



**ATIK BİYOKÜTLEDEN ELDE EDİLEN
AKTİF KARBONUN METİLEN MAVİSİ
ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa ÖZÜSOY

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MAYIS 2022

Bu tez çalışması 20 FEN.BİL.45 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ATIK BİYOKÜTLEDEN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONUN
METİLEN MAVİSİ ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI**

Mustafa ÖZÜSOY

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MAYIS 2022

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ATIK BİYOKÜTLEDEN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONUN METİLEN MAVİSİ ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

Mustafa ÖZÜSOY

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ

Aktif karbon geçmişi çok eskilere dayanan, kullanımını gittikçe artan ve adsorpsiyon amacıyla kullanılan bir maddedir. Aktif karbon; yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon prosesi ile yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş adsorban malzeme olarak tanımlanabilmektedir.

Hammadde, hazırlanması düşünülen aktif karbon özelliklerini belirleyen en önemli etkenlerden birisidir. Aktif karbon üretiminde kullanılacak hammadde için bir sınırlama olmamasına rağmen, düşük inorganik içerikli, yüksek karbon içeriğine sahip ucuz hammaddeler, aktif karbon üretimi için tercih edilmektedir. Ülkemiz aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılabilen birçok kaynağa sahiptir. Bu kaynaklar arasında karbon içeriği yüksek, rezervi bol linyit, biyokütle (odun talaşı, meyve çekirdekleri ve kabukları vb.) ve endüstri atıkları yer almaktadır.

Bu araştırmada, Afyon Alkaloidleri Fabrikasında atık olarak ortaya çıkan haşhaş kapsülü küspesinin pirolizi sonucunda elde edilen katı ürün (char), fosforik asit ile aktive edilmiş ve daha sonra karbonizasyonu yapılarak aktif karbon elde edilmiştir. Hazırlanan aktif karbon numunesinin, metilen mavisi adsorpsiyon çalışmaları yapıp performans değerlendirmesi yapılması hedeflenmiştir. Bunun için atık hammaddemizin önce 400 °C ve 500 °C’de pirolizi yapılmıştır. Bu numunelerimiz ağırlıkça 2:1, 3:1 ve 4:1 oranlarında H₃PO₄ ile aktive edilerek her bir numune 400, 600 ve 800 °C’de karbonize edilmiştir. Elde edilen numunelere uygulanan metilen mavisi adsorpsiyon deneyleri sonucunda en

iyi performansı; 400 °C’de pirolizi yapılan, kütlece 3:1 oranında H₃PO₄ ile aktive edilen ve son olarak karbonizasyon sıcaklığı 800 °C olan numune gözlemlenmiştir. Daha sonra bu numunenin adsorpsiyon verimini başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu, sıcaklık, pH, başlangıç adsorban miktarı gibi parametrelerin ne şekilde etkilediği araştırılmıştır. 100 ppm başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu, 25 °C sıcaklık, pH 8 ve 0,05 g başlangıç adsorban miktarındaki adsorpsiyon kapasitesi en iyi performansı vermiştir. Numunenin adsorpsiyon izotermelerinden hangisine uyumlu olduğunu anlamak için adsorpsiyon izotermelerine uyarlanmıştır. Numunenin Langmuir izotermine uygun olduğu anlaşılmıştır. Son olarak ise numunenin karakteristik özelliklerini belirlemek için SEM-EDS, BET, XRD ve FT-IR analizleri yaptırılmıştır.

2022, xi + 65 sayfa

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, Metilen mavisi, Adsorpsiyon, Haşhaş kabuğu atığı.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

THE USE OF ACTIVATED CARBON OBTAINED FROM WASTE BIOMASS IN METHYLENE BLUE ADSORPTION

Mustafa ÖZÜSOY

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Oğuzhan ALAGÖZ

Activated carbon is a substance that has a long history, is increasingly used, and is used for adsorption purposes. Activated carbon; It can be defined as an adsorbent material whose surface area and pore volume are highly improved with the activation process applied to substances with high carbon content.

The raw material is one of the most important factors that determine the activated carbon properties to be prepared. Although there is no limitation for the raw material to be used in activated carbon production, cheap raw materials with low inorganic content and high carbon content are preferred for activated carbon production. Our country has many resources that can be used as raw materials in the production of activated carbon. Among these resources are lignite with high carbon content, abundant reserves, biomass (wood sawdust, fruit seeds and peels, etc.) and industrial wastes.

In this research, the solid product (char) obtained as a result of the pyrolysis of the poppy capsule pulp, which is produced as waste in the Afyon Alkaloids Factory, was activated with phosphoric acid and then activated carbon was obtained by carbonization. It is aimed to evaluate the performance of the prepared activated carbon sample by performing methylene blue adsorption studies. For this, our waste raw material was first pyrolyzed at 400 °C and 500 °C. These samples were activated with H₃PO₄ at 2:1, 3:1 and 4:1 ratios by weight, and each sample was carbonized at 400, 600 and 800 °C. As a result of the methylene blue adsorption experiments applied to these results, the best methylene blue

removal percentage; The sample, which was activated with H_3PO_4 at a ratio of 3:1 by weight and carbonized at $800\text{ }^\circ\text{C}$, gave pyrolysis at $400\text{ }^\circ\text{C}$. Then, the effects of parameters such as initial methylene blue concentration, temperature, pH, initial adsorbent amount of this sample on the adsorption efficiency were investigated. Adsorption isotherms are adapted to understand which of the adsorption isotherms the sample is compatible with. The sample was found to be suitable for the Langmuir isotherm. Finally, SEM-EDS, BET, XRD and FT-IR analyzes were performed to determine the characteristic features of the sample.

2022, xi + 65 pages

Keywords: Activated carbon, Methylene blue, Adsorption, Poppy capsule pulp.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel alışmaların ynlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarında dolaylı tez danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ, araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen Sayın Arř. Grv. Dr. Nazan Yılmaz'a her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına 20. FEN.BİL.45 no'lu proje ile destek verdiği için Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Mustafa ÖZÜSOY
Afyonkarahisar 2022

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ.....	4
2.1 Biyokütle.....	4
2.2 Haşhaş Bitkisi	5
2.3 Piroliz	7
2.4 Aktif Karbon	8
2.5 Aktif Karbonun Yapısı.....	10
2.5.1 Yüzey Alanı.....	10
2.5.2 Gözeneklilik (Porozite)	10
2.5.3 Fonksiyonel Gruplar	11
2.5.4 Molekül ve Kristal Yapı	12
2.6 Aktif Karbon Türleri	12
2.6.1 Toz Aktif Karbon	12
2.6.2 Granül Aktif Karbon	13
2.6.3 Pellet Aktif Karbon	13
2.6.4 Küresel Aktif Karbon	13
2.6.5 Polimer Kaplanmış Aktif Karbon.....	13
2.7 Aktif Karbon Üretimi.....	13
2.7.1 Hammadde Seçimi	14
2.7.2 Karbonizasyon (Piroliz)	14
2.7.3 Aktivasyon.....	15
2.7.3.1 Fiziksel Aktivasyon	15
2.7.3.2 Kimyasal Aktivasyon	15

2.8 Metilen Mavisi	16
2.9 Adsorpsiyon	17
2.9.1 Fiziksel Adsorpsiyon	17
2.9.2 Kimyasal Adsorpsiyon	17
2.9.3 İyonik Adsorpsiyon	17
2.9.3.1 Adsorban Yüzey Alanı	18
2.9.3.2 Çözünen ve Çözücü Özellikleri	18
2.9.3.3 Sıcaklık	18
2.9.3.5 Adsorban Miktarı	18
2.9.3.6 Temas Süresi	19
2.9.3.7 Adsorpsiyon İzotermi	19
2.10 Adsorpsiyon İzotermi	19
2.10.1 Langmuir İzotermi	19
2.10.2 Freundlich İzotermi	20
2.10.3 Brunauer-Emmet-Teller (BET) İzotermi	20
2.10.4 Temkin İzotermi	21
2.11 Aktif Karbonun Kullanım Alanları	21
2.12 Literatür Taraması	21
3. MATERYAL ve METOT	24
3.1 Materyal	24
3.1.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	24
3.2 Metot	24
3.2.1 Haşhaş Kapsülü Küspesine Uygulanan Ön İşlemler	24
3.2.2 Hammaddenin Piroliz Çalışmaları	25
3.2.3 Aktif Karbon Elde Edilme Çalışmaları	25
3.2.3.1 Kimyasal Aktivasyon Çalışmaları	26
3.2.3.2 Karbonizasyon Çalışmaları	26
3.2.4 Aktif Karbonun Performans Deneylemleri	27
3.2.4.1 Aktif Karbonun Metilen Mavisi Adsorpsiyonu	27
3.2.5 Aktif Karbonun Karakterizasyon Çalışmaları	29
3.2.5.1 SEM-EDS (Taramalı Elektron Mikroskobu)	29
3.2.5.2 BET (Brunauer, Emmet ve Teller)	30

3.2.5.3 XRD (X-Ray Kırınımı).....	30
3.2.5.4 FT-IR Analizi	30
4. BULGULAR.....	31
4.1 Aktif Karbonun Karakterizasyon Çalışmaları Sonuçları	31
4.1.1 Hammaddenin ve Aktif Karbonun SEM-EDS Analiz Sonuçları	31
4.1.2 Aktif Karbonun XRD Analizi Sonuçları	33
4.1.3 Aktif Karbonun BET Yüzey Alanı Analizi Sonuçları.....	34
4.1.4 Aktif Karbonun FT-IR Analizi	35
4.2 Aktif Karbonun Metilen Mavisi Adsorpsiyon Deney Sonuçları.....	35
4.2.1 Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna pH Etkisi	41
4.2.2 Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi	43
4.2.3 Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Sıcaklık Etkisi.....	44
4.2.4 Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarı Etkisi	45
4.3 Adsorpsiyon İzotermi.....	48
4.3.1 Freundlich İzotermi	48
4.3.2 Langmuir İzotermi.....	49
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	52
6. KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	62
EKLER.....	63

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
H ₃ PO ₄	Fosforik Asit
KOH	Potasyum Hidroksit
ZnCl ₂	Çinko Klorür
LiOH	Lityum Hidroksit
HCl	Hidroklorik asit
NaOH	Sodyum Hidroksit
OH ⁻	Hidroksil radikali
CO ₂	Karbondioksit
CO	Karbonmonoksit
CH ₄	Metan
H ₂	Hidrojen Gazı
O ₂	Oksijen Gazı
S ₂	Kükürt Gazı
N ₂	Azot Gazı
H ₂ O	Su
C	Karbon Atomu
Cr(VI)	Krom(6)
g	Gram
L	Litre
°C	Santigrad Derece
mL	Mililitre
nm	Nanometre
mm	Milimetre
kj	Kilo Joule
µm	Mikrometre

Kısaltmalar

AAF	Afyon Alkaloidleri Fabrikası
BET	Brunaur-Emmet-Teller
dk	Dakika
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
MM	Metilen Mavisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür Işık
XRD	X Işınları Difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Amorf karbon yapısı.....	9
Şekil 2. 2 Aktif karbonun gözenek yapısı (Zhang 2014).....	11
Şekil 3. 1 Metilen mavisinin kimyasal yapısı.....	27
Şekil 4. 1 Haşhaş kabuğu küspesi hammaddesinin 1500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.	31
Şekil 4. 2 Hammaddenin EDS analiz sonucu.	32
Şekil 4. 3 Haşhaş küspesinden elde edilen aktif karbonun 3500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.	32
Şekil 4. 4 Aktif karbonun EDS analiz sonucu.	33
Şekil 4. 5 Aktif karbonun XRD spektrumu.	34
Şekil 4. 6 Aktif karbonun FT-IR spektrumu.....	35
Şekil 4. 7 400 °C’de karbonizasyon ve 2:1, 3:1, 4:1 emdirme oranlarındaki numunelerin % MM giderim grafiği.....	36
Şekil 4. 8 600 °C’de karbonizasyon ve 2:1, 3:1, 4:1 emdirme oranlarındaki numunelerin % MM giderim grafiği.....	37
Şekil 4. 9 800 °C’de karbonizasyon ve 2:1, 3:1, 4:1 emdirme oranlarındaki numunelerin % MM giderim grafiği.....	38
Şekil 4. 10 400 °C’de karbonizasyon ve 2:1, 3:1, 4:1 emdirme oranlarındaki numunelerin % MM giderim grafiği.....	39
Şekil 4. 11 600 °C’de karbonizasyon ve 2:1, 3:1, 4:1 emdirme oranlarındaki numunelerin % MM giderim grafiği.....	40
Şekil 4. 12 800 °C’de karbonizasyon ve 2:1, 3:1, 4:1 emdirme oranlarındaki numunelerin % MM giderim grafiği.....	41
Şekil 4. 13 pH 2, 4, 6, 8, 10, 12’de % MM giderim grafiği.	42
Şekil 4. 14 50, 100 ve 150 ppm başlangıç konsantrasyonunda % MM giderim grafiği.	44
Şekil 4. 15 25 °C ve 35 °C ‘de % MM giderim grafiği.	45
Şekil 4. 16 0,025 g, 0,05 g ve 0,075 g adsorban miktarlarında % MM giderim grafiği.	46
Şekil 4. 17 Freundlich izoterm eğrisi.....	49
Şekil 4. 18 Langmuir izoterm eğrisi.	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3. 1 Çalışma Esnasında Kullanılan Cihaz ve Markaları.....	24
Çizelge 3. 2 Piroliz Çalışmaları Sonuçları.....	25
Çizelge 4. 1 Yüzey alanı ve gözeneklilik verileri.....	36
Çizelge 4. 2 400 °C' de karbonize edilen numunelerin MM adsorpsiyon sonuçları.....	36
Çizelge 4. 3 600 °C' de karbonize edilen numunelerin MM adsorpsiyon sonuçları.....	37
Çizelge 4. 4 800 °C' de karbonize edilen numunelerin MM adsorpsiyon sonuçları.....	38
Çizelge 4. 5 400 °C' de karbonize edilen numunelerin MM adsorpsiyon sonuçları.....	39
Çizelge 4. 6 600 °C' de karbonize edilen numunelerin MM adsorpsiyon sonuçları.....	40
Çizelge 4. 7 800 °C' de karbonize edilen numunelerin MM adsorpsiyon sonuçları.....	41
Çizelge 4. 8 pH 2, 4, 6'da MM adsorpsiyon sonuçları.....	42
Çizelge 4. 9 Metilen mavisi çözeltisinin 50, 100 ve 150 ppm değerlerinde numunenin adsorpsiyon sonuçları.....	43
Çizelge 4.10 Metilen mavisi çözeltisinin 25 °C ve 35 °C sıcaklık değerlerinde numunenin adsorpsiyon sonuçları.....	45
Çizelge 4.11 Aktif Karbon miktarının 0,025 g, 0,05g ve 0,075 g ağırlıkları için numunenin adsorpsiyon sonuçları.....	46
Çizelge 4. 12 En iyi sonuçların elde edildiği şartlarda gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması.....	47
Çizelge 4. 13 Freundlich İzotermi Verileri.....	48
Çizelge 4. 14 Freundlich İzoterm Sabitleri.....	49
Çizelge 4. 15 Langmuir İzoterm verileri.....	50
Çizelge 4. 16 Langmuir İzoterm Sabitleri.....	50

1. GİRİŞ

Çevre kirliliği, insanlar için geçmişten günümüze kadar gelen ve dünyadaki hızlı sanayileşme, nüfus artışı ile etkisini giderek artırarak devam eden bir sorundur. Kimyasal, biyolojik ve endüstriyel atıklar nehir ve akarsulara karışarak buradan da göl, deniz gibi ana su kütlelerine ulaşmaktadır. Bu sulardaki atıklar; ağır metaller, organik ve inorganik kirlilikler, radyoaktif metaller, alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, boya, deterjan gibi kirlilikler içerebilmektedir (Çiçek 2005).

İnsanlar geçmişten günümüze kadar sürekli bu kirliliklerin giderimi için yeni metotlar yeni teknolojiler aramışlardır. Atık suların arıtımı için atık su arıtma tesisleri kurulmuştur. Burada sulardaki kirliliği gidermek için fiziksel ve kimyasal arıtım teknikleri kullanılmıştır. Bu arıtmalarda genellikle adsorban bir maddeye ihtiyaç duyulmuş ve bu yöndeki çalışmalara ağırlık verilmiştir (Ahmedna vd. 2000, Gerçel vd. 2008).

Adsorpsiyon; atomların, iyonların ve moleküllerin gaz veya sıvı çözelti ortamından bir adsorbanın yüzeyine bağlanması veya yapışması olarak tanımlanabilir (Patrick 1995, Bansal ve Goyal 2005). Adsorpsiyonda adsorbanın yüksek yüzey alanına sahip olması ve fazla sayıda küçük gözenekli olması verimliliği açısından önem taşımaktadır. Aktif karbon da geçmişte de kullanılmış bugün de kullanımına devam edilen en iyi adsorbanlardan biridir (Bansal ve Goyal 2005, Marsh ve Rodriguez 2006). Aktif karbon geçmişi çok eskilere dayanan, kullanımı gittikçe artan ve adsorpsiyon amacıyla kullanılan bir maddedir. Aktif karbon; yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon prosesi ile yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş adsorban malzeme olarak tanımlanabilmektedir.

Hammadde, hazırlanması düşünülen aktif karbon özelliklerini belirleyen en önemli etkenlerden birisidir. Aktif karbon üretiminde kullanılacak hammadde için bir sınırlama olmamasına rağmen, düşük inorganik içerikli, yüksek karbon içeriğine sahip ucuz hammaddeler, aktif karbon üretimi için tercih edilmektedir. Ancak, ticari amaçlı aktif karbonlar genellikle turba, linyit, kömür, ağaç ve hindistan cevizi gibi hammaddelerin kullanılması ile üretilmektedir. Sahip olduğu yüksek yüzey alanı, bu maddenin iyi bir

absorban olarak endüstride kullanımını cazip hale getirmektedir. Aktif karbonun gıda, eczacılık, kimya, petrol, maden, nükleer, otomobil, atık gaz ve suların temizlenmesi gibi oldukça geniş uygulanabilirliği bulunmaktadır (Küçükgül 2004, Gündoğdu 2010).

Ülkemiz aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılabilir birçok kaynağa sahiptir. Bu kaynaklar arasında karbon içeriği yüksek, rezervi bol linyit, biyokütle (odun talaşı, meyve çekirdekleri ve kabukları vb.) ve endüstri atıkları yer almaktadır. Bu atıkların değerlendirilmesi için kullanılan yöntemlerden biri de biyokütle atığının pirolizidir. Piroliz sonucunda elde edilen katı ürün (char) adsorpsiyon çalışmalarının yanı sıra sıvı ürün (bioyağ, tar) ve gaz ürünlerle birlikte enerji çalışmalarında kullanılmaktadır (Hopa vd. 2016).

Atıkların çeşitli yöntemlerle geri kazanımı, çevre ve sürdürülebilir hammadde kaynağı açısından son derece önemlidir. Bu atıkların değerlendirilmesi için kullanılan yöntemlerden birisi de pirolizdir. Piroliz neticesinde elde edilen ürünlerin çok geniş kullanım alanları vardır. Bu ürünlerin en önemlilerinden biri de piroliz sonucu elde edilen katının çeşitli yollarla aktivasyonu ile üretilen aktif karbondur. Aktif karbon renk giderme, evsel ve endüstriyel atıkların gideriminde, baca gazı filtrelerinde, buzdolabı filtrelerinde ve içme suyu arıtımında kullanılmaktadır (Bansal ve Goyal 2005, Marsh ve Rodríguez 2006).

Aktif karbon üretiminde yaygın olarak; kömür, odun, hindistan cevizi kabuğu, meyve kabukları, fındık kabuğu ve polimer bazlı çeşitli sentetik hammaddeler kullanılmaktadır. Son yıllarda aktif karbon üretiminde, çeşitli meyve kabukları, selüloz atıkları, meyve çekirdekleri, petrol rafinasyon atıkları da kullanılabilir. Seçilen hammaddeye göre, aktif karbonun fiziksel ve kimyasal yapısı ile adsorpsiyon özellikleri de değişkenlik göstermektedir (Küçükgül 2004, Gündoğdu 2010).

Aktif karbon üretimi iki temel kısımdan oluşmaktadır. Birincisi karbonizasyon (piroliz) diğeri ise aktivasyon işlemidir. Piroliz, oksijensiz ortamda yakma işlemidir. İnert veya vakumlu ortamda organik maddelerin ısı bozunması olayına piroliz denilmektedir. Piroliz prosesi ürünleri katı, sıvı ve gaz olabilir. Uygulamada organik bir atığa dışarıdan

ısı enerjisi aktarılır (Iwasaki 2003, Qi vd. 2007). Karbonizasyon yoluyla elde edilen katıdan, yüzey alanı ve gözenek hacmi daha fazla aktif karbon üretimi için kimyasal veya fiziksel aktivasyon işlemleri gerçekleştirilir (Norit 1983). Fiziksel aktivasyon uygun karbon içeriğine sahip hammaddenin çeşitli gazlarla ideal sıcaklık ve gaz akış hızı ile ısı işlem uygulanmasıdır. Kimyasal aktivasyon ise uygun kimyasallar (H_2SO_4 , H_3PO_4 , KOH , $ZnCl_2$, $NaOH$, $LiOH$ vb.) yardımıyla yapılan bir prosestir.

