

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**FINDIK KABUĞUNDAN FİZİKSEL VE KİMYASAL AKTİVASYONLA
AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Yiğit ÖRKÜN
(301081031)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 07 Haziran 2011

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ
(İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Sema AKYIL ERENTÜRK
(İTÜ)
Doç. Dr. Sevil YÜCEL (YTÜ)**

HAZİRAN 2011

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamda her türlü yardımı benden esirgemeyen, fikir ve tavsiyelerinden yararlandığım, bana rehberlik yapan çok saygıdeğer ve çok değerli hocam Doç. Dr. Nilgün Karatepe Yavuz'a içtenlikle teşekkür ederim.

Tezimde kullandığım hesaplamalarda bilgisini benimle paylaşan değerli hocam Prof. Dr. Reha Yavuz'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında bana her türlü yardımı sağlayan Ar. Gör. Neslihan Yuca'ya içtenlikle teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana her konuda yardımcı olan sevgili ablam Didem Örkün'e ve beni her konuda destekleyen arkadaşım ve meslektaşım Gizem Alkanok'a içtenlikle teşekkür ederim.

Son olarak tezimin hazırlanmasında maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs 2011

Yiğit Örkün
Çevre Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	xi
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
2. AKTİF KARBON	3
2.1 Tanımı.....	3
2.2 Aktif Karbonun Tarihçesi.....	4
2.3 Molekül ve Kristal Yapı.....	6
2.4 Kimyasal Yapı.....	7
2.5 Oksijen Yüzey Kompleksleri.....	8
2.6 Fonksiyonel Gruplar.....	9
2.7 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılabilen Hammaddeler.....	10
2.8 Aktif Karbon Kullanım Alanları.....	11
3. AKTİF KARBON ÜRETİMİ	13
3.1 Fiziksel Aktivasyon.....	14
3.2 Karbonizasyon.....	14
3.2.1 Aktivasyon.....	15
3.3 Kimyasal Aktivasyon.....	16
3.3.1 H ₃ PO ₄ Aktivasyonu.....	18
4. GÖZENEKLİ MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU	29
4.1 Gözenekli Malzemenin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Yöntemler.....	31
4.2 Gaz Adsorpsiyonu İle Karakterizasyon.....	32
4.3 Adsorpsiyon İzotermi.....	32
4.3.1 Freundlich İzotermi.....	34
4.3.2 Langmuir İzotermi.....	35
4.3.3 Brunauer, Emmett ve Teller veya B.E.T. İzotermi.....	36
4.4 Gözenek Yapısının Belirlenmesinde Uygulanan Yöntemler.....	37
4.4.1 t-plot Yöntemi.....	37
4.4.2 Dubinin Radushkevich (D-R) Yöntemi.....	38
4.4.3 Horvath-Kawazoe (HK) Yöntemi.....	39
4.4.4 Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) Yöntemi.....	39
4.4.5 DFT Yöntemi.....	40
5. AKTİF KARBON ÜRETİMİ İLE İLGİLİ DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
5.1 Hammadde Özellikleri.....	41
5.2 Aktif Karbon Üretimi.....	42
5.2.1 Fiziksel Aktivasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Üretimi.....	42
5.2.2 Kimyasal Aktivasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Üretimi.....	43
5.3 Aktif Karbon Numunelerinin Yüzey Alanlarının Belirlenmesi.....	44
5.4 Gözenek Yapısının SEM Yöntemi İle İncelenmesi.....	44
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	45
6.1 Fiziksel Aktivasyon Yöntemiyle Üretilen Aktif Karbon Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	45

6.1.1 Karbonizasyon Sıcaklığının Aktif Karbon Üretimine Etkisi	45
6.1.1.1 DR Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi	47
6.1.1.2 t-plot Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi	47
6.1.1.3 BJH Yöntemi ile Gözenek Analizi	48
6.1.1.4 DFT ve HK Yöntemleriyle Gözenek Analizi	48
6.1.2 Karbonizasyon Süresinin Aktif Karbon Üretimine Etkisi.....	50
6.1.2.1 DR Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi	51
6.1.2.2 t-plot Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi	52
6.1.2.3 BJH Yöntemi ile Gözenek Analizi	52
6.1.2.4 DFT ve HK Yöntemleri ile Gözenek Analizi	53
6.1.3 Aktivasyon Sıcaklığının Aktif Karbon Üretimine Etkisi	54
6.1.3.1 DR Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi	56
6.1.3.2 t-plot Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi	56
6.1.3.3 BJH Yöntemi ile Gözenek Analizi	57
6.1.3.4 DFT ve HK Yöntemleri ile Gözenek Analizi	57
6.1.4 Aktivasyon Süresinin Aktif Karbon Üretimine Etkisi	59
6.1.4.1 DR Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi	60
6.1.4.2 t-plot Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi	60
6.1.4.3 BJH Yöntemi ile Gözenek Analizi	61
6.1.4.4 DFT ve HK Yöntemleriyle Gözenek Analizi	61
6.2 Kimyasal Aktivasyon Yöntemiyle Üretilen Aktif Karbon Sonuçlarının Değerlendirilmesi	63
6.2.1 H ₃ PO ₄ Derişiminin Aktivasyon İşlemine Etkisi.....	63
6.2.1.1 DR Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi	65
6.2.1.2 t-plot Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi	66
6.2.1.3 BJH yöntemi ile Gözenek Analizi	67
6.2.1.4 DFT ve HK Yöntemleriyle Gözenek Analizi	67
6.2.2 Aktivasyon Sıcaklığının Aktif Karbon Üretimine Etkisi	69
6.2.2.1 DR Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi	71
6.2.2.2 t-plot Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi	72
6.2.2.3 BJH Yöntemi ile Gözenek Analizi	72
6.2.2.4 DFT ve HK Yöntemleriyle Gözenek Analizi	73
6.2.3 Aktivasyon Süresinin Aktif Karbon Üretimine Etkisi	75
6.2.3.1 DR Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi	76
6.2.3.2 t-plot Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi	77
6.2.3.3 BJH Yöntemiyle Gözenek Analizi	77
6.2.3.4 DFT ve HK Yöntemleriyle Gözenek Analizi	78
6.3 Aktif Karbon Numunelerinin SEM Sonuçlarının Değerlendirilmesi	80
6.4 Aktif Karbon Numunelerinin FTIR Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	81
7. GENEL SONUÇLAR.....	85
KAYNAKLAR.....	89

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1 : Fındık kabuğu numunesinin kısa analiz sonuçları.....	42
Çizelge 5.2 : Fındık kabuğu numunesinin yapısal analiz sonuçları.....	42
Çizelge 6.1 : Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanı değerleri ve kısa analiz sonuçları	46
Çizelge 6.2 : DR yöntemine göre N ₂ verilerinden elde edilen mikro gözeneklilik sonuçları	47
Çizelge 6.3 : t-plot yöntemine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar	48
Çizelge 6.4 : DFT ve HK yöntemlerine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar	50
Çizelge 6.5 : Farklı karbonizasyon sürelerinde elde edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanı değerleri ve kısa analiz sonuçları	51
Çizelge 6.6 : DR yöntemine göre N ₂ verilerinden elde edilen mikro gözeneklilik sonuçları	52
Çizelge 6.7 : t-plot yöntemine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar	52
Çizelge 6.8 : DFT ve HK yöntemlerine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar	54
Çizelge 6.9 : Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanı değerleri ve kısa analiz sonuçları	55
Çizelge 6.10 : DR yöntemine göre N ₂ verilerinden elde edilen mikro gözeneklilik sonuçları	56
Çizelge 6.11 : t-plot yöntemine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar ..	56
Çizelge 6.12 : DFT ve HK yöntemlerine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar	58
Çizelge 6.13 : Farklı aktivasyon sürelerinde elde edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanı değerleri ve kısa analiz sonuçları.....	60
Çizelge 6.14 : DR yöntemine göre N ₂ verilerinden elde edilen mikro gözeneklilik sonuçları	60
Çizelge 6.15 : t-plot yöntemine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar ..	61
Çizelge 6.16 : DFT ve HK yöntemlerine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar	63
Çizelge 6.17 : H ₃ PO ₄ derişiminin aktif karbon yüzey alanına etkisi ve kısa analiz sonuçları	65
Çizelge 6.18 : DR yöntemine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen mikro gözeneklilik sonuçları	66
Çizelge 6.19 : t-plot yöntemine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar ..	67
Çizelge 6.20 : DFT ve HK yöntemlerine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar	69
Çizelge 6.21 : Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanı değerleri ve kısa analiz sonuçları	71
Çizelge 6.22 : DR yöntemine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen mikro gözeneklilik sonuçları	72

Çizelge 6.23 : t-plot yöntemine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar ..	73
Çizelge 6.24 : DFT ve HK yöntemlerine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar ..	74
Çizelge 6.25 : Farklı aktivasyon sürelerinde gerçekleştirilen numunelerin BET yüzey alanları ve kısa analizi ..	76
Çizelge 6.26 : DR yöntemine göre N ₂ verilerinden elde edilen mikro gözeneklilik sonuçları ..	77
Çizelge 6.27 : t-plot yöntemine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar ..	77
Çizelge 6.28 : DFT ve HK yöntemlerine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar ..	79

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Grafit kristallerinin yapısı.....	6
Şekil 2.2 : Başlıca fonksiyonel gruplar	10
Şekil 3.1 : Aktif karbonun üretim şeması	13
Şekil 3.2 : Lignoselülozik maddelerin bileşenleri.....	24
Şekil 3.3 : H ₃ PO ₄ selüloz reaksiyonu ile levoglukosan oluşumu.....	25
Şekil 3.4 : Selülozun 450°C'nin altındaki sıcaklıklarda H ₃ PO ₄ ile fosfat ve polifosfat esterleri oluşturması	26
Şekil 3.5 : 450°C'nin üzerinde H ₃ PO ₄ 'ün yapıdan uzaklaşması.....	26
Şekil 4.1 : Gözenekli bir katının kesitinin şematik gösterimi	29
Şekil 4.2 : Adsorpsiyon izotermi	33
Şekil 4.3 : Örnek bir t-plot eğrisi	38
Şekil 6.1 : Farklı karbonizasyon sıcaklıkları için N ₂ izotermi	46
Şekil 6.2 : Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilmiş olan numunelerin BJH yöntemine göre belirlenmiş gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	48
Şekil 6.3 : İki farklı karbonizasyon sıcaklığında elde edilmiş olan numunelerin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	49
Şekil 6.4 : HK yöntemine göre elde edilen mikro gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacimlerinin karbonizasyon sıcaklığı ile değişimi.....	50
Şekil 6.5 : Farklı karbonizasyon süreleri için N ₂ izotermi	51
Şekil 6.6 : Farklı karbonizasyon sürelerinde elde edilmiş olan numunelerin BJH yöntemine göre belirlenmiş gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	53
Şekil 6.7 : İki farklı karbonizasyon süresinde elde edilmiş olan numunelerin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	53
Şekil 6.8 : HK yöntemine göre elde edilen mikro gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacimlerinin karbonizasyon süresi ile değişimi	54
Şekil 6.9 : Farklı aktivasyon sıcaklıkları için N ₂ izotermi	55
Şekil 6.10 : İki farklı aktivasyon sıcaklığında elde edilmiş olan numunelerin BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	57
Şekil 6.11 : İki farklı aktivasyon sıcaklığında elde edilmiş olan numunelerin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	58
Şekil 6.12 : HK yöntemine göre elde edilen mikro gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacimlerinin aktivasyon sıcaklığı ile değişimi.....	58
Şekil 6.13 : Farklı aktivasyon süreleri için N ₂ izotermi.....	59
Şekil 6.14 : Farklı aktivasyon sürelerinde elde edilmiş olan numunelerin BJH yöntemine göre belirlenmiş gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	61
Şekil 6.15 : Üç farklı aktivasyon süresinde elde edilmiş olan numunelerin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	62
Şekil 6.16 : HK yöntemine göre elde edilen mikro gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacimlerinin aktivasyon süresi ile değişimi	63
Şekil 6.17 : Farklı H ₃ PO ₄ derişimleri için N ₂ izotermi	64

Şekil 6.18 : Farklı H_3PO_4 derişimlerinde elde edilmiş olan numunelerin BJH yöntemine göre belirlenmiş gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	67
Şekil 6.19 : Üç farklı fosforik asit derişiminde elde edilmiş olan numunelerin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	68
Şekil 6.20 : HK yöntemine göre elde edilen mikro gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacimlerinin H_3PO_4 derişimi ile değişimi.....	69
Şekil 6.21 : Farklı kimyasal aktivasyon sıcaklıkları için N_2 izotermi.....	70
Şekil 6.22 : Farklı kimyasal aktivasyon sıcaklıklarında elde edilmiş olan numunelerin BJH yöntemine göre belirlenmiş gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	73
Şekil 6.23 : Farklı kimyasal aktivasyon sıcaklıklarında elde edilmiş olan numunelerin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	74
Şekil 6.24 : HK yöntemine göre elde edilen mikro gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacimlerinin kimyasal aktivasyon sıcaklığı değişimi.....	75
Şekil 6.25 : Farklı kimyasal aktivasyon süreleri için N_2 izotermi.....	75
Şekil 6.26 : Farklı kimyasal aktivasyon sürelerinde elde edilmiş olan numunelerin BJH yöntemine göre belirlenmiş gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	78
Şekil 6.27 : Üç farklı kimyasal aktivasyon süresinde elde edilmiş olan numunelerin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	79
Şekil 6.28 : HK yöntemine göre elde edilen mikro gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacimlerinin kimyasal aktivasyon süresi ile değişimi.....	80
Şekil 6.29 : Fiziksel aktivasyon yöntemi ile üretilen numunenin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.....	81
Şekil 6.30 : Kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilen numunenin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.....	81
Şekil 6.31 : Fiziksel aktivasyon yöntemi ile üretilen numunenin FTIR grafiği.....	82
Şekil 6.32 : Kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilen numunenin FTIR grafiği.....	82

FINDIK KABUĞUNDAN FİZİKSEL VE KİMYASAL AKTİVASYONLA AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Aktif karbon, herhangi bir şekilde yapısal formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen, oldukça yüksek gözenek ve iç yüzey yapısına sahip karbonlu malzemedir ve laboratuvar ölçekli olarak çok sayıda malzemeden üretilebilmektedir. Çok iyi bir adsorban olan aktif karbon, endüstride birçok alanda kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, aktif karbon üretmek için hammadde olarak Türkiye’de Doğu Karadeniz Bölgesinde bol miktarda yetiştirilen fındığın atığı olan, kolay ve sürekli elde edilebilen maliyeti düşük olan fındık kabuğu kullanılmıştır. Aktif karbon üretimi, fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. Fiziksel aktivasyon yöntemi karbonizasyon ve aktivasyon aşaması olmak üzere iki kademe de gerçekleşir. Karbonizasyon prosesi, hammaddedeki nem ve uçucu maddenin inert ortamda ısı yardımıyla uzaklaştırılmasıyla temel gözenek yapısının oluştuğu aşamadır. Bu çalışmada inert ortamı sağlamak amacıyla azot gazı kullanılmış ve karbonizasyon deneyleri farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilmiştir. Fiziksel aktivasyon prosesinde aktifleyici madde olarak CO₂ gazı kullanılmıştır. Fiziksel aktivasyon deneyleri farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal aktivasyon prosesi ise tek aşamada gerçekleşmiştir. Kimyasal aktivasyon işleminde, aktive edici kimyasal madde olarak H₃PO₄ tercih edilmiştir. Kimyasal aktivasyon deneyleri farklı sıcaklık, süre ve fosforik asit derişimlerinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın amacı, seçilmiş olan hammaddeye fiziksel ve kimyasal aktivasyon işlemleri uygulayarak, yüksek yüzey alanına, adsorpsiyon özelliklerine ve uygun gözenek boyut dağılımına sahip aktif karbon üretimini sağlamaktır. Bu amaçla, fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanları, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımları ile kısa analiz sonuçları incelenerek en uygun aktif karbon üretim koşulları belirlenmiştir.

ACTIVATED CARBON PRODUCTION AND CHARACTERIZATION FROM HAZELNUT SHELLS USING PHYSICAL AND CHEMICAL ACTIVATION

SUMMARY

Activated carbon is a generic term for a family of highly porous carbonaceous materials, none of which can be characterized by chemical analysis and prepared in the laboratory from a large number of materials. Active carbon which is a well known adsorbent can be used in many areas of industry.

In this study, hazelnut shells are used as the raw material for the production of activated carbon. The reasons of choosing hazelnut shells for the activated carbon production are mainly easy and continuous availability and low cost as well as its large amount of cultivation in eastern Black Sea region of Turkey. Activated carbon production from hazelnut shells can be performed in two different methods: the physical and the chemical activation. Physical activation is performed in two process: the carbonization and the activation. Carbonization is the process where the basic pore structure is formed by removing moisture and volatile substances from the raw material by applying heat in the inert conditions. In this study, nitrogen gas was used in order to ensure inert conditions and the carbonization experiments were performed in different temperatures and durations. CO₂ was used as the activation agent in the physical activation process. Like carbonization process, the activation experiments were also performed in different temperatures and durations.

However, the chemical activation process was performed in one phase where the H₃PO₄ was used as the activator. The chemical activation experiments were carried out in different temperatures, durations and acid concentrations.

The purpose of the study is to ensure the activated carbon production by performing some activation methods on the selected raw material to obtain a high surface area and adsorption properties with the proper pore size distribution. For this purpose the surface areas, pore volumes, pore size distributions and proximate analysis of the samples produced from hazelnut shell in different conditions were examined and the optimum production conditions of activated carbon were determined.

1. GİRİŞ

Aktif karbon, uygulama alanı çok geniş olan ve tarihi çok eskilere dayanan bir maddedir. Aktif karbon, herhangi bir şekilde yapısal formül veya kimyasal analiz ile tanımlanamayan, yüksek iç yüzey alanına ve karbon içeriğine sahip adsorbent malzeme olarak tanımlanmaktadır.

Aktif karbon, laboratuvar ölçekli olarak karbon içeriğine sahip birçok malzemeden üretilmektedir. Kullanılacak hammadde için bir sınırlama olmamasına rağmen, düşük inorganik yapılı, 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. Hammadde, hazırlanması düşünülen aktif karbon özelliklerini belirleyen en önemli etkenlerden birisidir.

Sahip olduğu özellikler (yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi), bu maddenin iyi bir adsorbent olarak endüstride kullanımını cazip hale getirmektedir. Kimya, gıda, eczacılık, petrol, maden, otomobil, nükleer, atık su ve gazların temizlenmesi gibi oldukça geniş uygulama alanına sahiptir. Aktif karbondaki aranılan özellikler; büyük iç yüzey alanı, yüksek yüzey reaktivitesi, uygun gözenek hacmi ve dağılımı ile mekanik dayanıklılıktır.

Ülkemizde aktif karbon kullanımı gerek endüstriyel uygulamalarda gerekse günlük yaşamda sık sık karşımıza çıkmasına rağmen endüstriyel anlamda aktif karbon üretimi gerçekleştiren bir tesis mevcut değildir. Bu nedenle aktif karbon çeşitli ticari isimlerle ithal edilerek kullanıma sunulmaktadır. Ancak aktif karbon üretimi ve kullanımıyla ilgili alanlarda birçok araştırma ve geliştirme çalışması mevcuttur. Çünkü ülkemiz aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılacak bir çok kaynağa sahiptir. Bu kaynaklar arasında karbon içeriği yüksek, rezervi bol linyit, biyokütle (odun talaşı, çeşitli meyve çekirdekleri ve kabukları vb.) ve endüstri atıkları yer almaktadır.

Bu çalışmanın amacı, ülkemizde Doğu Karadeniz Bölgesinde bol miktarda yetiştirilen fındığın atığı olan, kolay ve ucuza temin edilebilen, sürekliliğe sahip fındık kabuğundan fiziksel ve kimyasal yöntemlerle aktif karbon üretiminin araştırılmasıdır. Bu amaçla öncelikle fındık kabuğu belirli tane boyut aralığına getirilmiş, elde edilen numuneler fiziksel ve kimyasal aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Fiziksel aktivasyon işlemi karbonizasyon ve aktivasyon aşaması olmak üzere iki kademe de gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon aşamasında inert ortamı sağlamak amacıyla azot gazı kullanılmış ve karbonizasyon deneyleri farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilmiştir. Fiziksel aktivasyon aşamasında ise aktifleyici madde olarak CO₂ gazı kullanılmış ve aktivasyon deneyleri farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal aktivasyon işlemi ise tek aşamada gerçekleşmiştir. Kimyasal aktivasyonda, aktifleyici kimyasal madde olarak H₃PO₄ kullanılmış ve aktivasyon deneyleri farklı sıcaklık, süre ve fosforik asit derişimlerinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın amacı, seçilmiş olan hammaddeye fiziksel ve kimyasal aktivasyon işlemleri uygulanarak, yüksek yüzey alanına, adsorpsiyon özelliklerine ve uygun gözenek boyut dağılımına sahip aktif karbon üretimini sağlamaktır. Bu amaçla, fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanları, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımları ile kısa analiz sonuçları incelenerek en uygun aktif karbon üretim koşulları belirlenmiştir.

2. AKTİF KARBON

2.1 Tanımı

Aktif karbon, herhangi bir şekilde yapısal formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen, oldukça yüksek gözenek ve yüzey alanına sahip karbonlu malzeme şeklinde tanımlanabilmektedir. Aktif karbonun genişletilmiş yüzey alanı, gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile eşsiz bir adsorbent olarak kullanılmasını sağlar. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0.2 ml/g'dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise 400 m²'den (azot gazı kullanılarak BET yöntemine göre ölçülen yüzey alanı) daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç bin angstrom arasında değişmektedir.

Organik esaslı aktif karbon; bileşim olarak % 87-97 oranlarında karbon içermekte olup geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilir. Öte yandan kullanılan hammaddeye ve proste katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir [1].

Aktif karbon çok iyi bir adsorbandır ve günümüzde endüstri de geniş bir kullanım alanına sahiptir ancak aktif karbonun üretimi için uygun yöntem arama çalışmaları ve gözenek yapısının ve yüzey alanının geliştirilmesi yolundaki çalışmalar halen devam etmektedir [2].

Aktif karbonu diğer adsorbentlerden ayıran özellikler arasında;

- Ayırma ve saflaştırma gibi endüstriyel prosesler öncesinde nem giderme işlemine gereksinim duymaması,
- Geniş ve girilebilir iç yüzey alanı sayesinde polar olmayan veya çok az polar olan molekülleri adsorplama özelliğine sahip olması,
- Adsorpsiyon temelini Vander Wals bağlarına dayanması ve bunun sonucu olarak da rejenerasyon için gerekli olan enerji ihtiyacının diğer adsorbentlere oranla düşük olması yer almaktadır [3].

2.2 Aktif Karbonun Tarihçesi

Eski çağlarda karbon sadece yakıt olarak değil farklı amaçlar için de kullanılmıştır. Mısır papirüslerinde karbonun tıbbi amaçlarla kullanıldığına rastlanmıştır (MÖ 1500). Hipokrates zamanında, odun “char”ları çeşitli hastalıklar için kullanılmıştır. Eski Hintliler içme sularını kok kömüründen geçirip filtre etmişlerdir [4].

Japonya’da MS 13. yüzyılda Kashiwara Jingu, Nara’da inşaa edilmiş eski bir türbenin içerisinde kok kömürü filtresi kullanılan bir kuyu bulunmuştur [5].

1773’te, Scheele tarafından aktif karbonun gaz adsorpsiyon özelliği keşfedilmiştir. 1785’te Lowitz, odun kömürünün bir çok sıvıları renk giderme özelliği olduğunu gözlemlemiştir. 1808’de, şeker pancarı ve şeker kamışı endüstrilerinde hammaddesi kemik olan aktif karbon kullanılarak ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir.

İlk uygulamalarda, toz halindeki kemik charları bir kullanımdan sonra atılmaktaydı, fakat daha sonra bu kullanılan karbonların rejenere edilerek tekrar kullanılabilceği saptanmıştır. 1828 yılında granül halindeki kemik charları geliştirilmiş ve o zamana kadar kullanılan proseslere adapte edilmiştir. Sonra ki yıllarda bu prosesler geliştirilmiştir. Günümüzde şeker kamışı endüstrisinde renk giderme işleminde halen aktif karbon kullanılmaktadır.

19. yüzyılda, farklı hammaddelerden, ağartma özelliğine sahip aktif karbonların üretimi konusunda çalışmalar yapılmıştır. 1822’de, Bussy, kemik charlarının kandaki potas ile birlikte ısıtılması durumunda ağartma gücünün 30 kat arttığını tespit etmiştir. Laboratuvarda hazırlanan kan charları modern anlamdaki aktif karbonun ilk örnekleridir [6].

Eski Avrupa’da odun kömürü ve daha sonra kok kömürü, şeker pancarını rafine etmek için kullanılmıştır. Bu işlem Napolyon zamanında kıtaya karşı ambargo nedeni ile Fransa’da başlatılmıştır [5].

Klorür çözeltilisinden altının adsorplanmasında aktif karbon kullanımı ilk olarak 1847 yılında gerçekleşmiştir. Davis bu fikirden yola çıkarak 1880 yılında klörlü boğma liköründen altının alınması işleminde odun kok kömürünü kullanmıştır. Bu yöntem, Avustralya’da yaygın olarak kullanılmaktadır [4].

1865'te Hunter, hindistan cevizi charlarının gaz adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu saptamıştır. Hindistan cevizi charlarının o zamana kadar geliştirilen charlara göre daha iyi özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.

Stenhouse 1856'da, un, katran ve magnezyum karbonat karışımını ısıtarak ağartıcı char; Lee 1863'te, turbayı, hava ve buhar ile ısıtarak, koku giderici özelliğe sahip aktif karbon hazırlamışlardır. Fakat bu ürünlerin ticari boyutta üretimleri olmamıştır [6]. 1894 yılında Johnson, siyanat çözeltisinden altın eldesinde odun kok kömürünün kullanılması patentini almıştır [4].

1900 ve 1901'de Ostrejko, modern ticari aktif karbonun patentini almıştır. Bu proste, bitkisel kaynaklı maddeler metal klorürlerle karıştırılıp uygun sıcaklıkta karbonize edilmiştir. Yapılan bir diğer çalışmada, bitkisel odun CO₂ gaz atmosferinde yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak aktive edilmiştir.

İlk ticari toz aktif karbon, Eponit, 1909'da Ostrejko'un patenti kullanılarak odun ile hazırlanmıştır. Norit, 1911 yılında şeker endüstrisinde kullanılan aktif karbonu Hollanda'da üretmiştir. Amerika'da ilk aktif karbon üretimi soda hamuru (pulp) üretiminde açığa çıkan atık ürün olan siyah külün değerlendirilmesi amacıyla yapılan çalışmalarla gerçekleştirilmiştir. Siyah kül fabrikalarda pigment olarak kullanılmaktaydı. Fabrikadaki bir çalışan tesadüfen siyah külün ağartma özelliğini farketmiştir. Günümüzde bu ürün "Filtchar" olarak bilinmektedir. Bu ürünün özelliklerinin her parti üretimi esnasında değişiklik göstermesi, istikrarlı bir ürün kalitesi göstermemesi nedeniyle bu ürünün pazarlanmasında güçlüklerle karşılaşmıştır. Geliştirilen Sudan III metodu ile filtchar'ın özellikleri eskiye göre daha iyi karakterize edilmeye ve tüketim için daha üniform özellikler gösteren aktif karbonlar üretilmeye başlanmıştır.

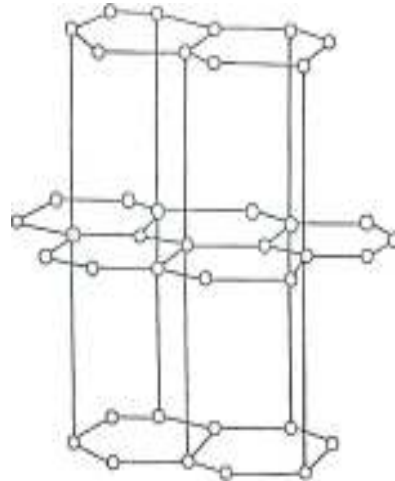
1915'te I. Dünya Savaşı sırasında Almanlar klor gazını silah olarak kullanmışlardır. Bu gaz insanların nefes almalarını engelleyip, boğulmalarına sebep olmaktadır. Rüzgarla dağılan bu gaza karşı her iki taraf da korunma yolunu bilmiyordu. Bu durum, zaman zaman Alman askerlerinin de ölmesine neden olmaktadır. Almanların bu gaza karşı korunmak için aktif karbon içeren gaz maskeleri kullanmaya başlaması, aktif karbonun ilk olarak savunma amaçlı kullanımını gündeme getirmiştir.

Aktif karbonun en önemli uygulama alanı sudan tat, koku, renk verici ve istenmeyen organik kirliliklerin uzaklaştırılması işlemidir. Bir çok ecza ve kimya ürünlerinin saflaştırılmasında gaz faz uygulaması olarak karşımıza çıkmaktadır. Son yıllarda aktif karbonun hidrometalurji alanında altın, gümüş ve molibdenin geri kazanımındaki uygulamaları giderek artmaktadır. Günümüzde aktif karbonlar doğrudan veya dolaylı yollarla da olsa gündelik hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir [6].

Aktif karbonun, dünyadaki çevresel uygulama ve su temizleme alanlarındaki kullanımı, yıllık 300 milyon kg olup, bu değer her yıl %7 oranında artış göstermektedir [7].

2.3 Molekül ve Kristal Yapı

Aktif karbonun molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Aktif karbonla, karbon siyahı arasındaki fark karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından elde edilmektedir. Karbon siyahı ve aktif karbonun temel birim yapısı saf grafitin yapısına benzemektedir. Karbon siyahı, boyama amacıyla kullanılan bir çeşit renk pigmentidir. Grafit kristalleri (Şekil 2.1) birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3.354 Å uzaklıkta zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır.



Şekil 2.1 : Grafit kristallerinin yapısı [8]

Karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık 1.415 Å'dır. Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron bağ ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çifte bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu, grafit için baskın yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, bir çok aromatik çekirdek (grafitteki benzer) oluşmaktadır. X-ışını ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristalin yapısında olduğunu göstermektedir. Düzlemlerin yarıçapı 150 Å'dır. Mikrokristaller arasındaki uzaklık 20-50 Å'dır [8].

Hazırlama metodundan ve safsızlıkların olmasından dolayı mikrokristalin yapıda bazı boşluklar oluşmaktadır. Garten ve Weiss'a [9] göre, hazırlama işlemi veya hammaddenin doğasından dolayı, düzlemin kenarındaki halka yapılar heterosiklidir. Heterosiklik gruplar, adsorpsiyon, desorpsiyon özelliklerini ve komşu düzlemin uzaklığını etkilemektedir [8].

Aktif karbonun yapısı, grafitte göre düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonudur. Hegzagonal karbon halkaları, bazı molekül kırılmasına uğramış, rastgele sıralanmış, biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla 'turbo ince tabakalı' olarak belirtilebilmektedir. Aktif karbonlardaki yüksek mertebeden yapısal bozukluklar nedeniyle, düzlemsel katmanların köşelerindeki karbon atomları için birçok reaksiyon olasılığı vardır. Sonuç olarak, genellikle kırık grafitik halka sistemlerinin kenarlarında mevzilenmiş oksijen içeren organik fonksiyonel gruplar karbonun yüzeyinde bulunmaktadır [4].

