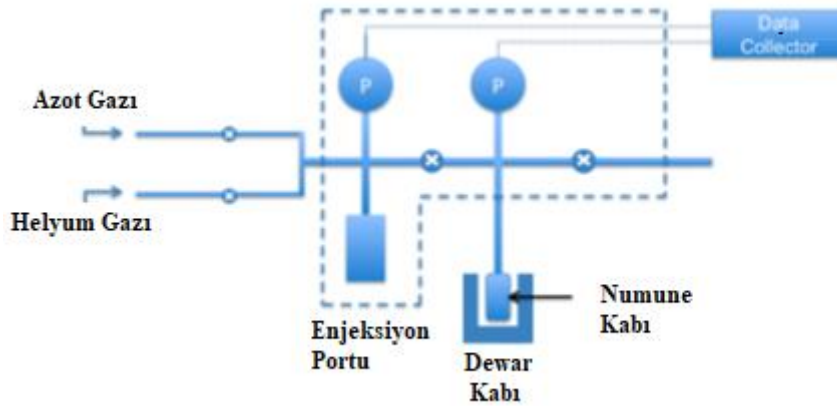
Kristal yapısı aydınlatmak isten numuneyi bir X ışın demetine yerleştirilmesi sonucu X ışını numune tarafından bir kırılıma uğrayarak numune arkasındaki bir fotoğraf film üzerine düşer. Bu fotoğraf film üzerinde bulunan çizgiler sayesinde kırınıma uğramış X ışınının düştüğü yer belirlenerek bize yapı hakkında bilgi verir. Böylece yapı aydınlatılmış olunur. XRD cihazının temel çalışma prensibi şematik olarak şekil 2.13'te verilmiştir. [185].



Şekil 2.13. XRD Çalışma Cihazının Temel Çalışma Prensibi

2.5.5. Yüzey Alanı Ölçümü (BET)

BET cihazı numunenin yüzey alanını ölçmek için kullanılan bir cihazdır. Cihazın en büyük avantajı çok düşük bir miktar numune ile ölçüm yapabilmesidir. Numune cihaza verilmeden önce iyice öğütülmesi gerekir. Öğütülen numune ölçüme geçmeden önce degasser ünitesine yerleştirilerek numune üzerindeki su ve kirlilikler temizlenir. Bu şekilde daha doğru sonuç alabiliriz. Degasser ünitesinde, numune vakum altında ve yüksek sıcaklıktadır. Yüksek sıcaklıktan dolayı bozulmaması için numune degasser ünitesinde kısa sürede tutulur. BET en doğru sonucu bulmak için en az 0,5 gram numune gereklidir. Numune cam hücrelere konarak degasser ünitesine konulduktan sonra ölçüm için BET cihazına konur. Numune kapları cam çubuklardan oluşur. Bu cam çubuklar 6,9 ve 12 mm olmak üzere 3 farklı türde bulunabilir. 6 mm'lik çubuk toz numuneler için 9 mm'lik çubuk daha büyük parçalara sahip numune ve pelletler için 12 mm'lik çubuk daha büyük parçalanamayan numuneler için kullanılır. BET cihazına ölçüm için içerisi sıvı azot dolu dewars kabı da yerleştirilir. Ölçüm esnasında numune hücresi dewars kabının içerisine girerek numunenin sıcaklığının aynı kalmasını sağlar. Sıvı azotun sıcaklığı yaklaşık olarak -196°C 'dir. Numune hücresi bu sıcaklıkta tutularak gaz molekülleri ile adsorbat yüzeyi arasındaki etkileşimin yüksek olması sağlanır ve sonuç en doğru şekilde ölçülür. Bu esnada hidrojen gazı numune hücresine verilerek piston kalibre edilir. Bu kalibre değeri her numuneden önce veya sonra yapılmaktadır. Daha sonra ölçüm için kullanılacak gaz numune hücresine verilerek ölçüm yapılır [180]. BET cihazı çalışma prensibi şekil 2.14'te gösterilmiştir.



Şekil 2.14. BET Cihazı Çalışma Mekanizması

2.6. Amaç

Bu çalışmanın konusunu oluşturan aktif karbon birçok alanda kullanılan özellikle adsorpsiyon için kullanılan bir malzemedir. Bu malzeme ilk defa yıllar önce üretilmesine rağmen her zaman yeni bir ürünün ortaya çıkması birden çok parametrenin olması ve bu parametreleri değiştirerek yeni aktif karbonların sentezine olanak sağlamasından dolayı konu her zaman güncelliğini korumuştur. Bunların yanında sentez için çıkılan hammaddenin özellikleri de aktif karbonun özelliklerini değiştirmektedir.

Bu çalışma kapsamında 3 farklı hammadde kullanılarak aktif karbon sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu hammaddeler ceviz kabuğu, antep fıstığı kabuğu ve şeftali çekirdeği kabuğudur. Bu hammaddelerin kullanılmasındaki amaç hem karbon miktarlarının yüksek olması hem de atık olarak ülkemizde fazlaca bulunmasıdır. Bu şekilde atıklardan kurtulmakla birlikte bu atıklardan yüksek yüzey alanına sahip yeni aktif karbonlar sentezlenecektir. Bunun yanında sentezlenen aktif karbonların karbon moleküler elek özellikleri incelenerek en iyi özelliği veren aktif karbon bulunacaktır. Ayrıca sentezlenen aktif karbonların kül deneylerinin yanı sıra metilen mavisi adsorpsiyonu yapılarak her numune için adsorpsiyon kapasitesi hesaplanacaktır. Bu amaçla gerçekleştirilen çalışma 3 ana kısımdan oluşmaktadır. Bunlar;

- Öncelikle bütün hammaddeler 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C ve 1000°C’de 100 ml/dk, 300 ml/dk ve 500 ml/dk’da N₂ gazı altında karbonizasyonları gerçekleştirilmiş olup her numune için katı, sıvı ve gaz verimleri hesaplanmıştır.
- Karbonizasyon sonucu elde edilen her bir numunenin 800°C ve 900°C altında CO₂ gazı altında fiziksel aktivasyonları gerçekleştirilerek numunelerin son halleri elde edilmiş olup numuneler BET cihazı yardımıyla yüzey alanları hesaplanmıştır.
- Daha sonra elde edilen numuneler adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmak amacıyla adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneyde kullanılan Materyaller

Deneyde kullanılan materyaller, cihazlar ve kullanım amaçları çizelge 3.1’de verilmiştir.

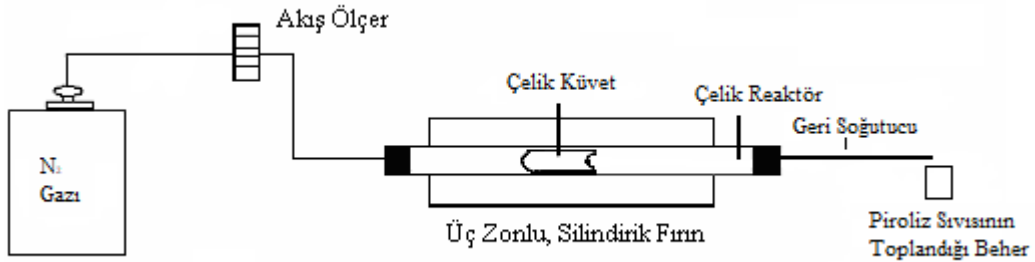
Çizelge 3.1. Tezde Kullanılan Materyaller, Cihazlar ve Kullanım Amaçları

Kullanılan Materyaller ve Cihazlar	Kullanım Amacı
Ceviz Kabuğu	Hammadde
Antep Fıstığı Kabuğu	Hammadde
Şeftali Çekirdeği Kabuğu	Hammadde
Protherm PZF 12/50/700 model Fırın	Karbonizasyon işleminde
N ₂ Gazı	Karbonizasyon işleminde inert atmosfer oluşturmakta
Protherm PZF 12/60/600 model Fırın	Aktivasyon işleminde
CO ₂ Gazı	Aktivasyon işleminde inert atmosfer oluşturmakta ve karbonize örneği aktifleştirmekte
Metilen Mavisi	Adsorpsiyon işleminde
Leo EV040 marka taramalı elektron mikroskopu (SEM)	Numune Analiz İşleminde
Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını diffraktometresi	Numune Analiz işleminde
Brunauer- Emmett- Teller (BET)	Numune Analiz İşleminde
Micromeritics marka Tristar 3000	Numune Analiz İşleminde
CHNS-932 (LECO) Elementel Analiz Cihazı	Numune Analiz İşleminde

3.2. Yöntem

3.2.1. Aktif Karbon Sentezleri

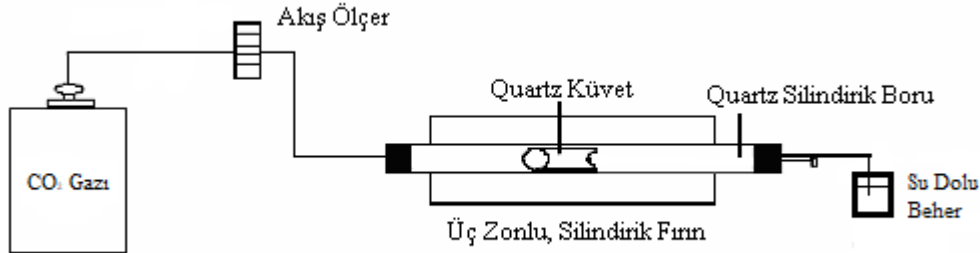
Ceviz kabukları Malatya yöresinde yetişen cevizlerden alınırken Antep fıstığı kabuğu Gaziantep'ten, şeftali çekirdeği kabuğu ise Bursa yöresinden alınarak temin edilmiştir. Temin edilen bu hammaddeler hiçbir işleme tabi tutulmaksızın direk olarak kullanılmıştır. Karbonizasyon işlemi için hammaddeler çelik küvetlere konulmuştur ve çelik reaktörlere yerleştirilerek üç zonlu silindirik fırın vasıtasıyla ısıtılarak işleme tabi tutulmuştur. Bu ısıtma işlemleri 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C ve 1000°C olarak yapılmıştır. Sistemdeki inert atmosfer N₂ gazı ile sağlanmış ve her bir numune için 3 farklı gaz akış hızı 100 ml/dk, 300 ml/dk, 500 ml/dk olarak ayarlanmıştır. Fırın 10°C/dk ısıtma hızıyla son sıcaklıklara çıkarıldı ve bu sıcaklıklarda 1 saat kalarak tekrar soğutuldu. Reaktör çıkışına geri soğutucu bağlanarak çıkan gazın yoğunlaşmasıyla sıvı verim hesaplanmıştır. Buna bağlı olarak her malzeme için her gaz akışı ve sıcaklıkta katı, sıvı ve gaz verimleri hesaplandı. Fırın 24 saat sonra açılarak içerisindeki katı ürün alındı. Karbonizasyon işleminin yapıldığı deney düzeneği şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Karbonizasyon İşleminin yapıldığı deney düzeneği

Elde edilen karbonize ürünler aktivasyon işlemi için kullanılmıştır. Bu örnekler karbonizasyondan çıktığı gibi hiçbir işleme başvurulmadan aktivasyon işlemi gerçekleştirildi. Karbonize örneklerden alınarak üç zonlu fırının cam reaktörünün içerisine yerleştirildi. 800°C ve 900°C'de aktivasyon işlemine tabi tutuldu. İnert atmosfer ve aktivasyon için CO₂ gazı kullanıldı. Gaz akış hızı 100 ml/dk olarak

ayarlandı. Fırın 10°C/dk ısıtma hızıyla son sıcaklığa kadar ısıtma işlemini gerçekleştirdi. Son sıcaklığa geldiğinde 1 saat bekletildi ve soğutuldu. Soğuma işlemi esnasında inert ortam ve aktivasyon gazı olan CO₂ kapatıldı ve yerine 100 ml/dk akış hızında argon gazı verilerek oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Aktivasyon işleminin yapıldığı deney düzeneği şekil 3.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Aktivasyon İşlemi Yapma Şeması

Oda sıcaklığında soğumaya bırakılan ürünler 24 saat sonra alınarak agat havanda iyice öğütüldü. Öğütülen aktif karbonlar BET cihazına verilerek yüzey alanları hesaplandı.

3.2.2. Verim Hesapları

Karbonize örneklerin piroliz kabında toplanan sıvı miktarları ve 24 saat sonra fırından çıkartılan katı miktarları tartıldı. Tartılan örnekler aşağıdaki formül yardımıyla verim hesaplamaları yapıldı.

$$V = \frac{a}{b} \times 100 \quad (2.25)$$

V = Verim

a = Tartılan miktar (g)

b = Ham biyokütle miktarı (g)

Verim hesaplarında katı ve sıvı verimleri bu denkleme göre hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler toplanmış ve 100'den çıkartılarak gaz verimi bulunmuş ve tabloya geçirilmiştir.

3.2.3. Aktif Karbonların Kül Analizleri

Sentezlenen aktif karbonlardan 1 gram alınarak porselen krozelere konuldu. Kül fırını 650°C’de 3 saat boyunca yakılarak tamamının kül haline gelmesi sağlandı. Daha sonra porselen krozeler oda sıcaklığında soğutularak hassas terazide tartıldı ve sonuç aşağıdaki denklem ile hesaplandı.

$$K = \frac{D-M}{C-M} \times 100 \quad (2.26)$$

Burada;

K= Toplam kül yüzdesi (%)

M= Kroze kütlesi (g)

C= Numune ile birlikte kroze kütlesi (g)

D= Kül ile birlikte kroze kütlesi (g)

3.2.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere Merck marka metilen mavisi temin edildi. Temin edilen metilen mavisi 105°C’de etüvde kurutularak tamamen nemden arındırıldı. 1 litrelik balon joje ile 1000 ppm’lik stok çözelti hazırlandı. Elde edilen stok çözeltilerden 200 ppm’lik 500 ml çözeltiler elde edildi. Bu çözeltiler mezür yardımıyla 100 ml’lik erlenlere 100 ml konuldu. Daha sonra bu erlenlere agat havanda iyice öğütülen aktif karbonlardan 0,1 gram eklenerek çözelti magnet yardımıyla 24 saat karıştırılmaya bırakıldı. Bu süreçte olası buharlaşmayı önlemek için her erlenin ağzı parafilm ile sıkıca kapatıldı. 24 saat süre geçtiğinde karıştırma işlemi durduruldu ve her bir erlendenden numune alınarak UV-VİS cihazında ölçüm alındı. Elde edilen çözeltiler kalibrasyon grafiği dışarısında ise seyreltildi ve sonuç seyreltme faktörü ile çarpıldı. Sonuçlar aşağıdaki denklem ile hesaplandı.

$$q = \frac{C_0 - C}{w} V \quad (2.27)$$

Burada;

q = Adsorbe edilen metilen mavisi miktarı (mg/g)

C_0 = Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C = Ölçülen metilen mavisi miktarı (mg/L)

w = Aktif karbon miktarı (g)

V = Çözelti hacmi (L)' dir.

3.2.5. Kinetik Çalışmalar

1000 ppm'lik stok çözeltiden 100 ppm'lik 1 litre çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözelti 2 litrelik behere aktarıldı. Büyük magnet ile karışımı ayarlandı. İlk çalışma oda sıcaklığında gerçekleştirildi ve oda sıcaklığı ölçülerek sıcaklık yazıldı. Diğer deneyler su banyosunda çözelti sıcaklığı belirtilen sıcaklıklara gelene kadar bekletildi. İstenilen sıcaklığa ulaşılan çözeltilerin içerisine 1 gram belirlenen aktif karbon eklendi ve adsorpsiyon işlemi başlatıldı. Çözeltiden belirli aralıklarla numune alınarak UV-VİS cihazında ölçüldü. Kalibrasyon grafiği dışında kalan çözeltiler seyreltilerek ölçüm yapıldı ve sonuçlar zamana karşı adsorplanan miktar olarak tabloya geçirildi.

3.2.6. Aktif Karbon Analizleri

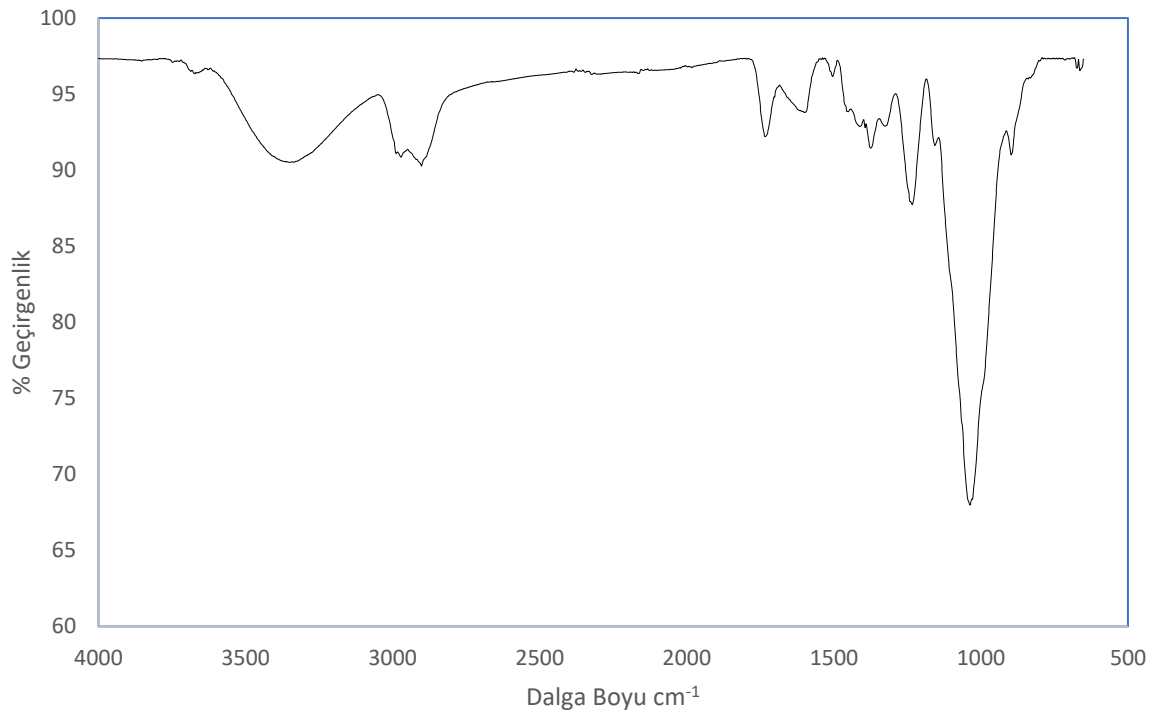
Sentezlenen aktif karbonlar agat havanda iyice öğütülerek analiz için hazırlanmıştır. Öğütülen aktif karbonlar Leo EV040 marka taramalı elektron mikroskobu ile SEM örnekleri, Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını diffraktometresi ile XRD örnekleri, Micromeritics marka Tristar 3000 ile BET sonuçları, CHNS-932 (LECO) Elementel Analiz Cihazı ile de Element analizleri yapılmıştır.

4. Araştırma ve Bulgular

4.1. Hammadde Analizleri

4.1.1. Antep Fıstığı Kabuğu

Antep Fıstığı kabuğu FTIR, XRD, element analizi ve SEM yöntemleriyle analiz edilmiş ve içeriği aydınlatılmaya çalışılmıştır. Antep fıstığı kabuğunun FTIR spektrumu şekil 4.1’de verilmiştir.



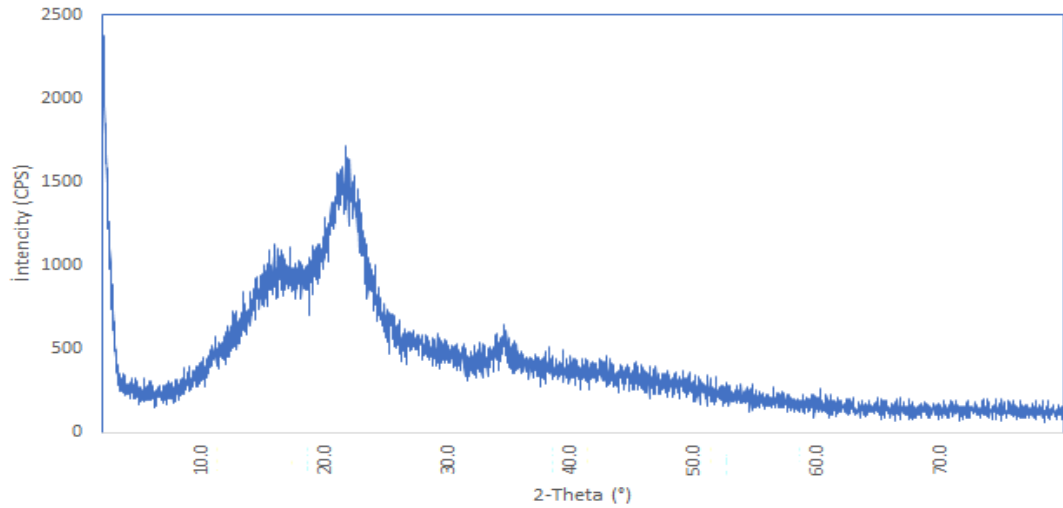
Şekil 4.1. Antep Fıstığı Kabuğunun FTIR Spektrumu

3352 cm^{-1} ’de bulunan pik hidroksil piki olup O-H gerilimi ile ilişkilidir. Bu pik hammadde üzerindeki nem miktarından kaynaklanabileceği gibi, alkol ve fenollerden meydana gelen O-H gerilimleri 3550-3200 cm^{-1} aralığında pik verdiği için, Antep fıstığı kabuğundaki selülozik yapıya ait hidroksil gruplarına aittir. 3000-2901 cm^{-1} ’de mevcut olan pik, alifatik C-H gerilimine aittir. Bunun yanında 1374 cm^{-1} ’de gözlenen pik metil gruplarındaki simetrik C-H eğilmesi ile oluşan pikler olup, metil ve metilen gruplarının varlığını işaret eder. 1733 cm^{-1} dalga boyunda bulunan gözlenen pik karbonil gruplarında bulunan C=O geriliminden kaynaklanmaktadır ve asetil türevleri, aldehit grupları gibi grupların varlığını gösterir. 1300-1000 cm^{-1} aralığındaki bölge

genel olarak C-O geriliminden meydana gelmekte olup ester, anhidrit, alkol, fenol gruplarından kaynaklanıyor olabilir.

FTIR spektrumunda ortaya çıkan pikler doğrultusunda Antep fıstığı kabuğunun içerdiği, oksijen içeriğine sahip olan eter, alkol, ester, karbonil ve fenol gibi grupların bulunduğu söylenebilir.

Antep Fıstığı kabuğunun XRD spektrumu şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Antep Fıstığı Kabuğunun XRD Spektrumu

Şekil 4.2’deki XRD sonucu hammadde olarak kullanılan Antep fıstığı kabuğuna aittir. Bu diyagram sonucunda Antep fıstığı kabuğu içerisinde yer alan organik kirlilikler ve uçucu yapıların mevcut olması hiçbir kristal yapıyı tanıtmamakta olup yapının amorf bir karakterde olduğunu göstermektedir. 22° ‘de görülen zayıf pik yapıda selülozdan meydana gelmektedir. Ayrıca yapıda 3 farklı amorf bölge görülmekte ve piklerin yayvan çıkması yapıda kısmen de olsa kristal bölgelerin olduğunu göstermektedir.

Ham Antep fıstığı kabuğuna ait olan element analiz sonucu çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Antep Fıstığı Kabuğunun Element Analiz Sonucu.

Antep Fıstığı Kabuğu	Orjinal %	KKT %
C	47,37	49,24
H	5,896	6,12
N	-	-
S	-	-
O*	46,73	44,64

*Farktan hesaplanmıştır.

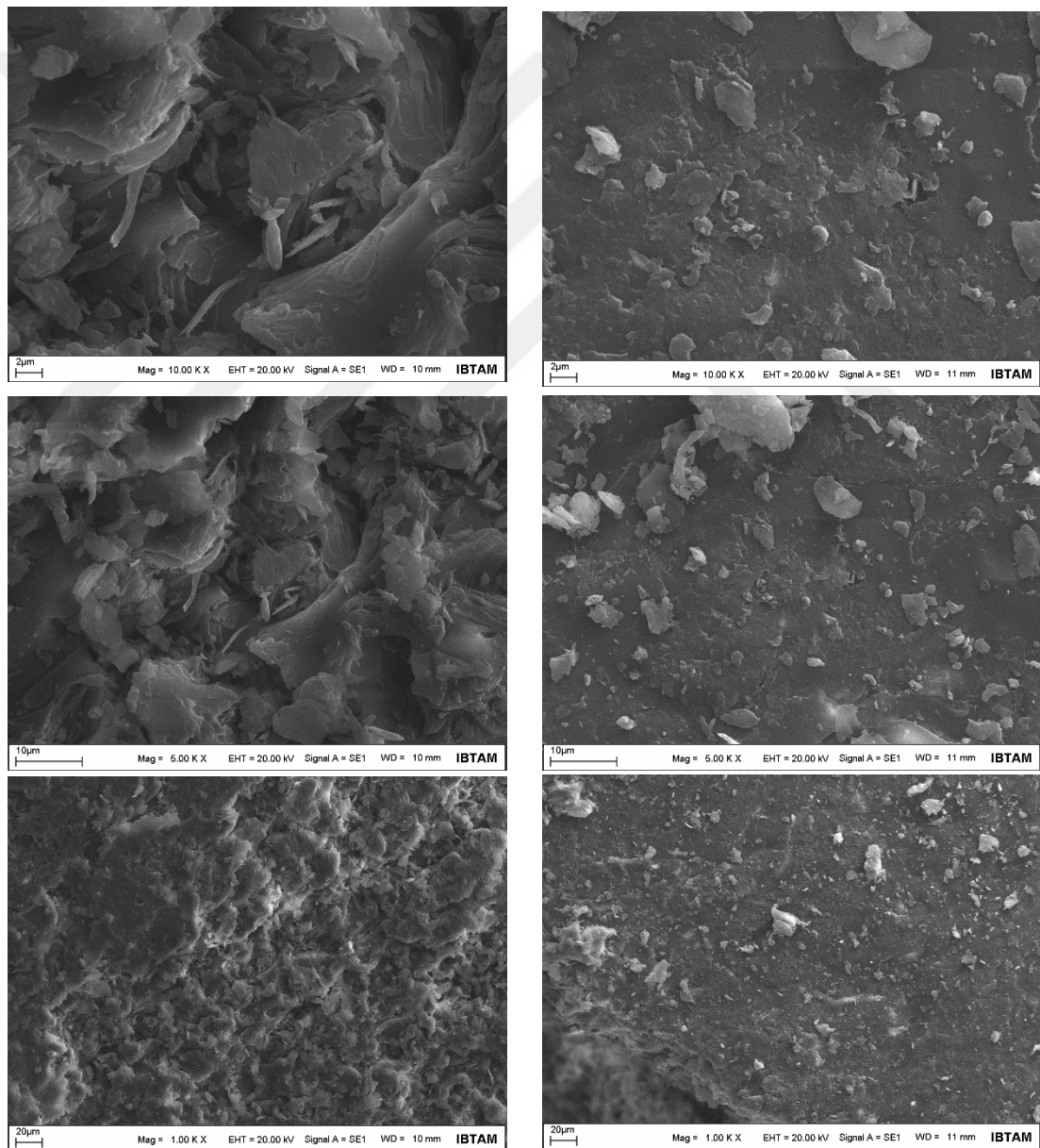
Antep Fıstığı Kabuğunda bulunan yüksek karbon miktarı bu biyokütle atığının aktif karbon sentezi için kullanılabileceğini göstermektedir.

Ayrıca biyoküteller de bulunan lignoselülozik yapı içerisinde yer alan ve ısıtma işlem sonucu bozunarak yapıda gözenekler oluşmasına sebep olan hemiselüloz, selüloz ve lignin miktarları çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Antep Fıstığı Kabuğu Lignoselüloz Analizi.

Biyokütle Atık	Hemiselüloz	Selüloz	Lignin
Antep Fıstığı Kabuğu	36,7	31,2	32,1

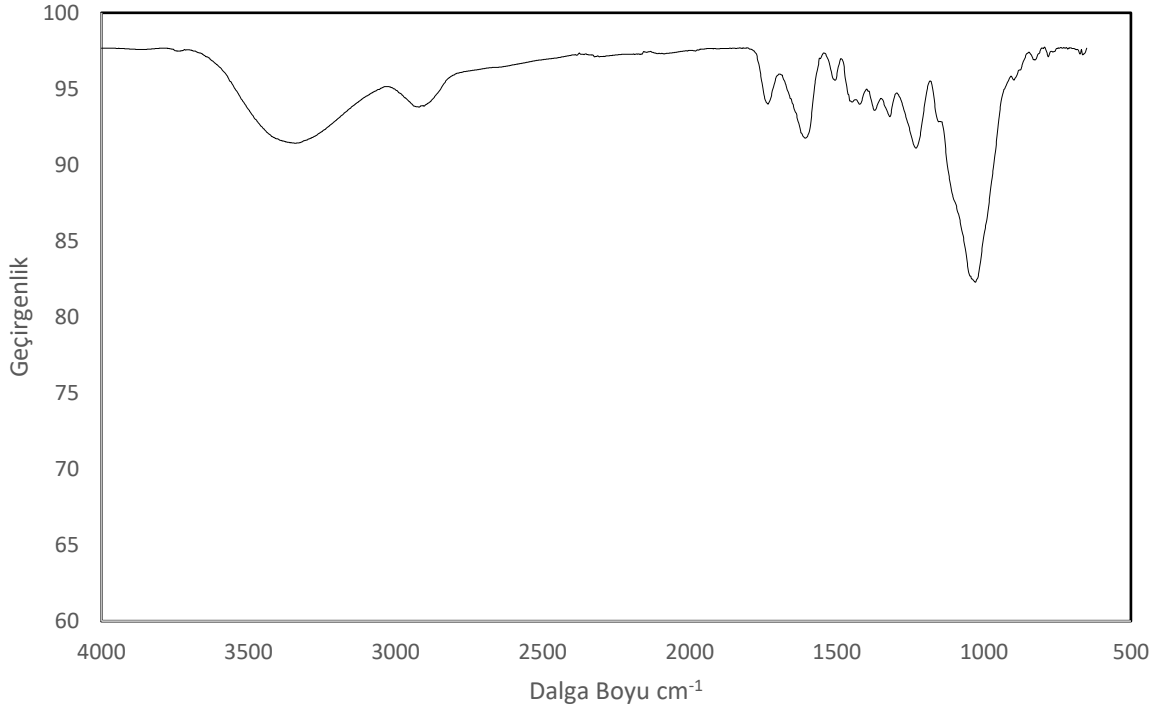
Antep Fıstığı Kabuğunun SEM görüntüleri şekil 4.3’te verilmiştir.



Şekil 4.3. Antep Fıstığı Kabuğunun SEM Görüntüsü

4.1.2. Ceviz Kabuğu

Hammadde olarak kullanılan bir diğer biyokütle olan ceviz kabuğunun FTIR, XRD, SEM ve element analizleri yapılmıştır. Ceviz kabuğunun FTIR spektrumu şekil 4.4'te verilmiştir.

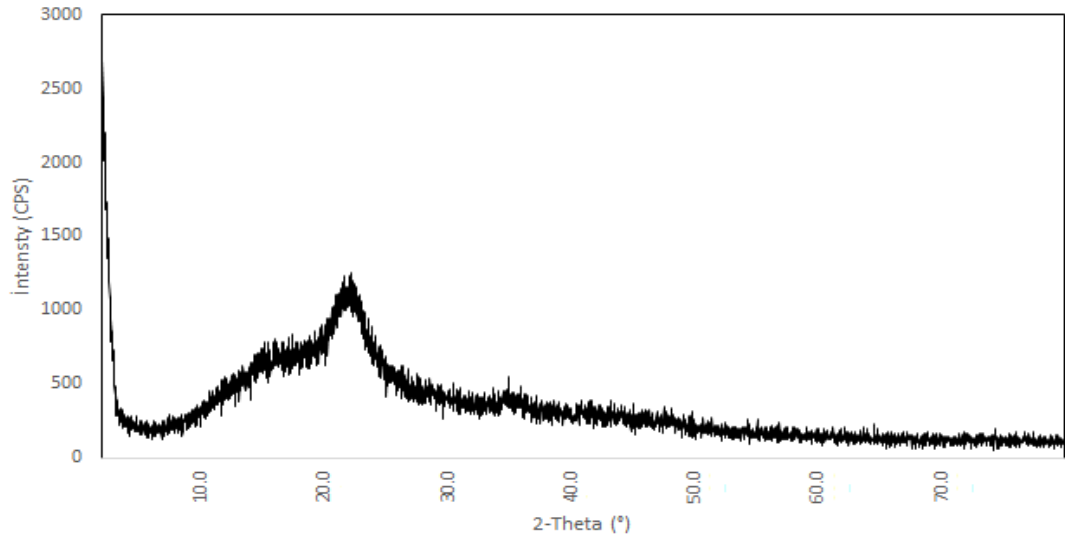


Şekil 4.4. Ceviz Kabuğu FTIR Spektrumu

3340 cm^{-1} 'de görülen pik hidroksil piki olup O-H gerilimi ile ilişkilidir. Bu pik 3550 – 3250 cm^{-1} aralığında görülmektedir. Kullanılan biyokütlenin içerisine yer alan selüloz yapısında bulunan hidroksitler tarafından 1607 cm^{-1} dalga boyunda bulunan gözlenen pik karbonil gruplarında bulunan C=O geriliminden kaynaklanmaktadır ve asetil türevleri, aldehit grupları gibi grupların varlığını gösterir. 1300-1000 cm^{-1} aralığındaki bölge genel olarak C-O geriliminden meydana gelmekte olup ester, anhidrit, alkol, fenol gruplarından kaynaklanıyor olabilir. 1230'da mevcut olan pik C-O geriliminden kaynaklanmaktadır.

Hammadde analizi sonucu görülen pikler hammadde içerisindeki selüloz, hemiselüloz ve lignin yapılarından meydana gelmiş olabileceği gibi yapı içerisinde eter, alkol, ester, karbonil ve fenol gibi grupların var olduğunu da göstermektedir.

Ceviz kabuğunun XRD spektrumu şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Ceviz Kabuğu XRD Spektrumu

XRD analizi yapılan ceviz kabuğu amorf bir yapıya sahip olduğu ve hiçbir kristal yapıya benzerlik göstermediği görülmüş olup bunun sebebi ceviz kabuğunda bulunan organik kirlilikler olabileceği gibi yapıda bulunan uçucu maddelerden de meydana gelmiş olabilir. 22°' de görülen zayıf pik yapı içerisindeki selülozdan meydana gelmektedir. Yapıda görülen 3 farklı amorf bölge yapıdaki selüloz, hemiselüloz ve lignin yapılarını göstermektedir. Ayrıca piklerin yayvan oluşu yapıda kısmen kristal bölgelerin bulunduğunu göstermektedir.

Ceviz Kabuğu biyokütlesinin element analizi sonuçları çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Ceviz Kabuğu Element Analiz Sonucu.

Ceviz Kabuğu	Orjinal %	KKT %
C	48,74	59,804
H	5,664	6,95
N	0,149	0,183
S	-	-
O*	45,447	33,06

*Farktan hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3. incelendiğinde ceviz kabuğunun kükürt içermediği görülmektedir. Antep fıstığı kabuğu ile kıyaslandığında karbon ve hidrojen miktarları yaklaşık

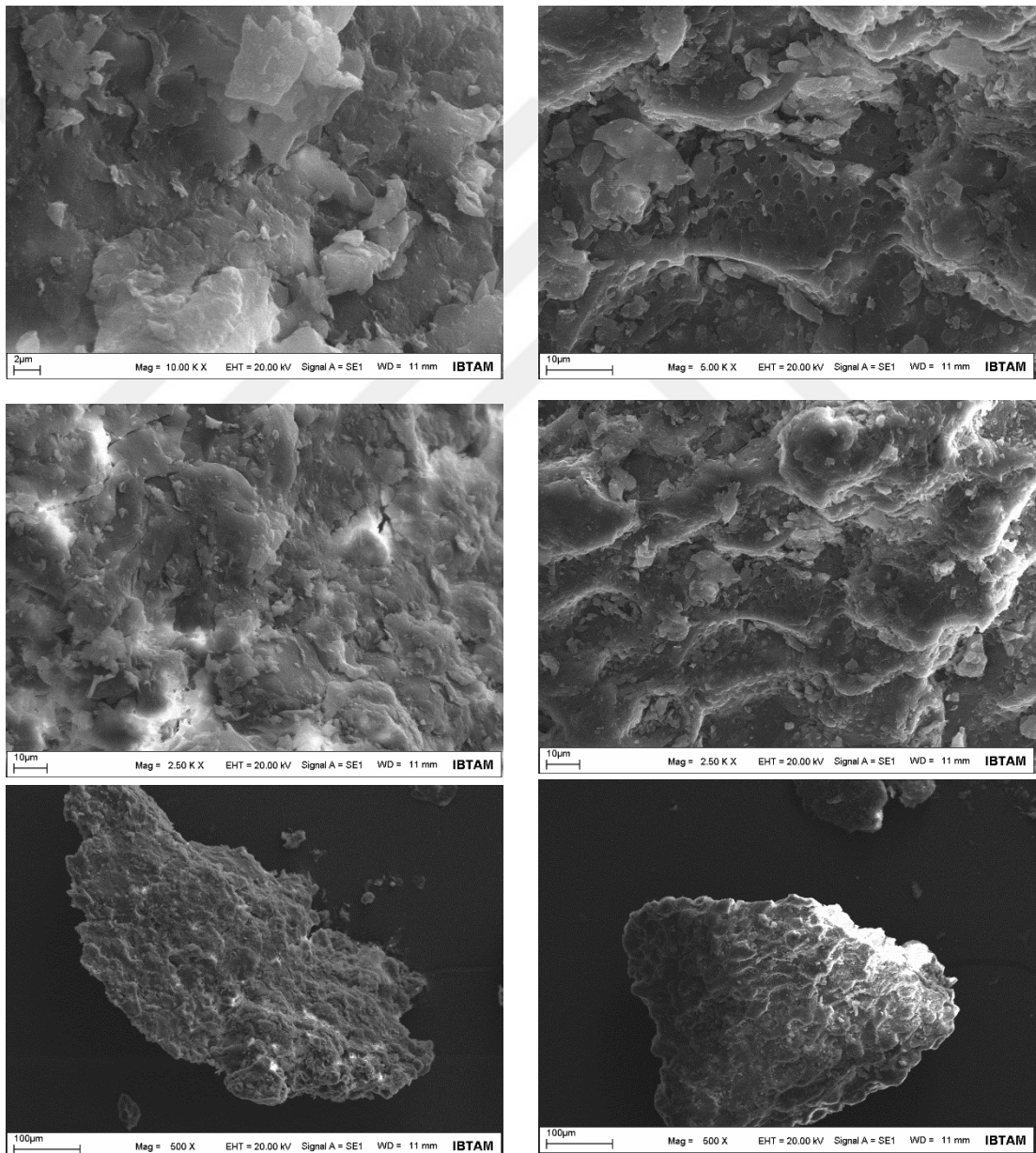
aynıdır. Ancak ceviz kabuğu azot içermektedir. Ayrıca yapıda karbon içeriğinin yüksek oluşu biyokütlenin aktif karbon sentezi için kullanılabileceğini göstermiştir.

Ceviz kabuğunun lignoselülozik analizi çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Ceviz Kabuğu Lignoselüloz Analizi.

Biyokütle Atık	Hemiselüloz	Selüloz	Lignin
Ceviz Kabuğu	22,1	25,6	52,3

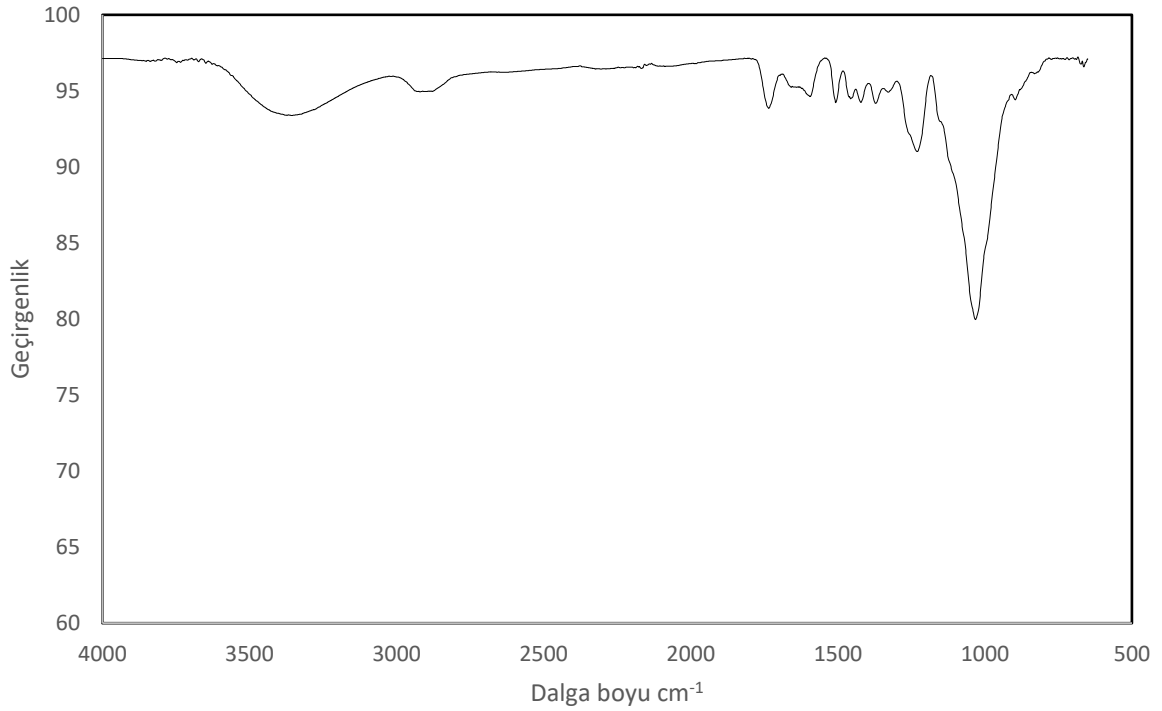
Hammadde olan ceviz kabuğunun SEM görüntüleri şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6. Ceviz Kabuğu SEM Görüntüleri

4.1.3. Şeftali Çekirdeği Kabuğu

Şeftali çekirdeği kabuğu FTIR spektrumu şekil 4.7’de verilmektedir.



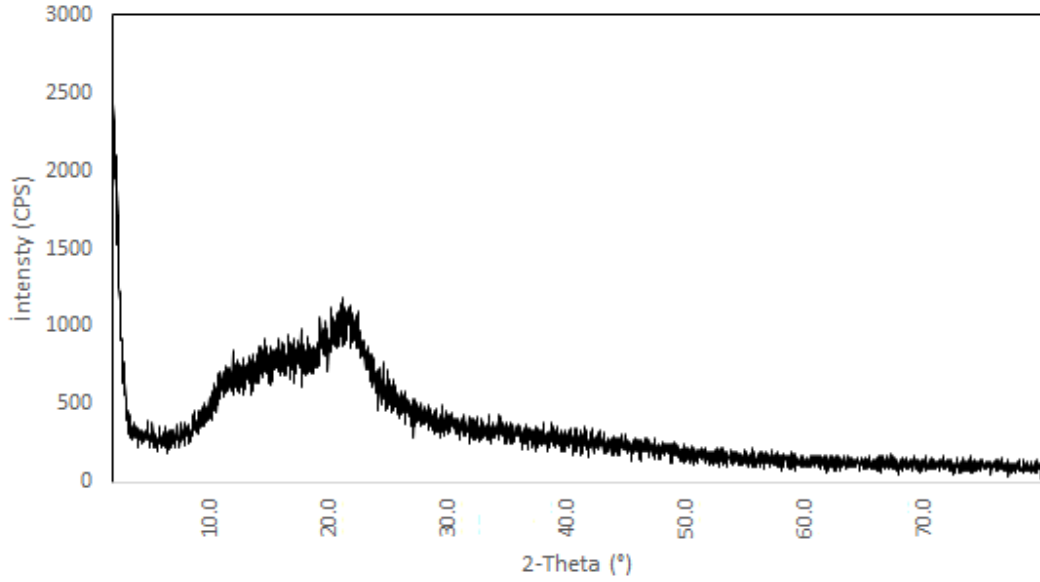
Şekil 4.7. Şeftali Çekirdeği Kabuğu FTIR Spektrumu

3358 cm^{-1} 'de bulunan pik hidroksil piki olup O-H gerilimi ile ilişkilidir. Bu pik hammadde üzerindeki nem miktarından kaynaklanabileceği gibi, alkol ve fenollerden meydana gelen O-H gerilimleri 3550-3200 cm^{-1} aralığında pik verdiği için, Şeftali çekirdeği kabuğunda alkol ve/veya fenol içerdiği söz edilebilir. Bu gruplar genellikle yapıda bulunan selülozdan meydana gelen O-H gerilimi ile ilişkilidir. 1734 cm^{-1} dalga boyunda bulunan gözlenen pik karbonil gruplarında bulunan C=O geriliminden kaynaklanmaktadır ve asetil türevleri, aldehit grupları gibi grupların varlığını gösterir. 1506 görülen pik ise lignin yapısındaki aromatik iskelet titreşimlerinden kaynaklanıyor. Bunun yanında 1230 cm^{-1} 'de gözlenen pik metil gruplarındaki simetrik C-H eğilmesi ile oluşan pikler olup, metil ve metilen gruplarının varlığını işaret eder. 1300-1000 cm^{-1} aralığındaki bölge genel olarak C-O geriliminden meydana gelmekte olup ester, anhidrit, alkol, fenol gruplarından kaynaklanıyor olabilir.