Metilen mavisi toz kristallerinden meydana gelmiş koyu renkli ve katyonik özelliğe sahip bir boyadır. Çalışmalarda aktif karbondaki adsorpsiyon yeteneğinin yüksek olması nedeniyle metilen mavisi sıklıkla tercih edilmektedir (Erdoğan ve Oğuz 2010).

Haşhaş, içerdiği alkaloidlerden dolayı Türkiye de ve dünyada önemli kullanım alanlarına sahip bir bitkidir. Türkiye’de 1974’ten itibaren Afyon, Burdur, Denizli, Isparta, Konya, Kütahya ve Uşak’ta haşhaş kültürüne izin verilmiştir. Üretilen bitkilerden Bolvadin Alkaloid Fabrikası’nda, yaklaşık yıllık 22.000 ton haşhaş kapsülü ekstraksiyonuyla morfin elde edilmektedir. Ekstraksiyon atığı haşhaş kapsülleri ise depolama alanında biriktirilmektedir (20.000 ton). Son yıllarda bu atıklardan biyogaz üretiminde yararlanılmaktadır (İmdat 2014).

Bu bilgiler ışığında bu çalışmanın amacı, Afyon Alkaloidleri Fabrikasında atık olarak ortaya çıkan haşhaş kapsülü küspesinin pirolizi sonucunda elde edilen katı üründen (char) aktif karbon üretmektir. Bu amaçla pirolizden elde edilen katı ürün fosforik asit ile aktive edilip, metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Çalışmamızda literatürden farklı olarak biyokütle olarak haşhaş kapsülü küspe atığının pirolizi neticesinde elde edilen katı ürünün farklı konsantrasyonlardaki fosforik asit ile aktive edilerek aktif karbon örnekleri hazırlanmıştır. Örneklerin adsorpsiyon çalışmaları metilen mavisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonu, başlangıç aktif karbon miktarı, sıcaklık ve pH’ın etkisi belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen numunelerin içinden performansı en iyi olan aktif karbonun karakterizasyonu için SEM-EDS, XRD, FT-IR ve BET yüzey alanı analizleri yapılmıştır.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Biyokütle

Biyokütle, yaşayan veya yakın zamanda ölmüş, fosilleşmemiş canlılardan elde edilen organik malzemelere denilmektedir. Bu kapsama; karada ya da suda yetişen her türlü bitki atıkları, hayvan atıkları, besin atıkları ve kentsel atıklar girebilir (Arabacı 2018). Son yıllarda sürekli artan nüfusla birlikte ortaya çıkan enerji ihtiyacı fosilleşmiş rezervlerden karşılanmakta olup bunların sınırlı olmaları ve çevreye verdikleri zararlar göz önüne alındığında, biyokütlelerin yenilenebilir olması ve çevreye zarar vermeyen enerji üretimine imkân vermesi sebebiyle son yıllarda önemi giderek artmaktadır.

Biyoyakıtların kullanılmasıyla atmosfere karbondioksit gazı salınmadığı için çevreye verilen zarar en aza indirilebilmektedir (Gokcol vd. 2009). Biyokütle kaynakları 3 temel kısma ayrılır. Bunlar; bitkisel kaynaklar, hayvansal kaynaklar, evsel ve endüstriyel kaynaklardır. Bitkisel kaynaklarda kendi arasında odunsu ve odunsu olmayan kaynaklar şeklinde ikiye ayrılabilir. Odunsu biyokütle kaynaklarından kağıt üretimi, mobilya üretimi ve izolasyon malzemesi üretimi yapılabilmektedir. Tarım atıkları odunsu olmayan bitkisel biyokütle kaynağı sınıfına girmektedir. Ülkemizde bir tarım ülkesi olduğu için buğday, arpa, şekerpancarı, mısır koçanı vb. birçok tarımsal ürün atığı biyokütle kaynağı olarak kullanılmaktadır. Hayvansal kaynak olarak ise daha çok hayvan gübresi kullanılmaktadır. Evsel ve endüstriyel kaynaklar ise evlerimizden çıkan çöplerin ve atık su arıtma tesislerinden çıkan çamurların, yakıt haline getirilmesiyle elde edilen biyokütle kaynağıdır.

Bitkisel kaynaklı biyokütle; %40-50 selüloz, %20-25 lignin ve % 20-25 hemiselüloz içermektedir (Mckendry 2002).

Selüloz, bitkinin iskelet yapısını oluşturan ve bitkinin sert ve dayanıklı olmasını sağlayan organik bileşenidir. Lignin ise suyun bitki duvarlarından taşınmasını sağlayan ve yine bitkiyi bir katman gibi sararak bitkinin dayanıklı olmasını sağlayan bir bileşendir. Hemiselüloz ise amorf bir yapıya sahip olup yan gruplar içerir. Bu özelliğinden dolayı ısı işlemlerde kolayca bozunur.

Tarımsal faaliyetler sonucunda ülkemizde birçok bitkiden birçok farklı türde atıklar ortaya çıkmaktadır. Haşhaş bitkisi de bunlardan biridir.

2.2 Haşhaş Bitkisi

Haşhaş bitkisi gelincikgiller familyasından Papaver cinsinden bir bitki türüdür. Haşhaş, yazların sıcak geçtiği ve orta derecede yağış alan yerlerde daha yüksek üretim verimiyle yetiştirilebilen bir bitkidir. Hindistan ve Anadolu'da çok eskiden beri tarımı yapılmaktadır.

Latince'de "Papaver" gelincik bitkisi, "somniferum" da uyku verici, rüya gördüren anlamına gelmektedir. Haşhaşın kapsülünden afyon adlı uyuşturucu, tohumlarından da haşhaş yağı çıkarılır (İmdat 2014).

Bitkinin meyvesi olan kapsülün içerisinde çok sayıda tohum bulunur. Tohumların yapısında %40-45 oranında haşhaş yağı vardır Tohumların yağı çıkartıldıktan sonra kalan küspe hayvan yemi olarak kullanılır ve hayvanın sütündeki yağ oranını artırır. Haşhaş kapsülünden 20 kadar alkaloid elde edilir. Bunlar afyon türevleri olan; morfin, kodein, narkotin, papaverin gibi bağımlılık yapıcı özellikleri olan, tıp alanında ağrı kesici ve uyku verici olarak kullanılan maddelerdir.

Birleşmiş Milletler denetiminde yasal ana üretici olarak Türkiye, Hindistan, Avustralya, Fransa, İspanya, Macaristan'da haşhaş ekimi yapılmaktadır. Ayrıca Türkiye ve Hindistan Birleşmiş Milletler tarafından geleneksel haşhaş üreticisi ülkeler olarak kabul edilmektedir. Ancak dünyada yasadışı olarak haşhaş üretiminde artış görülmektedir. Birleşmiş Milletler Uyuşturucu ve Suç Ofisi tarafından yapılan açıklamalarda Afganistan'da yapılan önleme çalışmalarına rağmen 200.000 hektarın üzerinde alanda haşhaş tarımı yapılmaya başlanmıştır (İmdat 2014).

Türkiye'de 1933 yılında kurulan "Uyuşturucu Maddeler İnhisar İdaresi" tarafından kontrollü haşhaş ekimi ve üretimine geçilmiş olup daha sonra 1938 yılında kurulan Toprak Mahsulleri Ofisi'nin denetiminde üretimi devam etmiştir. 1971 yılına kadar afyon ve haşhaş tohumu amaçlı üretimi yapılırken, haşhaş kapsüllerinin çizilmesi

suretiyle elde edilen afyon sakızı da üreticilerden Toprak Mahsulleri Ofisi tarafından satın alınmakta, işlenmekte ve daha sonra tıbbi amaçlı olarak ihraç edilmiştir. 1971-1974 yılları arasında yasaklanan haşhaş üretimi, haşhaş kapsülünün çizilmesi ile elde edilen afyon üretiminin yasak olması kaydı ile çizilmemiş haşhaş kapsülü üretimi şeklinde devam etmiştir.

Haşhaş bitkisinin Türkiye'nin Ege ve Orta Anadolu Bölgelerinde, başta en çok Afyonkarahisar olmak üzere Denizli, Konya, Uşak ve Burdur illerinde yetiştirilir. Artvin Şavşat Balıklı köyü Yaylasında hiçbir uğraş vermeden kendi kendine yetiştiği bilinmektedir. Birleşmiş Milletler tarafından Türkiye'ye 700.000 dekar limit verilmiş olup günümüzde haşhaş ekimi yapılacak yerler; tarımsal ve ekonomik durum, yurt içi uyuşturucu madde ihtiyacı, mevcut stok, kapsül ihtiyacı ve ihraç olanakları dikkate alınarak her yıl Bakanlar Kurulu kararıyla belirlenmektedir. 2015 yılında Resmi Gazete 'de yayınlanan "Haşhaş Kapsülü ve Tohumu Alımı ve Satımı Hakkında Karar" ile Afyonkarahisar, Uşak, Denizli, Amasya, Burdur, Çorum, Isparta, Kütahya, Tokat illerinin tamamında ve Balıkesir ilinin Balya, Bigadiç, Dursunbey, İvrindi, Kepsut, Savaştepe ve Sındırgı ilçeleri, Eskişehir ilinin Alpu, Beylikova, Çifteler, Günyüzü, Han, Mahmudiye, Mihalicçık, Seyitgazi ve Sivrihisar ilçeleri, Konya ilinin Ahırlı, Akören, Akşehir, Beyşehir, Derbent, Doğanhisar, Hüyük, Ilgın, Kadınhanı, Seydişehir, Tuzlukçu, Yalılıyük ve Yunak ilçeleri, Manisa ilinin Şehzadeler, Yunus Emre, Demirci, Gördes, Köprübaşı, Kula, Sarıgöl ve Selendi ilçelerinde yapılmaktadır. Ürünlerin işlenmesi 1986 yılında kurulan "Afyon Alkaloidleri Fabrikası'nda yapılmaktadır (İmdat 2014).

Afyon Alkaloidleri Fabrikası (AAF), üretilen çizilmemiş haşhaş kapsülünü işleyerek piyasanın tıbbi ve bilimsel amaçlı, opiyat ve opiyat hammaddesi ihtiyacını karşılamak amacıyla 1981 yılında üretime başlamıştır. Yılda 20.000 ton haşhaş kapsülü işleyecek kapasiteye sahiptir.

Ekstraksiyon ünitesi, çizilmemiş ve tohumu ayrılmış haşhaş kapsüllerini işleyerek ham morfin (CPS-M) üretmek üzere dizayn edilmiş olup, katı-sıvı, sıvı-sıvı ve kristalizasyon bölümlerinden oluşmaktadır. Ekstraksiyon ünitesinde; ekstraksiyon yöntemiyle % 80-93 susuz morfin alkaloidi (AMA) içeren ham morfin üretilmektedir. Ekstraksiyon ünitesi;

haşhaş kapsülündeki morfin oranına bağlı olarak ortalama 100 ton/ yıl kapasiteye sahip olup, dünyada ticarete konu olan yasal morfin ihtiyacının % 30-35'ini karşılayacak düzeydedir.

Türevler ünitesinde, morfinden hareketle; kodein pür, kodein fosfat, kodein sülfat, kodein hidroklorür, dionin (etilmorfin hidroklorür), morfin sülfat, morfin hidroklorür, dihidrokodein bitartarat ve dihidrokodein tiyosiyanat gibi ilaç hammaddeleri (API) üretilmektedir. Türevler ünitesi; çok amaçlı üretim yapısına sahip olarak dizayn edilmiş olup, ekstraksiyon ünitesinde üretilen morfinin %38'ini türevlere çevirebilecek kapasitededir.

Kapsül kabuklarının morfini alındıktan sonra geriye kalan küspe atık olarak çıkmaktadır. Bu atıkların hiçbir narkotik değeri olmadığı için yem fabrikalarında katkı olarak kullanılmakta ya da yakılarak bertaraf edilmektedir (İmdat 2014).

2.3 Piroliz

Atıkların çeşitli yöntemlerle geri kazanımı, çevre ve sürdürülebilir hammadde kaynağı açısından son derece önemlidir. Bu atıkların değerlendirilmesi için kullanılan yöntemlerden birisi de pirolizdir. Piroliz neticesinde elde edilen ürünlerin çok geniş kullanım alanları vardır. Bu ürünlerin en önemlilerinden biri de piroliz sonucu elde edilen katının çeşitli yollarla aktivasyonu ile üretilen aktif karbondur. Piroliz 400 °C'nin üzerinde oksijensiz ortamda organik maddelerin ısıtılması anlamına gelen termo kimyasal bir yöntemdir. Bu sıcaklıklarda buhar fazı ve katı fazı(çar, biyo-kömür) meydana gelir. Piroliz buharı soğutulduğunda ise yoğunlaşmayla piroliz sıvısını (biyo-yağ) açığa çıkarır. Piroliz için önce biyokütle reaktöre yerleştirilir. Yükselen sıcaklıkla beraber reaktör içindeki hava sirkülasyonu ile katı ürün ile sıvı ürün birbirinden ayrılır. Piroliz sıvısı da yoğunlaştırılarak gaz üründen sıvı üründen ayrılmış olur. Piroliz sıvı ürünü olarak organik asitler, fenoller, furfurallar gibi suda çözünebilir bileşikler açığa çıkar. Gaz ürün olarak ta CO₂, CO, CH₄ ve H₂ gibi gazlar çıkar. Çıkan katı üründe yaklaşık %85 karbon bulunur. Diğer kısmında ise organik materyaller ve hidrojen bulunur. Piroliz işlemi sırasında ortamdaki sıcaklık, basınç, katalizör, piroliz süresi ve biyokütle parçacık boyutu piroliz

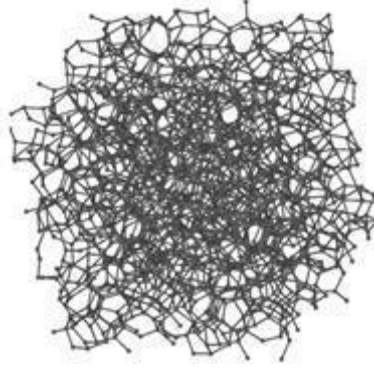
verimini etkileyen faktörlerdendir (Iwasaki 2003, Qi vd. 2007). Piroliz gerçekleştirilirken en uygun sıcaklık tespit edilir (Veringa 2005, Schuck 2006). Piroliz işlemi üç şekilde yapılabilir. Bunlar; yavaş, hızlı ve flaş pirolizdir. Bu üç piroliz türünü birbirinden ayıran iki temel parametre, ısıtma hızı ve alıkonma süreleridir.

Yavaş piroliz (konvensiyonel); hammaddeyi oksijensiz ortamda ısıyı kademeli olarak arttırarak ve uzun sürede yapılan piroliz türüdür. Yavaş pirolizde genellikle 300-750 °C sıcaklıklarda yüksek verim alınabilir (Motasemi ve Afzal 2013, Papari ve Hawboldt 2015, Chen vd. 2016, Kan vd. 2016, Saber vd. 2016). Ayrıca yavaş piroliz sonunda çıkan katı ürün, yakıt ve aktif karbon olarak kullanılmaktadır (Qi vd. 2007).

Hızlı piroliz yöntemi ise genellikle mikrodalga fırını yardımı ile yapılabilir. Buradaki çalışma sıcaklığı ise genellikle 550°C ile 1250 °C arasındadır. Flaş piroliz yöntemindeki çalışma sıcaklığı ise 800 °C ile 1300 °C arasındadır. Hızlı ve flaş piroliz yöntemleri yavaş piroliz yöntemine göre hem zaman hem de enerji açısından daha tasarrufludur (Motasemi ve Afzal 2013, Papari ve Hawboldt 2015, Chen vd. 2016, Kan vd. 2016, Saber vd. 2016).

2.4 Aktif Karbon

Aktif karbon geçmişİ çok eskilere dayanan, kullanımı gittikçe artan ve adsorpsiyon amacıyla kullanılan bir maddedir. Aktif karbon; yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon prosesi ile yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş adsorban malzeme olarak tanımlanabilmektedir. Aktif karbon amorf yapıda geniş iç gözenek hacmine sahip bir adsorbandır. Amorf yapı atomların dağılışında belirli bir düzen göstermeyen gelişigüzel dağılmış yapılar anlamına gelir. Amorf karbon yapısı Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Aktif karbonun geniş iç gözenek hacmine ve geniş yüzey alanına sahip olması adsorpsiyon verimi açısından çok önemlidir (Bansal ve Goyal 2005, Kong vd. 2013). Yüzey alanı ile adsorpsiyon doğru orantılı fakat tanecik boyutu ile adsorplama kapasitesi ters orantılıdır. Yani küçük tanecik boyutlu aktif karbonların adsorplama verimi daha yüksektir (Köseoğlu 2005). Aktif karbonun standart yüzey alanı genellikle 250-1500 m²/g, gözenekliliği ise 0,2-1,0 cm³/g arasındadır.



Şekil 2. 1 Amorf karbon yapısı

Aktif karbonun içeriğini %85-90 oranında karbon oluşturur. Geri kalan kısmı ise azot, kükürt, hidrojen ve oksijen gibi elementler oluşturur. Aktif karbonun üretiminde aktivasyon aşamasında kullanılan kimyasallara göre aktif karbonun yapısal özellikleri farklılıklar gösterir (Küçükgül 2004). Aktif karbonun yapısı hakkında IRS (İç Yansıtma Spektroskopisi) kullanılarak yüzey yapıları hakkında çok çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Aktif karbon genellikle kömür ve selülozik lifli maddelerden üretilir. Ayrıca ekonomik olduğu için tarımsal birçok üründen de aktif karbon üretim çalışmaları yapılmıştır (Köseoğlu 2005).

Aktif karbonun çok çeşitli kullanım alanı mevcuttur. Aktif karbon aslında organik veya organik olmayan bütün kirliliklerin gideriminde kullanılır. Aktif karbon genelde içme suyu arıtma tesislerinde koku, tat ve renk giderimi amacıyla kullanılır. Yine atık su arıtma tesislerinde boyar madde, ağır metal, pestisit, herbesit, deterjanlar ve poliaromatik hidrokarbonların gideriminde kullanılabilir (Crini 2006, Pietrzak ve Bandosz 2007, Cui ve Zhang 2008, Mudoga vd. 2008, Singh vd. 2008, Wang vd. 2008). Ayrıca ilaç endüstrisinde, gıda endüstrisinde, savunma sanayisinde, endüstride koruyucu giysi yapımında ve hava kirliliğini önlemek için filtrasyon işlemlerinde kullanılmaktadır. Aktif karbon kullanımı genellikle sıvı faz üzerinde olurken az miktarda da gaz faz üzerinde olabilmektedir (Bansal ve Goyal 2005).

2.5 Aktif Karbonun Yapısı

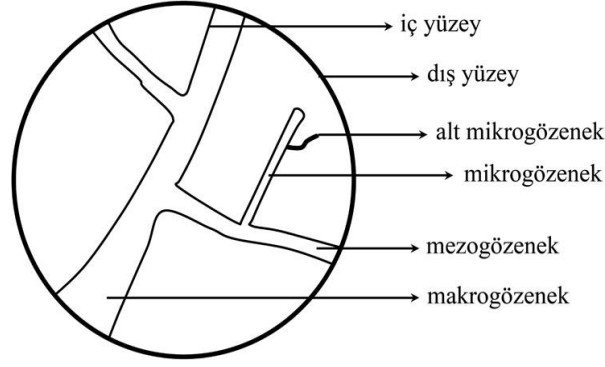
2.5.1 Yüzey Alanı

Aktif karbonun yüzey alanı adsorpsiyon kapasitesi verimliliği açısından çok önemlidir. Aktif karbonun yüzey alanı BET (Brunauer-Emmet-Teller) analiz yöntemi ile belirlenir. Bu yöntemde helyum ve azot gazlarının aktif karbon tarafından adsorplanma oranına göre yüzey alanı hesaplanabilir (Kroschwitz 1992, Bandosz 2006). Yüzey alanı ticari olarak kullanılan aktif karbonlarda 500-2000 m²/g civarındadır. Özel amaçlar için üretilen aktif karbonların yüzey alanları ise 3500-5000 m²/g mertebelerine kadar çıkabilmektedir (Müller ve Mehnert 1997).

2.5.2 Gözeneklilik (Porozite)

Aktif karbon içerdiği gözenek yarıçaplarının büyüklüğüne göre üç gruba ayrılmaktadır. Bunlar; makro gözenekler, mezo gözenekler ve mikro gözeneklerdir. Mikro gözeneklerde kendi içinde süper mikro gözenekler ve ultra mikro gözenekler olarak ikiye ayrılmaktadır. Şekil 2.2’de aktif karbonun gözenek yapısı görülmektedir. Bu sınıflandırma IUPAC (The International Union of Pure ve Applied Chemistry) tarafından yapılmıştır. Bu gözeneklerin yarıçapları şu şekildedir:

- Makro gözenek; yarıçapı 50 nm’ den büyük olanlar
- Mezo gözenek; yarıçapı 2 nm ile 50 nm arasında olanlar
- Mikro gözenek, yarıçapı 2 nm’den küçük olanlar
- Süper mikro gözenek; yarıçapı 1 nm ile 2 nm arasında olanlar
- Ultra mikro gözenek; yarıçapı 0,5 nm ‘den küçük olanlar (Toles vd. 2000).



Şekil 2. 2 Aktif karbonun gözenek yapısı (Zhang 2014).