2.4 Kimyasal Yapı

Serbest elektronların (özellikle polar veya polarize olabilen maddeler) varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini etkilemektedir. Aktif karbon, oksijen ve hidrojenle kimyasal bağ yapmış elementleri içermektedir. Bu elementler hammaddeden gelebilmekte veya ideal olarak gerçekleştirilemeyen karbonizasyon sonucunda ortaya çıkmakta ve aktivasyon süresince yüzeyle kimyasal bağ yapmaktadır. Mineral madde, oksijen ve hidrojen aktif karbonun özelliklerini etkilemektedir. Mineral madde yapısı, aktif karbonun cinsine göre bileşimini

değişmektedir. Elektrolit ve elektrolit olmayan çözeltilerin adsorpsiyonunda mineral maddenin küçük miktarları bile önem taşımaktadır [8].

2.5 Oksijen Yüzey Kompleksleri

Karbon yüzeyini oksidasyona uğratmanın temel amacı, daha çok oksijen içeren hidrofilik yüzeye sahip olmasını sağlamaktır. Yüzey fonksiyonel grupları oluşumu, karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri süresince aktive edici veya ortamda bulunan bazı safsızlıkların hammadde ile olan doğrudan teması sonucu meydana gelmektedir [10].

Oksijen, karbon ile C_xO_y gibi çeşitli kompleksler yapmaktadır. Bu kompleksler yeterince yüksek sıcaklığa ısıtıldıklarında, CO ve CO₂ gazını verecek şekilde bozunmaktadır. Oksijen içeren yüzey komplekslerini oluşturmanın çeşitli yöntemleri vardır; oksitleyici gazların kullanımı, oksitleyici çözeltilerin kullanımı. Kullanılan oksitleyici gazlar; su buharı, CO₂ ve azot oksitlerdir. Oksitleyici çözeltiler; asidik potasyum permanganat, nitrik asit, sülfirik asit, sodyum hipoklorit, amonyum persülfat gibi kimyasal maddelerdir.

Yüzey oksitler ikiye ayrılır; asidik ve bazik. Asidik yüzey oksitler, 473-773 K arasında karbonun oksijen ile yanmasıyla veya sulu oksidasyon çözeltileri ile elde edilmektedir. Bazik yüzey oksitler, vakumda ve inert atmosferde ısıtma yapıldıktan sonra, oksijen ile temas ettirilmek ve daha sonra düşük sıcaklıklara soğutulularak elde edilmektedir. Asidik yüzey oksitlerin baskın olduğu karbonlara L-karbonlar, bazik grupların baskın olduğu karbonlara H-karbonlar adı verilmektedir. Elektrokinetik çalışmalara göre, H-karbonlar pozitif yüzey potansiyeli, L-karbonlar negatif yüzey potansiyeli göstermektedir [8].

Karbonlu bileşiklerin adsorban olarak kullanımı oldukça yaygındır. Gözenek yapılarının ve yüzey alanlarının öneminin yanında yüzeylerinin kimyası, çeşitli maddeleri adsorplamada önemli rol oynamaktadır. Karbonun yüzey kimyası, karbon yüzeyinin heteroatomları ile ilgili olup asidik veya bazik yüzey fonksiyonel grupları ile belirlenir. Fakat şimdiye kadar karbon yüzeyinin temel karakteri tam olarak anlaşılamamıştır. Karbon-oksijen yüzey bileşikleri su adsorpsiyonu, sıcaklık programlı desorpsiyon veya Boehm metodu gibi teknikler ile belirlenebilmektedir [11].

2.6 Fonksiyonel Gruplar

Aktif karbondaki fonksiyonel gruplar yardımıyla sıvı çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması, söz konusu iyonların fonksiyonel gruplarla kararlı yüzey bileşikleri oluşturması şartına bağlıdır. Bu iyonları tutabilme derecesi yüzey fonksiyonel grupların özelliklerine bağlıdır. Adsorplama özelliği ve aktif karbonun seçiciliği bu durumda önem kazanmaktadır.

Aktif karbonu modifiye etmek için gerekli oksidasyon koşulları, yüzey fonksiyonel gruplarının oksijen içeren yapısına önemli ölçüde bağlıdır. Bu grupların, karbonlu malzemenin asitleri ve bazları çekme kabiliyetine, sıvılardan ve gazlardan organik maddeleri tutmasına, katalitik özelliklerin elektron ve proton değiştirme reaksiyonunu göstermede ve özellikle sıvı çözeltilerden ağır metalleri uzaklaştırmasında seçici olmasında çok büyük etkisi vardır. Okside olmuş karbondaki fonksiyonel grup dağılımı yüzey oksidasyonuna ve onun derecesine bağlıdır.

Yüzey fonksiyonel gruplar, titrasyon, nötralizasyon, metilasyon ve çeşitli spektrometrik yöntemler ile belirlenmektedir. Aktif karbonun yüzey grupları şu şekilde sınıflandırabilmektedir:

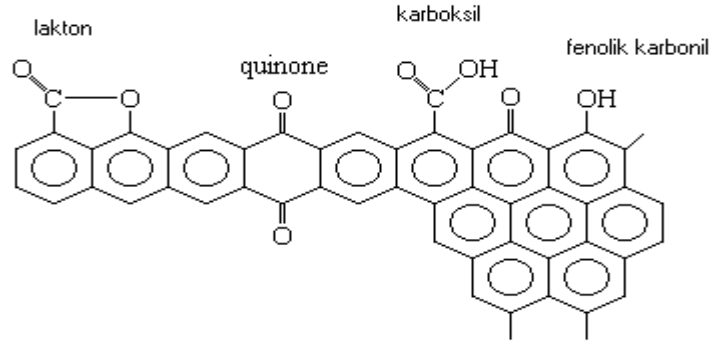
- Karboksilik gruplar
- Fenolik hidroksilik gruplar
- “Kuion” tipi karbonil gruplar
- Normal laktonlar
- “Fluoresceintype” laktanlar
- Karboksilik asit anhidritler
- Siklik peroksitler

Aktif karbonun yapısı içerisinde bulunabilecek başlıca önemli fonksiyonel gruplar Şekil 2.2’de görülmektedir.

Karboksilik gruplar, laktanlar ve fenolik gruplar “asidik” yüzey oksitlerdir. Boehm ve Ç.A. [12], bu asidik grupları farklı bazlarla nötralize ederek tespit etmişlerdir. NaHCO_3 , NaCO_3 , NaOH ve sodyum etoksit, karboksilik grupları nötralize etmektedir. NaCO_3 , karboksilik, f-laktanlar ve fenolik grupları nötralize etmektedir.

Bu yöntem, bazik yüzey oksitlerin yapısının belirlenmesi için çok uygulanabilir bir yöntem değildir.

Aktif karbondaki karboksilik grupların varlığı kalsiyum asetat, sodyum bikarbonat, diazometan gibi tuz çözeltileri ile iyon değiştirici işlemin yapılmasıyla veya infrared analiz ile karakterize edilebilmektedir [8].



Şekil 2.2 : Başlıca fonksiyonel gruplar [13]

2.7 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılabilen Hammaddeler

Aktif karbon üretimi için seçilecek olan hammadde de düşük inorganik bileşenli olması, yüksek karbon içeriğine sahip olması ve düşük maliyetli olması istenir. Aktif karbon üretimi sırasında uygulanan karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri sonucunda ürünün mineral madde oranı seçilen hammaddeye göre değişiklik gösterebilir. Hammaddenin yoğunluk ve uçucu madde içeriği önemlidir. Yüksek yoğunluk, karbonun yapısal dayanımını artırmaktadır. Yani, kullanım süresince parçacıkların ufalanmaya karşı dayanımını artırmaktadır. Kolay bulunabilmesi ve ucuz olması nedeniyle kömür çeşitleri, en sık kullanılan aktif karbon hammaddeleridir. Bununla birlikte, yenilenebilir bazı kaynaklardan da aktif karbon üretilmektedir. Aktif karbon üretiminde kullanılacak hammaddeyi seçerken göz önünde bulundurulacak kriterler şunlardır;

- Yüksek kaliteli aktif karbon elde edilebilmesi için potansiyel
- Minimum inorganik bileşen içeriği
- Hammaddenin fiyatı ve temin edilebilecek miktarı

- Hammaddenin depolama ömrü
- Hammaddenin işlenebilirliği

Kullanılan hammaddeye göre elde edilen aktif karbonun özellikleri değişmektedir. Hammaddenin uçucu madde içeriği ve yoğunluğu elde edilen aktif karbonun özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Odun ve lignin gibi düşük yoğunluklu maddeler yüksek uçucu madde içermektedir. Bunlardan üretilen aktif karbon, düşük yoğunluklu ve büyük gözenek hacimli olması nedeniyle, gaz adsorpsiyonu için uygun olmamaktadır.

Hammadde, gerekli olduğu durumlarda asit çözeltisiyle, çözücülerle veya sadece saf su ile yıkanarak aktivasyon prosesini etkilemesi muhtemel safsızlıklardan arındırılır. Yıkama işlemleri ardından hammadde üzerindeki nemin giderilmesi amacıyla kurutma yapılır. Hammaddenin aktivasyon öncesi geçirdiği adımlardan biri de boyutlandırma dır. Bu işlem istenen boyutta ve gözenek yapısında aktif karbon üretilmesi için gereklidir. Hammaddenin tanecik boyutununun üretilen aktif karbonun yüzey alanı, mikro gözenek hacmi gibi önemli özellikleri üzerine etkisi olabilmektedir.

2.8 Aktif Karbon Kullanım Alanları

Günümüzde yaygın şekilde kullanılan aktif karbonların kullanım alanları, genel olarak sıvı ve buhar faz uygulamaları şeklinde sınıflandırılmaktadır.

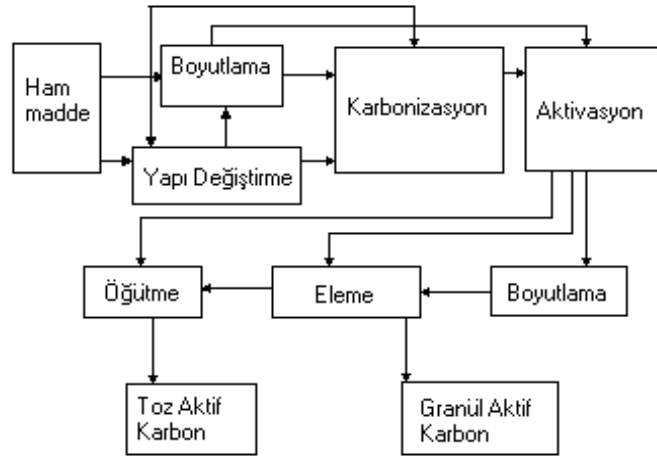
Sıvı faz uygulamalarında; toz, granül ya da şekilli aktif karbonlar kullanılır. Bu şekilde kullanılan aktif karbonlarda makropor hacmi önemli oranda fazladır. Bu durumda büyük moleküllerin adsorpsiyonunu önemli ölçüde arttırmaktadır [14]. Bu aktif karbonlar çözeltide kirliliklere neden olabilecek renk, koku, tat gibi etkilerin uzaklaştırılmasını sağlar. Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar; endüstriyel, içme ve yer altı suyu arıtımında kimyasal saflaştırıcı olarak ve renk giderimi için, havuzlarda organik maddelerin uzaklaştırılması için, yüksek saflıkta su elde edilmesinde ve son zamanlarda maden cevherlerinden altın eldesinde kullanılmaktadır [15,16].

Gaz faz uygulamalarında 1000-2000 m²/g yüzey alanına sahip ve sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlardan daha dayanıklı, daha yüksek yoğunluğa sahip granül halde veya farklı şekillere sahip aktif karbonlar kullanılmaktadır [17]. Gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar; çözücü geri kazanımında, endüstriyel havalandırmalarda organik buharların adsorpsiyonu, filtre birimleri ve baca gazlarından ağır metallerin uzaklaştırılması gibi işlemlerde kullanılmaktadır [16,17].

3. AKTİF KARBON ÜRETİMİ

Aktif karbon genel olarak fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı şekilde üretilir. Fiziksel işlemler de iki adımdan oluşur; hammaddenin karbonizasyonu ve bu işlemi takiben buhar, CO₂ ve hava gibi oksitleyiciler kullanılarak kontrollü gazlaştırma işlemidir. Kimyasal işlemler ise fizikselden tek farkı olarak üretim tek aşama da gerçekleştirilir ve kimyasal bir ajan kullanımı söz konusudur.

Aktif karbonun en genel üretim şeması Şekil (3.1)'de görülmektedir. Bu üretim özellikleri, hammaddenin özelliklerine veya uygulanan aktivasyon özelliklerine göre değişiklikler gösterebilmektedir.



Şekil 3.1 : Aktif karbonun üretim şeması [18]

Aktif karbon üretiminde kullanılacak olan hammadde yani fındık kabuğu önce 105 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca bekletilmiş ve içindeki nemin giderilmesi sağlanmıştır. Kuruyan numune, kırma öğütme cihazında öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi gerçekleştirildikten sonra elek kullanılarak numune literatürlerdeki benzer çalışmalar da uygulanan tane aralığı olan 0,85-1,0 mm arasına elenmiştir.

Öğütme işlemi sonrasında, fındık kabuğu numuneleri, karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerine tabi tutularak aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyon işleminde aktive edici kimyasal olarak fosforik asit (H₃PO₄) seçilmiş ve hammaddeye kimyasal ajan / hammadde oranı 2:1 oranında çözelti oluşturulmuştur.

Numuneler üzerinde gerçekleştirilen fiziksel ve kimyasal aktivasyon işlemlerinde farklı koşullar incelenmiştir. Bu deneyler esnasında inert ortam sağlamak için azot gazı tercih edilmiş ve azot gazı akış hızı 300 ml/dk değerinde sabit tutulmuştur. Aktivasyon işlemi tamamlandıktan sonra, numunenin sıcaklığının ortam sıcaklığına düşmesi azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyon işleminde bu aşamadan sonra kaynar saf su ile süzülen suyun ph değeri, saf suyun ph değerine eşit olana kadar yıkama işlemi yapılmıştır. Daha sonra 24 saat süre ile 105 °C de etüvde kuruduktan sonra yüzey alanı, gözenek dağılımı gibi incelemeler yapılmak üzere hazır hale getirilmiştir.

3.1 Fiziksel Aktivasyon

Aktif karbon hazırlanması fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere başlıca iki yöntem ile gerçekleştirilmektedir. Hammadde, başlangıç özelliklerine bağlı olarak aktivasyon öncesi çeşitli işlemlere de tabi tutulabilmektedir.

3.2 Karbonizasyon

Karbonizasyon, hammadde içerisindeki nemin ve uçucu maddenin inert ortamda giderilmesi sonucunda temel gözenek yapısının oluştuğu bir işlemdir. Karbonizasyon sonucunda, ürünün karbon içeriği ve mineral maddenin özelliğine göre kül içeriği göreceli olarak artmaktadır.

Kaliteli ve verimli karbonize ürün elde etmek için önemli parametreler; sonuç sıcaklık, sonuç sıcaklıkta kalma süresi, hammaddenin doğal ve fiziksel durumudur. Düşük ısıtma hızı ile piroliz sonucunda, düşük uçucu madde giderme ve yüksek katı ürün (char) verimi elde edilebilmektedir. Çünkü dehidrasyon artmakta ve polimerik bileşenler daha kararlı olmaktadır. Char'ın mikro gözenekliliğinin, piroliz işlemindeki ısıtma hızından ve hammaddenin bileşiminden bağımsız olduğu görülmüştür [19]. Temel mikro yapı 500°C'de oluşmaktadır. Bu gözeneklerin bazıları oluşan piroliz ürünleri yüzünden başlangıçta kullanılamaz hale gelmekte, ancak yüksek sıcaklık uygulanarak tekrar kullanılabilir hale getirilebilmektedir. Yukarıda bahsedilen faktörler sonuç ürünün kalitesini ve aktivasyonunu etkilemektedir.

Karbonizasyon prosesi şu özellikleriyle dikkate alınır [20];

- Hetero atomların ve uçucu bileşenlerin giderimi ile karbonla zenginleşmesi,
- İç alanın genişletilmesi veya uçucu maddenin uzaklaştırılması ile alan açılması,
- Karbonca zenginleşen maddede çapraz bağların oluşarak maddenin rijitliğinin gelişmesi,
- Sınırlı iki boyutlu grafit yapısının artan sıcaklıkla birlikte gözenek gelişimine son vermesi.

3.2.1 Aktivasyon

Aktivasyon işleminde, karbonizasyon süresinde oluşmuş olan gözeneklerin hacmi ve yarıçapı artar ve yeni gözenekler oluşur. Gözeneklerin yapısını ve gözeneklerin boyut dağılımını karbonizasyonun koşulları ve hammaddenin yapısı belirler.

Aktivasyon amacıyla kullanılan maddenin aktif oksijen içeriği, karbon iskeletin reaktif kısmını etkilemektedir. Aktivasyon işleminde sağlanan aktivasyon derecesi, aktivasyon sıcaklığına ve kullanılan gazın yapısına bağlıdır. Karbon iskeletin bozunması, söz konusu yüzeyin farklı bölümlerinde farklı hızlarda meydana gelmektedir.

Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktive edici maddeler genellikle buhar, CO₂ veya yanma gazı ürünleri olmakla beraber klor, kükürt buharları, SO₂, amonyak ve diğer bazı gazlar da nadiren de olsa aktivasyon amacıyla kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalarda buhar ve CO₂ en çok karşılaşılan fiziksel aktive edici maddelerdir.

Karbondioksit ile gerçekleştirilen aktivasyonda, karbonun CO₂ ile olan en temel tepkimesi endotermiktir ve stokiometrik tepkime denklemi şu şekilde yazılabilmektedir [17]:



Bu reaksiyonun, aşağıda belirtilen reaksiyon mekanizmalarına göre gerçekleştiği belirtilmektedir [17].

Mekanizma-I





Mekanizma-II



Bu iki mekanizmanın arasındaki temel farklılık, CO'in olumsuz etkisinin açıklanmasından kaynaklanmaktadır. CO, hem aktif merkezler tarafından kimyasal olarak adsorplanmakta, hem de geri reaksiyonun hızını artırmaktadır. Reaksiyon hızı, serbest aktif kısımların sayısına bağlıdır.

Birinci mekanizmada (3.2) nolu denklemini geri reaksiyon hızının ihmal edilebilir düzeyde olduğu ve CO'in olumsuz etkisinin, aktif kısımların denklem (3.4)'te gösterildiği şekilde, adsorplanmış CO ile bloke edilmesinden kaynaklandığı ileri sürülmektedir. 2. mekanizmaya göre, (3.2) reaksiyonunun geri tepkime hızının önemli olduğu ve CO'in etkisinin (3.5) nolu denkleme göre reaksiyonun denge durumu ile açıklanmaktadır. (3.3) nolu reaksiyonun çok yavaş ilerlediği hemen hemen konu ile ilgili araştırma yapan bütün çalışmacılar tarafından kabul edilen bir durumdur.

CO₂ ile aktivasyon, buhar ile gerçekleştirilen aktivasyondan daha yüksek sıcaklık gerektirmektedir (750-1000°C). CO₂ ile reaksiyon için kullanılacak katalizörler alkali metal karbonatlardır. CO₂ ile aktivasyonun endüstriyel uygulamalarında, aktivasyonda kullanılan gaz, içerisine bir miktar buhar ilave edilmiş baca gazı karışımıdır.

3.3 Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işlemi, genel olarak, kimyasal aktifleyici bir madde ile hammaddenin belirli bir sıcaklıkta bozundurulması esasına dayanmaktadır.

Kimyasal aktivasyon prosesinde hammadde dehidrasyon maddesi ve oksitleyici ortam olarak fonksiyon gösteren bir aktive edici madde ile karıştırılır. Kimyasal aktivasyon prosesinde çinko klorür, fosforik asit, alüminyum klorür, magnezyum klorür, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit gibi birçok madde aktivasyon maddesi olarak kullanılabilir, fakat bunlardan en sık kullanılanları çinko klorür, potasyum hidroksit ve fosforik asittir [21].

Lignoselülozik yapıların karbonizasyonu sırasında yapıda büzülme meydana gelmektedir. Karbonizasyon sırasında meydana gelen bu boyut değişimi kimyasal aktivasyon prosesinde daha büyük önem kazanmaktadır. Çünkü aktivasyon maddesi yapıların içerisine nüfuz ederek artan sıcaklıkla birlikte beklenen büzüşmenin olmasını engeller. Yani aktivasyon maddesi mikrogözeneklilik oluşumu sırasında bir kalıp gibi davranım gösterir [21].

Kimyasal aktivasyon prosesinde oldukça düşük proses sıcaklığının bir sonucu olarak grafitik bazal yüzeyler bulunmaz. Onun yerine her tanecik, kısmen aromatik, kısmen alifatik organik molekül yada neredeyse sonsuz sayıda farklı monomerlerden oluşan çapraz bağlı polimerler olarak bulunabilir. Böylece mikro gözeneklerdeki duvarlar bile düzgün olmayıp pürüzlü bir durum gösterir ve çok miktarda farklı cinsten atomlar (en çok oksijen) içerir [22].

Kimyasal aktivasyon prosesinin mekanizması kullanılan aktivasyon maddesine göre farklılık göstermektedir. Dolayısıyla kimyasal aktivasyon prosesine etki eden parametreler de kullanılan aktivasyon maddesine bağlı olmaktadır. Örneğin lignin ile yapılan çalışmada $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 için en uygun aktivasyon sıcaklığının $400-600^\circ C$ arasında belirlenirken; $NaOH$, KOH , K_2CO_3 ve Na_2CO_3 gibi alkali metal içeren aktivasyon maddeleri için bu değer $500-800^\circ C$ arasında olduğu belirlenmiştir. Alkali metal içeren bileşiklerle yapılan aktivasyon işlemlerinde elde edilen aktif karbonların yüzey alanı $2000 m^2/g$ civarındadır ve bu değerler ticari aktif karbondan oldukça yüksektir [23].

Kimyasal aktivasyon yöntemin üstünlükleri:

- Aktivasyon genel olarak tek adımda gerçekleştirilmektedir,
- Fiziksel aktivasyona oranla daha düşük aktivasyon sıcaklığı gerektirmektedir,
- Fiziksel aktivasyona oranla daha düşük aktivasyon süresi gerektirmektedir,
- Daha yüksek katı ürün verimi,
- Gelişmiş mikro gözenek hacmi,
- Daha büyük yüzey alanı oluşturabilmektedir.

Olumsuz yönleri ise;

- Kullanılan aktivasyon maddesinin çevreye etkisi,
- Aktif karbon içerisinde kullanılan aktivasyon maddesinden kaynaklanan safsızlıklar oluşması,
- Aktivasyon işlemi sonrasında yıkama prosesine gerek duyulmasıdır.

Kimyasal aktivasyon işleminde önemli bir faktör susuz aktivasyon maddesinin, başlangıç kuru maddeye ağırlıkça oranı şeklinde tanımlanan impregnasyon derecesidir. Hammadde ile aktive edici madde, karbonizasyon sürecinden önce aşağıdaki şekillerde muamele edilebilmektedir.

- Hammadde ile aktive edici maddenin fiziksel olarak doğrudan karıştırılması
- Hammadde ile aktive edici maddenin belirli bir derişimdeki çözeltisinin karıştırılması
- Hammadde ile aktive edici maddenin birlikte yoğurularak hamur haline getirilmesinden sonra 110°C’de kurutulması.

Hammadde ve aktive edici maddenin doğrudan olarak karıştırılması, daha ziyade toz aktif karbon üretimi prosesinde uygulanır. Tanecik aktif karbon üretiminde genellikle çözeltiden impregnasyon yöntemi tercih edilir. Zira bu tür aktif karbon üretiminde aktive edici madde ve tanecik teması daha büyük önem kazanmaktadır. Örneğin yapılan bir çalışmada [24] hammadde tanecikleri aktive edici madde çözeltisi ile 85°C’de buharlaşma olmadan karıştırılmış ve böylece taneciklerin hidrasyonu sağlanmıştır. Bu sayede aktive edici maddenin hammaddenin iç kanallarına girişi daha etkin şekilde sağlanmıştır. Bu işlemin ardından çözeltinin kısmi veya tam buharlaştırılması ile aktive edici maddenin taneciklerin iç yüzeyini kaplanması sağlanmıştır.

Aktive edici madde çözeltisi ve hammadde taneciklerinin oda sıcaklığında karıştırılarak bir süre bekletildikten sonra ısıl işleme tabi tutulması da uygulanan impregnasyon yöntemleri arasındadır [25].

3.3.1 H₃PO₄ Aktivasyonu

H₃PO₄ aktivasyonunun diğer aktivasyon yöntemlerinden ayrılan önemli özellikleri düşük sıcaklıkta ve tek adımda gerçekleşmesidir. Ayrıca H₃PO₄’ün tamamına yakını çok adımlı ekstraksiyon ile geri kazanılabilmektedir [26].

H₃PO₄ aktivasyonu kütle kaybını azaltmaktadır. Bunu öncelikle dehidrasyonu arttırarak katının yapısal olarak tekrar düzenlenmesine katkı sağlaması, ikinci olarak da hava atmosferinde yanmayı önleyerek gerçekleştirmektedir [27]. Bu özellikleriyle H₃PO₄ aktivasyonunu diğer aktivasyon proseslerine oranla daha ekonomik bir yöntem olarak tanımlanabilmektedir.

Literatürde çeşitli biyokütlelerden aktif karbon üretimi ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Yapılan çalışmalarda genellikle impregnasyon oranı, aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi, gaz atmosferi gibi değişkenler incelenmiştir. Literatür de yer alan çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir;

Kaghazchi ve Soleimani [28] gerçekleştirdikleri çalışmada, değişik tarımsal hammaddelerden (kayısı kabuğu, ceviz kabuğu, badem kabuğu, fındık kabuğu gibi) fosforik asit (H₃PO₄) ve çinko klorür (ZnCl₂) kullanarak kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretimini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, uygulanan aktivasyon sıcaklığının ve kullanılan kimyasal ajan impregnasyon oranının, aktif karbon üretiminde belirleyici etkileri olduğunu saptamışlardır. Ayrıca, karbon dioksit kullanarak fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretimini gerçekleştirmişler, karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının aktif karbon üretimine etkilerini incelemişlerdir.

Diaz ve çalışma arkadaşları [29] yaptıkları çalışmada; aktif karbon üretimi için hammadde olarak kestane, ceviz ve sedir ağaçlarını seçmişlerdir. Aktif karbon üretimi fosforik asit kullanılarak 5°C /dk ısıtma hızı ile 450°C'de azot gazı ortamında 4 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada, düşük (%36) impregnasyon oranı ile üretilen numunelerin daha çok mikro gözenek yapısına ve daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Yüksek impregnasyon oranında (% 85) ise heterojen bir gözenek dağılımı saptanmıştır. Heterojen gözenek dağılımının nedeni olarak büyük boyutlu gözenek yapısı oluşturma yeteneğine sahip polifosforik asitlerin varlığı gösterilmiştir.

Guo ve Rockstraw [30] yaptıkları çalışmada, fosforik asit kullanarak kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretmişlerdir. Fosforik asit impregnasyon oranı, aktivasyon sıcaklığı gibi parametrelerin aktif karbonunun fiziksel özelliklerine (yüzey alanı ve gözeneklilik gibi) etkilerini incelemişlerdir. Fosforik asit impregnasyon oranı ve aktivasyon sıcaklığının artması ile elde edilen aktif karbonların gözenek genişliklerinin yüzey alanlarının ve mikro gözenekli yapıların arttığı belirlenmiştir. Ancak, 350°C'nin üzerindeki aktivasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların mezo gözenek yapılarında önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Bu durumun, hammaddenin ısı işlem sürecinde parçalanma veya buharlaşma reaksiyonları sonucu oluşan gözenek gelişiminin, 350°C'den sonra bu tip reaksiyonların oluşmaması nedeniyle mezo gözenek hacminde artışa neden olmadığı sonucuna varmışlardır.

Serrano ve arkadaşları [31], kestane ağacından fosforik asit kullanarak kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretmişlerdir. Aktivasyon sıcaklığı (300, 400, 500, 600°C), fosforik asit derişimi (su/H₃PO₄ oranı 1:1, 1:2, 1:3) ve impregnasyon süresinin üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri ve gözenek boyut dağılımına etkilerini incelemişlerdir. Aktivasyon sıcaklığının artması ile aktif karbon yüzey alanının arttığı, ancak 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların yüzey alanının düştüğü belirlenmiştir.

Dog Su Kim [32], şeftali çekirdeğinden H₃PO₄ ile aktif karbon üretimine etki eden parametreleri incelemiş ve en uygun aktif karbon üretim koşullarını (aktivasyon sıcaklığı: 500°C, fosforik asit derişimi: 3.06 M, aktivasyon süresi: 1.5 saat) belirlemiştir.

Girgis ve çalışma arkadaşları [26] şeftali çekirdeği ile yaptıkları çalışmada farklı gaz atmosferlerinin aktivasyona olan etkisini incelemişlerdir. 500°C'de 2 saat süre ile aktive edilmiş numunelerde en yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerine ulaşılmıştır. Farklı gaz atmosferlerinin BET yüzey alanlarına etkisi, hava>kendi ortamı>CO₂>N₂>H₂O olarak bulunmuştur.

Budinova ve arkadaşları [25], huş ağacından H₃PO₄ kullanarak N₂ ve buhar olmak üzere iki farklı gaz atmosferinde aktivasyon ile aktif karbon üretmişlerdir. Ayrıca, hem H₃PO₄ hem de buhar aktivasyonu uygulayarak aktif karbon üretmişler, elde

edilen numunede yüksek yüzey alan ve iyi gelişmiş porozite oluşumunu gözlemlemiştir.

Yang ve Lua [33] yaptıkları çalışmada; fındık ve fıstık kabuklarından potasyum hidroksit (KOH) kullanarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle yüksek yüzey alanına sahip granül aktif karbon üretmeyi hedeflemiştir. Çalışmalarında; fındık/fıstık kabuğu-kimyasal impregnasyon oranı, aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresi gibi parametrelerin aktif karbon üretimine etkisini inceleyerek, yüksek yüzey alanı ve gözenek gelişimini sağlayacak en uygun koşulları belirlemiştir.

Balcı ve çalışma arkadaşları [34] gerçekleştirdikleri çalışmada; amonyum klorür ile impregn edilmiş badem ve fındık kabuğu numunelerini azot gazı ortamında düşük sıcaklıklarda karbonize etmişlerdir. Elde edilen aktif karbonların gözenek yapılarını ve adsorpsiyon kapasitelerini belirleyerek yüksek yüzey alanına ve adsorpsiyon kapasitelerine sahip en uygun koşulları tespit etmişlerdir. 350°C'de karbonize (aktive) edilen numunenin yüzey alanı ~500 m²/g iken, 700°C'de 700 m²/g olarak bulunmuştur.

Liou [35] yaptığı çalışmada, iki farklı tarımsal biyokütle malzemesinden (şeker kamışı-ayçiçeği tohumu) fosforik asit ve çinko klorür kullanarak aktif karbon üretmiştir. Çalışmada; kimyasal ajan olarak kullanılan fosforik asit ve çinko klorür impregnasyon oranı ile karbonizasyon sıcaklığı gibi parametrelerin aktif karbon üretimine etkisi incelenmiştir. Elde edilen aktif karbon numunelerinin genel olarak mezo gözenekli yapıda olduğu ve yüzey alanı ile gözenek hacmi gelişiminde çinko klorürün, fosforik asitten daha etkili olduğu tespit edilmiştir.