Şeftali çekirdeği kabuğu analizi sonucu görülen pikler hammadde içerisinde mevcut olan selüloz, hemiselüloz ve lignin yapılarından meydana gelmiş olabileceği

gibi yapı içerisinde eter, alkol, ester, karbonil ve fenol gibi grupların var olduğunu da göstermektedir.

Şeftali çekirdeği kabuğunun XRD sonuçları şekil 4.8’te verilmiştir.



Şekil 4.8. Şeftali Çekirdeği Kabuğu XRD Spektrumu

Şeftali Çekirdeği kabuğunun XRD analizleri sonucu görüldüğü gibi yapı amorf halindedir. Bunun sebebi yapı içerisinde organik kirlilikler bulunabileceği gibi uçucu maddelerde bulunma olasılığı mevcuttur. Ayrıca yapı içerisinde bulunan selüloz, lignin ve hemiselüloz yapılarının olması yapının amorf bir karaktere bürünmesine sebep verir. 22° görülen zayıf pik selüloz bileşiğinden gelmektedir.

Şeftali çekirdeği kabuğunun elemen analizi çizelge 4.5’te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Şeftali Çekirdeği Kabuğu Element Analiz Sonuçları

Şeftali çekirdeği Kabuğu	Orjinal %	KKT %
C	50,45	54,015
H	5,683	6,84
N	0,072	0,77
S	-	-
O*	43,795	38,37

*Farktan hesaplanmıştır.

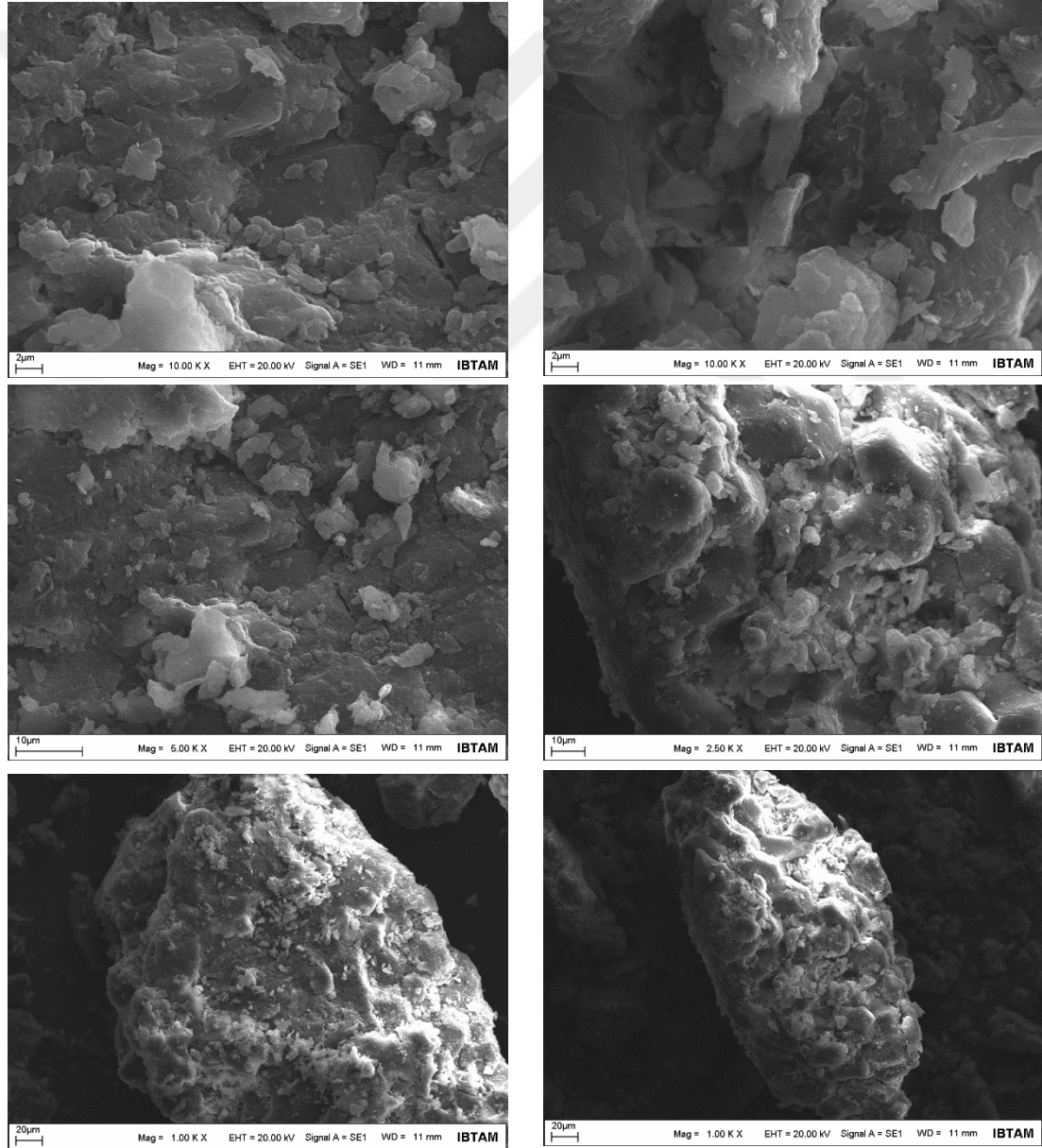
Yüksek karbon içeriği yüzünden aktif karbon sentezi için kullanılmıştır.

Şeftali çekirdeği kabuğunun selüloz, lignin ve hemiselüloz miktarları çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Şeftali Çekirdeği Kabuğu Lignoselüloz Analizi.

Biyokütle Atık	Hemiselüloz	Selüloz	Lignin
Şeftali Çekirdeği Kabuğu	24,3	26,6	47,7

Şeftali çekirdeği kabuğunun SEM analiz sonuçları şekil 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.9. Şeftali Çekirdeği Kabuğu SEM Görüntüleri

4.2. Antep Fıstığı Kabuğundan Aktif Karbon Sentezi ve Analiz Sonuçları

Antep yöresinden getirilen Antep Fıstığı Kabuğu hiçbir ön işleme tabi tutulmadan tam kabuk şeklinde kullanılmıştır. Bu kabuklar öncelikle piroliz işlemine tabi tutularak elde edilen katı char üzerinden aktif karbon sentezine gidilmiştir. Antep fıstığı kabuğunun piroliz işlemi için üç zonlu fırın kullanılmıştır. Bu fırında mevcut olan çelik reaktör içerisine çelik küvet yardımıyla yaklaşık olarak 400 ± 50 g alınarak konulmuş ve azot atmosferinde piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Piroliz işlemi 300°C , 400°C , 500°C , 600°C , 700°C , 800°C , 900°C ve 1000°C 'de gerçekleştirilmiştir. Fırın ilk açılışta oda sıcaklığından başlamış ve dakikada 10°C artarak son sıcaklığa gelmiştir. Son sıcaklığa geldiğinde fırın 1 saat süreyle sabit kalmış ve daha sonra oda sıcaklığına bırakılarak soğuması beklenmiştir. Bu süreçlerin hepsinde azot gazı atmosferi kullanılmış ve azot gaz akış hızı ise manometre yardımıyla yapılmıştır. Fırındaki her bir numune için azot gazı manometre yardımıyla 100 ml/dk, 300 ml/dk ve 500ml/dk gaz akış hızlarında verilmiştir. Her sıcaklık ve her gaz akış hızında çelik reaktörün çıkış ucuna bağlı olan geri soğutucu yardımıyla piroliz sıvısı toplanmıştır. Piroliz sıvısı önceden darası alınmış behere biriktirilmiş daha sonra bu beher yardımıyla tamamen kaplara alınmıştır. Elde edilen katının (char) ağırlığı ve sıvının (piroliz sıvısı) ağırlığı tartılmış ve toplam kütlenin yüzde kaçını oluşturduğu bulunmuştur. Çıkan sonuçlar yüzden çıkartılarak gaz (piroliz gazı) miktarı da bulunmuştur. Fırının sıcaklık yükselmesi başlaması ve içerisinde char oluşumu ve bu charı alabilmek için geçen toplam süre yaklaşık 24 saattir. Elde edilen char alınarak üç zonlu bir fırına quartz cam küvet yardımıyla konulmuş ve fiziksel aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu fırında cam reaktör kullanılmış olup sıcaklık 800°C ve 900°C olarak kullanılmıştır. Bu sıcaklıklarda aktivasyon için CO_2 gazı kullanılmış ve gaz akış hızı manometre yardımıyla 100 ml/dk akış hızına sabitlemiştir. Bu aktivasyon işleminde fırın oda sıcaklığından başlayarak dakikada 10°C artmış ve son sıcaklıkta 1 saat kalmıştır. Daha sonra bu sıcaklıktan oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Fırının ilk açılıp malzeme konması ve en son üretilen aktif karbonun alınması yaklaşık olarak 24 saatlik bir süre geçmiştir. Bu şekilde antep fıstığı kabuğundan üretilen aktif karbon sentezi tamamlanmış olup elde edilen verilerin alınması ve tezde sunulmuştur.

Antep fıstığı kabuğu piroliz işlemi esnasında elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Antep Fıstığı Kabuğu Piroliz İşlemi Esnasında Elde Edilen Katı Sıvı ve Gaz Verimleri

Sıcaklık (°C) / N ₂ Gaz Akışı (ml/dk)	Katı Verim %	Sıvı Verim %	Gaz Verim %
300°C/ 100 ml/dk	40,89	37,85	21,26
300°C/ 300 ml/dk	42,34	37,98	19,68
300°C/ 500 ml/dk	41,74	35,86	22,4
400°C/ 100 ml/dk	29,63	43,94	26,43
400°C/ 300 ml/dk	31,37	42,22	26,41
400°C/ 500 ml/dk	28,73	38,35	32,92
500°C/ 100 ml/dk	25,69	43,11	31,2
500°C/ 300 ml/dk	27,54	39,82	32,64
500°C/ 500 ml/dk	25,14	41,81	33,05
600°C/ 100 ml/dk	24,05	48,04	27,91
600°C/ 300 ml/dk	26,23	40,14	33,63
600°C/ 500 ml/dk	23,72	37,5	38,78
700°C/ 100 ml/dk	23,1	39,85	37,05
700°C/ 300 ml/dk	25,57	40,4	34,03
700°C/ 500 ml/dk	23,17	37,29	39,54
800°C/ 100 ml/dk	23,3	36,9	39,8
800°C/ 300 ml/dk	25,07	42,31	32,62
800°C/ 500 ml/dk	22,91	39,24	37,85
900°C/ 100 ml/dk	23,67	40,67	35,66
900°C/ 300 ml/dk	25,01	40,23	34,76
900°C/ 500 ml/dk	22,74	36,36	40,9
1000°C/ 100 ml/dk	23,36	37,89	38,75
1000°C/ 300 ml/dk	25,05	41,41	33,54
1000°C/ 500 ml/dk	22,77	36,83	40,4

Hammadde üzerinde yapılan piroliz işlemiyle hesaplanan katı, sıvı ve gaz verimleri incelendiğinde farklı sıcaklıklarda bu değerlerin değiştiği gözlenmektedir. En yüksek katı verimi en düşük sıcaklık olan 300°C’de görünmesine rağmen en düşük katı verimi en yüksek sıcaklık olan 1000°C’de görünmektedir. Katı verimindeki bu azalış sıcaklığın artmasıyla orantılı olup aynı sıcaklıktaki farklı gaz akış hızlarının katı verimine çok büyük bir etkisi olmadığı görülmüştür. Sıcaklık arttıkça katı veriminin düşmesi beklenen bir sonuç olup yapısal deformasyon ve düzenlenmenin artması gerçekleşmektedir. Katı yüzdesindeki azalma ile gaz veriminin artması sıvı veriminin pek değişmemesi yapısal kararlılığın olduğunu göstermektedir. Yapı içerisinde küçük gruplar gazlaşarak yapıdan uzaklaşmaktadır

Aynı şekilde hesaplanan sıvı verimleri incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla bir değişiklik olduğu görülmekte ama bu değişikliğin bir düzen içermemekte olduğu görülmektedir. Sıvı veriminde en düşük değer 300°C’de görüldüğü en yüksek sıvı veriminin de 600°C’de görülmüştür. Ayrıca aynı sıcaklık içerisinde gaz akış hızlarının değişmesi sıvı verimlerinde azda olsa değişikliğe sebep vermektedir. Bu değişiklikte düzenli bir artışın gözükmemesi biyokütleden çıkan gazın yoğunlaştırılması esnasında birçok parametrenin önemli olduğunu göstermekte ve bu parametreler her ne kadar eşit tutulmaya çalışılsa da küçük farklılıklar olacağından bir düzensizliğin söz konusu olması doğaldır. Ayrıca hesaplanan gaz verimleri göz önüne alındığında sıcaklığın artması gaz verimini yükseltmektedir. En düşük gaz verimi 300°C’de görüldüğü, en yüksek gaz veriminin ise 1000°C’de görülmüştür.

Sonuçlar incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla düşen katı miktarı gözlenirken azalan katının sıvının yerine gaza dönüştüğü görülmüştür. Bunun sebebi sıcaklığı ne kadar yükseltirsek yükseltelim maddenin içerisinde bulunan ve sıvılaştırılabilecek bileşenlerin aynı olmasındandır. Ayrıca çizelgede 300°C’de yaklaşık %40 olan katı miktarının 400°C’ye çıkmasıyla yaklaşık %27’lere düşmesi ve ondan sonraki sıcaklıklarda daha az düştüğü görülmektedir. Bu sebep araştırıldığında yapıda bulunan selülozun tamamının bozulması için gereken sıcaklığın 315-400°C aralığında olması gerektiğinden bu sıcaklıkta katı veriminin yüksek çıkması doğaldır.

Antep fıstığı kabuğundan sentezlenen aktif karbonların Verimleri Çizelge 4.8’te verilmiştir.

Çizelge 4.8. Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Verimleri

Karbonize Üründen Aktif Karbon Verimi			
Karbonizasyon		Fiziksel Aktivasyon	
Sıcaklık °C	N ₂ Gaz Akış Hızı (ml/dk)	Sıcaklık (°C/100 ml CO ₂)	Verim %
300	100	800	57,78
300	500	800	56,59
300	100	900	50,89
300	500	900	50,16
400	100	800	71,51
400	500	800	70,94
400	100	900	59,33
400	500	900	60,25
500	100	800	79,27
500	500	800	80,77
500	100	900	76,71
500	500	900	75,81
600	100	800	86,83
600	500	800	85,81
600	100	900	80,70
600	500	900	75,79
700	100	800	90,81
700	500	800	89,54
700	100	900	83,20
700	500	900	82,72
800	100	800	85,51
800	500	800	92,23
800	100	900	82,24
800	500	900	78,82
900	100	800	90,19
900	500	800	93,68
900	100	900	76,51
900	500	900	77,99
1000	100	800	94,54
1000	500	800	96,37
1000	100	900	77,23
1000	500	900	87,15

Hammaddeden Aktif karbon Verimi			
Karbonizasyon		Fiziksel Aktivasyon	
Sıcaklık °C	N ₂ Gaz Akış Hızı (ml/dk)	Sıcaklık (°C/100 ml CO ₂)	Verim %
300	100	800	23,63
300	500	800	23,63
300	100	900	20,81
300	500	900	20,94
400	100	800	21,19
400	500	800	20,39
400	100	900	17,59
400	500	900	17,32
500	100	800	20,40
500	500	800	20,30
500	100	900	19,74
500	500	900	19,07
600	100	800	20,88
600	500	800	20,36
600	100	900	19,41
600	500	900	17,98
700	100	800	20,97
700	500	800	20,74
700	100	900	19,22
700	500	900	19,17
800	100	800	19,93
800	500	800	21,14
800	100	900	19,17
800	500	900	18,07
900	100	800	21,35
900	500	800	21,30
900	100	900	18,11
900	500	900	17,74
1000	100	800	22,09
1000	500	800	21,94
1000	100	900	18,04
1000	500	900	19,85

Antep fıstığı kabuğundan sentezlenen aktif karbonların yüzey alanları çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Yüzey Alanları

Karbonizasyon		Fiziksel Aktivasyon							
Sıcaklık °C	Gaz Akış Hızı (ml/dk)	Sıcaklık (°C/100 ml CO ₂)	S _{BET} (m ² /g)	S _{mikro} (m ² /g)	S _{mezo} (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	V _{mikro} (cm ³ /g)	V _{mezo} (cm ³ /g)	dp (nm)
300	100	800	394,64	343,44	51,20	0,21	0,18	0,03	2,20
300	500	800	380,40	349,43	31,28	-	0,18	-	-
300	100	900	530,57	439,81	90,76	0,28	0,23	0,05	2,18
300	500	900	540,82	448,65	92,16	0,29	0,23	0,06	2,15
400	100	800	401,71	365,00	36,71	0,21	0,19	0,02	2,15
400	500	800	391,86	353,3	38,56	0,21	0,18	0,03	2,14
400	100	900	655,37	519,34	136,03	0,36	0,27	0,09	2,21
400	500	900	651,41	525,89	125,51	0,35	0,27	0,08	2,16
500	100	800	746,98	-	746,98	0,75	0,04	0,71	4,06
500	500	800	377,28	354,16	23,12	-	0,18	-	-
500	100	900	556,26	458,81	97,45	0,24	0,05	0,19	-
500	500	900	464,94	412,79	52,15	0,21	0,06	0,15	-
600	100	800	857,13	788,98	68,14	0,41	0,09	0,32	2,07
600	500	800	368,56	356,58	11,97	-	0,18	-	-
600	100	900	524,20	434,54	89,65	0,28	0,22	0,06	2,13
600	500	900	521,32	435,05	86,26	0,27	0,22	0,05	2,13
700	100	800	380,02	366,04	13,98	0,189	0,191	-	1,99
700	500	800	376,39	341,88	34,5	0,19	0,17	0,02	2,1
700	100	900	473,93	413,38	60,55	0,24	0,21	0,03	2,04
700	500	900	512,68	440,71	71,96	0,26	0,23	0,03	2,08
800	100	800	333,25	333,25	-	-	0,181	-	-
800	500	800	326,36	326,36	-	-	0,18	-	-
800	100	900	518,70	448,55	70,15	0,27	0,23	0,04	2,13
800	500	900	491,57	423,46	68,11	0,25	0,22	0,03	2,08
900	100	800	179,62	179,62	-	-	0,15	-	-
900	500	800	186,67	186,67	-	-	0,15	-	-
900	100	900	468,73	404,64	64,09	-	0,21	-	-
900	500	900	503,99	439,33	64,65	0,26	0,23	0,03	2,07
1000	100	800	179,54	179,54	-	-	0,098	-	-
1000	500	800	16,66	16,66	-	-	0,04	-	-
1000	100	900	97,16	97,16	-	-	0,071	-	-
1000	500	900	295,40	295,40	-	-	0,18	-	-

dp = Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı (4V/A BET denklemi ile)

Aktif karbonların yüzey alanı ölçümleri çizelge 4.9.'da verilmiştir. Çizelge incelendiğinde en yüksek yüzey alanının 600°C ve 100 mL/dk N₂ akış hızı karbonizasyon sıcaklığı ve 800°C 100 ml/dk CO₂ akış hızı aktivasyonunda elde edildiği görülmüştür. Buradaki yüzey alanı ise 857,13 m²/g olarak bulunmuştur. En düşük yüzey alanı ise 1000°C 500 ml/dk N₂ akış hızında yapılan karbonizasyon ve 800°C ve 100 ml/dk CO₂ akış hızında yapılan aktivasyon koşullarında elde edilmiş olup 16,66 m²/g olarak bulunmuştur. Karbonizasyon sıcaklığı arttıkça yapı düzenlenmesi arttığından veya yapı düzenlenmesi tamamlandığından aktivasyonun yapı düzenlenmesine katkısı çok fazla olmamıştır. Ancak aktivasyon sıcaklığı olan 800°C ve 900°C için yüzey alanı değerleri kıyaslandığında tüm örnekler için 900°C sıcaklıkta yüzey alanı değerlerinin daha yüksek çıktığı görülmektedir. Dolayısıyla gerek karbonizasyon sıcaklığı gerekse aktivasyon sıcaklığı arttıkça makro moleküler yapı düzenlenmesinin oldukça fazla olduğu bunun yanı sıra aktivasyonda gözenek oluşumunun da halen devam ettiği görülmektedir. Ancak karbon dioksitin makro moleküler yapı ile etkileşiminin de göz ardı edilmemesi gerekmektedir.

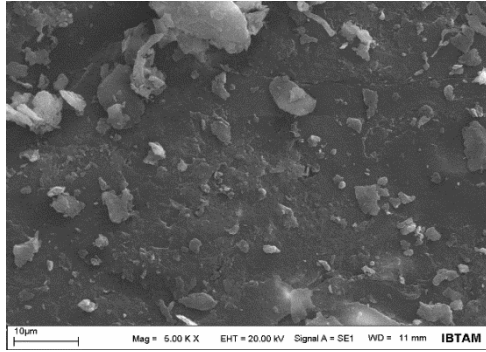
Sentezlenen aktif karbonların yüzey alanları incelendiğinde yüzey alanlarında mezo gözenek miktarının az olduğu çoğunun mikro gözeneklerden oluşması gözlenmiştir. Mikro gözenek miktarının çok oluşu yüzey alanlarının düşük olmasının sebebi olarak gösterilebilir.

Sonuçlara bakıldığında en ideal karbonizasyon sıcaklığının sentezlenen aktif karbonların yüzey alanlarına bakılarak gözlemlenmesi mümkündür. Bu malzeme için en uygun aktivasyon sıcaklığı 300°C ile 700°C arasındadır. Karbonizasyon sıcaklığının artması yüzey alanını olumsuz etkilemiş ve yapının tamamı mikro gözeneklerden oluşmasına sebep vermiştir.

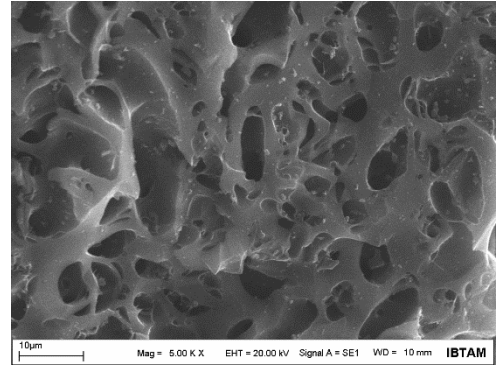
500°C ve 600°C karbonizasyon sıcaklığında elde edilen aktif karbonları yüzey alanları gaz akış hızı ile oldukça fazla değişim göstermiştir. Düşük gaz akış hızlarında çalışılan numunelerin yüzey alanları yüksek gaz akış hızına göre çok yüksek çıkmıştır.

Ayrıca aktivasyon sıcaklığının artması yüzey alanının olumlu yönde etkilediğini bazı numuneler için görmekteyiz.

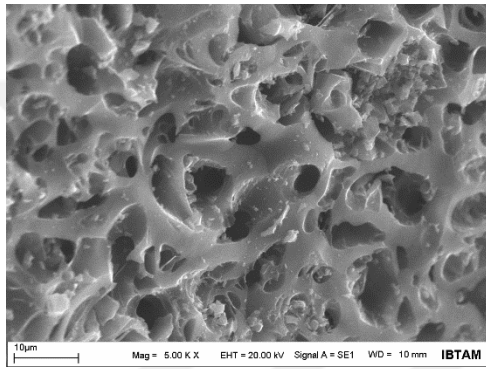
Antep Fıstığı Kabuğundan sentezlenen aktif karbonların bazılarına ait SEM görüntüleri Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de verilmiştir.



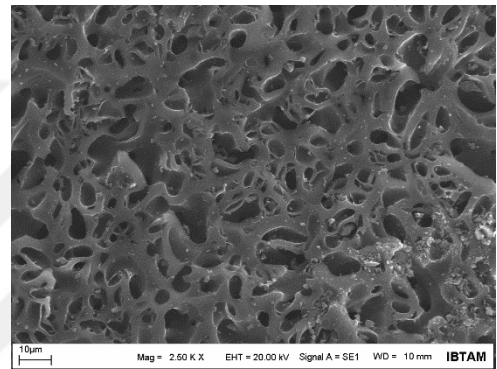
Ham Antep fıstığı kabuğu



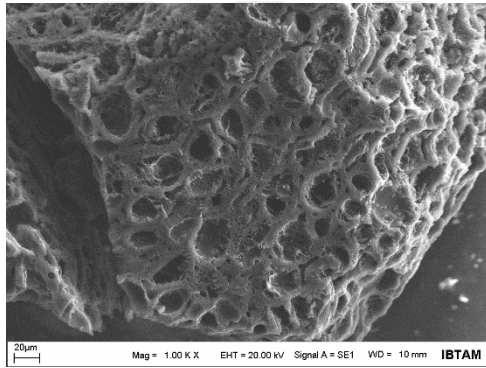
AFK 1



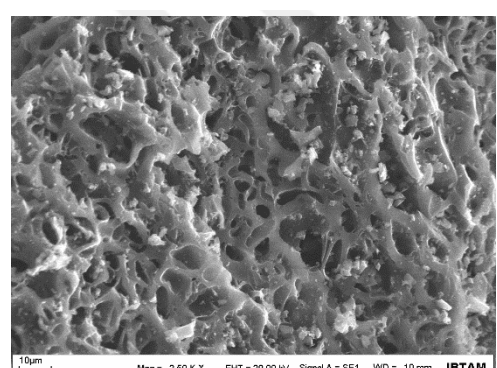
AFK 25



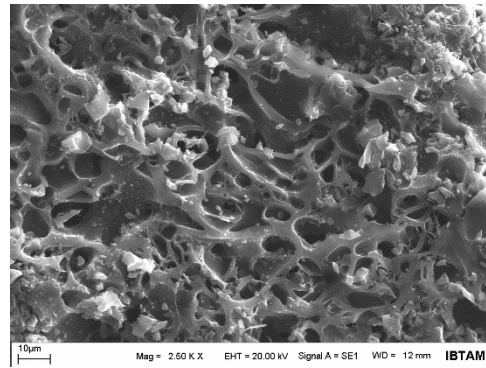
AFK 17



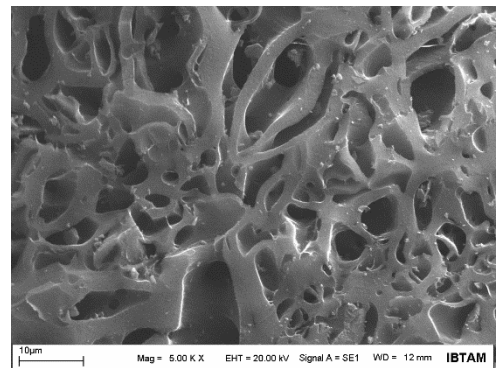
AFK 13



AFK 29

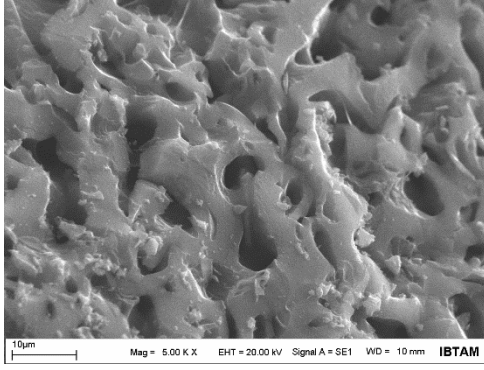


AFK 21

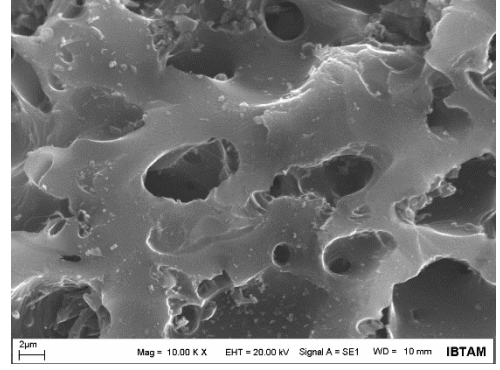


AFK 15

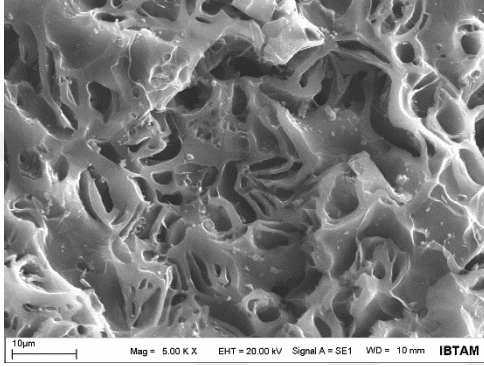
Şekil 4.10. Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların SEM Görüntüleri (Ham, AFK1, AFK25, AFK17, AFK13, AFK29, AFK21, AFK15)



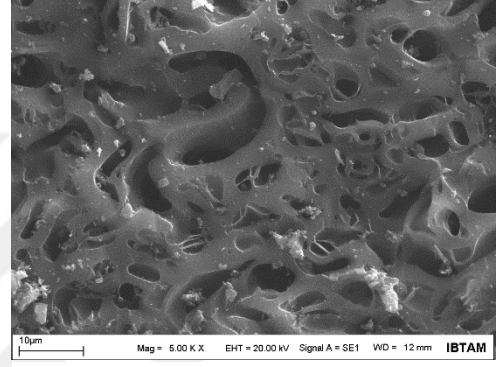
AFK 11



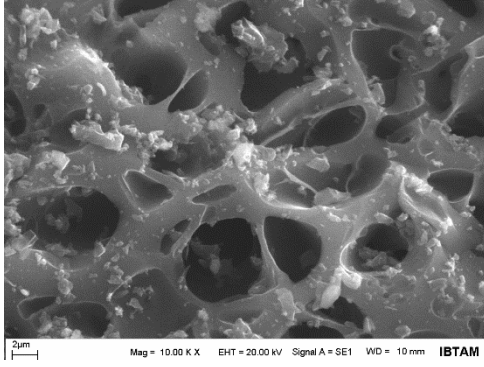
AFK 31



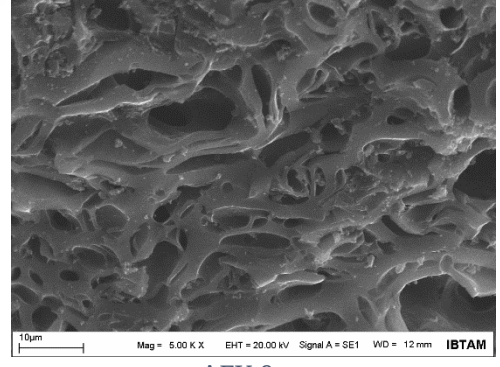
AFK 32



AFK 7



AFK 30

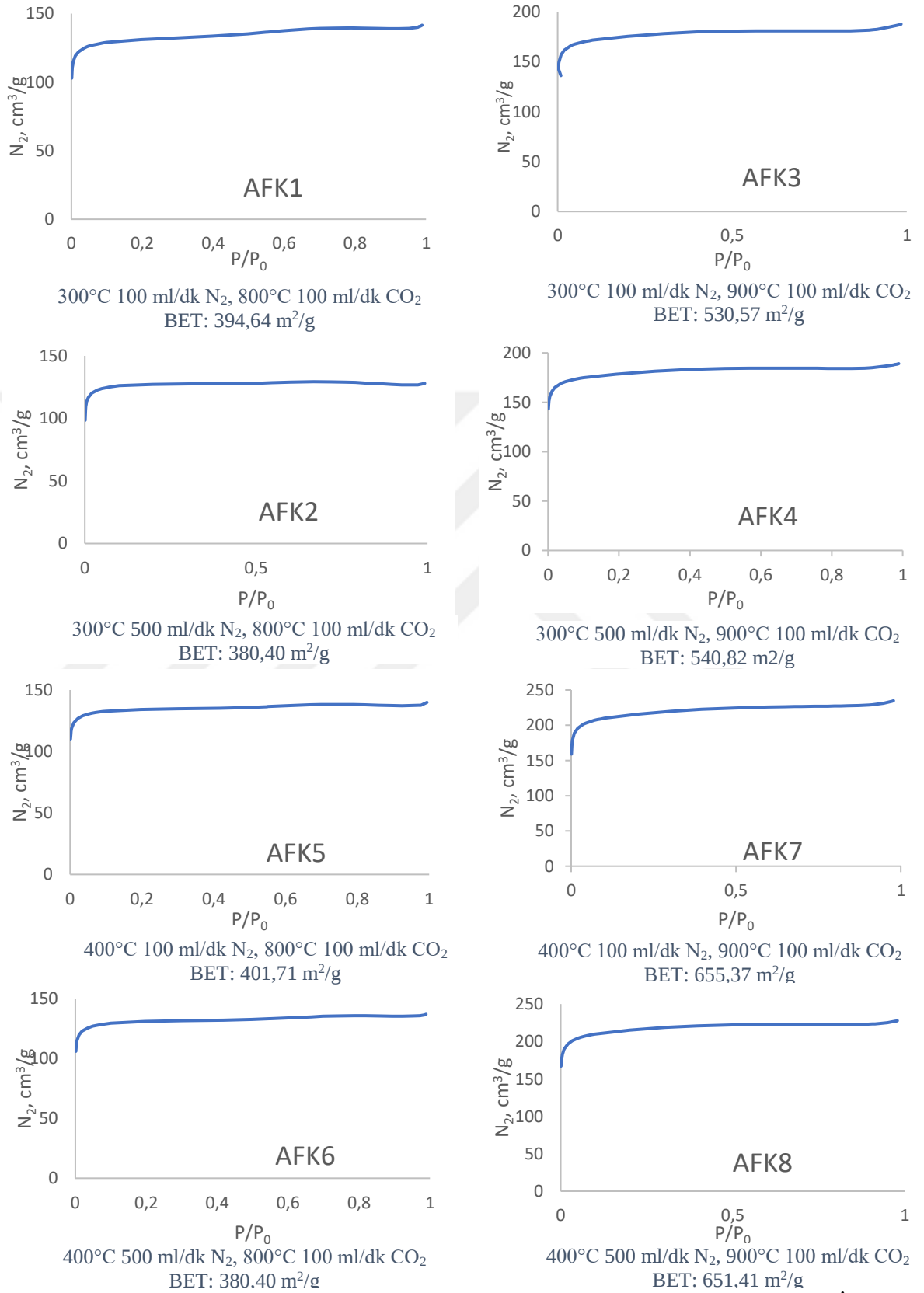


AFK 9

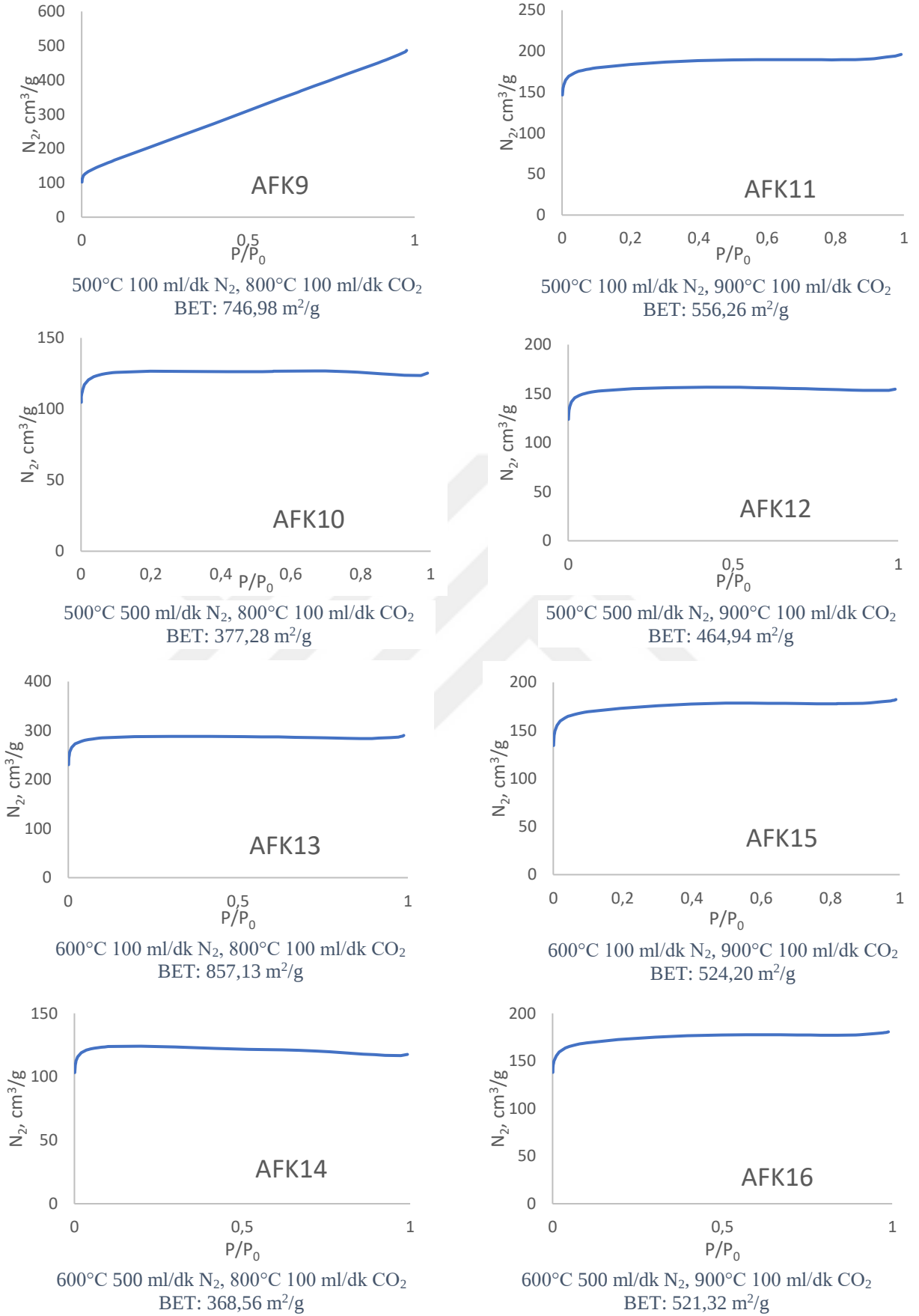
Şekil 4.11. Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların SEM Görüntüleri (AFK11, AFK31, AFK32, AFK7, AFK30, AFK9)

Sentezlenmiş olan aktif karbonların SEM görüntülerine bakıldığında sentezi gerçekleştirilen aktif karbonların gözenekliliğe sahip olduğu görülmektedir. Bu gözeneklerin yapısının sentezlenen aktif karbonlara göre farklılık gösterdiği de görülmektedir.

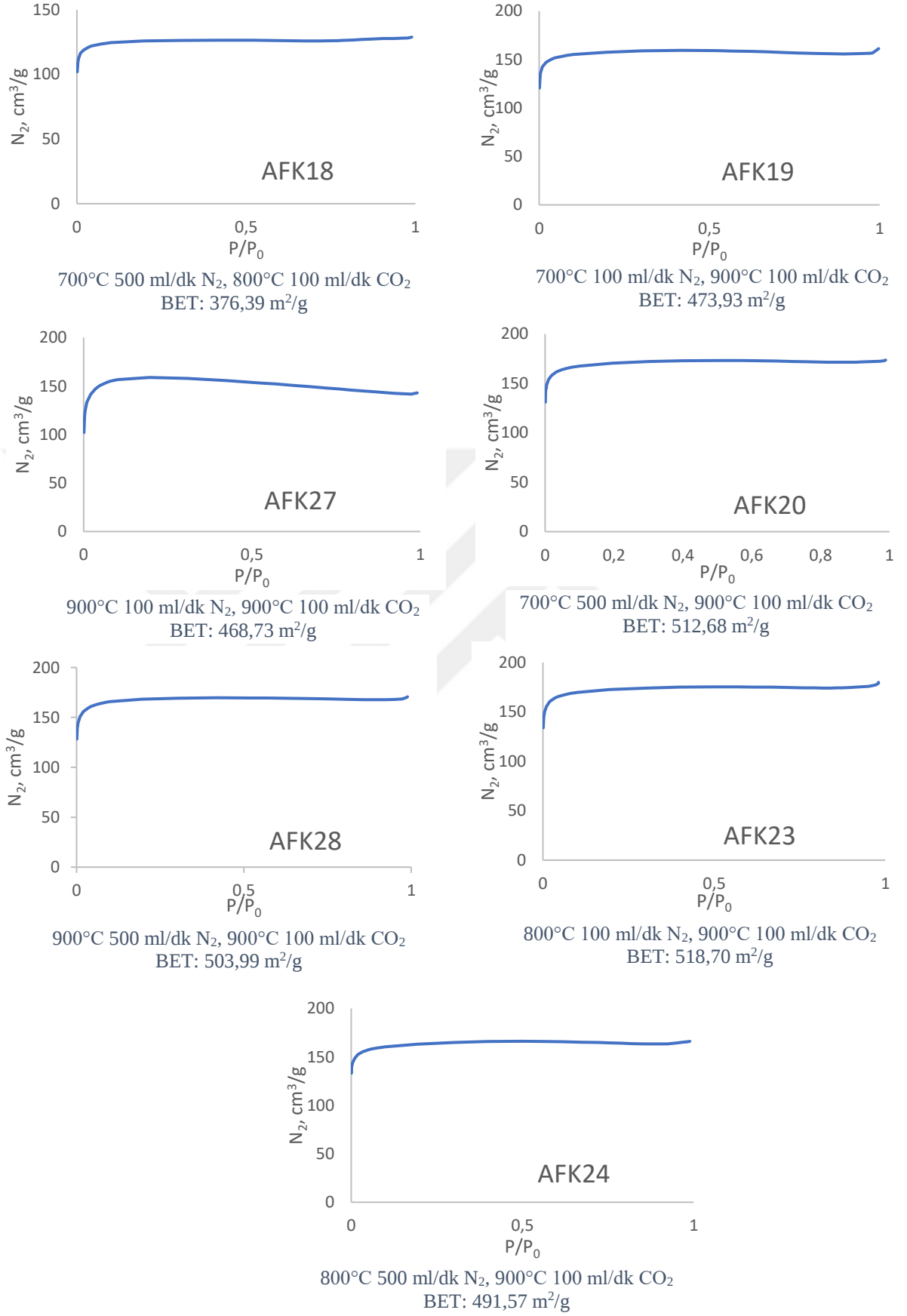
Antep Fıstığı kabuğundan sentezlenen aktif karbonların N₂ adsorpsiyon izotermi şekil 4.12, şekil 4.13. ve Şekil 4.14’te verilmiştir.