Adsorpsiyon işlemlerinde genellikle mezo gözenekli ve mikro gözenekli aktif karbonlar tercih edilir. Gözenek çapları küçüldükçe yüzey alanları artacağından dolayı bu gözenek yapısına sahip aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri çok daha yüksektir. Molekül ağırlıkları büyük olan adsorbentlerde ise makro gözenekli aktif karbonlar tercih edilmektedir. Makro gözenekler en az difüzyon mukavemetlerinden dolayı adsorbanların içeriye geçişini sağlayan geçiş kanallarıdır (Genç 2005, Gürten 2008). Mezo gözenekler ise makro gözenekler ile mikro gözenekler arasında bir geçiş yolu görevi görürler. Yani adsorpsiyon işleminde sadece yüzey alanının büyüklüğü değil ayrıca gözenek boyut dağılımı da adsorbent madde için önem taşımaktadır (Bansal ve Goyal 2005). Aktif karbondan başka adsorban olarak kullanılan zeolitler, silikajeller ve aktif alümina gibi materyaller de vardır. Ama düşük gözenek yarıçapı ve yüksek yüzey alanı gibi avantajlarından dolayı adsorpsiyon verimliliği yüksek olan aktif karbon en çok tercih edilen adsorbandır.

2.5.3 Fonksiyonel Gruplar

Aktif karbonun adsorbans verimliliğinde yüzey alanı ve gözeneklilik yapısı kadar kimyasal yapısı da önem taşımaktadır. Aktif karbonun içinde karbonun yanı sıra oksijen, hidrojen, kükürt, azot ve fosfor gibi hetero atomlarda bulunabilmektedir. Bu elementlerin varlığı ve oranları hammadde kaynağının yapısına ve aktivasyon işlemine kullanılan kimyasallara göre değişiklik göstermektedir. Bunların içinde en baskın hetero atom oksijendir. Aktif karbonun yüzey kimyasını belirlemek için FT-IR spektrometresi kullanılmaktadır.

Aktif karbon, karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri sırasında serbest kalan radikal grupların etkisiyle yüzey fonksiyonel gruplarını oluşturur. Bu gruplar sıvı çözeltilerdeki metal iyonlarını uzaklaştırarak, fonksiyonel gruplarla kararlı yüzey oluştururlar. Fonksiyonel gruplar aktif karbonun asidik veya bazik olma durumunu belirler (Shafeeyan ve Daud 2010). Bu gruplar genellikle oksijen ve hidrojen içeren gruplardır. Aktif karbonun yüzeyinde bulunan bu gruplar; karboksilik gruplar, fenolik gruplar, kinon gruplar, lakton grupları ve asit anhidritleri gibi gruplardır (Strelko vd. 2002). Karboksilik ve fenolik gruplar ile asidik özellik açıklanabilir fakat bazik özelliği açıklamak zordur. Karbon yüzeyindeki oksijenli bileşikleri, su adsorpsiyonu ve sıcaklık programlı desorpsiyon metotlarıyla (Boehm metodu) belirlenebilir (Rouquerol vd. 1999).

2.5.4 Molekül ve Kristal Yapı

Aktif karbonun mikro kristal yapısı grafitin yapısına çok benzemektedir. İki arasındaki en önemli fark katmanları arasındaki mesafe farkıdır. Aktif karbondaki katmanlar arasındaki mesafe 0,34-0,35 nm iken grafitte katmanlar arasındaki mesafe 0,335 nm' dir. Aktif karbonun mikro kristal katmanları oldukça düzensizdir (Bansal ve Goyal 2005).

2.6 Aktif Karbon Türleri

Aktif karbonları üretimden çıkış şekillerine göre sınıflandırmak mümkündür. Buna göre aktif karbon; toz aktif karbon, granül aktif karbon, pellet aktif karbon, küresel aktif karbon, polimer kaplanmış aktif karbon şeklinde beş sınıfa ayrılabilir.

2.6.1 Toz Aktif Karbon

100 µm'den küçük boyutlara kadar öğütülmüş karbonlara denir. Bu tür karbonlar daha çok baca gazı arıtımında ve sıvı faz uygulamalarında kullanılır. Bunlar düşük difüzyon mesafesi ve yüksek yüzey alanı özelliğinden dolayı sıvı faz uygulamasında kolaylıkla kullanılabilir. Bu tip uygulamalarda aktif karbon çözeltiliye eklenip kısa bir karıştırma işleminden sonra filtre edilir. Bunlar renk giderme, ağartma ve tıbbi amaçlı olarak kullanılır (Akyıldız 2007).

2.6.2 Granül Aktif Karbon

Bunlar düzensiz granül şeklindeki aktif karbonlardır. Toz aktif karbonlardan daha büyük taneciklerdir fakat yüzey alanları toz aktif karbona göre daha düşüktür. Tanecik boyutu uygulanacak yere göre değişik boyutlarda üretilebilir. Genellikle gaz ve sıvı uygulamalarda kullanılır (Akyıldız 2007).

2.6.3 Pellet Aktif Karbon

Bu tür aktif karbonlar silindirik şekillidir. Boyutları yaklaşık 0,8-5 mm çapındadır. Bunlar az miktarda toz içerdiği için ve yüksek mukavemete sahip oldukları için genelde gaz faz uygulamalarında kullanılır (Gündoğdu 2010).

2.6.4 Küresel Aktif Karbon

Katranın tetralin ve naftalin içinde eritilmesiyle küçük küreler elde edilir. Bu kürelerin nafta çözültisi ile teması sağlanarak naftalin ekstrakte edilir. Böylece gözenekli bir yapı oluşturulur. Bu gözenekli küreler 373-673 K sıcaklıklarına kadar % 30 oksijenli bir ortamda ısıtılarak katran kürelerinin ortamdaki oksijenin % 10'unu adsorplaması sağlanır. Daha sonra amonyaklı ortamda 423-973 K sıcaklığına kadar ısıtılır ve CO₂ veya su buharı ile aktive edilir (Türkoğlu 2010).

2.6.5 Polimer Kaplanmış Aktif Karbon

Gözenekli karbonlara Fennimore ve arkadaşları tarafından geçirgen polimer kaplanarak pürüzsüz bir hale getirilmiş karbonlardır (Fennimore vd. 1978).

2.7 Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretimi içerisinde yüksek oranda karbon olduğu bilinen hammadde seçimiyle başlar ve iki temel işlemden oluşur. Bunlar; piroliz (karbonizasyon) ve aktivasyon işlemleridir.

2.7.1 Hammadde Seçimi

Aktif karbon üretimi için kullanılacak hammaddenin içerisindeki karbon oranı yüksek ve mineral oranı düşük olmalıdır. Hammadde düşük maliyetli olmalıdır. Karbonizasyonu ve aktivasyonu kolay olmalıdır. Ayrıca depolandığında bozulmaması gerekir.

Hammadde olarak genellikle kömür, turba, linyit, petrol atıkları, tarımsal atıklar, odunsu biyokütleler, lastik vb. birçok ürün ve ürün atığı kullanılır. Bu atıkların kullanımıyla hem düşük maliyetli bir hammadde seçilmekte hem de çevreye atık olarak verilecek malzemelerin ürün olarak değerlendirilmesiyle çevre kirliliğinin önüne geçilmektedir. Tarımsal atık olarak son yıllarda çeşitli meyve kabukları, meyve çekirdekleri de denenmektedir. Bunlardan pirinç kabuğu, hindistan cevizi kabuğu, fındikkabuğu, mısır koçanı vb. en çok kullanılanlar arasındadır. Ticari olarak üretilen aktif karbonlarda kullanılan hammaddelerden en çok yüzdeye sahip olan odundur. Daha sonra sırasıyla kömür, linyit ve turba gelir.

2.7.2 Karbonizasyon (Piroliz)

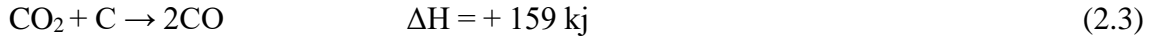
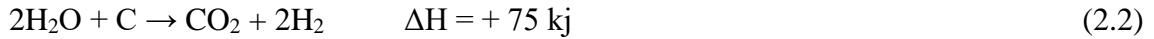
Piroliz 400 °C'nin üzerinde organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılmasıyla yapılan termo kimyasal bir olaydır. Bu sayede O₂, H₂, S₂ ve N₂ gazları uzaklaştırılmış olur. Karbon içerisindeki atomlar ise grafit kristalleri haline gelirler. Bu kristaller düzensiz bir yapıya sahiptirler. Kristal yapılar arasında oluşan boşluklara işlem sırasında karbonsuz elementlerin oluşturduğu katranlı malzemeler dolar. Bu da malzemenin adsorpsiyon verimini düşürür (Bansal ve Goyal 2005, Çiçek 2005). İyi bir karbonizasyon için piroliz süresi, biyokütle parçacık boyutu, sıcaklık, ısıtma hızı gibi değişkenler, piroliz verimini etkileyen faktörlerdendir (Iwasaki 2003, Qi vd. 2007). Yavaş ısıtma ile oluşan kömür oranı daha fazla olur. Bu yüzden pirolizde daha çok yavaş ısıtma uygulanır (Onay ve Kockar 2003, Klass 1998). Karbonizasyon iyi bir adsorplama için yeterli değildir. Kristallerin arasına dolan katranı uzaklaştırmak ve böylece daha iyi bir adsorpsiyon verimi için havasız ortamda daha fazla ısıtmak veya kimyasal aktivasyon işlemi gereklidir (Ilgar 2001).

2.7.3 Aktivasyon

Karbonizasyondan sonra oluşan ürün adsorpsiyon kapasitesi düşük olduğu için bu amaçla kullanılamaz. Gözenek sayısını artırmak, gözenek yarıçaplarını genişletmek ve yeni gözenekler de oluşturmak gereklidir. Bunları yapabilmek için karbonizasyondan sonra oluşan ürünü aktivasyon işlemine tabi tutmak gereklidir. Aktivasyon işlemi iki şekilde yapılabilir. Bunlar fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon işlemleridir. Bazı durumlarda bu iki aktivasyon türü beraber de kullanılabilir (Marsh ve Rodríguez 2006, Balcı 1992).

2.7.3.1 Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon karbonizasyondan sonra 900 °C'nin üzerine kadar yüksek sıcaklıklara çıkılarak, karbondioksit, buhar, klor gibi gazlar kullanılarak gözenek hacminin ve yüzey alanının artmasının sağlandığı aktivasyon işlemidir. Bu gazlardan en çok buhar ve karbondioksit kullanılır. Bu gazlar karbon ile reaksiyona girerek katının yüzeyindeki maddeler uzaklaştırılır. Böylece mikro gözenekler oluşur. Buhar ve karbondioksit ile yapılan aktivasyon karşılaştırıldığında buhar ile yapılan aktivasyonda daha yüksek yüzey alanına ulaşıldığı görülmüştür (Lu 1994). Bu reaksiyonlar endotermik reaksiyonlardır ve şu şekilde gerçekleşir:



2.7.3.2 Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon; hammadde ile aktive etme özelliğine sahip kimyasalların belirli sıcaklıklarda karıştırılıp temas ettirilme işlemidir (Dougall 1991). Kimyasal aktivasyon fiziksel aktivasyona göre daha düşük sıcaklıklarda, daha kısa sürede gerçekleştirilebilen bir işlemdir. Ayrıca kimyasal aktivasyonda daha büyük gözenek hacimli ve daha büyük yüzey alanlı aktif karbonlar elde edilir. Bu da adsorpsiyon verimliliğini artırmaktadır

(Gürten 2008). Kimyasal aktivasyonda fosforik asit, potasyum hidroksit ve çinko klorür en çok kullanılan kimyasallardır. Bunların yanında sülfürik asit, kalsiyum hidroksit, sodyum hidroksit, sodyum karbonat ve demir, kalsiyum, magnezyum, alüminyum tuzları da kullanılabilir. Bu kimyasallarla yapılan aktivasyon işlemlerinin her birinin belli sıcaklık aralıklarında daha verimli sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda fosforik asit ile aktivasyonun en uygun sıcaklık aralığının 400-600 °C olduğu görülmüştür (Dougall 1991). Aktif karbonun gözenek hacmini, yüzey alanını yani adsorpsiyon verimliliğini ve katı ürün verimini; sıcaklık artış hızı ve en yüksek sıcaklıkta kalma süresi etkilemektedir. Isıtma hızı ve en yüksek sıcaklıkta kalma süresi arttıkça mikro gözenek hacminde ve yüzey alanında artma olur fakat katı ürün veriminde düşme gerçekleşir (Şentorun-Shalaby vd. 2006).

Aktivasyon için kullanılan kimyasal ile hammaddenin kullanım oranlarının da gözeneklilik yapısına ve yüzey alanına etkisi vardır. Genelde kullanılan kimyasal oranı arttıkça gözeneklilik hacmi ve yüzey alanı da artar. Kullanılan aktivasyon kimyasalı oranı hammaddenin dört katına kadar çıkabilir (Şentorun-Shalaby vd. 2006). Ama bunun da bir doyma noktası vardır. Bir noktadan sonra gözenekler mezo ve makro gözeneğe dönmeye başlar. Hammaddenin tanecik boyutu ne kadar küçük olursa o kadar geniş yüzey alanlı ürünler elde edilir (Marsh 1987).

2.8 Metilen Mavisi

Metilen mavisi, 373,9 g/mol molekül ağırlığında, $C_{16}H_{18}ClN_3S$ moleküler formülüne sahip heterosiklik aromatik ve katyonik bir bileşiktir. Oda sıcaklığında katı haldedir, kokusuzdur ve görünümü toz halinde koyu yeşildir. Suda çözüldüğünde ise çözelti mavi renkte görünür (Tayade vd. 2009). Birçok alanda kullanımını mevcuttur. Kağıt boyama, kumaş boyama, kağıt hamuru için kaplama gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Sağlık için çok zararı olmamakla birlikte aşırı maruziyet durumunda kalp atış hızında artış, kusma, şok geçirme, hemolitik anemi, siyanoz, sarılık, doku nekrozu gibi hastalıklara sebep olabilmektedir (Uddin vd. 2009).

2.9 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; atomların, iyonların ve moleküllerin gaz veya sıvı çözeltili ortamından bir adsorbanın yüzeyine bağlanması veya yapışması olarak tanımlanabilir (Bansal ve Goyal 2005). Burada bağlayıcı olan maddeye adsorban, bağlanan maddelere ise adsorbent denir. Adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç şekilde olur.

2.9.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbanın katı yüzeyi ile adsorbent tanecikleri arasında Van Der Waals çekim kuvvetinin olduğu bir prosesdir. Burada proses tek tabakalı veya çok tabakalı gerçekleşebilir. Yüzeyde tutulan taneciklerin geri bırakılmasına ise desorpsiyon denir (Dinçer 2007). Fiziksel adsorpsiyonda yüksek sıcaklık gereksinimi olmadığı ve desorpsiyon da gerçekleştiği için endüstride çok tercih edilen bir prosesdir (Onyanha vd. 2008, Yuana vd. 2009, Bozkaya 2010).

2.9.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorbanın katı yüzeyi ile adsorbent tanecikleri arasında kimyasal adsorpsiyon olur. Burada kovalent veya iyonik bağlar meydana gelir (Berkem ve Baykut 1984). Bunlar tek tabakalı ve tersinmez proseslerdir. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyon hızından daha düşüktür (Üstün 2005).

2.9.3 İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyonda, adsorbanın katı yüzeyindeki iyonik yükler ile adsorbent taneciklerinin iyonik yükleri arasında zıt yüklerin birbirini elektrostatik çekim kuvvetiyle çekmesiyle oluşan bir prosesdir. Adsorpsiyonu etkileyen birçok parametre vardır. Bunlar; adsorbanın yüzey alanı, çözünen ve çözücünün özellikleri, sıcaklık, pH, adsorban miktarı, temas süresi ve adsorpsiyon izotermidir.

2.9.3.1 Adsorban Yüzey Alanı

Adsorban yüzey alanının büyüklüğü adsorpsiyon kapasitesi ile doğru orantılıdır. Daha büyük yüzey alanında adsorbent ile daha fazla temas sağlanacağı için adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır (Kayacan 2007).

2.9.3.2 Çözünen ve Çözücü Özellikleri

Çözünen ve çözücü arasındaki adsorpsiyon ilişkisi ise bir çözücü içerisinde iyi çözünen bileşikler, çözünmeyen bileşiklere göre çok daha zor adsorbe olurlar. Polar yapılı bir madde polar yapılı bir adsorban tarafından daha iyi adsorbe edilirken polar olmayan bir madde polar yapılı bir adsorban tarafından daha az adsorbe edilir (Şeker 2002).

2.9.3.3 Sıcaklık

Adsorpsiyonlar genelde ekzotermik reaksiyonlardır. Yani adsorpsiyon miktarı arttıkça sıcaklık düşer. Bazen de sıcaklığın yükseldiği durumlar olabilir. Bu durum adsorbanın miktar fazlalığı, gözeneklilik yapısı, adsorplanan maddenin çözünürlüğünden ve adsorbent maddelerin difüzyon hızlarının artmasından kaynaklanabilir (Bütün 2006).

2.9.3.4 pH

Asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma dereceleri adsorpsiyonu etkileyen diğer bir etkidir. H^+ ve OH^- iyonları ilk önce adsorplandıkları için diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ına göre farklılık gösterir (İmdat 2014).

2.9.3.5 Adsorban Miktarı

Adsorban miktarı ile adsorpsiyon miktarı arasında bir doğru orantı vardır. Tanecik boyutu küçük adsorban miktarı arttıkça daha geniş yüzey alanı ve gözenekli yapı sayısını artıracığından adsorpsiyon da artacaktır (Kılıç 2009).

2.9.3.6 Temas Süresi

Adsorpsiyonun dengeye gelme süresidir. Teması çalkalayarak veya karıştırarak sağladığımızda da adsorban ve adsorbentın çarpışmaları artacağından adsorpsiyon hızı da artar (Bütün 2006).

2.9.3.7 Adsorpsiyon İzotermi

Sıcaklığın sabit tutularak değişik derişimlerdeki adsorplanan maddenin denge durumuna ulaşmasıyla adsorpsiyon izotermi oluşturulur. Burada adsorplanan madde miktarı ile adsorplanmayan madde miktarları bulunur (Kayacan 2007). Farklı araştırmacılar tarafından farklı izoterm denklemleri geliştirilmiştir.

2.10 Adsorpsiyon İzotermi

2.10.1 Langmuir İzotermi

Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından 1916 yılında türetilmiş bir izotermdir. Adsorplanan moleküller adsorban üzerinde tek bir tabaka oluşturmuş ve doymuş ise bu durum langmuir izotermi ile açıklanabilir. Bu modele göre adsorplanacak maddenin ilk derişimi ile adsorpsiyon doğru orantılı olarak artar. Doyma noktasına ulaşıldığında adsorplanan madde miktarı sabit kalır ve adsorban yüzeyinde bir tabaka oluşturur. Bu izotermin matematiksel ifadesi;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L \cdot C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2.4)$$

şeklindedir.

q_e = Adsorbanın birim miktarı tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m = Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_e = Adsorplanan madde derişimi (mg/L)

K_L = Langmuir Sabiti (L/mol veya L/mg) (Langmuir 1916).

Langmuir izoterminin önemli özelliklerini açıklamak için ayrıca R_L (Boyutsuz sabit

ayırma faktörü) kullanılır. Burada R_L değeri hesaplanır ve bu değer in sıfır ile bir arasında çıkması durumunda adsorpsiyonun bu izoterm ile uyumlu olduğu söylenebilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.5)$$

R_L = Boyutsuz sabit ayırma faktörü

K_L = Langmuir sabiti (L/mol veya L/mg)

C_0 = Çözeltideki adsorbanın başlangıç derişimi (mg/L)

2.10.2 Freundlich İzotermi

Alman bilim adamı Herbert Max Finlay Freundlich tarafından geliştirilmiş bir izotermdir. Temiz ve homojen olmayan adsorpsiyonlar için türetilmiş bir denklemdir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.6)$$

q_e = Birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e = Adsorplanan madde derişim değeri (mg/L)

K_F = Adsorpsiyon kapasitesini belirten sabit

n = Adsorpsiyon şiddetini belirten sabit (Freundlich 1906).

2.10.3 Brunauer-Emmet-Teller (BET) İzotermi

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için geliştirilmiş bir izotermdir. Gözenekli yapıya sahip bir adsorbanın yüzey alanı BET izotermi ile bulunabilir. Matematiksel ifadesi şu şekildedir:

$$V = V_m \frac{C \times P}{(P_0 - P) \times \left[1 + \frac{(C-1) \cdot P}{P_0} \right]} \quad (2.7)$$

V = P basıncı ile T sıcaklığında adsorplanan gazın standart koşullarda hesaplanmış hacmi

P_0 = T sıcaklığında adsorplanan gazın doymuş buhar basıncı

V_m = Adsorban yüzeyinin tek tabaka ile kaplanması halindeki gaz hacminin standart koşul değeri

C = Herhangi bir sıcaklıktaki sabit değeri (Brunauer vd. 1972).

2.10.4 Temkin İzotermi

Adsorplanan maddelerin ısı alışverişi üzerine geliştirilmiş bir izotermdir. Adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün doğrusal olduğunu gösterir. Matematiksel ifadesi:

$$q_e = \frac{R \cdot T}{B_T} \ln(K_T \cdot C_e) \quad (2.8)$$

K_T, B_T = Temkin izoterm sabiti (l/mmol)

R = Gaz sabiti (J/mol.K)

T = Mutlak sıcaklık (K)

C_e = Adsorplanan madde derişim değeri (mg/L) (Aharoni ve Sparks 1991).