Demiral ve çalışma arkadaşları [36]; hammadde olarak fındık yağ fabrikasından atık olarak aldıkları fındık kabukları ile çinko klorür ve potasyum hidroksit kullanarak aktif karbon üretmişlerdir. ZnCl₂ ve KOH impregnasyon oranı 1:3 olarak seçilmiş, karbonizasyon işlemi 500, 600 ve 700°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek dağılımı ve ortalama gözenek çapı hesaplamaları için BET, t-plot, DFT yöntemleri kullanılmıştır. KOH ve ZnCl₂ kullanarak en yüksek yüzey alanı ve toplam gözenek hacimleri sırasıyla 1642 ve 1489 m²/g ile 0,964 ve 0,9329 cm³/g olarak bulunmuştur.

Hayashi ve çalışma arkadaşları [23], ligninden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi için altı farklı kimyasal ajan (K₂CO₃, Na₂CO₃, KOH, NaOH, ZnCl₂,

H₃PO₄) kullanmışlardır. Karbonizasyon sıcaklığının ve kullanılan kimyasal ajanın aktif karbon gözenek yapısına etkileri araştırılmıştır. Deneylede, kimyasal ajan/lignin oranı 1 olarak belirlenmiş, karbonizasyon 10°C/dk ısıtma hızıyla azot ortamında bir saat süre ile 500-900°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. En yüksek yüzey alanına (1000 m²/g) sahip aktif karbonun, ZnCl₂ ve H₃PO₄ kullanılarak 600°C'de karbonizasyon ile elde edildiği tespit edilmiştir. 600°C'nin altındaki sıcaklıklarda ise, ZnCl₂ dehidrasyon aracı olarak işlev görmekte ve yapıda katran oluşumuna sebep olmaktadır. Kimyasal ajan olarak K₂CO₃ kullanıldığında, 500°C'nin altında ve 600°C'nin üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon mekanizması değişmektedir. 500°C'den düşük sıcaklıklar, dehidrasyonu hızlandırmakta, ancak gözenek yapısını çok etkilememektedir. 600°C'nin üstündeki sıcaklıklarda ise, karbon tarafından indirgenme sonucu CO gazı açığa çıkmakta ve yüzey alanı ile gözenek hacminde artış olmaktadır. Ancak 800°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, aşırı aktivasyon sebebiyle mikro gözenekler birleşerek mezo gözenekleri oluşturmakta ve yüzey alanı küçülmektedir.

Khezami ve çalışma arkadaşları [37], aktif karbon üretimi için selüloz, lignin ve hemiselülozu hammadde olarak kullanmışlardır. İki farklı aktivasyon yöntemini test etmişlerdir, azot atmosferinde ve KOH kullanımı ile yapmışlardır. KOH ile yapılan kimyasal aktivasyonda hammadde azot atmosferinde 300°C'ye kadar ısıtılmış daha sonra KOH eklenerek 3°C/dk ısıtma hızında 700°C'ye getirilmiş ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Çalışmanın neticesinde, bu üç hammadde ile aktif karbon üretiminin mümkün olduğu ve ısı programlı desorpsiyon (Thermal Programmed Desorption) dağılımını bakıldığında benzer özellikler gözlemlenmiştir.

Phan ve çalışma arkadaşlarının [38] gerçekleştirdiği çalışmada, hammadde olarak hindistan cevizi ve bu bitkinin elyafı, fiziksel aktivasyon için CO₂ ve kimyasal aktivasyon için H₃PO₄ kullanılmıştır. Fiziksel aktivasyon, 950°C sıcaklıkta inert (azot) ortamda karbonizasyon aşamasından sonra aynı sıcaklıkta CO₂ ile 30 dk sürede gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyonda ise impregnasyon oranı 1/4 (H₃PO₄/hammadde) olarak seçilmiş ve inert ortamda 2 saat süre ile aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonların elementel analizi, SEM analizi ile gözenek karakterizasyonu yapılmış ve yüzey kimyası incelenmiştir. CO₂ ile fiziksel aktivasyon sonucunda en yüksek yüzey alanı değeri hindistan cevizi için 1088 m²/g, elyafı için 912 m²/g olarak elde edilirken, H₃PO₄ ile kimyasal aktivasyon sonucunda

en yüksek yüzey alanı değeri, hindistan cevizi için 1303 m²/g, elyafı için 959 m²/g olarak bulunmuştur. Aktif karbon üretiminde, fosforik asitle yapılan aktivasyonun daha etkin olduğu tespit edilmiştir.

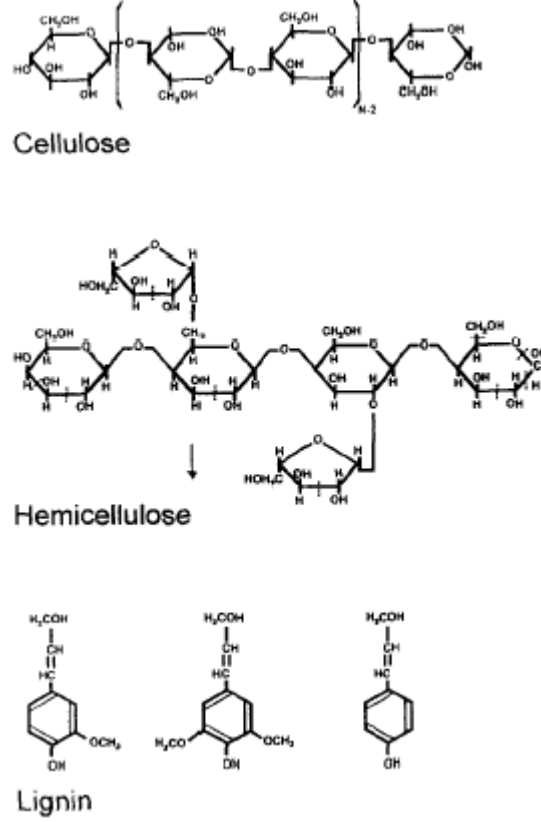
Adinata ve çalışma arkadaşları [39], hammadde olarak palmye ağacını kullanarak kimyasal aktivasyon (K₂CO₃) yöntemi ile aktif karbon üretmişlerdir. Çalışmada, K₂CO₃ impregnasyon oranı olarak 0.5-2.0 aralığı, karbonizasyon sıcaklığı olarak ise 600-1000 °C aralığı seçilerek aktif karbon üretimleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen aktif karbonların gözenek gelişimi ile ürün verimi incelenmiştir. En yüksek yüzey alanı (1170 m²/g), 800°C sıcaklık ve 1.0 (K₂CO₃/hammadde) impregnasyon oranı koşullarında elde edilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı ve impregnasyon oranının artması ile mezo gözenek hacminin arttığı, verimin düştüğü ancak ürünün adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. 800°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, K₂CO₃'ün indirgenmesi ile hammadde içerisindeki karbonun, CO şeklinde yapıdan ayrıldığı tespit edilmiştir.

Bouchelta ve çalışma arkadaşları [40], hurma çekirdeğinden su buharı kullanarak fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretmişlerdir. Çalışmada, karbonizasyon sıcaklığının ve aktivasyon süresinin aktif karbon üretimine etkisi incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu SEM, XRD, FTIR ve BET analizleri ile gerçekleştirilmiştir. En yüksek aktif karbon yüzey alanının (BET yüzey alanı) 700 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile aktive edilerek üretilmiş aktif karbondan elde edildiği belirlenmiştir. Hammadde yapısında selüloz ve hemiselüloz bulunması aktif karbonun karbon içeriğini artırmıştır.

Cagnon ve çalışma arkadaşları [41] gerçekleştirdikleri çalışmada, hammadde olarak elma posası, erik posası, erik ve zeytin çekirdeği ile hindistan cevizi kabuğu kullanmışlar, su buharı kullanarak fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretmişler ve lignoselülozik yapıların aktif karbon üretimine etkilerini incelemişlerdir. Fiziksel aktivasyon, 5°C/dk ısıtma hızı ile 800°C sıcaklıkta ve 120 dakikada gerçekleştirilmiştir. Lignoselülozik yapılardan ligninin aktif karbon üretiminde önemli rol oynadığı tespit edilmiştir.

Jagtoyen ve arkadaşları [42] iki farklı ağaç türünde H₃PO₄ aktivasyon mekanizmasını incelemişlerdir.

Kullanılan hammadde olan odun kompleks lif matrisine sahiptir ve bu matrisin ana iskeleti kristalin selüloz mikro liflerdir diğer bileşenler ise Şekil 3.2’de görülen hemiseluloz ve lignindir.



Şekil 3.2 : Lignoselülozik maddelerin bileşenleri [42]

Bu yapılarla H_3PO_4 reaksiyonunu tanımlamaya yönelik olan çalışmada üç sıcaklık bölgesindeki reaksiyonlar için aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

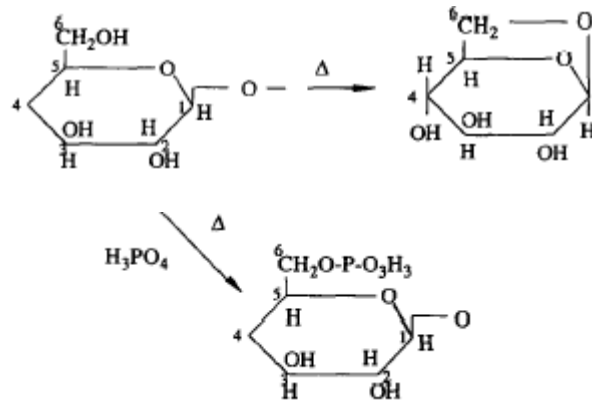
Düşük sıcaklık;

- Fosforik asit ile hammadde arasındaki reaksiyon bileşenler karıştırıldıktan hemen sonra başlar, $50^\circ C$ 'ye ulaştıktan sonra fiziksel ve kimyasal değişim fark edilebilir hal alır .
- Asit öncelikle lignin ve hemiselülozik yapıya girmektedir. Çünkü bu amorf biyopolimerlere girmek kristalin selüloza girmekten daha kolaydır. Ayrıca selüloz en zor hidrolize olan en dayanıklı polisakarittir.
- H_3PO_4 polisakaritler içindeki (hemiselüloz ve selüloz) glikosidik bağları hidrolize etmekte ve lignindeki aril eter bağlarını bölmektedir. Bu reaksiyonlar daha sonraki dehidrasyon, parçalanma ve kondensasyon

reaksiyonları ile devam etmekte ve reaksiyonlar biyopolimerlerin molekül ağırlıklarını düşürmektedir.

Orta Sıcaklık;

- Reaksiyonlar sırasında gazların ve uçucu ürünlerin serbest kalması ve depolimerizasyon ile suda çözünür bileşenlerin oluşması kütle kaybını hızlandırmaktadır.
- 150°C'nin üzerinde suda çözünmeyen hacimsel olarak küçülmüş char meydana gelmekte, daha yüksek sıcaklıklarla birlikte kütle kaybı yavaşlamakta ve yapı genişlemeye başlamaktadır.
- Fosforik asit, 200°C'nin altında uçucu bir madde olan levoglukosan oluşumunu engelleyerek selüloz yapısının bozulmasını önlemektedir ve kütle kaybını azaltmaktadır. (Şekil 3.3)



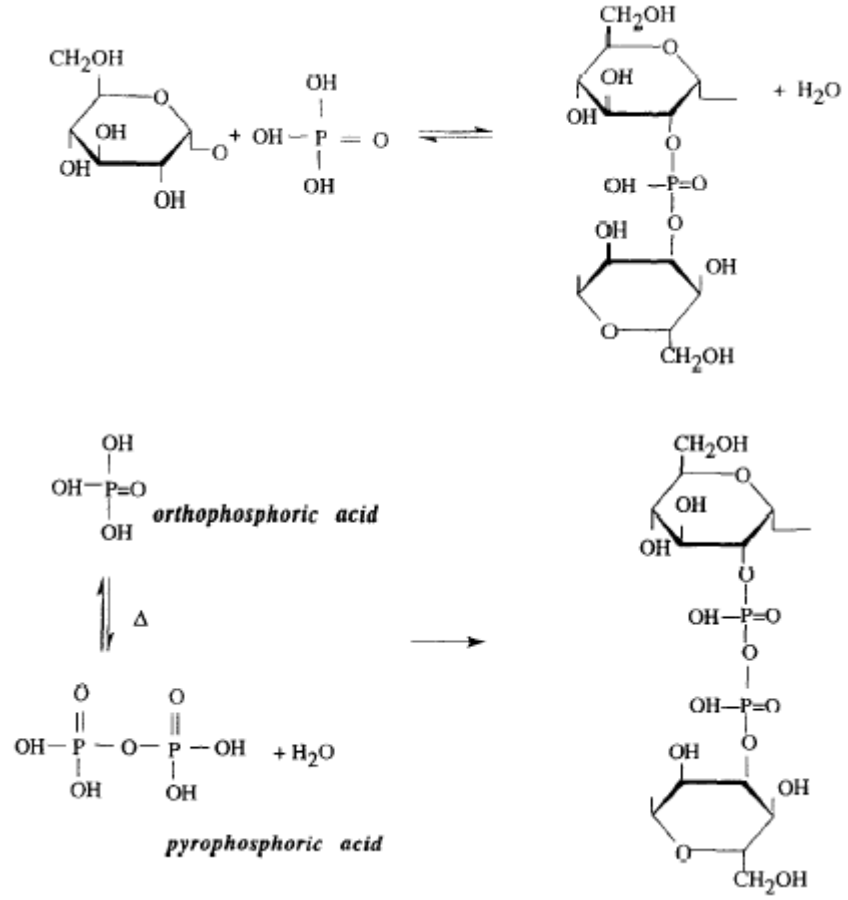
Şekil 3.3 : H_3PO_4 selüloz reaksiyonu ile levoglukosan oluşumu [42]

- 450°C'nin altında H_3PO_4 hammadde içerisinde hacim kaplayarak termal işlem sırasında büzüşmeyi engellemekte; bunu biopolimer fragmenti ile fosfat ve polifosfat köprüleri oluşturup çapraz bağlanmalar yaparak sağlamaktadır. (Şekil 3.4)

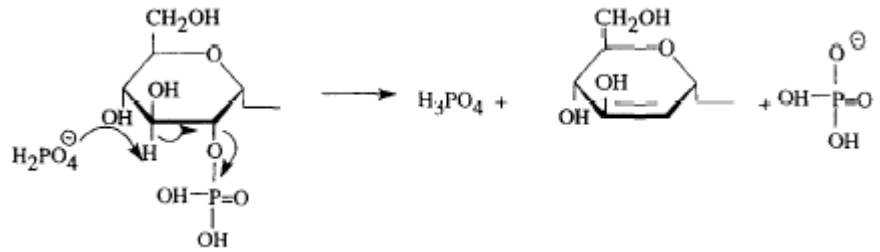
Yüksek Sıcaklık;

- Karbon yapısı 450°C'den sonra H_3PO_4 'ün uzaklaşması ile sıkılaşmaya başlamaktadır. (Şekil 3.5)
- 350°C'den sonra mikro gözenek hacmi azalmaya başlarken 550°C'ye kadar meso gözenek hacminde görünür bir değişim olmamaktadır.

- 550°C'den sonra hücre duvarındaki küçülme ile birlikte mikro gözenek hacminde keskin bir azalma olmaktadır.



Şekil 3.4 : Selülozun 450°C'nin altındaki sıcaklıklarda H₃PO₄ ile fosfat ve polifosfat esterleri oluşturması [42]

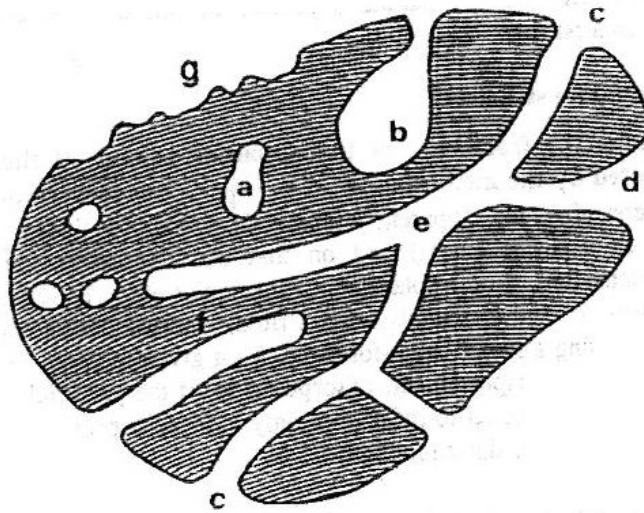


Şekil 3.5 : 450°C'nin üzerinde H₃PO₄'ün yapıdan uzaklaşması

Yeganeh ve arkadaşları [43], farklı biyokütle atıklarından fosforik asit (H_3PO_4) aktivasyonu ile aktif karbon üretmişlerdir. Çalışmada, aktif karbon üretimi için hammadde olarak, pirinç, badem, ceviz, fıstık kabukları, şeftali çekirdeği ve meyan kökü bitkisi kullanılmıştır. Hammaddenin kimyasal bileşimi, aktivasyon sıcaklığı, ısıtma hızı, H_3PO_4 /hammadde oranı gibi parametrelerin üretilen aktif karbonun özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Biyokütlenin kimyasal bileşimini belirlemek için, hammaddelerin lignin, selüloz, hemiselüloz ve kül tayinleri gerçekleştirilmiştir.

4. GÖZENEKLİ MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU

UIPAC gözenekli malzemeyi; yapısında oyuklar, kanallar veya boşluklar bulunan herhangi bir katı malzeme olarak tanımlamıştır. Şekil 4.1'e göre, gözenekler dış ortam akışkanına olanak verip vermemesine göre sınıflandırılabilir. Buna göre, gözenek komşularından tamamen izole olmuş bir şekilde konumlanmış ise, kapalı gözenek adı verilir (şekil 4.1a). Bu tip gözenekler yığın yoğunluğu, mekanik dayanıklılık ve ısı iletkenlik gibi makroskopik özellikleri etkiler. Bunlar akışkan akışı ve gazların adsorpsiyonu gibi süreçlerde rol oynamazlar. b, c, d, e ve f gibi dış ortam ile iletişim kurabilecek sürekli kanallara sahip gözenekler, açık gözenekler olarak adlandırılır. Bu tip gözeneklerden bir kısmı sadece bir uçtan açık olabilir (b ve f gibi); bu tip gözeneklere kör (veya ölü uçlu) gözenekler adı verilir. Gözenekler her iki uçtan da açık olabilir (e gibi). Gözenekler şekillerine göre sınıflandırılabilir: silindirik, mürekkep şişesi şeklinde, huni veya oluklu (slit) şekillerinde olabilmektedir. Malzemenin gözenekliliği gibi gözükür bir durumda dış yüzeyin pürüzlülüğüdür (g gibi).



Şekil 4.1 : Gözenekli bir katının kesitinin şematik gösterimi

Gözenek yapısı, yani adsorbanın gözenekleri başlıca üç sınıfa ayrılır; makro gözenek, mezo gözenek (geçiş gözenekleri) ve mikro gözenek [44].

Mikro gözenek	$r < 20 \text{ \AA}$
Mezo gözenek	$20 \text{ \AA} < r < 500 \text{ \AA}$
Makro gözenek	$r > 500 \text{ \AA}$

Dubinin ve Ç.A. [45] yüksek sıcaklıklarda oksidasyon gazları ile gerçekleştirilen aktivasyon sürecinde iki aşama gözlemlemiştir. Birincisi, makro gözenekler, mikrokristalitin kenar gruplarının kütle azalımı (burn off) ile oluşmaktadır. İkincisi, mikro gözenekler, mikrokristalit düzlemin kütle azalımı ile oluşmaktadır.

Dubinin, etkili yarıçapı 500-1000 Å'dan büyük olan gözenekleri makro gözenek olarak sınıflandırmaktadır. Aktif karbonda genellikle etkili yarıçap 5000-20000 Å arasında olan makro gözeneklerdir. Bunların yüzey alanları 0.5-2 m²/g ve özgül hacimler 0.2-0.8 ml/g arasındadır. Aktif karbondaki makro gözeneklerin, büyük moleküllerin adsorpsiyonu dışında önemli bir görevi yoktur. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için karbon tanelerinin içlerine doğru moleküllerin ilerleyebileceği arterlerdir.

Dubinin'e göre geçiş gözeneklerinin yarıçapı 16-2000 Å arasındadır. Bunlar, orta büyüklükteki moleküllerin adsorpsiyonunda rol oynamaktadırlar. Özgül hacimleri 0.02-0.1 ml/g, özgül yüzey alanları 20-70 m²/g arasındadır. Ağırlıklı olarak geçiş gözeneği içeren aktif karbonun, özgül hacmi 0.7 ml/g, özgül yüzey alanları 200-450 m²/g arasında ve etkin yarıçapları 40-200 Å arasında olabilmektedir.

Mikro gözeneklerin etkin yarıçapları 20 Å'dan daha azdır. Yaklaşık olarak özgül hacimleri 0.15-0.5 ml/g ve özgül yüzey alanları genellikle toplam yüzey alanının en az %95'ini oluşturmaktadır.

Genellikle aktif karbonlarda her üç tip gözenek yapısı bulunmaktadır. Bu bir kuraldır. Makro gözenekler dış yüzeye doğrudan açılmaktadır. Mezo gözenekler, makro gözeneklerin; mikro gözenekler de mezo gözeneklerin birer dalıdır [8].

4.1 Gözenekli Malzemenin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Yöntemler

Gözeneklilik, $\varepsilon = V_p / V$ oranı ile ifade edilebilen oransal bir büyüklüktür. Bu oranın değeri görünür hacmin, V, (tanecikler arası boşlukları dışarıda bırakan) belirlenmesinde ve gözenek hacminin, V_p, hesaplanmasında kullanılan yöntemlere bağlıdır.

Bazı yöntemler sadece açık olan gözeneklere girmek (bir akışkanın kullanıldığı yöntem) bazıları ise kapalı gözeneklere de (radyasyon yönteminin kullanılmasında olduğu gibi) girmek esasına göre ölçüm almaktadır. Ayrıca uygulanan yöntem yanında, yöntemde kullanılan moleküler probun boyutu da sonucu etkilemektedir. Sonuç olarak, gözeneklilik, sadece maddenin fiziksel bir özelliğini vermez, aynı zamanda bu değer belirlenmesinde kullanılan deneysel yöntemi de yansıtmaktadır.

Gözenekli bir katı malzemenin karakterize edilmesi için mevcut temel yöntemler aşağıda yer almaktadır:

- Steroloji : Kesit alınmış numunenin çeşitli şekillerde görüntü analizi esasına dayanan bir yöntemdir.
- Radyasyon Scattering : X-ışını gibi yöntemler ile belirlenen yapısal özellikler bu gruba girmektedir. Kapalı ve açık gözenekler içeren malzemeler için bunların gözenekliliğe katkısı ile ilgili önemli bilgiler ortaya çıkarmaktadır.
- Piknometre : Gözenekliliğin bir akışkan yer değiştirmesi esasına göre belirlendiği bir yöntemdir. Civa porozimetresi, helyum piknometresi gibi cihazlar ile yapılan ölçümler, bu esasa göre ölçüm yapmaktadır.
- Gaz adsorpsiyonu : Çeşitli gözenekli katı malzemelerin karakterizasyonunda gaz adsorpsiyon yöntemi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntem, yüzey alan ve gözenek boyut dağılımı belirlenmesi işlemlerinde fiziksel adsorpsiyon esasına dayanmaktadır. Azot gazı (-196°C'de) yüzey alan ve mezo gözenek boyut dağılımı için önerilen adsorplanacak gaz olmakla birlikte, mikro gözenek boyut dağılımının belirlenmesi için belirli aralıkta probe moleküllerin kullanılması gerekmektedir.

4.2 Gaz Adsorpsiyonu İle Karakterizasyon

Katı küteller içinde hapsedilen gaz hacminden yola çıkarak gözenek hacmi hesabı hesaplanabilir; bu işte 77 K'de azot ve kripton kullanılmaktadır. Ancak daha çok tercih edilen yöntem ortam sıcaklığında buhar adsorplama ile gerçekleştirilen termogravimetrik yöntemdir.

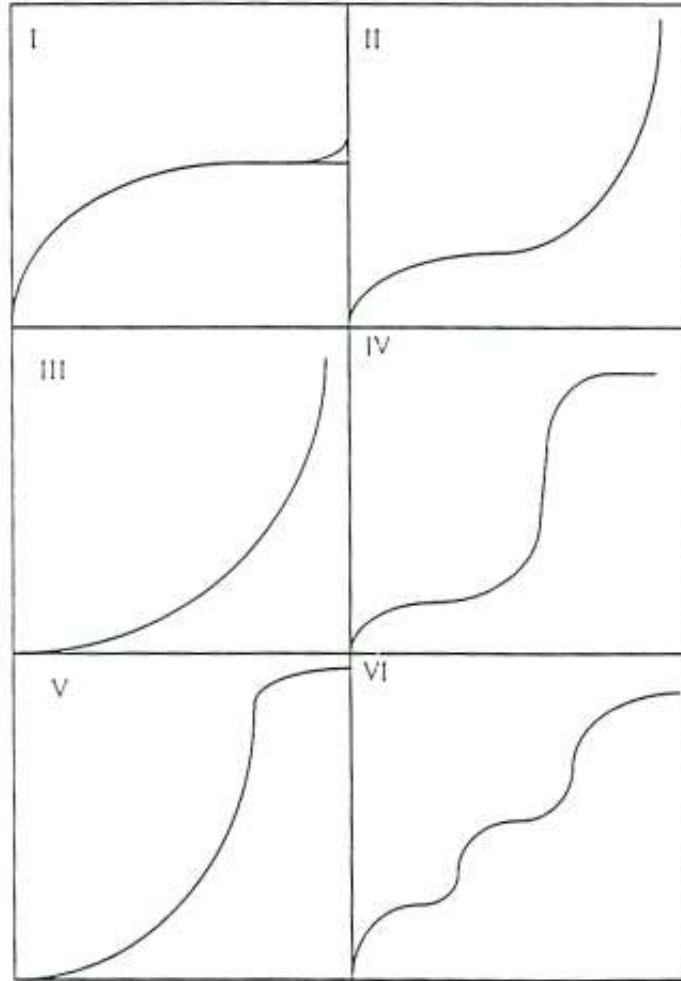
Adsorpsiyon izotermi, katı bir malzemenin ne miktarda gazı adsorpladığını gösteren grafiklerdir. Daha iyi anlatmak amacıyla bir örnek verilmesi gerekirse, kapalı bir sistemde bulunan aktif karbon veya benzeri bir katı bir adsorban düşünülürse ortamda bulunan gaz bu malzeme tarafından adsorbe edildiğinde katının ağırlığında bir artış ve buna paralel olarak ortamdaki serbest gaz basıncında bir düşüş meydana gelecektir. İşte katı ağırlığındaki bu artıştan veya gaz basıncının anlık değerinin başlangıç denge durumuna oranının değişiminden yola çıkarak adsorpsiyon izotermi belirlenmektedir. Ancak hata oluşmaması amacıyla sistem içine konulan katının üzerinde fiziksel olarak adsorbe edilmiş herhangi bir gazın bulunmaması gerekmektedir. Bunun giderilmesi ise katının önceden ısı işleme yahut vakuma tabi tutulması ile giderilebilir. Azot adsorpsiyonu ile yüzey alanı ve mezo-gözenek hacminin belirlenmesinden önce, fiziksel olarak adsorbe edilmiş gazları uzaklaştırmak için aşağı yukarı 1.33×10^2 Pascal vakum uygulanmaktadır. Katı yüzeyinde tutulan gazın miktarı; ortam sıcaklığı, ortamda bulunan gazın basıncı, katının kütlesi, katı ve gazın yapısı gibi faktörlerin bir fonksiyonudur.

4.3 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için, birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadır. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır. Adsorplayıcı ve adsorplanan ile sıcaklık da sabit tutulduğunda, adsorpsiyon gaz fazında sadece basınca, sıvı fazda ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir.

Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermi, Şekil 4.2’de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine uymaktadır. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermilerin bazıları, sıvı fazdaki adsorpsiyon için de geçerlidir.

Şekil 4.2’deki I. izoterm, Langmuir izotermine uymaktadır. Örnek olarak, oksijenin veya azotun bazı aktif karbon veya silis jeli üzerindeki adsorpsiyonunu göstermektedir. Bu izoterm oldukça fazla miktarda ki küçük gözeneklere sahip adsorbentler için karakteristik bir durumdur.



Şekil 4.2 : Adsorpsiyon izotermi

Şekil 4.2’deki II. izoterm, S biçimindedir. 200 Å’den büyük çaptaki gözenekli katılarla yapılan adsorpsiyonda elde edilir. Bu tipe örnek olarak, azotun makro gözenekli silis jeline adsorpsiyonu gösterilmektedir.

Şekil 4.2'deki III. izoterm, daha az rastlanan bir adsorpsiyon tipidir. Bu tip adsorpsiyona örnek olarak, bromun 790°C sıcaklığında silis jelinde, suyun grafit üzerinde adsorpsiyonu verilebilir.

Şekil 4.2'deki IV. izoterm, II. izoterm eğrisine benzer, fakat ordinat eksenine asimptot yerine bir düzlük görülür. Azotun bir çok sentetik silis jelleri üzerine ve benzenin 50°C'de FE_2O_3 jeli üzerine adsorpsiyonu örnek olarak verilmektedir. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Şekil 4.2'deki V. izoterm, III. izoterm eğrisine benzer, yalnız asimptot yerine bir plato vardır. Örnek olarak su buharının kömür üzerine adsorpsiyonu verilebilir.

Şekil 4.2'deki VI. izoterm, mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi göstermektedir. Bu izoterm, oldukça nadir rastlanan bir izoterm eğrisidir.

Söz konusu bu adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak ifade edilebilmekte ve bu eşitlikler yardımıyla da adsorpsiyon ile ilgili doğrudan ve dolaylı bazı hesaplamalar yapılabilmektedir.

4.3.1 Freundlich İzotermi

Freundlich eşitliği, Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından 1906 yılında türetilmiştir ve bilinen en eski adsorpsiyon izotermidir.

Bu tip izotermde, belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı önce basınçla hızla artmakta ve daha sonra katı yüzeyinin gaz molekülleri ile doymasıyla daha yavaş bir artış göstermektedir. Freundlich izotermi, suda ve atıksuyun işlenmesinde kullanılan adsorbanların adsorpsiyon karakteristiklerini tanımlamak için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde matematiksel olarak ifade edilebilmektedir:

$$\frac{x}{m} = kp^n \quad (4.1)$$

Bu denklemde,

x: m kütlesinin adsorpladığı gaz miktarı;

p: Adsorplanan gazın kısmi basıncı

k ve n: Deneysel sabitlerdir.

k ve n sabitlerini bulabilmek için (4.1) bağıntısının logaritması alınır.

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log p \quad (4.2)$$

bağıntısı elde edilir. Absise log p, ordinata da log x/m değerleri konulacak olursa bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi n'yi, ordinatı kestiği değer de log k' yı verir. n değeri genellikle 1'den küçüktür, sıcaklık arttıkça 1'e doğru yaklaşır.

(4.1) bağıntısını sıvı adsorpsiyonunun geçerli olduğu durumlar için yazarsak;

$$q_e = k_f C_e^{(1/n)} \quad (4.3)$$

Bağıntısı elde edilir. Burada;

q_e : Adsorplanan miktar

C_e : Konstrasyon

k_f ve n: deneysel sabitlerdir.

4.3.2 Langmuir İzotermi

Amerikan bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözüldüden adsorpsiyon için geçerli olan bu eşitliğe Langmuir izotermi denir.