Şekil 4.12. Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların N₂ Adsorpsiyon İzotermi (AFK1, AFK2, AFK3, AFK4, AFK5, AFK6, AFK7, AFK8)



Şekil 4.13. Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların N_2 Adsorpsiyon İzotermi (AFK9, AFK10, AFK11, AFK12, AFK13, AFK14, AFK15, AFK16)



Şekil 4.14. Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların N₂ Adsorpsiyon İzotermeleri (AFK18, AFK19, AFK20, AFK27, AFK23, AFK24, AFK28)

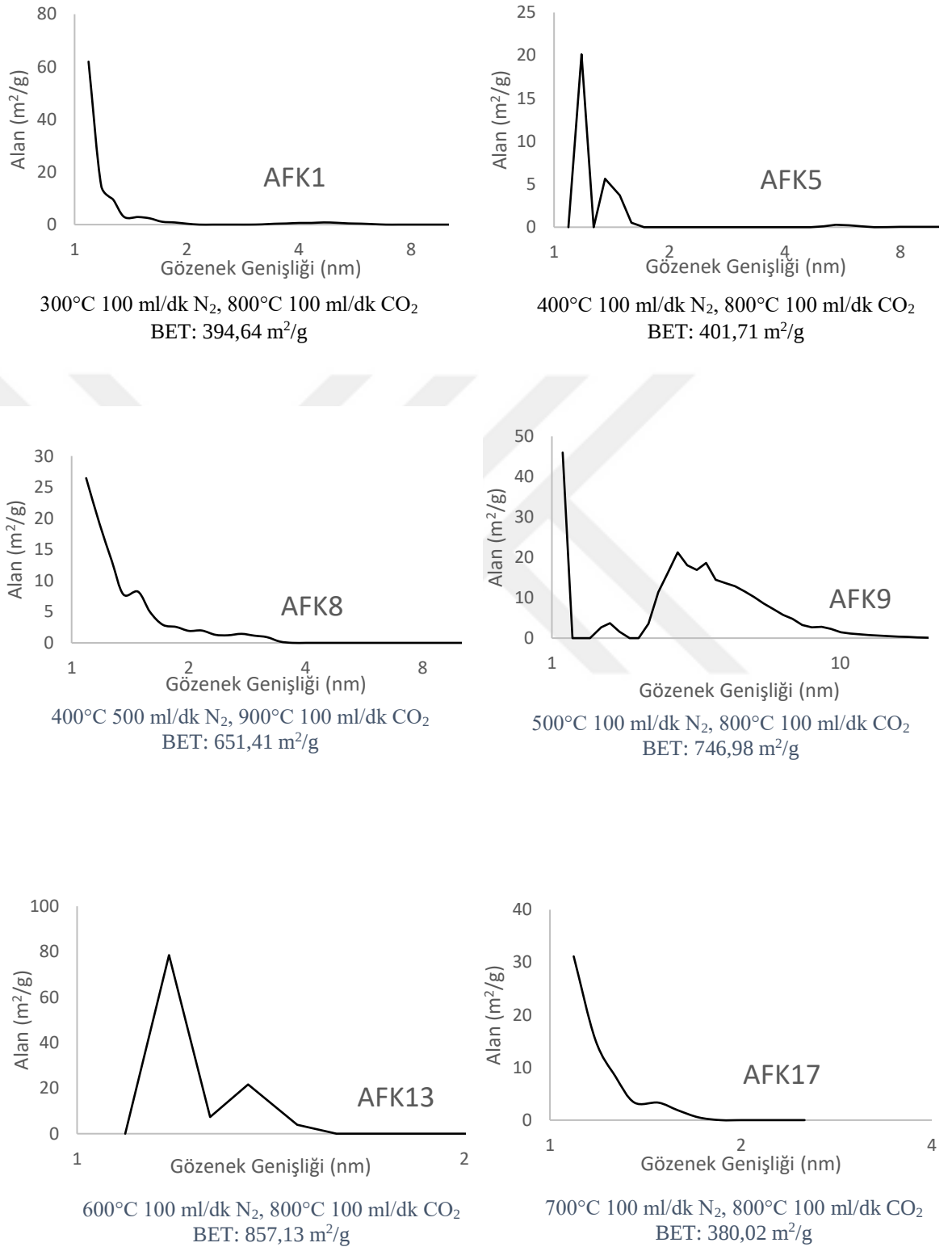
Sentezlenen aktif karbonların azot adsorbsiyon izotermi çizilmiştir. Bu grafikler bağıl basınç olan P/P_0 karşın aktif karbonun gram başına azot adsorblama miktarına karşı çizilmiştir. Bağıl basınç 0 ile 1 aralığında değişmekte olmasına rağmen azot adsorblama miktarı aktif karbonun yüzey alanına göre değişmekte ve bu değişimi grafiklerde meydana gelen farklı değerler sayesinde görmekteyiz.

Adsorbsiyon izotermi göz önüne alındığında bu grafikler tip1 olarak bilinen adsorpsiyon grafiğine benzemektedir. Bu grafiğin özelliği yapısında büyük miktarda mikro gözenekler bulundurmasıdır. Aktif karbon üzerine gönderilen azot öncelikle mikro gözenekleri dolduracak ve grafikte bir yükselme meydana gelecektir. Daha sonra dolan mikro gözenekler sayesinde adsorbsiyon duracak ve grafik düz bir şekilde devam edecektir. Yapıdaki mezogözenek miktarına göre ise düzelen grafik belli bir basınca kadar sabit olacak bu basınçtan sonra tekrar yükselecektir. Bu da izotermiğin uç kısımlarındaki yükselmeyi açıklamaktadır. Sentezlediğimiz aktif karbonlarda yapılan azot adsorbsiyon izotermi yapıda büyük miktarda mikro gözenek olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra BET cihazında alınan sonuçlar göz önüne alındığında mikro gözenek miktarının yüksek oluşu bu izotermiği doğrulamaktadır. Ayrıca grafiklerde görülen sonlara doğru olan yükselme ise aktif karbonlarda az da olsa mezogözeneklerin bulunduğunun kanıtıdır.

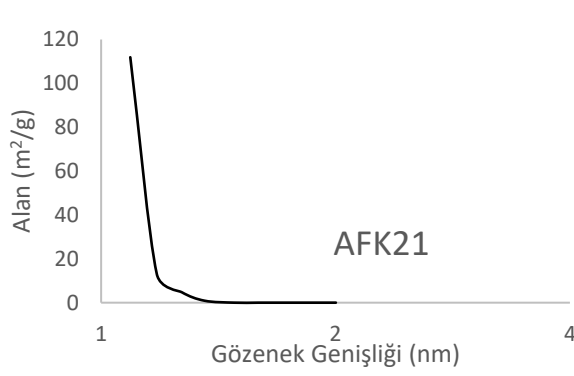
Bu tip aktif karbonların yüzey alanları düşüktür. Bunun sebebi ise yapıda büyük miktarda mikro gözeneklerin bulunmasıdır. Sentezlenen aktif karbonun yüzey alanının düşük olmasına sebebi de budur. Bu sonucu aynı zamanda aktif karbonların yüzey alanlarından görülmektedir.

Ayrıca aşağıda bazı aktif karbonların gözenek boyut dağılımları alınmış ve bu ölçümler sonucunda yapıda mikro gözeneklerin fazla bulunması ispatlanmıştır. Gözeneklerin büyük bir çoğunluğu 1-2 nanometre arasında bulunduğu görülmektedir. Bunlara ilaveten bazı örneklerde 2 nanometreden daha yüksek gözenekler görülmektedir.

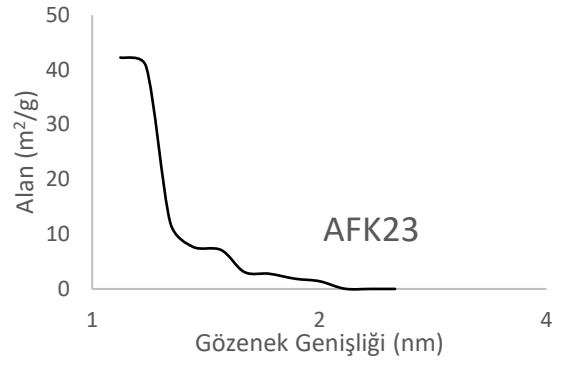
Antep Fıstığı kabuğundan sentezlenen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları şekil 4.15. ve şekil 4.16.'da verilmiştir.



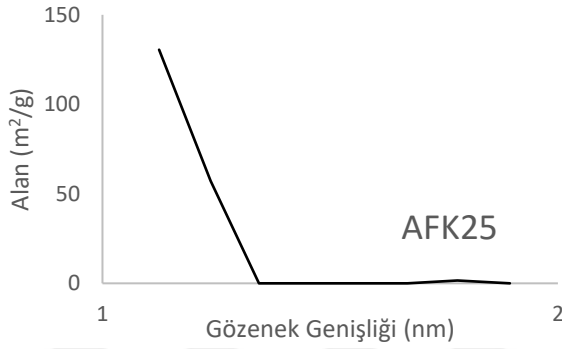
Şekil 4.15. Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Gözenek Boyut Dağılımları (AFK1, AFK5, AFK8, AFK9, AFK13, AFK17)



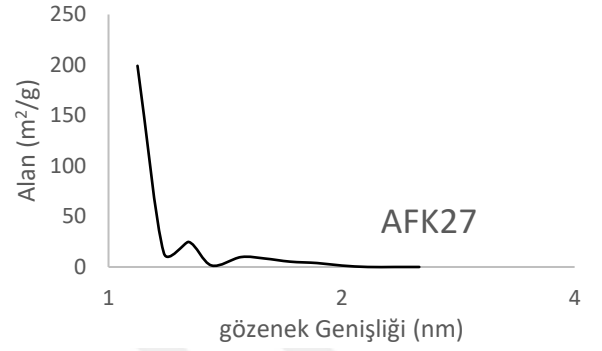
800°C 100 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 333,25 m²/g



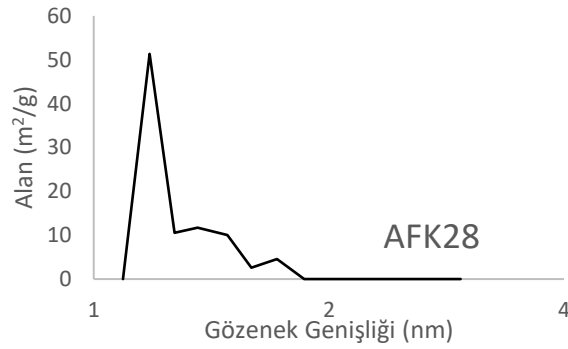
800°C 100 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 518,70 m²/g



900°C 100 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 179,62 m²/g



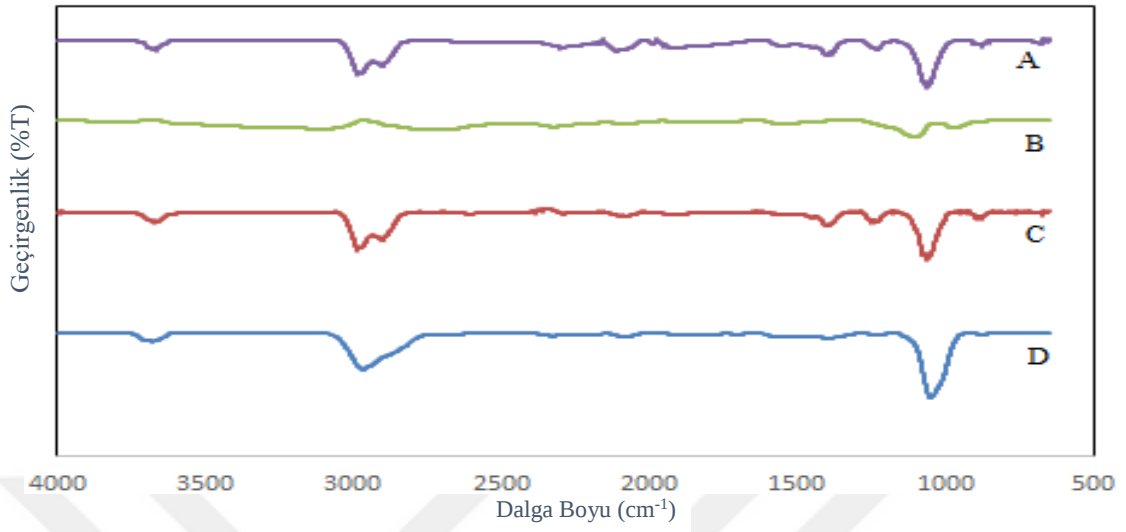
900°C 100 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 468,73 m²/g



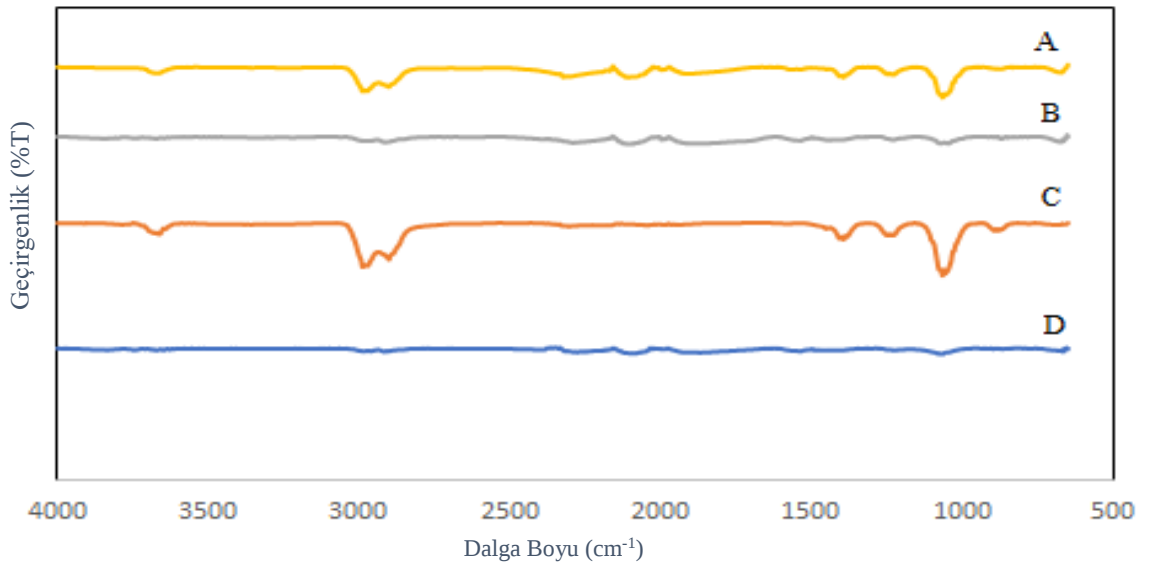
900°C 500 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 503,99 m²/g

Şekil 4.16. Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Gözenek Boyut Dağılımları (AFK21, AFK23, AFK25, AFK27, AFK28)

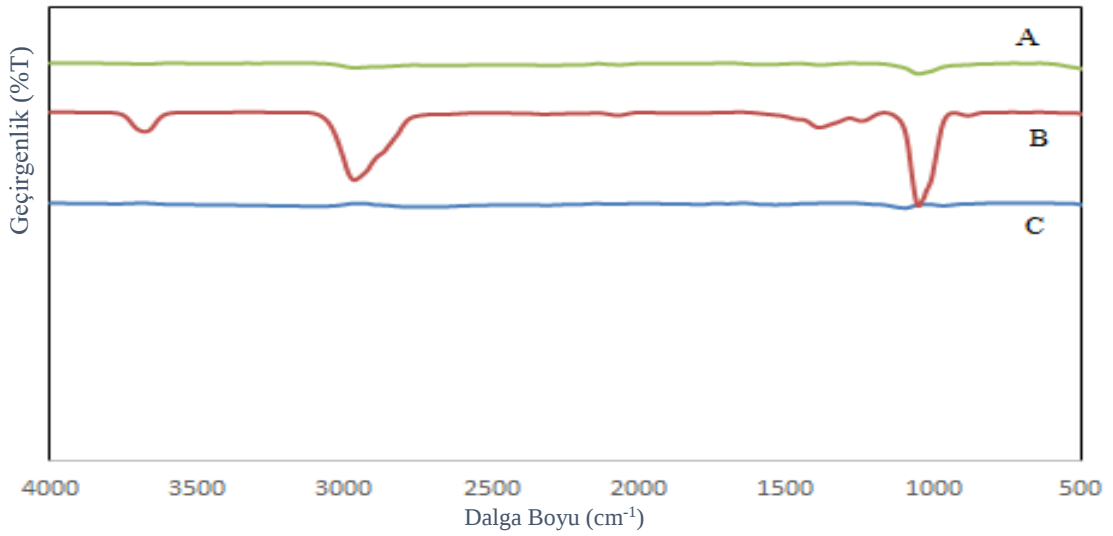
Aşağıda bazı aktif karbonların IR spektrumları şekil 4.17, 4.18, 4.19 ve 4.20’de verilmiştir.



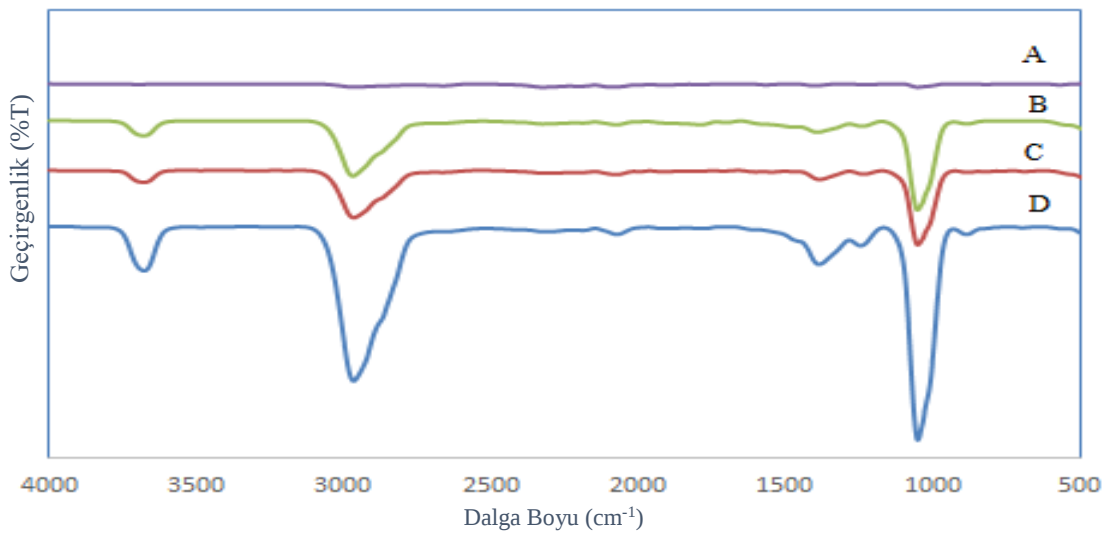
Şekil 4.17. **A.** AFK 7 **B.** AFK 5 **C.** AFK 4 **D.** AFK 1 Aktif Karbonlarına Ait IR Spektrumları



Şekil 4.18. **A.** AFK 15 **B.** AFK 13 **C.** AFK 11 **D.** AFK 9 Aktif Karbonlarına Ait IR Spektrumları



Şekil 4.19. **A.** AFK 25 **B.** AFK 21 **C.** AFK 17 Aktif Karbonlarına Ait IR Spektrumları

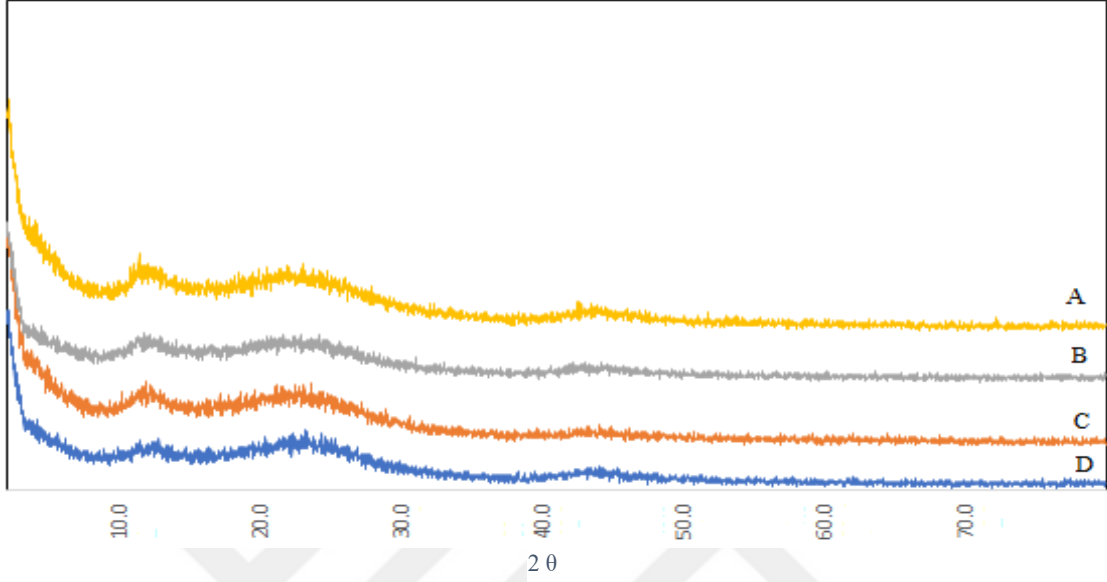


Şekil 4.20. **A.** AFK 32 **B.** AFK 30 **C.** AFK 31 **D.** AFK 29 Aktif Karbonlarına Ait IR Spektrumları

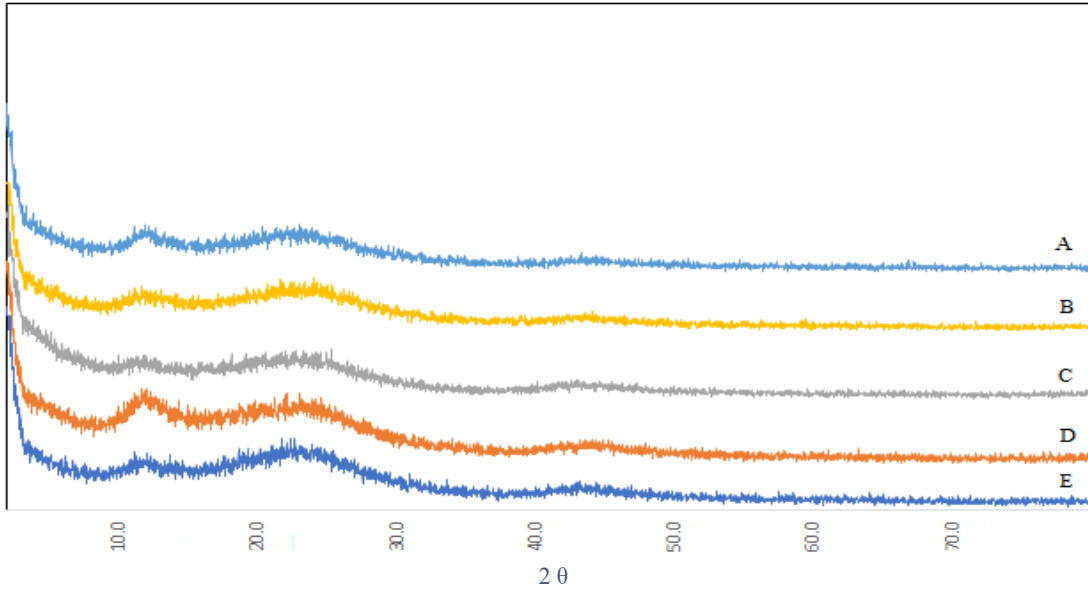
FTIR spektrumların tamamında yaklaşık 3650 cm^{-1} civarında görülen pik O-H geriliminden kaynaklanmaktadır. Bu yapı genellikle aktif karbonların yüzeylerin de görülmektedir. Yaklaşık 2900 cm^{-1} civarında bulunan pikler alifatik C-H gerilimini gösterir. Bunun yanında bu dalga boyunda çoklu pikler metilen gruplarının vibrasyonundan kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde bu dalga boyunda pikler $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gibi piklerin vibrasyonundan da kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 1000 cm^{-1} de bulunan pikler ise yapıda C-C bağının olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar

göz önüne alındığında yapının daha önce yapılan aktif karbon yapılarına benzerlik gösterdiği görülmüştür.

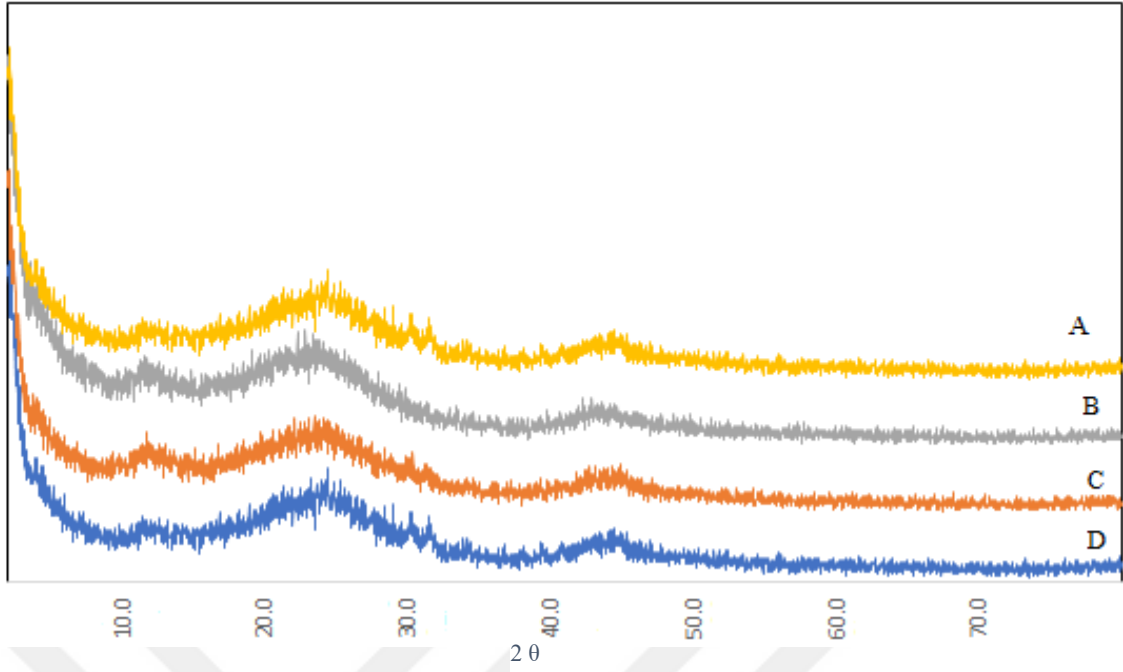
Aşağıda sentezlenen bazı aktif karbonların XRD spektrumları şekil 4.19 ve 4.20 ve 4.21’de verilmiştir.



Şekil 4.21. A. AFK 7 B. AFK 5 C. AFK 2 D. AFK 1 Aktif Karbonlarına Ait XRD Spektrumları



Şekil 4.22. A. AFK 25 B. AFK 21 C. AFK 17 D. AFK 13 E. AFK 15 Aktif Karbonlarına Ait XRD Spektrumları



Şekil 4.23. **A.** AFK 29 **B.** AFK 30 **C.** AFK 31 **D.** AFK 32 Aktif Karbonlarına Ait XRD Spektrumları

XRD yapının kristal özellikte olup olmadığını kanıtlamak amacıyla yapılan bir analiz yöntemidir. Aktif karbon sentezinde çokça kullanılan bu yöntem sayesinde yapıda bir kristalin bulunup bulunmadığını görmemize yaramaktadır. Aktif karbonlar genellikle amorf yapılar olmalarına rağmen sentezlenme yöntemlerine göre aktif karbon yapısında kristaller bulunabilmektedir.

Sentezlenen aktif karbonların XRD sonuçları göz önüne alındığında yapıda bir kristal faza rastlanmadığı ve yapının tamamen amorf olduğu görülmektedir. Ayrıca bundan önceki çalışmalara bakıldığında yapının amorf çıkmasının gayet doğal olduğu sentezleme koşulları göz önüne alındığından hiçbir pikin görülmemesi anlaşılır olmuştur. Tüm aktif karbon örneklerinin 3 farklı amorf faza sahip olduğu görülmektedir.

Antep fıstığı kabuğundan sentezlenen aktif karbonların kül sonuçları çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Kül Sonuçları

Karbonizasyon		Fiziksel Aktivasyon	
Sıcaklık °C	Gaz Akış Hızı (ml/dk)	Sıcaklık (°C/100 ml CO ₂)	Kül Miktarı %
Ham Antep Fıstığı kabuğu			0,380
300	100	800	0,020
300	500	800	0,011
300	100	900	0,019
300	500	900	0,013
400	100	800	0,017
400	500	800	0,016
400	100	900	0,017
400	500	900	0,017
500	100	800	0,019
500	500	800	0,015
500	100	900	0,012
500	500	900	0,020
600	100	800	0,019
600	500	800	0,012
600	100	900	0,016
600	500	900	0,018
700	100	800	0,014
700	500	800	0,017
700	100	900	0,018
700	500	900	0,016
800	100	800	0,051
800	500	800	0,021
800	100	900	0,024
800	500	900	0,018
900	100	800	0,028
900	500	800	0,024
900	100	900	0,044
900	500	900	0,030
1000	100	800	0,057
1000	500	800	0,020
1000	100	900	0,059
1000	500	900	0,025

Aktif karbonların büyük çoğunlukları karbondan oluştuğunda kül deneylerinde kül miktarının düşük çıkması beklenmektedir. Bunun yanında yapı karbonizasyon ile karbon miktarı açısından zenginleştirildiğinden dolayı kül miktarı oldukça düşmektedir. Sentezlenen aktif karbonların kül değerleri göz önüne alındığında kül

miktarındaki düşüş oldukça göze çarpmaktadır. Hammaddeye bakıldığında kül değerinin %0,3 civarında olduğu ama sentezlenen aktif karbonların ortalama bu değerden 10 kat daha az miktarda kül içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Bu da kül deneyleri ile yapıda bulunan karbonun uçtuğunu göstermektedir. Bu şekilde kül azalmaktadır.

Antep fıstığı kabuğundan sentezlenen aktif karbonların element analiz sonuçlar çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Element Analiz Sonuçları

Numune	%C	%H	%N	%S	%O
Antep Fıstığı Kabuğu	47,37	5,896	-	-	46,734
300°C 100 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	58,39	1,102	-	-	40,508
300°C 500 ml/dk N ₂ 900°C CO ₂	88,98	0,717	-	-	10,303
400°C 100 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	65,61	1,157	0,144	-	33,089
400°C 100 ml/dk N ₂ 900°C CO ₂	87,36	0,767	-	-	11,873
500°C 100 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	89,84	1,109	-	-	9,051
500°C 100 ml/dk N ₂ 900°C CO ₂	86,70	0,532	-	-	12,768
600°C 100 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	86,57	1,131	-	-	12,299
600°C 100 ml/dk N ₂ 900°C CO ₂	81,27	0,685	-	-	18,045
700°C 100 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	87,11	1,049	0,124	-	11,717
800°C 100 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	82,34	1,177	0,132	-	16,351
900°C 100 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	64,49	0,803	0,308	-	34,399
1000°C 100 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	79,11	1,113	0,627	-	19,15
1000°C 100 ml/dk N ₂ 900°C CO ₂	91,84	0,930	0,509	-	6,721
10000°C 500 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	58,07	0,789	0,599	-	40,542
1000°C 500 ml/dk N ₂ 900°C CO ₂	68,85	0,658	0,348	-	30,144

Element analizi aktif karbon karakterizasyonda kullanılan bir diğer analiz yöntemidir. Bu analiz sayesinde yapıda bulunan atomların miktarındaki artmayı görmekte olup hammadde ve sentezlenen malzemeler arasındaki fark gözler önüne serilmektedir. Buna ilaveten bu sonuçlar ile kül analiz sonuçları arasında kıyaslama yapılabilmektedir.

Antep fıstığı kabuğundan sentezlenen aktif karbonların element analizi sonuçları çizelge 4.11.'de verilmiş olup sonuçlar incelendiğinde hammaddeye oranla karbon içeriğinin arttığı görülmektedir. Sıcaklıkla yapı düzenlenirken karbon dışındaki hidrojen, oksijen, azot ve kükürt içeren gruplar yapıdan uzaklaşmaktadır. Uzaklaşma sırası ve miktarı bu moleküllerin bulunduğu grupların büyüklüğüne ve karbon atomuna bağlı olup olmadığına makro molekül yapının büyüklüğüne bağlıdır. Yapı düzenlenmesi sırasında bu tür grupların ayrıldığı bölgelerde oluşan boşluklar gözenekleri oluşturmaktadır. Oksijen miktarının çok fazla düşmemesi aktivasyonda kullanılan karbon dioksitin makro moleküler yapı ile etkileşmesi ile açıklanabilir. Zaten aktif karbon sentezinde yapı karbon miktarınca zenginleştirilerek aktif karbon yapısının oluşturulması hedeflenir. Ayrıca sentezlenen aktif karbonların kül miktarlarının düşük çıkması yapıdaki karbon miktarının arttığına bir göstergesi olup bu dataları doğrulamaktadır.

Aşağıda antep fıstığı kabuğundan sentezlenen aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Antep Fıstığı Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Metilen Mavisi Adsorpsiyon Kapasitesi Sonuçları

Karbonizasyon		Fiziksel Aktivasyon		
Sıcaklık °C	Gaz Akış Hızı	Sıcaklık (°C/100 ml CO ₂)	S _{BET} m ² /g	Adsorpsiyon Kapasitesi q _e (mg/g)
300	100	800	394,64	25,31
300	500	800	380,40	16,09
300	100	900	530,57	93,45
300	500	900	540,82	90,26
400	100	800	401,71	19,48
400	500	800	391,86	13,98
400	100	900	655,37	108,81
400	500	900	651,41	175,85
500	100	800	746,98	26,08
500	500	800	377,28	17,61
500	100	900	556,26	98,98
500	500	900	464,94	41,70
600	100	800	857,13	5,95
600	500	800	368,56	9,58
600	100	900	524,20	88,01
600	500	900	521,32	90,32
700	100	800	380,02	13,54
700	500	800	376,39	17,17
700	100	900	473,93	68,54
700	500	900	512,68	89,3
800	100	800	333,25	23,11
800	500	800	326,36	5,40
800	100	900	518,70	91,16
800	500	900	491,57	92,35
900	100	800	179,62	32,79
900	500	800	186,67	20,14
900	100	900	468,73	99,89
900	500	900	503,99	98,88
1000	100	800	179,54	54,13
1000	500	800	16,66	1,77
1000	100	900	97,16	11,67
1000	500	900	295,40	19,59

Adsorpsiyon kapasiteleri bir adsorbans için önemli bir yer teşkil etmektedir. Bu kapasiteler genellikle adsorbansın yüzey alanlarının artmasıyla artar. Fakat adsorpsiyon işleminde bu yüzey alanı tek parametre değildir. Bunların yanında adsorplanan maddenin büyüklüğü ve adsorbansın gözenek genişliği önemli rol oynamaktadır. Bu yüzden adsorpsiyon kapasiteleri yorumlanırken bunlar da önem arz etmeli ve bu konulara dikkat edilmelidir.

Çizelge 4.12’de verilen antep fıstığı kabuğundan aktif karbon sentezi sonucu elde edilmiş adsorbansların adsorbsiyon kapasiteleri verilmiştir. Bu kapasitelere metilen mavisi çözeltisinde çalışılmış olup 0,1 gram aktif karbon ve 100 ml 200 ppm metilen mavisi çözeltisi alınarak yapılmıştır. Bu çözeltiye aktif karbon eklendikten sonra takip edilmiş ve adsorpsiyon sabit hale gelinceye kadar beklenmiş ve sonra ölçüm alınmıştır. Bu süre adsorbsiyonun başlangıcından itibaren olarak yaklaşık olarak 24 saattir. Bu süre literatürle incelendiğinde diğer malzemelere göre biraz fazladır. Bunun sebebi sentezlenen aktif karbonlarda DFT ölçümlerinin ve BET yüzey alanı ölçümlerinde göstermiş olduğu yapıda çok büyük çoğunlukta mikro gözenek oluşmasındandır. Mikro gözenekli yapının fazla oluşu adsorpsiyon hızını düşürmekte ve maksimum adsorbsiyon miktarına uzun sürede gelinmesine sebebiyet vermektedir. Bunun yanında yukarıdaki çizelge bazı numunelerin yüzey alanları yüksek çıkmasına rağmen adsorbsiyon kapasiteleri oldukça düşüktür. Bu genellikle fazla rastlanmayan bir durum olarak görülmektedir. Bunun sebebi incelendiğinde metilen mavisi bileşiğinin büyüklüğü ve ayrıca sentezlenen aktif karbondaki gözenek genişliği olduğu görülmüştür. Metilen mavisi yaklaşık olarak 1,85 nm büyüklüğünde bir bileşiktir. Ve genellikle gözenek boyut dağılımına bakıldığında gözenek genişlikleri 1-2 nm arasında olup geniş bir bölümü özellikle adsorpsiyon kapasitesi düşük malzemeler için 1,85 nm den düşüktür. Bu da metilen mavisinin gözeneklerden içeriye giremediğini ya da girse de gözenekler de derinlere kadar inemediğini ve bu yüzden adsorbsiyonun çok az bir miktarda gerçekleştikten hemen sonra durduğunun göstermektedir.

Sonuçlarda en çok dikkat çeken malzemelerden bir tanesi olan 600°C 100 ml karbonizasyon ve 800°C aktivasyonla sentezlenen aktif karbondur. Yüzey alanı 857,13 m²/g çıkmasına rağmen adsorpsiyon değeri çok düşüktür. Gözenek boyut dağılımlarına bakıldığında genel gözenek dağılımının 1-2 nm arasında olduğunu genel çizelgeye bakıldığında ise ortalama gözenek çapının 2,06 nm olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar malzemenin adsorpsiyon kapasitesinin düşük olmasını kanıtlamaktadır.

4.3. Ceviz Kabuğundan Aktif Karbon Sentezi ve Analiz Sonuçları

Ceviz kabukları Malatya Hekiman yöresinden temin edilmiş olup hiçbir ön işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Ceviz kabukları önce piroliz işlemine daha sonra fiziksel aktivasyon işlemine tabi tutularak aktif karbon sentezi gerçekleştirilmiştir. Piroliz işleminde üç zonlu fırın kullanılmıştır. Piroliz işlemi 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C ve 1000°C’de gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler esnasında fırın oda sıcaklığından başlayarak dakikada 10°C artmış ve son sıcaklıkta 1 saat kalmıştır. Fırın içerisinde bulunan çelik reaktöre numune çelik küvet yardımıyla 325±25 gram olarak konulmuş ve N₂ atmosferinde piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Azot gazı akış hızı manometre yardımıyla sağlanmış olup gaz akış hızı 100 ml/dk, 300 ml/dk ve 500 ml/dk akış hızlarında piroliz işlemi gerçekleştirildi. Gerçekleştirilen piroliz işleminde sıvı, çelik reaktörün ucuna yerleştirilen geri soğutucu yardımıyla elde edilmiştir. Katı miktarı ve sıvı miktarı hesaplanmış toplam miktardan çıkartılarak gaz miktarı hesaplanmıştır. Fırından çıkartılan katı hiçbir işleme tabi tutulmadan aktivasyon işlemi için kullanılmıştır.

Aktivasyon işlemi için 3 zonlu fırın kullanılmıştır. Pirolizden elde edilen char alındığı gibi aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Aktivasyon işlemi 800°C ve 900°C’de gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon işleminde CO₂ gazı kullanılmış ve gaz akış hızı manometre yardımıyla 100 ml/dk gaz akış hızına ayarlanmıştır. Bu işlem üç zonlu fırına yerleştirilmiş cam reaktör ile ve bu reaktörün içerisine yerleştirilen cam küvet içine konulan char ile yapılmıştır. Fırın oda sıcaklığında başlamış ve dakikada 10°C yükseler son sıcaklıkta 1 saat kalmış ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Cihazın açılması ve soğuması arasında geçen süre yaklaşık 24 saattir. Çıkan numune öğütülerek analizleri yapılmıştır.

Ceviz kabuğu piroliz işlemi esnasında elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri çizelge 4.13’de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Ceviz Kabuğu Piroliz Sonunda Katı Sıvı Ve Gaz Verimleri

Sıcaklık / N ₂ Gaz Akışı	Katı Verim %	Sıvı Verim %	Gaz Verim %
300°C/ 100 ml/dk	48,26	34,94	16,80
300°C/ 300 ml/dk	49,51	33,07	17,42
300°C/ 500 ml/dk	49,50	32,12	18,38
400°C/ 100 ml/dk	34,77	40,87	24,36
400°C/ 300 ml/dk	34,49	41,43	24,08
400°C/ 500 ml/dk	34,76	39,78	25,46
500°C/ 100 ml/dk	29,90	42,41	27,69
500°C/ 300 ml/dk	29,25	39,19	31,56
500°C/ 500 ml/dk	29,43	40,80	29,77
600°C/ 100 ml/dk	27,19	43,00	29,81
600°C/ 300 ml/dk	27,31	40,87	29,82
600°C/ 500 ml/dk	27,52	39,61	32,87
700°C/ 100 ml/dk	26,00	41,51	32,49
700°C/ 300 ml/dk	26,07	41,64	32,29
700°C/ 500 ml/dk	26,23	42,25	31,52
800°C/ 100 ml/dk	25,63	43,12	31,25
800°C/ 300 ml/dk	25,51	42,02	32,47
800°C/ 500 ml/dk	25,75	42,05	32,20
900°C/ 100 ml/dk	25,82	42,73	31,45
900°C/ 300 ml/dk	25,54	42,11	32,35
900°C/ 500 ml/dk	25,85	43,65	30,50
1000°C/ 100 ml/dk	25,33	41,80	32,87
1000°C/ 300 ml/dk	25,29	41,40	33,31
1000°C/ 500 ml/dk	25,27	41,56	33,17

Hammadde üzerinde yapılan piroliz işlemiyle hesaplanan katı, sıvı ve gaz verimleri incelendiğinde farklı sıcaklıklarda bu değerlerin değiştiği gözlenmektedir. En yüksek katı verimi en düşük sıcaklık olan 300°C’de görünmesine rağmen en düşük katı verimi en yüksek sıcaklık olan 1000°C’de görünmektedir. Katı verimindeki bu azalış sıcaklığın artmasıyla orantılı olup aynı sıcaklıktaki farklı gaz akış hızlarının katı verimine çok büyük bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Aynı şekilde hesaplanan sıvı verimleri incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla bir değişiklik olduğu görülmekte ama bu değişikliğin bir düzen içermemekte olduğu görülmektedir. Sıvı veriminde en düşük değer 300°C’de görüldüğü en yüksek sıvı veriminin de 600°C’de görülmüştür. Ayrıca aynı sıcaklık içerisinde gaz akış hızlarının değişmesi sıvı verimlerinde azda olsa değişikliğe sebep vermektedir. Bu değişiklikte düzenli bir artışın gözükmemesi biyokütleden çıkan gazın yoğunlaştırılması esnasında birçok parametrenin önemli olduğunu göstermekte ve bu parametreler her ne kadar eşit tutulmaya çalışılsa da küçük farklılıklar olacağından bir düzensizliğin söz konusu olması doğaldır.

Ayrıca hesaplanan gaz verimleri göz önüne alındığında sıcaklığın artması gaz verimini yükseltmektedir. En düşük gaz verimi 300°C’de görüldüğü, en yüksek gaz veriminin ise 1000°C’de görülmüştür.

Sonuçlar incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla düşen katı miktarı gözlenirken azalan katının sıvının yerine gaza dönüştüğü görülmüştür. Bunun sebebi sıcaklığı ne kadar yükseltirsek yükseltelim maddenin içerisinde bulunan ve sıvılaşırılabilecek bileşenlerin aynı olmasındandır.

Ayrıca çizelgede 300°C’de yaklaşık %49 olan katı miktarının 400°C’ye çıkmasıyla yaklaşık %34’lere düşmesi ve ondan sonraki sıcaklıklarda daha az düştüğü görülmektedir. Bu sebep araştırıldığında yapıda bulunan selülozun tamamının bozunması için gereken sıcak 315-400°C olduğundan bu sıcaklıkta katı veriminin yüksek çıkması doğaldır.

Çizelge 4.14'te ceviz kabuğundan sentezlenen aktif karbonların verimleri verilmiştir.