2.11 Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Aktif karbonun kullanım alanları sıvı faz uygulama alanları ve gaz faz uygulama alanları olarak ikiye ayrılabilir. Sıvı faz uygulamaları gaz faza göre çok daha yaygındır (Yang 1997, Ullmann 2002). Sıvı faz uygulamaları daha çok; İçme suyu arıtımında tat, koku, renk ve istenmeyen organik kirliliklerin, atık su arıtımında ise genelde ağır metallerin uzaklaştırılmasında, şeker endüstrisinde şeker şurubunun saflaştırılmasında, renk gideriminde ve ayrıca ilaç ve gıda sanayisinde kullanılır. Gaz faz uygulamalarının ise daha çok, hava temizleme işlemleri, çözücü geri kazanımı, sigara, baca gazı ve buzdolabı filtreleri gibi kullanım alanları mevcuttur.

2.12 Literatür Taraması

Evsel çay atıklarından üretilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla metilen mavisi ve fenol adsorpsiyonu incelenmiştir. Yapılan deneyler Langmuir ve Freundlich izotermleriyle değerlendirilmiştir. Sonuç olarak çay atığından elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı 1196 m²/g, metilen mavisi için adsorpsiyon kapasitesi 270 mg/g olduğu belirlenmiştir. Genellikle aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi 100-280 mg/g katı aralığında olması kabul görmektedir. Gözeneklilik yapısında ise mezo gözenek yapısının daha fazla olduğu görülmüştür (Ozmaç 2010).

Pirinç kabuğunun farklı sıcaklıklarda pirolizi yapılarak elde edilen aktif karbonun 600 °C'deki pirolizi sonucunda oluşan katının BET spesifik yüzey alanı 20,3 m²/g çıkmasına rağmen metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin %95 olduğu belirlenmiştir (Lemos 2019).

Karaçam ağacı talaşı hammaddesi kullanılarak H₃PO₄ ile 2:1,3:1,4:1 emdirme oranlarında kimyasal aktivasyon yapılmış 400, 500 ve 600 °C sıcaklıklarında karbonizasyonu yapılarak aktif karbon üretimi yapılmıştır. Optimum koşullarda 4:1 emdirme oranı ve 400 °C karbonizasyon sıcaklığında üretilen aktif karbona yapılan BET analizi sonucunda, yüzey alanı 1378 m²/g bulunmuştur. Metilen mavisi adsorpsiyon çalışmaları sonucunda ise metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin 125 mg/g olduğu belirlenmiştir (Erdem 2021).

Yer fıstığı kabuklarının karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbon üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu incelenmiş ve 2,5 ppm, 4,5 ppm, 6,5 ppm ve 8,5 ppm başlangıç konsantrasyonlarındaki metilen mavisi numunelerinin dengeye gelme süreleri 2,5 ppm 4,5 ppm ve 6,5 ppm çözeltileri için ortalama 48 saat, 8,5 ppm başlangıç konsantrasyonu için 72 saat olarak bulunmuştur. Yapılan BET analizi sonucunda ise yüzey alanı 17,5 m²/g bulunmuştur (Zorbay 2010).

Kestane kabuğundan hazırlanan aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyon çalışması yapılmış ve adsorpsiyon kapasitesi; 25 °C'de ve 2,5 ppm başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunda % 96,59 bulunmuştur. Ayrıca yapılan BET analiz sonucunda yüzey alanı 280,42 bulunmuştur (İskeçeli 2010).

Ceviz kabuğu hammaddesinden 3 farklı aktif karbon numunesi sırasıyla yalnızca piroliz, KOH/piroliz ve H₃PO₄/piroliz yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. Metilen mavisi kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında 800 °C sıcaklık kullanılarak elde edilen aktif karbon numunelerinin metilen mavisi giderim değerleri KOH/piroliz numunesi için yaklaşık 150 mg/g ve H₃PO₄/piroliz numunesinde ise 100 mg/g olarak tespit edilmiştir (Li vd. 2020).

Hint tohumu keki hammaddesi %20 ve %40'lık H_3PO_4 çözeltisi ile 2:1 oranında aktive edildikten sonra 400,600 ve 800 °C'de 1 saat,2 saat ve 3 saat karbonize edilmiştir. En yüksek verimin elde edildiği numune %40'lık H_3PO_4 ile aktive edilip 800 °C'de 1 saat karbonize edilen numune olmuştur. Bu aktif karbona yapılan karakterizasyon çalışmasında yüzey alanı 254 m²/g bulunmuştur. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ise % 89 metilen mavisi giderimi sağlanmıştır (Ferreira vd. 2022).

Hardal sapı hammaddesi 550 °C de 1 saat pirolizinin ardından 80 °C'de 6 saat H_3PO_4 ile etkileştirilmiştir. Sonra 768 °C de 1 saat karbonizasyonu yapılarak aktif karbon numunesi hazırlanmıştır. Hazırlan aktif karbon ile gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarına pH, adsorban miktarı, temas süresi ve metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu etkisi araştırılmıştır. En iyi metilen mavisi giderimi %98,5 olarak pH 8, 0,2 g/L adsorban miktarı ve 30 ppm başlangıç derişim değerlerinde elde edilmiştir. Hazırlanan numunenin yüzey alanı 510 m²/g ve adsorpsiyon kapasitesi 212 mg/g olarak bulunmuştur (Kalpana ve Manish 2021).

Kauçuk tohumu kabukları ile gerçekleştirilen bir çalışmada hammadde 1:1 ve 1:3 oranında H_3PO_4 ile etkileştirilmiş sonrasında 550 °C de 90 dakika karbonize edilmiştir. Hazırlanan aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon kapasiteleri metilen mavisi kullanılarak araştırılmıştır. Sonuç olarak metilen mavisi yüzde giderimleri 1.1 oranı için %85, 1:3 oranı için %91 olarak elde edilmiştir. Hazırlanan aktif karbon numunesinin yüzey alanı 1:1 oranı için 214 m²/g, 1:3 oranı için ise 317.6 m²/g olarak bulunmuştur (Chanderan vd. 2021).

Literatürde haşhaş kabuğunun kullanıldığı tek çalışma, haşhaş kabuğunun sitrik asit ile etkileştirilerek üretilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi ve sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonu giderilmesinde kullanımını hakkındadır. 40 mL, 2.10⁻³ molar Cr(VI) içeren çözeltiye (pH 2) 0,2 g adsorban eklendiğinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesi olarak % 87 değerine ulaşılmıştır (İmdat 2014). Aynı zamanda haşhaş kabuğu atıklarının Hopa ve Yılmaz (2019) tarafından pirolizi yapılmış ve ortalama katı ürün verimi %40 olarak bulunmuştur.

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Tez çalışmasında hammadde olarak kullanılan haşhaş kapsülü küspesi, Afyon Alkaloidleri Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Haşhaş kapsülü küspesinin piroliz işlemleri için Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği araştırma laboratuvarının imkânlarından faydalanılmıştır.

Deneysel çalışmalar sırasında Çizelge 3.1' de verilen cihazlar kullanılmıştır.

Çizelge 3. 1 Çalışma Esnasında Kullanılan Cihaz ve Markaları.

Cihaz İsmi	Cihaz Marka
Analitik terazi	Ohaus
pH metre	Mettler Toledo
Piroliz cihazı	KM512
Etüv	Je10tech
Karbonizasyon cihazı	Protherm Furnaces
Çalkalayıcı su banyosu	Witeg
UV-VIS Spektrofotometre	Shimadzu
Ultra saf su cihazı	Stakpure

Çalışmalarda kimyasal aktivasyon deneylerinde Merck marka %85'lik orto fosforik asit kullanılmıştır. Yıkama işlemleri için ise Merck marka sodyum hidroksit ve hidroklorik asit kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında ise Sigma Aldrich marka metilen mavisi kullanılmıştır.

3.2 Metot

3.2.1 Haşhaş Kapsülü Küspesine Uygulanan Ön İşlemler

Afyon Alkaloidleri Fabrikası'ndan atık olarak ortaya çıkan haşhaş kapsülü küspesi saf su

ve 0,1 M HCl ile süzüntü suyu pH'ı 6,5-7 olana kadar yıkanmıştır. Yıkanan hammadde etüvde 60 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulmuştur. Hammadde olarak kullandığımız haşhaş kapsülü küspesi piroliz işleminden önce öğütülmüş ve yapılan elek analizi ile tanecik boyutu 0,09-0,18 mm olan hammadde çalışmalarda kullanılmak üzere seçilmiştir.

Hammaddeyi karakterize etmek amacıyla yapılan nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarı analizleri daha önceki çalışmalarda yapıldığı için bu çalışmada tekrar yapılmamıştır (Arabacı 2018). Bu değerlere göre; nem miktarı % 5,2 kül miktarı % 12,80 ve uçucu madde miktarı % 76,07 bulunmuştur. Bu sonuçlardan; %sabit karbon miktarı=100-(Nem miktarı%+Kül miktarı%+Uçucu madde miktarı%) formülünden % 5,93 bulunmuştur.

3.2.2 Hammaddenin Piroliz Çalışmaları

Piroliz sırasında azot akışı sağlamak amacıyla azot tüpü kullanılmıştır ve 0,5L/dk hızında sürekli bir azot akışı sağlanmıştır. Piroliz deneyleri hem 400 °C' de hem de 500 °C'de yapılmıştır. 10 °C /dk'lık ısıtma hızıyla istenilen piroliz sıcaklığına ulaşıldığında bu sıcaklıkta 20 dakika beklenilmiştir. Pirolizde kullanılan hammadde ağırlıkları ve piroliz sonucu çıkan katı ve sıvı ürün ağırlıkları Çizelge 3.2 'de verilmiştir.

Çizelge 3. 2 Piroliz Çalışmaları Sonuçları.

	400 °C (g)	500 °C (g)
Tartılan Hammadde	117,02	117,72
Çıkan katı Ürün	41,31	37,41
Çıkan sıvı Ürün	20,57	20,00

3.2.3 Aktif Karbon Elde Edilme Çalışmaları

Hammaddeye uygulanan piroliz işlemi sonucunda elde edilen katı üründen (biyochar) aktif karbon elde edilmesinde kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılmıştır.

3.2.3.1 Kimyasal Aktivasyon Çalışmaları

Kimyasal aktivasyon için %85'lik orto fosforik asit kullanılmıştır. Aktivasyon işleminde 3 farklı oran ($H_3PO_4(w)$:Biochar(w)) seçilmiştir. Bunlar; 2:1, 3:1 ve 4:1 şeklindedir. Aktivasyon işlemi, krezelerin içine belirli ağırlıklarda katı piroliz ürünü (biochar) tartımı (3'er gram) ve bu ağırlığa göre hesaplanmış oranlarda H_3PO_4 üzerlerine eklenerek başlatılmıştır ve krezelerin her biri 2 saat boyunca cam baget yardımıyla karıştırılarak emdirme işlemi sağlanmıştır. Daha sonra krezeler 105 °C etüvde 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Etüvden çıkarılan aktif karbonların asitliğini gidermek için numunelerimizin her biri saf su ve 0,01M NaOH ile yıkanmıştır. İşleme yıkama suyunun pH 'ı 6,5-7 olana kadar devam edilmiştir. Bu işlemin ardından bir kez daha 105 °C'de etüvde 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Aktivasyon işleminde 400 °C'de ve 500 °C'de piroliz edilmiş katı ürünlere 2:1, 3:1 ve 4:1 oranlarında fosforik asit emdirilerek toplamda 6 adet aktive edilmiş numune hazırlanmıştır.

3.2.3.2 Karbonizasyon Çalışmaları

H_3PO_4 ile 2:1, 3:1 ve 4:1 oranlarında aktive edilmiş numunelerin sırasıyla 400, 600 ve 800 °C sıcaklıklarda yüksek saflıkta azot gazı eşliğinde karbonizasyonları yapılmıştır.

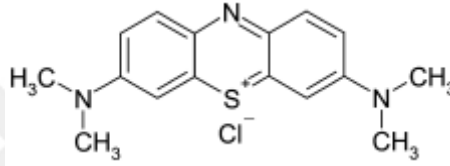
Karbonizasyon işleminde, aktive edilmiş numunelerden 1'er gram krezelere konularak ağzı açık şekilde karbonizasyon cihazına yerleştirilerek sıcaklık 100 °C' ye yükseltilmiş ve 4 L/dk azot gazı akışında 30 dakika bekletilmiştir. Daha sonra krezelerin kapakları kapatılıp alüminyum folyo ile sarıldıktan sonra azot akışı 1 L/dk' ya düşürülmüş ve ilgili sıcaklık değerine ulaştıktan sonra 60 dakika boyunca karbonizasyonu yapılmıştır. Süre sonunda numunelerin soğumaları fırının içinde yine azot akışı ile gerçekleştirilmiştir.

İşlemler sonucunda 400 ve 500 °C'de pirolizi yapılan, her biri 2:1, 3:1 ve 4:1 oranlarında H_3PO_4 ile aktive edilen örneklerin ayrı ayrı 400, 600 ve 800 °C' de karbonizasyonu ile toplamda 18 adet numune hazırlanmıştır.

3.2.4 Aktif Karbonun Performans Deneyleeri

3.2.4.1 Aktif Karbonun Metilen Mavisi Adsorpsiyonu

Metilen mavisi koyu renkli ve katyonik özelliğe sahip olan toz halinde bir boyadır. Metilen mavisi, aktif karbondaki adsorpsiyon veriminin yüksek olması nedeniyle adsorpsiyon çalışmalarında tercih edilmiştir. Metilen mavisinin formülü $C_6H_{18}ClN_3S.H_2O$ şeklinde olup açık formülü Şekil 3.1’de verilmiştir. Metilen mavisinin molekül ağırlığı ise 319,86 g/mol’dür (Wang S, Coomes A, Haghsresht F, Lu G. Q. 2005).



Şekil 3. 1 Metilen mavisinin kimyasal yapısı.

Metilen mavisi çözeltisi; 1000 mL.’lik bir balon jöjeye 0,1009 g olarak tartılan metilen mavisi eklenip, ultra saf su ile hacmi 1000 ml’ye tamamlanarak hazırlanmıştır. Böylece 100 ppm’lik metilen mavisi çözeltisi hazırlanmıştır.

Adsorpsiyon deneyleeri; farklı piroliz sıcaklıklarında, farklı aktivasyon oranlarında ve farklı karbonizasyon sıcaklıkları ile hazırlanmış 18 adet numune üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında, 0,05 g (50 mg) olarak tartılan aktif karbon 200 ml’lik bir behere konulmuş ve üzerine 50 ml 100 ppm metilen mavisi çözeltisi eklenerek, beherin ağzı parafilm ile kapatılmıştır. Deneyleer 25 °C oda sıcaklığında, metilen mavisi çözeltisinin kendi pH değeri olan 6’da gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözeltiler çalkalayıcı su banyosuna alınıp çalkalama hızı 120 rpm’e ayarlanmıştır. Bu çözeltilerden şırınga yardımıyla 0,5, 1, 2, 8 ve 24. saatlerde 1,5 ml numune çekilerek santrifüj cihazında 5 dk santrifüj edilmiştir. Santrifüjlenen numuneden 1ml alınıp üzerine 8 ml saf su eklenmiştir. Daha sonra bu çözeltilerin UV-VIS spektroskopisi kullanılarak

664 nm dalga boyunda absorban okumaları yapılmıştır. Yüzde olarak metilen mavisi adsorpsiyon oranları hesaplanarak değerlendirilmiştir. Yüzde olarak metilen mavisi adsorplanma oranı;

$$MM(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (3.1)$$

formülünden bulunmuştur. Burada;

MM= Yüzde olarak metilen mavisi adsorplanma oranı

C_0 = Başlangıç durumunda metilen mavisi konsantrasyonu

C_e = Denge durumunda metilen mavisi konsantrasyonudur.

Birim adsorban başına adsorplanan metilen mavisi ise;

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (3.2)$$

formülünden bulunmuştur. Burada;

V= Çözelti hacmi (L)

W= Kullanılan adsorbentın kütlesi (g)

q_e = Kullanılan metilen mavisi miktarıdır (mg/g).

Yapılan analizler sonucunda 18 adet numuneden metilen mavisi adsorbans performansı en iyi olan numune tespit edilmiştir.

Bu aşamadan sonra ise bu numune ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarına, pH, metilen mavisi derişimi, sıcaklık ve aktif karbon miktarının etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalarda 0,25, 0,5, 1, 2 ve 6. saatlerde numune alınarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarına pH'ın etkisini incelemek için, adsorban miktarı (0,05 g), sıcaklık (25 °C), metilen mavisi konsantrasyonu (100 ppm) değerleri sabit tutularak pH değeri 2, 4, 6, 8, 10, 12 olacak şekilde metilen mavisi çözeltileri hazırlanmıştır. Bu amaçla 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

Adsorban miktarı (0,05 g), pH (pH 6), sıcaklık (25 °C) sabit tutularak, adsorpsiyon değerine metilen mavisi başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla 50, 100 ve 150 ppm'lik çözeltiler hazırlanarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Sıcaklığın adsorpsiyon değerlerine etkisini araştırmak için, adsorban miktarı (0,05 g), pH (pH 6), metilen mavisi çözelti konsantrasyonları (100 ppm) sabit tutularak 25 ve 35 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta deneyler gerçekleştirilmiştir.

Son olarak ise pH (pH 6), sıcaklık (25 °C), metilen mavisi derişimi (100 ppm) sabit tutularak, metilen mavisi adsorpsiyonuna aktif karbon miktarının etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 0,025, 0,05 ve 0,075 g olarak 3 farklı adsorban miktarı kullanılarak hazırlanan çözeltiler analiz edilmiştir.

Gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları verilerine göre en iyi sonuçların adsorban miktarı 0,05 g, pH değeri 6, başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu 100 mg/L ve sıcaklık 25 °C koşullarında elde edildiği belirlenmiştir.

3.2.5 Aktif Karbonun Karakterizasyon Çalışmaları

Metilen mavisi adsorpsiyon deneyleri sonucunda en iyi sonuçların elde edildiği aktif karbon olan 400 °C' de pirolizi yapılmış ağırlıkça 3:1 oranında H₃PO₄ emdirilmiş ve 800 °C' de karbonizasyonu yapılmış numunenin karakterizasyonu için testler Afyon Kocatepe Üniversitesi bünyesindeki Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (TUAM) ve Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezinde (HUNİTEK) yapılmıştır.

3.2.5.1 SEM-EDS (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Burada hammadde ve aktif karbon numunesinin farklı büyütme oranlarında görüntüleri alınarak mikro yapıları ve yüzeylerde meydana gelen değişim incelenmiştir. Ayrıca yüzeydeki elementel dağılım ise Enerji Dağılımı Spektroskopisi (EDS) ile incelenmiştir. Analizler Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (TUAM) bulunan LEO 1430 VP marka ve modeldeki SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.5.2 BET (Brunauer, Emmet ve Teller)

Aktif karbon numunenin toplam yüzey alanını belirlemek için yapılmıştır. Analiz Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezinde (HUNİTEK) Micromeritics marka cihaz ile yapılmıştır.

3.2.5.3 XRD (X-Ray Kırınımı)

Bu analiz ile aktif karbon numunesinin kristal yapı incelemesi yapılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (TUAM) bulunan Bruker marka D 8 Advance model XRD cihazı ile yapılmıştır.

3.2.5.4 FT-IR Analizi

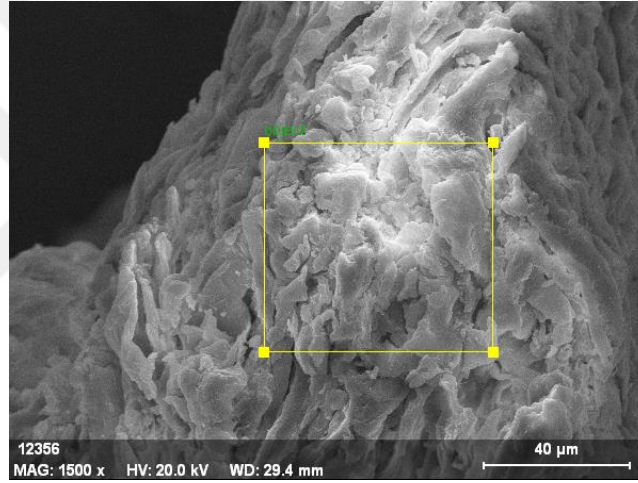
Burada numunenin kimyasal yapısı ve barındırdığı fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. FT-IR analizi Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Perkin Elmer Spectrum BX model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR

4.1 Aktif Karbonun Karakterizasyon Çalışmaları Sonuçları

Yapılan çalışmalar sonucunda adsorpsiyon çalışmalarında en iyi performansı gösteren aktif karbon numunesinin, piroliz sıcaklığı 400 °C, H₃PO₄ emdirme oranı 3:1 ve karbonizasyon sıcaklığı 800 °C olan koşullarda elde edildiği belirlenmiştir. Bu nedenle ilgili numunenin karakterizasyonu için gerekli analizler yapılmıştır.