Langmuir şu kabulleri yapmıştır;

- Adsorplanan gaz, monomolekülerdir,
- Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, yani bir dt zamanı içinde adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyden ayrılan gaz miktarına eşittir,
- Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülememiş yüzeyi ile; desorpsiyon hızı da, daha önce bir monomoleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzey ile orantılıdır,
- Adsorplanmış moleküller dissosiyasyon geçirmez.

Gaz molekülleri katıyla elastik olarak çarpışmaz, bu yüzden tekrar gaz faza dönmeden önce katı yüzeyi ile temas eder ve doğal adsorpsiyon gerçekleşir ve (4.3) eşitliği elde edilir:

$$\Phi = \frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad (4.4)$$

$$V = V_m \left[\frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P} \right] \quad (4.5)$$

Burada V_m , katının bütün yüzeyini kaplayan monomoleküler gaz tabakasının 0°C ve 760 mmHg basıncındaki hacmi; V , P basıncında dengeye ulaşılmış durumundaki adsorplanmış gazın hacmi; b , ampirik bir sabittir.

(4.5) eşitliği yeniden düzenlenecek olursa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{b \cdot V_m} \quad (4.6)$$

4.3.3 Brunauer, Emmett ve Teller veya B.E.T. İzotermi

Brunauer, Emmett ve Teller 1938 yılında, birden fazla molekül tabakalı adsorplamalara da uygulanabilen bir denklem geliştirmişlerdir. Bu denklemi geliştirirken aşağıdaki varsayımları yapmışlardır:

- Katının yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım multimoleküler tabakalar oluşur,
- Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelmektedir,
- Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri, gazın sıvılaştırmadaki kuvvetlerin aynısıdır.

Brunauer, Emmett ve Teller (BET) bu varsayımlardan hareket ederek II ve IV izotermi için şu bağıntıyı bulmuşlardır:

$$\frac{p}{n^a(p^o - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C-1)}{n_m^a C} \cdot \frac{p}{p^o} \quad (4.7)$$

Burada n^a , p/p^0 relatif basınç değerinde adsorplanan gaz miktarı; n_m^a , tek tabaka kaplanma kapasitesi; C, BET sabitidir ve değeri izotermin şekline bağlıdır.

(4.6) nolu eşitliğe göre, p/p^0 a karşılık $p/n^a(p^0-p)$ değerinin çizimi (BET çizimi) lineer olacaktır. Böylece n_m^a ve C değerleri kolaylıkla belirlenir; ancak, BET çiziminin lineer aralığı $p/p_0 \approx 0.30$ değerine kadar olan bölge ile sınırlıdır. BET eşitliği, $0.05 < p/p_0 < 0.30$ aralığında uygulanmalıdır.

BET yöntemi, fiziksel adsorpsiyon izoterm verilerinden yüzey alan belirlenmesi işlemlerinde pratik uygulamalarda standart bir hal almıştır. n_m^a değeri belirlendikten sonra BET yöntemine göre yüzey alan, A (BET), aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$A \text{ (BET)} = n_m^a \cdot L \cdot a_m \quad (4.8)$$

Burada L, Avagadro sayısı; a_m , adsorplanan gazın moleküler kesit alanıdır (-196 °C de azot için bu değer 0.162 nm^2 dir) .

Tek tabaka kaplanma değerinin (n_m^a) güvenilebilirliği ile ilgili olarak, izotermin diz büküm bölgesinin yeterince keskin olup olmamasına bağlı olduğu ifade edilmektedir (C değerinin ≈ 100 değerinden düşük olmaması). Çok düşük C değerleri için (<20) tek tabaka ve çoklu tabaka kaplanmasının üst üste binme durumu göstereceği ve bunun da BET analizinin uygulanmasını şüpheli hale getireceği ifade edilmektedir [46].

4.4 Gözenek Yapısının Belirlenmesinde Uygulanan Yöntemler

Gözenekli malzemelerin farklı gözenek yapılarına sahip olmaları ve çoğunlukla tekdüze bir gözenek yapısı göstermemeleri, mikro, mezo ve makro gözeneklerin mevcudiyeti vs. nedenlerle, katı gözenekli malzemelerin gözenek yapılarının belirlenmesinde çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlere ait ayrıntılı bilgi literatürde verilmektedir [46-48] Burada bu yöntemler ayrıntısına girilmeden incelenecektir.

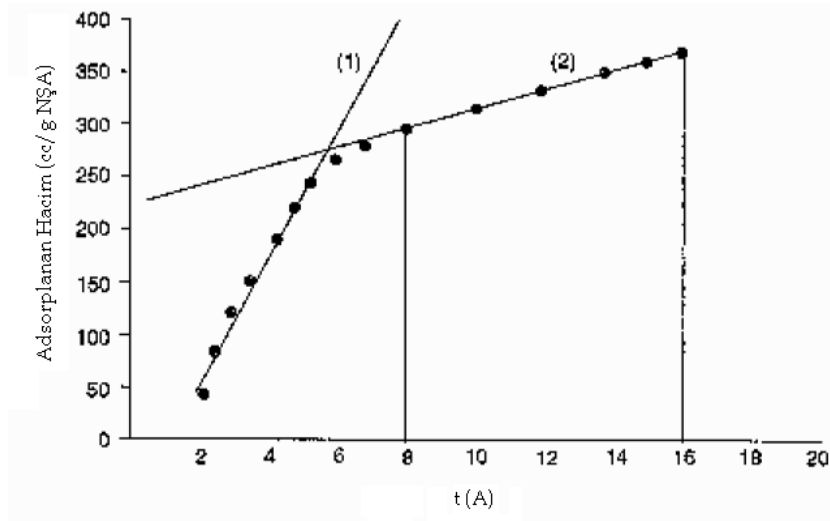
4.4.1 t-plot Yöntemi

t-plot yöntemi, mikro ve mezo gözeneklerin bile birlikte bulunduğu katıların mikro gözenek kapasitesini (hacmini) belirlemek için kullanılacak yöntemlerden birisidir. Adsorpsiyon olayı, öncelikle mikro gözeneklerin dolduğu, sonrasında ise

daha yüksek relatif basınçlarda mezo gözeneklerin dolmaya başladığı bir olaydır. Böylece tip I ve IV izotermi elde edilir.

t-plot eğrisi, her bir relatif basınç değerine karşılık gelen t istatistiksel kalınlık değerine karşılık, bu relatif basınçtaki adsorplanan gaz miktarının (cm^3/g) grafik gösterimidir.

t-plot yönteminde minimum ve maksimum t kalınlık değerlerinin seçilerek gerekli analizin yapılması, elde edilen sonucun güvenilirliği bakımından oldukça önemlidir. t istatistiksel kalınlık de Boer, Halsey, Harkins ve Jura gibi yöntemlerden birisi kullanılarak hesaplanabilmektedir. Örnek bir t-plot eğrisi Şekil 4.3'te görülmektedir. Bu eğrideki 1 ile gösterilen nokta, mikro gözenekliliğin tamamen dolduğu ve mezo gözeneğin dolmaya başladığı noktayı göstermektedir. t eğrisinin düz (plato) kısmındaki doğrunun y eksenini kestiği nokta, mikro gözenek hacminin belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Şekil 4.3'te, mikro gözenek hacim hesabı için minimum ve maksimum t değerleri olarak 8 ve 16 A değerlerinin alınmış olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3 : Örnek bir t-plot eğrisi

4.4.2 Dubinin Radushkevich (D-R) Yöntemi

Mikro gözenek içeriğinin değerlendirilmesi, genellikle düşük basınç izoterm verilerinin uygulandığı DR eşitliği ile yapılmaktadır. Gözenek boyut dağılımı ve mikro gözenek hacminin hesaplanmasında DR eşitliğinden yararlanılmaktadır. Genel DR eşitliği şu şekilde matematiksel olarak ifade edilebilmektedir:

$$\ln W = \ln W_0 - \left(\frac{R T}{\beta E_0} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (4.9)$$

W_0 : Toplam mikro gözenek hacmi

W : Relatif basınçta gözenekte adsorplanan hacim

E_0 : Adsorpsiyonda karakteristik enerji

β : Adsorban etki katsayısı

$\ln W - \ln_2(P_0/P)$ çizimindeki düşük P/P_0 değerlerindeki doğru bölgenin eğiminden $-(RT/E_0 \beta^2)$ değerini y eksenini kestiği nokta ise $\ln W_0$ değerini verecektir. Böylece mikro gözenek hacmi bulunmuş olur.

4.4.3 Horvath-Kawazoe (HK) Yöntemi

G.Horvath ve K. Kawazoe, adsorpsiyon izoterminin verilerinden moleküler elek karbon veya aktif karbon gibi oluklu (slit) şekle sahip gözenekli malzemelerin etkin mikro gözenek boyut dağılımı belirlemek için bir yöntem geliştirmişlerdir [47] HK eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = K \left[\frac{(N_a A_a + N_A A_A)}{\sigma^4 (l-d)} \right] \left[\frac{\sigma^4}{3(l-d/2)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(l-d/2)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d/2)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(d/2)^9} \right] \quad (4.10)$$

Burada $RT \ln(P/P_0)$ serbest enerji değişimi; K , avagadro sayısı; N_a , adsorplayıcı katı malzemenin birim alan başına atom sayısı; N_A , adsorplanan gazın birim alanı başına molekül sayısı; A_a ve A_A , adsorplayıcı malzeme ve adsorplanan gazın Lennard-Jones potansiyel sabitleri; σ , bir gaz atomu ve sıfır etkileşim enerjisindeki yüzeyin nüklei arasındaki mesafesi; l , iki tabaka nüklei arasındaki (slit açıklığı) mesafe ve d , adsorplanan gaz molekülünün çapıdır.

4.4.4 Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) Yöntemi

Bu yöntem genellikle mezo gözenek boyut dağılımı bilgilerinin elde edilmesi amacıyla desorpsiyon izoterm verileri uygulanmaktadır. Bu yöntemin uygulanması karmaşık olup, bilgisayar çözümleri ile günümüzde gözenek boyut dağılımı elde edilmektedir. Yöntemin uygulanmasına ait ayrıntılı bilgi çeşitli kaynaklarda verilmektedir [47].

4.4.5 DFT Yöntemi

DFT (Density Functional Theory) yöntemi, diğer klasik yöntemlerin aksine, moleküler esaslı istatistiksel termodinamik teorisi ile adsorpsiyon izotermini sistemin mikroskopik özellikleri (akışkan-akışkan ve akışkan-katı etkileşim enerji parametreleri, gözenek boyutu, gözenek geometrisi ve sıcaklık) ile ilişkilendiren bir yöntemdir [47]. Günümüzde bu yöntem için muhtelif katı malzemeler ve çeşitli gözenek geometrileri ve çeşitli gazlar için oluşturulmuş hesaplama modelleri kullanılarak, ilgili katı malzemenin gözenek boyut dağılımı bilgisayar yazılımlar yardımıyla hesaplanabilmektedir.

5. AKTİF KARBON ÜRETİMİ İLE İLGİLİ DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Aktif karbon, çok geniş kullanım alanına sahip olan değerli bir adsorban maddedir. Aktif karbon üretimi kullanım amacına göre fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı yöntemle gerçekleştirilebilir. Bu iki yöntemin bir arada kullanımı da kullanım amacına göre tercih edilebilir. Aktif karbon üretimi konusunda yapılan çalışmaların temel amacı, seçilmiş olan hammaddeye kimyasal ve fiziksel aktivasyon yöntemleri uygulanarak, yüksek yüzey alanı ve adsorpsiyon özelliği gösteren belirli gözenek boyut dağılımına ve yüzey fonksiyonel gruplara sahip bir aktif karbonun üretilip üretilmeyeceğinin belirlenmesidir.

Bu çalışmanın amacı, aktif karbon üretiminde hammadde olarak fındık kabuğunun kullanılması ve bu hammaddeye uygulanacak çeşitli aktivasyon yöntemleri ile aktif karbon özelliği taşıyan bir ürünün elde edilmesidir. Bu çalışmada fiziksel ve kimyasal yöntemleri uygulanarak aktif karbon üretimleri gerçekleştirilmiş ve karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığının, aktivasyon süresinin ve aktive edici madde derişiminin aktif karbon üretimine etkileri incelenmiştir. Farklı üretim koşullarında elde edilen aktif karbon numunelerin yüzey alanı, gözenek hacim ve boyut dağılımları belirlenmiştir.

5.1 Hammadde Özellikleri

Fındık kabuğu, fındık ve fındıkyağı fabrikalarının bir atığı olup, ülkemizde görülen önemli bir biyokütle çeşididir. Dünyadaki en önemli fındık üreticisi ülkelerden birisi olan ülkemizde fındık özellikle Karadeniz bölgesinde yetiştirilmektedir. Son yıllarda fındık yağı üretiminde de artış söz konusu olduğundan, ülkemizde fındık kabuğu atık miktarının yıllık tahmini 3.5×10^5 ton olduğu söylenmektedir [49].

Bu çalışmada aktif karbon üretmek amacıyla Karadeniz Bölgesi Akçakoca yöresinden temin edilen fındık kabuklarının tane boyutu küçültülüp, elek analizi yapılarak 0.85-1.0 mm tane boyut aralığına sahip numuneler kullanılmıştır. Fındık kabuğu numunesinin kısa analizi termogravimetrik analiz cihazında gerçekleştirilmiş (TA, Q600 Model) ve elde edilen sonuçlar (nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon)

Çizelge 5.1’de verilmiştir. Yapısal analizleri ise TAPPI T204 om-88 (ekstraktif madde), TAPPI T222 om-88 (lignin) ve TAPPI T203 om-88 (selüloz) standartlarına göre gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Fındık kabuğu numunesinin kısa analiz sonuçları

Numune	Nem (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)
Fındık kabuğu	9.23	71.72	17.07	1.98

Çizelge 5.2 : Fındık kabuğu numunesinin yapısal analiz sonuçları

Numune	Ekstraktif madde (%)	Lignin (%)	Hemi-selüloz (%)	α -selüloz (%)
Fındık kabuğu	12.19	44.40	5.99	75.44

5.2 Aktif Karbon Üretimi

Bu çalışmada; fındık kabuğundan aktif karbon üretimi fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

5.2.1 Fiziksel Aktivasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Üretimi

Fındık kabuğundan fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretimi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Numune önce inert (azot) ortamda karbonize edilmiş, daha sonra aktifleyici bir madde (karbon dioksit (CO₂)) kullanılarak aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri, ısıtma hızı kontrollü bir şekilde ayarlanabilen yatay bir boru fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Fiziksel aktivasyona etki eden parametreleri incelemek amacıyla deneylerde ~5 g fındık kabuğu numunesi kullanılmıştır.

- Karbonizasyon aşaması, literatürde gerçekleştirilen ve daha önce yapılan çalışmalar göz önünde bulundurularak karbonizasyon süreleri 1 ve 2 saat, karbonizasyon sıcaklıkları ise 600°C ve 700°C olarak belirlenerek gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon sıcaklık ve süresinin aktif karbon üretimine etkileri incelenmiştir.
- Aktivasyon aşamasında ise karbonizasyon aşaması tamamlandıktan sonra, azot gazı yerine 300 ml/dk gaz akış hızına sahip karbondioksit sisteme beslenmiştir. Aktivasyon süreleri 1, 2 ve 3 saat, aktivasyon sıcaklıkları 750

ve 800°C olarak seçilerek fiziksel aktivasyon gerçekleştirilmiş ve bu parametrelerin aktif karbon üretimine etkileri incelenmiştir.

5.2.2 Kimyasal Aktivasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Üretimi

Kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretimi tek aşamada gerçekleşmektedir. Hammadde, kimyasal bir malzeme ile karıştırılarak ve karbonizasyon prosesine tabi tutularak aktive edilmektedir. Kimyasal aktivasyon deneylerinde, aktifleyici madde olarak fosforik asit (H_3PO_4) kullanılmış ve aktivasyon işlemi, ısıtma hızı kontrollü bir şekilde ayarlanabilen yatay boru fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir.

- Aktivasyon işlemine başlamadan önce, numune fosforik asit (H_3PO_4) ile impregne edilmiştir. İmpregne işlemi 3 farklı derişimdeki (%35, %50 ve %65) fosforik asit çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. 1 g numune/2 g H_3PO_4 çözelti oranı sabit tutularak 3 farklı derişim için oluşturulan karışımlar 80°C sıcaklıktaki su banyosunda 4 saat süre ile karıştırıldıktan sonra etüvde 105°C sıcaklıkta 12 saat süre ile kurutulmuştur. Bu işlemler tamamlandıktan sonra aktivasyon işlemine geçilmiştir.
- Kimyasal aktivasyon aşaması, farklı fosforik asit derişimleri ile impregne edilen fındık kabuğu numuneleri ile aktivasyon sıcaklıkları 400, 450 ve 500°C, aktivasyon süreleri 1, 2 ve 3 saat olarak belirlenerek gerçekleştirilmiştir.
- Farklı koşullarda aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbon numuneleri, destile su ile yıkanarak bünyesinde kalan H_3PO_4 içeriği uzaklaştırılmıştır. Bu işlem için sıcak destile su kullanılmıştır. Boru fırından çıkarılan numune, 2 kez 250 ml sıcak su içerisinde 1'er saat süre ile bekletilmiştir. Yıkama işlemine, filtre kâğıdından süzölen numuneler üzerinden geçirilen sıcak destile su süzöntüsünün pH değeri 6 oluncaya kadar devam edilmiştir. Yıkanan aktif karbon numuneleri, 85°C'da 12 saat süre ile etüvde kurutularak karakterizasyon aşamalarında kullanılmak üzere kapalı şişelerde saklanmıştır.

5.3 Aktif Karbon Numunelerinin Yüzey Alanlarının Belirlenmesi

Gözenekli katıların yüzey alanı, numunenin üzerinde tek tabaka moleküller halinde adsorplanan gaz miktarı ölçülerek bulunmaktadır. Elde edilen bütün numunelerin yüzey alanları, toplam gözenek ve mikro gözenek hacimleri, Micromeritics marka ASAP 1020 model yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm cihazında azot gazı kullanılarak belirlenmiştir. Gaz adsorpsiyon işlemi şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Yaklaşık 0.1 - 0.2 gram numune, cam hücre içerisinde 200 °C sıcaklığında ve 10^{-3} mmHg vakum altında 2 saat süre ile degaz işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra, ortam sıcaklığı (-196 °C) ayarlanarak uygun adsorpsiyon ve desorpsiyon kademelerini içeren ölçüm programı uygulanarak işlem tamamlanmıştır.

Adsorpsiyon sonucunda elde edilen P/P_0 değerlerine karşın, adsorplanan gazın miktarı n (mmol) değerlerinden yararlanılarak, Bölüm 4'de ayrıntılı bir şekilde anlatılan adsorpsiyon izotermi ve bunları ifade eden eşitlikler kullanılarak toplam yüzey alan (m^2/g), toplam gözenek hacmi, mikro ve mezo gözenek hacimleri (cm^3/g) ile gözenek boyut dağılımları, çeşitli yöntemlere göre hesaplanmıştır. Toplam yüzey alanı ve gözenek hacminin belirlenmesinde Tip I olarak adlandırılan adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir.

5.4 Gözenek Yapısının SEM Yöntemi İle İncelenmesi

Aktivasyon sonrasında elde edilen bazı numunelerin, SEM görüntüleri 500, 1500 ve 3500 büyütme oranları için Jeol marka JSM-T330 model cihaz kullanılarak belirlenmiş ve meydana gelen gözenek yapıları görüntülü olarak elde edilmiştir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Hammadde olarak fındık kabuğu, aktive edici madde olarak CO₂ ve H₃PO₄ kullanılarak gerçekleştirilen fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleriyle aktif karbon üretimi ile ilgili bu çalışmada; fiziksel aktivasyon işlemine karbonizasyon sıcaklığının, karbonizasyon süresinin, aktivasyon sıcaklık ve sürelerinin, kimyasal aktivasyon işlemine H₃PO₄/hammadde impregnasyon oranının, aktivasyon sıcaklık ve sürelerinin oluşan aktif karbon numunelerinin öncelikli olarak yüzey alan, gözenek hacim ve dağılımını ne şekilde etkilediği konusunda genel değerlendirmeler yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler, mevcut hammadde ve aktive edici kimyasal maddeler kullanılarak belirli özelliklere sahip ürün geliştirilmesi istendiğinde, hangi parametreler değiştirilerek sonuca varılabileceği konusunda bir yön gösterecektir.

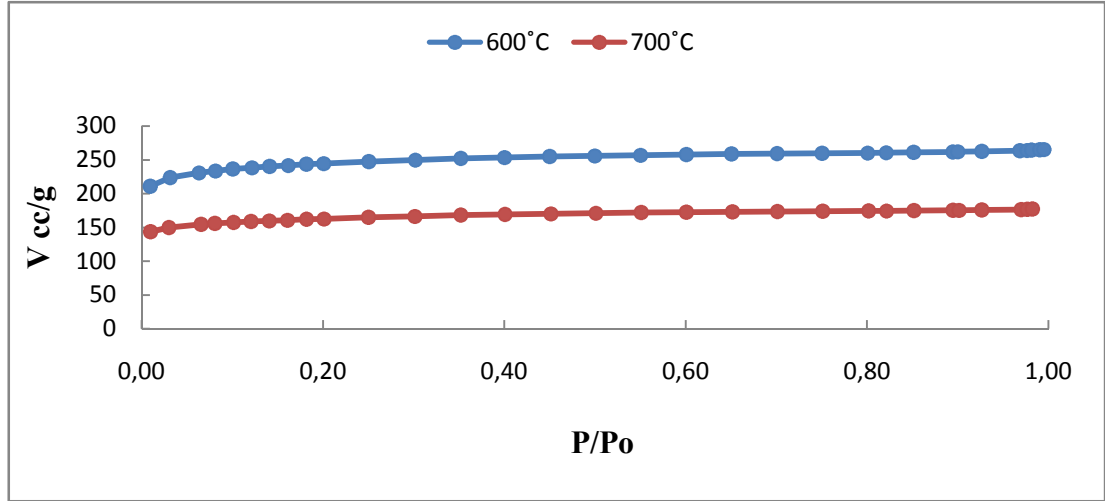
6.1 Fiziksel Aktivasyon Yöntemiyle Üretilen Aktif Karbon Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Fındık kabuğundan aktif karbon üretimi fiziksel aktivasyon yöntemi uygulanarak iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Numune önce azot ortamında karbonize edilmiş, daha sonra aktifleyici madde olarak CO₂ kullanılarak aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı ve süresi ile aktivasyon sıcaklığı ve sürelerini aktif karbon üretimine etkileri incelenmiştir.

6.1.1 Karbonizasyon Sıcaklığının Aktif Karbon Üretimine Etkisi

Karbonizasyon aşaması fiziksel aktivasyonda numunenin temel gözenek yapısının oluştuğu önemli bir aşamadır ve aktif karbon üretim prosesinin tasarımında önemli rol oynar. Bu çalışmada karbonizasyon aşaması iki farklı sıcaklıkta (600°C ve 700°C) gerçekleştirilmiştir. Her iki deneyde de karbonizasyon süresi 1 saat, aktivasyon süresi 2 saat, aktivasyon sıcaklığı 800°C ve gaz akış hızı 300 ml/dk olarak sabit tutulmuştur. Bu sıcaklıklar da gerçekleştirilen karbonizasyon işleminin ardından fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alan ve

gözenek boyut ve dağılımı gelişiminin belirlenmesi amacıyla azot adsorpsiyon verileri elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 6.1’de verilmiştir. Ayrıca, elde edilen aktif karbon numunelerinin kısa analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.1 : Farklı karbonizasyon sıcaklıkları için N₂ izotermi

Çizelge 6.1 : Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanı değerleri ve kısa analiz sonuçları

Numune	Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Nem (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)
Fındık kabuğu	600	873,636	3,78	7,76	87,20	1,26
Fındık kabuğu	700	580,623	4,14	13,54	79,99	2,33

Şekil 6.1’deki adsorpsiyon izotermi incelendiğinde; karbonizasyon sıcaklığının adsorpsiyon izotermi etkilediği açıkça görülmektedir. İzoterm görüntülerinden anlaşılacağı üzere, numuneler Langmuir izotermi olarak da bilinen Tip I’e uygun davranım göstermektedir. Ancak, izotermi dönüm noktasının çok düşük P/P₀ değerinde olmaması nedeniyle, çok düşük mikro gözenekli yapı (ultra mikro gözenek) davranımı göstermeyip, gözeneklerin daha büyük mikro gözenek (süper mikro gözenek) ve/veya mezo gözenek davranımı göstermektedir. İzotermi den anlaşılacağı üzere, 600 °C’de karbonizasyon sonucu elde edilen numunenin gerek yüksek gözenek hacmi gerekse de mikro gözenekli yapı olarak daha düşük boyutlu gözenek yapısına sahip olması nedeniyle, uygun sıcaklık olarak göze çarpmaktadır.

Çizelge 6.1’de yer alan sonuçlar incelendiğinde karbonizasyon sıcaklığı 600°C’den 700°C’ye çıkartıldığında BET yüzey alanının önemli ölçüde azaldığı açıkça görülmektedir. Benzer durum kısa analiz sonuçlarında da gözlenmiş, sıcaklığın artması ile sabit karbon içeriğinin azaldığı tespit edilmiştir.

6.1.1.1 DR Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi

Karbonizasyon işleminin gerçekleştiği ortam sıcaklığı, aktif karbon gözenek gelişimini etkileyen önemli faktörlerden birisidir. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen numunelerin N₂ izoterm verilerine DR yönteminin uygulanması ile elde edilmiş olan sonuçlar, Tablo 6.2’de verilmiştir. N₂ verilerinden elde edilen mikro gözenek hacmi değerleri, karbonizasyon sıcaklığının 600°C’den 700°C’ye çıkarılması durumunda önemli ölçüde azalma göstermektedir. Mikro gözenek hacmindeki azalmaya paralel olarak mikro yüzey alanı değerlerinde de azalma gerçekleşirken, gözenek yapısının daha küçük gözenek boyutlarına kaydığı tespit edilmiştir.

Çizelge 6.2 : DR yöntemine göre N₂ verilerinden elde edilen mikro gözeneklilik sonuçları

Numune	V _{mikro} (cm ³ /g)	S _{mikro} (m ² /g)	Ort. Gözenek Genişliği (A)	Ads.Enerjisi (kJ/mol)
Fındık kabuğu (600°C)	0,384	1080,491	7,505	17,323
Fındık kabuğu (700°C)	0,253	713,242	6,921	18,784

6.1.1.2 t-plot Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi

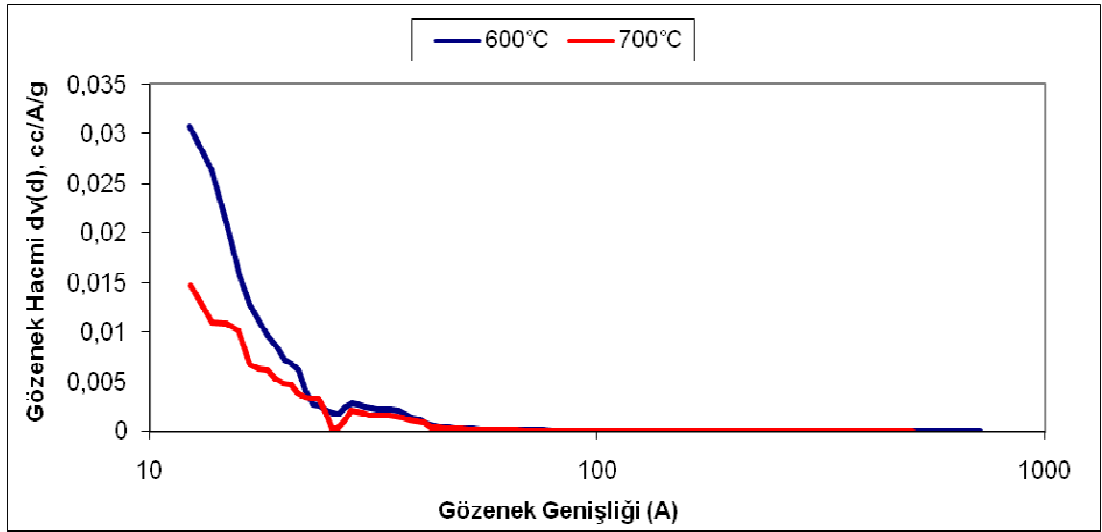
t-plot yöntemi ile özellikle mikro gözenek hacim değerleri elde edilmektedir. Bu yöntem, uygulanarak yapılan hesaplamalarda t değerleri Halsey yöntemi esas alınarak belirlenmiştir. Bu yöntem uygulanarak elde edilen sonuçlar, Çizelge 6.3’de görülmektedir. t-plot yöntemi ile elde edilen mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek yüzey alanı değerleri incelendiğinde, 600°C’de karbonize edilen numunede başlayan gözeneklilik gelişimi karbonizasyon sıcaklığı 700°C olduğunda artarak devam etmemiş, düşmüştür. S_{ext} değerleri incelendiğinde benzer durum gözlenmiş, karbonizasyon sıcaklığının artması ile S_{ext} değeri azalmıştır.

Çizelge 6.3 : t-plot yöntemine göre N₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar

Numune	V _{mikro} (cm ³ /g)	S _{mikro} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	R ²
Fındık kabuğu (600°C)	0,391	862,02	11,62	0,959
Fındık kabuğu (700°C)	0,262	573,04	7,58	0,960

6.1.1.3 BJH Yöntemi ile Gözenek Analizi

BJH yöntemi genellikle mezo ve makro gözenekli malzemelerin gözenek yapısının belirlenmesi amacıyla uygulanması tercih edilen bir yöntemdir. N₂ desorpsiyon verilerine bu yöntemin uygulanması ile elde edilen gözenek boyut dağılımı grafiği Şekil 6.2’de görülmektedir. Grafik incelendiğinde, 600°C’de karbonize edilen aktif karbon numunesinde mezo gözenek yapının belirgin olduğu, bununla birlikte 700°C’de karbonize edilen aktif karbon numunesinin mezo gözenek yapısının daha az geliştiği görülmektedir. Bunun sebebi, 600 ve 700 °C’de gerçekleşen karbonizasyon reaksiyonlarının farklılığı olarak açıklanabilir.



