

1. GİRİŞ

Aktif karbonların kullanımı çok eski yıllara dayanmaktadır. Bu konudaki ilk bilgi MÖ 3000 yıllarında Mısırlılar tarafından suların saflaştırılması işleminde kullanılmasıdır. Daha sonraki yıllarda aktif karbonun farklı alanlarda kullanımına rastlanmıştır, ancak en yoğun kullanımı, 1. Dünya savaşı sırasında zehirli gazlardan korunmak amacıyla gaz maskelerinin içlerine granüler aktif karbonların yerleştirilmesi olmuştur. Son 50 yılda ise aktif karbon üretim teknolojisi büyük ilerleme kaydetmiştir [1].

Aktif karbonlar çok çeşitli hammaddelerden hazırlanır. Aktif karbon üretiminde en çok kullanılan hammaddeler kömür, odun ve hindistan cevizi olup bunlardan hazırlanan aktif karbonlar sıvı ve gaz fazda bulunan bazı organik ve inorganik bileşiklerin uzaklaştırılması işleminde kullanılmasıdır. Son 10 yıldır ise badem kabuğu, şeftali çekirdeği, kayısı çekirdeği kabuğu, fındık kabuğu, şeker kamışı, pirinç kabuğu gibi tarımsal atıklardan düşük maliyetli aktif karbon üretimi yapılmaktadır. Aktif karbon üretimi fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki yöntemle gerçekleştirilir [2]. Fiziksel yöntemde ham maddeye 700–1100 °C sıcaklık aralığında su buharı, hava veya karbondioksit verilerek gerçekleştirilir. Kimyasal yöntemde ise kimyasal aktivasyon ajanları kullanılarak 400-900 °C aralığında ısıl işleme tabi tutulur [1].

Fiziksel ya da kimyasal yöntemlerle hazırlanan aktif karbonlar, doğada bilinen en iyi çözücü olan suların temizlenmesi ve arıtılması işlemlerinde kullanılabilirler. Su, doğal halinde pek çok çözünmüş madde, katı parçacık ve canlı organizma içerir. Suyu karışan maddeler, suların kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerini değiştirirler ki, bu olay su kirliliği olarak adlandırılmaktadır. Bu olaylar ekosistemin etkilenmesine, dengelerin bozulmasına ve giderek doğadaki tüm suların sahip oldukları özümleme ve kendi kendini temizleme kapasitesinin de azalmasına veya yok olmasına yol açabilirler [3].

Suda bulunan ağır metal iyonlarının varlığı her geçen gün artmış bu da ciddi çevre sorunlarını beraberinde getirmiştir [4]. Atık sulardan Pb, Zn, Cu, Hg, Cd gibi ağır metal iyonlarının giderilmesine ilişkin olarak; ekstraksiyon, çöktürme, elektroliz gibi hidrometalurjik proseslerin bazı spesifik uygulamalarında iyi neticeler alınmıştır. Fakat bu prosesler, düşük konsantrasyonlardaki ağır metal iyonlarının giderilmesinde fazla etkili olmamışlardır. Son yıllarda, seyreltik çözeltilerden metal iyonlarının giderilmesi

için, aktif karbon kullanılmış, ekonomik ve çevresel etkiler açısından en uygun bir yöntem olduğu kabul edilmiştir [5].

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Karbon

Karbon, periyodik tabloda IV A grubunda yer almaktadır. Grubun en hafif elementi olan karbon bir ametaldir. Karbon doğada serbest halde (CO₂) veya bileşikleri halinde bulunur. Yer kabuğunun yaklaşık % 1' ini oluşturur. Doğada çok az bulunmasına karşın canlı organizmasında oksijenden sonra en çok bulunan ikinci elementtir [6].

Karbon bileşikleri yaşayan bütün hücrelerin esasını teşkil eder. Çünkü bütün canlı maddeler karbon bileşiklerinden oluşmuşlardır. Hücre zarından ağaç kabuğuna, yumurta beyazından yılan zehirine kadar son derece farklı organik yapıların hepsi, karbon temelli bileşiklerden oluşur [7].

Karbonun en önemli özelliklerinden birisi, bu elementin, çok sayıda atomunun birbirine bir zincir veya bir halkada bağlanmış olduğu bileşikleri oluşturabilme yeteneğidir. Bu özellik bazı elementlerde de (N, P, S, O, Si, Sn) az da olsa görülür. Zincirleme bağlanma olarak isimlendirilen bu özellik, karbonun çok sayıda organik bileşik oluşturmasının nedenini açıklar. Ayrıca karbon zincirleri, diğer elementlerin zincirlerinden çok daha kararlıdır [8].