Çizelge 4.14. Ceviz Kabuğu Sentezlenen Aktif Karbonların Verimleri

Karbonize Üründen Aktif Karbon Verimi			
Karbonizasyon		Fiziksel Aktivasyon	
Sıcaklık (°C)	N ₂ Gaz Akış Hızı (ml/dk)	Sıcaklık (°C/100 ml CO ₂)	Verim %
300	100	800	52,35
300	500	800	48,80
300	100	900	43,05
300	500	900	40,61
400	100	800	62,99
400	500	800	59,96
400	100	900	48,76
400	500	900	55,28
500	100	800	73,52
500	500	800	69,65
500	100	900	53,86
500	500	900	64,83
600	100	800	82,59
600	500	800	76,47
600	100	900	63,96
600	500	900	66,93
700	100	800	85,16
700	500	800	80,41
700	100	900	62,88
700	500	900	71,01
800	100	800	89,93
800	500	800	87,39
800	100	900	54,27
800	500	900	69,74
900	100	800	94,38
900	500	800	88,61
900	100	900	75,92
900	500	900	69,35
1000	100	800	94,42
1000	500	800	72,46
1000	100	900	96,21
1000	500	900	80,77

Hammaddeden Aktif karbon Verimi			
Karbonizasyon		Fiziksel Aktivasyon	
Sıcaklık (°C)	N ₂ Gaz Akış Hızı (ml/dk)	Sıcaklık (°C/100 ml CO ₂)	Verim %
300	100	800	25,27
300	500	800	24,16
300	100	900	20,75
300	500	900	20,10
400	100	800	21,90
400	500	800	20,85
400	100	900	16,96
400	500	900	19,22
500	100	800	21,99
500	500	800	20,50
500	100	900	16,11
500	500	900	19,08
600	100	800	22,46
600	500	800	21,04
600	100	900	17,40
600	500	900	18,42
700	100	800	22,14
700	500	800	21,09
700	100	900	16,35
700	500	900	18,63
800	100	800	23,05
800	500	800	22,50
800	100	900	13,90
800	500	900	17,96
900	100	800	24,37
900	500	800	22,91
900	100	900	19,60
900	500	900	17,93
1000	100	800	23,96
1000	500	800	26,57
1000	100	900	18,36
1000	500	900	22,31

Ceviz kabuğundan sentezlenen aktif karbonların yüzey alanları çizelge 4.15'te verilmiştir.

Çizelge 4.15. Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Yüzey Alanları

Karbonizasyon		Fiziksel Aktivasyon							
Sıcaklık (°C)	Gaz Akış Hızı	Sıcaklık (°C/100 ml CO ₂)	S _{BET} m ² /g	S _{mikro} m ² /g	S _{mezo} m ² /g	V _T cm ³ /g	V _{mikro} cm ³ /g	V _{mezo} cm ³ /g	dp nm
300	100	800	318,63	318,63	-	0,184	-	-	-
300	500	800	369,24	358,61	10,63	-	0,188	-	-
300	100	900	462,00	399,41	62,59	0,249	0,211	0,038	2,161
300	500	900	629,13	512,89	116,24	0,343	0,273	0,070	2,182
400	100	800	393,96	356,28	37,68	0,211	0,187	0,024	2,145
400	500	800	425,16	366,53	58,63	0,239	0,192	0,047	2,256
400	100	900	575,94	487,05	88,89	0,325	0,257	0,068	2,261
400	500	900	516,86	446,61	70,24	0,286	0,235	0,051	2,218
500	100	800	366,70	350,57	16,12	0,193	0,184	0,009	2,110
500	500	800	382,93	337,02	45,90	0,215	0,177	0,038	2,252
500	100	900	706,13	564,74	141,38	0,398	0,299	0,099	2,255
500	500	900	652,22	537,53	114,69	0,365	0,284	0,081	2,238
600	100	800	358,18	340,18	18,00	-	0,178	-	-
600	500	800	387,04	343,63	43,40	0,215	0,180	0,035	2,225
600	100	900	529,98	453,17	76,81	0,288	0,239	0,049	2,181
600	500	900	584,94	459,74	125,19	0,324	0,243	0,081	2,221
700	100	800	400,78	356,12	44,65	0,220	0,187	0,033	2,202
700	500	800	380,97	363,57	17,39	0,200	0,191	0,008	2,103
700	100	900	572,98	450,98	121,99	0,327	0,238	0,089	2,287
700	500	900	557,20	474,81	82,39	0,305	0,250	0,055	2,196
800	100	800	355,92	343,93	11,98	0,182	0,180	0,002	2,050
800	500	800	411,74	380,88	30,86	0,213	0,200	0,013	2,077
800	100	900	720,41	598,08	122,33	0,393	0,317	0,076	2,183
800	500	900	644,31	539,74	104,57	0,350	0,285	0,065	2,177
900	100	800	133,73	133,73	-	-	0,166	-	-
900	500	800	320,01	320,01	-	-	0,173	-	-
900	100	900	482,11	430,03	52,08	0,251	0,226	0,025	2,083
900	500	900	564,52	475,22	89,30	0,306	0,251	0,055	2,173
1000	100	800	56,57	56,57	-	0,019	0,019	-	1,41
1000	100	900	394,86	376,44	18,41	0,191	0,191	-	1,937
1000	500	800	56,79	56,79	-	-	0,07	-	-
1000	500	900	400,42	378,55	21,87	0,19	0,19	-	1,97

dp = Adsorpsiyon ortalama gözenek çapı (4V/A BET denklemi ile)

Aktif karbonların en önemli özelliklerinden biri olan yüzey alanı aynı zamanda aktif karbonun kalitesinin de bir göstergesidir. Yüzey alanı ölçümü için genellikle BET cihazı kullanılır ve bu cihaz yardımıyla yüzey alanının yanı sıra gözenek genişliği ve mikro ve makro gözenek yapısının miktarını da belirlemektedir. Bunlara ilaveten gözenek boyut dağılımı olan DFT plus verileride alınmaktadır.

Aktif karbonlar BET cihazıyla ölçülmüş ve yüzey alanları çizelge geçirilmiştir. Çizelge incelendiğinde en yüksek yüzey alanının 800°C ve 100 ml/dk N₂ akış hızı karbonizasyon sıcaklığı ve 900°C 100 ml/dk CO₂ akış hızı aktivasyonunda elde edildiği görülmüştür. Buradaki yüzey alanı ise 720,41 m²/g olarak bulunmuştur. En düşük yüzey alanı ise 1000°C 100 ml/dk N₂ akış hızı ve 800°C ve 100 ml/dk CO₂ akış hızında görülmüştür. Bu yüzey alanı 56,57 m²/g olarak bulunmuştur.

Sentezlenen aktif karbonların yüzey alanları incelendiğinde yüzey alanlarında mezo gözenek miktarının az olduğu çoğunun mikro gözeneklerden oluştuğu gözlenmiştir. Mikro gözenek miktarının çok oluşu yüzey alanlarının düşük olmasının sebebi olarak gösterilebilir.

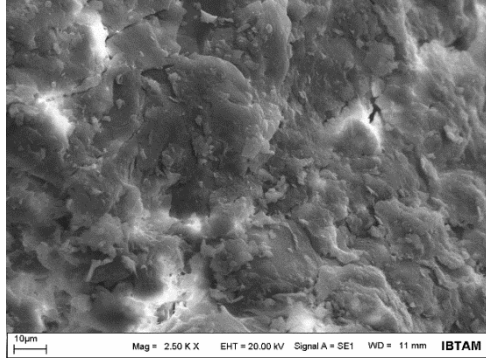
Sonuçlara bakıldığında en ideal karbonizasyon sıcaklığının sentezlenen aktif karbonların yüzey alanlarına bakılarak gözlemlenmesi mümkündür. Bu malzeme için en uygun aktivasyon sıcaklığı 300°C ile 800°C arasındadır. Karbonizasyon sıcaklığının artması yüzey alanını olumsuz etkilemiş ve yapının tamamı mikro gözeneklerden oluşmasına sebep vermiştir.

Ayrıca ortalama gözenek genişliği numuneler için farklı değerler almakla beraber 2 nm'nin üstünde kalmıştır.

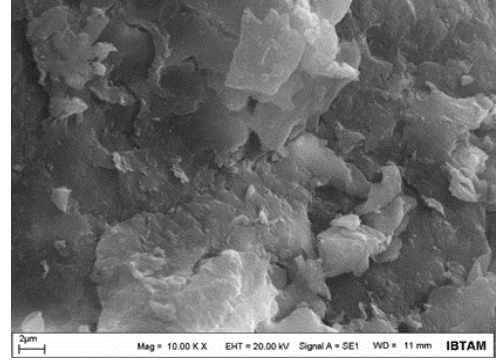
500°C ve 600°C karbonizasyon sıcaklığında elde edilen aktif karbonları yüzey alanları gaz akış hızı ile oldukça fazla değişim göstermiştir. Düşük gaz akış hızlarında çalışılan numunelerin yüzey alanları yüksek gaz akış hızına göre yüksek çıkmıştır.

Ayrıca aktivasyon sıcaklığının artması, sentezlenen aktif karbonların yüzey alanını olumlu yönde etkilediğini bazı numuneler için görmekteyiz.

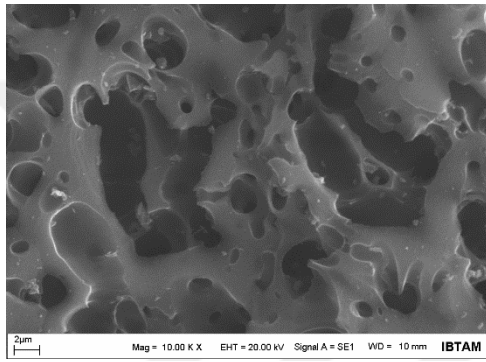
Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif karbonların SEM Görüntüleri şekil 4.24 ve şekil 4.25’de verilmiştir.



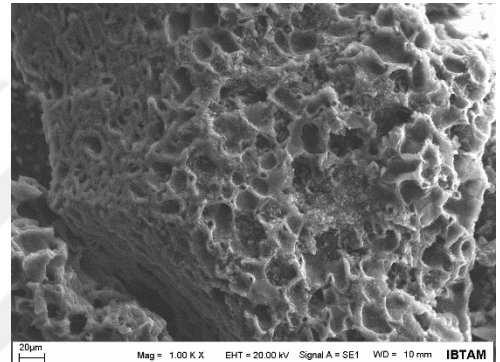
Ham ceviz kabuğu



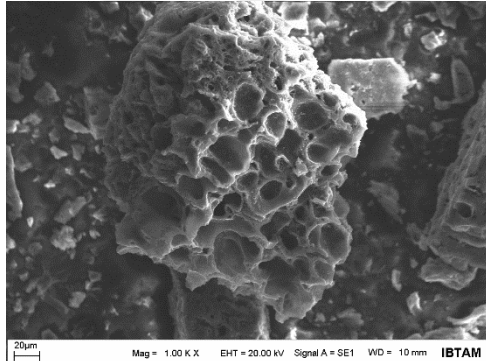
Ham ceviz kabuğu



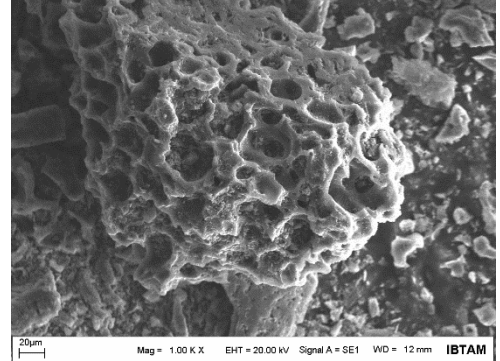
CK 9



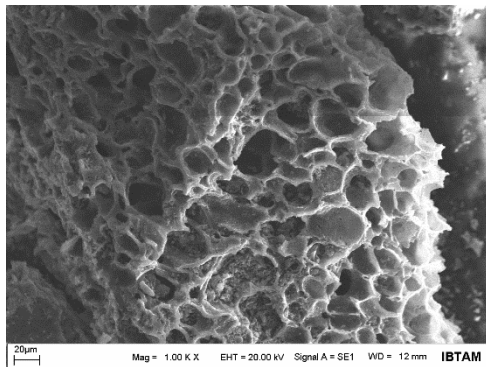
CK 5



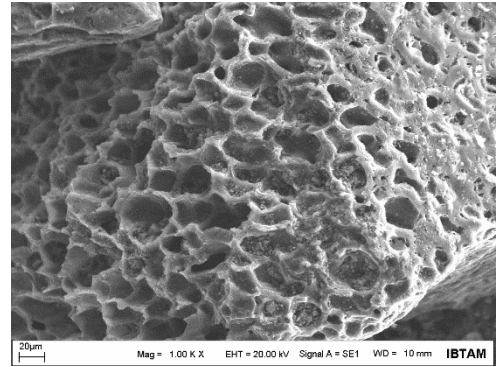
CK 17



CK 21

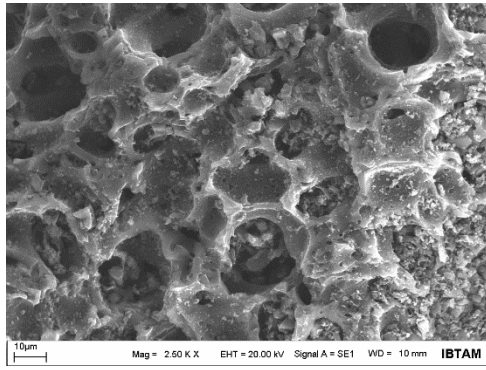


CK 25

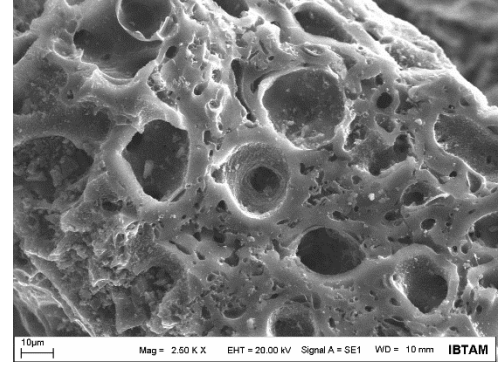


CK 29

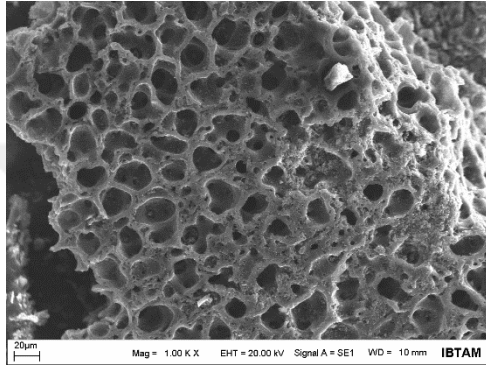
Şekil 4.24. Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların SEM Görüntüleri (Ham, CK5, CK9, CK17, CK21, CK25,CK29)



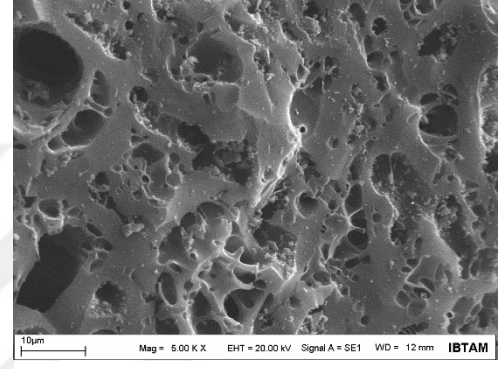
CK 31



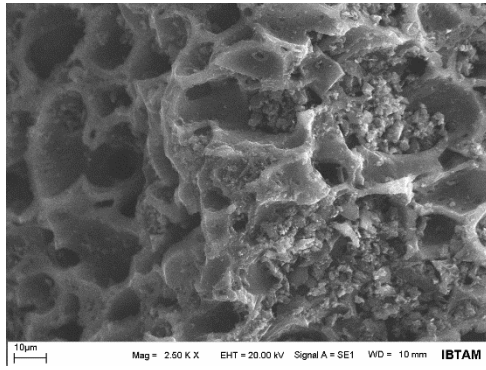
CK 30



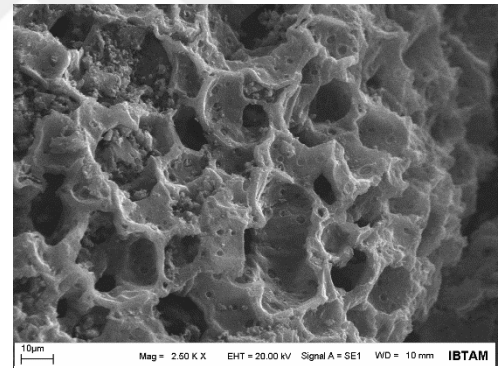
CK 32



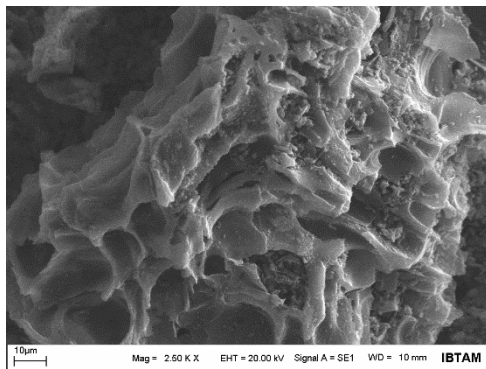
CK 16



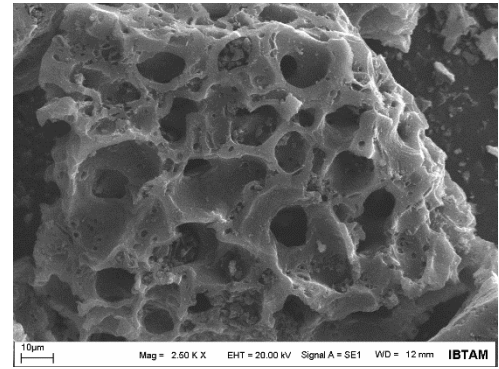
CK 12



CK 4



CK 11



CK 23

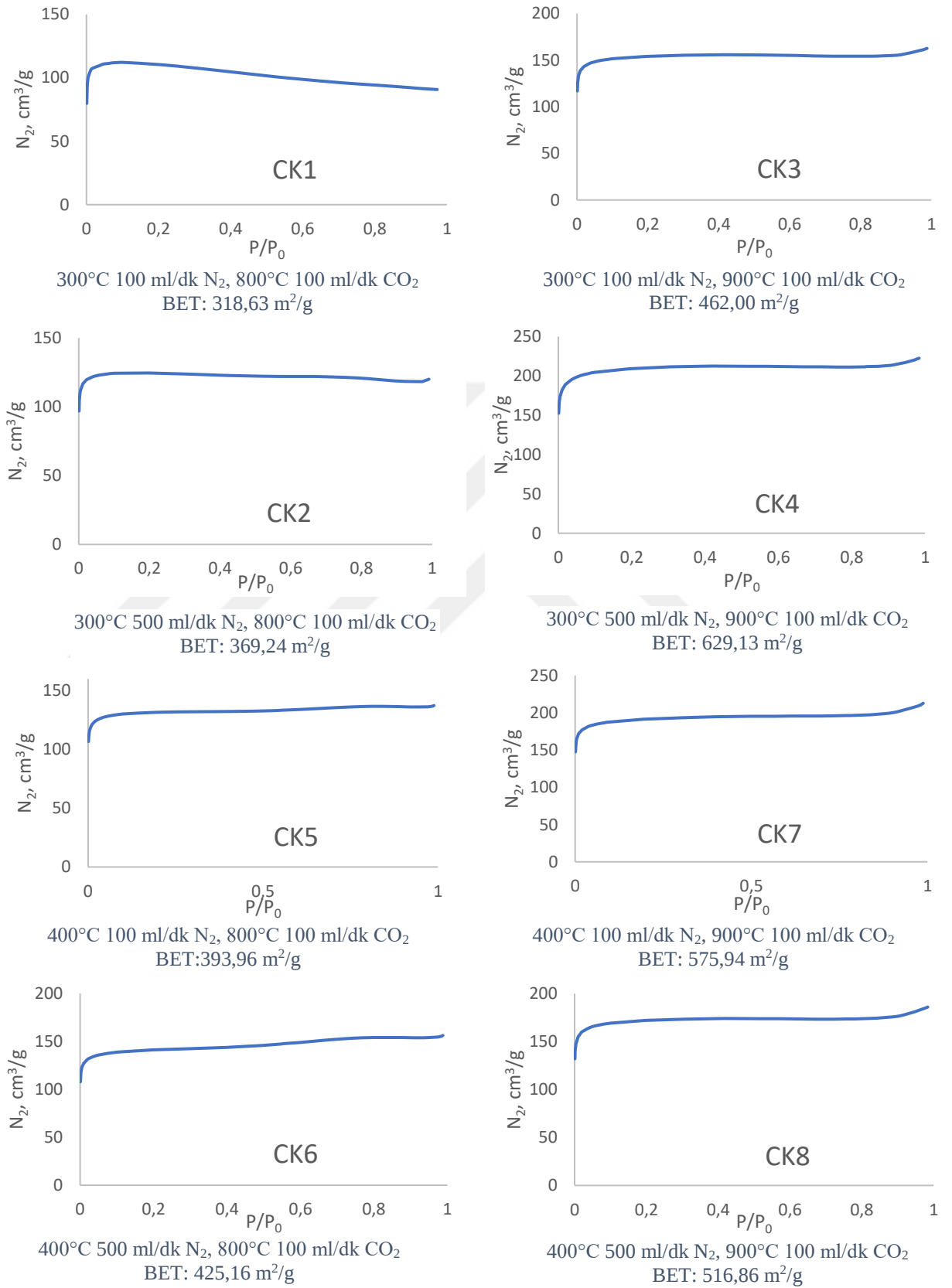
Şekil 4.25. Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların SEM Görüntüleri (CK4, CK11, CK12, CK16, CK23, CK30, CK31, CK32)

Aktif karbonların yüzey görüntülerini almamızı sağlayan SEM cihazı aktif karbonların meydana gelip gelmedikleri hakkında kısmen de olsa bilgi vermektedir. Hammadde üzerinde çekilen SEM görüntüleri maddenin nasıl bir görünüşünün olduğunu sentez sonrası ise nasıl bir görünüşe sahip olduğunu görüp kıyaslama yapmamıza yardım etmektedir.

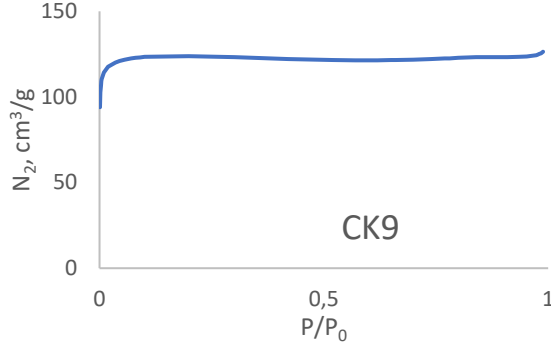
Sentezlenen aktif karbonların SEM görüntülerine bakıldığında yapının hammaddenin görüntüsüne göre değişiklik gösterdiği ve yeni bir yapının oluştuğu gözlenmektedir. Hammaddede hiçbir gözenek görülmemesine rağmen aktif karbon sentezi sonrası yapıda oluşan gözenekler net bir şekilde görülmektedir. Aktif karbonun oluşmasının kanıtı olarak gösterilebilecek bu gözenekli yapıdır.

Aktif karbon sentezlerinin genelinde yüzey alanı genişletmek amacıyla bu gözenekli yapının artırılması gerekmektedir. SEM görüntülerinde her bir aktif karbon için farklı yapıların oluştuğunu görmekteyiz. Bu da aktif karbonların sentezinin farklı koşullarda değiştiğinin bir göstergesidir.

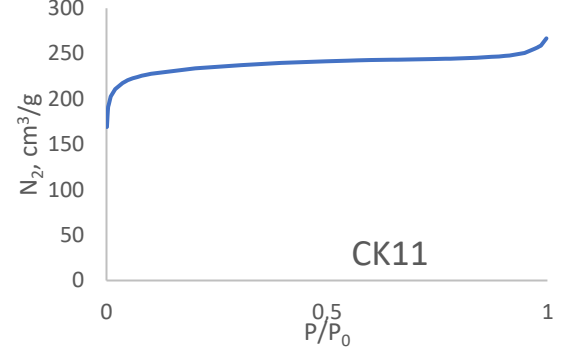
Sentezlenen aktif karbonların N₂ adsorpsiyon grafikleri şekil 4.26, şekil 4.27, şekil 4.28 ve şekil 4.29’da verilmiştir.



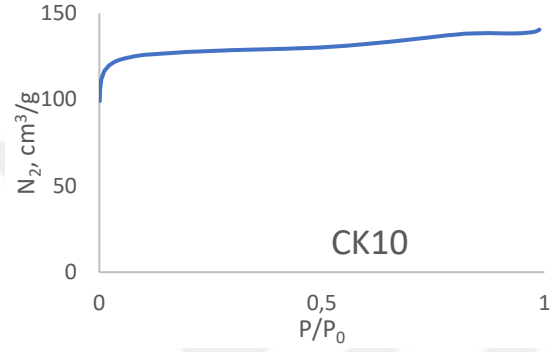
Şekil 4.26. Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların N₂ Adsorpsiyon İzotermi (CK1, CK2, CK3, CK4, CK5, CK6, CK7, CK8)



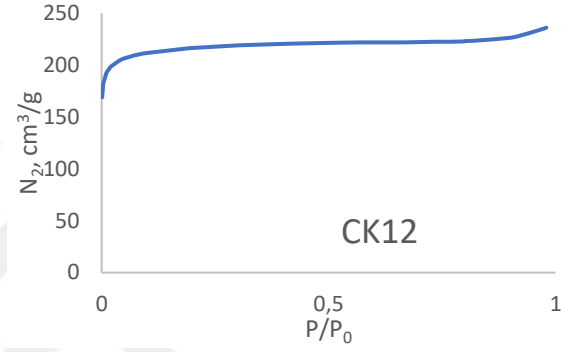
500°C 100 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 366,70 m²/g



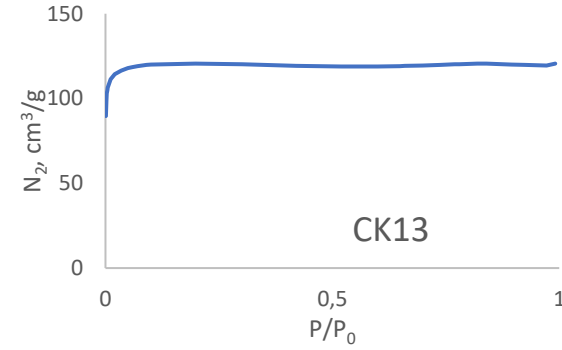
500°C 100 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 706,13 m²/g



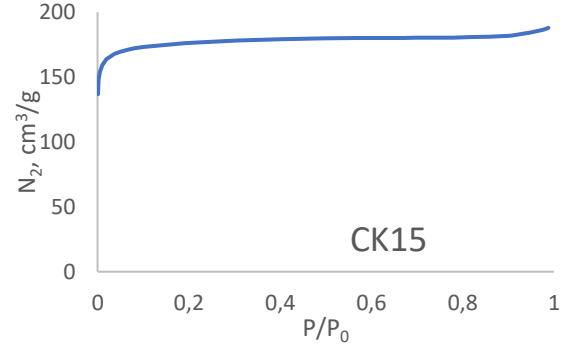
500°C 500 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 382,93 m²/g



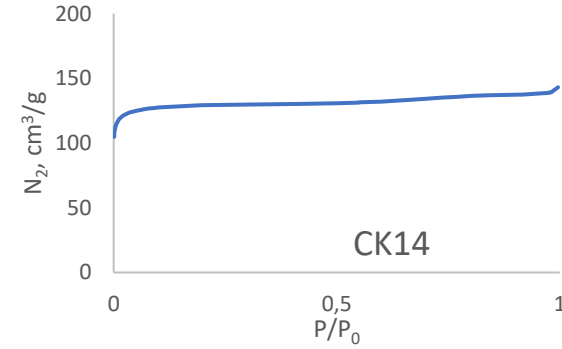
500°C 500 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 652,22 m²/g



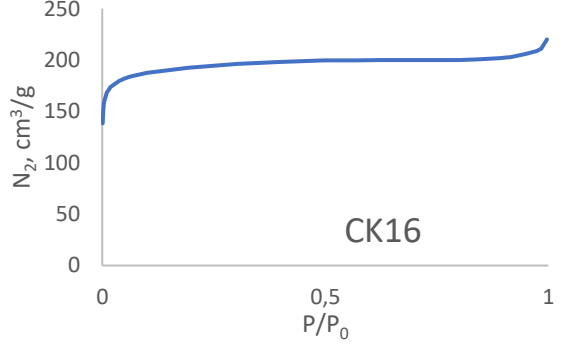
600°C 100 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 358,18 m²/g



600°C 100 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 529,98 m²/g

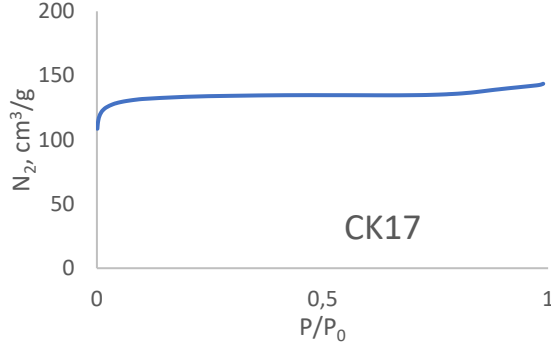


600°C 500 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 387,04 m²/g

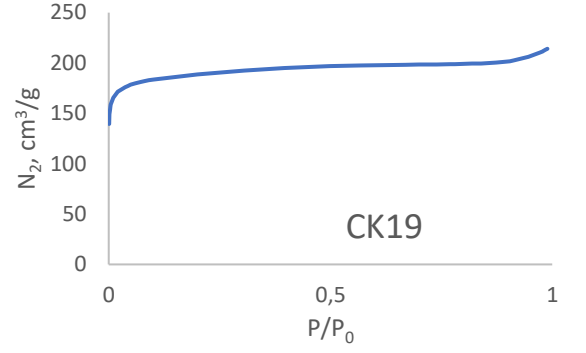


600°C 500 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 584,94 m²/g

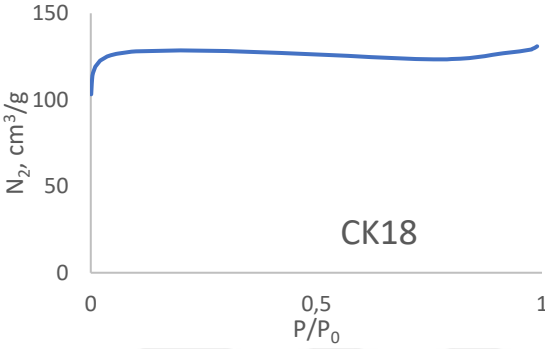
Şekil 4.27. Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların N₂ Adsorpsiyon İzotermi (CK9, CK10, CK11, CK12, CK13, CK14, CK15, CK16)



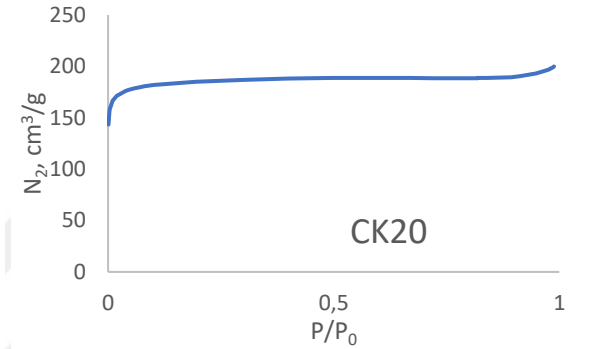
700°C 100 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 400,78 m²/g



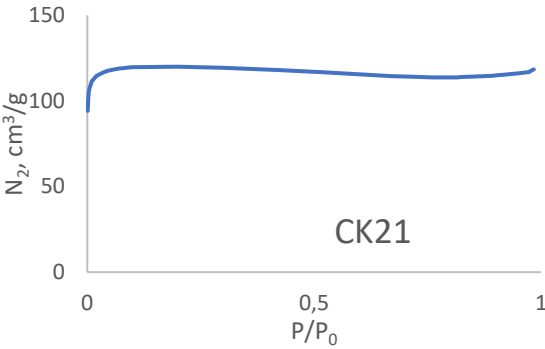
700°C 100 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 572,98 m²/g



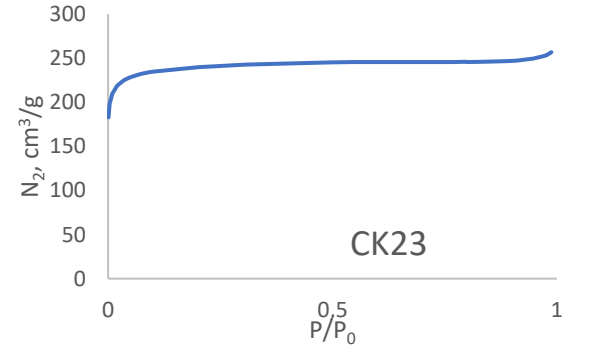
700°C 500 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 380,97 m²/g



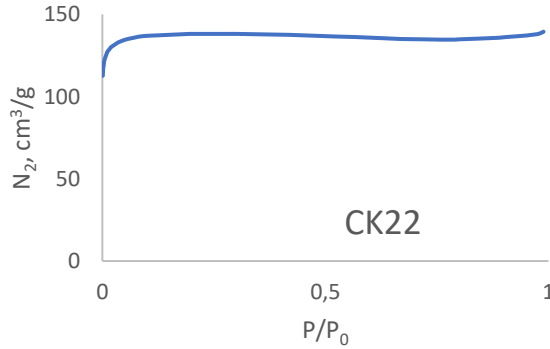
700°C 500 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 557,20 m²/g



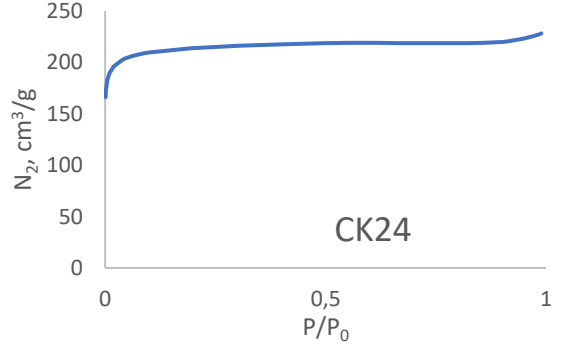
800°C 100 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 355,92 m²/g



800°C 100 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 720,41 m²/g

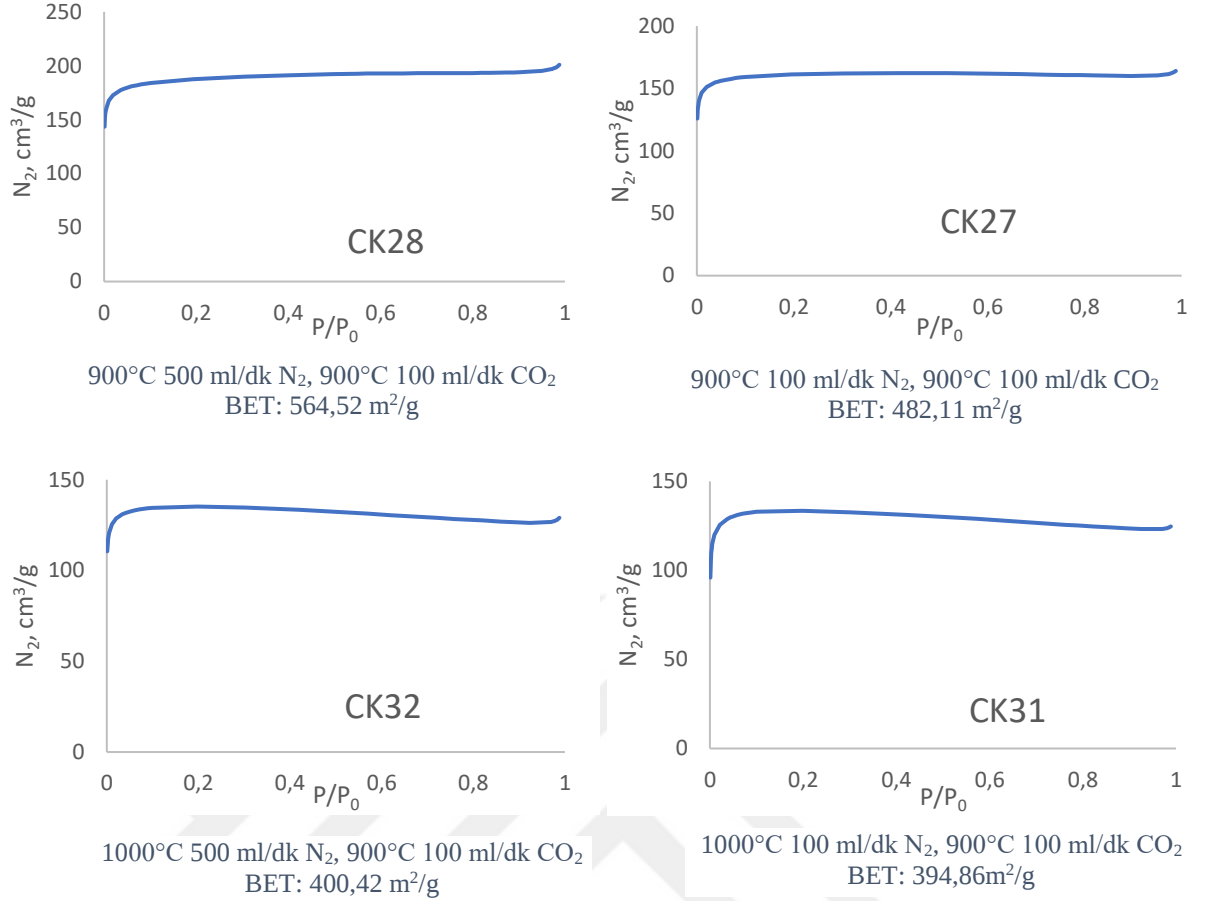


800°C 500 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂ BET:
411,74 m²/g



800°C 500 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 644,31 m²/g

Şekil 4.28. Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların N₂ Adsorpsiyon İzotermeleri (CK17, CK18, CK19, CK20, CK21, CK22, CK23, CK24)



Şekil 4.29. Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların N₂ Adsorpsiyon İzotermi (CK27, CK28, CK31, CK32)

Sentezlenen aktif karbonların azot adsorbsiyon izotermi çizilmiştir. Bu grafikler bağıl basınç olan P/P_0 karşın aktif karbonun gram başına azot adsorblama miktarına karşı çizilmiştir. Bağıl basınç 0 ile 1 aralığında değişmekte olmasına rağmen azot absorblama miktarı aktif karbonun yüzey alanına göre değişmekte ve bu değişimi grafiklerde meydana gelen farklı değerler sayesinde görmekteyiz.

Bu grafiklerde meydana gelen değişimler bize aktif karbon hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bunlar genellikle aktif karbonun gözenekli yapısının hangi türden olduğunu ve adsorpsiyonun nasıl devam ettiğini göstermektedir.

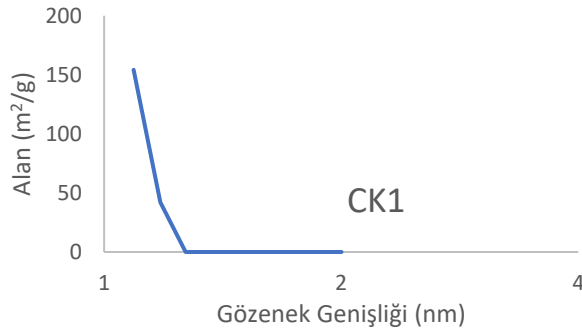
Adsorpsiyon izotermine bakıldığında bu izotermi Tip1 denilen numunelere uyduğu gözlenmektedir. Bu Tip1'in özelliği yapıda yüksek miktarda mikro gözenek bulunduğu ve yapıya gönderilen azotun belli bir süre adsorplanıp durduğunu göstermektedir. Bunun sebebi ise yapıda mikro gözeneklerin dolduktan

sonra yapıda adsorbsiyon için hiç yer kalmadığını ya da çok az yer kaldığının bir göstergesidir.

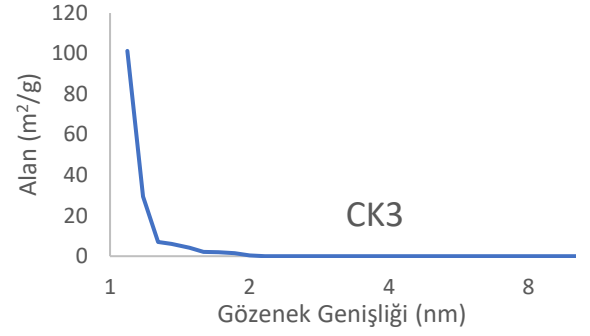
Sentezlenen aktif karbonlarda ise bu Tip1'in özelliklerinin taşındığı görülmektedir. Yapının mikro gözeneklerden oluştuğu ve N₂ adsorpsiyonunun belli bir süre sonra sabit kaldığı fakat bağıl basıncın 1'e yaklaşmasıyla bu grafiğinin biraz daha yükseldiği görülmektedir. Bu grafik bize sentezlenen aktif karbonlarda çok miktarda mikro gözeneklerin bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca BET cihazından alınan verilere bakıldığında mikro gözenek miktarının çok olduğu kanıtlanmaktadır. Grafikte bağıl basıncın 1'e doğru geldiği noktada kısmen de olsa bir yükselme gözlenmektedir. Bu yükselme yapıda o basınçta adsorpsiyonun devam ettiğini göstermektedir. Burada ise düşük basınçlarda dolan mikro gözeneklerin daha fazla adsorpsiyon yapamayacağını bildiğimizden mezo gözeneklerin oluştuğunu görmekteyiz. Bu yükselme sayesinde aktif karbon maksimum adsorpsiyona ulaşmıştır. Bunun yanında yapıda az da olsa mezo gözeneklerin olduğunun kanıtı yine BET cihazından aldığımız sonuçlardır.

Yapı analizi için ayrıca alına gözenek boyut dağılımları (DFT Plus) bize aktif karbondaki meydana gelen gözeneklerin dağılımını vermektedir. Bu grafiklere bakıldığında gözenek dağılımı daha çok 2 nm civarında toplandığı görülmektedir. Zaten 2 nm'ye kadar oluşan gözenekler mikro gözenek olarak adlandırıldıklarından buda yapının büyük bir çoğunluğunun mikro gözeneklerden meydana geldiğinin kanıtıdır. Buna ilaveten gözenek boyut dağılımlarında 2'nm üzerinde görülen azda olsa gözenekler mezo gözenek olarak adlandırdığımız gözeneklerdir.

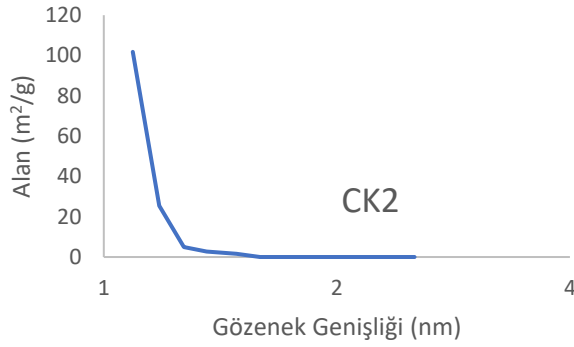
Sentezlenen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları şekil 4.30, şekil 4.31, şekil 4.32, ve şekil4.33'te verilmiştir.