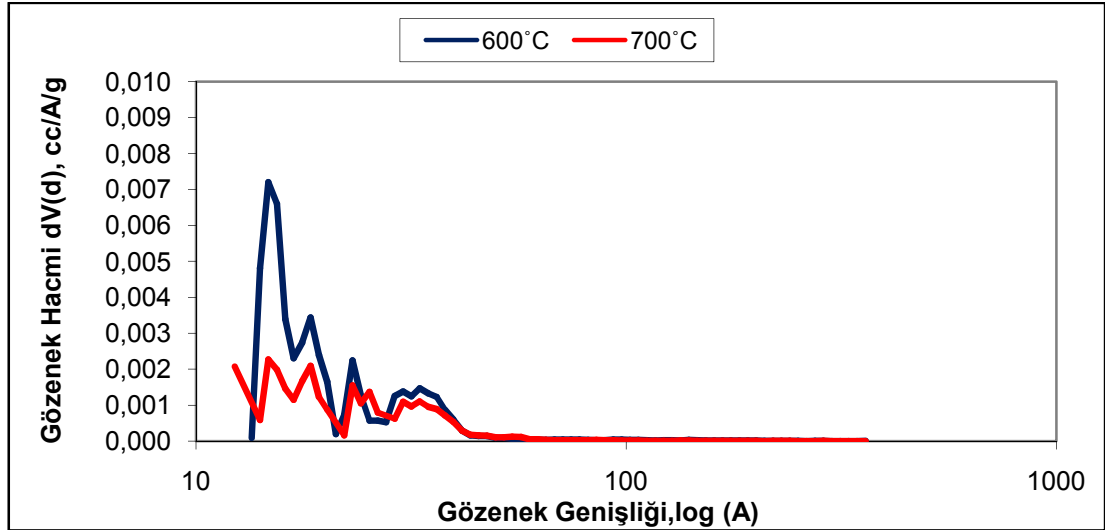
Şekil 6.2 : Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilmiş olan numunelerin BJH yöntemiyle belirlenmiş gözenek boyut dağılımı gelişimi

6.1.1.4 DFT ve HK Yöntemleriyle Gözenek Analizi

Azot verileri için -196°C’de karbon üzerine oluklu (slit) gözenek yapısı için geliştirilmiş NLDFT denge modeli uygulanarak elde edilen DFT sonuçlarına göre çizilmiş olan gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi grafikleri Şekil 6.3’te görülmektedir. Karbonizasyon sıcaklığının artışıyla gözenek yapısında

değişimin olmadığı piklerden açıkça görülmektedir. 600°C’de karbonize edilen aktif karbon numunesinde 25 Å gözenek açıklığında keskin bir pik, bu gözenek açıklığında gözenekliliğin olduğunu açık bir şekilde göstermektedir, ve daha büyük gözenek açıklıklarında da pikler vermesi, oluşan gözeneklerin sadece belirli bir bölgede ve aralıkta oluşmadığını daha geniş gözeneklere de sahip olduğunu göstermektedir. 700°C’de karbonize edilen numunede benzer gözenek dağılımının gerçekleştiği ancak, pik şiddetlerinin daha küçük olduğu görülmektedir.

DTF verilerinden elde edilen gözenek hacimleri Çizelge 6.4’te verilmektedir. Sonuçlardan karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak gözenek miktarının değiştiği ve mikro gözenekliliğin 700 °C’deki karbonizasyon sıcaklığına göre 600°C’de arttığı görülmektedir.

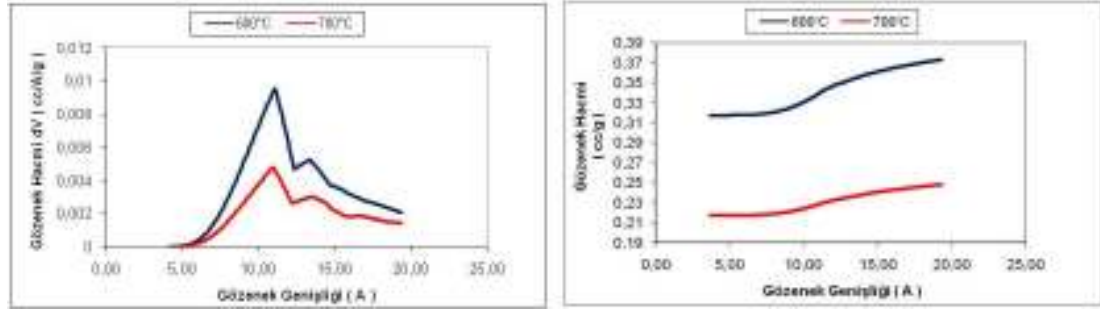


Şekil 6.3 : İki farklı karbonizasyon sıcaklığında elde edilmiş olan numunelerin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı gelişimi

HK yöntemi de özellikle aktif karbon gibi oluklu (slit) yapıya sahip gözenekler içeren malzemelerin mikro gözenek yapısının belirlenmesi için uygulanan bir yöntemdir. Bu yöntem uygulanarak elde edilen karbonizasyon sıcaklığına bağlı gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacim değişimleri Şekil 6.4’te görülmektedir. Karbonizasyon sıcaklığının artışıyla gözenek yapısında değişimin olmadığı piklerden açıkça görülmektedir. Ancak, pik şiddetlerinin 700°C’de karbonize edilen numunelerde daha düşük olduğu bu nedenle de mikro gözenek hacimlerin düştüğü tespit edilmiştir (Çizelge 6.4).

Çizelge 6.4 : DFT ve HK yöntemlerine göre N₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar

Numune	DFT- V _{mikro} (cm ³ /g)	DFT- V _{mezo} (cm ³ /g)	DFT- V _{toplam} (cm ³ /g)	HK- V _{mikro} (cc/g)
Fındık kabuğu (600°C)	0,367	0,0391	0,4061	0,373
Fındık kabuğu (700°C)	0,246	0,0259	0,2719	0,248

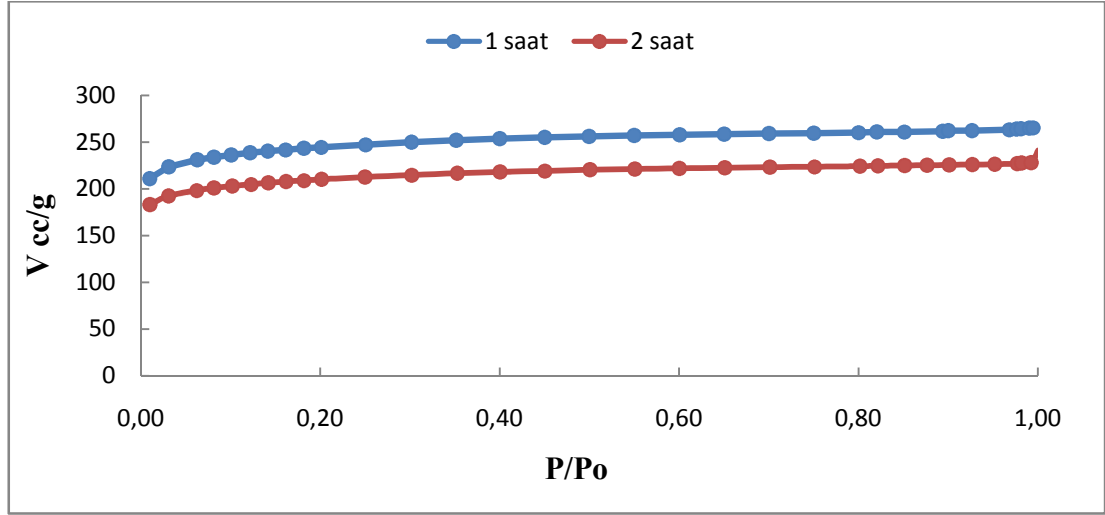


Şekil 6.4 : HK yöntemine göre elde edilen mikro gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacimlerinin karbonizasyon sıcaklığı ile değişimi

6.1.2 Karbonizasyon Süresinin Aktif Karbon Üretimine Etkisi

Karbonizasyon aşamasında sürenin etkisi iki farklı süre (1 ve 2 saat) için incelenmiştir. Her iki deneyde de karbonizasyon sıcaklığı 600°C, aktivasyon süresi 2 saat, aktivasyon sıcaklığı 800°C ve gaz akış hızı 300 ml/dk olarak sabit tutulmuştur. Bu sürelerde gerçekleştirilen karbonizasyon işleminin ardından fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alan ve gözenek boyut ve dağılımı gelişiminin belirlenmesi amacıyla azot adsorpsiyon verileri elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 6.5'te verilmiştir. Ayrıca, elde edilen aktif karbon numunelerinin kısa analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 6.5'te verilmiştir.

Şekil 6.5'deki adsorpsiyon izotermi incelendiğinde; karbonizasyon sıcaklığının adsorpsiyon izotermi etkilediği açıkça görülmektedir. İzoterm görüntülerinden anlaşılacağı üzere, numuneler Langmuir izotermi olarak da bilinen Tip I'e uygun davranım göstermektedir. İzotermi göre, iki farklı karbonizasyon süresinde elde edilen numunelerin gözenek yapısında değişim olmamakla birlikte toplam gözenek hacmi miktarlarında farklılık bulunmaktadır.



Şekil 6.5 : Farklı karbonizasyon süreleri için N₂ izotermi

Çizelge 6.5'te yer alan sonuçlar incelendiğinde; karbonizasyon süresi 1 saatten 2 saate çıkartıldığında BET yüzey alanında az da olsa bir azalma olduğu görülmektedir. Benzer durum kısa analiz sonuçlarında da gözlenmiş, sürenin artması ile sabit karbon içeriğinin azaldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 6.5 : Farklı karbonizasyon sürelerinde elde edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanı değerleri ve kısa analiz sonuçları

Numune	Karbonizasyon süresi (saat)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Nem (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)
Fındık kabuğu 600°C	1 saat	873,636	3,78	7,76	87,204	1,256
Fındık Kabuğu 600°C	2 saat	749,957	7,07	9,34	81,318	2,272

6.1.2.1 DR Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi

Karbonizasyon süresi aktif karbon gözenek gelişimini etkileyen parametrelerden birisidir. Farklı karbonizasyon sürelerinde elde edilen numunelerin N₂ izoterm verilerine DR yönteminin uygulanması ile elde edilmiş olana sonuçlar, Çizelge 6.6'da verilmiştir. N₂ verilerinden elde edilen mikro gözenek hacmi değerlerinin karbonizasyon süresinin 1 saatten 2 saate çıkarılması durumunda çok az da olsa azalma gösterdiği tespit edilmiştir. Mikro gözenek hacmindeki azalmaya paralel olarak mikro yüzey alanı değerlerinde de azalma gerçekleşirken, gözenek yapısının daha büyük gözenek boyutlarına kaydığı tespit edilmiştir.

Çizelge 6.6 : DR yöntemine göre N₂ verilerinden elde edilen mikro gözeneklilik sonuçları

Numune	Karbonizasyon Süresi (saat)	V _{mikro} (cm ³ /g)	S _{mikro} (m ² /g)	Ort.Göze-nek Genişliği (Å)	Ads.Enj (kJ/mol)
Fındık kabuğu (600°C)	1	0,384	1080,49	7,505	17,323
Fındık kabuğu (600°C)	2	0,345	970,571	12,656	10,272

6.1.2.2 t-plot Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi

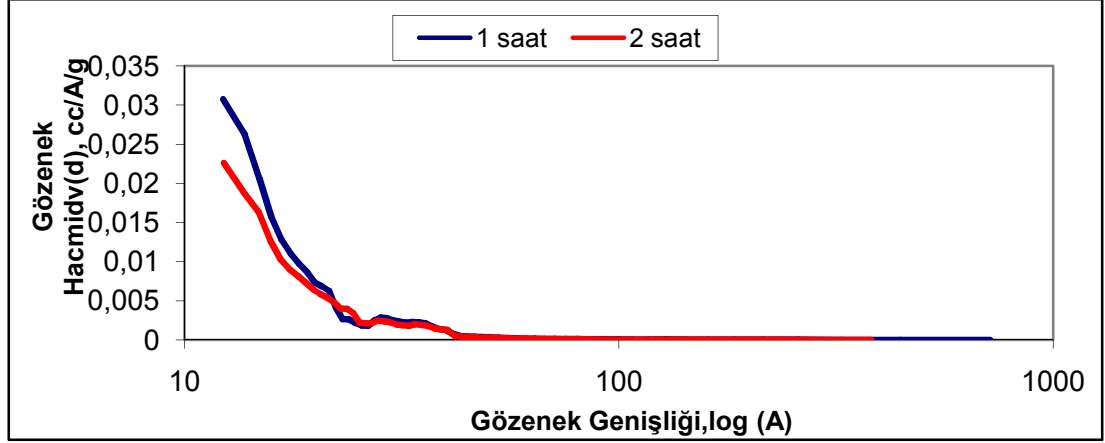
t-plot yöntemi uygulanarak elde edilen sonuçlar, Çizelge 6.7’de görülmektedir. t-plot yöntemi ile elde edilen mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek yüzey alanı değerleri incelendiğinde, 1 saat karbonizasyon süresinde elde edilen numunede başlayan gözeneklilik gelişimi karbonizasyon süresi 2 saat olduğunda az da olsa düşmüştür. S_{ext} değerleri incelendiğinde benzer durum gözlenmiş, karbonizasyon süresinin artması ile S_{ext} değeri azalmıştır.

Çizelge 6.7 : t-plot yöntemine göre N₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar

Numune	V _{mikro} (cm ³ /g)	S _{mikro} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	R ²
Fındık kabuğu (600°C-1 saat)	0,391	862,02	11,62	0,959
Fındık kabuğu (600°C-2 saat)	0,3401	743,29	6,67	0,962

6.1.2.3 BJH Yöntemi ile Gözenek Analizi

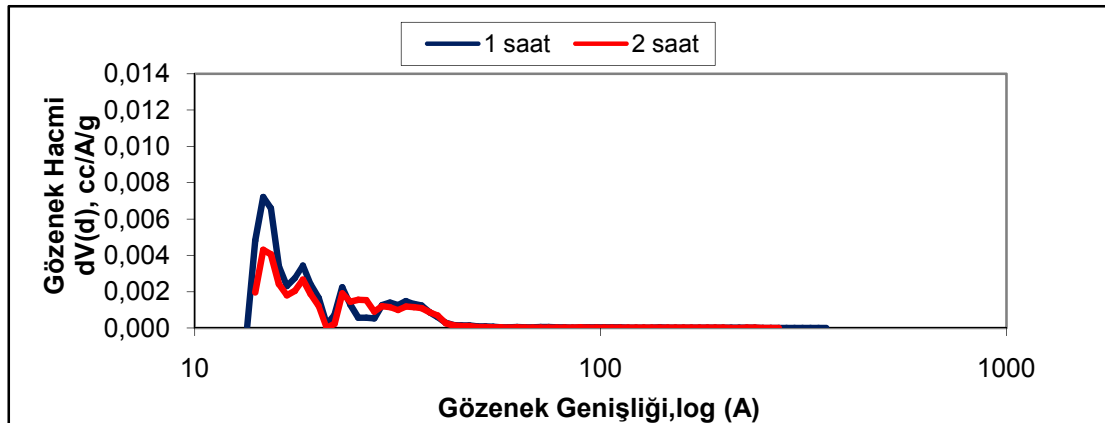
Mezo ve makro gözenekli malzemelerin gözenek yapısının belirlenmesi amacıyla kullanılan BJH yönteminin uygulanması ile elde edilen gözenek boyut dağılımı grafiği Şekil 6.6’da görülmektedir. Grafik incelendiğinde, 1 ve 2 saat karbonizasyon sürelerinde elde edilen aktif karbon numunelerin mezo gözenek yapısında belirgin bir farklılık yoktur. Bunun sebebi, aynı karbonizasyon sıcaklığında üretilmiş olmaları nedeniyle benzer reaksiyonların gerçekleşmesi ve buna bağlı olarak benzer gözenek yapısının oluşmasıdır.



Şekil 6.6 : Farklı karbonizasyon sürelerinde elde edilmiş olan numunelerin BJH yöntemine göre belirlenmiş gözenek boyut dağılımı gelişimi

6.1.2.4 DFT ve HK Yöntemleri ile Gözenek Analizi

NLDFT denge modeli uygulanarak elde edilen DFT sonuçlarına göre çizilmiş olan gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi grafikleri Şekil 6.7’de görülmektedir. Karbonizasyon süresinin artışıyla gözenek yapısında değişimin olmadığı piklerden açıkça görülmektedir. 1 saat karbonizasyon süresinde edilen aktif karbon numunesinde 25 Å gözenek açıklığında keskin bir pik, bu gözenek açıklığında gözenekliliğin olduğunu açık bir şekilde göstermektedir, ve daha büyük gözenek açıklıklarında da pikler vermesi, oluşan gözeneklerin sadece belirli bir bölgede ve aralıkta oluşmadığını daha geniş gözeneklere de sahip olduğunu göstermektedir. 2 saatte karbonize edilen numunede benzer gözenek dağılımının gerçekleştiği ancak, pik şiddetlerinin daha küçük olduğu görülmektedir.

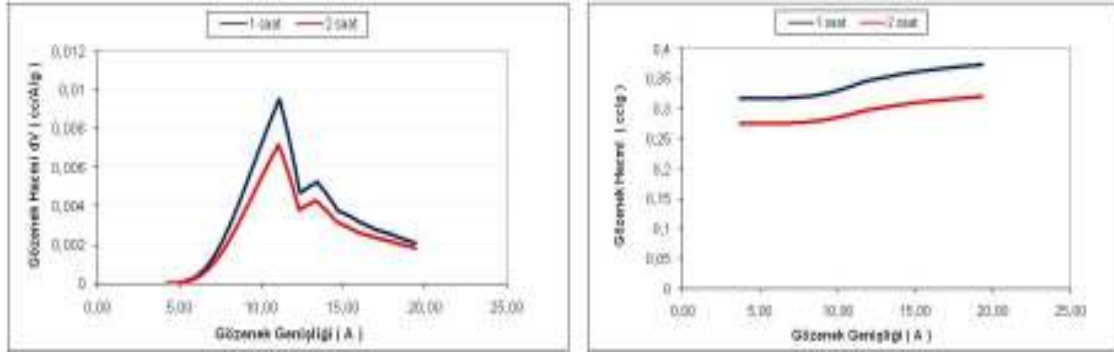


Şekil 6.7 : İki farklı karbonizasyon süresinde elde edilmiş olan numunelerin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı gelişimi

Çizelge 6.8 : DFT ve HK yöntemlerine göre N₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar

Numune	DFT V _{mikro} (cm ³ /g)	DFT V _{mezo} (cm ³ /g)	DFT V _{toplam} (cm ³ /g)	HK V _{mikro} (cc/g)
Fındık kabuğu (600°C-1saat)	0,367	0,0391	0,4061	0,373
Fındık kabuğu (600°C-2 saat)	0,317	0,0324	0,3494	0,320

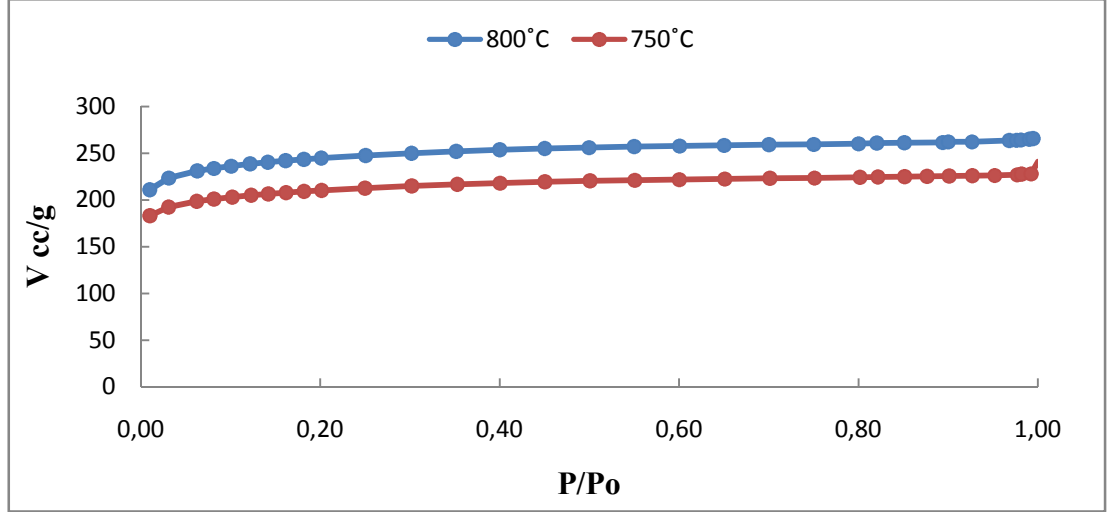
HK yöntemi uygulanarak elde edilen karbonizasyon süresine bağlı gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacim değişimleri Şekil 6.8’de görülmektedir. Karbonizasyon süresinin artışıyla gözenek yapısında değişimin olmadığı piklerden açıkça görülmektedir. Ancak, pik şiddetlerinin 2 saatte karbonize edilen numunelerde daha düşük olduğu bu nedenle de mikro gözenek hacimlerin düştüğü tespit edilmiştir (Çizelge 6.8).



Şekil 6.8 : HK yöntemine göre elde edilen mikro gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacimlerinin karbonizasyon süresi ile değişimi

6.1.3 Aktivasyon Sıcaklığının Aktif Karbon Üretimine Etkisi

Aktivasyon aşaması fiziksel aktivasyonun ikinci aşamasıdır. Bu aşamanın gerçekleştiği sıcaklık ile üretilen aktif karbonun yapısı arasında önemli bir ilişki bulunmaktadır. Bu çalışmada aktivasyon aşaması iki farklı sıcaklıkta (750 °C ve 800°C) gerçekleştirilmiştir. Her iki deneyde de karbonizasyon süresi 1 saat, aktivasyon süresi 1 saat, karbonizasyon sıcaklığı 600°C ve gaz akış hızı 300 ml/dk olarak sabit tutulmuştur. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen aktivasyon işleminin ardından elde edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alan ve gözenek boyut ve dağılımı gelişiminin belirlenmesi amacıyla azot adsorpsiyon verileri elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 6.9’da verilmiştir. Ayrıca, elde edilen aktif karbon numunelerinin kısa analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 6.9’da verilmiştir.



Şekil 6.9 : Farklı aktivasyon sıcaklıkları için N₂ izotermi

Çizelge 6.9 : Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanı değerleri ve kısa analiz sonuçları

Numune	Aktivasyon sıcaklığı (°C)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Nem (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)
Fındık kabuğu	750	555,431	5,91	11,02	81,04	2,03
Fındık Kabuğu	800	606,076	5,07	9,66	82,38	2,89

Şekil 6.9'daki adsorpsiyon izotermi incelendiğinde; aktivasyon sıcaklığının adsorpsiyon izotermi az da olsa etkilediği görülmektedir. İzoterm görüntülerinden anlaşılacağı üzere, numuneler Langmuir izotermi olarak da bilinen Tip I'e uygun davranım göstermektedir. Ancak, izoterm dönüm noktasının çok düşük P/P₀ değerinde olmaması nedeniyle, çok düşük mikro gözenekli yapı (ultra mikro gözenek) davranımı göstermeyip, gözeneklerin daha büyük mikro gözenek (süper mikro gözenek) ve/veya mezo gözenek davranımı göstermektedir. İzotermilerden anlaşılacağı üzere, 800°C'de aktivasyon sonucu elde edilen numunenin gerek gözenek hacmi gerekse de mikro gözenekli yapı olarak daha düşük boyutlu gözenek yapısına sahip olması nedeniyle, bu sıcaklık uygun aktivasyon sıcaklığı olarak tercih edilebilir. Ancak, 750°C'de aktive edilen numunenin de gözenek yapısı çok farklılık göstermemektedir. Bunun sebebi, karbon (CO₂) reaksiyonlarının 750-800 °C sıcaklıklarda gerçekleşmesidir.

Çizelge 6.9'da yer alan sonuçlar incelendiğinde aktivasyon sıcaklığı 750°C'den 800°C'ye çıkartıldığında BET yüzey alanında az da olsa düşme görülmektedir. Kısa

analiz sonuçları incelendiğinde ise aktivasyon sıcaklığının artması ile elde edilen ürünün sabit karbon içeriğindeki değişme ihmal edilecek düzeydedir.

6.1.3.1 DR Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi

Aktivasyon işleminin gerçekleştiği ortam sıcaklığı, aktif karbon gözenek gelişimini etkileyen önemli faktörlerden birisidir. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elde edilen numunelerin N₂ izoterm verilerine DR yönteminin uygulanması ile elde edilmiş olana sonuçlar, Çizelge 6.10'da verilmiştir. N₂ verilerinden elde edilen mikro gözenek hacmi değerleri, aktivasyon sıcaklığının 750°C'den 800°C'ye çıkarılması durumunda önemli ölçüde azalma göstermemektedir. Mikro gözenek hacmindeki değişim olmamasına paralel olarak mikro yüzey alanı ve ortalama gözenek genişliklerinde de önemli bir değişim gözlenmemiştir.

Çizelge 6.10 : DR yöntemine göre N₂ verilerinden elde edilen mikro gözeneklilik sonuçları

Numune	V _{mikro} (cm ³ /g)	S _{mikro} (m ² /g)	Ort.Gözenek Genişliği (A)	Ads.Enerjisi (kJ/mol)
Fındık kabuğu (750°C)	0,244	685,646	7,079	18,364
Fındık kabuğu (800°C)	0,265	744,603	7,002	18,567

6.1.3.2 t-plot Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi

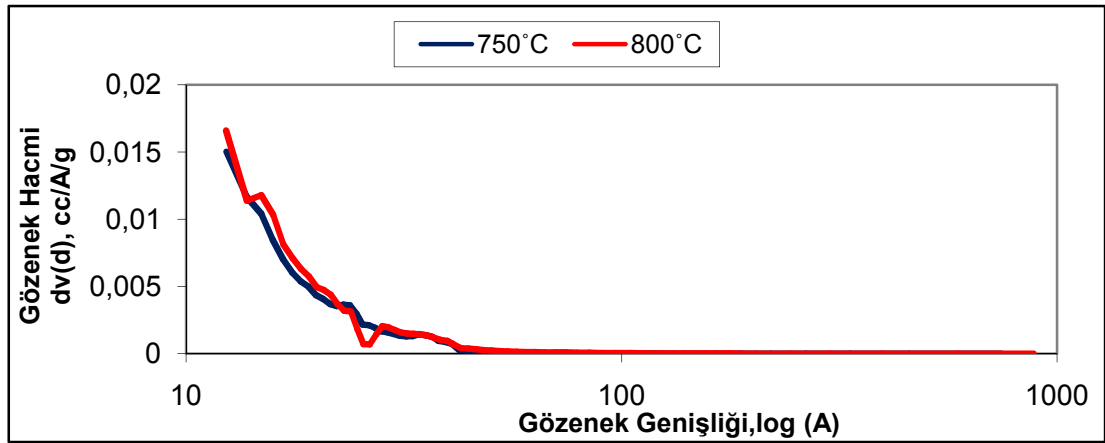
t-plot yöntemi uygulanarak elde edilen sonuçlar, Çizelge 6.11'de görülmektedir. t-plot yöntemi ile elde edilen mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek yüzey alanı değerleri incelendiğinde, 750°C'de aktive edilen numunede başlayan gözeneklilik gelişimi aktivasyon sıcaklığı 800°C olduğunda benzer davranım göstermiştir. S_{ext} değerleri incelendiğinde ise, aktivasyon sıcaklığının artması ile S_{ext} değerinde azalma gözlenmiştir.

Çizelge 6.11 : t-plot yöntemine göre N₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar

Numune	V _{mikro} (cm ³ /g)	S _{mikro} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	R ²
Fındık kabuğu (750°C)	0,251	550,29	6,14	0,954
Fındık kabuğu (800°C)	0,273	599,22	5,85	0,954

6.1.3.3 BJH Yöntemi ile Gözenek Analizi

BJH yönteminin uygulanması ile elde edilen gözenek boyut dağılımı grafiği Şekil 6.10'da görülmektedir. Grafik incelendiğinde, 750 ve 800°C aktivasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbon numunelerin mezo gözenek yapısında belirgin bir farklılık yoktur. Bunun sebebi, 750 ve 800°C aktivasyon sıcaklıklarında benzer C-CO₂ reaksiyonların gerçekleşmesi ve buna bağlı olarak benzer gözenek yapısının oluşmasıdır.

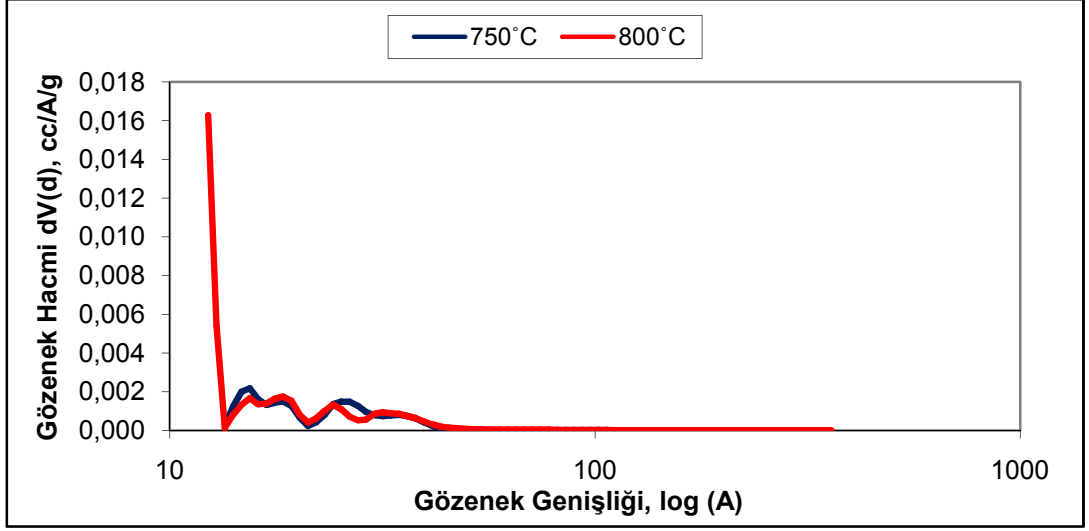


Şekil 6.10 : İki farklı aktivasyon sıcaklığında elde edilmiş olan numunelerin BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımı gelişimi

6.1.3.4 DFT ve HK Yöntemleri ile Gözenek Analizi

NLDFT denge modeli uygulanarak elde edilen DFT sonuçlarına göre çizilmiş olan gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi grafikleri Şekil 6.11'de görülmektedir. Aktivasyon sıcaklığının artışıyla gözenek yapısında değişimin olmadığı piklerden açıkça görülmektedir. Bunun sebebi, 750-800 °C sıcaklıklarda gerçekleşen C-CO₂ reaksiyonlarının her iki aktivasyonda da meydana gelmesidir.

DTF verilerinden elde edilen gözenek hacimleri Çizelge 6.12'de verilmektedir. Sonuçlardan aktivasyon sıcaklığına bağlı olarak mikro gözenek hacimlerinin değişmediği açıkça görülmektedir.

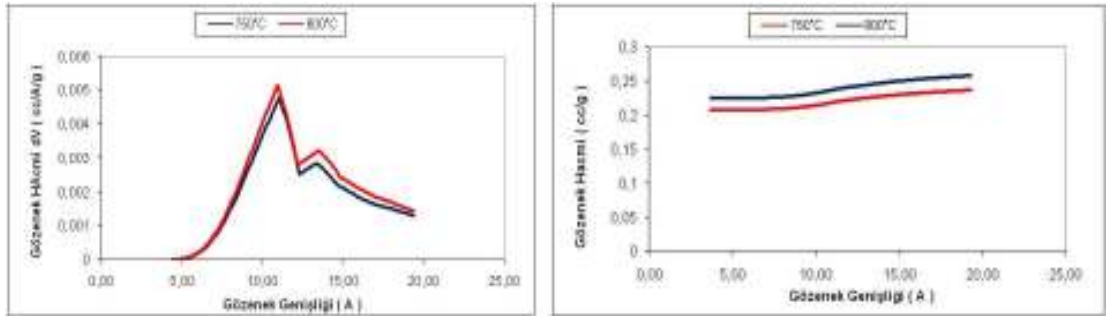


Şekil 6.11 : İki farklı aktivasyon sıcaklığında elde edilmiş olan numunelerin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı gelişimi

Çizelge 6.12 : DFT ve HK yöntemlerine göre N₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar

Numune	DFT V _{mikro} (cm ³ /g)	DFT V _{mezo} (cm ³ /g)	DFT V _{toplam} (cm ³ /g)	HK V _{mikro} (cc/g)
Fındık kabuğu (750°C)	0,233	0,0247	0,2577	0,238
Fındık kabuğu (800°C)	0,255	0,0256	0,2806	0,259

HK yöntemi uygulanarak elde edilen karbonizasyon sıcaklığına bağlı gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacim değişimleri Şekil 6.12’de görülmektedir. Aktivasyon sıcaklığının artışıyla gözenek yapısında değişimin olmadığı piklerden açıkça görülmektedir. Ancak, pik şiddetlerinin 800°C’de aktive edilen numunelerde biraz yüksek olduğu bu nedenle de mikro gözenek hacimlerinde az da olsa artma olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 6.12).