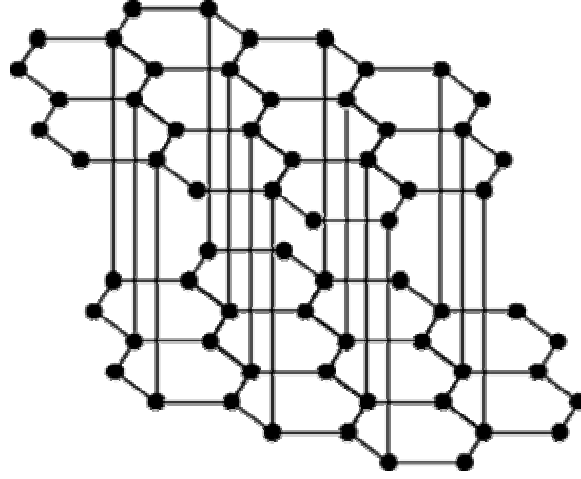
Karbonun iki allotropu bulunmaktadır [9]. Bunlar;

- 1) Grafit
- 2) Elmas

2.1.1. Grafit

Grafit, Yunanca grapho isminden gelmiştir. Grafit, karbonun yarı metal modifikasyonudur. Grafitte karbon atomları, aralarında tabakalar halinde birleşir [7]. Grafitin altıgen şeklindeki tabakaları paralel dizilmiştir ve Van der Waals kuvvetleri ile birbirlerine bağlanmışlardır. Her karbon atomunun dört elektronundan üçü tabaka üzerinde bağ yapmakta kullanılırken dördüncü elektron serbestçe hareket edebilecek durumdadır. Bu nedenle grafit elektriği iyi iletir. Grafitin yoğunluğu 2.25 g/cm³, tür [6].

Grafitin yapısı Şekil 2.1' de gösterilmiştir [1].



Şekil 2.1. Grafitin Hegzagonal Yapısı [1]

Grafit doğada bazı bölgelerde önemli miktarlar halinde Avrupa’da Almanya, İspanya, İtalya ve İsveç’ de, Amerika’ da Kanada’ da, Asya’ da Seylan adası ve Sibirya’ da, Afrika’ da Madagaskar adasında bulunur [10]. Bununla birlikte, endüstriyel grafitin büyük bir kısmı kok kömürü gibi karbon içeriği olan maddelerden sentezlenir. Bunun için, karbon içeriği yüksek olan bir madde bir elektrik fırınında 3000 °C civarındaki bir sıcaklıkta ısıtılır. Bu yöntemle karbon atomları, grafit yapısı oluşuncaya kadar büyük halkalı yapılar halinde birbiriyle kaynaşır [11]. Grafit gri, saydam olmayan kısmen kabuk ve kısmen de toprak gibi kütleler meydana getirir. Grafitin sertliği az olup bükülebilir, yumuşak, yağlı hissini verir ve hafif metal parlıstındadır. Kağıt üzerine sürtüldüğünde kurşun grisi bir çizgi meydana getirir ki bu özelliğinden istifade edilerek kurşun kalem yapımında kullanılmıştır. Grafit, elektrik ve ısı için iyi bir iletkendir [12].

Grafit pratikte, 3000 °C ve 25000 atmosfer basınçta krom, demir gibi katalizörlerle grafit elmasa dönüştürülebilir [6].

2.1.2. Elmas

Elmas kelimesinin kökü “atomos” dur. Yunanca’da parçalanmaz manasına gelmektedir. Elmas karbonun tamamen ametal olan şeklidir [7]. Elmasta komşu karbon atomlarının merkezleri arasındaki uzaklık 1.54 Å olup her karbon atomu bir düzgün dört yüzlünün köşelerinde bulunan dört ayrı karbon atomuna bağlıdır. Bu bağlanma, güçlü kimyasal bağlarla gerçekleşir. Elmas, oldukça sert bir yapıya sahiptir. Elmasın yoğunluğu 3.51 g/cm³ tür. Kimyasal tepkimelere karşı ilgisizdir, ancak 800 °C’ nin

üstünde ısıtılırsa yanar ve karbondioksiti verir. Elmas elektriği iletmez, çünkü karbonun bütün elektronları birbiriyle ortaklaşa kullanıldığından örgü üzerinde serbestçe hareket edebilecek elektronu yoktur. Elmasın diğer bir özelliği de kırılma indisinin çok yüksek oluşudur. Yani elmas içine giren ışın, geliş yönünden büyük bir sapma göstererek çıkar. Bu etki, sıkıca bağlı elektronların üzerine düşen ışık dalgasını yavaşlatmasından ileri gelir. Yüksek kırılma indisi nedeniyle üzerine düşen ışının büyük bir kısmı birçok kristal yüzeylerde yansiyarak çıktığından parlak bir görünüm kazanır [6].