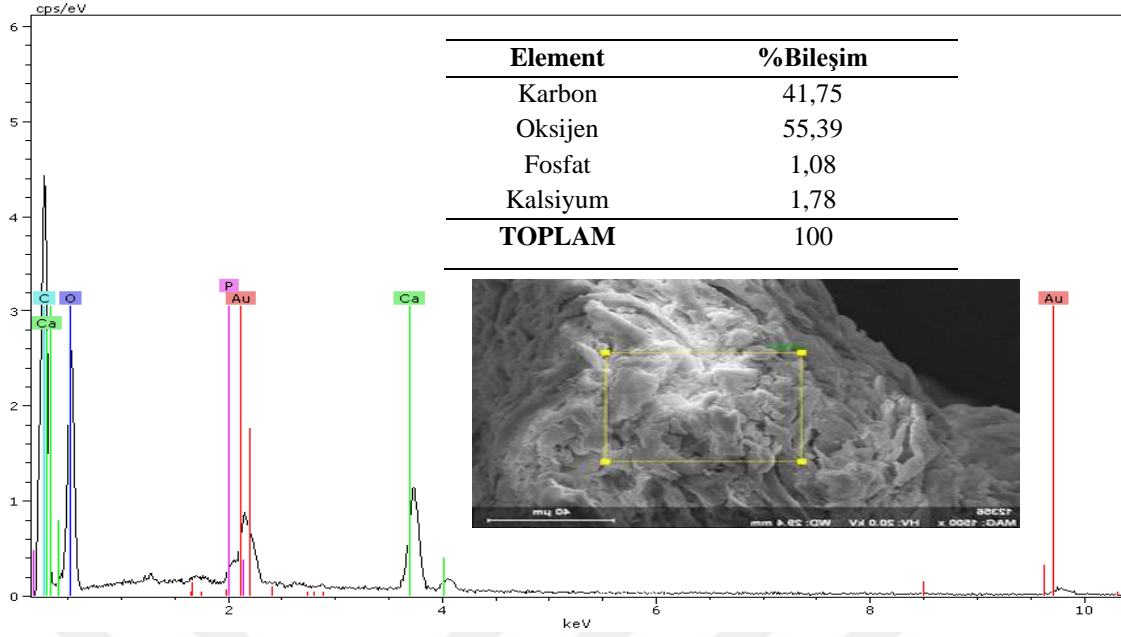
4.1.1 Hammaddenin ve Aktif Karbonun SEM-EDS Analiz Sonuçları



Şekil 4. 1 Haşhaş kabuğu küspesi hammaddesinin 1500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.

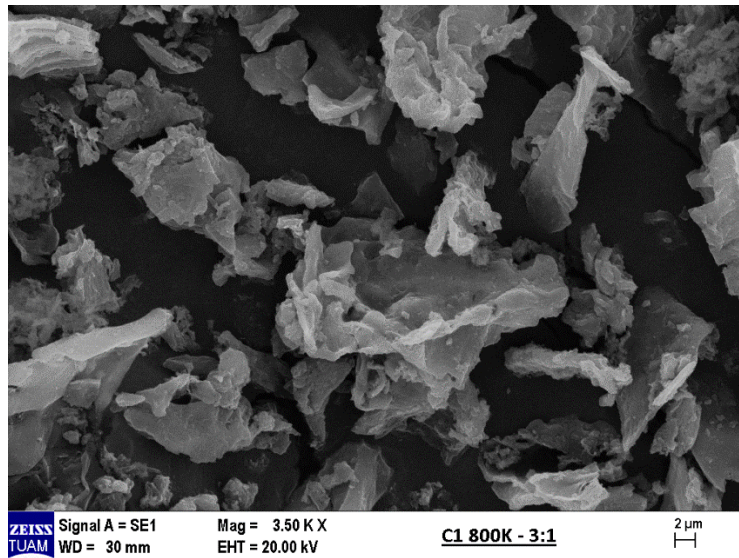
Haşhaş kabuğu küspesi hammaddesinin SEM görüntüsü incelendiğinde yüzey yapısının dalgalı ve girintili bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Diğer büyütme oranlarındaki görüntüler Ekler kısmında verilmiştir.

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi hammaddenin içeriğini yüksek oranda karbon ve oksijen elementleri oluşturmaktadır.



Şekil 4. 2 Hammaddenin EDS analiz sonucu.

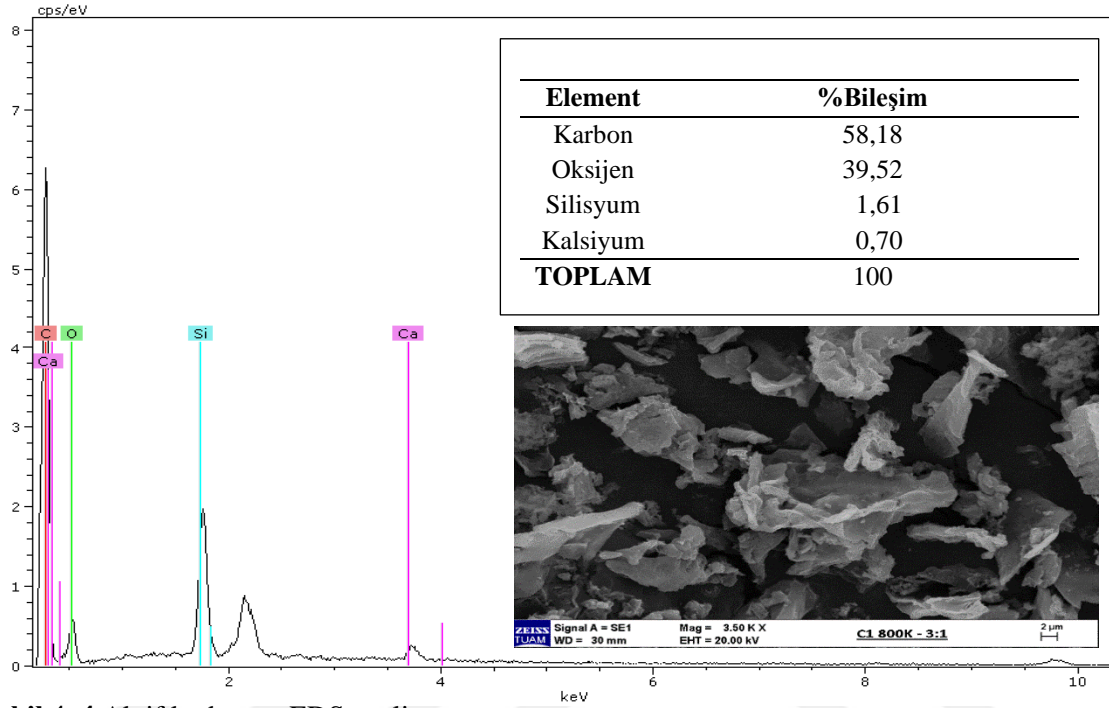
Aktif karbonun yüzey morfolojisini belirlemek amacıyla SEM analizi yapılmıştır. Aktif karbonun 1500 kat ve 3500 kat büyütme oranlarında SEM görüntüleri incelenmiş ve 3500 kat büyütme görüntüsü Şekil 4.3’de verilmiştir. Diğer büyütme oranlarındaki görüntüler Ekler kısmında verilmiştir.



Şekil 4. 3 Haşhaş küspesinden elde edilen aktif karbonun 3500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.

SEM görüntülerini incelediğimizde haşhaş küspesinden üretilen aktif karbonun dış yüzeyinde fazlaca girinti-çıkıntı, oyuk ve lifli bir yapının olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.4’de SEM görüntüsünün devamı olarak verilen EDS analizi sonucu incelendiğinde C, O, Si ve Ca elementlerinin en belirgin pikleri verdiği görülmektedir. Aktif karbonun beklenildiği gibi yüksek oranda karbon içerdiği (%58,18) görülmüştür.

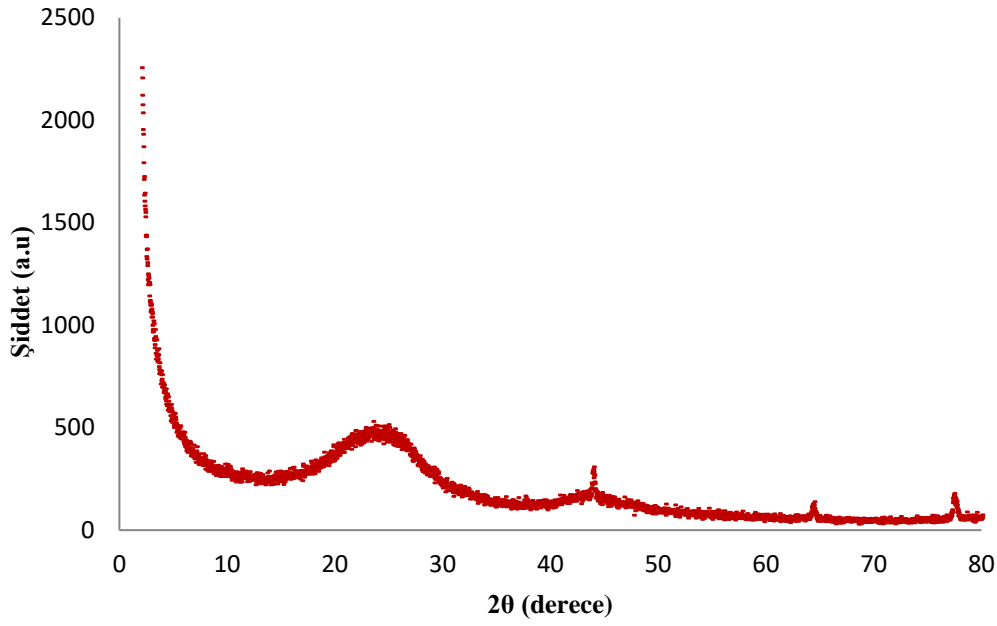


Şekil 4. 4 Aktif karbonun EDS analiz sonucu.

4.1.2 Aktif Karbonun XRD Analizi Sonuçları

Aktif karbon üretiminde kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon işlemi, kristalin yapılarında önemli değişikliklere neden olmaktadır. Değişen bu yapının, karakterize özelliklerini belirlemede XRD yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir (Saygılı 2017).

Şekil 4.5’de verilen XRD spektrumu incelendiğinde; spektrumdaki gürültülü pikler aktif karbon numunesinin tam kristal bir yapı oluşturmadığını ve amorf bir yapı oluşturduğunu göstermektedir. Bu da aktif karbon için beklenen bir durumdur.



Şekil 4. 5 Aktif karbonun XRD spektrumu.

Spektrumda $2\theta=25,5^\circ$ ve $2\theta=43,96^\circ$ 'deki pikler kristalin grafitin kırınımını göstermektedir. Bu sonuçlar literatürdeki diğer sonuçlarla uyumludur.

4.1.3 Aktif Karbonun BET Yüzey Alanı Analizi Sonuçları

Aktif karbon numunesine 77,3 K' de N₂ ile yapılan BET analizi ile yüzey alanı ve gözenek boyutu incelenmiştir. Çizelge 4.1'de yüzey alanı ve gözeneklilik verileri verilmiştir.

Çizelge 4. 1 Yüzey alanı ve gözeneklilik verileri.

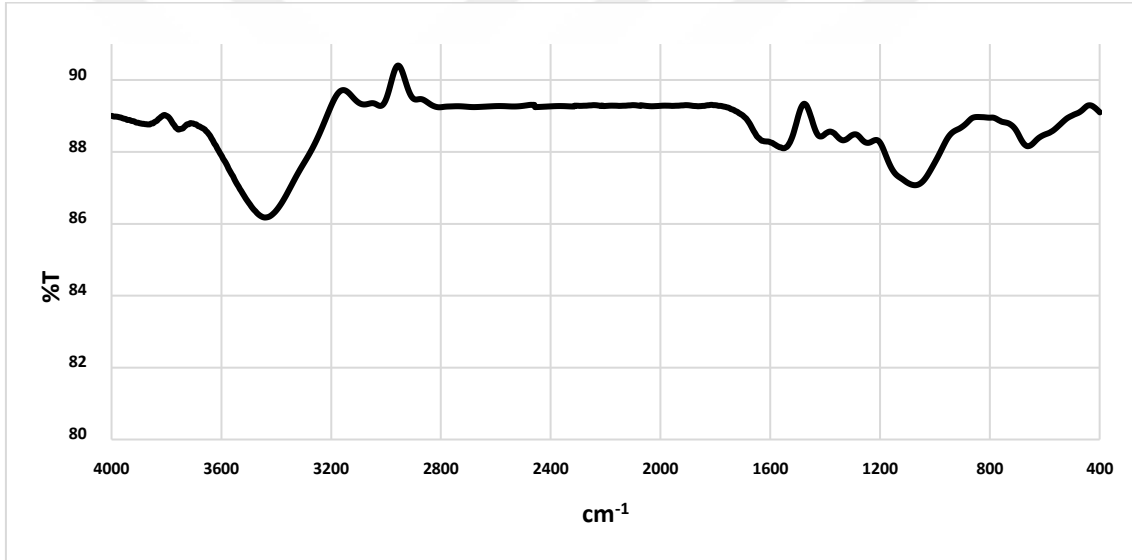
Analiz	Sonuç
BET Yüzey Alanı (m ² /g)	629,6
Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Genişliği (4V/A-BET)(nm)	21,4

Verilerden de görüldüğü gibi en uygun değerlerdeki parametrelerle hazırlanan ve en iyi metilen mavisi giderim performansını veren aktif karbon numunesinin BET yüzey alanı 629,63 m²/g çıkmıştır. Ortalama gözenek hacmi ise yaklaşık 21,4 nm bulunmuş olup bu değer 2-50 nm limitleri arasında kaldığı için numunenin mezo gözeneklerden oluştuğu anlaşılmıştır.

4.1.4 Aktif Karbonun FT-IR Analizi

Aktif karbon numunesinde bulunan fonksiyonel grupları belirlemek için FT-IR analizi yapılmıştır. FT-IR spektrumu Şekil 4.6’da verilmiştir.

3500-3400 cm^{-1} ’deki geniş ve yayvan pik yapıda -OH gruplarının olduğunu göstermektedir. 3000 cm^{-1} ve 1650-1500 cm^{-1} ’deki pikler ise aktif karbonun yapısında bulunan aromatik gruplardaki -C=C- gruplarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca yapıdaki alifatik gruplara ait gerilme ve eğilme titreşim pikleri de 2980 cm^{-1} ve 1500-1450 cm^{-1} gözlemlenmiştir. Tespiti gerçekleştirilen diğer fonksiyonel gruplar ise P=O ve C-O gruplarıdır (1170-1150 cm^{-1}).



Şekil 4. 6 Aktif karbonun FT-IR spektrumu.

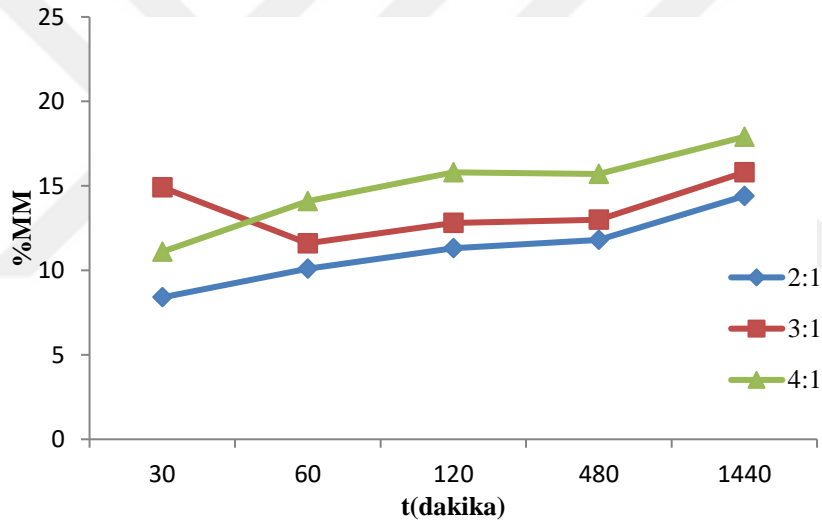
4.2 Aktif Karbonun Metilen Mavisi Adsorpsiyon Deney Sonuçları

Haşhaş kapsülü küspesinin 400 °C’ de gerçekleştirilen piroliz işleminden elde edilen katı ürüne, ağırlıkça 2:1, 3:1 ve 4:1 oranlarında H_3PO_4 emdirilmiştir. Bu işlem sonrasında numunelerin karbonizasyonu sırasıyla 400, 600 ve 800 °C’lerde yapılarak adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak hale getirilmiştir. Hazırlanan aktif karbonlarla gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarına ait sonuçlar; çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (ppm), birim adsorban başına adsorplanan metilen mavisi

miktarı (q_e) (mg/g) ve yüzde giderim değerleri (%MM) olarak Çizelge 4.2, 4.3 ve 4.4' de ayrıca Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9' da verilmiştir.

Çizelge 4. 2 400 °C' de karbonize edilen numunelerin MM adsorpsiyon sonuçları.

t (dk)	Emdirme Oranı								
	2:1			3:1			4:1		
	ppm	q_e (mg/g)	%MM	ppm	q_e (mg/g)	%MM	ppm	q_e (mg/g)	%MM
30	91,7	8,4	8,4	85,1	14,9	14,9	89,0	11,1	11,1
60	90,0	10,1	10,1	88,4	11,6	11,6	85,9	14,1	14,1
120	88,7	11,3	11,3	87,2	12,8	12,8	84,2	15,8	15,8
480	88,2	11,8	11,8	87,0	13,0	13,0	84,3	15,7	15,7
1440	85,6	14,4	14,4	84,2	15,8	15,8	82,1	17,9	17,9

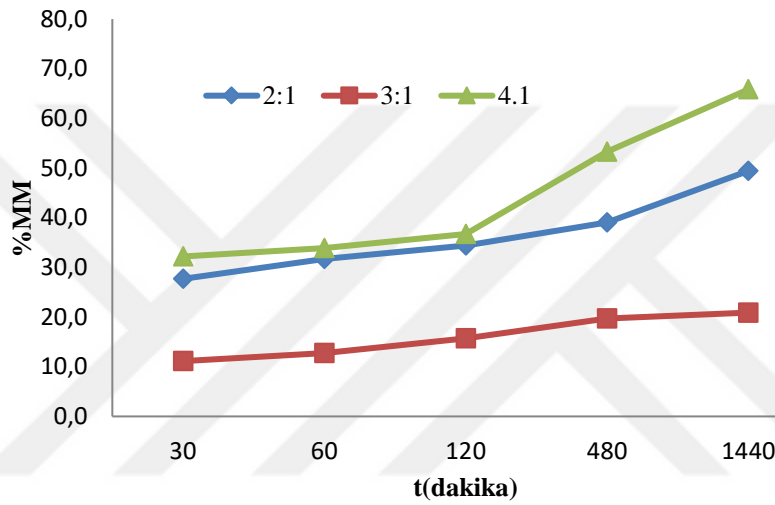


Şekil 4. 7 400 °C' de karbonizasyon ve 2:1, 3:1, 4:1 emdirme oranlarındaki numunelerin % MM giderim grafiği.

İlgili numunelerle yapılan metilen mavisi adsorpsiyon deneylerinde 2:1 emdirme oranında ilk 30 dakikada iyi bir giderim sağlansa da 24 saatin sonunda yüzde giderim %14,4 gibi düşük bir oranda kalmıştır. Yine diğer emdirme oranlarında da (%15,8 ve %17,9 değerlerinde) çok az bir giderim sağlanmıştır.

Çizelge 4. 3 600 °C’ de karbonize edilen numunelerin MM adsorpsiyon sonuçları.

t (dk)	Emdirme Oranı								
	2:1			3:1			4:1		
	ppm	q _e (mg/g)	%MM	ppm	q _e (mg/g)	%MM	ppm	q _e (mg/g)	%MM
30	72,3	27,7	27,7	88,9	11,1	11,1	67,9	32,2	32,2
60	68,3	31,7	31,7	87,2	12,8	12,8	66,1	33,9	33,9
120	65,7	34,4	34,4	84,3	15,7	15,7	63,3	36,7	36,7
480	60,9	39,1	39,1	80,3	19,7	19,7	46,7	53,3	53,3
1440	50,6	49,4	49,4	79,1	20,9	20,9	34,2	65,8	65,8



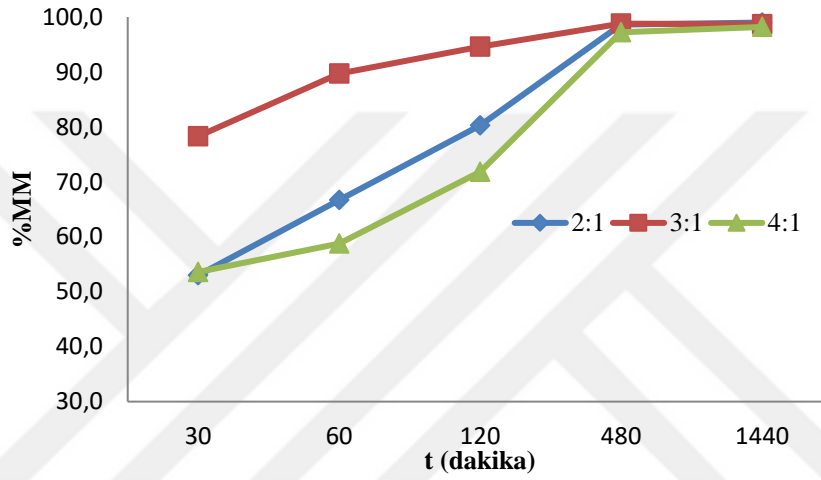
Şekil 4. 8 600 °C’ de karbonizasyon ve 2:1, 3:1, 4:1 emdirme oranlarındaki numunelerin % MM giderim grafiği.

600 °C’ de karbonizasyonu yapılmış numunelere yapılan metilen mavisi adsorpsiyon deneylerinde en iyi metilen mavisi giderimi, ağırlıkça 4:1 oranında H₃PO₄ ile emdirme yapılan numunesi ile % 65,8 olarak gerçekleşmiştir.