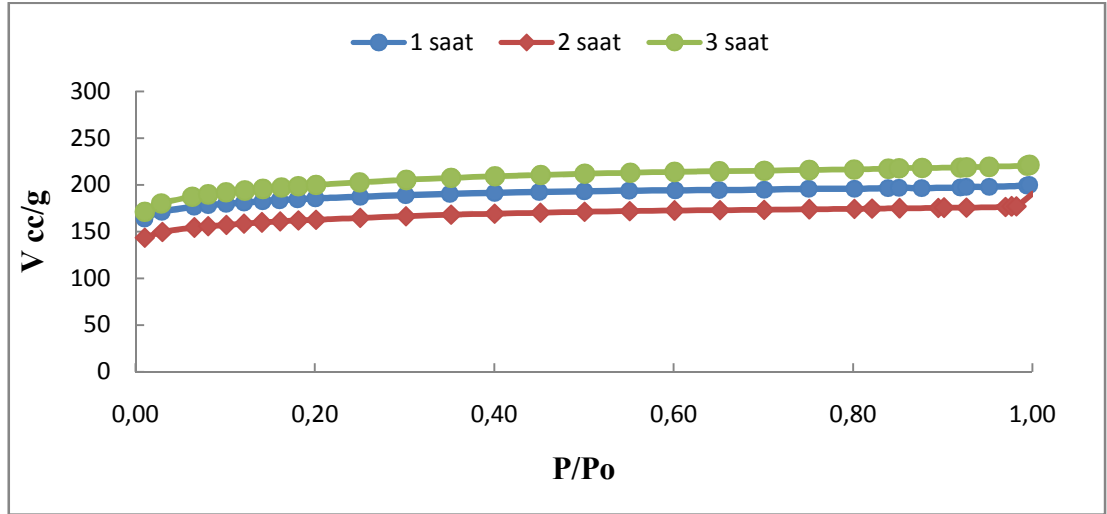


Şekil 6.12 : HK yöntemine göre elde edilen mikro gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacimlerinin aktivasyon sıcaklığı ile değişimi

6.1.4 Aktivasyon Süresinin Aktif Karbon Üretimine Etkisi

Bu çalışmada fiziksel aktivasyon aşaması üç farklı zaman aralığında (1, 2 ve 3 saat) gerçekleştirilmiştir. Her üç deneyde de karbonizasyon sıcaklığı 700°C, aktivasyon süresi 2 saat, aktivasyon sıcaklığı 800°C ve gaz akış hızı 300 ml/dk olarak sabit tutulmuştur. Farklı aktivasyon sürelerinde elde edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alan ve gözenek boyut ve dağılımı gelişiminin belirlenmesi amacıyla azot adsorpsiyon verileri elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 6.13'de verilmiştir. Ayrıca, elde edilen aktif karbon numunelerinin kısa analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 6.13'de verilmiştir.

Şekil 6.13'deki adsorpsiyon izotermeleri incelendiğinde; aktivasyon sürelerinin adsorpsiyon izotermelerini etkilediği açıkça görülmektedir. İzotermelerden anlaşılacağı üzere, numuneler Langmuir izotermi olarak da bilinen Tip I'e uygun davranım göstermektedir. İzotermelere göre, üç farklı aktivasyon süresinde elde edilen numunelerin gözenek yapısında değişim olmamakla birlikte toplam gözenek hacmi miktarlarında farklılık bulunmaktadır.



Şekil 6.13 : Farklı aktivasyon süreleri için N₂ izotermeleri

Çizelge 6.13'te yer alan sonuçlar incelendiğinde; aktivasyon süresi 1 saatten 2 saate çıkartıldığında BET yüzey alanında az da olsa bir azalma, aktivasyon süresi 3 saate çıkartıldığında ise BET yüzey alanında artma gözlenmiştir. Kısa analiz sonuçları incelendiğinde, aktivasyon süresindeki artışa bağlı olarak sabit karbon içeriklerinin azaldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 6.13 : Farklı aktivasyon sürelerinde elde edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanı değerleri ve kısa analiz sonuçları

Numune	Aktivasyon süresi (saat)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Nem (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)
Fındık kabuğu (800°C)	1	650,433	4,19	8,79	85,713	1,307
Fındık Kabuğu (800°C)	2	580,623	4.14	13.54	79,991	2,329
Fındık Kabuğu (800°C)	3	713,626	5,5	14,51	77,245	2,745

6.1.4.1 DR Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi

Aktivasyon süresi aktif karbon gözenek gelişimini etkileyen önemli parametrelerden birisidir. Farklı aktivasyon sürelerinde elde edilen numunelerin N₂ izoterm verilerine DR yönteminin uygulanması ile elde edilmiş olana sonuçlar, Çizelge 6.14'te verilmiştir. N₂ verilerinden elde edilen mikro gözenek hacmi değerlerinin aktivasyon süresinin 1 saatten 2 saate çıkarılması durumunda çok az da olsa azalma gösterdiği, ancak aktivasyon süresinin 3 saate çıkarılması ile tekrar az da olsa arttığı tespit edilmiştir. Aktivasyon süresinin artması ile mikro gözenek hacmindeki değişimlere paralel olarak mikro yüzey alanı değerlerinde de değişim gözlenmiş, ancak gözenek yapılarının daha büyük gözenek boyutlarına kaydığı tespit edilmiştir.

Çizelge 6.14 : DR yöntemine göre N₂ verilerinden elde edilen mikro gözeneklilik sonuçları

Numune	Aktivasyon süresi (saat)	V _{mikro} (cm ³ /g)	S _{mikro} (m ² /g)	Ort.Gözenek Genişliği (Å)	Ads.Enerjisi (kJ/mol)
Fındık kabuğu (800°C)	1	0,287	807,253	6,103	21,299
Fındık kabuğu (800°C)	2	0,253	713,242	6,921	18,784
Fındık kabuğu (800°C)	3	0,312	878,404	7,606	17,091

6.1.4.2 t-plot Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi

t-plot yöntemi uygulanarak elde edilen sonuçlar, Çizelge 6.15'te görülmektedir. t-plot yöntemi ile elde edilen mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek yüzey alanı değerleri incelendiğinde, 1 saat aktivasyon süresinde elde edilen numunede başlayan gözeneklilik gelişimi aktivasyon süresi 2 saat olduğunda az da olsa

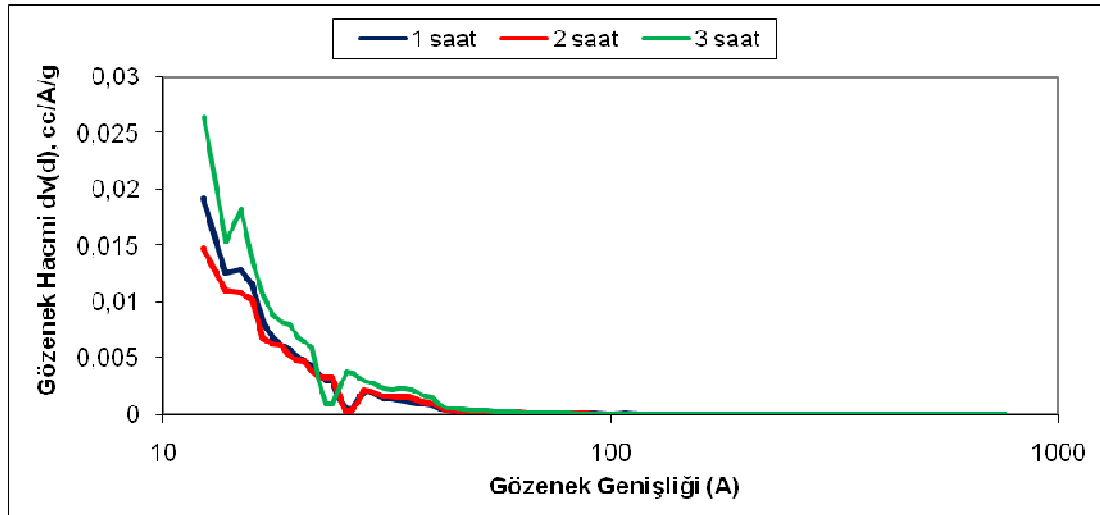
düşmüş,aktivasyon süresi 3 saate çıkarıldığında az da olsa tekrar yükselmiştir. S_{ext} değerleri incelendiğinde ise, aktivasyon süresinin artması ile S_{ext} değerleri de artmıştır.

Çizelge 6.15 : t-plot yöntemine göre N_2 izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar

Numune	V_{mikro} (cm^3/g)	S_{mikro} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	R^2
Fındık kabuğu (800-1 saat)	0,2956	643,33	7,10	0,92
Fındık kabuğu (800-2 saat)	0,2616	573,04	7,58	0,96
Fındık Kabuğu (800-3 saat)	0,3243	703,37	10,26	0,92

6.1.4.3 BJH Yöntemi ile Gözenek Analizi

BJH yönteminin uygulanması ile elde edilen gözenek boyut dağılımı grafiği Şekil 6.14'te görülmektedir. Grafik incelendiğinde, 1, 2 ve 3 saat aktivasyon sürelerinde elde edilen aktif karbon numunelerin mezo gözenek yapısında belirgin bir farklılık yoktur. Bunun sebebi, aynı karbonizasyon sıcaklığında üretilmiş olmaları nedeniyle benzer reaksiyonların gerçekleşmesi ve buna bağlı olarak benzer gözenek yapısının oluşmasıdır.



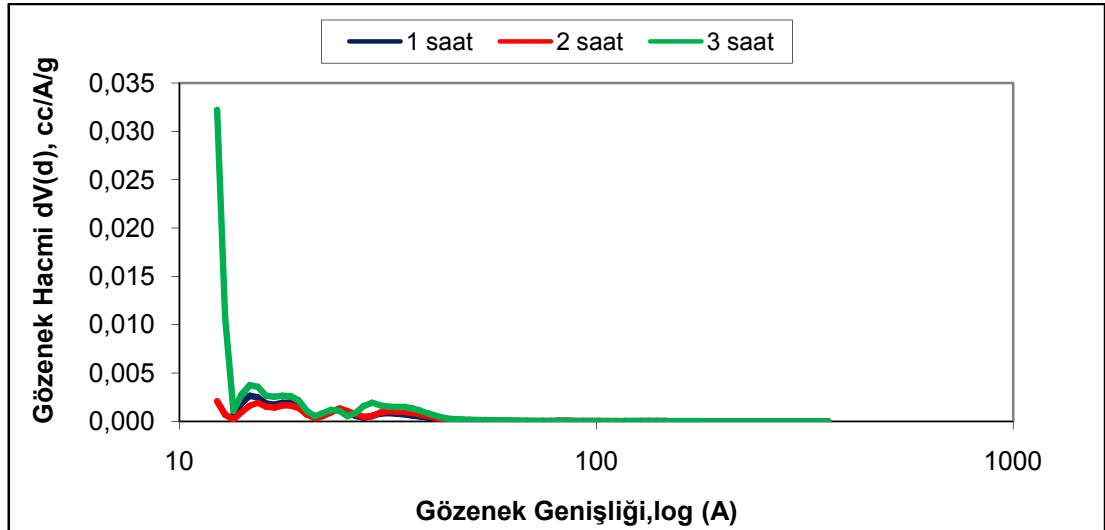
Şekil 6.14 : Farklı aktivasyon sürelerinde elde edilmiş olan numunelerin BJH yöntemine göre belirlenmiş gözenek boyut dağılımı gelişimi

6.1.4.4 DFT ve HK Yöntemleriyle Gözenek Analizi

NLDFT denge modeli uygulanarak elde edilen DFT sonuçlarına göre çizilmiş olan gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi grafikleri Şekil 6.15'te

görülmektedir. Aktivasyon süresinin artışıyla gözenek yapısında değişimin olmadığı piklerden açıkça görülmektedir. 3 saat aktivasyon süresinde edilen aktif karbon numunesinde 25 A gözenek açıklığında keskin bir pik, bu gözenek açıklığında gözenekliliğin olduğunu açık bir şekilde göstermektedir ve daha büyük gözenek açıklıklarında da pikler vermesi, oluşan gözeneklerin sadece belirli bir bölgede ve aralıkta oluşmadığını daha geniş gözeneklere de sahip olduğunu göstermektedir. 2 ve 1 saatlerde aktive edilen numunelerde benzer gözenek dağılımının gerçekleştiği ancak, pik şiddetlerinin daha küçük olduğu görülmektedir.

DTF verilerinden elde edilen gözenek hacimleri Çizelge 6.16'da verilmektedir. Sonuçlardan aktivasyon süresine bağlı olarak gözenek miktarının değiştiği ve sürenin artmasıyla mikro gözenekliliğin önce düşme sonra artma eğilimi gösterdiği görülmektedir.

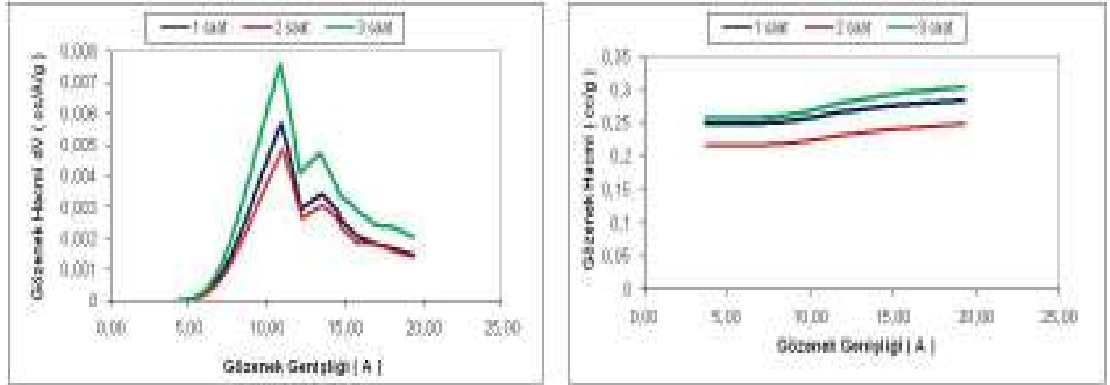


Şekil 6.15 : Üç farklı aktivasyon süresinde elde edilmiş olan numunelerin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı gelişimi

HK yöntemi uygulanarak elde edilen aktivasyon sürelerine bağlı gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacim değişimleri Şekil 6.16'da görülmektedir. Aktivasyon süresinin artışıyla gözenek yapısında değişimin olmadığı piklerden açıkça görülmektedir. Ancak, pik şiddetlerinin 2 saatte aktive edilen numunelerde daha düşük olduğu bu nedenle de mikro gözenek hacimlerin düştüğü tespit edilmiştir (Çizelge 6.16).

Çizelge 6.16 : DFT ve HK yöntemlerine göre N₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar

Numune	DFT V _{mikro} (cm ³ /g)	DFT V _{mezo} (cm ³ /g)	DFT V _{toplam} (cm ³ /g)	HK V _{mikro} (cc/g)
Fındık kabuğu (800-1 saat)	0,277	0,029	0,3060	0,2831
Fındık kabuğu (800-2 saat)	0,246	0,0259	0,2719	0,248
Fındık Kabuğu (800-3 saat)	0,307	0,0316	0,3386	0,3039



Şekil 6.16 : HK yöntemine göre elde edilen mikro gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacimlerinin aktivasyon süresi ile değişimi

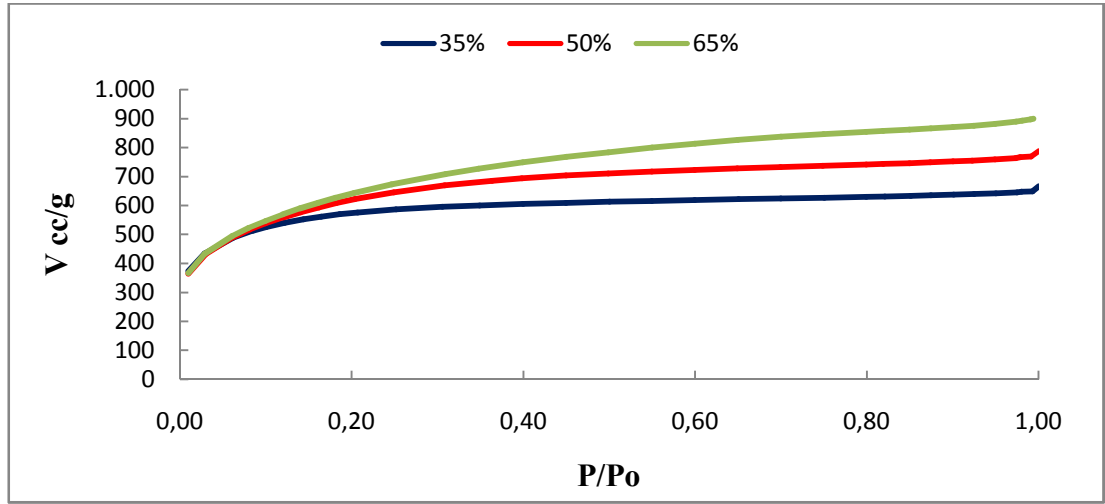
6.2 Kimyasal Aktivasyon Yöntemiyle Üretilen Aktif Karbon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Aktifleyici madde olarak fosforik asit (H₃PO₄) kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle tek aşamada aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiş, fosforik asit derişimi, sıcaklık ve süre gibi parametrelerin aktivasyona etkileri incelenmiştir.

6.2.1 H₃PO₄ Derişiminin Aktivasyon İşlemine Etkisi

Aktif karbon üretmek için lignoselülozik malzemelerin H₃PO₄ kullanılarak aktivasyonunda, kullanılan aktive edici maddenin derişiminin, oluşan aktif karbon malzemesinin yüzey gözenek boyut ve dağılımını, derişik H₃PO₄ çözeltisinde daha yoğun miktarda polifosfat yapıların olması ve bu yapıların gözenek genişliğini artırmak yönünde lignoselülozik malzemeler ile etkileşime girdikleri çeşitli çalışmacılar tarafından ifade edilmektedir [27,30]. Ancak H₃PO₄ derişimi belirli bir değer üzerinde çıktığında, gözenek gelişiminin değişmediği hatta azaldığı; yapının da mikro gözeneklilikten mezo gözenekliliğe doğru genişlediği tespit edilmiştir.

H_3PO_4 derişiminin fındık kabuğuna etkilerini ortaya koymak amacıyla, %35, %50 ve %65 derişime sahip çözeltiler hazırlanmış ve Bölüm 5.3'te belirtildiği şekilde fındık kabuğu ile impregne edilmiştir. İmpregne edilen bu numuneler, 300 cc/dak N_2 gazı akımında $5^\circ C/dak$ ısıtma hızı ile $400^\circ C$ aktivasyon sıcaklığına çıkılıp bu sıcaklıkta 2 saat beklenmesiyle gerçekleştirilen aktivasyon koşulları için incelenmiştir. Elde edilen numunelerin yüzey alan ve gözenek boyut ve dağılımı gelişiminin belirlenmesi amacıyla azot adsorpsiyon verileri elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 6.17'de verilmiştir. Bu adsorpsiyon verilerinden yararlanılarak ve Bölüm 4'te belirtilen yöntemler esas alınarak elde edilen değerlendirme sonuçları Çizelge 6.17'de verilmiştir.



Şekil 6.17 : Farklı H_3PO_4 derişimleri için N_2 izotermi

Şekil 6.17'deki N_2 izotermi incelendiğinde, kimyasal aktivasyon için kullanılan H_3PO_4 çözeltilisinin derişiminin adsorpsiyon izotermiğini etkilediği açıkça görülmektedir. İzoterm görüntülerinden anlaşılacağı üzere, numuneler Langmuir izotermi olarak da bilinen Tip I'e uygun davranım göstermektedir. Ancak, izoterm dönüm noktasının çok düşük P/P_0 değerinde olmaması nedeniyle, çok düşük mikro gözenekli yapı (ultra mikro gözenek) davranımı göstermeyip, gözeneklerin daha büyük mikro gözenek (süper mikro gözenek) ve/veya mezo gözenek davranımı göstermektedir. İzotermiğden anlaşılacağı üzere, %65'lik H_3PO_4 derişimi yüksek gözenek hacmi olarak daha düşük boyutlu gözenek yapısına sahip olması nedeniyle, en uygun derişim olarak göze çarpmaktadır. %65'lik derişim ile üretilen aktif karbon, daha büyük gözenek boyut verecek şekilde bir davranım göstermektedir. İzoterm büküm aralığı (knee), çözelti derişimi arttıkça genişleme eğilimi göstermektedir;

yani, gözenek boyutu genişlemektedir. Bu izotermlere göre, impregnasyon çözelti derişimi arttıkça mikro gözenek yapının azaldığı ve yapının daha çok mezo gözenek yapısına dönüştüğü açıkça görülmektedir.

Çizelge 6.17’de yer alan genel sonuçlar incelendiğinde aktivasyon için kullanılan çözelti derişiminin %35’den %50’ye çıkartıldığında BET yüzey alanının önemli ölçüde arttığı, %65 derişim değerinde ise aynı oranda olmasa da yüzey alanının arttığı açıkça görülmektedir. BET yüzey alana en fazla katkı mikro gözenekler tarafından sağlanmaktadır. H₃PO₄ çözelti derişiminin gözenek boyut ve dağılımına etkisini, elde edilen N₂ izoterm verilerinden farklı yöntemler kullanılarak elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile yapmak daha uygun olacaktır.

Çizelge 6.17 : H₃PO₄ derişiminin aktif karbon yüzey alanına etkisi ve kısa analiz sonuçları

Numune	H ₃ PO ₄ Derişimi (%)	Aktivasyon Süresi (saat)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Nem (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)
Fındık kabuğu (400 °C)	35	2	2120,775	13,7	20,14	65,6914	0,4686
Fındık Kabuğu (400 °C)	50	2	2245,967	7,32	23,04	69,5043	0,1357
Fındık Kabuğu (400 °C)	65	2	2322,51	10,84	19,8	68,175	1,185

6.2.1.1 DR Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi

N₂ izoterm verilerine DR yönteminin uygulanması ile elde edilmiş olana sonuçlar, Çizelge 6.18’de verilmiştir. Bu veriler incelendiğinde ilk dikkati çeken, mikro gözenek hacimleri arasındaki farklılıktır. Bu da oluşan mikro gözenek yapısının belirgin bir aralıkta homojen bir mikro gözenek dağılım göstermediğini ifade etmektedir. Derişim etkisi ile çok küçük mikro gözenekli yapı oluşumu engellenmiş olabilir veya oluşan çok küçük mikro gözenekli yapı ortamda daha fazla fosfor mevcudiyetiyle veya derişik çözeltilerde bulunan polifosfat yapısı nedeniyle başlangıçtan itibaren daha büyük mikro gözenek oluşturma sürecine maruz kalmışlardır. N₂ verilerinden elde edilen mikro gözenek hacmi değerleri, çözelti derişiminin %35’den %50’ye çıkarılması durumunda belirgin artış göstermiş, derişimin %65’e çıkması durumunda gözlenen artış ise %50 derişim kadar olmamıştır. %65’lik çözelti ile hazırlanan aktif karbon numunesinin mikro gözenek

hacminde önemli bir artış olmaması, çözelti derişiminin artması gözenek oluşumunda yapısal çökme ve büzölmeler oluşturarak gözenekliliği azaltacak yönde davranım göstermediğini, aksine gözenek yapısının daha büyük gözenek boyutlarına kayması şeklinde (mezo gözenek oluşumunu destekleyecek yönde) etki yaptığını göstermektedir. Bu tür etki başka araştırmacılar tarafından da tespit edilmiş ve bunun nedeni olarak da, aşırı asit kullanımının primer botanik gözenekliliği bloke ederek, mikro gözenekliliğin oluşumunu engellemesi sonucu olabileceğini ifade etmişlerdir [50]. Bu yaklaşıma göre, derişim etkisi ile gözlenen gözenek genişlemesinin, başlangıçta oluşan mikro gözeneklerin genişlemesi nedeni ile değil, oluşan gözeneklerin başlangıçtan itibaren büyük boyutlu olmasını gerektirir. Bu konuda daha net sonuçların elde edilmesi için ilave çalışmalar yapılması gerekliliği açıktır.

Çizelge 6.18 : DR yöntemine göre N₂ izoterm verilerinden elde edilen mikro gözeneklilik sonuçları

Numune	Aktivasyon süresi (saat)	H ₃ PO ₄ Derişimi (%)	V _{mikro} (cm ³ /g)	S _{mikro} (m ² /g)	Ort.Gözenek Genişliği (A)	Ads.Enerjisi (kJ/mol)
Fındık kabuğu (400°C)	2	35	0,939	2642,274	13,002	9,998
Fındık kabuğu (400°C)	2	50	1,012	2848,217	14,822	8,771
Fındık kabuğu (400°C)	2	65	1,022	2876,195	14,700	8,844

6.2.1.2 t-plot Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi

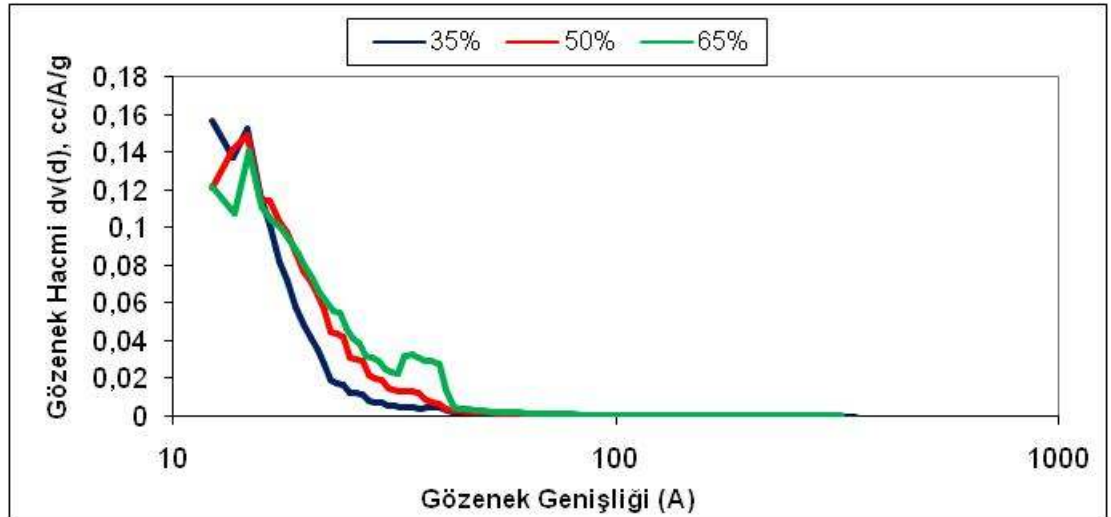
t-plot yöntemi uygulanarak yapılan hesaplamalarda t değerleri Halsey yöntemi esas alınarak belirlenmiştir. Bu yöntem uygulanarak elde edilen sonuçlar, Çizelge 6.19'da görölmektedir. t-plot yöntemi ile elde edilen mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek yüzey alanı değerleri incelendiğinde, %35 H₃PO₄ konsantrasyonuna sahip numunede başlayan gözeneklilik gelişimi çözelti derişimi %50 olduğunda artarak devam etmiş, çözelti derişimi %65'e çıkartıldığında en yüksek değerine ulaşmıştır. S_{ext} değerleri incelendiğinde ise aktivasyon maddesi derişimi ile artış gösterdiği görölmektedir. Bu durum, aktivasyon maddesi derişimi arttıkça mikro olmayan gözeneklerin gelişiminin arttığını gösterirken, bu değerin önemli ölçüde artmaması mikro gözenekliliğin genişleme gösterse de devam ettiğini göstermektedir.

Çizelge 6.19 : t-plot yöntemine göre N₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar

Numune	H ₃ PO ₄ derişimi (%)	V _{mikro} (cm ³ /g)	S _{mikro} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	R ²
Fındık kabuğu (400°C-2 saat)	35	0,922	2070,06	50,71	0,982
Fındık kabuğu (400°C-2 saat)	50	1,075	2176,89	69,07	0,966
Fındık Kabuğu (400°C-2 saat)	65	1,202	2206,08	116,43	0,954

6.2.1.3 BJH yöntemi ile Gözenek Analizi

BJH yönteminin uygulanması ile elde edilen gözenek boyut dağılımı grafiği Şekil 6.18'de görülmektedir. Grafik incelendiğinde, fosforik asit derişimi arttıkça elde edilen aktif karbon numunelerin mezo gözenek yapısında artış görülmektedir. Bunun sebebi, aşırı asit kullanımının primer botanik gözenekliliği bloke ederek, mikro gözenekliliğin oluşumunu engellemesi olarak açıklanabilir.

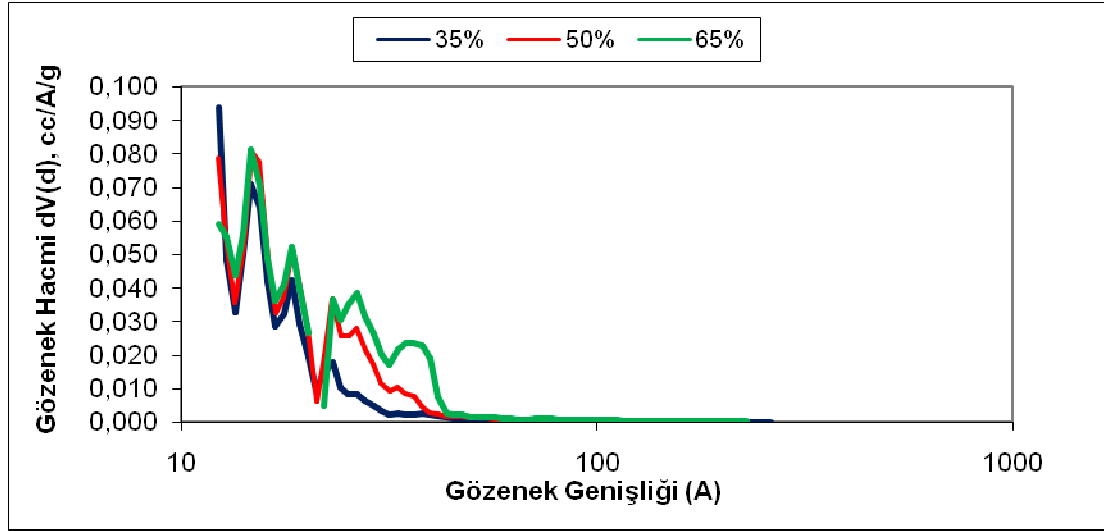


Şekil 6.18 : Farklı H₃PO₄ derişimlerinde elde edilmiş olan numunelerin BJH yöntemine göre belirlenmiş gözenek boyut dağılımı gelişimi

6.2.1.4 DFT ve HK Yöntemleriyle Gözenek Analizi

NLDFT denge modeli uygulanarak elde edilen DFT sonuçlarına göre çizilmiş olan gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi grafikleri Şekil 6.19'da görülmektedir. Fosforik asit derişiminin artmasıyla gözenek yapısında önemli değişimler olduğu piklerden açıkça görülmektedir. Üç H₃PO₄ derişiminde elde edilen aktif karbon numunesinde 25 Å gözenek açıklığında gözlenen keskin pikler, bu gözenek açıklığında gözenekliliğin olduğunu açık bir şekilde göstermektedir ve

daha büyük gözenek açıklıklarında da pikler vermesi, oluşan gözeneklerin sadece belirli bir bölgede ve aralıkta oluşmadığını daha geniş gözeneklere de sahip olduğunu göstermektedir. Özellikle %50 ve %65 H_3PO_4 derişimlerinde elde edilen numunelerde 50-60 A gözenek açıklığında gözlenen pikler, mikro gözenek yapının mezo gözenek yapısına kaydığını ispat etmektedir.