Değerli taş olarak kullanılan elmaslar genel olarak doğal elmaslardır. Endüstriyel amaçlar için ya sıradan doğal elmaslar ya da, yapay elmas kullanılır. Yapay elmaslar, çok sert yapılarından dolayı endüstride bir çeşit zımpara olarak kullanılmaktadır [11].

Elmas 2000 °C ve 15000 atmosfer basınç altında grafitte dönüştürülebilir [6].

2.2. Aktif Karbon

Büyük kristal ve amorf yapıda olan aktif karbon, oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanları tanımlamak için kullanılan genel bir terimdir.

Aktif karbon, poröz madde olarak bilinir ve geniş spesifik yüzey alanına sahiptir. Bu yüzden, sıvı ve gaz fazda bulunan tehlikeli bileşenlerin ortamdaki uzaklaştırılmasında ve yok edilmesinde sıkça kullanılmaktadır [13,14].

Aktif karbonlar, kömür [15] ve selülozik maddeler [16] gibi çeşitli materyallerden hazırlanır. Aktif karbonların hazırlanması için tarımsal ürünlerden çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu tarımsal ürünler arzu edilen kullanım için oldukça ucuzdur. Ayrıca bu tarımsal ürünlerden elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının yüksek olması aktif karbonların üretilmesinde ham materyal olarak seçilmesinde oldukça etkili bir faktör olmuştur [17].

Aktif karbonlar yüksek yüzey alanı ve yeterli gözenek dağılımına sahip olduklarından bir çok uygulamada adsorban olarak sıkça kullanılmaktadır [18]. Aktif karbonların gözeneklilik yapısına bağlı olarak adsorplama özellikleri artar. Aktif karbonların adsorplama kapasitesini kimyasal yapısı da etkiler. Aktif karbonlar iki tip safsızlık içermektedirler. Bunlardan ilki aktif karbona kimyasal olarak bağlanmış olan elementlerdir. Başlangıç maddelerinden türeyen ve tamamlanmamış karbonizasyon sonucu olarak aktif karbonun yapısında kalan veya aktivasyon esnasında yüzeye

kimyasal olarak bağlanan oksijen ve hidrojen bu safsızlıklardandır. İkincisi ise ürünün organik kısmı olmayan, inorganik bileşenler içeren kül kısmıdır.

Aktif karbonun tanecik boyutlarının dağılımı önemlidir. Adsorplama kapasitesi tanecik boyutu ile ters orantılıdır. Yani küçük tanecikler daha hızlı adsorplama kapasitesine sahiptir [19].

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre üçe ayırmıştır [1]. Bunlar;

- 1) Makro gözenekler ($r > 50 \text{ nm}$)
- 2) Mezo gözenekler ($2 < r < 50 \text{ nm}$)
- 3) Mikro gözenekler ($r < 2 \text{ nm}$)
 - a) Süper- mikro gözenekler ($1 < r < 2 \text{ nm}$)
 - b) Ultra- mikro gözenekler ($r < 0.5 \text{ nm}$)

2.3. Aktif Karbonun Tarihçesi

Endüstriyel ihtiyaçlar aktif karbonun sentez teknolojisinin gelişmesine önderlik etmiş olup, tarihi çok eski yıllara dayanmaktadır. Bu tarihi süreci Çizelge 2.1’ de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Aktif Karbonun Tarihçesi [1]

Tarih	Önemli Gelişmeler
MÖ	
3750	Bilinen en eski kullanıcılar Mısır ve Sümerlerdir. Odun charı (mangal kömürü), bronz yapımı sırasında, bakır, çinko ve kalay cevherinin indirgenmesinde kullanılmıştır.
1550	Odun kömürünün tıp alanındaki uygulamalarında önerilmesi konusunda ilk yazılı kayıt Mısır papirüsleridir. Burada odun charı, çürümekte olan yaralardan ve intestinal (bağırsak) bölgeden buharlaşan kokuların adsorbe edilmesinde kullanılmıştır.
460	Hipokrat ve Pliny, odun charını tedavi amacıyla, epilepsi, chlorosis ve anthrax gibi hastalıkları da içine alan geniş bir yelpazede kullanmışlardır.
450	Yakın zamanda bulunan Portekiz nakliyat gemilerinin enkazlarında, o dönemde içme sularını, içerisinde odun charı bulunan varillerde depoladıkları bulundu. Bu pratik uygulama, 18. yy’ a kadar, uzun deniz yolculuklarında suyun korunması için yaygın şekilde kullanıldı. Aynı döneme ait Hint dokümanlarında da içme sularının saflaştırılmasında, kum ve odun charı kullandıkları öğrenildi.