800 °C’ de karbonizasyonu yapılmış numunelerle yapılan metilen mavisi adsorpsiyon deneylerinde 2:1 ve 3:1 emdirme oranlarında birbirine çok yakın ve çok iyi giderim sonuçları elde edilmiştir. İki arasında bir seçim yaptığımızda ise 3:1 emdirme oranında ilk 30 dakikadaki metilen mavisi giderimi çok daha hızlı olmuştur. Fakat 24 saat sonunda her iki emdirme oranındaki numunede aynı oranda dengeye ulaşmıştır. Ağırlıkça 3:1 oranında H₃PO₄ ile aktive edilmiş numunenin 24 saatte metilen mavisi giderimi %98,7 olmuştur.

Çizelge 4. 4 800 °C’ de karbonize edilen numunelerin MM adsorpsiyon sonuçları.

t (dk)	Emdirme Oranı								
	2:1			3:1			4:1		
	ppm	qe(mg/g)	%MM	ppm	qe(mg/g)	%MM	ppm	qe(mg/g)	%MM
30	47,0	53,0	53,0	30,7	78,3	78,3	46,4	53,6	53,6
60	33,3	66,7	66,7	17,3	89,7	89,7	41,2	58,8	58,8
120	19,7	80,3	80,3	8,4	94,6	94,6	28,2	71,8	71,8
480	1,4	98,6	98,6	1,2	98,8	98,8	2,8	97,2	97,2
1440	1,0	99,0	99,0	1,3	98,7	98,7	1,8	98,2	98,2

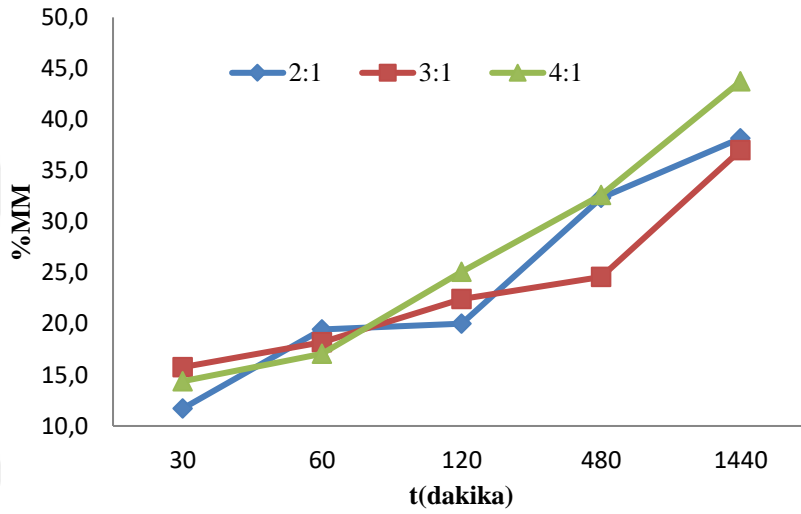


Şekil 4. 9 800 °C’de karbonizasyon ve 2:1, 3:1, 4:1 emdirme oranlarındaki numunelerin % MM giderim grafiği.

500 °C’de pirolizi gerçekleştirilen hammaddemizden elde ettiğimiz katı ürüne, sırasıyla ağırlıkça 2:1, 3:1 ve 4:1 oranlarında H_3PO_4 emdirilmiştir. Bu işlem sonrasında numunelerin karbonizasyonu sırasıyla 400, 600 ve 800 °C’lerde yapılarak adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak hale getirilmiştir. Hazırlanan aktif karbonlarla gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarına ait sonuçlar; çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (ppm), birim adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarı (q_e) (mg/g) ve yüzde giderim değerleri (%MM) olarak Çizelge 4.5, 4.6 ve 4.7’de ayrıca Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12’ de verilmiştir.

Çizelge 4. 5 400 °C’de karbonize edilen numunelerin MM adsorpsiyon sonuçları.

t (dk)	Emdirme Oranı								
	2:1			3:1			4:1		
	ppm	q _e (mg/g)	%MM	ppm	q _e (mg/g)	%MM	ppm	q _e (mg/g)	%MM
30	88,3	11,7	11,7	84,2	15,8	15,8	85,6	14,4	14,4
60	80,6	19,4	19,4	81,8	18,2	18,2	82,9	17,1	17,1
120	80	19	20	77,6	22,4	22,4	74,9	25,1	25,1
480	67,7	32,4	32,3	75,4	24,6	24,6	67,5	32,6	32,6
1440	61,8	38,2	38,2	63,0	37,0	37,0	56,2	43,7	43,7



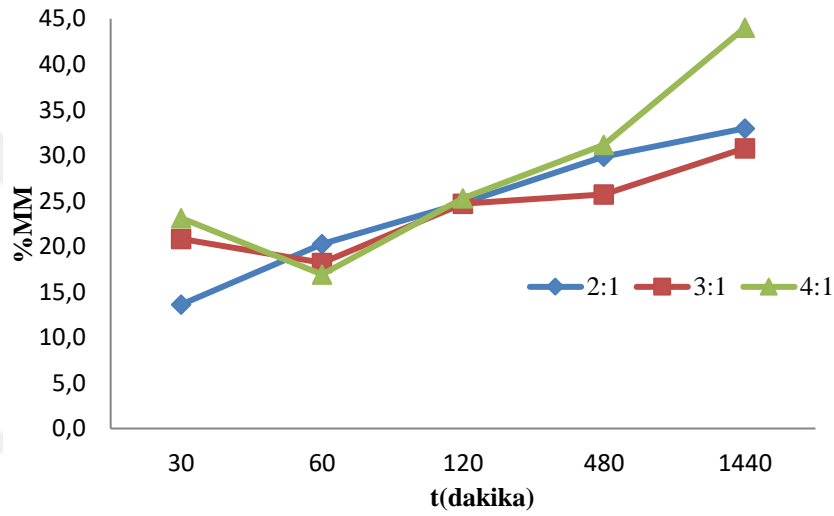
Şekil 4. 10 400 °C’de karbonizasyon ve 2:1, 3:1, 4:1 emdirme oranlarındaki numunelerin % MM giderim grafiği.

500 °C’de pirolizi gerçekleştirilmiş ve katı ürüne ağırlıkça 2:1,3:1,4:1 oranlarında H₃PO₄ emdirilerek 400⁰C’de karbonizasyonu yapılmış numune ile gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyon deneylerinde metilen mavisi giderimi her 3 oranda da düşük kalmıştır. 400 °C karbonizasyon sıcaklığında en iyi sonuç, 4:1 emdirme oranıyla hazırlanan aktif karbon ile yüzde giderimi değeri %43,7 olacak şekilde elde edilmiştir.

500 °C’de pirolizi gerçekleştirilmiş ve katı ürüne ağırlıkça 2:1, 3:1 ve 4:1 oranlarında H₃PO₄ emdirilerek 600 °C’de karbonizasyonu yapılmış numunelerle yapılan metilen mavisi adsorpsiyon deneylerinde metilen mavisi giderim oranları, her 3 emdirme türünde de 400 °C’ de karbonizasyonu yapılmış numunenin sonuçlarına yakın çıkmıştır yani burada da oldukça düşük bir giderim yüzdesi gözlenmiştir.

Çizelge 4. 6 600 °C’ de karbonize edilen numunelerin MM adsorpsiyon sonuçları.

t (dk)	Emdirme Oranı								
	2:1			3:1			4:1		
	ppm	q _e (mg/g)	%MM	ppm	q _e (mg/g)	%MM	ppm	q _e (mg/g)	%MM
30	86,4	13,6	13,6	79,2	20,8	20,8	76,9	23,1	23,1
60	79,7	20,3	20,3	81,9	18,2	18,2	83,1	16,9	16,9
120	75,3	24,8	24,8	75,3	24,7	24,7	74,7	25,3	25,3
480	70,1	29,9	29,9	74,3	25,7	25,7	68,8	31,2	31,2
1440	67,0	33,0	33,0	69,2	30,8	30,8	56,0	44,0	44,0



Şekil 4. 11 600 °C’de karbonizasyon ve 2:1, 3:1, 4:1 emdirme oranlarındaki numunelerin % MM giderim grafiği.

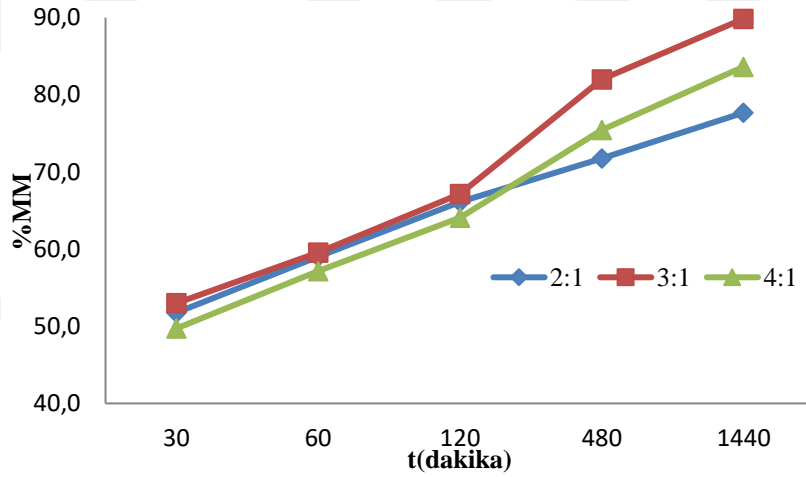
500 °C’de pirolizi gerçekleştirilmiş ve katı ürüne H₃PO₄ emdirilerek ağırlıkça 2:1, 3:1 ve 4:1 oranlarında hazırlanan numunelerin 800 °C’de karbonizasyonu yapılmış ve metilen mavisi adsorpsiyon deneyinde en iyi yüzde giderimini ağırlıkça 3:1 emdirme oranında hazırlanmış numune vermiştir. Metilen mavisi giderim oranı % 89,9 dur.

Buraya kadar yapılan çalışmalar dikkate alındığında, en iyi adsorpsiyon sonuçlarının elde edildiği aktif karbonun üretildiği koşullar, 400 °C piroliz sıcaklığı, 3:1 H₃PO₄ emdirme oranı ve 800 °C karbonizasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarındaki sıcaklık, pH, başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu ve başlangıç aktif karbon miktarı parametrelerinin optimizasyonu için en iyi adsorpsiyon verimini veren bu

numune kullanılmıştır. Bu çalışmalarda 0,25, 0,5, 1, 2 ve 6. saatlerde ölçümler yapılarak deneyler aynı şekilde tekrarlanmıştır.

Çizelge 4. 7 800 °C’ de karbonize edilen numunelerin MM adsorpsiyon sonuçları.

t (dk)	Emdirme Oranı								
	2:1			3:1			4:1		
	ppm	q _e (mg/g)	%MM	ppm	q _e (mg/g)	%MM	ppm	q _e (mg/g)	%MM
30	48,2	51,8	51,8	47	53	53	50,3	49,7	49,7
60	41	59	59	40,4	59,6	59,6	42,8	57,2	57,2
120	33,9	66,1	66,1	32,8	67,2	67,2	35,9	64,1	64,1
480	28,2	71,8	71,8	18	82	82	24,5	75,5	75,5
1440	22,3	77,7	77,7	10,1	89,9	89,9	16,4	83,6	83,6



Şekil 4. 12 800 °C’de karbonizasyon ve 2:1, 3:1, 4:1 emdirme oranlarındaki numunelerin % MM giderim grafiği.

4.2.1 Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna pH Etkisi

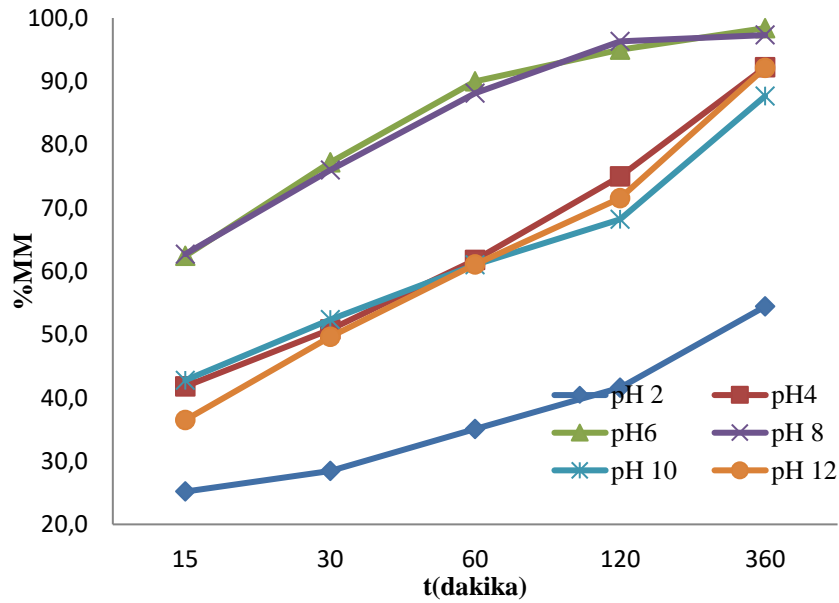
Metilen Mavisi adsorpsiyonuna pH etkisini görmek için metilen mavisi başlangıç pH’ı 2, 4, 6, 8, 10, 12’de yapılan analiz sonuçları aşağıda verilen Çizelge 4.8 ve Şekil 4.13’de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 8 pH 2, 4, 6’da MM adsorpsiyon sonuçları.

t(dk)	ppm			q _e (mg/g)			%MM		
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 2	pH 4	pH6	pH 2	pH 4	pH 6
15	74,8	58,2	37,6	25,2	41,8	62,4	25,2	41,8	62,4
30	71,6	49,2	22,8	28,5	50,8	77,2	28,5	50,8	77,2
60	65,0	38,2	10,0	35,0	61,8	90,0	35,0	61,8	90,0
120	58,4	25,0	5,0	41,6	75,0	95,0	41,6	75,0	95,0
360	45,6	7,8	1,6	54,4	92,2	98,4	54,4	92,2	98,4

Çizelge 4. 8 (Devamı) pH 8, 10, 12’de MM adsorpsiyon sonuçları.

t(dk)	ppm			q _e (mg/g)			%MM		
	pH 8	pH 10	pH 12	pH 8	pH10	pH 12	pH 8	pH 10	pH 12
15	37,3	57,2	63,5	62,7	42,8	36,5	62,7	42,8	36,5
30	24,0	47,7	50,4	76,0	52,4	49,6	76,0	52,4	49,6
60	11,9	39,0	39,0	88,1	61,0	61,0	88,1	61,0	61,0
120	3,7	31,8	28,5	96,3	68,2	71,6	96,3	68,2	71,6
360	2,7	12,4	7,9	97,3	87,7	92,1	97,3	87,7	92,1



Şekil 4. 13 pH 2, 4, 6, 8, 10, 12’de % MM giderim grafiği.

Metilen mavisi çözelti pH’ının 2 olduğu çalışmada çok düşük bir metilen mavisi giderimi sağlanmış ve %54,4 değerinde kalmıştır. Metilen mavisi çözelti pH’ının 4 olduğu

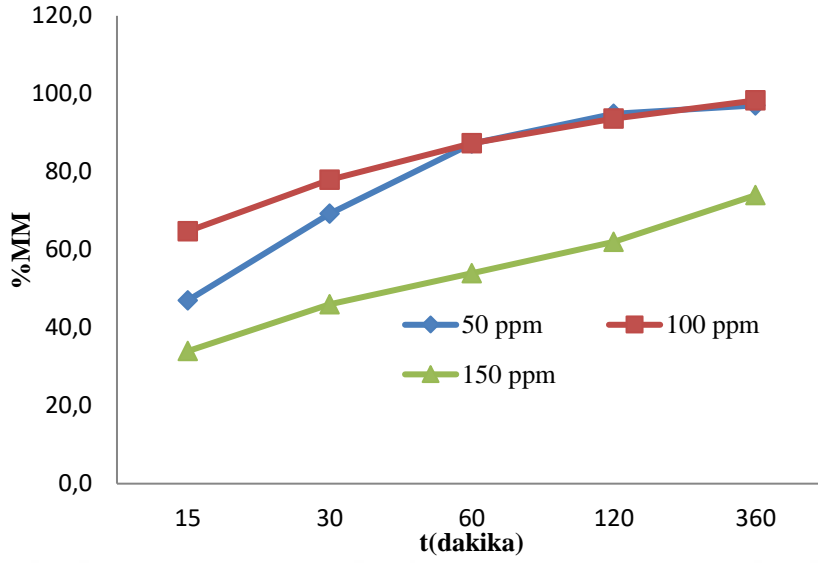
durumda ise metilen mavisi giderimi %92,2 olmuştur. Metilen mavisinin kendi pH değeri olan 6'da ise %97,3'lük bir giderim sağlanmıştır. Metilen mavisi çözelti pH'ının bazik değerlerinde pH 8'de %98,4, pH 10'da %87,7 ve pH 12'de ise %92,1 metilen mavisi giderim değerleri elde edilmiştir. Sonuç olarak en iyi boyar madde gideriminin gerçekleştiği metilen mavisi çözelti pH değerlerinin nötre yakın olan 6 ve 8 olduğu belirlenmiştir. pH 6 ve pH8 metilen mavisi yüzde giderim değerlerinin birbirine çok yakın olması ve pH ayarlamasının da ayrı bir maliyet getireceği düşünüldüğünde çözelti pH değeri olarak 6 seçilmiştir.

4.2.2 Metilen Mavisii Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi

Başlangıç konsantrasyonunun metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisini incelemek için 50, 100, 150 ppm konsantrasyonlarında hazırlanan metilen mavisi çözeltileriyle deneyler yapılmıştır. Adsorpsiyon verimleri aşağıdaki Çizelge 4.9 ve Şekil 4.14'de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 9 Metilen mavisi çözeltilisinin 50, 100 ve 150 ppm değerlerinde numunenin adsorpsiyon sonuçları.

t (dk)	ppm			q _e (mg/g)			%MM		
	50	100	150	50	100	150	50	100	150
15	26,5	35,2	98,8	23,5	64,8	51,2	47,0	64,8	34,0
30	15,4	22,1	80,5	34,6	77,9	69,5	69,3	77,9	46,0
60	6,4	12,7	68,5	43,6	87,3	81,5	87,2	87,3	54,0
120	2,6	6,4	56,9	47,4	93,6	93,1	94,9	93,6	62,0
360	1,5	1,7	38,6	48,5	98,3	111,4	97,0	98,3	74,0



Şekil 4. 14 50, 100 ve 150 ppm başlangıç konsantrasyonunda % MM giderim grafiği.

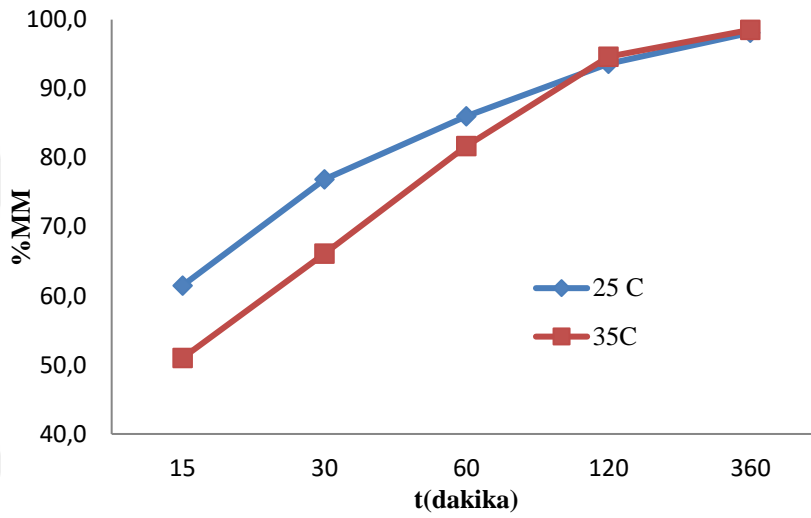
Metilen mavisi molekülleri adsorban ile temas ederken ilk önce sınır tabakasına sonra adsorban yüzeyine ve sonrada adsorbanın içindeki porlara doğru ilerler. Bu nedenle yüksek başlangıç boya konsantrasyonunda çok fazla metilen mavisi molekülü bulunması nedeniyle sistemin dengeye ulaşması uzun zaman gerektirir. Yani başlangıç konsantrasyonu artırıldığında yüzde giderim değeri azalmaktadır. Çizelge 4.9’da da görüldüğü gibi 6 saatin sonunda 50 ppm başlangıç konsantrasyonunda %97,0 değerinde bir giderim olduğu, 100 ppm başlangıç konsantrasyonunda ise %98,3 değerinde bir giderim olduğu görülmektedir. 150 ppm başlangıç konsantrasyonunda ise %74’lük bir giderim sağlanmıştır. Bu da metilen mavisinin 150 ppm konsantrasyonunun aktif karbon numunesinin adsorpsiyon kapasitesinin üzerinde bir değer olduğunu göstermektedir.