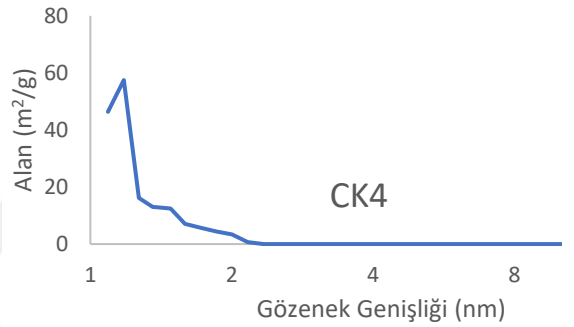
300°C 100 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 318,63 m²/g



300°C 100 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 462,00 m²/g



300°C 500 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 369,24 m²/g



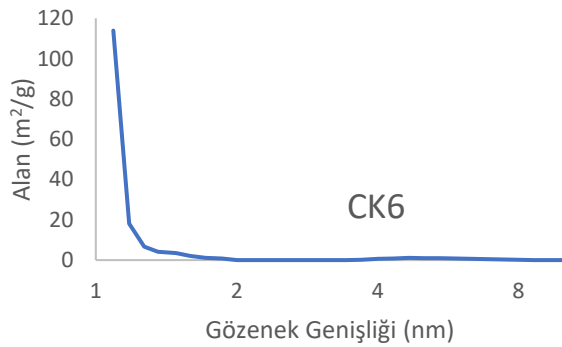
300°C 500 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 629,13 m²/g



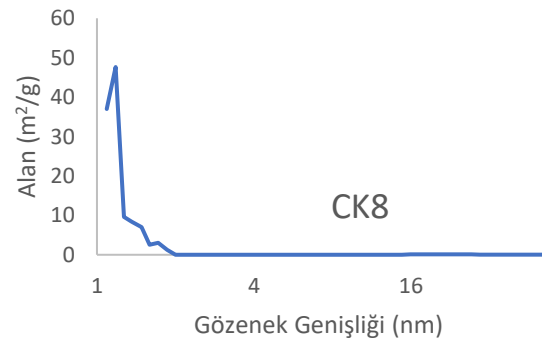
400°C 100 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 393,96 m²/g



400°C 100 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 575,94 m²/g

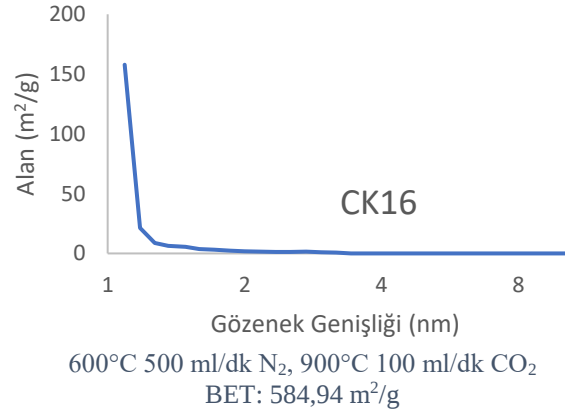
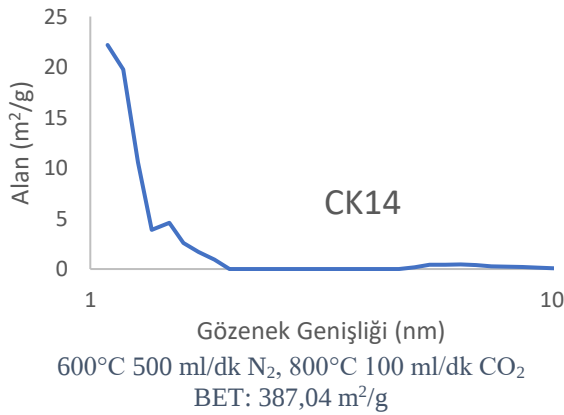
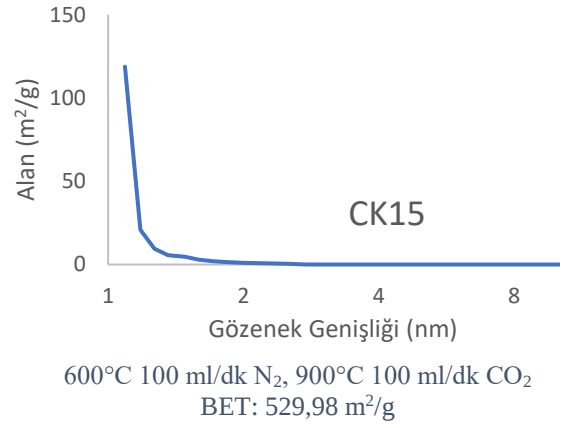
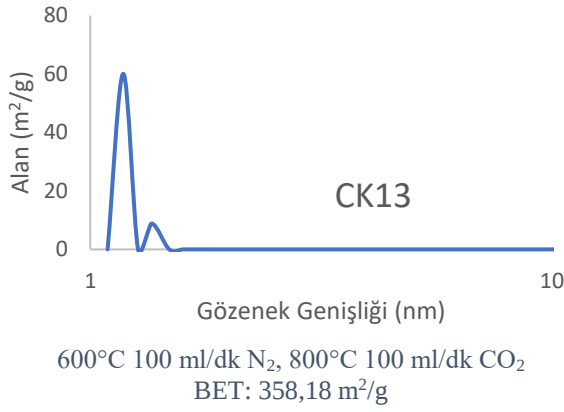
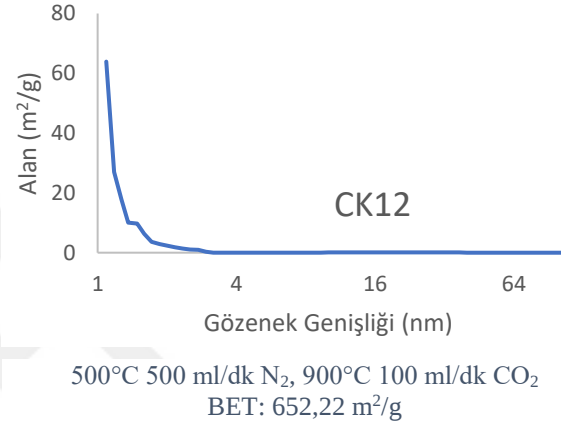
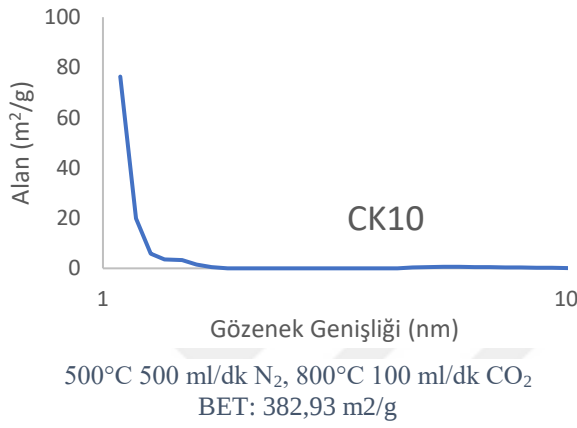
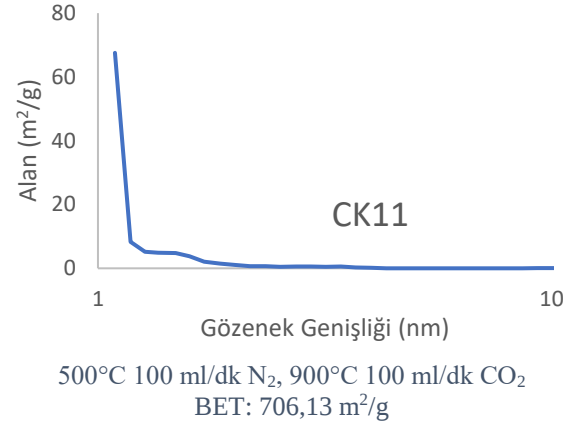
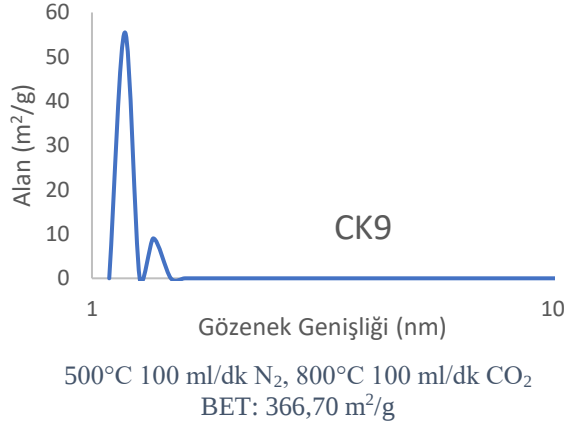


400°C 500 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 425,16 m²/g

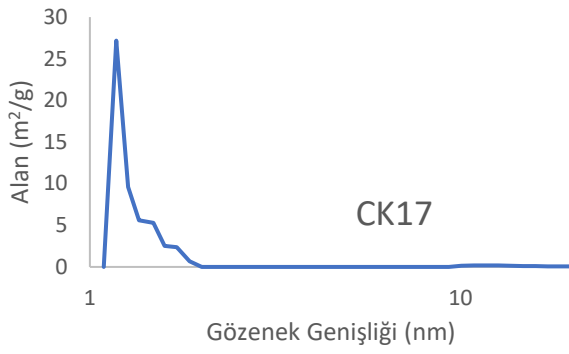


400°C 500 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 516,86 m²/g

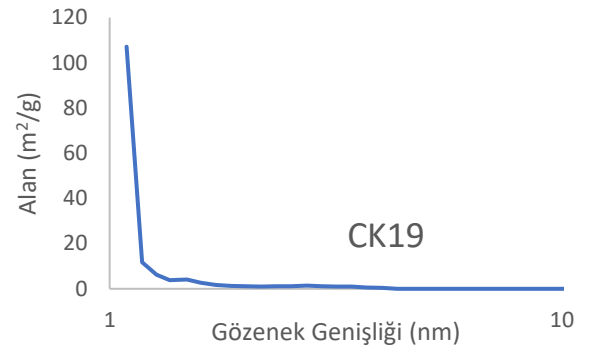
Şekil 4.30. Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Gözenek Boyut Dağılımları (CK1, CK2, CK3, CK4, CK5, CK6, CK7, CK8)



Şekil 4.31. Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Gözenek Boyut Dağılımları (CK9, CK10, CK11, CK12, CK13, CK14, CK15, CK16)



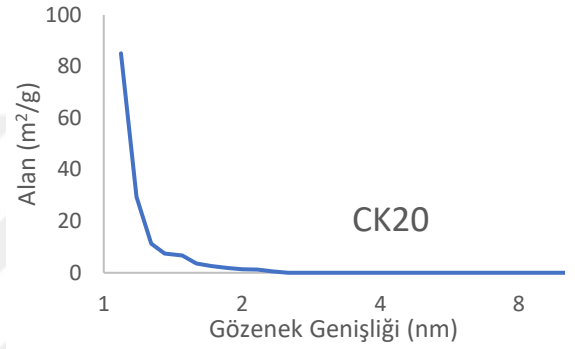
700°C 100 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 400,78 m²/g



700°C 100 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 572,98 m²/g



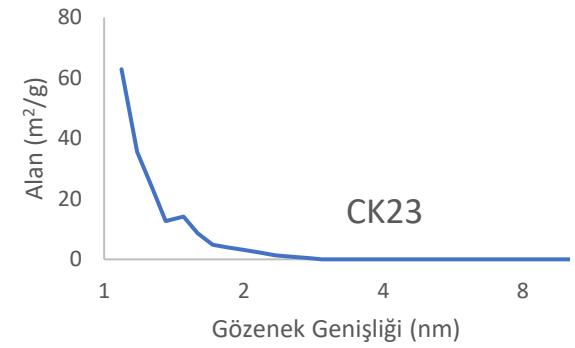
700°C 500 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 380,97 m²/g



700°C 500 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 557,20 m²/g



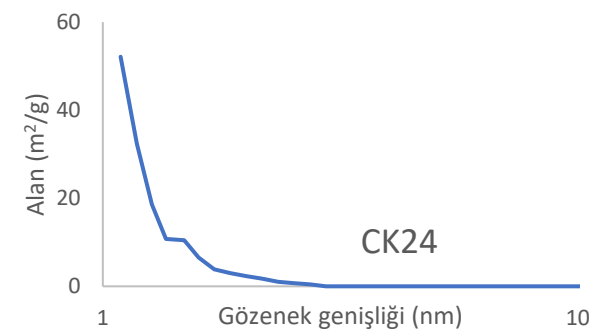
800°C 100 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 355,92 m²/g



800°C 100 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 720,41 m²/g



800°C 500 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 411,74 m²/g

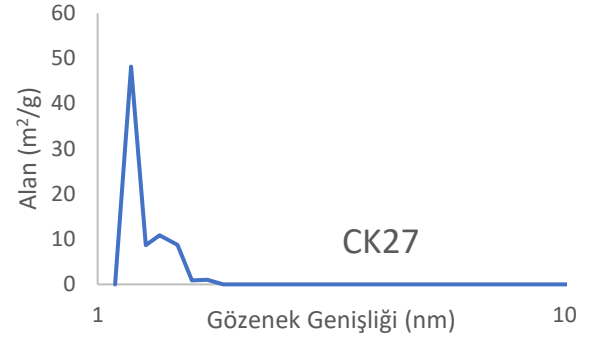


800°C 500 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 644,31 m²/g

Şekil 4.32. Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Gözenek Boyut Dağılımları (CK17, CK18, CK19, CK20, CK21, CK22, CK23, CK24)



900°C 100 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 133,73 m²/g



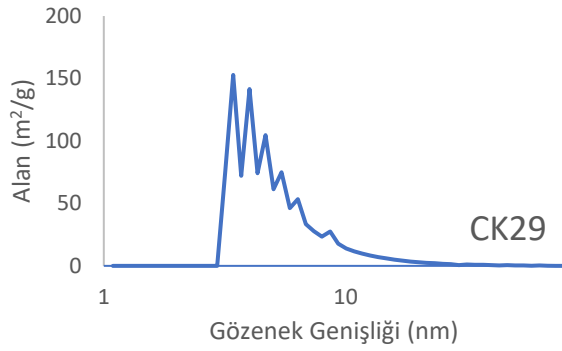
900°C 100 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 482,11 m²/g



900°C 500 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 320,01 m²/g



900°C 500 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 564,52 m²/g



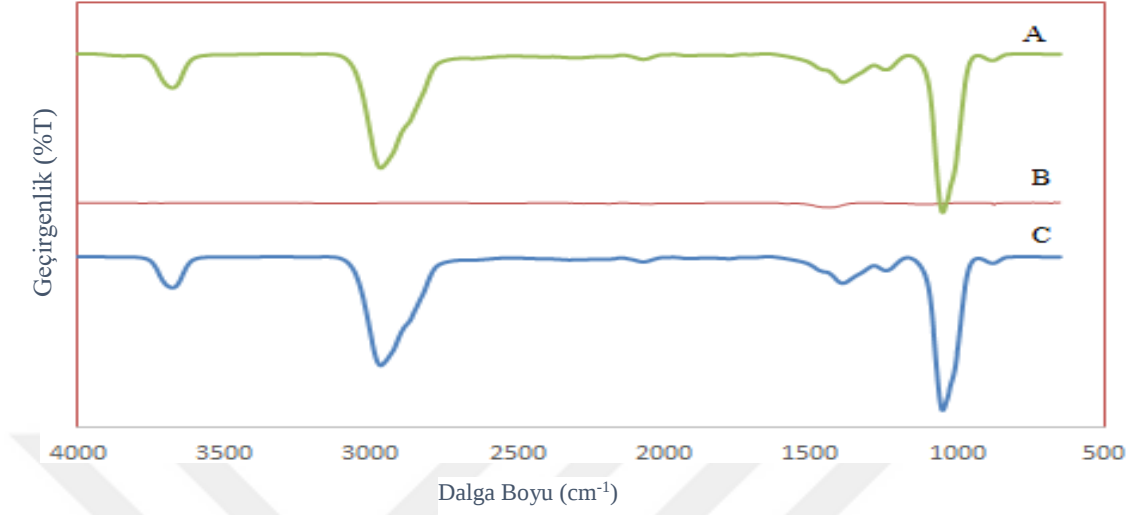
1000°C 100 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 56,57 m²/g



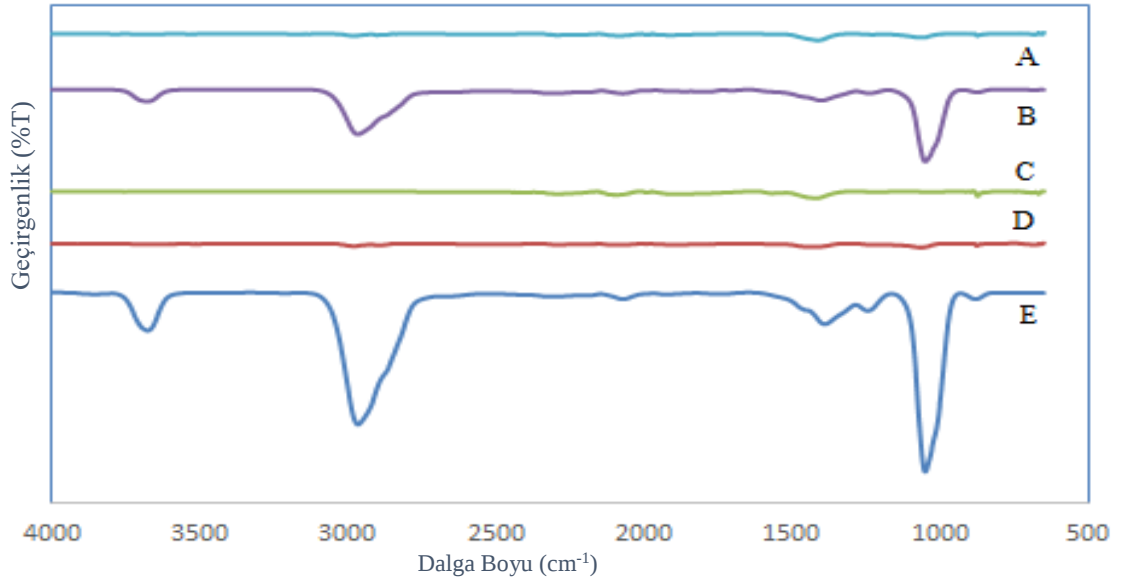
1000°C 100 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 394,86 m²/g

Şekil 4.33. Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Gözenek Boyut Dağılımları (CK25, CK26, CK27, CK28, CK29, CK31)

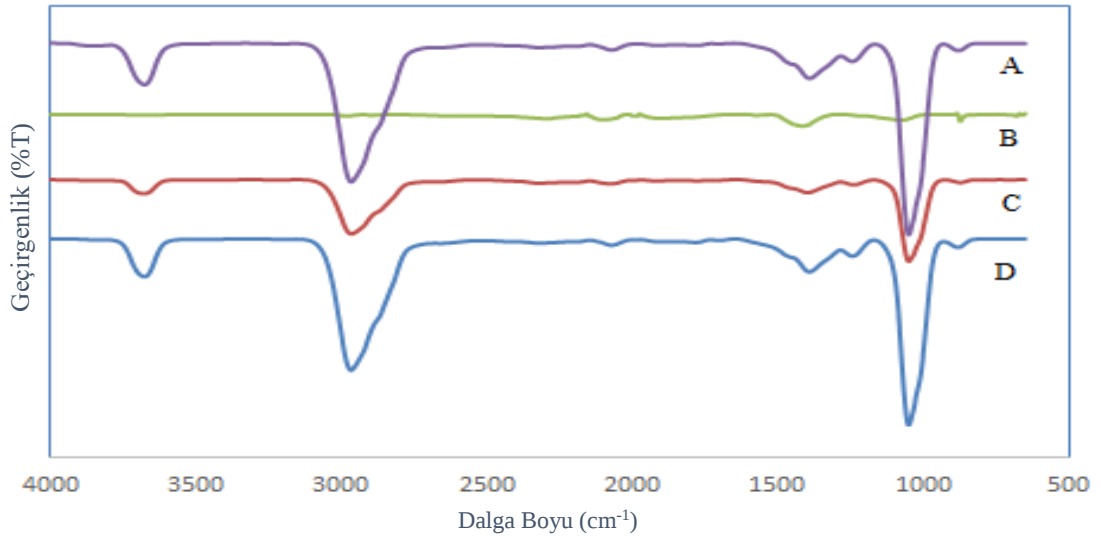
Ceviz kabuğundan sentezlenen aktif karbonların IR spektrumları şekil 4.34, şekil 4.35, şekil 4.36, şekil 4.37’de verilmiştir.



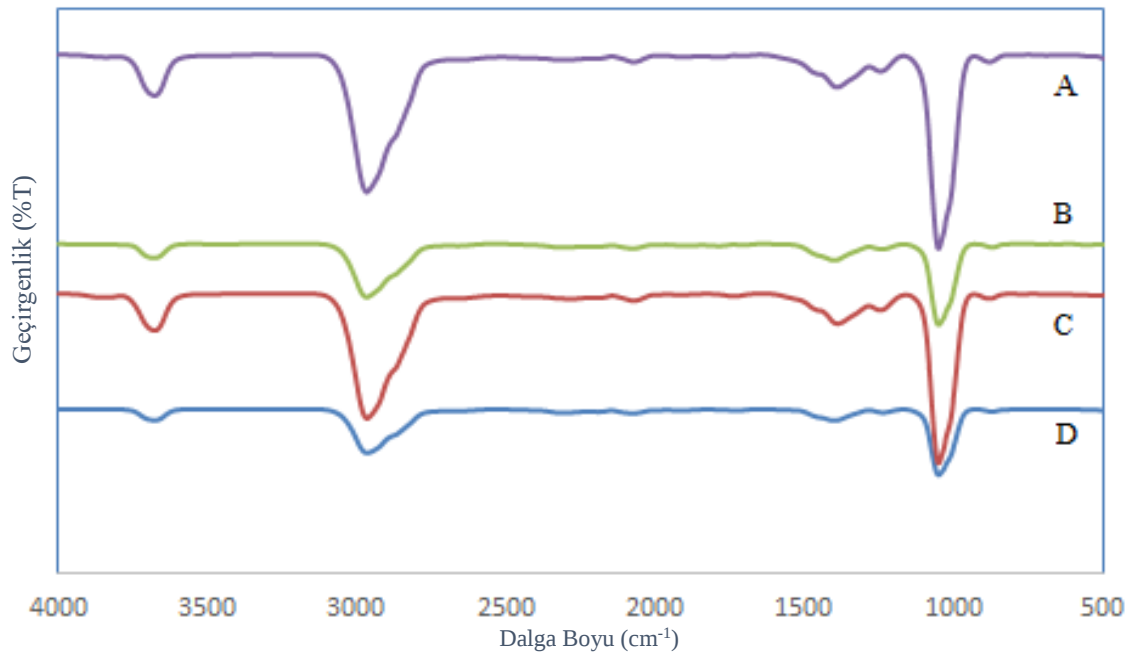
Şekil 4.34. A. CK 5 B. CK 4 C. CK 1 Aktif Karbonlarına Ait IR Spektrumları



Şekil 4.35. A. CK 16 B. CK 13 C. CK 12 D. CK 11 E. CK 9 Aktif Karbonlarına Ait IR Spektrumları



Şekil 4.36. **A.** CK 25 **B.** CK 23 **C.** CK 21 **D.** CK 17 Aktif Karbonlarına Ait IR Spektrumları

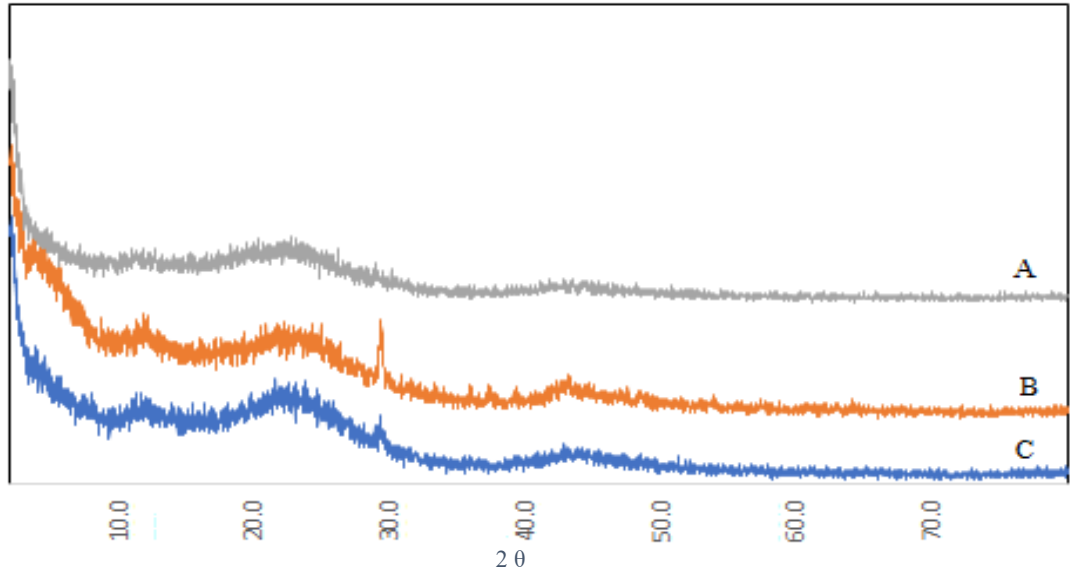


Şekil 4.37. **A.** CK 32 **B.** CK 30 **C.** CK 31 **D.** CK 29 Aktif Karbonlarına Ait IR Spektrumları

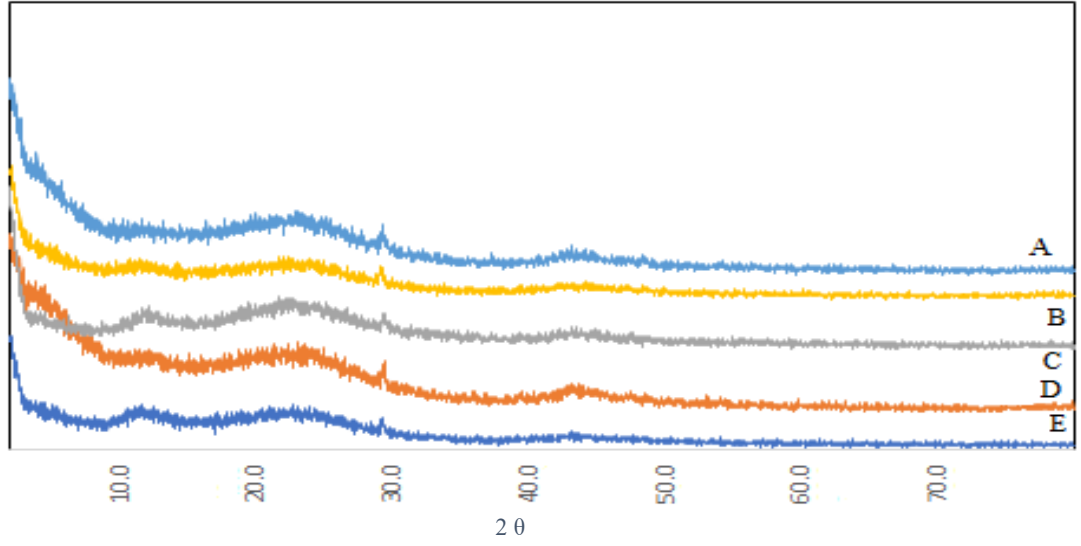
Numunelerin FTIR grafiklerine bakıldığında piklerin yaklaşık 3650cm^{-1} , 2900cm^{-1} ve 1000cm^{-1} civarında geldiği görülmüştür. Bu pikler bize yapıda hangi bağların fazla bulunduğunu göstermekte olup numunelerin hemen hemen hepsinin aynı olduğunu göstermektedir.

FTIR spektrumların tamamında görülen yaklaşık 3650cm^{-1} civarında görülen pik fenolik grupların O-H geriliminden kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 2900cm^{-1} civarında bulunan pikler C-H gerilimini gösterir. Bunun yanında bu dalga boyunda çoklu pikler metilen gruplarının vibrasyonundan kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde bu dalga boyunda pikler $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gibi piklerin vibrasyonundan da kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 1000cm^{-1} de bulunan pikler ise yapıda C-C bağının olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında yapının daha önce yapılan aktif karbon yapılarına benzerlik gösterdiği görülmüştür.

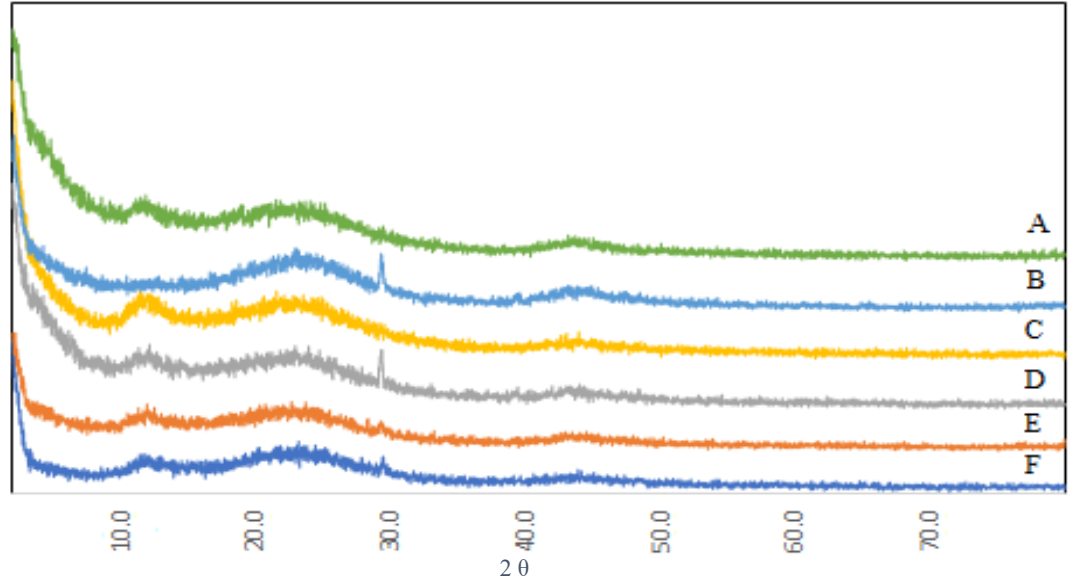
Ceviz kabuğundan sentezlenen numunelerin XRD grafikleri şekil 4.38, şekil 4.39, şekil 4.40, şekil 4.41’de verilmiştir.



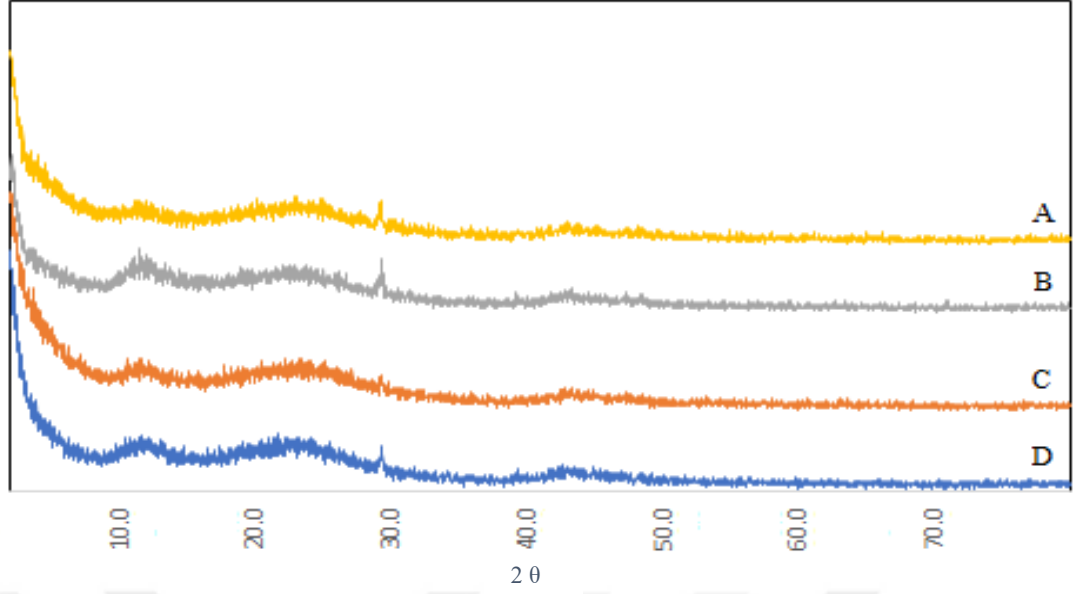
Şekil 4.38. A. CK 5 B. CK 4 C. CK 1 Aktif Karbonlarına Ait XRD Spektrumları



Şekil 4.39. **A.** CK 16 **B.** CK 13 **C.** CK 12 **D.** CK 11 **E.** CK 9 Aktif Karbonlarına Ait XRD Spektrumları



Şekil 4.40. **A.** CK 26 **B.** CK 25 **C.** CK 22 **D.** CK 23 **E.** CK 21 **F.** CK 17 Aktif Karbonlarına Ait XRD Spektrumları



Şekil 4.41. A. CK 32 B. CK 30 C. CK 31 D. CK 29 Aktif Karbonlarına Ait XRD Spektrumları

Sentezlenen aktif karbonların XRD sonuçları göz önüne alındığında aktif karbonların büyük oranda amorf yapıda olduğu görülmektedir. Tüm aktif karbonların makromoleküler yapısı içerisinde 3 farklı amorf yapı mevcut olup kısmen de olsa kristalin bölgelerde bulunmaktadır. 22 2θ civarındaki amorf pik genellikle grafen tipi yapılara atfedilmektedir.

Ceviz kabuğundan sentezlenen aktif karbonların kül yüzdeleri çizelge 4.16’te verilmiştir.

Çizelge 4.16. Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Kül Yüzdeleri

Karbonizasyon		Fiziksel Aktivasyon	
Sıcaklık °C	Gaz Akış Hızı	Sıcaklık (°C/100 ml CO ₂)	Kül Miktarı %
Ham Ceviz Kabuğu			1,85
300	100	800	0,038
300	500	800	0,030
300	100	900	0,039
300	500	900	0,031
400	100	800	0,039
400	500	800	0,043
400	100	900	0,035
400	500	900	0,042
500	100	800	0,043
500	500	800	0,027
500	100	900	0,053
500	500	900	0,042
600	100	800	0,028
600	500	800	0,042
600	100	900	0,04
600	500	900	0,044
700	100	800	0,04
700	500	800	0,038
700	100	900	0,043
700	500	900	0,03
800	100	800	0,034
800	500	800	0,04
800	100	900	0,049
800	500	900	0,044
900	100	800	0,042
900	500	800	0,042
900	100	900	0,045
900	500	900	0,031
1000	100	800	0,036
1000	100	900	0,053
1000	500	800	0,043
1000	500	900	0,052

Aktif karbonların büyük çoğunlukları karbondan oluştuğunda kül deneylerinde kül miktarının düşük çıkması beklenmektedir. Bunun yanında yapı karbonizasyon ile karbon miktarı açısından zenginleştirildiğinden dolayı kül miktarı oldukça düşmektedir. Sentezlenen aktif karbonların kül değerleri göz önüne alındığında kül miktarındaki düşüş oldukça göze çarpmaktadır. Hammaddeye bakıldığında kül değerinin %1,85 civarında olduğu ama sentezlenen aktif karbonların ortalama bu değerden yaklaşık 45 kat daha az miktarda kül içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Bu da kül deneyleri ile yapıda bulunan karbonun uçtuğunu göstermektedir.

Ceviz kabuğundan sentezlenen aktif karbon numunelerinin element analizleri çizelge 4.17’da verilmiştir.

Çizelge 4.17. Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Element Analiz Sonuçları

Numune	%C	%H	%N	%S	%O
Ceviz Kabuğu	48,74	5,664	0,149	-	45,447
300°C 100 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	73,82	0,837	0,155	-	25,188
300°C 500 ml/dk N ₂ 900°C CO ₂	43,12	0,611	-	0,094	56,175
400°C 100 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	62,08	0,964	0,120	-	36,836
500°C 100 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	75,63	1,277	0,270	-	22,823
500°C 500 ml/dk N ₂ 900°C CO ₂	84,19	1,120	-		14,69
600°C 100 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	74,12	1,082	0,295	-	24,503
600°C 500 ml/dk N ₂ 900°C CO ₂	76,71	0,605	-	-	22,685
800°C 100 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	70,63	0,955	0,304	-	28,111
800°C 100 ml/dk N ₂ 900°C CO ₂	75,71	0,827	-	0,459	23,004
900°C 100 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	50,21	0,828	0,328	-	48,634
1000°C 100 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	64,13	0,433	0,605	-	34,832
1000°C 100 ml/dk N ₂ 900°C CO ₂	66,97	0,659	0,275	-	32,096
1000°C 500 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	62,22	0,660	0,655	-	36,465
1000°C 500 ml/dk N ₂ 900°C CO ₂	72,35	0,779	0,339	-	26,532

Element analizi aktif karbon karakterizasyonunda kullanılan bir diğ er analiz yöntemidir. Bu analiz sayesinde yapıda bulunan atomların miktarındaki çoğalmaya görmekte olup hammadde ve sentezlenen malzemeler arasındaki fark gözler önüne serilmektedir. Buna ilaveten bu sonuçlar ile kül analiz sonuçları arasında kıyaslama yapılabilmektedir.

Sentezlenen aktif karbonların element analizleri yapılmış olup sonuçlarda hammaddeye oranla daha yüksek karbon içeriğine rastlanmıştır. Bu da yapının karbonca zenginle tirildiğinin göstergesidir. Zaten aktif karbon sentezinde yapı karbon miktarınca zenginle tirilerek aktif karbon yapısının oluşturulması hedeflenir. Ayrıca sentezlenen aktif karbonların k l miktarlarının düşük çıkması yapıdaki karbon miktarının arttığının bir göstergesi olup bu dataları doğrulamaktadır.

Ceviz Kabuğundan sentezlenen aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri çizelge 4.18’da verilmiştir.

Çizelge 4.18. Ceviz Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Metilen Mavisi Adsorpsiyon Kapasitesi Sonuçları

Karbonizasyon		Fiziksel Aktivasyon		
Sıcaklık °C	Gaz Akış Hızı (ml/dk)	Sıcaklık (°C/100 ml CO ₂)	S _{BET} m ² /g	Adsorpsiyon Kapasitesi q _e (mg/g)
300	100	800	318,63	18,05
300	500	800	369,24	23,99
300	100	900	462,00	54,46
300	500	900	629,13	154,46
400	100	800	393,96	25,53
400	500	800	425,16	45,55
400	100	900	575,94	90,96
400	500	900	516,86	65,68
500	100	800	366,70	29,6
500	500	800	382,93	26,19
500	100	900	706,13	192,78
500	500	900	652,22	155,45
600	100	800	358,18	25,97
600	500	800	387,04	40,93
600	100	900	529,98	77,12
600	500	900	584,94	149,62
700	100	800	400,78	33,45
700	500	800	380,97	16,29
700	100	900	572,98	99,98
700	500	900	557,20	96,51
800	100	800	355,92	23,11
800	500	800	411,74	39,5
800	100	900	720,41	199,98
800	500	900	644,31	174,81
900	100	800	133,73	11,01
900	500	800	320,01	24,1
900	100	900	482,11	66,56
900	500	900	564,52	132,02
1000	100	800	56,57	8,37
1000	100	900	394,86	66,34
1000	500	800	56,79	15,96
1000	500	900	400,42	55,45

Adsorpsiyon kapasiteleri bir adsorbans için önemli bir yer teşkil etmektedir. Bu kapasiteler genellikle adsorbansın yüzey alanlarının artmasıyla artar. Fakat adsorpsiyon işleminde bu yüzey alanı tek parametre değildir. Bunların yanında adsorplanan maddenin büyüklüğü ve adsorbansın gözenek genişliği önemli rol oynamaktadır. Bu yüzden adsorpsiyon kapasiteleri yorumlanırken bunlar da önem arz etmeli ve bu konulara dikkat edilmelidir.

Çizelge 4.18’de verilen ceviz kabuğundan aktif karbon sentezi sonucu elde edilmiş adsorbansların adsorbsiyon kapasiteleri verilmiştir. Bu kapasiteler metilen mavisi çözeltisinde çalışılmış olup 0,1 gram aktif karbon ve 100 ml 200 ppm metilen mavisi çözeltisi alınarak yapılmıştır. Bu çözeltiye aktif karbon eklendikten sonra takip edilmiş ve adsorpsiyon sabit hale gelinceye kadar beklenmiş ve sonra ölçüm alınmıştır. Bu süre adsorbsiyonun başlangıcından itibaren olarak yaklaşık olarak 24 saattir. Bu süre literatürler incelendiğinde diğer malzemelere göre biraz fazladır. Bunun sebebi sentezlenen aktif karbonlarda gözenek boyut dağılımları (DFT) ölçümlerinin ve BET yüzey alanı ölçümlerinde göstermiş olduğu yapıda çok büyük çoğunlukta mikro gözenek oluşmasındandır. Mikro gözenekli yapının fazla oluşu adsorpsiyon hızını düşürmekte ve maksimum adsorbsiyon miktarına uzun sürede gelmesine sebep vermektedir.

Sentezlenen aktif karbonlarda yüzey alanı artımı adsorbsiyon artışında sebep olmaktadır. Diğer numuneler de görülen adsorpsiyonun az oluşu burada görülmemektedir. Bunun sebebi ceviz kabuğundan sentezlenen aktif karbonların ortalama gözenek çaplarının 2nm’den yüksek oluşu ve adsorplanacak madde olan metilen mavisinin bu gözeneklerden rahatça geçebileceğini göstermektedir. Bu yüzden adsorpsiyon hiçbir gözenekten takılmadan rahatça gerçekleşmektedir.

4.4. Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Aktif Karbon Sentezi ve Analiz Sonuçları

Bursa yöresinden getirilen Şeftali Çekirdeği Kabukları hiçbir ön işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Bu kabuklar öncelikle piroliz işlemine tabi tutularak elde edilen katı char üzerinden aktif karbon sentezine gidilmiştir. Şeftali Çekirdeği kabuğunun piroliz işlemi için üç zonlu fırın kullanılmıştır. Bu fırının içerisinde mevcut olan çelik reaktör içerisine çelik küvet yardımıyla yaklaşık olarak 500 ± 25 g alınarak konulmuş ve azot atmosferinde piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Piroliz işlemi 300°C , 400°C , 500°C , 600°C , 700°C , 800°C , 900°C ve 1000°C 'de gerçekleştirilmiştir. Fırın ilk açılışta oda sıcaklığından başlamış ve dakikada 10°C artarak son sıcaklığa gelmiştir. Son sıcaklığa geldiğinde fırın 1 saat süreyle sabit kalmış ve daha sonra oda sıcaklığına bırakılarak soğuması beklenmiştir. Bu süreçlerin hepsinde azot gazı atmosferi kullanılmış azot gaz akış hızı ise manometre yardımıyla yapılmıştır. Fırındaki her bir numune için azot gazı monometre yardımıyla 100 ml/dk, 300 ml/dk ve 500ml/dk gaz akış hızlarında piroliz denenmiştir. Her sıcaklık ve her gaz akış hızında çelik reaktörün çıkış ucuna bağlı olan geri soğutucu yardımıyla piroliz sıvısı toplanmıştır. Piroliz sıvısı önceden darası alınmış behere biriktirilmiş daha sonra bu beher yardımıyla tamamen kaplara alınmıştır. Elde edilen charın ağırlığı ve sıvının ağırlığı tartılmış ve toplam kütlenin yüzde kaçı olduğu bulunmuştur. Çıkan sonuçlar yüzden çıkartılarak gaz miktarı da bulunmuştur. Fırının sıcaklık yükselmesi başlaması ve içerisinde char oluşumu ve bu charı alabilmek için geçen toplam süre yaklaşık 24 saattir.

Elde edilen char alınarak üç zonlu bir fırına cam küvet yardımıyla konulmuş ve fiziksel aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu fırında cam reaktör kullanılmış olup sıcaklık 800°C ve 900°C olarak kullanılmıştır. Bu sıcaklıklarda aktivasyon için CO_2 gazı kullanılmış ve gaz akış hızı manometre yardımıyla 100 ml/dk akış hızına sabitlenmiştir. Bu aktivasyon işleminde fırın oda sıcaklığından başlayarak dakikada 10°C artmış ve son sıcaklıkta 1 saat kalmıştır. Daha sonra bu sıcaklıktan oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Fırının ilk açılıp malzeme konması ve en son üretilen aktif karbonun alınması yaklaşık olarak 24 saatlik bir süre geçmiştir. Bu şekilde şeftali çekirdeği kabuğundan üretilen aktif karbon sentezi tamamlanmış olup elde edilen veriler ve tezde sunulmuştur.

Şeftali Çekirdeği kabuğunun piroliz işlemi sonucu katı, sıvı ve gaz verimleri çizelge 4.19’da verilmiştir.