Çizelge 2.1 (devamı)

MS	
157	Claudius Galen, hem bitki hem de hayvan orjinli karbonların , hastalık tedavisinde kullanımları üzerine 500 tıbbı uygulama bildirmiştir.
18. yüzyıl	
1773	Scheele tarafında spesifik absorban karbon tozları bildirildi. Scheele, farklı kaynaklardan türettiği karbonları kullanarak, adsorbe ettiği çeşitli gazların hacimlerini ölçtü.
1785	Lowitz, odun charının medikal uygulamalardaki kokuları absorbe etme yeteneğinden yola çıkarak, organik kimyasalların büyük bölümünün odunkömürü tarafından absorbe edilebileceğini bildirdi. Buna ek olarak, partiküler ve sulu çözeltilerin renk gideriminde, odun charının etkisizliği konusunda çalıştı. Bu çalışma sıvı fazda odun kömürünün absorbtif tozlarıyla gerçekleştirilen ilk sistematik çalışmadır.
1793	Kehl, mide ülserlerinden buharlaşan gazın kontrolünde charların kullanımı konusunu gündeme getirdi ve hayvansal dokulardan hazırlanan karbonu çözeltilerdeki rengin uzaklaştırılmasında kullandı.
1794	Bir İngiliz şeker rafinerisi, şeker şurubunun renginin giderimini odun charını başarıyla kullandı ama karbonu hazırlama tekniğini gizli tuttu.
19. yüzyıl	
1805	Gruillon, şurupların renk giderimi için, yıkanmış odun kömürünü ilk kez büyük ölçekli bir şeker rafinerisinde kullandı.
1805-1808	Delessert odun charını, şeker pancarı sıvısının renk gideriminde başarıyla uyguladı. Bu, Fransa' daki şekerpancarı endüstrisinin gelişimine direkt olarak etki etti. 1808' de Avrupa' daki tüm şeker rafinerileri, renk giderici olarak odun charı kullandı.
1811	Figurier odun charı ile kemik charını kıyasladı ve kemik charının daha yüksek renk giderme kapasitesine sahip olduğunu buldu. Rafine şeker endüstrisinde, odun charının yerini kemik charının alması uzun sürmedi. Isıyla elde edilen kemik charını üretme metotları geliştirildi ve çok kısa bir süre sonra çok daha kolay rejenere edilebilen granüler kemik charı geliştirildi.
1815	Bu tarihte, rafine şeker endüstrisinin çoğu, renk giderici olarak granüler kemik charı kullandı.
1817	Joseph de Cavaillon kemik charın kullanılan rejenerasyonun patentini aldı. Ancak bu çok başarılı bir metot değildi.
1822	Bussy, karbonun renk giderme özelliği üzerine, kaynak materyalinin doğası ve son ürünün parçacık büyüklüğü ile absorptivite özelliklerini inceledi. Çok yüksek sıcaklık veya çok uzun sürede gerçekleştirilen karbonizasyonun, absorptivite özelliğini azalttığını ve porozitenin önemli bir özellik olduğunu söyledi. Ancak bu faktörü nasıl ölçeceğini bulamadı.

Çizelge 2.1 (devamı)