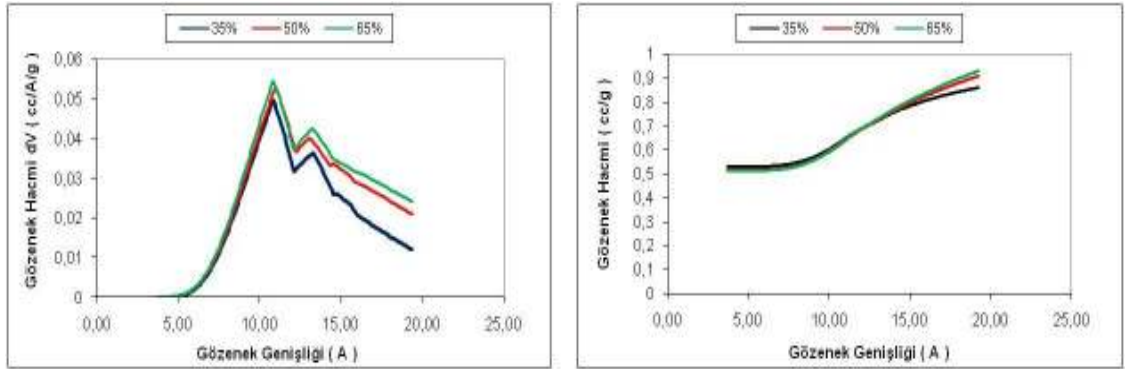
Şekil 6.19 : Üç farklı fosforik asit derişiminde elde edilmiş olan numunelerin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı gelişimi

DTF verilerinden elde edilen gözenek hacimleri Çizelge 6.20’de verilmektedir. Sonuçlardan H_3PO_4 derişimine bağlı olarak mikro gözenek hacminin değiştiği ve derişimin artmasıyla mikro gözenek hacminin de arttığı görülmektedir.

HK yöntemi uygulanarak elde edilen H_3PO_4 derişimlerine bağlı gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacim değişimleri Şekil 6.20’de görülmektedir. H_3PO_4 derişiminin artışı ile gözenek yapısında değişimin olmadığı piklerden açıkça görülmektedir. Ancak, pik şiddetlerinin % 50 ve 65 H_3PO_4 derişimi ile elde edilen numunelerde daha büyük olduğu bu nedenle de mikro gözenek hacimlerinin arttığı tespit edilmiştir (Çizelge 6.20).

Çizelge 6.20 : DFT ve HK yöntemlerine göre N₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar

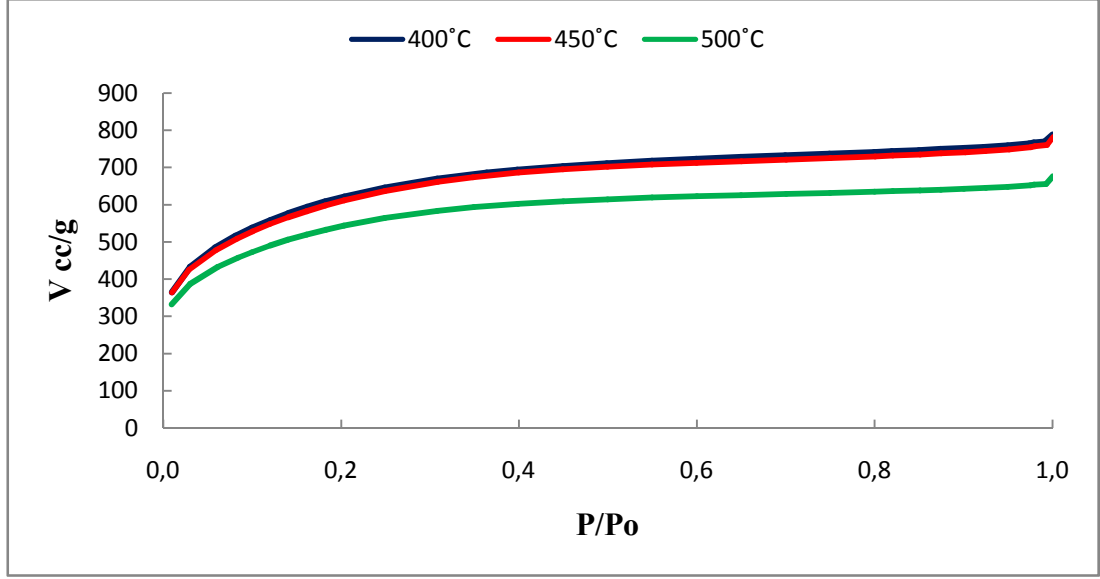
Numune	H ₃ PO ₄ derişimi (%)	DFT V _{mikro} (cm ³ /g)	DFT V _{mezo} (cm ³ /g)	DFT V _{toplam} (cm ³ /g)	HK V _{mikro} (cc/g)
Fındık kabuğu (400°C-2saat)	35	0,905	0,0882	0,9932	0,8604
Fındık kabuğu (400°C-2 saat)	50	1,075	0,0986	1,1736	0,9067
Fındık kabuğu (400°C-2 saat)	65	1,261	0,1019	1,3629	0,93



Şekil 6.20 : HK yöntemine göre elde edilen mikro gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacimlerinin H₃PO₄ derişimi ile değişimi

6.2.2 Aktivasyon Sıcaklığının Aktif Karbon Üretimine Etkisi

Aktivasyon işleminin gerçekleştiği sıcaklık, gözenek gelişimini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Bu etkinin daha detaylı incelenmesi için, bu çalışmada, % 50'lik H₃PO₄ çözeltisi ile impregne edilen fındık kabuğu numuneleri, 5°C/dak ısıtma hızıyla azot gazı ortamında 2 saat süre ile 400, 450 ve 500°C sıcaklıklarda aktive edilmiştir. Elde edilen ve karakterizasyon işlemi için hazır hale getirilen numunelerin yüzey alan ve gözenek boyut ve dağılımı gelişiminin belirlenmesi amacıyla azot adsorpsiyon verileri elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 6.21'de verilmiştir. Bu adsorpsiyon verilerinden yararlanılarak ve Bölüm 4'de belirtilen yöntemler esas alınarak elde edilen değerlendirme sonuçları Çizelge 6.21'de verilmiştir.



Şekil 6.21 : Farklı kimyasal aktivasyon sıcaklıkları için N₂ izotermi

Şekil 6.21'deki N₂ izotermi incelendiğinde, aktivasyon işleminde uygulanan ortam sıcaklığının gözeneklilik oluşumunu önemli ölçüde geliştirdiği görülmektedir. İzoterm görüntülerinden anlaşılacağı üzere, numuneler Langmuir izotermi olarak da bilinen Tip I'e uygun davranım göstermektedir. Gözenek gelişimi 450°C'a kadar artış göstermiş, daha sonraki sıcaklıkta ise değişmemiştir. 400°C'da aktive edilen numunenin N₂ izotermi incelendiğinde, adsorpsiyon olayı neredeyse P/P₀ 1 oluncaya kadar azalan bir eğimle de olsa devam etmektedir. Bu durum, gözeneklerin daha büyük kısımlara doğru kaydığını gösterir.

Aktivasyon sıcaklığı ile BET yüzey alanına ilişkin veriler Çizelge 6.21'de yer almaktadır. Aktivasyon sıcaklığı ile numunenin BET yüzey alan gelişimi incelendiğinde, 400°C'da en yüksek yüzey alanı değerine ulaşılmış, daha sonra sıcaklık artışı ile yüzey alanı azalmıştır. BET yüzey alanındaki bu değişim, sıcaklığa bağlı olarak gelişen mikro gözeneklilik ile ilişkilidir. Düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen aktivasyon işleminde mikro gözenekli yapı öncelikli olarak gelişmektedir. Ancak sıcaklığın artması ile meydana gelen gözenek açılması nedeniyle mikro gözenek hacmi azalırken toplam gözenek hacmi artmaktadır. Lignin ile gerçekleştirilen benzer bir çalışmada [27] aktivasyon sıcaklığının 400°C'dan 600°C'a çıkarılması durumunda, ultra mikro gözeneklilik azalırken toplam mikro gözeneklilik artmıştır. Aynı çalışmada, aktivasyon için en uygun sıcaklık değeri olarak 600°C tespit edilmiştir. 600°C'nin üzerindeki aktivasyon sıcaklığında hem

mikro gözenek hacminde hem de BET yüzey alanında malzemenin büzülmesinden ve oksidasyonundan dolayı azalma meydana gelmiştir.

Çizelge 6.21 : Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanı değerleri ve kısa analiz sonuçları

Numune	Aktivasyon sıcaklığı (°C)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Nem (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)
Fındık kabuğu-H ₃ PO ₄	400	2245,967	7,32	23,04	69,50	0,136
Fındık kabuğu-H ₃ PO ₄	450	2192,427	6,92	25,12	67,90	0,065
Fındık kabuğu-H ₃ PO ₄	500	1958,878	16,68	26,76	52,96	3,596

Aktivasyon ortam sıcaklığının gözenek boyut ve dağılımına etkisi, elde edilen N₂ izoterm verilerinden farklı yöntemler kullanılarak elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile daha iyi anlaşılacaktır.

6.2.2.1 DR Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi

N₂ izoterm verilerine DR yönteminin uygulanması ile elde edilmiş olana sonuçlar, Çizelge 6.22’de verilmiştir. Sonuçlardan görüleceği üzere, 400°C’da en yüksek mikro gözenek hacmine ulaşılmış, daha sonra sıcaklık artışı ile mikro gözenek hacmi azalmıştır. 400°C’dan sonraki sıcaklığa bağlı mikro gözenek hacmindeki azalma, 500°C’a kadar bu gözeneklerin özellikle genişlemesi (mezo gözenek hacmi önemli ölçüde artmıştır) nedeniyle olduğu, bu sıcaklık aralığında bu genişlemenin daha ziyade büyük boyutlu mikro gözeneklerden kaynaklandığı (süper mikro gözenek hacmi azalmış, daha küçük boyutlu mikro gözenek hacim değerlerinde önemli bir değişim olmamıştır) açıkça görülmektedir.

Literatürde fındık kabuğu ile yapılan fosforik asit aktivasyonu çalışmasında [30], aktivasyon sıcaklığının etkisi incelendiğinde artan sıcaklıkla birlikte BET yüzey alanı ve mikro gözeneklilik değerlerinde artış olduğu tespit edilmiştir. Buna neden olarak da artan sıcaklıkla birlikte aktivasyon maddesi ve hammadde arasındaki etkileşimin de artması gösterilmiştir. Mezo gözenek yapısında ise 350°C’nin üzerindeki aktivasyon sıcaklığında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bu durumu, hammaddenin ısı aktivasyonu sırasında parçalanma veya buharlaşması ile oluşan gözenek gelişiminin mezo gözenek oluşumuna 350°C’den sonra katkısı olmadığı

yönünde yorumlamışlardır. Aksi takdirde özellikle yüksek sıcaklıklarda mezo gözenek hacminde artış olması beklenir. Bu reaksiyonların 350°C'in üzerinde neredeyse durmuş olduğunu ifade etmişlerdir. Bu yaklaşımın bizim çalışmamıza uyarlanması durumunda, söz konusu olası reaksiyonların 400°C'in üzerinde ısıl parçalanma ve buharlaşma olayına sebep olmadığı söylenebilir. Aksine, 400°'dan sonra meydana gelen mezo gözenek hacim azalışı ve mikro gözenek hacim artışı yapıdaki sıcaklık etkisi ile meydana gelen büzülmenin bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 6.22 : DR yöntemine göre N₂ izoterm verilerinden elde edilen mikro gözeneklilik sonuçları

Numune	Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	V _{mikro} (cm ³ /g)	S _{mikro} (m ² /g)	Ort.Gözenek Genişliği (Å)	Ads.Enerjisi (kJ/mol)
Fındık kabuğu-H ₃ PO ₄	400	1,012	2848,217	14,822	8,771
Fındık kabuğu-H ₃ PO ₄	450	0,975	2744,723	14,275	9,107
Fındık kabuğu-H ₃ PO ₄	500	0,869	2445,362	14,035	9,262

6.2.2.2 t-plot Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi

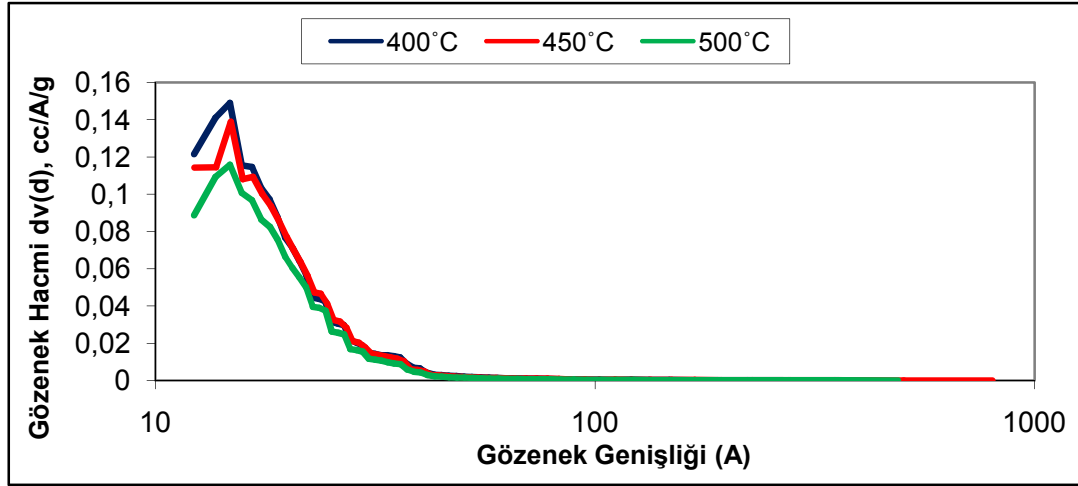
t-plot yöntemi uygulanarak yapılan hesaplamalarda t değerleri Halsey yöntemi esas alınarak belirlenmiştir. Bu yöntem uygulanarak elde edilen sonuçlar, Çizelge 6.23'de görülmektedir. t-plot yöntemi ile elde edilen mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek yüzey alanı değerleri incelendiğinde, 400°C'de mikro gözenek hacminin en yüksek olduğu, bu sıcaklıkta buna bağlı olarak mikro olmayan gözenekler tarafından meydana gelen yüzey alan bilgisini veren S_{ext} değerinin en yüksek değere ulaştığı (gözenek genişlemesini gösterir), daha sonraki sıcaklıklarda 500°C'a kadar mikro gözenek hacim gelişiminin olumsuz yönde geliştiği açıkça görülmektedir.

6.2.2.3 BJH Yöntemi ile Gözenek Analizi

BJH yönteminin uygulanması ile elde edilen gözenek boyut dağılımı grafiği Şekil 6.22'de görülmektedir. Grafik incelendiğinde, sıcaklık arttıkça arttıkça elde edilen aktif karbon numunelerin mezo gözenek yapısında önemli bir değişim görülmemektedir.

Çizelge 6.23 : t-plot yöntemine göre N₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar

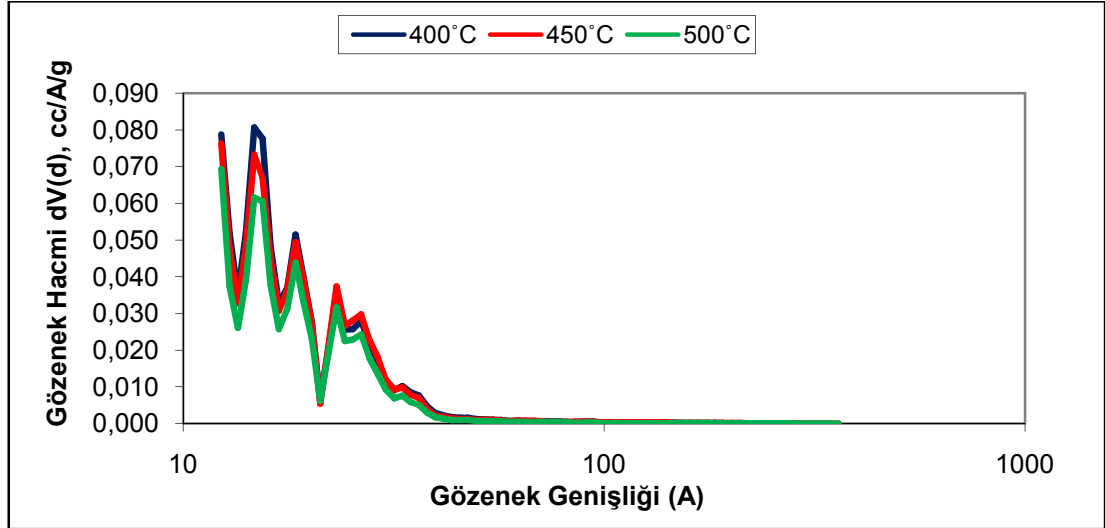
Numune	Aktivasyon sıcaklığı (°C)	V _{mikro} (cm ³ /g)	S _{mikro} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	R ²
Fındık kabuğu-H ₃ PO ₄	400	1,0750	2176,89	69,07	0,956
Fındık kabuğu-H ₃ PO ₄	450	1,0529	2119,18	73,25	0,956
Fındık kabuğu-H ₃ PO ₄	500	0,9284	1907,27	51,61	0,953



Şekil 6.22 : Farklı kimyasal aktivasyon sıcaklıklarında elde edilmiş olan numunelerin BJH yöntemine göre belirlenmiş gözenek boyut dağılımı gelişimi

6.2.2.4 DFT ve HK Yöntemleriyle Gözenek Analizi

NLDFT denge modeli uygulanarak elde edilen DFT sonuçlarına göre çizilmiş olan gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi grafikleri Şekil 6.23'te görülmektedir. Aktivasyon sıcaklığının artmasıyla gözenek yapısında çok büyük bir değişim olmadığı piklerden açıkça görülmektedir. Üç aktivasyon sıcaklığında elde edilen aktif karbon numunelerinde 25 Å gözenek açıklığında gözlenen keskin pikler, bu gözenek açıklığında gözenekliliğin olduğunu açık bir şekilde göstermektedir ve daha büyük gözenek açıklıklarında da pikler vermesi, oluşan gözeneklerin sadece belirli bir bölgede ve aralıkta oluşmadığını daha geniş gözeneklere de sahip olduğunu göstermektedir.



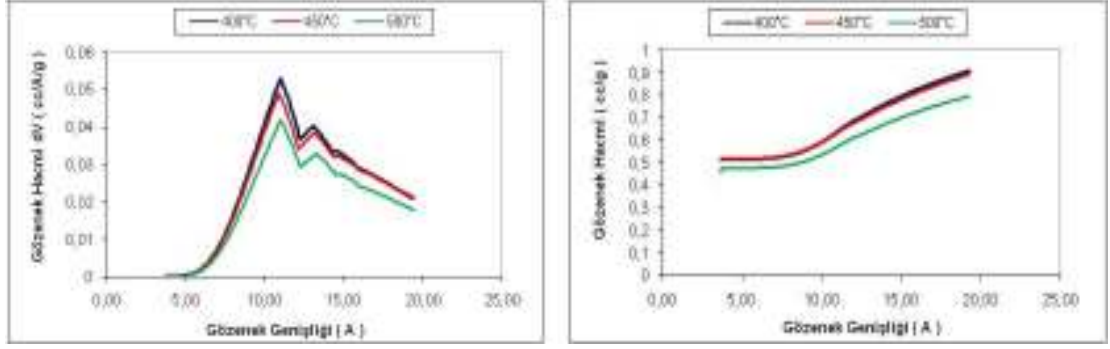
Şekil 6.23 : Farklı kimyasal aktivasyon sıcaklıklarında elde edilmiş olan numunelerin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı gelişimi

Çizelge 6.24 : DFT ve HK yöntemlerine göre N₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar

Numune	DFT V _{mikro} (cm ³ /g)	DFT V _{mezo} (cm ³ /g)	DFT V _{toplam} (cm ³ /g)	HK V _{mikro} (cc/g)
Fındık kabuğu- 400°C	1,075	0,0986	1,1736	0,9067
Fındık kabuğu- 450°C	1,068	0,0895	1,1575	0,8909
Fındık kabuğu- 500°C	0,919	0,0835	1,0025	0,7952

DFT verilerinden elde edilen mikro gözenek hacimleri Çizelge 6.24'te verilmektedir. Sonuçlardan aktivasyon sıcaklığına bağlı olarak mikro gözenek hacminin değiştiği ve sıcaklığın artmasıyla mikro gözenek hacminin azaldığı görülmektedir.

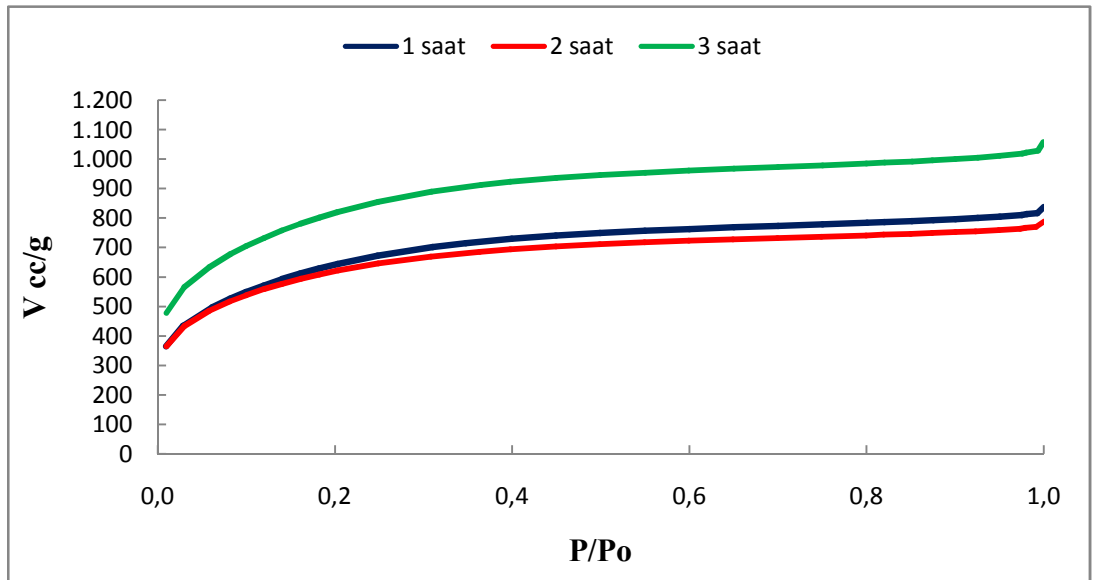
HK yöntemi uygulanarak elde edilen aktivasyon sıcaklıklarına bağlı gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacim değişimleri Şekil 6.24'de görülmektedir. Aktivasyon sıcaklığındaki artışla mikro gözenek hacminin düştüğü piklerden açıkça görülmektedir. En yüksek pik şiddetine sahip 400°C'de üretilen aktif karbon numunesinin mikro gözenek hacmi en yüksektir (Çizelge 6.24).



Şekil 6.24 : HK yöntemine göre elde edilen mikro gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacimlerinin kimyasal aktivasyon sıcaklığı değişimi

6.2.3 Aktivasyon Süresinin Aktif Karbon Üretimine Etkisi

Aktivasyon işleminde, aktivasyon süresi, aktif karbon gözenek gelişimini etkileyen önemli faktörlerden birisidir. Bu etkinin incelenmesi amacıyla, %50'lik H_3PO_4 çözeltisi ile impregne edilmiş fındık kabuğu numuneleri, $5^\circ C/dak$ ısıtma hızı ile 300 ml/ dk azot gazı akımında $400^\circ C$ de farklı süreler de (1, 2 ve 3 saat) aktive edilmiştir. Elde edilen numunelerin yüzey alan ve gözenek boyut ve dağılımı gelişiminin belirlenmesi amacıyla azot adsorpsiyon verileri elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 6.25'te verilmiştir. Bu adsorpsiyon verilerinden yararlanılarak ve Bölüm 4'te belirtilen yöntemler esas alınarak elde edilen değerlendirme sonuçları Çizelge 6.25'te verilmiştir.



Şekil 6.25 : Farklı kimyasal aktivasyon süreleri için N_2 izotermi

Şekil 6.25'teki adsorpsiyon izotermi incelendiğinde; aktivasyon sürelerinin adsorpsiyon izotermi etkilediği açıkça görülmektedir. İzotermi den anlaşılaçağı üzere, numuneler Langmuir izotermi olarak da bilinen Tip I'e uygun davranım göstermektedir. İzotermi lere göre, üç farklı aktivasyon süresinde elde edilen numunelerin gözenek yapısında değışim olmamakla birlikte toplam gözenek hacmi miktarlarında farklılık bulunmaktadır. 1 saat aktivasyon süresinde elde edilen aktif karbon numunesinin gözenek hacmi ile 2 saat aktivasyon süresinde elde edilen numunenin gözenek hacmi benzerdir. Ancak, aktivasyon süresinin artmasıyla numunenin gözenek hacminde de önemli bir artış meydana gelmiştir. Süre artışına bağılı olarak meydana gelen gözenek hacim artışı, zamana bağılı olarak gözenek miktarının ve gözenek yapısının genişlemesi ve daha sonrada oluşan gözeneklerin belirli bir süreden sonra bu gelişimini tamamlayıp, ilave süre ile gözeneklerde çökmeler olması ve/veya ölü gözenekler oluşacak şekilde bağlantı kanallarının kapanması nedeniyle gözlenebilmektedir.

Aktivasyon sıcaklığı ile BET yüzey alanına ilişkin veriler (Çizelge 6.25) incelendiğinde; 3 saat aktivasyon ile elde edilen aktif karbon numunesinin BET yüzey alanı en yüksek bulunmuştur. 1 ve 2 saat aktivasyon sürelerinde elde edilen aktif karbon numunelerinin BET yüzey alanları değerleri benzer bulunmuştur.

Çizelge 6.25 : Farklı aktivasyon sürelerinde gerçekleştirilen numunelerin BET yüzey alanları ve kısa analizi

Numune	Aktivasyon süresi (saat)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Nem (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)
Fındık kabuğu-H ₃ PO ₄	1	2328,28	7,34	20,22	68,24	4,20
Fındık kabuğu- H ₃ PO ₄	2	2245,97	7,32	23,04	69,50	0,14
Fındık kabuğu- H ₃ PO ₄	3	2963,96	8,15	20,53	70,34	0,98

6.2.3.1 DR Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi

Farklı aktivasyon sürelerinde elde edilen numunelerin N₂ izoterm verilerine DR yönteminin uygulanması ile elde edilmiş olana sonuçlar, Çizelge 6.26'da verilmiştir.

N_2 verilerinden elde edilen mikro gözenek hacmi değerlerinin aktivasyon süresinin 1 saatten 2 saate çıkarılması durumunda çok az da olsa azalma gösterdiği, ancak aktivasyon süresinin 3 saate çıkarılması ile önemli oranda arttığı tespit edilmiştir. Aktivasyon süresinin artması ile mikro gözenek hacmindeki değişmelere paralel olarak mikro yüzey alanı değerlerinde de benzer değişim gözlenmiş, ancak gözenek yapılarının daha büyük gözenek boyutlarına kaydığı tespit edilmiştir.

Çizelge 6.26 : DR yöntemine göre N_2 verilerinden elde edilen mikro gözeneklilik sonuçları

Numune	Aktivasyon Süresi (saat)	V_{mikro} (cm^3/g)	S_{mikro} (m^2/g)	Ort.Gözenek Genişliği (Å)	Ads.Enerjisi (kJ/mol)
Fındık kabuğu- H_3PO_4	1	1,043	2934,114	15,105	8,607
Fındık kabuğu- H_3PO_4	2	1,012	2848,217	14,822	8,771
Fındık kabuğu- H_3PO_4	3	1,332	3748,622	14,976	8,681

6.2.3.2 t-plot Yöntemi ile Mikro Gözenek Analizi

t-plot yöntemi uygulanarak elde edilen sonuçlar, Çizelge 6.27’de görülmektedir. t-plot yöntemi ile elde edilen mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek yüzey alanı değerleri incelendiğinde, 1 saat aktivasyon süresinde elde edilen numunede başlayan gözeneklilik gelişimi aktivasyon süresi 2 saat olduğunda az da olsa düşmüş, aktivasyon süresi 3 saate çıkarıldığında ise belirgin olarak yükselmiştir. S_{ext} değerleri incelendiğinde ise, aktivasyon süresinin artması ile S_{ext} değerleri de artmıştır.

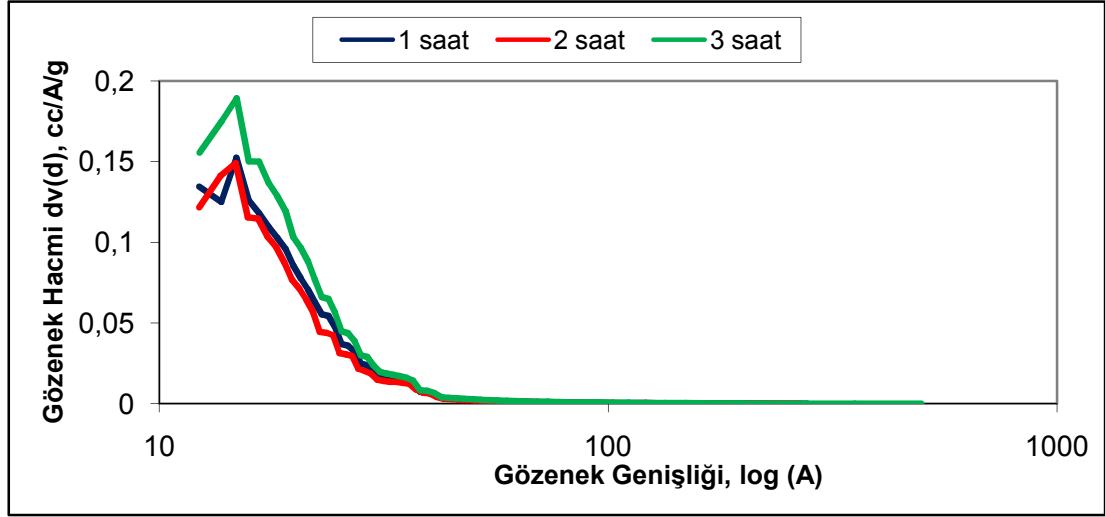
Çizelge 6.27 : t-plot yöntemine göre N_2 izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar

Numune	V_{mikro} (cm^3/g)	S_{mikro} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	R^2
Fındık kabuğu- H_3PO_4	1,124	2244,09	84,19	0,946
Fındık kabuğu- H_3PO_4	1,075	2176,89	69,07	0,956
Fındık kabuğu- H_3PO_4	1,441	2884,23	79,73	0,945

6.2.3.3 BJH Yöntemiyle Gözenek Analizi

BJH yönteminin uygulanması ile elde edilen gözenek boyut dağılımı grafiği Şekil 6.26’da görülmektedir. Grafik incelendiğinde, 1, 2 ve 3 saat aktivasyon sürelerinde

elde edilen aktif karbon numunelerin mezo gözenek yapısında belirgin bir farklılık yoktur. Bunun sebebi, aynı aktivasyon sıcaklığında üretilmiş olmaları nedeniyle benzer reaksiyonların gerçekleşmesi ve buna bağlı olarak benzer gözenek yapısının oluşmasıdır. Ancak, 3 saat aktivasyon süresi ile elde edilen numune pik şiddeti en yüksek olup, mikro gözenek hacmi de en büyük numunedir.