Çizelge 4.19. Şeftali Çekirdeği Kabuğunun Piroliz Sonunda Katı, Sıvı Ve Gaz Verimleri

Sıcaklık / N ₂ Gaz Akışı	Katı Verim %	Sıvı Verim %	Gaz Verim %
300°C/ 100 ml/dk	41,5	39,91	18,59
300°C/ 300 ml/dk	42,8	37,75	19,45
300°C/ 500 ml/dk	43,02	37,55	19,43
400°C/ 100 ml/dk	34,24	37,04	28,72
400°C/ 300 ml/dk	35,33	36,64	28,03
400°C/ 500 ml/dk	33,62	34,22	32,16
500°C/ 100 ml/dk	29,55	33,1	37,35
500°C/ 300 ml/dk	30,72	33,62	35,66
500°C/ 500 ml/dk	29,01	36,17	34,82
600°C/ 100 ml/dk	27,03	37,25	35,72
600°C/ 300 ml/dk	28,94	33,94	37,12
600°C/ 500 ml/dk	27,03	31,29	41,68
700°C/ 100 ml/dk	26,03	35,92	38,05
700°C/ 300 ml/dk	27,81	34,92	37,27
700°C/ 500 ml/dk	26,03	31,92	42,05
800°C/ 100 ml/dk	25,95	35,06	38,99
800°C/ 300 ml/dk	27,65	35,61	36,74
800°C/ 500 ml/dk	25,90	34,29	39,81
900°C/ 100 ml/dk	25,83	40,42	33,75
900°C/ 300 ml/dk	27,51	33,73	38,76
900°C/ 500 ml/dk	25,85	31,58	42,57
1000°C/ 100 ml/dk	25,60	34,19	40,21
1000°C/ 300 ml/dk	27,26	34,78	37,96
1000°C/ 500 ml/dk	27,31	31,19	41,5

Hammadde üzerinde yapılan piroliz işlemiyle hesaplanan katı, sıvı ve gaz verimleri incelendiğinde farklı sıcaklıklarda bu değerlerin değiştiği gözlenmektedir. En yüksek katı verimi en düşük sıcaklık olan 300°C’de görünmesine rağmen en düşük katı verimi en yüksek sıcaklık olan 1000°C’de görünmektedir. Katı verimindeki bu azalış sıcaklığın artmasıyla orantılı olup aynı sıcaklıktaki farklı gaz akış hızlarının katı verimine çok büyük bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Aynı şekilde hesaplanan sıvı verimleri incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla bir değişiklik olduğu görülmekte ama bu değişikliğin bir düzen içermemekte olduğu görülmektedir. Sıvı veriminde en düşük değer 1000°C’de görüldüğü en yüksek sıvı veriminin de 300°C’de görülmüştür. Ayrıca aynı sıcaklık içerisinde gaz akış hızlarının değişmesi sıvı verimlerinde azda olsa değişikliğe sebep vermektedir. Bu değişiklikte düzenli bir artışın gözükmemesi biyokütleden çıkan gazın yoğunlaştırılması esnasında birçok parametrenin önemli olduğunu göstermekte ve bu parametreler her ne kadar eşit tutulmaya çalışılsa da küçük farklılıklar olacağından bir düzensizliğin söz konusu olması doğaldır.

Ayrıca hesaplanan gaz verimleri göz önüne alındığında sıcaklığın artması gaz verimini yükseltmektedir. En düşük gaz verimi 300°C’de görüldüğü, en yüksek gaz veriminin ise 1000°C’de görülmüştür.

Sonuçlar incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla azalan katı miktarı gözlenirken azalan katının sıvının yerine gaza dönüştüğü görülmüştür. Bunun sebebi sıcaklığı ne kadar yükseltirsek yükseltelim maddenin içerisinde bulunan ve sıvılaşırılabilecek bileşenlerin aynı olmasındandır.

Ayrıca çizelgede 300°C’de yaklaşık %42 olan katı miktarının 400°C’ye çıkmasıyla yaklaşık %25’lere düşmesi ve ondan sonraki sıcaklıklarda daha az düştüğü görülmektedir. Bu sebep araştırıldığında yapıda bulunan selülozun tamamının bozunması için gereken sıcak 315-400°C olduğundan bu sıcaklıkta katı veriminin yüksek çıkması doğaldır.

Şeftali çekirdeği kabuğundan sentezlenen aktif karbonların verimleri çizelge 4.20’de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Verimleri

Karbonize Üründen Aktif Karbon Verimi			
Karbonizasyon		Fiziksel Aktivasyon	
Sıcaklık (°C)	N ₂ Gaz Akış Hızı	Sıcaklık (°C/100 ml CO ₂)	Verim %
300	100	800	66,12
300	500	800	65,43
300	100	900	61,54
300	500	900	62,40
400	100	800	75,50
400	500	800	75,27
400	100	900	71,73
400	500	900	73,11
500	100	800	85,15
500	500	800	84,97
500	100	900	80,94
500	500	900	82,98
600	100	800	93,07
600	500	800	91,16
600	100	900	88,83
600	500	900	85,80
700	100	800	96,30
700	500	800	94,70
700	100	900	91,82
700	500	900	90,17
800	100	800	97,05
800	500	800	95,03
800	100	900	91,66
800	500	900	91,31
900	100	800	98,22
900	500	800	97,22
900	100	900	93,12
900	500	900	91,72
1000	100	800	99,64
1000	500	800	97,77
1000	100	900	94,49
1000	500	900	94,92

Hammaddeden Aktif karbon Verimi			
Karbonizasyon		Fiziksel Aktivasyon	
Sıcaklık (°C)	N ₂ Gaz Akış Hızı	Sıcaklık (°C/100 ml CO ₂)	Verim %
300	100	800	27,44
300	500	800	28,15
300	100	900	25,54
300	500	900	26,86
400	100	800	25,85
400	500	800	25,31
400	100	900	24,56
400	500	900	24,58
500	100	800	25,23
500	500	800	24,65
500	100	900	23,92
500	500	900	24,07
600	100	800	25,16
600	500	800	24,64
600	100	900	24,01
600	500	900	23,19
700	100	800	25,07
700	500	800	24,66
700	100	900	23,91
700	500	900	23,48
800	100	800	25,19
800	500	800	24,62
800	100	900	23,79
800	500	900	23,66
900	100	800	25,37
900	500	800	25,14
900	100	900	24,05
900	500	900	23,72
1000	100	800	25,51
1000	500	800	26,70
1000	100	900	24,19
1000	500	900	25,93

Şeftali Çekirdeği kabuğundan sentezlenen aktif karbonların yüzey alanları çizelge 4.21’de verilmiştir.

Çizelge 4.21. Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Yüzey Alanları

Karbonizasyon		Fiziksel Aktivasyon							
Sıcaklık °C	Gaz Akış Hızı	Sıcaklık (°C/100 ml CO ₂)	S _{BET} m ² /g	S _{mikro} m ² /g	S _{mezo} m ² /g	V _T cm ³ /g	V _{mikro} cm ³ /g	V _{mezo} cm ³ /g	dp nm
300	100	800	340,15	340,15	-	0,19	0,17	0,02	-
300	500	800	353,48	353,48	-	-	0,18	-	-
300	100	900	445,42	412,06	33,35	0,22	0,21	0,01	2
300	500	900	417,42	408,03	9,38	0,20	0,21	-	1,94
400	100	800	596,73	69,81	526,91	0,55	0,03	0,52	3,74
400	500	800	378,05	373,27	4,78	0,18	0,19	-	1,92
400	100	900	458,24	426,67	31,56	0,228	0,224	0,004	1,99
400	500	900	451,8	427,63	24,17	-	0,22	-	-
500	100	800	686,74	-	686,74	0,68	0,02	0,66	4,01
500	500	800	356,99	356,99	-	-	0,19	-	-
500	100	900	422,53	402,39	20,13	0,20	0,21	-	1,97
500	500	900	447,65	412,41	35,23	0,22	0,21	0,01	1,99
600	100	800	349,23	343,24	5,98	0,18	0,05	0,13	-
600	500	800	345,42	345,42	-	-	0,18	-	-
600	100	900	427,13	399,99	27,14	0,21	0,21	-	2
600	500	900	412,89	409	3,88	-	0,21	-	-
700	100	800	351,34	351,34	-	-	0,18	-	-
700	500	800	334,55	334,55	-	-	0,18	-	-
700	100	900	384,11	374,97	9,14	-	0,19	-	-
700	500	900	397,43	394,74	2,69	-	0,2	-	-
800	100	800	333,04	333,04	-	-	0,18	-	-
800	500	800	347,51	347,51	0,003	-	0,18	-	-
800	100	900	396,17	387,04	9,12	-	0,20	-	-
800	500	900	429,17	417,74	11,42	-	0,21	-	-
900	100	800	168,39	168,39	-	-	0,17	-	-
900	500	800	205,82	205,82	-	-	0,16	-	-
900	100	900	288,94	288,94	-	-	0,19	-	-
900	500	900	395,78	395,78	-	-	0,21	-	-
1000	100	800	12,06	12,06	-	-	0,052	-	-
1000	500	800	2,08	2,08	-	-	0,05	-	-
1000	100	900	140,01	140,01	-	-	0,11	-	-
1000	500	900	328,79	328,79	-	-	0,19	-	-

dp = Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı (4V/A BET Denklemi İle)

Aktif karbonların en önemli özelliklerinden biri olan yüzey alanı aynı zamanda aktif karbonun kalitesinin de bir göstergesidir. Yüzey alanı ölçümü için genellikle BET cihazı kullanılır ve bu cihaz yardımıyla yüzey alanının yanı sıra gözenek genişliği ve mikro ve makro gözenek yapısının miktarını da belirlemektedir. Bunlara ilaveten gözenek boyut dağılımı olan gözenek boyut dağılımı (DFT Plus) verilerini alınmaktadır.

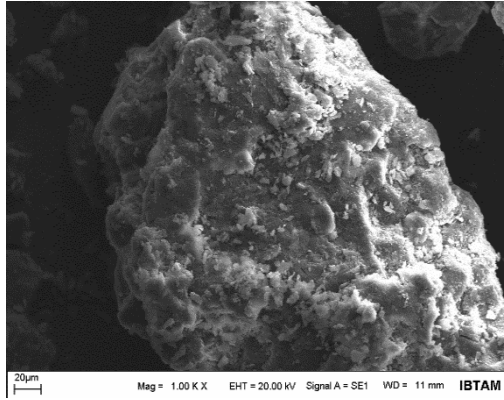
Aktif karbonlar BET cihazıyla ölçülmüş ve yüzey alanları çizelgeye geçirilmiştir. Çizelge incelendiğinde En yüksek yüzey alanının 500°C ve 100 ml/dk N₂ akış hızı karbonizasyon sıcaklığı ve 800°C 100ml/dk CO₂ akış hızı aktivasyonunda elde edildiği görülmüştür. Buradaki yüzey alanı ise 686,74 m²/g olarak bulunmuştur. En düşük yüzey alanı ise 1000°C 500 ml/dk N₂ akış hızı ve 800°C ve 100 ml/dk CO₂ akış hızında görülmüştür. Bu yüzey alanı 2,08 m²/g olarak bulunmuştur.

Sentezlenen aktif karbonların yüzey alanları incelendiğinde yüzey alanlarında mezo gözenek miktarının az olduğu çoğunun mikro gözeneklerden oluşması gözlenmiştir. Mikro gözenek miktarının çok oluşu yüzey alanlarının düşük olmasının sebebi olarak gösterilebilir.

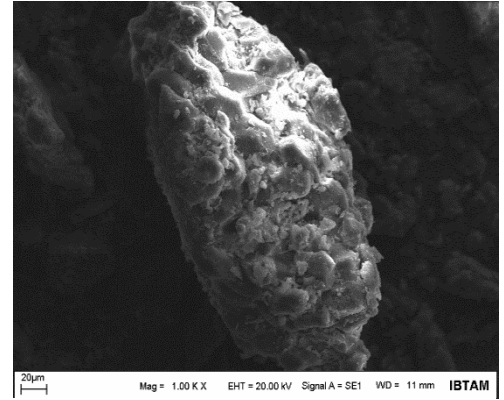
Sonuçlara bakıldığında en ideal karbonizsyon sıcaklığının sentezlenen aktif karbonların yüzey alanlarına bakılarak gözlemlenmesi mümkündür. Bu malzeme için en uygun aktivasyon sıcaklığı 300°C ile 800°C arasındadır. Karbonizasyon sıcaklığının artması yüzey alanını olumsuz etkilemiş ve yapının tamamı mikro gözeneklerden oluşmasına sebep vermiştir.

Ayrıca ortalama gözenek genişliği numuneler için farklı değerler almakla beraber genellikle 2 nm'nin altında kalmıştır.

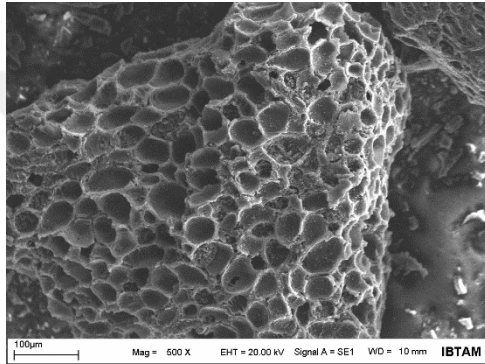
Şeftali çekirdeği kabuğundan sentezlenen aktif karbonların SEM Görüntüleri
şekil 4.42 ve şekil 4.43’de verilmiştir.



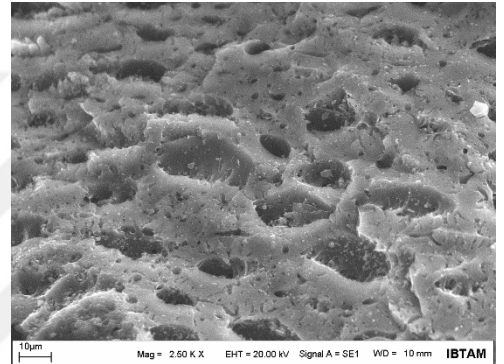
Ham Şeftali Çekirdeği Kabuğu



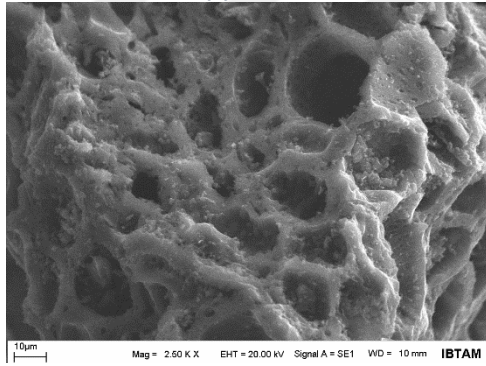
Ham Şeftali Çekirdeği Kabuğu



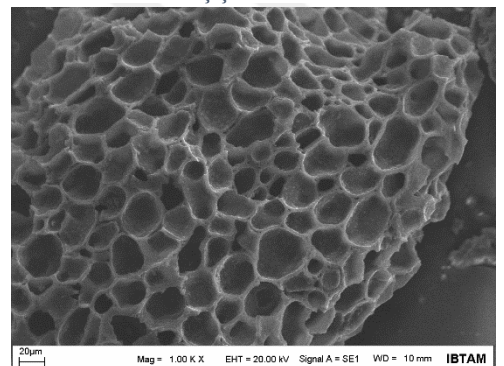
ŞÇK 1



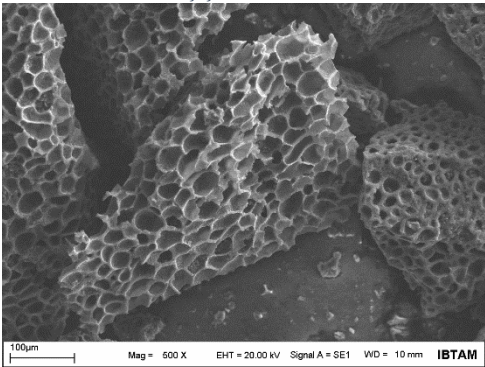
ŞÇK 5



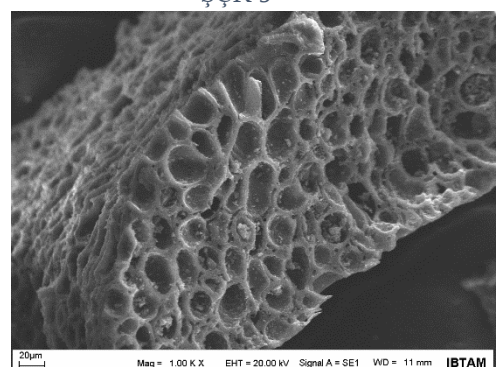
ŞÇK 7



ŞÇK 9

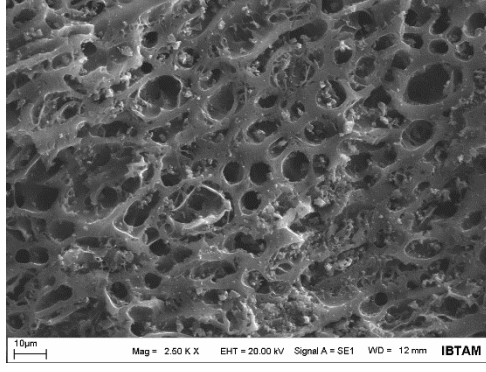


ŞÇK 12

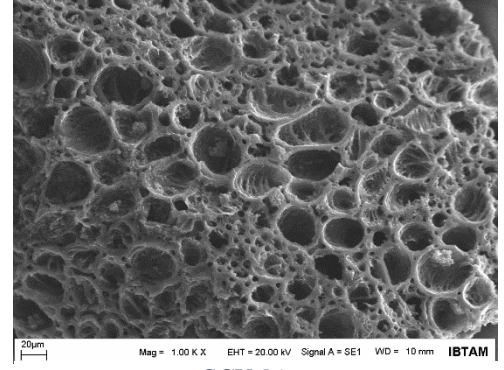


ŞÇK 15

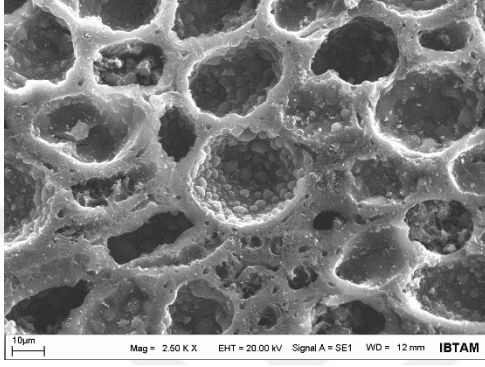
Şekil 4.42. Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların SEM Görüntüleri
(Ham, ŞÇK1, ŞÇK5, ŞÇK7, ŞÇK9, ŞÇK12, ŞÇK15)



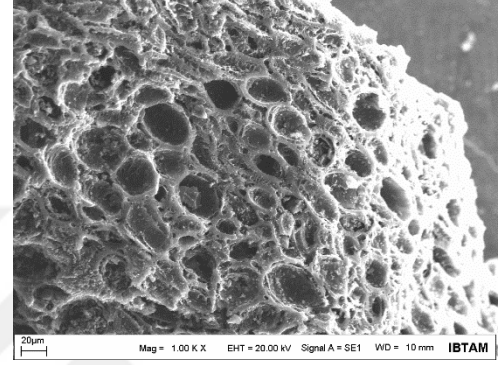
ŞÇK 17



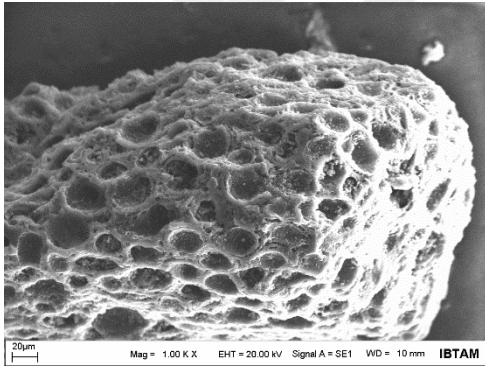
ŞÇK 21



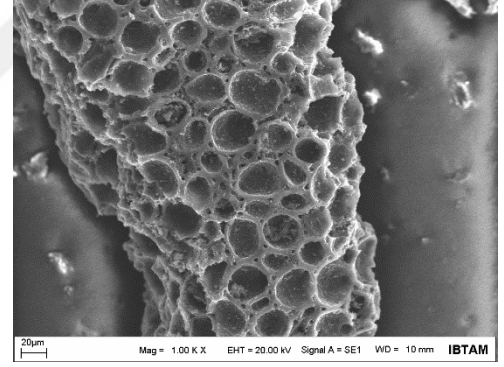
ŞÇK 28



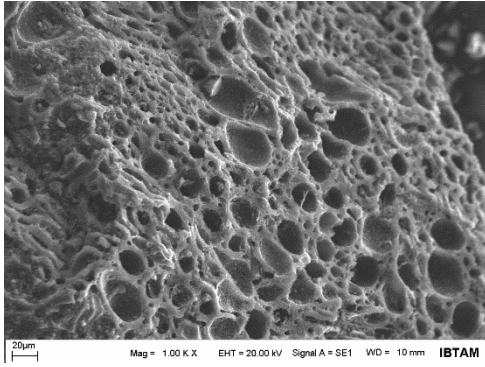
ŞÇK 29



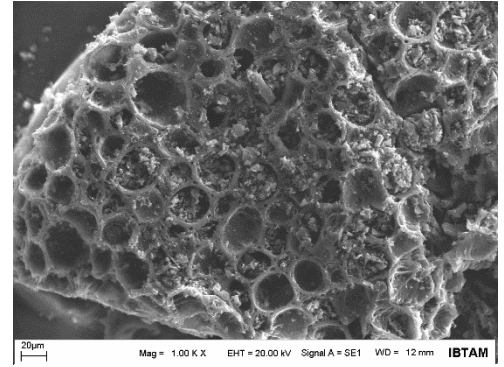
ŞÇK 30



ŞÇK 31



ŞÇK 32



ŞÇK 15

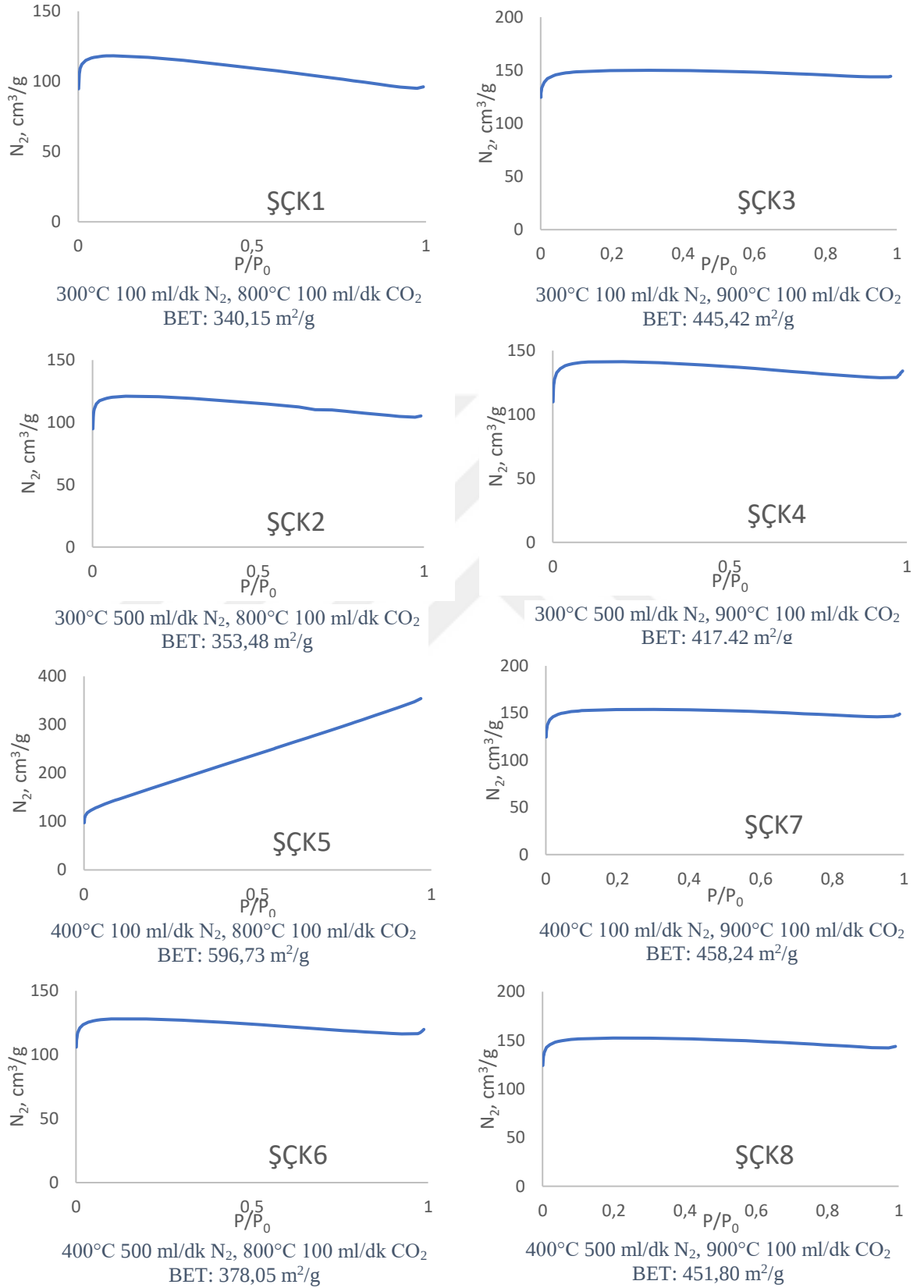
Şekil 4.43. Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların SEM Görüntüleri (ŞÇK15, ŞÇK17, ŞÇK21, ŞÇK28, ŞÇK29, ŞÇK30, ŞÇK31, ŞÇK32)

Aktif karbonların yüzey görüntülerini almamızı sağlayan SEM cihazı aktif karbonların meydana gelip gelmedikleri hakkında kısmen de olsa bilgi vermektedir. Hammadde üzerinde çekilen SEM görüntüleri maddenin nasıl bir görünüşünün olduğunu sentez sonrası ise nasıl bir görünüşe sahip olduğunu görüp kıyaslama yapmamıza yardım etmektedir.

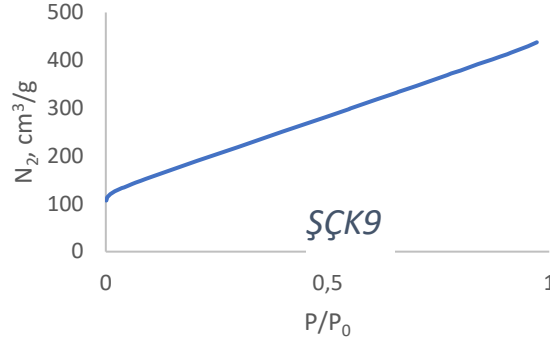
Sentezlenen aktif karbonların SEM görüntülerine bakıldığında yapının hammaddenin görüntüsüne göre değişiklik gösterdiği ve yeni bir yapının oluştuğu gözlenmektedir. Hammaddede hiçbir gözenek görülmemesine rağmen aktif karbon sentezi sonrası yapıda oluşan gözenekler net bir şekilde görülmektedir. Aktif karbonun oluşmasının kanıtı olarak gösterilebilecek bu gözenekli yapıdır.

Aktif karbon sentezlerinin genelinde yüzey alanını genişletmek amacıyla bu gözenekli yapının artırılması gerekmektedir. SEM görüntülerinde her bir aktif karbon için farklı yapıların oluştuğunu görmekteyiz. Bu da aktif karbonların sentezinin farklı koşullarda değiştiğinin bir göstergesidir.

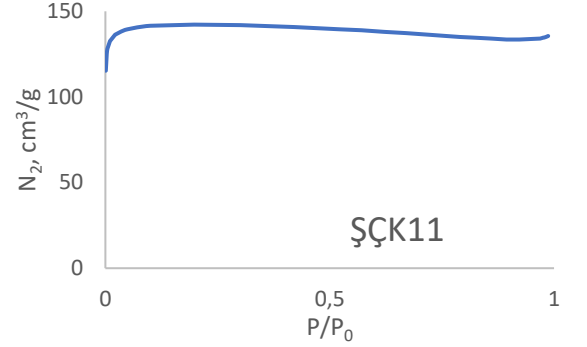
Şeftali çekirdeği kabuğundan sentezlenen aktif karbonların N₂ adsorpsiyon izotermi şekil 4.44, şekil 4.45 ve şekil 4.46’da verilmiştir.



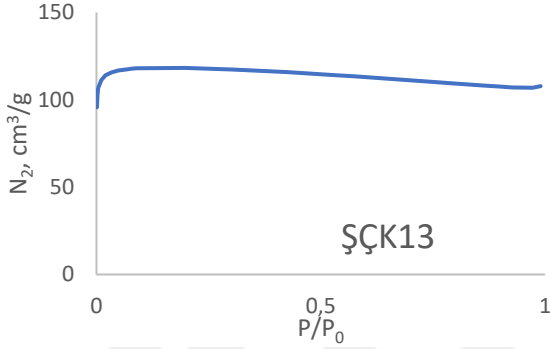
Şekil 4.44. Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların N₂ Adsorpsiyon İzotermi (ŞÇK1, ŞÇK2, ŞÇK3, ŞÇK4, ŞÇK5, ŞÇK6, ŞÇK7, ŞÇK8)



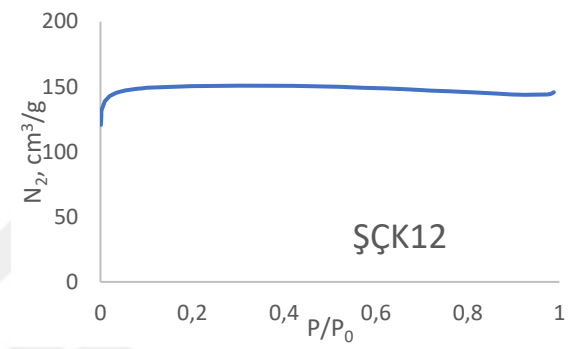
500°C 100 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 686,74 m²/g



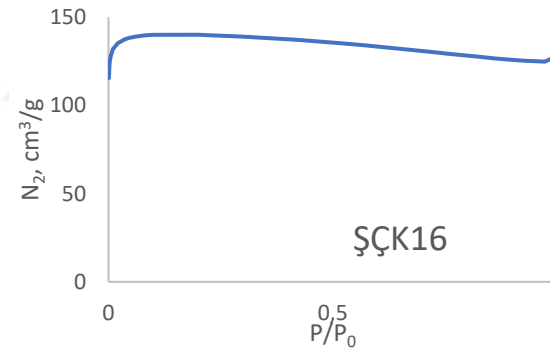
500°C 100 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 422,53 m²/g



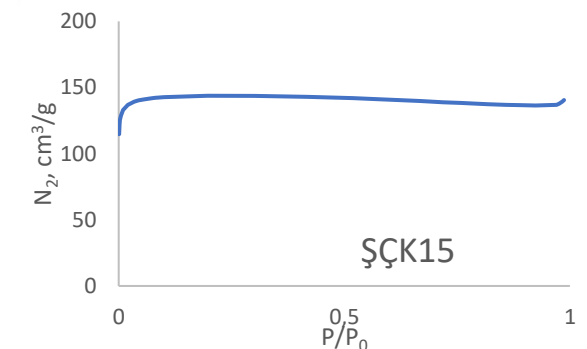
600°C 100 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 349,23 m²/g



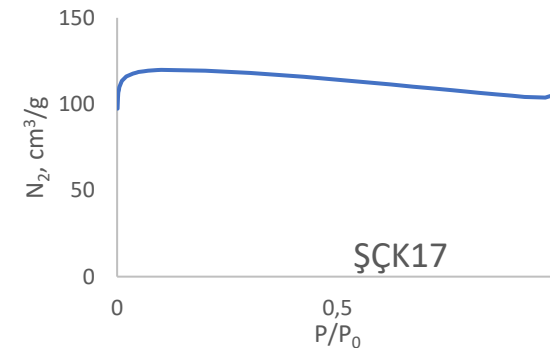
500°C 500 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 447,65 m²/g



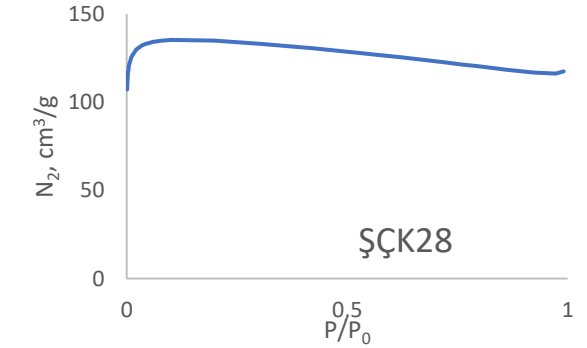
600°C 500 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 412,89 m²/g



600°C 100 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 427,13 m²/g

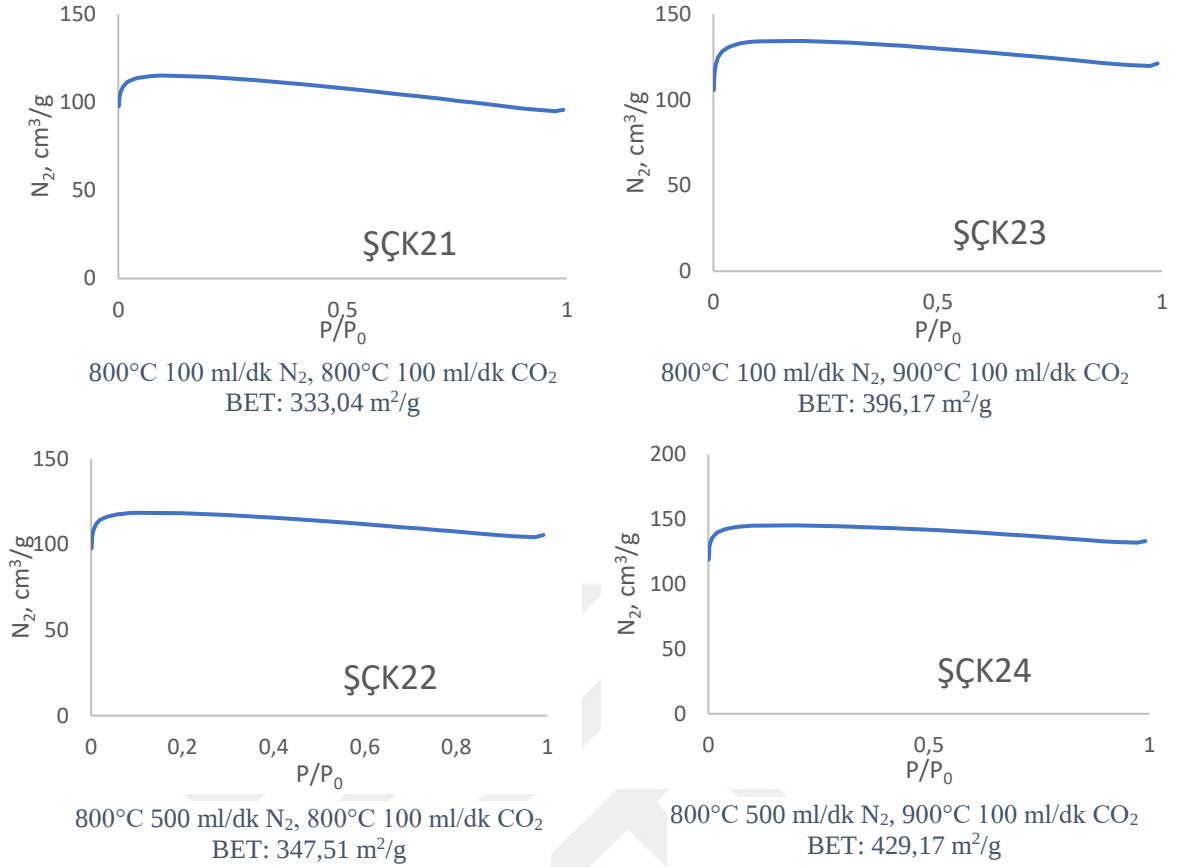


700°C 100 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 351,34 m²/g



900°C 500 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 395,78 m²/g

Şekil 4.45. Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların N₂ Adsorpsiyon İzotermi (ŞÇK9, ŞÇK11, ŞÇK12, ŞÇK13, ŞÇK15, ŞÇK16, ŞÇK17, ŞÇK28)



Şekil 4.46. Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların N₂ Adsorpsiyon İzotermi (ŞÇK21, ŞÇK22, ŞÇK23, ŞÇK24)

Sentezlenen aktif karbonların azot adsorbsiyon izotermi çizilmiştir. Bu grafikler bağıl basınç olan P/P_0 karşın aktif karbonun gram başına azot adsorblama miktarına karşı çizilmiştir. Bağıl basınç 0 ile 1 aralığında değişmekte olmasına rağmen azot adsorblama miktarı aktif karbonun yüzey alanına göre değişmekte ve bu değişimi grafiklerde meydana gelen farklı değerler sayesinde görmekteyiz.

Bu grafiklerde meydana gelen değişimler bize aktif karbon hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bunlar genellikle aktif karbonun gözenekli yapısının hangi türden olduğunu ve adsorpsiyonun nasıl devam ettiğini göstermektedir.

Adsorpsiyon izotermine bakıldığında bu izotermi Tip1 denilen numunelere uyduğu gözlenmektedir. Bu Tip1'in özelliği yapıda yüksek miktarda mikro gözenek bulunduğu ve yapıya gönderilen azotun belli bir süre adsorplanıp durduğunu göstermektedir. Bunun sebebi ise yapıda mikro gözeneklerin dolduktan

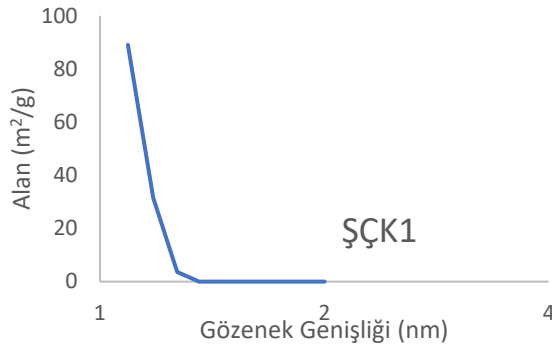
sonra yapıda adsorbsiyon için hiç yer kalmadığını ya da çok az yer kaldığının bir göstergesidir.

Bazı grafiklerde mikro gözenekler dolduktan sonra grafik düzelmiş fakat basıncın artmasıyla grafikte azalmalar meydana gelmiştir. Bunun sebebi aktif karbonlarda istenmeyen iki ucu açık gözeneklerdir. Adsorblanan madde gözeneklere dolmaya başladıktan sonra basıncın artmasıyla gözenegin diğer tarafından boşalmaya uğramakta bu yüzden bu düzelen grafik belli bir seviye düşmektedir. Ayrıca yapıda mikro gözeneklerin fazlalığından kaynaklı olarak yüzey alanlarının düşük olması ve bu çift tarafı açık gözeneklerle de N₂ adsorbsiyonun diğer numunelere göre daha düşük olmasını sağlamaktadır.

Bu numunelerde diğer aktif karbonlar gibi az da olsa mezo gözeneklere rastlanmıştır ve bu izotermilerin sonlara doğru çok az miktarda yükselmesine sebep olmuştur.

Gözenek boyut dağılımları (DFT Plus) incelendiğinde mikro gözeneklerin var olduğu daha fazla gözler önündedir. Burada meydana gelen gözenekler bu analiz sonucu görülmekte ve 2nm altında bulunmaktadır.

Şeftali çekirdeği kabuğundan sentezlenen bazı aktif karbonların gözenek boyut dağılımı çizimleri aşağıda şekil 4.47 ve şekil 4.48’de verilmiştir.