4.2.3 Metilen Mavisinin Adsorpsiyonuna Sıcaklık Etkisi

Metilen Mavisinin adsorpsiyonuna sıcaklık etkisini görmek için 25 °C ve 35 °C sıcaklıklarda analizler yapılmış ve sonuçları aşağıdaki Çizelge 4.10 ve Şekil 4.15’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.10 Metilen mavisi çözeltisinin 25 °C ve 35 °C sıcaklık değerlerinde numunenin adsorpsiyon sonuçları.

t (dk)	ppm		q _e (mg/g)		%MM	
	25 °C	35 °C	25 °C	35 °C	25 °C	35 °C
15	38,5	49,0	61,5	51,0	61,5	51,0
30	23,1	33,9	76,9	66,1	76,9	66,1
60	14,0	18,3	86,0	81,7	86,0	81,7
120	6,4	5,3	93,6	94,7	93,6	94,7
360	1,9	1,5	98,1	98,5	98,1	98,5



Şekil 4. 15 25 °C ve 35 °C ‘de % MM giderim grafiği.

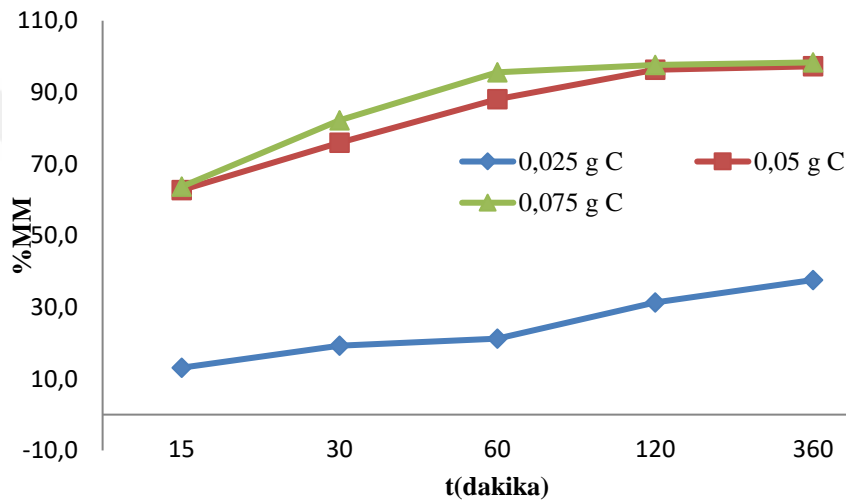
25 °C’de %98,4 oranında bir metilen mavisi giderimi sağlanmış, 35 °C’de ise %98,5 oranında bir metilen mavisi giderimi sağlanmıştır. Her iki sıcaklıkta da dengeye ulaşma süreleri ve dengedeki yüzde giderim oranları birbirlerine çok yakındır. Burada ortam sıcaklığının ısıtılması ek bir maliyet getireceği düşüncesi ile 25 °C’de ki adsorpsiyon kapasitesi en uygun kapasite olarak kabul edilmiştir.

4.2.4 Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarı Etkisi

Metilen mavisi adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisini incelemek için aktif karbon miktarları sıra ile 0,025 g, 0,05g ve 0,075 g alınarak yapılan deney sonuçları adsorpsiyon verimi şeklinde Çizelge 4.11 ve Şekil 4.16’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.11 Aktif Karbon miktarının 0,025 g, 0,05g ve 0,075 g ağırlıkları için numunenin adsorpsiyon sonuçları.

t (dk)	ppm			q _e (mg/g)			%MM		
	0,025	0,05	0,075	0,025	0,05	0,075	0,025	0,05	0,075
15	86,9	37,3	36,4	26,2	62,7	42,4	13,1	62,7	63,6
30	80,8	24,1	17,8	38,4	75,9	54,8	19,2	75,9	82,2
60	78,8	11,9	4,4	42,4	88,1	63,7	21,2	88,1	95,6
120	68,7	3,7	2,4	62,7	96,3	65,1	31,4	96,3	97,6
360	62,4	2,8	1,6	75,1	97,3	65,6	37,6	97,3	98,4



Şekil 4. 16 0,025 g, 0,05 g ve 0,075 g adsorban miktarlarında % MM giderim grafiği.

Aktif karbon miktarı 0,025 g olan numunede yüzde metilen mavisi giderim oranı % 37,6 olup çok düşük seviyede kalmıştır. 0,05 g ve 0,075 g miktarlarında yüzde giderim oranları birbirlerine çok yakın olmakla beraber daha az miktarda adsorban kullanıldığı için 0,05 g aktif karbon miktarına ait sonuçlar daha iyi kabul edilmiştir.

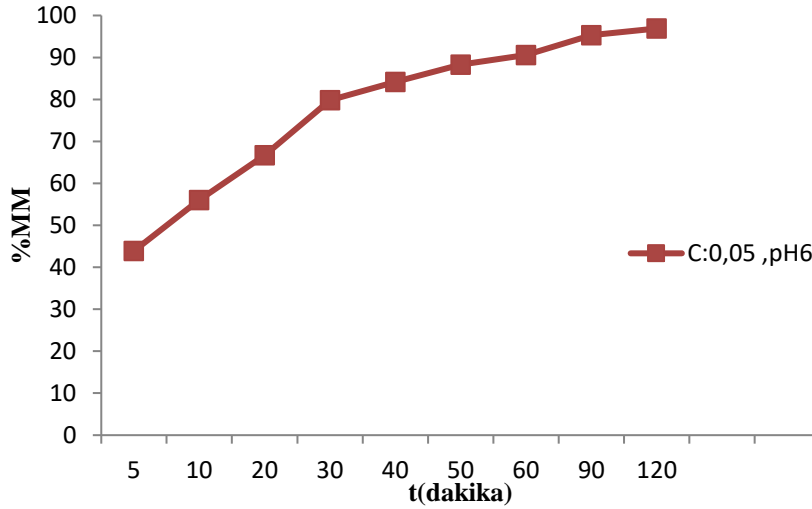
Bu durumda en iyi metilen mavisi giderim yüzdesini veren koşullar; 25 °C ortam sıcaklığı, başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu 100 mg/L, metilen mavisi çözelti pH'ı 6, başlangıç aktif karbon miktarı 0,05 g olarak belirlenmiştir.

Buraya kadar yapılan çalışmalarda metilen mavisi gideriminin yaklaşık 2 saat içinde dengeye ulaştığı görülmüştür. Bu sebeple bu numuneye 25 °C ortam sıcaklığında, başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu 100 mg/L, metilen mavisi çözelti pH'ı 6,

başlangıç aktif karbon miktarı 0,05 g parametreleri bir arada uygulanarak, 2 saat ölçüm aralığında analiz tekrarlanmıştır. Bu analiz sonuçları Çizelge 4.12 ve Şekil 4.17’de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 12 En iyi sonuçların elde edildiği şartlarda gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması.

t(dakika)	ppm	qe(mg/g)	%MM
5	56,1	43,9	43,9
10	44,0	56,0	56,0
20	33,3	66,7	66,7
30	20,2	79,8	79,8
40	15,8	84,2	84,2
50	11,7	88,3	88,3
60	9,4	90,6	90,6
90	4,7	95,3	95,3
120	3,1	96,9	96,9



Şekil 4. 17 En iyi performansı gösteren koşullarda % MM giderim grafiği.

5. dakikada metilen mavisi yüzde giderimi 43,9 ile başlayarak 2 saatin sonunda % 96,9 seviyesine ulaşmıştır. Görüldüğü gibi uygun parametreler seçildiğinde 2 saat gibi kısa bir zaman içinde yüzde metilen mavisi giderimi başarılı bir düzeye gelmektedir.

4.3 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyonun mekanizmasını açıklayabilmenin yollarından biride adsorpsiyon izotermidir. Sabit sıcaklık altında adsorpsiyon dengeye ulaştığında çözültide adsorplanmadan kalan madde miktarının adsorplanan madde miktarı ile değişimini gösteren bu izoterm deneySEL çalışmalar ile elde edilen veriler kullanılarak elde edilmektedir (Kadirvelu vd 2003).

Optimum çalışma parametreleri olan 25 °C ortam sıcaklığı, 100 mg/L başlangıç konsantrasyonu, pH değeri 6 ve 0,05 g adsorban miktarı kullanılarak elde edilen adsorpsiyon verileri adsorpsiyon izotermi oluşturulması için kullanılmıştır. İzoterm verileri en çok kullanılan ve eşitlik 2.4, eşitlik 2.6 ile ifade edilen Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini kullanarak incelenmiştir.

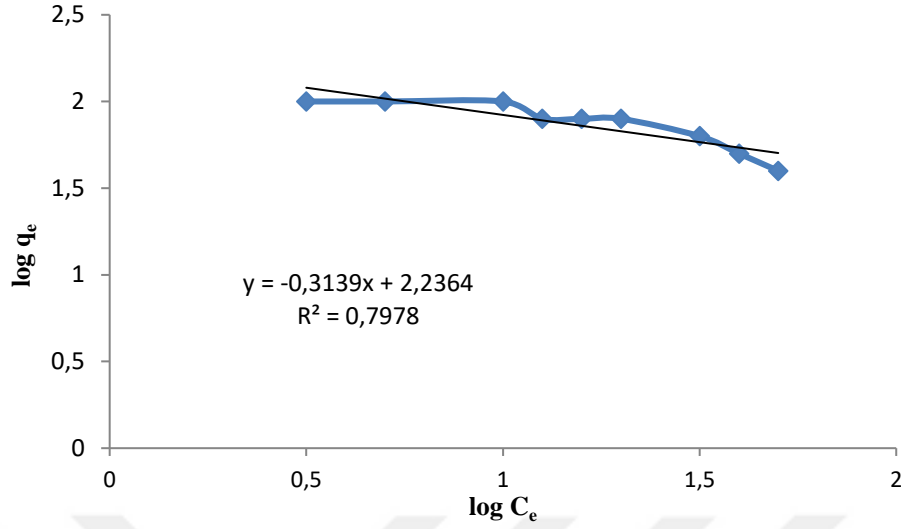
4.3.1 Freundlich İzotermi

Freundlich izotermine göre, adsorpsiyon çok tabakalı ve adsorban yüzeyinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojen bir yapıya sahiptir.

En iyi çalışma koşullarında gerçekleştirilen deneyde elde edilen veriler Freundlich izotermi için Çizelge 4.13’de verildiği şekilde düzenlenmiş ve Şekil 4.17’de verildiği gibi grafiğe geçirilmiştir.

Çizelge 4. 13 Freundlich İzotermi Verileri.

t(dakika)	C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)	(C ₀ - C _e)(mg/L)	q _e (mg/g)	log C _e	Log q _e
5	100,0	56,1	43,9	43,9	1,7	1,6
10	100,0	44,0	56,1	56,1	1,6	1,7
20	100,0	33,3	66,7	66,7	1,5	1,8
30	100,0	20,2	79,8	79,8	1,3	1,9
40	100,0	15,8	84,2	84,2	1,2	1,9
50	100,0	11,7	88,3	88,3	1,1	1,9
60	100,0	9,4	90,6	90,6	1,0	2,0
90	100,0	4,7	95,3	95,3	0,7	2,0
120	100,0	3,1	97,0	97,0	0,5	2,0



Şekil 4. 17 Freundlich izoterm eğrisi.

Şekil 4.17’de elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/n$ ve $\text{Log}K_F$ değerlerini vermektedir. Elde edilen doğru denklemini ve eşitlik 2.6 kullanılarak Çizelge 4.14’de verilen Freundlich sabitleri K_F ve n değerleri bulunmuştur.

Çizelge 4. 14 Freundlich İzoterm Sabitleri.

K_F	n	R^2
172,35	3,19	0,79

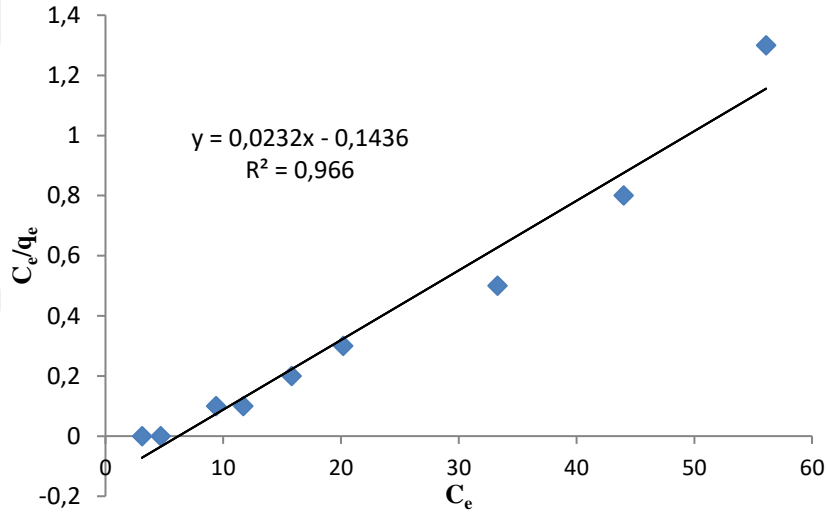
Çizelge 4.14’de görüldüğü gibi Freundlich izotermine ait eğrinin kolerasyon katsayısı 0,79 bulunmuştur. Bu değer 1’den oldukça küçük bir değer olduğu için adsorpsiyonun Freundlich izotermi ile uyumlu olmadığı söylenebilir.

4.3.2 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi tek tabakalı homojen adsorpsiyonlar için kullanılmaktadır. En iyi çalışma koşullarında gerçekleştirilen deneyde elde edilen veriler Langmuir izotermi için Çizelge 4.15’de verildiği şekilde düzenlenmiş ve Şekil 4.18’de verildiği gibi grafiğe geçirilmiştir.

Çizelge 4. 15 Langmuir İzoterm verileri.

t(dakika)	C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)	(C ₀ - C _e)(mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e
5,0	100,0	56,1	43,9	43,9	1,3
10,0	100,0	44,0	56,1	56,1	0,8
20,0	100,0	33,3	66,7	66,7	0,5
30,0	100,0	20,2	79,8	79,8	0,3
40,0	100,0	15,8	84,2	84,2	0,2
50,0	100,0	11,7	88,3	88,3	0,1
60,0	100,0	9,4	90,6	90,6	0,1
90,0	100,0	4,7	95,3	95,3	0,0
120,0	100,0	3,1	97,0	97,0	0,0



Şekil 4. 18 Langmuir izoterm eğrisi.

Şekil 4.18’de elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla 1/q_{max} ve 1/q_{max}K_L değerlerini vermektedir. Bu değerler kullanılarak Çizelge 4.16’da verilen Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}), Langmuir izoterm sabiti (K_L), kolerasyon sabiti (R²) ve eşitlik 2.5 kullanılarak da denge faktörü (R_L) değeri hesaplanmıştır.

Çizelge 4. 16 Langmuir İzoterm Sabitleri.

K _L	q _{max}	R ²	R _L
0,16	43,10	0,97	0,11

Langmuir izotermine ait kolerasyon katsayısının (R^2 0.97) Freundlich izoterminden elde edilen kolerasyon katsayısına (R^2 0.79) göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenden dolayı aktif karbon üzerine MM adsorpsiyonu Langmuir modeli ile daha uyumlu olduğu ve dolayısıyla da adsorpsiyonun tek tabakalı gerçekleştiği söylenebilir.

Adsorpsiyon elverişliliğini bulmak için hesaplanan boyutsuz R_L (ayırma sabiti) sabitinin 0 ile 1 arasında değerler alması aktif karbonun MM adsorpsiyonuna elverişli olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda Langmuir izoterminde, metilen mavisinin aktif karbona ilgisini ifade eden K_L değerinin de yüksek olması bu izoterm ile uyumlu olduğunu desteklemektedir (Şamdan 2013).



5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Afyonkarahisar Alkaloid Fabrikasından atık olarak çıkan haşhaş kapsülü küspesini hammadde olarak seçip aktif karbon eldesi için hammaddenin ön hazırlığını yaptıktan sonra 400 °C ve 500 °C’de pirolizi yapılarak farklı oranlarda H₃PO₄ ile aktivasyonu yapıp ve yine farklı sıcaklıklarda karbonizasyonu yapıldı. Elde ettiğimiz aktif karbon numuneleri üzerinde metilen mavisi adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve en iyi performansı sağlayan aktif karbon numunesi üzerinde optimizasyon çalışmaları, izoterm çalışmaları ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar şu şekildedir;

- Elde ettiğimiz 18 adet aktif karbon numunesine uygulanan metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarında 400 °C’de pirolizini yaptığımız ağırlıkça 3:1 oranında H₃PO₄ ile aktivasyonunu gerçekleştirdiğimiz ve 800 °C karbonizasyon uyguladığımız numune %98,7 oranı ile en yüksek metilen mavisi giderimini sağlamıştır.
- Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda 25 °C metilen mavisi çözelti sıcaklığı, 100 ppm başlangıç metilen mavisi çözelti konsantrasyonu, 0,05 g başlangıç adsorban miktarı ve pH 6 değerlerinin % 96,9 ile en iyi metilen mavisi yüzde giderimini verdiği görülmüştür.
- Yapılan çalışmalar bazı adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanmış ve Langmuir izoterm modeline uygun olduğu anlaşılmıştır.
- Metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarında en iyi performansı gösteren numuneye yapılan BET yüzey alanı analizinde yüzey alanı 629,6 m²/g ve ortalama gözenek genişliği 21,4 nm bulunmuştur. Bu da aktif karbon örneğinin mezo gözeneklerden oluştuğunu göstermektedir.
- Numuneye yapılan SEM analizi sonucunda numunenin lifimsi, girintili çıkıntılı yapıda olduğu görülmüştür.

- Numuneye yapılan XRD analizi sonucunda numunenin kristal bir yapıda olmadığı amorf bir yapıda olduğu anlaşılmıştır. Bu durum zaten aktif karbonlar için normal bir durumdur.
- Numuneye yapılan FT-IR analizi sonucunda yüzey fonksiyonel grupları ve aktivasyon ajanı kalıntıları ile aktivasyon ajanının tepkimesinden ortaya çıkan moleküllerin oluşturduğu piklerin olduğu gözlemlenmiştir.

Haşhaş kapsülü küspesi atığının hammadde olarak seçildiği ve sonrasında elde edilen aktif karbon numunesine yönelik yapılan çalışmalar göstermektedir ki; bu hammaddemiz, hem maliyetsiz hammadde kaynağı hem de elde edilen adsorpsiyon kapasitesi sonucundan dolayı endüstriyel alanda da adsorban olarak üretilerek kullanılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Aharoni C, Sparks D L, 1991, Kinetics of Soil Chemical Reactions-a Theoretical Treatment. In: Sparks D.L, Suarez D.L. (Eds.), Rates of Soil Chemical Processes. Soil Science Society of America, Madison, WI, 1–18.
- Ahmedna M, Marshall W E, Rao R M, 2000, Production of Granular Activated Carbons From Select Agricultural by-Products and Evaluation of Their Physical, Chemical and Adsorption Properties, *Bioresource Technology*,71, 113-123.
- Akyıldız H, 2007, H₃PO₄ Aktivasyonu ile Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi, İstanbul Teknik Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 130s, İstanbul.
- Arabacı G, 2018, Şeker Pancarı, Haşhaş Küspesi ve Pirinç Kabuğu Biyokütlelerinden Piroliz ve Kopyroliz Yöntemleri ile Biyoyağ Eldesi, Afyon Kocatepe Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 82s, Afyonkarahisar.
- Balcı S, 1992, Kinetics of Activated Carbon Production From Almond Shell, Hazelnut Shell and Beech Wood and Characterization of Products, Ph.D. Thesis, in Chemical Engineering, Middle East Technical University, 282p, Ankara, Turkey.
- Bandosz T J, 2006, Activated Carbon Surfaces In Environmental Remediation, Elsevier Science&Technology Books, 5-391p, U.S.A.
- Bansal R C, Goyal M, 2005, Activated Carbon Adsorption, Taylor & Francis Group, 497 p, U.S.A.
- Berkem A R, Baykut S, 1984, Fizikokimya, İstanbul.
- Bozkaya O, 2010, Civa İyonlarının Çinko ve Nikel İyonları İçeren Sulu Ortamda 4-Vinil Piridin Aşılınmış Poli (etilen tereftalat) Lifler İle Seçimli Adsorpsiyonu. Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 63s, Kırıkkale.
- Brunauer S, Emmett S.P.H, Teller E, 1972, Adsorption of Gases In Multi Molecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319p, U.S.A.
- Bütün M, 2006, Sulardaki Kurşun İyonunun Dolgulu Kolonda Atkestanesi İle Adsorpsiyonu, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi,

149s, Ankara.

Crini G, 2006, Non-Convention Allow-Cost Adsorbents Ford and Removal: A review. Bio Resour Technoogyl, 97, 1061–85p, U.S.A.

Çiçek H, 2005, Atık Sulardan Fenolün Giderilmesinde Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Kullanılması, Fırat Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 110s, Elazığ.

Chanderan T, Hasan M, Mokhtar Z, Ibrahim N, 2021, Performance of Rubber Seed Shell Adsorbents for Removal of Methylene Blue Dye In Aqueous Solution, International Conference on Civil and Environmental Engineering, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, 646, 12029.

Chen P, Xie Q, Addy M, Zhou W, Liu Y, Wang Y, vd. ,2016, Utilization of Municipal Solid and Liquid Wastes For Bioenergy and Bio Products Production, Bio Resource Technology, 215, 163–172p.

Cui J, Zhang L, 2008, Metallurgical Recovery of Metals From Electronic Waste: a Review, Journal Hazard Material,158, 228–256p.

Dinçer A, 2007, Sepiyolit ve Genleşmiş Perlit Üzerine Katyonik Poliakrilamid Adsorpsiyonu, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 89s, Balıkesir.

Dougall Mc, 1991, The Physical Nature and Manufacture of Activated Carbon, Journal of South African Institute, Mining and Metallurgy. 91-4, 109–120p.