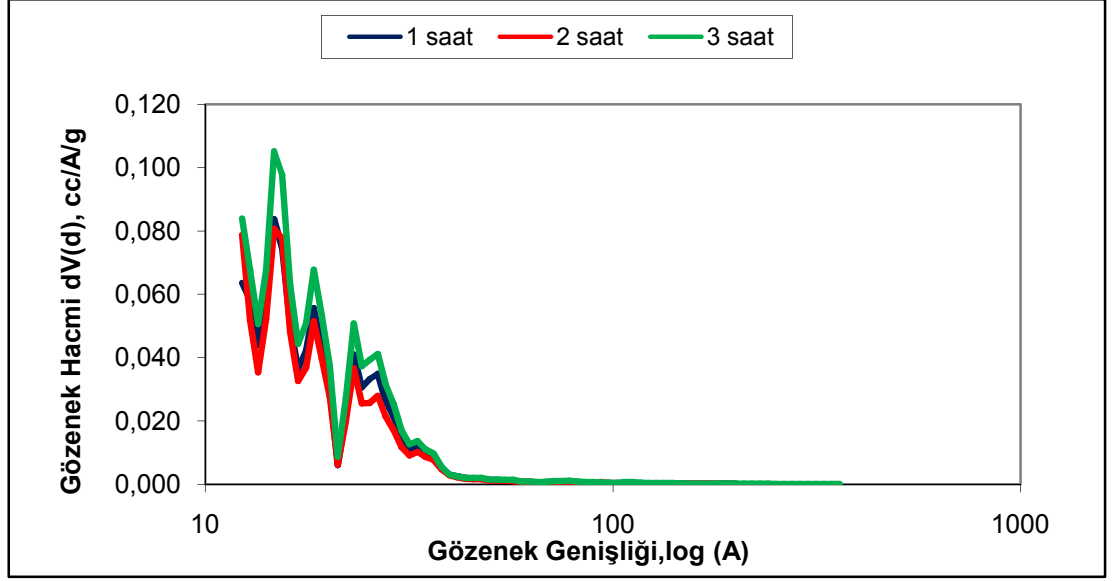


Şekil 6.26 : Farklı aktivasyon sürelerinde elde edilmiş olan numunelerin BJH yöntemine göre belirlenmiş gözenek boyut dağılımı gelişimi

6.2.3.4 DFT ve HK Yöntemleriyle Gözenek Analizi

NLDFT denge modeli uygulanarak elde edilen DFT sonuçlarına göre çizilmiş olan gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi grafikleri Şekil 6.27’de görülmektedir. Aktivasyon süresinin artışıyla gözenek yapısında değişimin olmadığı piklerden açıkça görülmektedir. 3 saat aktivasyon süresinde edilen aktif karbon numunesinde 25 A gözenek açıklığında keskin bir pik, bu gözenek açıklığında gözenekliliğin olduğunu açık bir şekilde göstermektedir ve daha büyük gözenek açıklıklarında da pikler vermesi, oluşan gözeneklerin sadece belirli bir bölgede ve aralıkta oluşmadığını daha geniş gözeneklere de sahip olduğunu göstermektedir. 2 ve 1 saatlerde aktive edilen numunelerde benzer gözenek dağılımının gerçekleştiği ancak, pik şiddetlerinin daha küçük olduğu görülmektedir.

DTF verilerinden elde edilen gözenek hacimleri Çizelge 6.28’de verilmektedir. Sonuçlardan aktivasyon süresine bağlı olarak gözenek miktarının değiştiği ve sürenin artmasıyla mikro gözenekliliğin önce düşme sonra artma eğilimi gösterdiği görülmektedir.

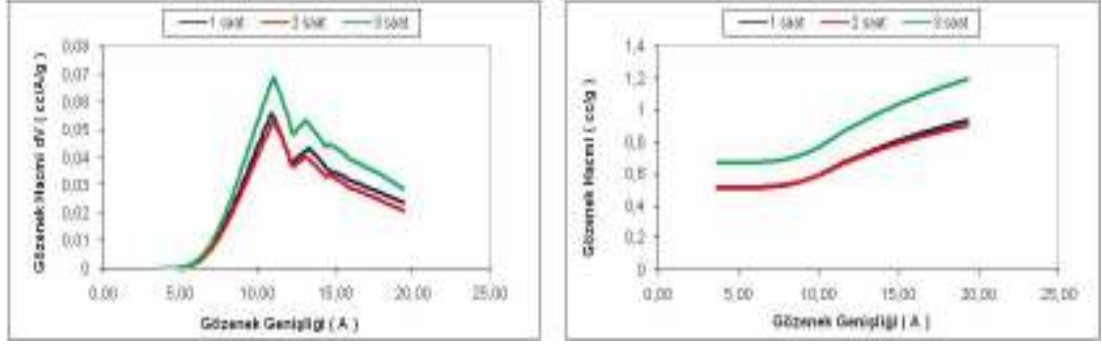


Şekil 6.27 : Üç farklı aktivasyon süresinde elde edilmiş olan numunelerin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı gelişimi

HK yöntemi uygulanarak elde edilen aktivasyon sürelerine bağlı gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacim değişimleri Şekil 6.28’de görülmektedir. Aktivasyon süresinin artışıyla gözenek yapısında değişimin olmadığı piklerden açıkça görülmektedir. Ancak, pik şiddetlerinin 2 saatte aktive edilen numunelerde daha düşük olduğu bu nedenle de mikro gözenek hacimlerin düştüğü tespit edilmiştir (Çizelge 6.16).

Çizelge 6.28 : DFT ve HK yöntemlerine göre N₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar

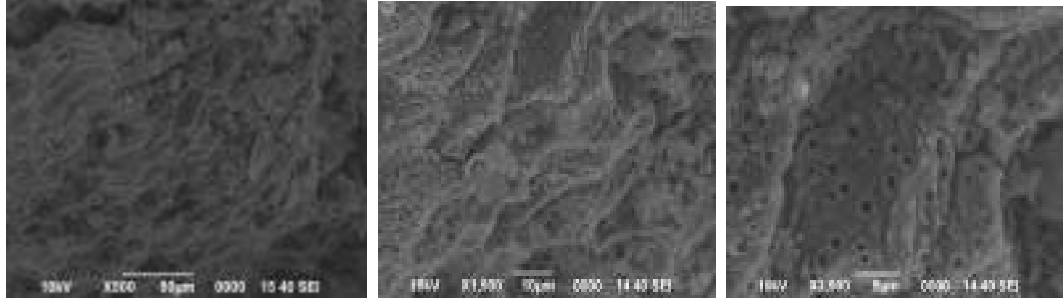
Numune	Aktivasyon Süresi (saat)	DFT V _{mikro} (cm ³ /g)	DFT V _{mezo} (cm ³ /g)	DFT V _{toplam} (cm ³ /g)	HK V _{mikro} (cc/g)
Fındık kabuğu-H ₃ PO ₄	1	1,141	0,1028	1,2438	0,933
Fındık kabuğu-H ₃ PO ₄	2	1,075	0,0986	1,1736	0,907
Fındık kabuğu-H ₃ PO ₄	3	1,449	0,1148	1,5638	1,192



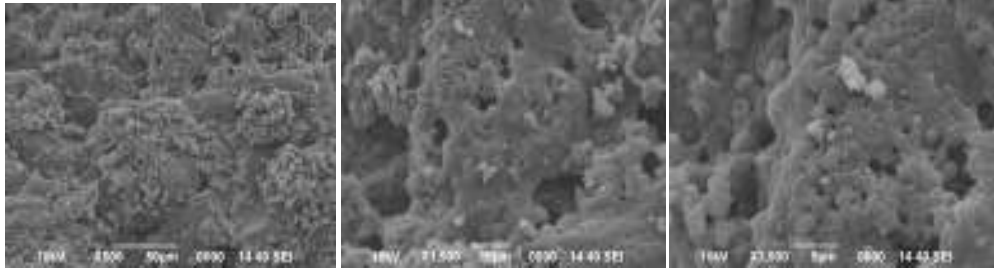
Şekil 6.28 : HK yöntemine göre elde edilen mikro gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacimlerinin kimyasal aktivasyon süresi ile değişimi

6.3 Aktif Karbon Numunelerinin SEM Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri uygulanarak en uygun koşullarda üretilen aktif karbon numunelerinin SEM görüntüleri 500, 1500 ve 3500 büyütme oranları için Jeol marka JSM-T330 model cihaz kullanılarak belirlenmiş ve meydana gelen gözenek yapıları görüntülü olarak elde edilmiştir. Fiziksel aktivasyon yöntemi ile (600°C-1h-800°C-3h) elde edilmiş aktif karbon numunesinin SEM görüntüleri Şekil 6.29'da, kimyasal aktivasyon yöntemi ile yöntemi (%50 H₃PO₄-400°C-3h) elde edilmiş aktif karbon numunesinin SEM görüntüleri ise Şekil 6.30'da verilmiştir. Şekil 6.29 incelendiğinde, 500 kat büyütme ile aktif karbon numunesinin genel gözenek yapısının nasıl oluştuğu açıkça gözükmemektedir. Numunenin daha iç kısımları gösteren 1500 ve 3500 kat büyütme oranları ile oluşan gözeneklerin sayıca çokluğu, büyüklükleri ayrıntılı bir şekilde gözükmemektedir. Şekil 6.30'da yer alan kimyasal aktivasyon ile üretilmiş numunenin görüntülerinde ise, yüzey görüntüsü net bir şekilde gözenekliliği göstermese de, numunenin gözenekliliğinin önemli ölçüde geliştiği açıkça görülmekte, bu da oluşan gözenekliliğin makro boyutlu olmaması nedeniyle, dış yüzeyde değil önemli ölçüde numunenin iç kısımlarında geliştiğini göstermektedir. Kimyasal yöntemle üretilen numunelerin yüksek büyütme oranlarında numunenin yapısında değişik maddelere rastlanmıştır. Bu maddelerin yıkama işleminde giderilemeyen, aktivasyon sırasında kullanılan kimyasal ajan (fosforik asit) olduğu ve bu ajanın aktif karbonun yapısında kalıp belirli safsızlıklara yol açtığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.29 : Fiziksel aktivasyon yöntemi ile üretilen numunenin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri



Şekil 6.30 : Kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilen numunenin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

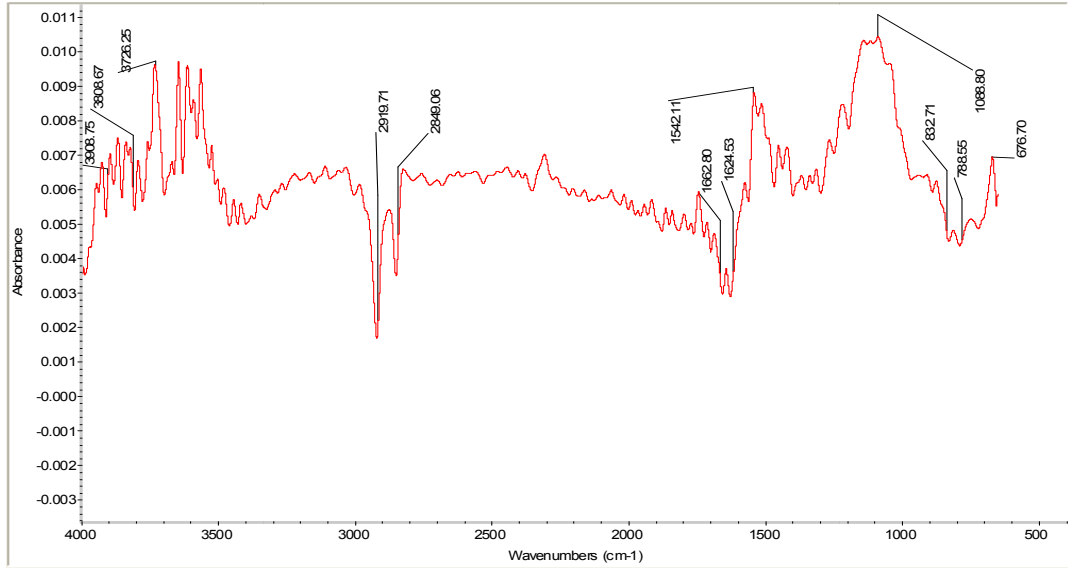
6.4 Aktif Karbon Numunelerinin FTIR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemi ile en uygun koşullarda üretilen aktif karbon numunelerinde meydana gelen yapısal değişimlerini belirlemek amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem ile kalitatif olarak fonksiyonel gruplardaki değişimler belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 6.31’de fiziksel aktivasyon, Şekil 6.32’de ise kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbonların FTIR grafikleri görülmektedir. Bu grafikler incelendiğinde aşağıdaki bulgular elde edilmiştir.

3200-3600 cm^{-1} bant aralığında gözlenen piklerin hidroksil (O-H) gruplarını ifade ettiği bilinmektedir. Hidroksil içeren yapılar; fenoller, alkoller ve karboksilik yapılarıdır. Her iki aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbon numunelerinde 3200-3600 cm^{-1} bant aralığında küçük pikler görülmektedir. Ayrıca 1400 cm^{-1} bantında gözlenen pik ise bu yapılardan fenolün varlığını göstermektedir [51].

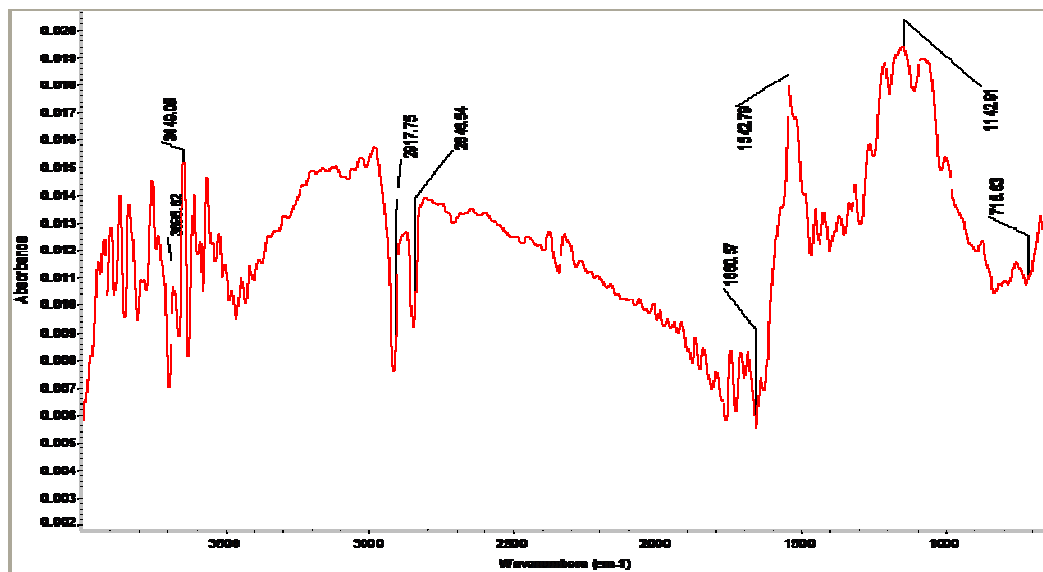
2840-3000 cm^{-1} bant aralığında görülen pikler ise alifatik yapıların varlığını göstermektedir [51]. Her iki aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunesinde bu pikler gözlemlenmiştir.

2500-2200 cm^{-1} bant aralığında bulunan pikler fosfor (P-H) gruplarını göstermektedir [51]. Kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunesinde bu pik daha belirgindir.



Şekil 6.31 : Fiziksel aktivasyon yöntemi ile üretilen numunenin FTIR grafiği

1600-1800 cm^{-1} bant aralığında görülen pikler C=O bağ yapısını ifade etmektedir; keton, aldehit, ester ve karboksilik asitler bu tip bağ yapısına sahip organik gruplardır. Her iki aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunesinde bu bant aralığında pikler gözlemlenmiştir. Özellikle 1600 cm^{-1} bandında görülen pik aromatik yapıların (C=C) varlığını göstermektedir ve iki numunede de oldukça belirgin olarak görülmüştür.



Şekil 6.32 : Kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilen numunenin FTIR grafiği

900-1300 cm^{-1} bant aralığında gözlenen pikler C-O, P=O, C-O-P, P=O-OH gruplarının varlığını ifade etmektedir [52]. Her iki numunede de bu bant aralığında pikler mevcuttur ancak bu piklerin hangi gruba ait olduğunun tespiti oldukça zordur. Literatürde; 1216-1196 cm^{-1} bant aralığının C-O, 1085-1240 cm^{-1} bant aralığının P=O, 1180 cm^{-1} bantının ise P=O-OH gruplarına karşılık geldiği belirtilmiştir [51, 52]. Özellikle kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunesinde 1085-1180 cm^{-1} bant aralığındaki pikler daha belirgindir. Bunun sebebi aktivasyon amacıyla kullanılan fosforik asit nedeniyle P=O ve P=O-OH gruplarının varlığıdır.

900-700 cm^{-1} bant aralığında gözlenen pikler genellikle inorganik yapıların varlığını göstermektedir. Her iki aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunesinde yapılarında kül bulunması nedeniyle (termogravimetrik analiz yöntemi ile kül içerikleri tespit edilmiştir) bu pikler gözlemlenmiştir.

7. GENEL SONUÇLAR

Yüzey alanı ve gözenek hacmi yüksek, iyi bir adsorbent malzeme olan ve kullanımı gittikçe artan aktif karbonun, fındık kabuğundan fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri kullanılarak üretimine etki eden parametrelerin incelendiği çalışmanın genel sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Fındık kabuğundan fiziksel aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi, karbonizasyon ve aktivasyon olmak üzere iki kademedede gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon kademesinde N₂ gazı, aktivasyon kademesinde ise CO₂ gazı kullanılmıştır.
- Karbonizasyon aşaması fiziksel aktivasyonda numunenin temel gözenek yapısının oluştuğu önemli bir aşamadır ve aktif karbon üretim prosesinin tasarımında önemli rol oynar.
- Fiziksel aktivasyonda karbonizasyon sıcaklığının etkisi incelenmiş, 600 °C’de karbonizasyon sonucu elde edilen numunenin gerek yüksek gözenek hacmi gerekse de mikro gözenekli yapı olarak daha düşük boyutlu gözenek yapısına sahip olması nedeniyle, aktif karbon üretiminde uygun karbonizasyon sıcaklığı olarak tespit edilmiştir.
- Fiziksel aktivasyonda karbonizasyon süresinin etkisi incelenmiş, sürenin 1 saatten 2 saate çıkarılması durumunda BET yüzey alanında az da olsa bir düşme olduğu belirlenmiştir.
- 1 ve 2 saat karbonizasyon sürelerinde elde edilen aktif karbon numunelerin mezo gözenek yapısında belirgin bir farklılık gözlenmemiştir.
- Fiziksel aktivasyonda aktivasyon sıcaklığının etkisi incelenmiş, 800°C’de aktivasyon sonucu elde edilen numunenin gerek gözenek hacmi gerekse de mikro gözenekli yapı olarak daha düşük boyutlu gözenek yapısına sahip olması nedeniyle, uygun aktivasyon sıcaklığı olarak tespit edilmiştir.

- 750 ve 800°C aktivasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbon numunelerin mezo gözenek yapısında belirgin bir farklılık yoktur. Bunun sebebi, 750 ve 800°C aktivasyon sıcaklıklarında benzer C-CO₂ reaksiyonların gerçekleşmesi ve buna bağlı olarak benzer gözenek yapısının oluşmasıdır.
- Fiziksel aktivasyonda aktivasyon süresinin etkisi incelenmiş, aktivasyon süresinin 1 saatten 2 saate çıkarılması ile BET yüzey alanında az da olsa bir azalma, aktivasyon süresinin 3 saate çıkarılması durumunda ise BET yüzey alanında artma olduğu tespit edilmiştir.
- Fındık kabuğundan kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi tek kademede gerçekleştirilmiş ve aktifleyici madde olarak H₃PO₄ kullanılmıştır.
- Kimyasal aktivasyonda fosforik asit derişimin etkisi incelenmiş, H₃PO₄ derişimi %35'den %50'ye çıkarıldığında BET yüzey alanın önemli ölçüde arttığı, %65 derişim değerinde ise aynı oranda olmasa da yüzey alanının arttığı belirlenmiştir.
- %65'lik H₃PO₄ çözeltisi ile hazırlanan aktif karbon numunesinin mikro gözenek hacminde önemli bir artış olmaması, çözelti derişiminin artması gözenek oluşumunda yapısal çökme ve büzölmeler oluşturarak gözenekliliği azaltacak yönde davranım göstermediğini, aksine gözenek yapısının daha büyük gözenek boyutlarına kayması şeklinde (mezo gözenek oluşumunu destekleyecek yönde) etki yaptığını göstermiştir.
- Mikro olmayan gözenekli yapıların yüzey alanını ifade eden Sext değeri, aktivasyon madde derişimi ile artış göstermiştir. Bu durum, derişim artışının özellikle ultra mikro gözenekli yapının genişlemesine neden olduğu veya derişim arttıkça çözelti içerisinde bulunan daha büyük boyutlu polifosfat yapıları nedeniyle ultra mikro gözenek yapı başlangıçtan itibaren oluşamayacak şekilde bir gelişim gösterdiğini şeklinde yorumlanmıştır.
- Derişime bağlı olarak aktif karbon numunelerinde meydana gelen süper mikro gözenek hacimleri önemli ölçüde değişmemiş, bununla birlikte ultra mikro gözenek hacminde çözelti derişim artışı ile azalma olmuştur.

- Kimyasal aktivasyonda aktivasyon sıcaklığının etkisi incelenmiş, 400°C’da en yüksek mikro gözenek hacmine ulaşılmış, daha sonra sıcaklık artışı ile mikro gözenek hacmi azalmıştır. 400°C’den sonraki sıcaklığa bağlı mikro gözenek hacmindeki azalmanın, 500°C’a kadar bu gözeneklerin özellikle genişlemesi (mezo gözenek hacmi önemli ölçüde artmıştır) nedeniyle olduğu, bu sıcaklık aralığında bu genişlemenin daha ziyade büyük boyutlu mikro gözeneklerden kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır.
- Kimyasal aktivasyonda aktivasyon süresinin etkisi incelenmiş, aktivasyon süresinin 1 saatten 2 saate çıkarılması durumunda çok az da olsa azalma gösterdiği, ancak aktivasyon süresinin 3 saate çıkarılması ile önemli oranda arttığı tespit edilmiştir.
- Aktivasyon süresinin artması ile mikro gözenek hacmindeki değişmelere paralel olarak mikro yüzey alanı değerlerinde de benzer değişim gözlenmiş, ancak gözenek yapılarının daha büyük gözenek boyutlarına kaydığı tespit edilmiştir.
- 1, 2 ve 3 saat aktivasyon sürelerinde elde edilen aktif karbon numunelerin mezo gözenek yapısında belirgin bir farklılık gözlenmemiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Akyıldız, H., 2007.** “H₃PO₄ aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi”, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi.
- [2] **Martinez, M. L., Torres M. M., Guzman C. A., Maestri D.M., 2006** Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells, *Industrial Crops and Products*, 23, 23–28
- [3] **Yang, T. Y.,** Adsorbents: 2003. Fundamentals And Applications, A John Wiley&Sons Inc Publications, New Jersey
- [4] **McDouGall, G.J.,** 1991. The Physical Nature and Manufacture of Activated Carbon, *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 91-4, pp 109-120.
- [5] **Stavitskaya, S.S.,** 2000. Catalytical Properties of Active Carbon and The Mean Factors Determining Them, 1st *Carbon Conference on Carbon, Vol II*, Berlin-Germany.
- [6] **Hassler J.,** 1967. Activated Carbon, Chemical Publishing Co. Inc., Leonard Hill-London.
- [7] **Lussier, M. G., Shull, J. C. and Miller, D.J.,** 1994. Activated Carbon from Cherry Stones, *Carbon Vol 32*, pp 1493-1498.
- [8] **Cheremisinoff P.N. and Ellerbusch F.,** 1978. Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science Publishers, Inc., New York.
- [9] **Garten, N.A. and Weiss D.E.,** 1957. The Ion and Electron-Exchange Properties of Activated Carbon in Relation to Its Behavior as a Catalyst and Adsorbent, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 7, 69-75.
- [10] **Skim, J.W., Ryu, S.K. and Park, S.J.,** 2000. Metal Adsorption Properties of Pitch-based Activated Carbon Fibers Modified by HNO₃ and NaOH, 1st *Carbon Conference on Carbon, Vol II*, Berlin-Germany.
- [11] **Valsamakis, S. And Simitzis, J.,** 2000. Characterization of Surface Functional Groups of Carbonaceous Materials Obtained from Precursors of Olive Stones with Novalac Resin, 1st *Carbon Conference on Carbon, Vol II*, Berlin-Germany.
- [12] **Boehm, H.P. and Voll, M.** 1970. *Carbon*, 7, 227-.
- [13] **Mattson, J.S. and Mark, H.B.** 1971. Activated Carbon, Marcel Dekker, New York.

- [14] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1992. John Wiley&Sons, Vol:4, 1015-1035, New York
- [15] **Patrick, J. W.**, 1995. Porosity in Carbons, Edward Arnold(ed), Halsted Pres, London.
- [16] **Orbak, İ.**, 2002. “Tunç bilek linyitinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi”, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi.
- [17] **Smisek, M., Cerny, S.**, 1970. Active Carbon Manufacture, Properties and Application, Elsevier Publishing Company, London.
- [18] **Gür, N.**, 1994. Pestisitlerin bentonitle adsorpsiyonu, *Bitirme Ödevi*, İTÜ Kimya-Metalurji Fak., İstanbul.
- [19] **Mackay, D.M. and Roberts, P.V.**, 1982. *Carbon*, 20, 95-98.
- [20] **Girgis B. S., Khalil L. B., Tawfik T.A.M.**, 2002, Porosity Development in Carbons Derived from Olive Oil Mill Residue Under Steam Pyrolysis, *Journal of Porous Materials*, 9, 105–113.
- [21] **Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F.**, 2004. Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 241, 15–25.
- [22] **Küçükgül, E.Y.**, 2004. Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6, 41-56.
- [23] **Hayashi J. I., Kazehaya A., Muroyama K. , Watkinson A.P.**, 2000. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, *Carbon*, 38, 1873–1878.
- [24] **Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F.**, 2004. Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 241, 15–25.
- [25] **Budinova T., Ekinçi E., Yardım F., Grimm A., Björnbom E., Minkova V., Goranova M.**, 2006. Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation, *Fuel Processing Technology*.
- [26] **Girgis B. S., Attia A.A., Fathy N. A.**, 2007. Modification in Adsorption Characteristics of Activated Carbon Produced by H₃PO₄ under Flowing Gases, *Colloids and Surfaces*.
- [27] **Fierro V., Torne-Fernandez V., Celzard A.**, 2006. Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterisation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 92, 243-250.

- [28] **Kaghazchi T., Soleimani M.**, 2006. Effect of Raw Materials on Properties of Activated Carbon, *Department of Chemical Engineering, AmirKAbir University of Technology*.Iran.
- [29] **Diaz-Diaz M.A., Gomez-Serrano V., Fernandez Gonzalez C., Cuerda-Correa E.M., Marcias-Garcia A.**, 2004, Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of woods, *Applied Surface Science*, 238, 309-313.
- [30] **Guo Y., Rockstrow D. A.**, 2007. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation, *Bioresource Technology*, **98**, 1513-1521.
- [31] **Gomez-Serrano V., Cuerda-Correa E.M., Fernandez-Gonzalez M.C., Alexandre-Franco M.F., Macias-Garci A.**, 2005. Preparation of activated carbons from chestnut wood by phosphoric acid-chemical activation. Study of microporosity and fractal dimension, *Materials Letters*, 59 , 846– 853.
- [32] **Kim D. S.**, 2004. Activated Carbon From Peach Stones Using Phosphoric Acid Activation at Medium Temperatures, *Journal of Environmental Science And Health*, 39, 1301-1318.
- [33] **Yang T., Lua C. A.**, 2003. Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by potassium hydroxide activation, *Elsevier*, 114, 113-124.
- [34] **Balcı S., Doğu T., Yücel H.**, 1994. Characterization of Activated Carbon Produced from Almond Shell and Hazelnut Shell, *J. Chemical Technology Biotechnology*, 60, 419-426.
- [35] **Liou H. T.**, 2010. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation, *Chemical Engineering Journal*, 158, 129-142.
- [36] **Demiral H., Tümsek F., Karabacakoğlu B.**, 2007. Pore structure of activated carbon prepared from hazelnut bagasse by chemical activation, *Surf. Interface Anal.* 40, 616–619.
- [37] **Khezami, L., Chetouani, A., Taouk, B., Capart, R.**, 2005. Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan, *Powder Technology*, 157, 48-56.
- [38] **Phan, N. H., Rio, S., Faur, C., Le Coq L., Le Cloirec, P., Nguyen, T.H.**, 2006, Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications, *Carbon* 44, 2569–2577.
- [39] **Adinata, D., Daud, M.A. and Aroua, M.K.** 2007. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 . *Bioresource Technology*, 98, 145-149.

- [40] **Bouchelta, C., Medjram, M.S., Bertrand, O. and Bellat, J.P.**, 2008. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *J. Anal. Applied Pyrolysis*, **82**, 70-77.
- [41] **Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., Stoeckli, F., Chambat, G.**, 2009, Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors, *Bioresource Technology* 100, 292–298.
- [42] **Jagtoyen M, Derbyshire F**, 1998. Activated Carbons From Yellow Poplar and White Oak By H3PO4 Activation, , *Carbon*, 36, 1085-1097.
- [43] **Yeganeh, M.M., Kaghazchi, T. and Soleimani, M.**, 2006. Effect of raw materials on properties of activated carbons. *Chem.Eng. Technol.*, **10**, 1247-1251.
- [44] **Sing, K.S.W. and Everett, D.H.** 1987. *T. Pure Appl. Chem.*, **57**, 603.
- [45] **Dubin, M.M., Plavnik G.M. and Zaverina E.F.**, 1964. Integrated Study of the Porous Structure of Activated Carbons from Carbonized Sucrose, *Carbon*, **2**, 261-265.
- [46] **Rouquerol J.**, 1994. Recommendations for the Characterization of Porous Solids, technical paper, *Pure & Applied Chemistry*, **66**, 1739-1758.
- [47] **Webb, P.A. Orr, C.** “Analytical Methods in Fine Particle Technology”, Micromeritics Ins. Corp., USA, 1997.
- [48] **Marsh, H.**, 1987. Adsorption Methods to Study Microporosity in Coals and Carbons- A Critique, *Carbon*, **32**, 49-58.
- [49] **Balat, M.**, 2005. Use of Biomass Sources for Energy in Turkey and a View to Biomass Potential, *Biomass and Bioenergy* **29**, s.32-41.
- [50] **Girgis B. S., Yunis S. S., Soliman A. M.**, 2002. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation, *Materials Letters*, **57**, 164-172
- [51] **Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A., Suarez Garcia F., Tascon J. M. D.**, 2005. Surface Chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin, *Carbon*, **43**, 2857-2868
- [52] **Guo Y., Rockstraw D.A.**, 2007. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation, *Microporous and Mesoporous Materials*, **100**, 12-19

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Yiğit ÖRKÜN

Doğum Yeri ve Tarihi: Üsküdar, 14.08.1986

Adres: Selami Ali mh. Secaat Sk. No:31/3 Üsküdar/İst.

Lisans Üniversitesi: Kocaeli Üniversitesi