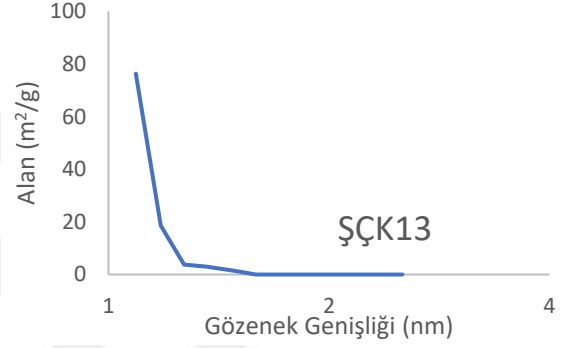
300°C 100 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 340,15 m²/g



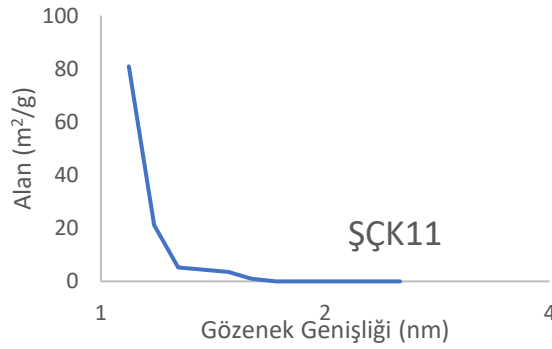
400°C 100 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 458,24 m²/g



500°C 100 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 686,74 m²/g



600°C 100 ml/dk N₂, 800°C 100 ml/dk CO₂
BET: 349,23 m²/g

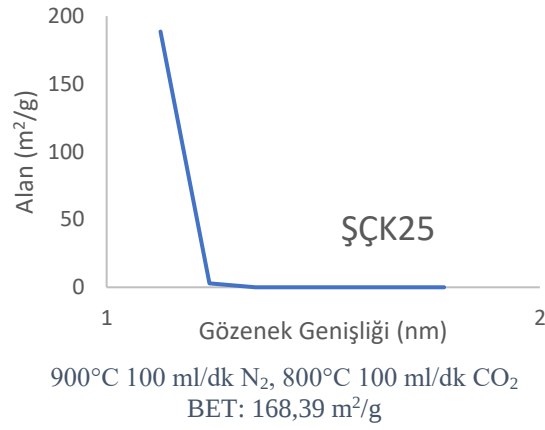
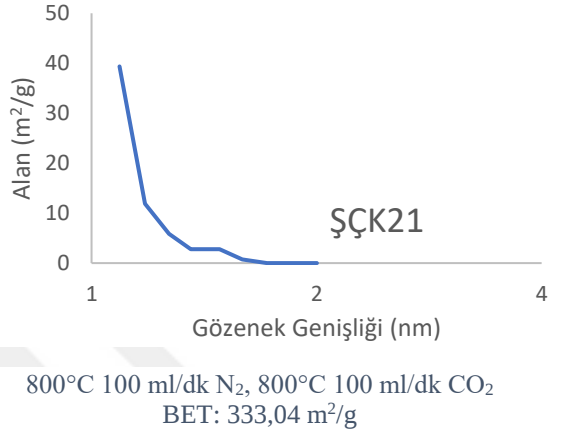
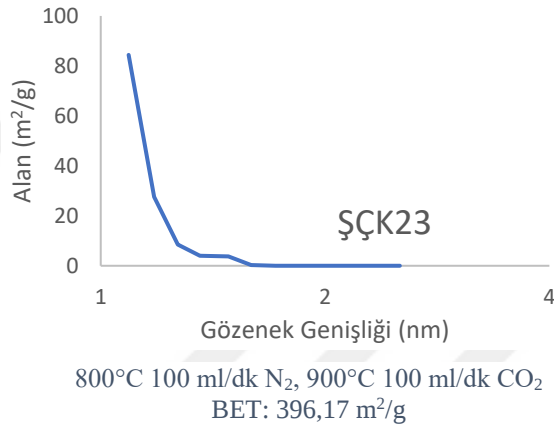
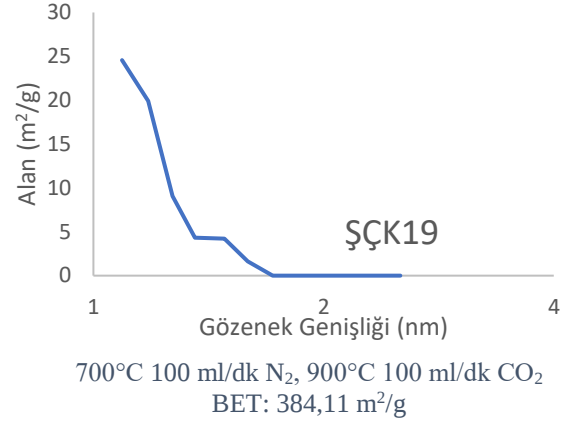
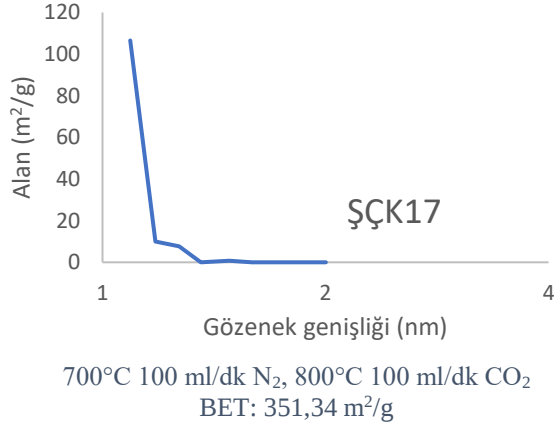


500°C 100 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 422,53 m²/g



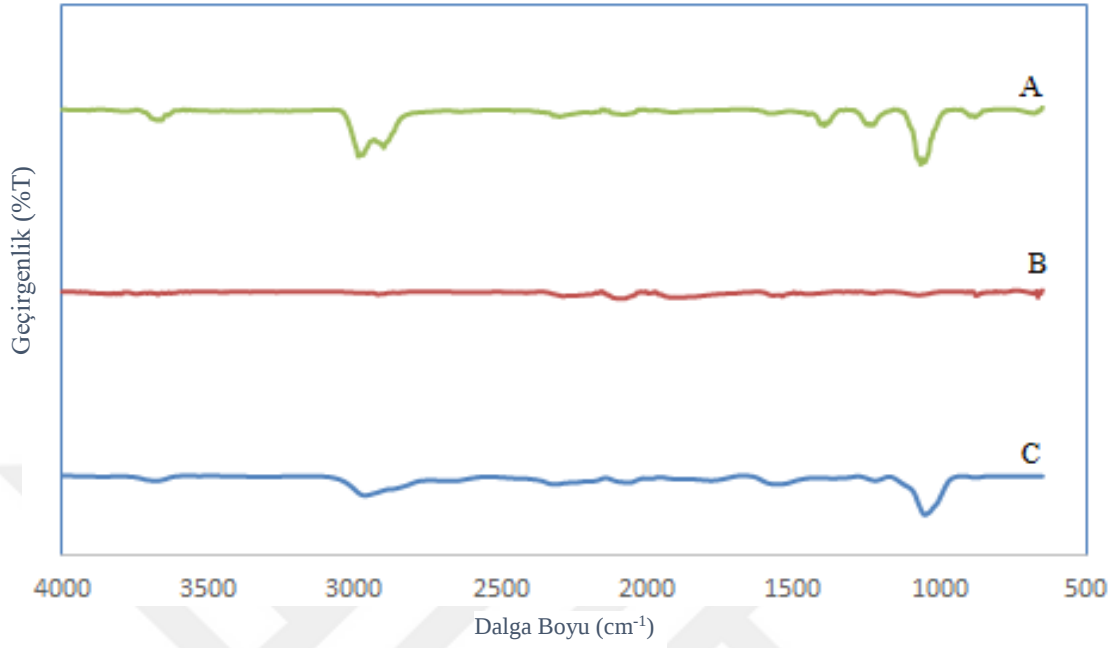
500°C 500 ml/dk N₂, 900°C 100 ml/dk CO₂
BET: 447,65 m²/g

Şekil 4.47. Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Gözenek Boyut Dağılımları (ŞÇK1, ŞÇK7, ŞÇK9, ŞÇK11, ŞÇK12, ŞÇK13)

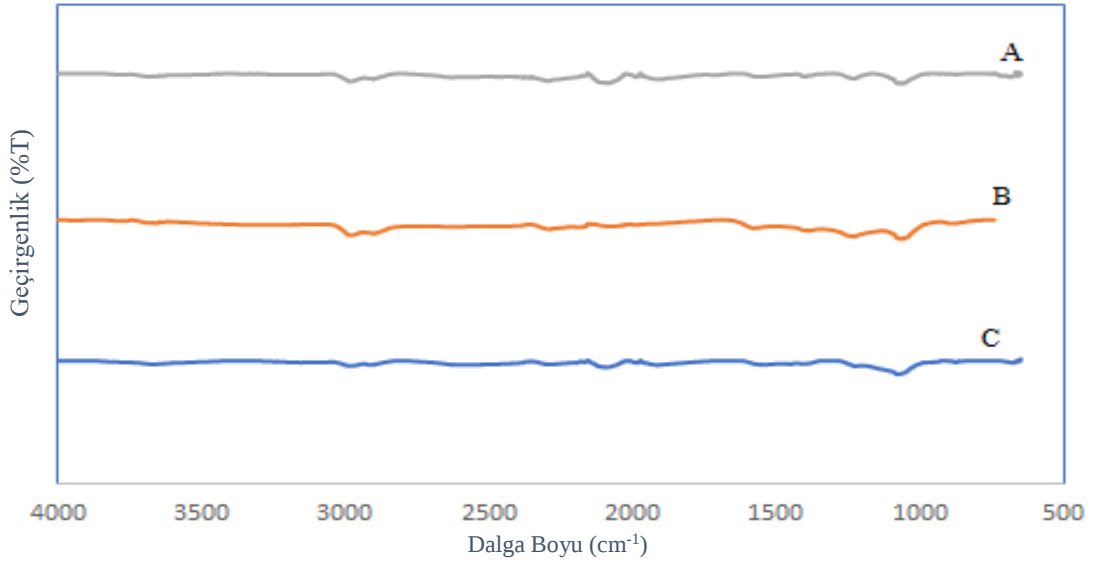


Şekil 4.48. Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Gözenek Boyut Dağılımları (ŞÇK17, ŞÇK19, ŞÇK21, ŞÇK 23, ŞÇK25)

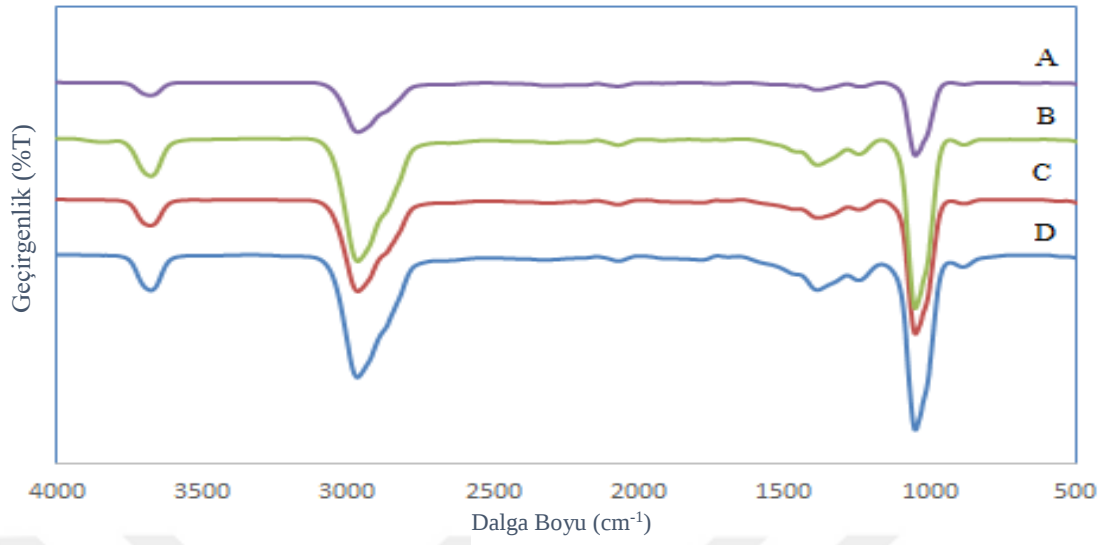
Şekil 4.49, Şekil 4.50, Şekil 4.51, Şekil 4.52’de bazı aktif karbonların FTIR sonuçları verilmiştir.



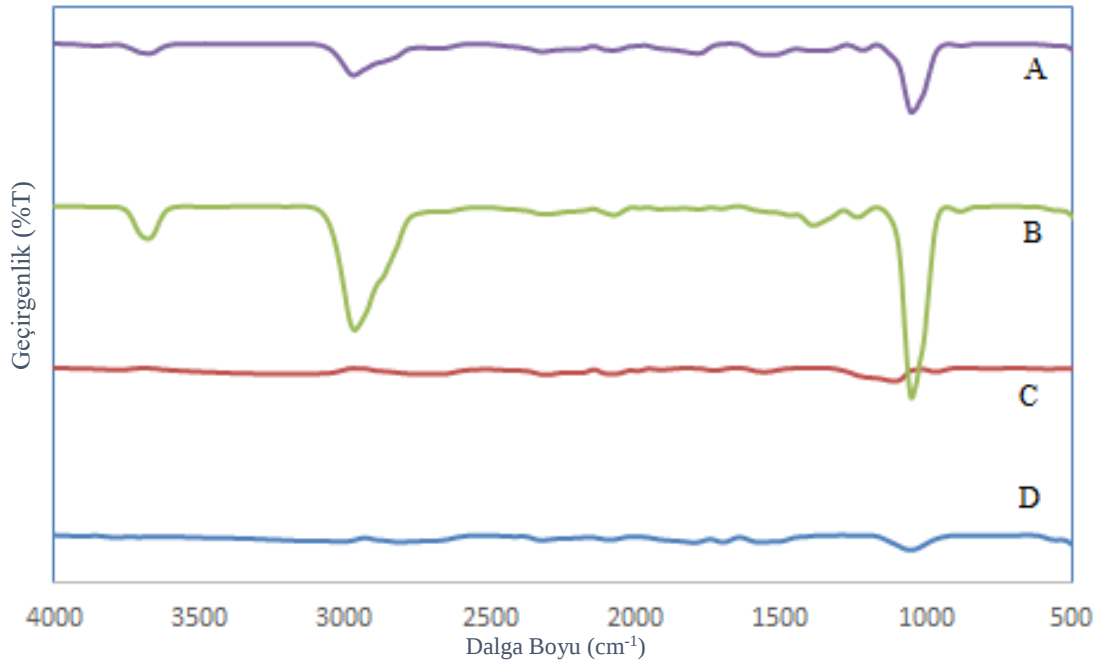
Şekil 4.49. A. ŞÇK 7 B. ŞÇK 5 C. ŞÇK 1 Aktif Karbonlarına Ait FTIR Spektrumları



Şekil 4.50. A. ŞÇK 15 B. ŞÇK 12 C. ŞÇK 9 Aktif Karbonlarına Ait FTIR Spektrumları



Şekil 4.51. **A.** ŞÇK 28 **B.** ŞÇK 24 **C.** ŞÇK 21 **D.** ŞÇK 17 Aktif Karbonlarına Ait FTIR Spektrumları

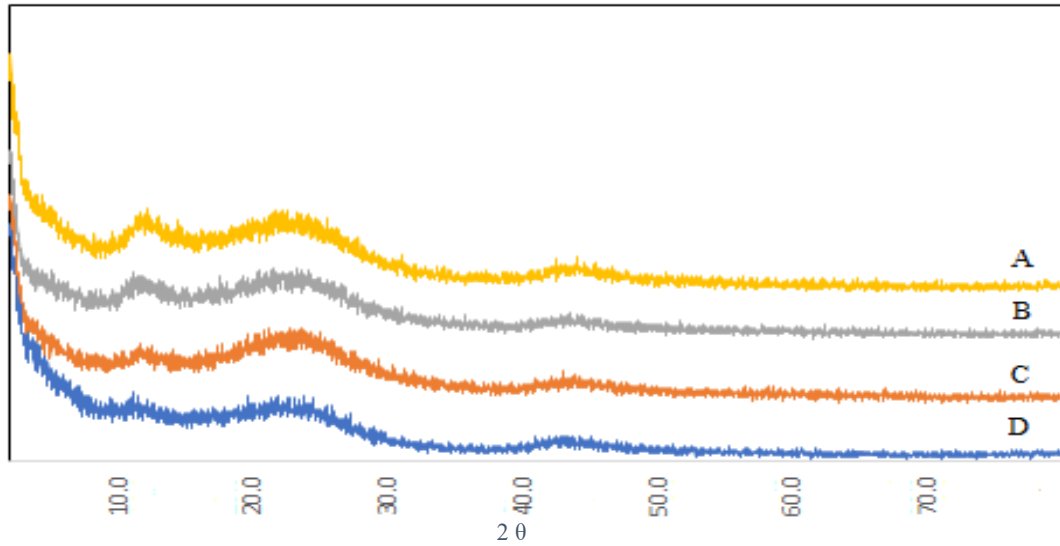


Şekil 4.52. **A.** ŞÇK 32 **B.** ŞÇK 30 **C.** ŞÇK 31 **D.** ŞÇK 29 Aktif Karbonlarına Ait FTIR Spektrumları

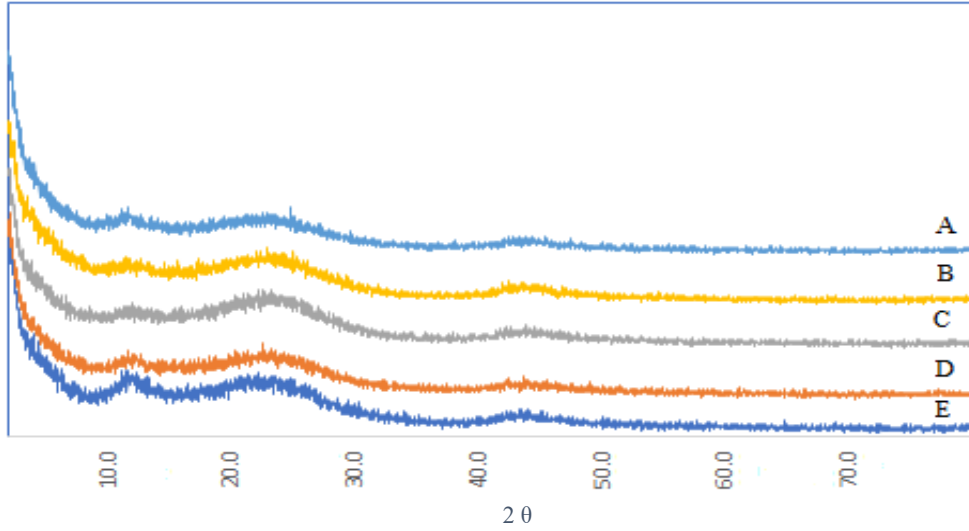
Numunelerin FTIR grafiklerine bakıldığında piklerin yaklaşık 3650 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} ve 1000 cm^{-1} civarında geldiği görülmüştür. Bu pikler bize yapıda hangi bağların fazla bulunduğu göstermekte olup numunelerin hemen hemen hepsinin aynı olduğunu göstermektedir.

FTIR spektrumların tamamında görülen yaklaşık 3650 cm^{-1} civarında görülen pik fenolik grupların O-H geriliminden kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 2900 cm^{-1} civarında bulunan pikler C-H gerilimini gösterir. Bunun yanında bu dalga boyunda çoklu pikler metilen gruplarının vibrasyonundan kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde bu dalga boyunda pikler $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gibi piklerin vibrasyonundan da kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 1000 cm^{-1} de bulunan pikler ise yapıda C-C bağının olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında yapının daha önce yapılan aktif karbon yapılarına benzerlik gösterdiği görülmüştür.

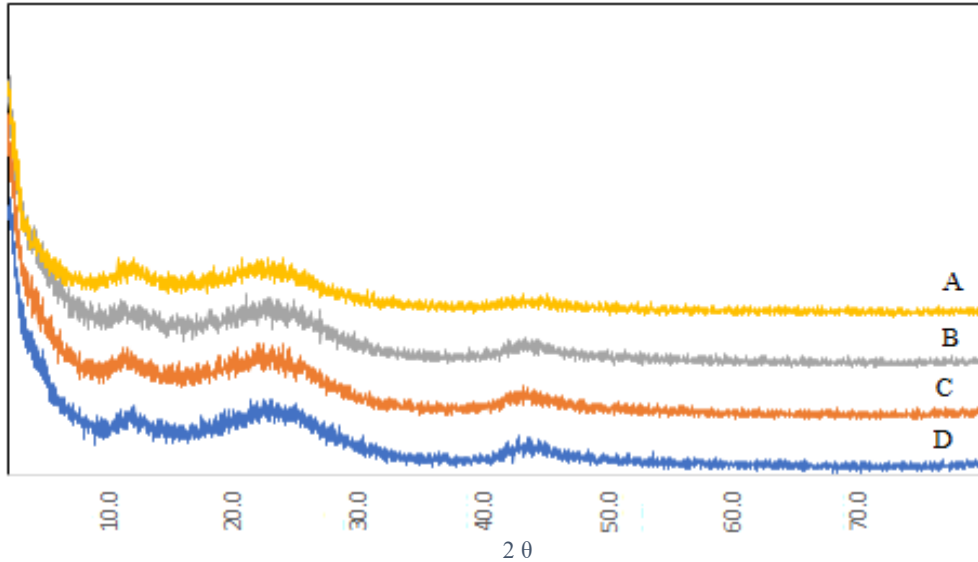
Şeftali çekirdeği kabuğundan sentezlenen aktif karbon numunelerine ait XRD grafikleri şekil 4.53, şekil4.54 ve şekil 4.55'te verilmiştir.



Şekil 4.53. A. ŞÇK 12 B. ŞÇK 9 C. ŞÇK 5 D. ŞÇK 1 Aktif Karbonlarına Ait XRD Spektrumları



Şekil 4.54. **A.** ŞÇK 28 **B.** ŞÇK 24 **C.** ŞÇK 21 **D.** ŞÇK 17 **E.** ŞÇK 15 Aktif Karbonlarına Ait XRD Spektrumları



Şekil 4.55. **A.** ŞÇK 32 **B.** ŞÇK 31 **C.** ŞÇK 30 **D.** ŞÇK 29 Aktif Karbonlarına Ait XRD Spektrumları

Analizleri yapılan aktif karbonların XRD sonuçlarına bakıldığında yapının genellikle olarak amorf olduğu görülmektedir. Hammadde içerisinde bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin tabakalarının bozunması sonucunda XRD grafiklerinde 3 farklı amorf yapı görünmüştür. XRD sonuçları göz önüne alındığında yaklaşık $22^\circ 2\theta$ civarında var olan pik grafen tipi yapılara atfedilmektedir.

Şeftali Çekirdeği kabuğundan sentezlenen aktif karbonların kül yüzdeleri çizelge 4.22’te verilmiştir.

Çizelge 4.22. Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Kül Yüzdeleri

Karbonizasyon		Fiziksel Aktivasyon	
Sıcaklık °C	Gaz Akış Hızı	Sıcaklık (°C/100 ml CO ₂)	Kül Miktarı %
Ham Şeftali Çekirdeği Kabuğu			0,660
300	100	800	0,015
300	500	800	0,005
300	100	900	0,007
300	500	900	0,004
400	100	800	0,005
400	500	800	0,012
400	100	900	0,013
400	500	900	0,006
500	100	800	0,010
500	500	800	0,008
500	100	900	0,010
500	500	900	0,010
600	100	800	0,007
600	500	800	0,092
600	100	900	0,004
600	500	900	0,008
700	100	800	0,016
700	500	800	0,007
700	100	900	0,007
700	500	900	0,010
800	100	800	0,012
800	500	800	0,007
800	100	900	0,012
800	500	900	0,009
900	100	800	0,011
900	500	800	0,010
900	100	900	0,016
900	500	900	0,022
1000	100	800	0,010
1000	500	800	0,013
1000	100	900	0,023
1000	500	900	0,008

Aktif karbonların büyük çoğunlukları karbondan oluştuğunda kül deneylerinde kül miktarının düşük çıkması beklenmektedir. Bunun yanında yapı karbonizasyon ile karbon miktarı açısından zenginleştirildiğinde dolayı kül miktarı oldukça düşmektedir. Sentezlenen aktif karbonların kül değerleri göz önüne alındığında kül miktarındaki düşüş oldukça göze çarpmaktadır. Hammaddeye bakıldığında kül değerinin %0,6 civarında olduğu ama sentezlenen aktif karbonların ortalama bu değerden yaklaşık 45 kat daha az miktarda kül içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Bu da kül deneyleri ile yapıda bulunan karbonun uçtuğunu göstermektedir. Bu şekilde kül azalmaktadır.

Element analizi aktif karbon karakterizasyonunda kullanılan bir diğer analiz yöntemidir. Bu analiz sayesinde yapıda bulunan atomların miktarındaki çoğalmayı görmekte olup hammadde ve sentezlenen malzemeler arasındaki fark gözler önüne serilmektedir. Buna ilaveten bu sonuçlar ile kül analiz sonuçları kıyaslama yapılabilmektedir.

Sentezlenen aktif karbonların element analizleri yapılmış olup sonuçlarda hammaddeye oranla daha yüksek karbon içeriğine rastlanmıştır. Bu da yapının karbonca zenginleştirildiğinin göstergesidir. Zaten aktif karbon sentezinde yapı karbon miktarınca zenginleştirilerek aktif karbon yapısının oluşturulması hedeflenir. Ayrıca sentezlenen aktif karbonların kül miktarlarının düşük çıkması yapıdaki karbon miktarının arttığının bir göstergesi olup bu dataları doğrulamaktadır.

Şeftali Çekirdeği kabuğundan sentezlenen aktif karbonların element analizi sonucu çizelge 4.23’de verilmiştir.

Çizelge 4.23. Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Element Analiz Sonuçları

Numune	%C	%H	%N	%S	%O
Şeftali Çekirdeği Kabuğu	50,45	5,683	0,072		43,795
300°C 100 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	79,27	1,030	0,284	-	19,416
400°C 100 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	86,27	0,986	-	-	12,744
400°C 100 ml/dk N ₂ 900°C CO ₂	62,06	0,595	-	-	37,345
500°C 100 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	86,53	0,971	-	-	12,499
500°C 500 ml/dk N ₂ 900°C CO ₂	74,34	0,649	-	-	25,011
600°C 100 ml/dk N ₂ 900°C CO ₂	76,81	0,593	-	-	22,597
700°C 100 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	51,11	0,874	0,134	-	47,882
800°C 100 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	47,45	0,776	0,218	-	51,556
800°C 500 ml/dk N ₂ 900°C CO ₂	79,29	0,618	0,168	-	19,924
900°C 500 ml/dk N ₂ 900°C CO ₂	69,65	0,535	0,289	-	29,526
1000°C 100 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	80,40	0,699	0,475	-	18,426
1000°C 100 ml/dk N ₂ 900°C CO ₂	64,32	0,610	0,391	-	34,679
1000°C 500 ml/dk N ₂ 800°C CO ₂	69,16	0,441	0,663	-	29,736
1000°C 500 ml/dk N ₂ 900°C CO ₂	68,85	0,658	0,348	-	30,144

Şeftali çekirdeği kabuğundan sentezlenen aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri çizelge 4.24’de verilmiştir.

Çizelge 4.24. Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Sentezlenen Aktif Karbonların Metilen Mavisi Adsorpsiyon Kapasitesi Sonuçları

Karbonizasyon		Fiziksel Aktivasyon		
Sıcaklık °C	Gaz Akış Hızı	Sıcaklık (°C/100 ml CO ₂)	S _{BET} m ² /g	Adsorpsiyon Kapasitesi q _e (mg/g)
300	100	800	340,15	2,98
300	500	800	353,48	0,89
300	100	900	445,42	12
300	500	900	417,42	9,69
400	100	800	596,73	1,44
400	500	800	378,05	yok
400	100	900	458,24	24,1
400	500	900	451,8	16,29
500	100	800	686,74	yok
500	500	800	356,99	yok
500	100	900	422,53	9,69
500	500	900	447,65	7,74
600	100	800	349,23	yok
600	500	800	345,42	yok
600	100	900	427,13	8,15
600	500	900	412,89	7,93
700	100	800	351,34	yok
700	500	800	334,55	1,66
700	100	900	384,11	5,51
700	500	900	397,43	2,76
800	100	800	333,04	1,77
800	500	800	347,51	yok
800	100	900	396,17	16,18
800	500	900	429,17	12,58
900	100	800	168,39	2,76
900	500	800	205,82	3,67
900	100	900	288,94	65,9
900	500	900	395,78	26,33
1000	100	800	12,06	1,66
1000	500	800	2,08	4,44
1000	100	900	140,01	56,88
1000	500	900	328,79	8,51

Adsorpsiyon kapasiteleri bir adsorbans için önemli bir yer teşkil etmektedir. Bu kapasiteler genellikle adsorbansın yüzey alanlarının artmasıyla artar. Fakat adsorpsiyon işleminde bu yüzey alanı tek parametre değildir. Bunların yanında adsorplanan maddenin büyüklüğü ve adsorbansın gözenek genişliği önemli rol oynamaktadır. Bu yüzden adsorpsiyon kapasiteleri yorumlanırken bunlar da önem arz etmeli ve bu konulara dikkat edilmelidir.

Çizelge 4.24'te verilen şeftali çekirdeği kabuğundan aktif karbon sentezi sonucu elde edilmiş adsorbanların adsorbsiyon kapasiteleri verilmiştir. Bu kapasiteler metilen mavisi çözeltisinde çalışılmış olup 0,1 gram aktif karbon ve 100 ml 200 ppm metilen mavisi çözeltisi alınarak yapılmıştır. Bu çözeltiye aktif karbon eklendikten sonra takip edilmiş ve adsorpsiyon sabit hale gelinceye kadar beklenmiş ve sonra ölçüm alınmıştır. Bu süre adsorbsiyonun başlangıcından itibaren olarak yaklaşık olarak 24 saattir. Bu süre literatürle incelendiğinde diğer malzemelere göre biraz fazladır. Bunun sebebi sentezlenen aktif karbonlarda DFT ölçümlerinin ve BET yüzey alanı ölçümlerinde göstermiş olduğu yapıda çok büyük çoğunlukta mikro gözenek oluşmasındandır. Mikro gözenekli yapının fazla oluşu adsorpsiyon hızını düşürmekte ve maksimum adsorbsiyon miktarına uzun sürede gelmesine sebep vermektedir. Bunun yanında yukarıdaki çizelgede bazı numunelerin yüzey alanları yüksek çıkmasına rağmen adsorbsiyon kapasiteleri oldukça düşüktür. Bu genellikle fazla rastlanmayan bir durum olarak görülmektedir. Bunun sebebi incelendiğinde metilen mavisi bileşiğinin büyüklüğü ve ayrıca sentezlenen aktif karbondaki gözenek genişliği olduğu görülmüştür. Metilen mavisi yaklaşık olarak 1,85 nm büyüklüğünde bir bileşiktir. Ve genellikle gözenek boyut dağılımlarına bakıldığında gözenek genişlikleri 1-2 nm arasında olup geniş bir bölümü özellikle adsorpsiyon kapasitesi düşük malzemeler için 1,85 nm den düşüktür. Bu da metilen mavisinin gözeneklerden içeriye giremediğini ya da girse de gözeneklerde derinlere kadar inemediğini ve bu yüzden adsorbsiyonun çok az bir miktarda gerçekleştikten hemen sonra durduğunun göstermektedir.

Sonuçlarda dikkat çeken noktalar adsorpsiyon kapasitelerinin çok düşük olması ve bazı numunelerde hiç adsorpsiyonun gerçekleşmemesidir.

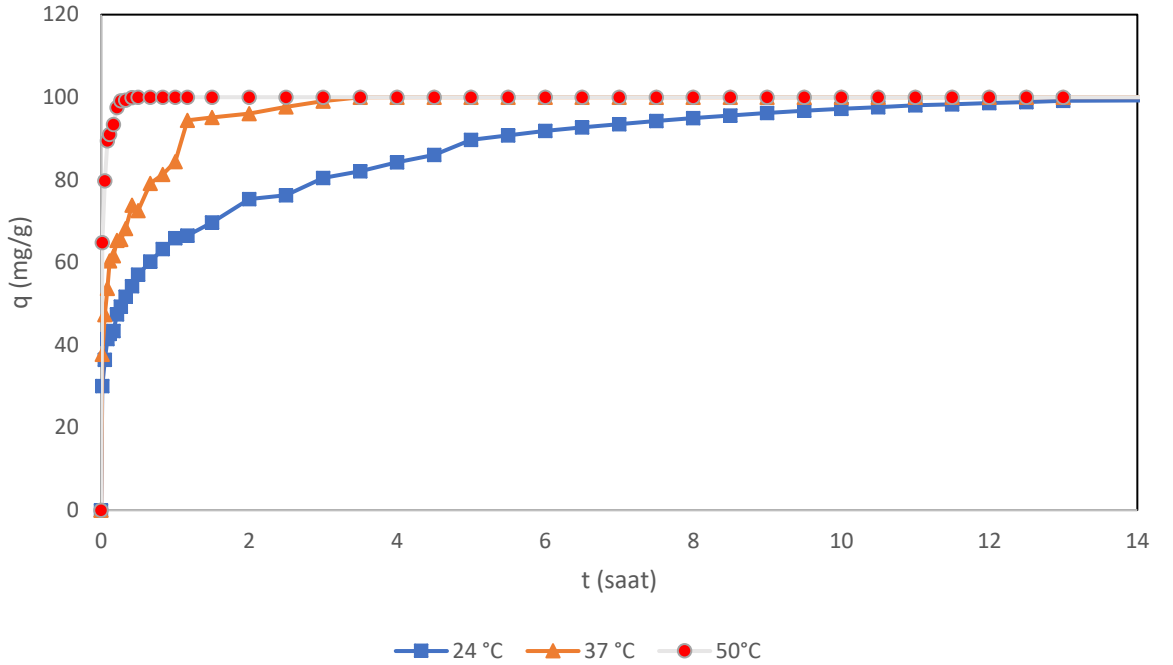
4.5. KİNETİK ÇALIŞMALAR

İki farklı aktif karbon üzerinde kinetik çalışma gerçekleştirilmiştir.

Bu numune ceviz kabuğundan 500°C 100ml/dk N₂ ile karbonizasyon ve 900°C 100 ml/dk CO₂ ile etkileştirilerek hazırlanan aktif karbondur. Bu numune CK11 kodu ile tanımlanmaktadır.

4.5.1. Adsorplanan Madde Miktarının Zamanla Değişimi

Bu çalışmada 100 ppm 1 litre metilen mavisi çözeltisine 1 gram aktif karbon numunesi konarak çalışılmıştır. Bu çalışma 24°C, 37°C ve 50°C’de olmak üzere üç farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. CK11kodlu numunenin adsorplanan madde miktarının zamanla değişim grafiği şekil 4.56’da verilmiştir.



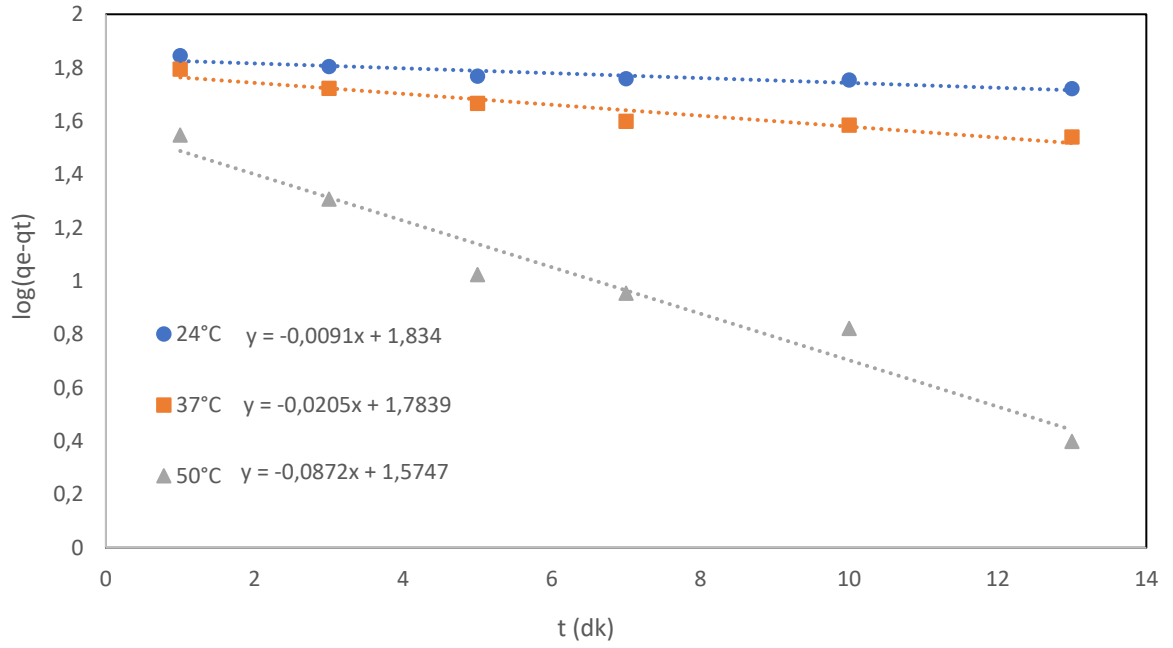
Şekil 4.56. CK11 Kodlu Numunenin Adsorplanan Madde Miktarının Zamanla Değişim Grafiği

Yapılan çalışmada sıcaklık arttıkça numunenin adsorpsiyon hızının arttığı ve daha kısa sürede çözeltiyi temizlediği görülmüştür.

4.5.2. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Çalışması

CK11 nolu numune üzerinde çalışılan değerler yalancı birinci mertebe kinetiği uyarınca grafiğe aktarılmıştır. Grafik şekil 4.57’te verilmiş olup sonuçları çizelgeye geçirilerek çizelge 4.25’te verilmiştir.

Bu çalışmadaki grafikler $\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$ formülüne göre çizilmiş ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.57. CK11 Kodlu Numunenin Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Grafiği Çizimi

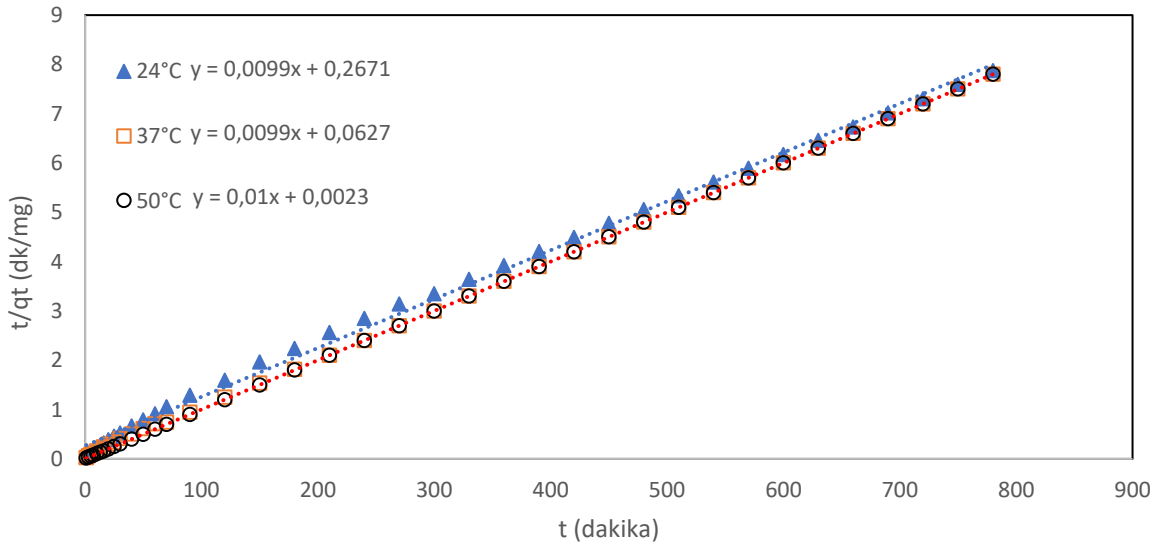
Çizelge 4.25. CK11 Kodlu Numunenin Yalancı Birinci Derece Kinetik Sonuçları

Sıcaklık (°C)	q _e deneysel	Yalancı 1. Mertebe Kinetik Çalışması		
		q _e	k ₁	r ²
24	98	68,23	0,021	0,8797
37	96	60,80	0,047	0,9219
50	103	35,56	0,2	0,9580

4.5.3. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Çalışması

CK11 nolu numune üzerinde çalışılan değerler yalancı ikinci mertebe kinetiği uyarınca grafiğe aktarılmıştır. Grafik şekil 4.58’te verilmiş olup sonuçları çizelgeye geçirilerek çizelge 4.26’te verilmiştir.

Bu çalışmadaki grafikler $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ formülüne göre çizilmiş ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.58. CK11 Kodlu Numunenin Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Grafiği Çizimi

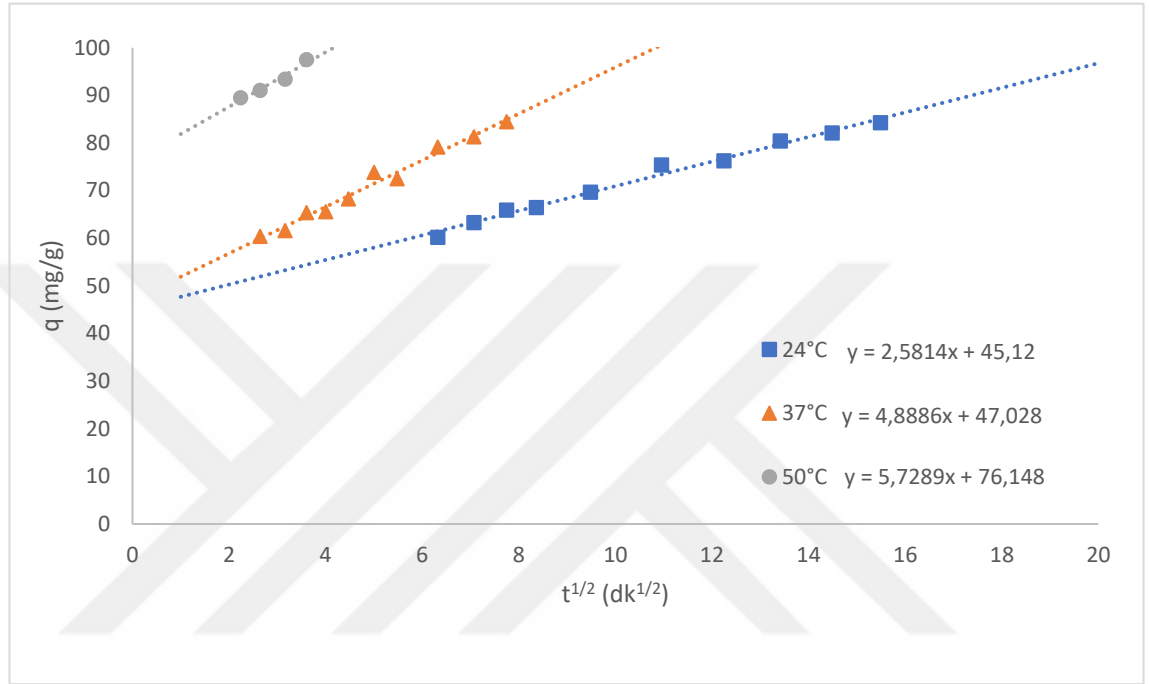
Çizelge 4.26. CK11 Kodlu Numunenin Yalancı İkinci Derece Kinetik Sonuçları

Sıcaklık (°C)	Q _e deneysel	Yalancı 2. Mertebe Kinetik Çalışması		
		Q _e	k ₁	r ²
24	98	101	3,67x10 ⁻⁴	0,9977
37	96	101	1,563x10 ⁻³	0,9999
50	103	100	4,3x10 ⁻²	1

4.5.4. Partikül İçi Difüzyon Kinetik Çalışması

CK11 nolu numune üzerinde çalışılan değerler partikül içi difüzyon kinetiği uyarınca grafiğe aktarılmıştır. Grafik şekil 4.59’da verilmiş olup sonuçları çizelgeye geçirilerek çizelge 4.27’te verilmiştir.

Bu çalışmadaki grafikler $q_t = k_{in} \cdot t^{1/2} + c$ formülüne göre çizilmiş ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.59. CK11 Kodlu Numunenin Partikül İçi Difüzyon Kinetiği Grafiği Çizimi

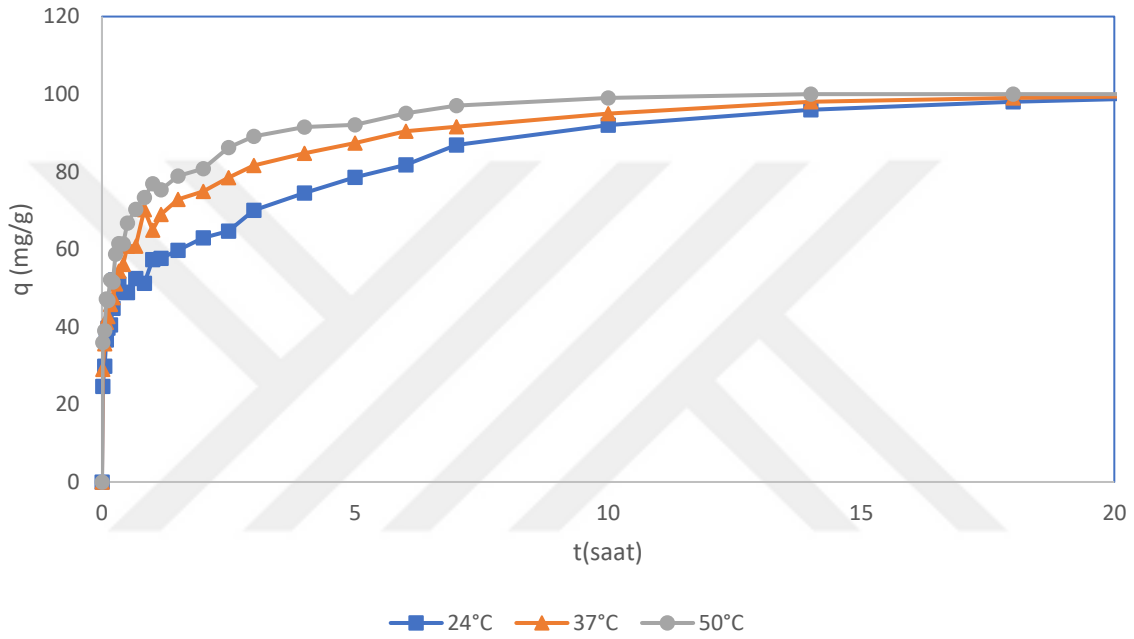
Çizelge 4.27. CK11 Kodlu Numunenin Partikül İçi Difüzyon Kinetiği Sonuçları

Sıcaklık (°C)	Partikül İçi Difüzyon Kinetik Çalışması		
	k _{in}	c	r ²
24	2,58	45	0,9879
37	4,89	47	0,9813
50	5,73	76	0,9558

4.5.5. Adsorplanan Madde Miktarının Zamanla Değişimi

Bu numune antep fıstığı kabuğundan 400°C 500ml/dk N₂ ile karbonizasyon ve 900°C 100 ml/dk CO₂ ile etkileştirilerek hazırlanan aktif karbondur.AFK8 kodu ile kodlanmıştır.

Bu çalışmada 100 ppm 1 litre metilen mavisi çözeltisine 1 gram aktif karbon numunesi konarak çalışılmıştır. Bu çalışma 24°C, 37°C ve 50°C’de olmak üzere üç farklı sıcaklıkta çalışılmıştır.



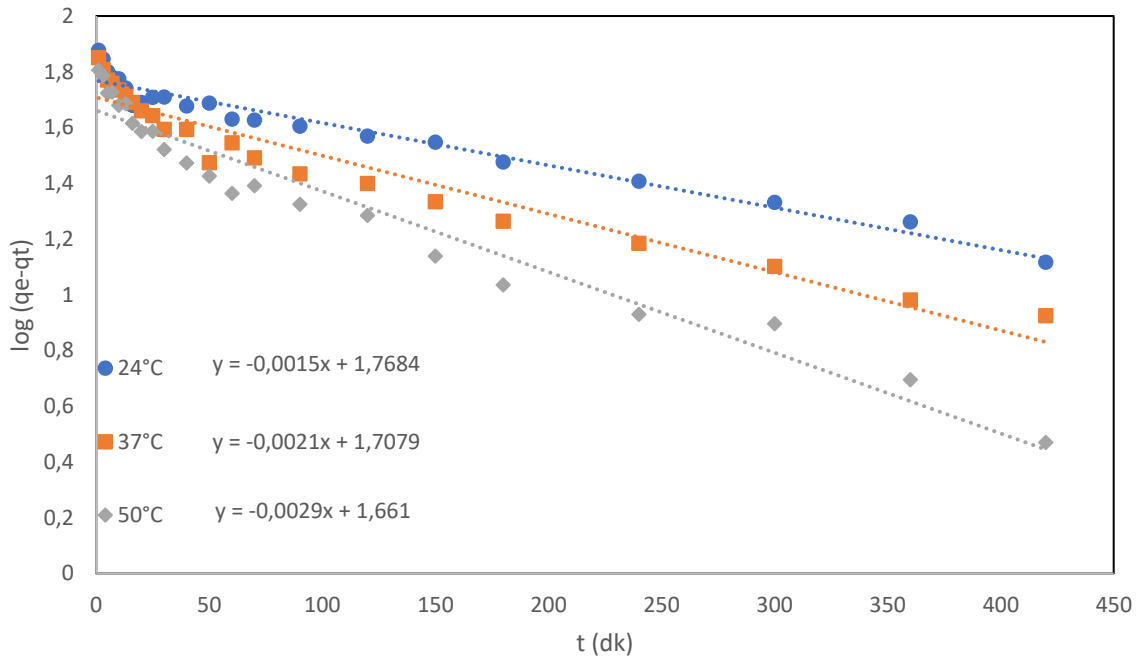
Şekil 4.60. AFK 8 Kodlu Numunenin Adsorplanan Madde Miktarının Zamanla Değişim Grafiği

Yapılan çalışmada sonuçlar grafiğe aktarılmış olup sıcaklığın artmasıyla zaman ile adsorplanan madde miktarının arttığı görülmüştür.