Erdem Ö, 2021, Biyokütleden Aktif Karbon Üretimi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 145s, Eskişehir

Erdoğan F ve Oğuz, 2010, Karbon Yapılarında Organik Buhar Adsorpsiyonu, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 122s, Zonguldak.

Fennimore J, Ruder G, Simmonite D, 1978, U.S. Patent No: 4076892 Dated 28.2.1978

Ferreira L M, Melo R R, Pimenta A S, Azevedo T K B, Souza C B, 2022, Adsorption Performance of Activated Charcoal from Castor Seed Cake Prepared by Chemical Activation with Phosphoric Acid Biomass Conversion and Biorefinery, 12, 1181–

1192p.

Freundlich H M F, 1906, Over the Adsorption In Solution, Physical Chemistry, 57, 385–470p.

Genç N, 2005, Applicability of Agricultural by-Product As Adsorbent In Waste Water Treatment, Journal of Engineering and Natural Sciences, 2.

Gerçel Ö, Gerçel H F, Koparal A S, Öğütveren Ü B, 2008, Removal of Disperse Dye From Aqueous Solution by Novel Adsorbent Prepared From Biomass Plant Material, Journal Hazardous Materials,160, 668-674p.

Gokcol C, Dursun B, Alboyaci B, Sunan E, 2009, “Importance of Biomass Energy As Alternative to Other Sources in Turkey”, 37, 424-431p.

Gündoğdu A, 2010, Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 165s, Trabzon.

Gürten İ I, 2008, Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi,150s, Ankara.

Hopa D Y, Yılmaz N, Alagöz O, Dilek M, Helvacı A, Durupınar U, 2016, Pyrolysis of Poppy Capsule Pulp For Bio-oil Production, Waste Management & Research, 34, 1316-1321p.

İlgar G, 2001, Kömür Esaslı Aktif Karbon Üretimi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 76s, İstanbul.

Iwasaki W, 2003, A Consideration of the Economic Efficiency of Hydrogen Production From Bio-mass, International Journal of Hydrogen Energy, 28, 939-944p.

İmdat S, 2014, Haşhaş Kabuğunun Sitrik Asit İle Modifiye Edilerek Yeni Adsorban Hazırlanması ve Sulu Çözeltilerden Cr(VI) İyonunun Uzaklaştırılması, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 68s, Konya.

İskeçeli M, 2010, Kestane kabuklarından sentetik aktif karbon hazırlanması ve metilen mavisi gideriminde kullanılması, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 84s, İstanbul.

- Kadirvelu K, Kavipriya M, Karthika C, Radhika M, Vennilamani N, Pattabhi S, 2003, Utilization of Various Agricultural Wastes For Activated Carbon Preparation and Application For the Removal of Dyes and Metal Ions From Aqueous Solutions, *Bioresource Technology*, 87(1), 129-132p.
- Kalpana P, Manish V, 2021, Activated Carbon from Mustards Talk Biomass: Synthesis, Characterization and Application in Waste Water Treatment, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 86, 429-444p
- Kan T, Strezov V, Evans T J, 2016, Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: a Review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters. *Renewable Sustainable Energy Reviabile*, 57, 1126–1140.
- Kayacan S, 2007, Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 84s, Ankara.
- Kılıç M, 2009, Euphorbia rigida'dan Elde Edilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerdeki Adsorpsiyon Özelliklerinin ve Kinetiğinin İncelenmesi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 98s, Eskişehir.
- Klass D L, 1998, Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals, Elsevier Inc. ISBN: 978-0-12-410950-6, 609 p.
- Kong J, Yue Q, Huang L, Gao Y, Sun Y, Gao B, vd, 2013, Preparation, Characterization and Evaluation of Adsorptive Properties of Leather Waste Based Activated Carbon via Physical and Chemical Activation, *Chemical Engineering Journal*, 22, 62–71p.
- Köseoğlu E, 2005, Tarımsal Yan Ürünlerden Kimyasal Aktivasyon İle Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Katyon Adsorpsiyonunun İncelenmesi, İnönü Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 102s, Malatya.
- Kroschwitz J I, 1992, Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology, John Wiley&Sons, 4, 1015-1035p.
- Küçükgül E Y, 2004, Ticari Aktif karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6, 41-46

- Langmuir I, 1916, The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass, Mica and Platinum, *Journal American Chemistry Society*, 40, 1361–1403.
- Lemos, 2019, A Study of Coke and Char Formation During Pyrolysis of Rice Husk, 138, 3587-3601.
- Li X, Qiu J, Hu Y, Ren X, He L, Zhao N, Ye T, Zhao X, 2020, Characterization and Comparison of Walnut Shells-Based Activated Carbons and Their Adsorptive Properties College of Life Science and Medicine, Zhejiang Sci-Tech University, China *Adsorption Science & Technology*, 38, 450–463.
- Lu G Q, 1994, Evolution of Pore Structure of High-as a Char During Activation. *Fuel*, 73, 145 – 146p.
- Marsh H, 1987, The Preparation of Active Carbons From Coal by Physical and Chemical Activation. *Carbon*, 34, 471-479.
- Marsh H, Rodríguez Reinoso F, 2006, *Activated Carbon*, Else vier Science&Technology Books, Uk, 536 p.
- McKendry P, 2002, Energy Production from Biomass (part 1):Overview of biomass Bioresource Technology, 83(1), 37-46.
- Motasemi F, Afzal M T, 2013, A Review on the Micro Wave-Assisted Pyrolysis Technique, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28, 317-330.
- Mudoga H L, Yucel H, Kincal N S, 2008, Decolorization of Sugar Syrups using Commercial and Sugar Beet Pulp Based Activated Carbons, *Bio Resourch Technology*, 99, 3528–3533.
- Müller R, Mehnert, 1997, *W. Particle and Surface Characterization Methods*, Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart.
- Norit, 1983, *Activated Carbon, Main Grades of Norit Activated Carbon and Their Applications*, Amersfoort, The Netherlands.
- Onay O, Kockar O M, 2003, Slow, Fast and Flash Pyrolysis of Rapeseed, *Renewable Energy*, 28, 2417-2433.
- Onyancha D, Mavura W, Ngila J C, Ongoma P ve Chacha J, 2008, Studies of Chromium Removal From Tannery Waste Waters by Algae Biosorbents, *Spirogyra*

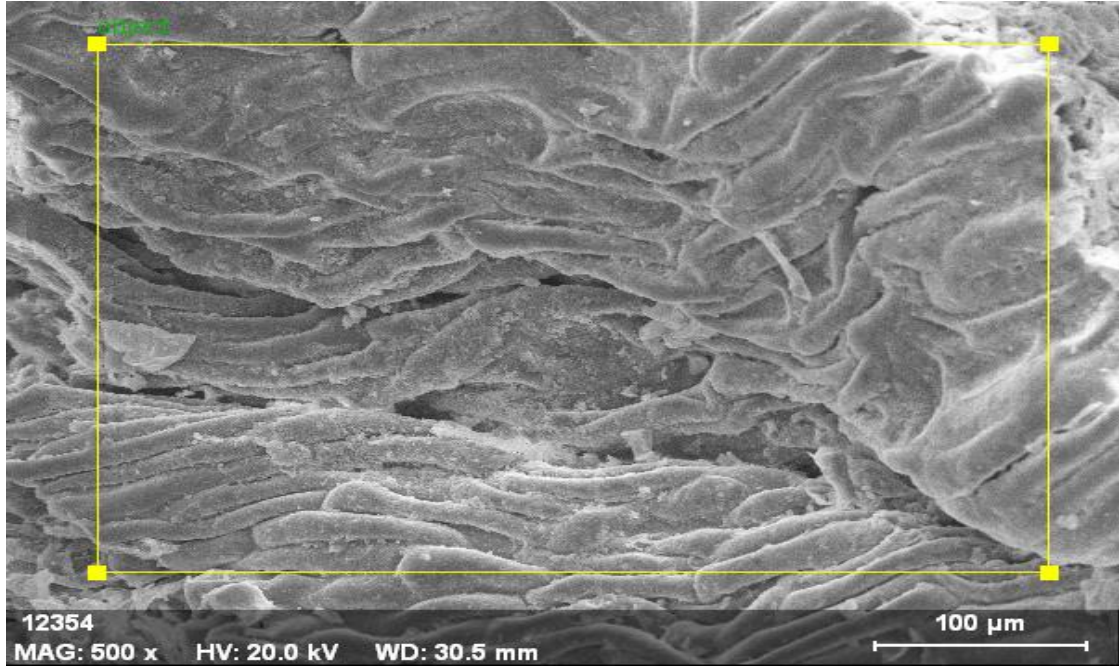
- Condensata and Rhizocloniumhieroglyphicum, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 605–614.
- Ozmak M, 2010, *Biyokütle Atıklarından Aktif Karbon Üretimi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 203s, Ankara.
- Papari S, Hawboldt K, 2015, A Review On the Pyrolysis of Woody Biomass to Biooil: focus On Kinetic Models, *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 52, 1580–1595.
- Patrick J W, 1995, *Porosity In Carbons: Characterization and Applications* Edward Arnold Press, London, 209–253 p.
- Pietrzak R, Bandosz T J, 2007, Activated Carbons Modified With Sewages Ludge Derived Phase and Their Application In the Process of NO₂ Removal, *Carbon*, 45, 2537–2546.
- Qi Z, Jie C, Tiejun W, Ying X, 2007, Review of Biomass Pyrolysis Oil Properties and Upgrading Research. *Energy Conversion and Management*, 48, 87-92.
- Rouquerol F, Rouquerol Jve Sing K, 1999, *Adsorption by Powders&Porous Solids*, Academic Press, San Diego, 467p.
- Saber M, Nakhshiniev B, Yoshikawa K, 2016, A Review of Production and Upgrading of Algal Bio-oil, *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 58, 918–930
- Saygılı H, 2017, Yeni Bir Hammaddeden Üretilmiş Karbonlu Malzemenin Yapısal, Morfolojik ve Gözenek Özellikleri Üzerine Çalışmalar, *DÜMF Mühendislik Dergisi*, 8(1), 245–252, Diyarbakır.
- Schuck S, 2006, Biomass As an Energy Source, *International Journal of Environmental Studies*, 63(6), 823–835
- Shafeeyan M S, Daud W M A W, 2010, A Review On Surface Modification of Activated Carbon For Carbondioxide Adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89, 143–151.
- Singh K P, Malik A, Sinha S, Ojha P, 2008, Liquid-Phase Adsorption of Phenols Using Activated Carbons Derived From Agricultural Waste Material, *Journal Hazard Material*, 150, 626–41.

- Strelko Jr V, Malik D J, Streat M, 2002, Characterization of the Surface of Oxidised Carbon Adsorbents, *Carbon*, 40, 95–104.
- Şamdan C A, 2013, Kabak Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 193s, Eskişehir.
- Şeker A F, 2002, Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Boyar Maddelerin Aktif Karbon ile Gideriminin İncelenmesi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- Şentorun-Shalaby Ç, Ucak–Astarlıoğlu M, Artok L, S C, 2006, Preparation and Characterization of Activated Carbons by One. Step Pyrolysis/Activation from Apricotstones, *Microporous and Mesoporous Materials*, 88, 126–134.
- Tayade R J, Natarajan T S, Bajaj H C, 2009, Photocatalytic degradation of methylene blue dye using ultraviolet light emitting diodes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(23), 10262–10267.
- Toles C A, Marshall W E, Wartelle L H, Mc Aloon A, 2000, Steam- Or Carbondioxide- Activated Carbons From Almond Shells: Physical, Chemical and Adsorptive Properties and Estimated Cost of Production, *BioresourceTechnology*, 75, 197–203
- Türkoğlu S, 2010, Sudaki Fenolik Kirleticilerin Farklı Adsorplayıcılarla Adsorpsiyonu ve Katının Mikrodalga Rejenerasyonu, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 129s, Ankara.
- Uddin M T, Islam M A, Mahmud S, Rukanuzzaman M, 2009, Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 53–60.
- Ullmann, 2002, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 6 th Edition, Wiley VCH Publishers.
- Üstün N, 2005, Uçucu Küllerin Peletlenmesi ve Çinko(II), Bakır(I) ve Krom(III) Adsorpsiyonunda Kullanılması, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Veringa H J, 2005, Advanced Techniques For Generation of Energy From Biomass and Waste, Pdf.

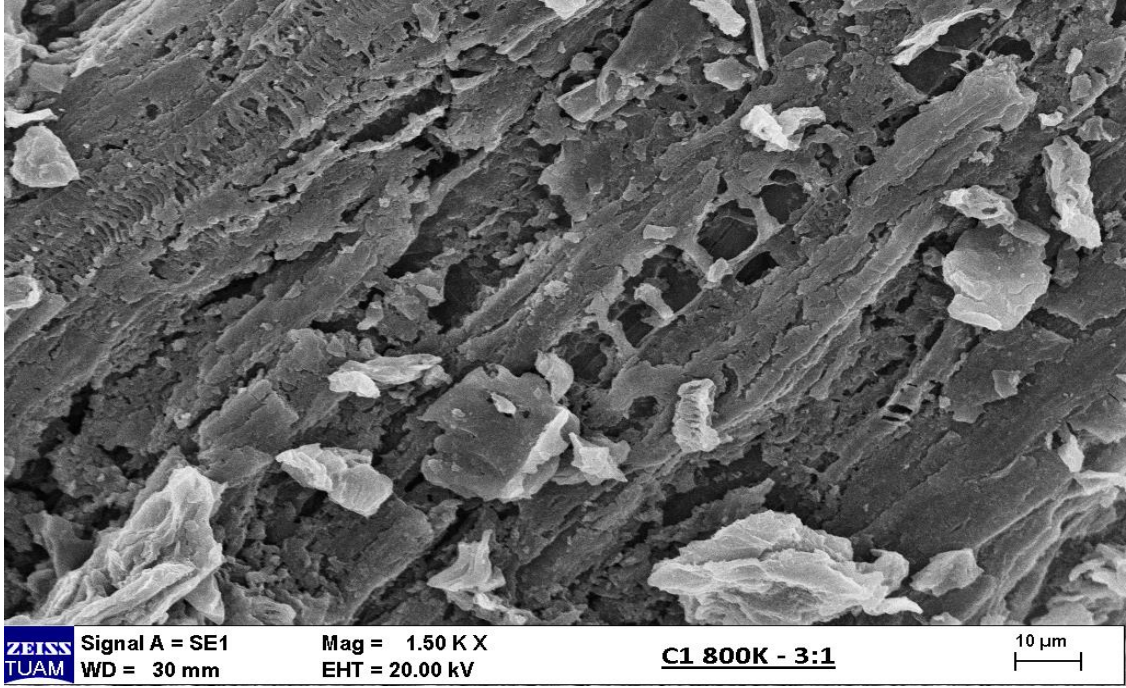
- Wang S, Coomes A, Haghseresht F, Lu G Q, 2005, “The Physical and Surface Chemical Characteristics of Activated Carbons and the Adsorption of Methylene Blue From Waste Water”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 440-446.
- Wang X, Zhu N, Yin B, 2008, Preparation of Sludge-Based Activated Carbon and Its Application In Dye Waste Water Treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 22–27.
- Yang R T, 1997, *Gas Separation by Adsorption Processes*, Imperial Collage Press, 1.st Edition, ISBN: 9781483162669, 632 p.
- Yuana H, Zhanga J, Lua Z, Mina H, Wuc C, 2009, Studies On Biosorption Equilibrium and Kinetics of Cd^{+2} by *Streptomyces* sp, K33 and HL-12, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 423–431.
- Zhang T, 2004, Preparation and Characterization of Carbon Molecular Sieves and Activated Carbons, Ph. D. Thesis, Kansas State University, Department of Chemical Engineering, Manhattan, Kansas
- Zorbay F, 2010, Yer fıstığı kabuklarından elde edilen sentetik aktif karbon ile metilen mavisi giderimi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 79s, İstanbul.

EKLER

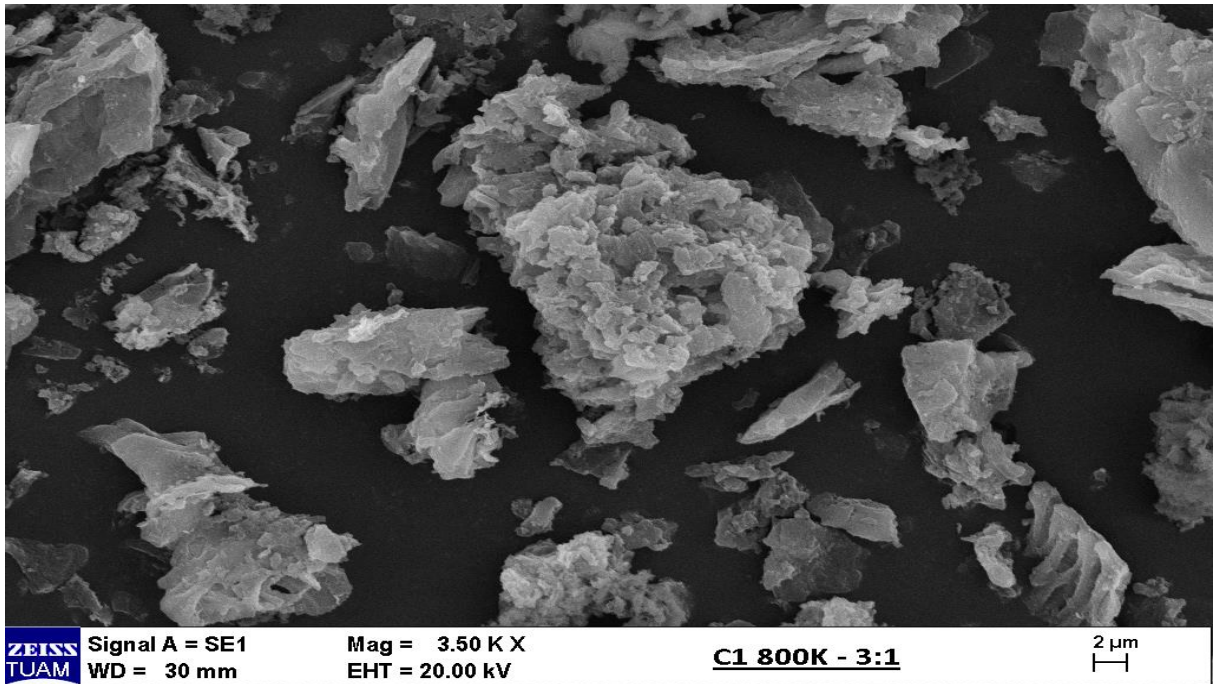
EK 1. Hammaddenin SEM Görüntüsü.

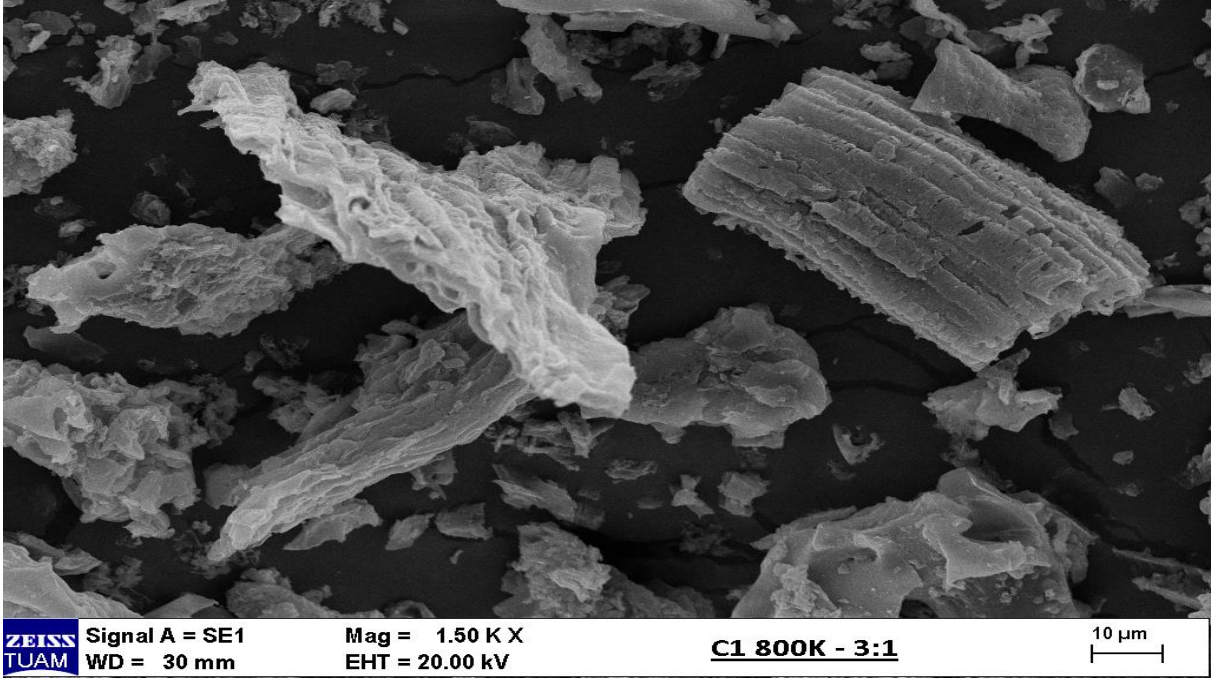


EK 2. Numunenin SEM Görüntüleri.



EK 2. (Devam) Numunenin SEM Görüntüleri.





EK 2.(Devam) Numunenin SEM Görüntüleri.