4.5.6. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Çalışması

AFK8 nolu numune üzerinde çalışılan değerler yalancı birinci mertebe kinetiği uyarınca grafiğe aktarılmıştır. Grafik şekil 4.61’te verilmiş olup sonuçları çizelgeye geçirilerek çizelge 4.28’te verilmiştir.

Bu çalışmadaki grafikler $\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$ formülüne göre çizilmiş ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.61. AFK 8 Kodlu Numunenin Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Grafiği Çizimi

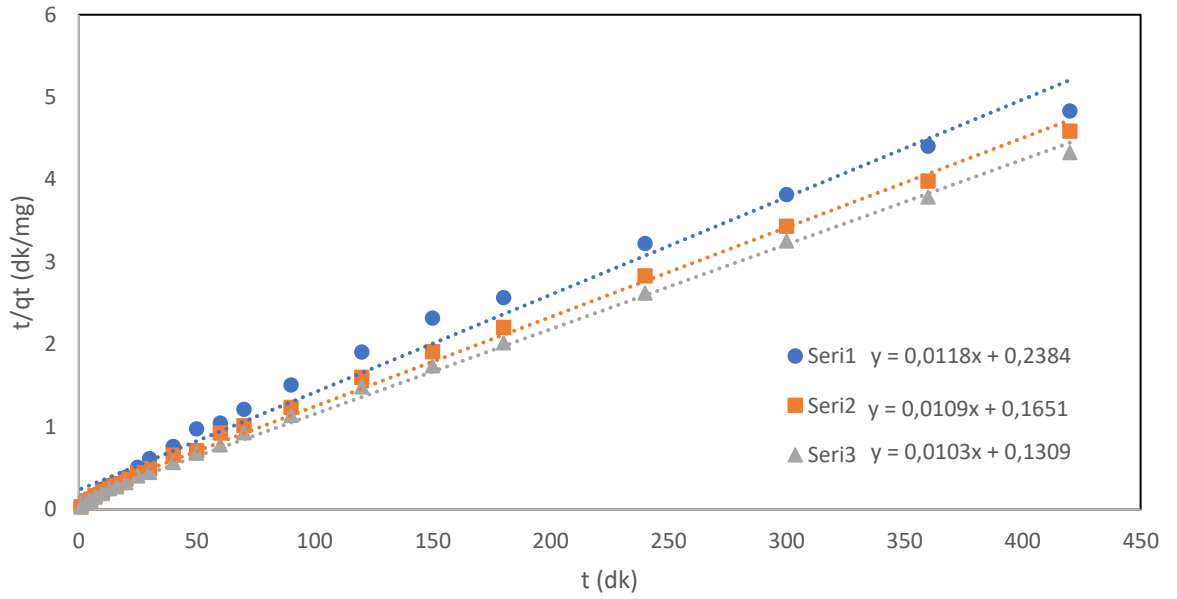
Çizelge 4.28. AFK 8 Kodlu Numunenin Yalancı Birinci Derece Kinetik Sonuçları

Sıcaklık °C	q _e deneysel	Yalancı 1. Mertebe Kinetik Çalışması		
		q _e	k ₁	r ²
24°C	86	58,67	3,45x10 ⁻⁵	0,9532
37°C	96	51,04	4,8x10 ⁻³	0,9326
50°C	101	45,81	6,68x10 ⁻³	0,9515

4.5.7. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Çalışması

Metilen AFK8 nolu numune üzerinde çalışılan değerler yalancı ikinci mertebe kinetiği uyarınca grafiğe aktarılmıştır. Grafik şekil 4.62’de verilmiş olup sonuçları çizelgeye geçirilerek çizelge 4.29’te verilmiştir.

Bu çalışmadaki grafikler $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ formülüne göre çizilmiş ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.62. AFK 8 Kodlu Numunenin Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Grafiği Çizimi

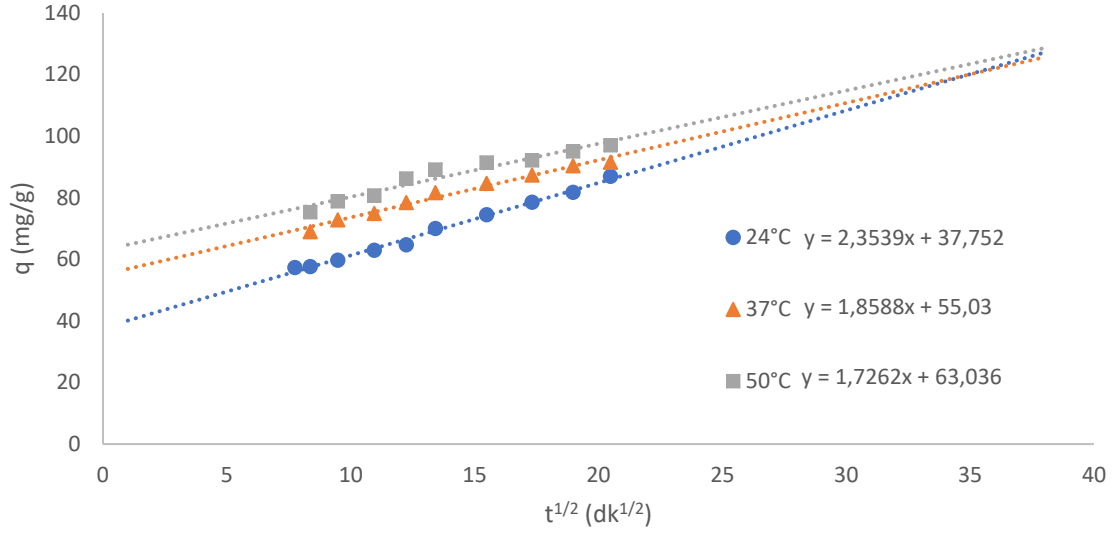
Çizelge 4.29. AFK 8 Kodlu Numunenin Yalancı İkinci Derece Kinetik Sonuçları

Sıcaklık °C	q _e deneysel	Yalancı 2. Mertebe Kinetik Çalışması		
		q _e	k ₁	r ²
24°C	86	84,75	5,84x10 ⁻⁴	0,9863
37°C	96	91,74	7,20x10 ⁻⁴	0,9959
50°C	101	97,09	8,10x10 ⁻⁴	0,9974

4.5.8. Partikül İçi Difüzyon Kinetik Çalışması

CK11 nolu numune üzerinde çalışılan değerler partikül içi difüzyon kinetiği uyarınca grafiğe aktarılmıştır. Grafik şekil 4.63’da verilmiş olup sonuçları çizelgeye geçirilerek çizelge 4.30’te verilmiştir.

Bu çalışmadaki grafikler $q_t = k_{in} \cdot t^{1/2} + c$ formülüne göre çizilmiş ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.63. AFK 8 Kodlu Numunenin Partikül İçi Difüzyon Kinetiği Grafiği Çizimi

Çizelge 4.30. AFK 8 Kodlu Numunenin Partikül İçi Difüzyon Kinetiği Sonuçları

Sıcaklık °C	Partikül İçi Difüzyon Kinetik Çalışması		
	k_{in}	c	r^2
24	2,35	37	0,9922
37	1,85	55	0,982
50	1,73	63	0,9448

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışmada ülkemizde bolca bulunan meyve kabuklarından aktif karbon sentezi yapılmıştır. Bu kabuklar ceviz kabuğu, şeftali çekirdeği kabuğu ve antep fıstığı kabuğudur. Bu kabuklar 8 farklı sıcaklıkta ve her sıcaklıkta 3 farklı N₂ gaz akışında karbonize edilmiştir. Elde edilen char fiziksel aktivasyonda 2 farklı sıcaklıkta CO₂ kullanılarak aktive edilmiştir. Aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonların özellikleri incelenmiş ve sonuçlar bulunmuştur.

Yapılan analizle sonucu sentezlenen maddelerin karbon içeriğinin hammaddeye göre arttığı görülmüştür. Bu sonuçlar hem kül deneyleri ile hem de element analizleri ile ispatlanmıştır.

Ayrıca FTIR spektrumları ve XRD spektrumları yardımıyla da yapı aydınlatımaya çalışılmış aktif karbon özellikleri görülmüştür.

Bu çalışmada en yüksek yüzey alanı antep fıstığı kabuğundan elde edilmiştir. Bu yüzey alanı antep fıstığı kabuğunun 600°C 100 ml/dk N₂ karbonizasyonu ve 800°C 100 ml/dk CO₂ aktivasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Bu aktif karbonun yüzey alanı 857,13 m²/g olarak ölçülmüştür.

Şeftali çekirdeği kabuğundaki en yüksek alan ise 500°C 100 ml/dk N₂ karbonizasyon, 800°C 100 ml/dk CO₂ ile yapılmıştır. Bu aktif karbonun yüzey alanı ise 686,74 olarak bulunmuştur.

Ceviz kabuğundaki en yüksek yüzey alanı ise 800°C 100 ml/dk N₂ karbonizasyonu ve 900°C 100 ml/dk CO₂ aktivasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Bu aktif karbonun yüzey alanı ise 720,41 m²/g olarak ölçülmüştür.

Elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının büyük bir çoğunluğunun mikro gözeneklerden oluştuğu görülmüştür. Mikro gözeneklerin varlığı ayrıca N₂ adsorpsiyon izotermelerinin Tip1'e uyumu ve gözenek boyut dağılımı grafiklerin de göstermiştir. Bu mikro gözeneklerin sayesinde elde edilen aktif karbonlar karbon moleküler elek olarak kullanılabilir.

Ayrıca sentezlenen aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Bu çalışmada en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ceviz numunesinde gerçekleşmiş ve sonuç 199,98 mg/g olarak bulunmuştur.

Yüzey alanı çalışmada yüksek çıkan antep fıstığı kabuğu ve antep fıstığı kabuğundan sentezlenen bazı aktif karbonların yanında şeftali çekirdeğinden sentezlenen bir çok aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin çok düşük çıktığı veya sıfır çıktığı gözlenmiştir. Bunun sebepleri araştırıldığında sentezlenen aktif karbonların gözeneklerinin çok küçük olduğu ve metilen mavisi molekülünün boyutunun ise bu gözeneklerden geçemeyecek kadar büyük olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar gözenek boyut dağılımı ölçümleriyle desteklenmiştir.

Ayrıca AFK8 ve CK11 numune için 3 farklı sıcaklıkta kinetik çalışma gerçekleştirilmiş olup bunların adsorpsiyon kinetiklerine bakılmıştır. Bu kinetik çalışmalara sonucu adsorpsiyonun 2.derece kinetik denkleminde uyduğu görülmüş ve hesaplamalar yapılmıştır. Ayrıca bu numunelerin partikül içi difüzyon grafikleri çizilerek sınır tabaka kalınlığı hesaplanmıştır.

Sonuç olarak aktif karbon sentezi için kullanılan hammadeler atık olduğundan hem atıklar değerlendirilecek hem de bu atıklardan güçlü adsorbanlar geliştirilmiştir. Bunun yanında sentezlenen aktif karbonların mikro gözenek miktarının çok fazla oluşu ve bu gözeneklerin belli bir nanometrede bulunması sentezlenen bu aktif karbonların karbon moleküler elek özelliğinde kullanılmasına olanak tanıyacaktır.

Bu çalışma daha sonraları aynı veya farklı meyve kabuğu ve atıklardan daha farklı aktivasyon sıcaklıkları ve fiziksel aktivasyonda kullanılan gaz çeşitleri değiştirilerek çalışılabilir. Bunun yanında farklı gazlar aynı anda farklı miktarlarda gönderilerek yeni aktif karbonlar sentezlenebilir ve özellikleri incelenerek ülkemiz için hangi amaçla kullanılabileceği kararlaştırılabilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Eylem Önal., *Farklı Biyokütlelerin ve Bunların Sentetik Polimerleriyle Birlikte Pirolizi, Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi 2007.
- [2] Korkut Açıklın., *Çeşitli Biyokütle Atık Maddelerinin Pirolizi ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi 2010.
- [3] N. El Bassam , *Handbook of bioenergy crops: a complete reference to species, development and applications*, Routledge, 2010.
- [4] P. McKendry, *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass*. Bioresource technology, 2002. 83(1): p. 37-46.
- [5] S. Lee, Y.T. Shah, *Biofuels and bioenergy: processes and technologies*. CRC Press. 2012
- [6] Mustafa Salih Budak, *Biyokütleden Hızlı Piroliz Yöntemi ile Biyoyakıt Eldesi*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 2017.
- [7] D.M. Alonso, , S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, *Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals*, **Chem. Soc. Rev.**, 41(24): (2012), p. 8075-8098.
- [8] E. Johansson, , et al., *Chlorination and biodegradation of lignin*. **Soil bio. and biochem.**, 32(7): (2000), p. 1029-1032.
- [9] C.E. Wyman, , et al., *Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies*. **Bioresource Tech.**, 96(18): (2005), p. 1959-1966.
- [10] E. Sjöström, and R. Alén, *Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [11] P.L. Dhepe, and A. Fukuoka, *Cellulose conversion under heterogeneous catalysis*. **Chem. Sus. Chem.**, 1(12): (2008), p. 969-975.
- [12] R. Rinaldi, and F. Schüth, *Acid hydrolysis of cellulose as the entry point into biorefinery schemes*. **Chem. Sus. Chem.**, 2(12): (2009) p. 1096-1107.
- [13] S. Van de Vyver, et al., *Recent advances in the catalytic conversion of cellulose*. **Chem. Cat. Chem.**, 3(1): (2011), p. 82-94.
- [14] N. Mosier et al., *Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass*, **Bioresource Tech.**, 96(6): (2005), p. 673-686.

- [15] Burçin Uskan, *Odun Talaşının Hidrotermal Dönüşümünden Elde Edilen Kimyasalların Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi 2009.
- [16] J. Cheng, *Biomass to renewable energy processes*, CRC press, 2009.
- [17] A. Demirbaş, *Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals*. **Energy conversion and Management**, 42(11): (2001) p. 1357-1378.
- [18] A. Bridgwater, G. Peacocke, *Fast pyrolysis processes for biomass*. **Renew. and Sus. energy**, 4(1): (2000) p. 1-73.
- [19] F.A. Ansari, et al., *A comparative study on biochemical methane potential of algal substrates: Implications of biomass pre-treatment and product extraction*. **Bioresource Tech.**, 234: (2017) p. 320-326.
- [20] T.C. Sparks, B.A. Lorschach, *Perspectives on the agrochemical industry and agrochemical discovery*. **Pest management Sci.**, 73(4): (2017) p. 672-677.
- [21] G. van de Kaa, L. Kamp, J. Rezaei, *Selection of biomass thermochemical conversion technology in the Netherlands: A best worst method approach*. **Journal of Cleaner Production**, 166: (2017) p. 32-39.
- [22] A.V. Bridgwater, *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*. **Chem. Eng. Jour.** 91(2): (2003) p. 87-102.
- [23] A. Demirbas, *Effect of temperature on pyrolysis products from four nut shells*. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, 76(1): (2006), p. 285-289.
- [24] A. Demirbas, *Importance of biomass energy sources for Turkey*. **Energy Policy**, 36(2): (2008), p. 834-842.
- [25] G.M. Masters, *Renewable and efficient electric power systems*. John Wiley & Sons 2013.
- [26] R. Saxena et al., *Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: a review*. **Renew. and Sus. Energy Reviews**, 12(7): (2008), p. 1909-1927.
- [27] A. Tewarson, *Relationship Between Generation of CO and CO₂ and Toxicity of the Environments Created by Materials in Flaming and Nonflaming Fires and Effect of Fire Ventilation*, in *Characterization and Toxicity of Smoke*. ASTM International 1990.
- [28] H.Goyal, D. Seal, R. Saxena, *Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review*. **Renew. and sus. Energy**, 12(2): (2008), p. 504-517.

- [29] R.P.Overend, T. Milne, L. Mudge, *Fundamentals of thermochemical biomass conversion*. Springer Science & Business Media 2012.
- [30] R.Singhania, B. Parameswaran, A. Pandey, *Handbook of plant-based biofuels. Plant-based biofuels: an introduction*. CRC Press, Boca Raton, 2009, p. 3-12.
- [31] F. Zhen, *A biomass pyrolysis gasifier applicable to rural China*. **Fuel Sci. & Tech. international**, 11(8): (1993), p. 1025-1035.
- [32] M. Kaltschmitt, W. Streicher, A. Wiese, *Renewable energy: technology, economics and environment*, Springer Science & Business Media 2007.
- [33] Görkem Değirmen, *Biyokütle Ve Linyit Hızlı Pirolizini Etkileyen Parametrelerin Deney Tasarım Yöntemi İle Optimizasyonu Ve Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi , Anadolu Üniversitesi, 2012.
- [34] A. Demirbas, M.F. Demirbas, in *Algae Energy. Biorefineries*, Springer,2010, p. 159-181.
- [35] M. El-Gayar, C. McAuliffe, *Shellsol as a processing liquid in biomass liquefaction*. **Energy sources**, 19(7): (1997), p. 665-676.
- [36] N. Özbay et al., *Comparative analysis of pyrolysis oils and its subfractions under different atmospheric conditions*. **Fuel Processing Tech.**, 87(11): (2006), p. 1013-1019.
- [37] A. Demirbas, *Pyrolysis mechanisms of biomass materials*. **Energy Sources**, Part A, 31(13): (2009), p. 1186-1193.
- [38] D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review*. **Energy & fuels**, 20(3): (2006), p. 848-889.
- [39] A. Bridgwater, S. Bridge, *A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies, in Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization.*, **Springer**. (1991) p. 11-92.
- [40] J.N. Murwanashyaka, H. Pakdel, C. Roy, *Seperation of syringol from birch wood-derived vacuum pyrolysis oil*. **Separation and Purification Technology**, 24(1), (2001), p. 155-165.
- [41] D.L. Klass, *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*. Academic press 1998.

- [42] A. Demirbas, *The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis*. **Fuel Processing Technology**, 88(6): (2007), p. 591-597.
- [43] M., Balat, et al., *Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems*. **Energy Conversion and Management**, 50(12), (2009), p. 3147-3157.
- [44] www.fistik.gen.tr/antep-fistigi-agaci.html. Antep Fıstığı Ağacı. 2016.
- [45] T. Salan, M.H. Almaz, *Antep Fıstığı Atık Kabuklarının Enerji, Kimyasal Madde ve Biyomalzeme Üretiminde Değerlendirilmesinde Kullanılabilecek Termokimyasal Yöntemlere Genel Bir Bakış*.
- [46] <http://www.tuik.gov.tr>. 2017.
- [47] S.M. Razavi, et al., *Physical properties of pistachio nut and its kernel as a function of moisture content and variety. Part II. Gravimetric properties*. **Journal of Food Eng.**, 81(1): (2007), p. 218-225.
- [48] E. Tsantili, et al., *Physical, compositional and sensory differences in nuts among pistachio (*Pistachia vera* L.) varieties*. **Scientia Horticulturae**, 125(4): (2010), p. 562-568.
- [49] H. Toğrul, N. Arslan, *Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels*. **Journal of Stored Products Research**, 43(3), (2007), p. 252-264.
- [50] D.O. Labuckas, et al., *Phenolics from walnut (*Juglans regia* L.) kernels: Antioxidant activity and interactions with proteins*. **Food Chem.**, 107(2): (2008), p. 607-612.
- [51] I. Oliveira, et al., *Total phenols, antioxidant potential and antimicrobial activity of walnut (*Juglans regia* L.) green husks*. **Food and chemical toxicology**, 46(7): (2008), p. 2326-2331.
- [52] A. Srinivasan, T. Viraraghavan, *Removal of oil by walnut shell media*. **Bioresource Tech.**, 99(17): (2008), p. 8217-8220.
- [53] A. Ebrahimi, et al., *Study on some morphological and physical attributes of walnut used in mass models*. **Scientia horticulturae**, 121(4): (2009), p. 490-494.
- [54] <http://bilgiyanem.com/seftali>. 2017.
- [55] <http://saglikliinsan.com/sifali-bitkiler/seftali-cekirdeginin-faydalari.html>. 2016.

- [56] Onur Küçük, *Bazı Şeftali (Prunus persica) Çeşitlerinin Fiziksel Ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, 2015.
- [57] R.C. Bansal, M. Goyal, *Activated carbon adsorption*, CRC press 2005.
- [58] Enver Y. K. (2004). *Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi*, Dokuz Eylül Mühendislik Bilimleri Dergisi,
- [59] J.W. Hassler, *Activated carbon*, Chemical Pub. Co. 1951.
- [60] M. Martinez, et al., *Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells*. **Industrial Crops and Products**, 23(1): (2006), p. 23-28.
- [61] R. Wirasmita, et al., *Removal of bisphenol A from aqueous solution by activated carbon derived from oil palm empty fruit bunch*. **Water, Air, & Soil Pollution**, 225(10): (2014), p. 2148.
- [62] R.T. Yang, *Adsorbents: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons. 2003.
- [63] Üretim, A.H.O.K.S., A.K. Hafif, and R.İ.T. Geliştirilmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi.
- [64] T.M. Alslaihi, et al., *A review: production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating*. **Journal of Chem. Tech. and Biotech.**, 88(7): (2013), p. 1183-1190.
- [65] M. Ghaedi, et al., *Preconcentration and separation of trace amount of heavy metal ions on bis (2-hydroxy acetophenone) ethylendiimine loaded on activated carbon*. **Journal of Hazardous Materials**, 162(2): (2009), p. 1408-1414.
- [66] S.G. Pouloupoulos, V.J. Inglezakis, *Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications*. Elsevier, 2006.
- [67] J. Menendez-Diaz, I. Martin-Gullon, *Types of carbon adsorbents and their production*. **Interface Sci. and Tech.**, 7: (2006), p. 1-47.
- [68] F. Çeçen, , *Activated carbon*. *Kirk-othmer encyclopedia of chemical technology*, 1992.
- [69] T.J. Bandosz, C. Ania, *Surface chemistry of activated carbons and its characterization*. **Interface Sci. and Tech.**, 7, (2006), p. 159-229.
- [70] F.Çeçen, Ö. Aktas, *Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment*. John Wiley & Sons 2011.

- [71] H. Sontheimer, J.C. Crittenden, R.S. Summers, *Activated carbon for water treatment. American Water Works Association* 1988.
- [72] A. Dabrowski, S. Curie, *Adsorption and its applications in industry and environmental protection.:* elsevier The Netherlands 1999.
- [73] A. Dabrowski, *Adsorption—from theory to practice. Advances in colloid and interface science*, 93(1): (2001), p. 135-224.
- [74] D.W. Hendricks, , *Water treatment unit processes: physical and chemical.* CRC press 2006.
- [75] Y.-T. Hung et al., *Granular activated carbon adsorption, in Physicochemical treatment processes, Chem. Eng. Journal .* (2005), p. 573-633.
- [76] Z.E. Sayın, C. Kumaş, B. Ergül, *Fındık Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2016.
- [77] Çiğdem Cuhadar, *Production and characterization of activated carbon from hazelnut shell and hazelnut husk*, Master Thesis, Middle East Technical University Ankara, 2005.
- [78] Hatice Selcan Köse, *The Effects Of Physical Factors On The Adsorption Of Synthetic Organic Compounds By Activated Carbons and Activated Carbon Fibers, A Thesis Presented to the Graduate School ,Clemson University*, 2010.
- [79] İffet Işıl Gürten , *Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans tezi, Ankara Üniversitesi, 2008.
- [80] M.O. Abdullah, I.A.W. Tan, L.S. Lim, *Automobile adsorption air-conditioning system using oil palm biomass-based activated carbon: a review. Renew. and Sus. Energy* , 15(4): (2011), p. 2061-2072.
- [81] S.M. Manocha, *Porous carbons. Sadhana*, 28(1): (2003), p. 335-348.
- [82] M. Inagaki, *New carbons-control of structure and functions.* Elsevier 2000:.
- [83] Senem Güngör, *Tarımsal Atıklarda Aktif Karbon Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi 2013.
- [84] B.K. Pradhan, N. Sandle, *Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. Carbon*, 37(8): (1999), p. 1323-1332.
- [85] Y. El-Sayed, T.J. Bandosz, *Adsorption of valeric acid from aqueous solution onto activated carbons: role of surface basic sites. Journal of colloid and interface science*, 273(1): (2004), p. 64-72.

- [86] K. Laszlo, A. Szűcs, *Surface characterization of polyethyleneterephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2, 3, 4-trichlorophenol solutions.* **Carbon**, 39(13): (2001), p. 1945-1953.
- [87] M.S. Shafeeyan, et al., *A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption.* **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 89(2): (2010), p. 143-151.
- [88] C. Ania, J. Parra, J. Pis, *Oxygen-induced decrease in the equilibrium adsorptive capacities of activated carbons.* **Adsorption Science & Technology**, 22(4): (2004), p. 337-351.
- [89] G.S. Szymański, et al., *The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon.* **Carbon**, 40(14): (2002), p. 2627-2639.
- [90] H. Boehm, *Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons.* **Carbon**, 32(5): (1994), p. 759-769.
- [91] C.L. Mangun, et al., *Oxidation of activated carbon fibers: effect on pore size, surface chemistry, and adsorption properties.* **Chem. of Materials**, 11(12): (1999), p. 3476-3483.
- [92] A. Miyazaki, et al., *Efficient catalytic reduction of concentrated nitric acid on the adsorption sites of activated carbon.* **Chemistry letters**, 33(4): (2004), p. 418-419.
- [93] M. Montes-Morán et al., *On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview.* **Carbon**, 42(7), (2004), p. 1219-1225.
- [94] A.n.F Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hodar, C. Moreno-Castilla, *On the nature of surface acid sites of chlorinated activated carbons.* **Carbon**, 41(3): (2003), p. 473-478.
- [95] H. Darmstadt, C. Roy, *Surface spectroscopic study of basic sites on carbon blacks.* **Carbon**, 41(13), (2003), p. 2662-2665.
- [96] C.L. y Leon, et al., *Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon.* **Carbon**, 30(5): (1992) p. 797-811.
- [97] M. Abe, et al., *Amination of activated carbon and adsorption characteristics of its aminated surface.* **Langmuir**, 16(11): (2000), p. 5059-5063.

- [98] W.Shen, Z. Li, Y. Liu, *Surface chemical functional groups modification of porous carbon. Recent Patents on Chemical Engineering*, 1(1), (2008), p. 27-40.
- [99] Hanife Akyıldız, *H₃PO₄ Aktivasyonu ile Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2007.
- [100] Aydın Türkyılmaz, *Bazı Bitkisel Atıklardan Aktif Karbon Eldesi ve Yüzey Özellikleri*, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, 2011,
- [101] Ahmet Oğuz, *Harran Ovasında Yaygın Olarak Üretilen Pamuk ve Mısır Sapından Aktif Karbon Eldesi*, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, 2013.
- [102] Cavit Kumaş, *Fındık Kabuğundan Aktif Karbon Elde Edilmesinde Fosforik Asit ve Bor Kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, 2015.
- [103] W.W. Daud, M. Ahmad, M. Aroua, *Carbon molecular sieves from palm shell: effect of the benzene deposition times on gas separation properties. Separation and Purification Technology*, 57(2): (2007),p. 289-293.
- [104] A.R. Mohamed, M. Mohammadi, G.N. Darzi, *Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. Renew. and Sus. Energy*, 14(6): (2010), p. 1591-1599.
- [105] T. Horikawa, J.i. Hayashi, K. Muroyama, *Preparation of molecular sieving carbon from waste resin by chemical vapor deposition. Carbon*, 40(5): (2002), p. 709-714.
- [106] S. Villar-Rodil, et al., *Carbon molecular sieve cloths prepared by chemical vapour deposition of methane for separation of gas mixtures. Microporous and Mesoporous Materials*, 77(2): (2005), p. 109-118.
- [107] D. Adinata, W.M.A.W. Daud, M.K. Aroua, *Production of carbon molecular sieves from palm shell based activated carbon by pore sizes modification with benzene for methane selective separation. Fuel Processing Technology*, 88(6): (2007), p. 599-605.
- [108] D. Lozano-Castello, et al., *Adsorption properties of carbon molecular sieves prepared from an activated carbon by pitch pyrolysis. Carbon*, 43(8), (2005), p. 1643-1651.
- [109] C. Nguyen, and D. Do, *Preparation of carbon molecular sieves from macadamia nut shells. Carbon*, 1995. 33(12): p. 1717-1725.

- [110] O. Guha, and J. Roy, *Characterization of carbon molecular sieves by molecular probe chromatography*. **Fuel processing technology**, 43(1), (1995), p. 61-69.
- [111] M. Ahmad, W.W. Daud, M. Aroua, *Adsorption kinetics of various gases in carbon molecular sieves (CMS) produced from palm shell*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 312(2), (2008),p. 131-135.
- [112] S. Uçar, et al., *Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation*. **Applied Surface Science**, 255(21), (2009), p. 8890-8896.
- [113] T. Orfanoudaki, et al., *Production of carbon molecular sieves by plasma treated activated carbon fibers*. **Fuel**, 82(15): (2003), p. 2045-2049.
- [114] Senem Güngör, *Tarımsal Atıklardan Aktif Karbon Üretimi*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi, 2013.
- [115] N.A. Rashidi, and S. Yusup, *A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes*. **Chem. Eng. Journal**, 314, (2017),p. 277-290.
- [116] F. Sulaiman, N. Abdullah, and A.A. Rahman. Basic Properties of Washed and Unwashed Oil Palm Wastes. in Proceedings of the 3rd CUTSE International Conference, Miri Sarawak. 2011.
- [117] N. Abdullah and F. Sulaiman, *The properties of the washed empty fruit bunches of oil palm*. **J. Phys. Sci**, 24(2), (2013), p. 117-137.
- [118] M. Soleimani and T. Kaghazchi, *Agricultural waste conversion to activated carbon by chemical activation with phosphoric acid*. **Chem. Eng. & Techn.**, 30(5), (2007), p. 649-654.
- [119] N. Abdullah, and H. Gerhauser, *Bio-oil derived from empty fruit bunches*. **Fuel**, 87(12): (2008), p. 2606-2613.
- [120] F. Sulaiman, and N. Abdullah, *Pyrolytic product of washed and unwashed oil palm wastes by slow thermal conversion process*. **J. Phys. Sci.**, 25(2): (2014), p. 73.
- [121] B.S. Girgis, and A.-N.A. El-Hendawy, *Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid*. **Microporous and mesoporous materials**, 52(2), (2002), p. 105-117.

- [122] S. Bamaga, M. Hussin, and M.A. Ismail, *Palm oil fuel ash: promising supplementary cementing materials*. **KSCE Journal of Civil Engineering**, 17(7): (2013),p. 1708-1713.
- [123] P. Puligundla, S.E. Oh, and C. Mok, *Microwave-assisted pretreatment technologies for the conversion of lignocellulosic biomass to sugars and ethanol: a review*. **Carbon letters**, 17(1): (2016), p. 1-10.
- [124] N.A. Rashidi, and S. Yusup, *A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes*. **Chem. Eng. Journal**, 314, (2016), p.277-290
- [125] A. Hidayu, et al., *Characterization of activated carbon prepared from oil palm empty fruit bunch using BET and FT-IR techniques*. **Procedia Engineering**, 68, (2013), p. 379-384.
- [126] S. Nizamuddin, et al., *A critical analysis on palm kernel shell from oil palm industry as a feedstock for solid char production*. **Reviews in Chem. Eng.**, 32(5), (2016), p. 489-505.
- [127] L. Khezami, A. Ould-Dris, and R. Capart, *Activated carbon from thermo-compressed wood and other lignocellulosic precursors*. **BioResources**, , 2(2): (2007) p. 193-209.
- [128] R. Pietrzak, et al., *Comparison of the effects of different chemical activation methods on properties of carbonaceous adsorbents obtained from cherry stones*. **Chem. Eng. Research and Design**, 92(6), (2014), p. 1187-1191.
- [129] K. Yang, et al., *Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating*. **Bioresource Technology**, 101(15), (2010), p. 6163-6169.
- [130] M. Shoaib, and H.M. Al-Swaidan, *Optimization and characterization of sliced activated carbon prepared from date palm tree fronds by physical activation*. **Biomass and Bioenergy**, 73: (2015), p. 124-134.
- [131] S.G. Herawan, et al., *Characterization of activated carbons from oil-palm shell by CO₂ activation with no holding carbonization temperature*. **The Scientific World Journal**, (2013)
- [132] Z.Z. Chowdhury, et al., *Preparation of carbonaceous adsorbents from lignocellulosic biomass and their use in removal of contaminants from aqueous solution*. **BioResources**, 8(4), (2013), p. 6523-6555.

- [133] M.L. Sekirifa, et al., *Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide*. **J. Analytical and Applied Pyrolysis**, 99, (2013), p. 155-160.
- [134] A. Omri, , M. Benzina, and N. Ammar, *Preparation, modification and industrial application of activated carbon from almond shell*. **J. Industrial and Eng. Chem.**, 19(6), (2013), p. 2092-2099.
- [135] S. Sethupathi, et al., *Biomass-based palm shell activated carbon and palm shell carbon molecular sieve as gas separation adsorbents*. **Waste Management & Research**, 33(4), (2015), p. 303-312.
- [136] M. Plaza, et al., *Production of microporous biochars by single-step oxidation: Effect of activation conditions on CO₂ capture*. **Applied Energy**, 114, (2014), p. 551-562.
- [137] L.T. Lopez Ch, F. Chejne, and S.K. Bhatia, *Effect of Activating Agents: Flue Gas and CO₂ on the Preparation of Activated Carbon for Methane Storage*. **Energy & Fuels**, 29(10), (2015), p. 6296-6305.
- [138] M. Shoaib, and H.M. Al-Swaidan, *Synthesis of Activated Carbon from Saudi Date Tree Fronds by Gaseous Mixture (N₂ and CO₂)*. **J. Chem. Soc. of Pakistan**, 36(4), (2014).
- [139] M. Shoaib, and H.M. Al-Swaidan, *Impact of reaction vessel pressure on the synthesis of sliced activated carbon from date palm tree fronds*. **Hemijška industrija**, 69(5), (2015), p. 561-565.
- [140] A. Kaithwas, , et al., *Industrial wastes derived solid adsorbents for CO₂ capture: a mini review*. **Chem. Eng. research and design**, 90(10): (2012), p. 1632-1641.
- [141] M.K. Amosa, , et al., *Comparative and optimization studies of adsorptive strengths of activated carbons produced from steam-and CO₂-activation for BPOME treatment*. **Advances in Environmental Biology**, 8(3), (2014), p. 603-612.
- [142] H.H. Rafsanjani, H. Kamandari, and H. Najjarzadeh, *Study on pore and surface development of activated carbon produced from Iranian coal in a rotary kiln reactor*. **Iranian J.Chem. Eng.**, 10(3), (2013).
- [143] H.bHashemipour, et al., *Experimental study and artificial neural networks simulation of activated carbon synthesis in fluidized bed reactor*. **International J.Chem. Reactor Eng.**, 7(1), (2009).

- [144] G. Lopez, et al., *Preparation of adsorbents derived from waste tires*. **Chem Eng Trans**, 29: (2012) p. 811-816.
- [145] H. Fałtynowicz, J. Kaczmarczyk, and M. Kułczyński, *Preparation and characterization of activated carbons from biomass material–giant knotweed (*Reynoutria sachalinensis*)*. **Open Chemistry**, 13(1), (2015).
- [146] M. Loredó-Cancino, et al., *Determining optimal conditions to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization*. **J. Env. Man.**, 125: (2013), p. 117-125.
- [147] T.S. Hui, and M.A.A. Zaini, *Potassium hydroxide activation of activated carbon: a commentary*. **Carbon Lett**, 16(4), (2015), p. 275-80.
- [148] W. Sangchoom, and R. Mokaya, *Valorization of lignin waste: Carbons from hydrothermal carbonization of renewable lignin as superior sorbents for CO₂ and hydrogen storage*. **ACS Sus. Chem. & Eng.**, 3(7): (2015), p. 1658-1667.
- [149] A. Arami-Niya, W.M.A.W. Daud, and F.S. Mjalli, *Comparative study of the textural characteristics of oil palm shell activated carbon produced by chemical and physical activation for methane adsorption*. **Chem. Eng. Research and Design**, 89(6): (2011), p. 657-664.
- [150] A. Arami-Niya, D. Wan, and F. Mjalli, *Production of palm shell-based activated carbon with more homogenous pore size distribution*. **J. Applied Sci.**, 10(24), (2010), p. 3361-3366.
- [151] M. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, *Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism*. **Carbon**, 41(2): (2003), pp. 267-275.
- [152] R.H. Bhesas, et al., *The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: a review*. **J. Analytical and Applied Pyrolysis**, 100: (2013), p. 1-11.
- [153] M. Asadullah, et al., *Adsorption studies on activated carbon derived from steam activation of jute stick char*. **J. Surface Sci. and Tec.**, 23(1/2), (2007) p. 73.
- [154] Q. Cao, et al., *Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob*. **Bioresource Technology**, 97(1), (2006), p. 110-115.

- [155] M.A.A. Zaini, and M.J. Kamaruddin, *Critical issues in microwave-assisted activated carbon preparation*. **J. Analytical and Applied Pyrolysis**, 101, (2013), p. 238-241.
- [156] V. Hernández-Montoya, J. García-Servin, and J.I. Bueno-López, *Thermal treatments and activation procedures used in the preparation of activated carbons, in Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon-Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment*. InTech, 2012
- [157] K.S.K. Reddy, A. Al Shoaibi, and C. Srinivasakannan, *Activated carbon from date palm seed: process optimization using response surface methodology*. **Waste and Biomass Valorization**, 3(2), (2012), p. 149-156.
- [158] H. Marsh, and F.R. Reinoso, *Activated carbon*. Elsevier 2006.
- [159] J.M. Dias, et al., *Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review*. **J. Environmental Man.** , 85(4), (2007), p. 833-846.
- [160] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, and J. Rivera-Utrilla, *Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions*. **Chem. and Phy. of carbon**, (2001), p. 227-406.
- [161] J. Meidl, *Responding to changing conditions: how powdered activated carbon systems can provide the operational flexibility necessary to treat contaminated groundwater and industrial wastes*. **Carbon**, 35(9): (1997), p. 1207-1216.
- [162] C. Moreno-Castilla, *Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials*. **Carbon**, 42(1), (2004),p. 83-94.
- [163] L. Li, P.A. Quinlivan, and D.R. Knappe, *Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution*. **Carbon**, 40(12), (2002), p. 2085-2100.
- [164] V. Gupta, et al., *Removal of dyes from wastewater using bottom ash*. **Industrial & Eng. Chem. research**, 44(10), (2005), p. 3655-3664.
- [165] L. Khezami, and R. Capart, *Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies*. **J. Hazar. Mat.**, 123(1): (2005) p. 223-231.
- [166] V. Gupta, , et al., *Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions*. **Waste management**, 17(8): (1998),p. 517-522.

- [167] S. Srivastava, V. Gupta, and D. Mohan, *Kinetic parameters for the removal of lead and chromium from wastewater using activated carbon developed from fertilizer waste material*. **Environmental Modeling and Assessment**, 1(4), (1996),p. 281-290.
- [168] V. López-Ramón, et al., *Ionic strength effects in aqueous phase adsorption of metal ions on activated carbons*. **Carbon**,. 41(10), (2003), p. 2020-2022.
- [169] Fatih Kılıç, *Tarımsal Atık ile Adsorpsiyonda Optimum Koşulların Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2014.
- [170] J. Rouquerol, et al., *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press 2013.
- [171] Meltem Asiltürk, *Metal Alkoksit Temelli Kompozit Materyal Sentezi Ve Boya Adsorpsiyonunda Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2007.
- [172] Gizem Erol, *Karbon Nanotüplerde Karboksilli Asitlerin Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 2014.
- [173] Erdal Ustabaş, *İşlenmiş ve Demlenmiş Atık Çaydan Elde Edilen Aktif Karbonun Tekstil Boyar Maddesi Metilen Mavisini Adsorplama Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, 2016.
- [174] Sinem Güneş, *Portakal Küspesinden Üretilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerden Raktif Bpyao Madde Adsorpsiyonunda Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 2016.
- [175] Vedat Avcı, *Elma Kabuğu Kullanarak Sulu Çözeltilerden Tekstil Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi 2017.
- [176] S. Wang, and H. Li, *Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon*. **Dyes and Pigments**, 72(3), (2007), p. 308-314.
- [177] Leyla Kule, *Elma Ve Portakal Kabuğu Üzerine Malaşit Yeşilinin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonu*,Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, 2014.
- [178] Sarıkaya, Y., *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi 2004.
- [179] A. Bonilla-Petriciolet, D.I. Mendoza-Castillo, and H.E. Reynel-Ávila, *Adsorption processes for water treatment and purification*., Springer, 2017.
- [180] N. Hwang, and A.R. Barron, *BET surface area analysis of nanoparticles. The Connexions project*, 2011: p. 1-11.

- [181] İlhan Küçük, *Fonksiyonel Polioksometalatların Sentezi ve Poliüretan Kompozitlerinde Uygulanması*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2013.
- [182] B. Stuart, *Infrared spectroscopy*, Wiley Online Library, 2005.
- [183] H.H. Perkampus, and H.-C. Grinter, *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer 1992.
- [184] J.I. Goldstein, et al., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Springer, 2017.
- [185] E. Zolotoyabko, *Basic concepts of X-ray diffraction*. John Wiley & Sons 2014.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: İlhan KÜÇÜK

Doğum Yeri ve Tarihi: Malatya, 02 Ekim 1986

Adres: Küçük Mustafa Paşa Mah. İpekçi Sok. Şevket Sarıbay Apt. No :36/4

E-Posta: kckilhan@gmail.com

Lisans: İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Yüksek Lisans: İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

YAYINLAR

- 1 Süleyman Köytepe, İlhan Küçük, Turgay Seçkin & H. İbrahim Adigüzel (2015) Preparation, Characterization, and Properties of Novel Polyimide–SiO₂ Hybrid Composites Based on Bipyridine for Low Dielectric Applications, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 54:12, 1251-1262, DOI: 10.1080/03602559.2015.1010216

SUNUMLAR

- 1 CENGİZ A, KÖYTEPE S, KÜÇÜK İ, SEÇKİN T. Fonksiyonel Poliüretanların Monosakkaritlerden Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uygulaması, IV. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, 5-8 Eylül 2012, Çanakkale, Türkiye.
- 2 KÜÇÜK İ, KAYA B, KÖYTEPE S, ATEŞ B, SEÇKİN T. Ksiloz içeren Biyouyumlu ve Biyobozunur Poliüretanların Hazırlanması ve Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi, IV. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, 5-8 Eylül 2012, Çanakkale, Türkiye.
- 3 Kucuk I, Vural S, Koytepe S, Seckin T, Adiguzel I. Synthesis and characterization of polyoxomethalate/polyurethane composite as low dielectric material. European Polymer Congress, EPF 2013, 16-21 June 2013, Pisa Italy.
- 4 S. Köytepe, M.H. Demirel, İ. Küçük, İ.Özcan, T. Seçkin Synthesis of Star shape metallosupramolecular polymers based on terpyridine containing polyimides, 44th World Chemistry Congress, 11-16 August 2013 İstanbul, Turkey
- 5 Yunus Önal, İlhan Küçük, Canan Akmil-Başar, Antep Fıstığı Kabuğundan Karbonizasyon ve CO₂ Aktivasyonu ile Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, 13. Ulusal Kimya Mühendisleri Kongresi. 3-6 Eylül 2018 Van, Türkiye