1841	Schatten , üretirken ısıtma öncesinde kemik charlarını HCl' le yıkadı. Bu karbon üzerinde adsorbe olan mineral tuzların etkin şekilde uzaklaşmasını sağladı. Almanya' da kemik charlarının üretilmesi ve rejenerasyonu için, ilk sürekli sistem dikey fırın prosesini buldu.
1854	Stenhouse, Londra kanalizasyonu vantilasyonunda, kötü koku ve gazların uzaklaştırılmasında karbon filtreleri başarıyla uyguladı.
1862	Lipscombe suyun saflaştırılması için bir karbon hazırladı.
1865	Hunter Hindistan cevizi kabuklarında mükemmel gaz absorbans özelliği olan karbonlar türetti.
1868	Winsor ve Swindells kağıt hamuru atığını fosfatla ısıttılar. O dönemde mühendislik alanında yaşanan sıkıntılar nedeniyle bulgularını ticari olarak geliştirememelerine rağmen, günümüzdeki endüstriyel uygulamalarda hala açıkladıkları bilgilerden yararlanılmaktadır.
1881	Kayser, karbonların gazları tutması olayını tanımlarken, ilk kez “adsorpsiyon” terimini kullandı.
20. yüzyıl	
1911	Avusturya'da Fanto Works tarafından, ticari olarak satışa sürülen ilk endüstriyel aktif karbon “Eponit” üretildi. Odundan eponit üretiminde Von Ostrejko'nun yaklaşımından yararlandı. Eponit rafine şeker endüstrisinde renk giderici olarak kullanıldı. O zamana kadar aktif karbon kullanıcıları ya patent dahilinde ya da kendi gizli formüllerine dayanarak aktif karbon üretiyorlardı.
1913	Wunsch, eponit ve çinko klorür karışımını ısıtarak, reaktif edilmiş materyalin renk giderme kapasitesinin büyük ölçüde arttığını bulmuştur. Bazı durumlarda buhar ve CO ₂ ile kombine olarak, çinko klorür prosesi uzun yıllar kullanılmıştır. Kimyasal aktifleştirici olarak fosforik asit kullanılarak aktif karbon özellikleri büyük ölçüde artmıştır.
1914-1918	1. Dünya Savaşı sırasında, savaş alanlarında zehirli gazların kullanılmasıyla, gaz maskelerinde kullanılacak uygun adsorban karbonun sentezine ve geniş çaplı üretimine imkan veren sentez yöntemleri önem kazandı. Çinko klorürle aktive edilmiş odun kırıntıları kullanılarak granüler karbonlar geliştirildi. Bunlar, adsorptivite ve fiziksel özellikleri kontrol edilerek üretilebilen ilk ticari karbonlardı. ABD' de bir grup araştırmacı, gaz maskelerinde kullanılmak üzere üretilen karbonları inceleyerek, Hindistan cevizi kabuklarından elde edilen aktif karbonun özelliklerinin, diğerlerinden elde edilenlerin özellikleriyle kıyaslandığında çok daha iyi olduğunu buldular.

MÖ 3750 yıllarına dayanan aktif karbon kullanımı 1. Dünya savaşına kadar sadece medikal ve gıdaların saflaştırılması ve korunmasında kullanılırken, 1. Dünya savaşından sonra geniş bir alanda kullanılmaya başlanmıştır. Bu da yeni tür aktif karbonların üretiminde tetikleyici bir rol oynamıştır [1].

2.4. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Ham Materyaller

Aktif karbon üretiminde kullanılacak ham materyaller, aktif karbon kullanılması amaçlanan alana, prosesin yapısına, adsorplanması istenen maddenin özelliklerine ve maliyete göre seçilmektedir.

Aktif karbon üretiminde kullanılan değişik ham materyaller Çizelge 2.2' de [20] verilmiştir.

Çizelge 2.2. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılmış Ham Materyaller [20]

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

Endüstride kullanılan aktif karbonların üretiminde tercih edilen ham materyaller ve bunların yüzde kullanımı ise Çizelge 2.3' de [1] verilmiştir.

Çizelge 2.3. Ticari Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Ham Materyaller [1]

Hammadde	% Kullanımı
Odun	35
Kömür	28
Linyit	14
Hindistan cevizi kabuğu	10
Turba	10
Diğerleri	3

2.5. Aktivasyon Prosesi

Odun, fındık kabuğu, kömür gibi çeşitli ham materyallerden üretilen aktif karbonlar gözenekli bir yapıya sahiptirler [21]. Bu ham materyaller, kimyasal veya fiziksel aktivasyon işlemine tabi tutulduktan sonra üretilen aktif karbonların mikro gözenek yapılarında oldukça önemli bir artış meydana gelmektedir [22].

2.5.1. Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon işleminde, karbon içerikli ham maddelerin yüzey alanlarının artırılması ve gözeneklerin gelişimi için 700–1100 °C sıcaklık aralığında su buharı, hava veya karbondioksit verilerek gerçekleştirilir [1].

2.5.2. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işleminde, karbon içerikli ham maddeler fosforik asit, çinko klorür, sülfürik asit, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit, karbonatlar gibi kimyasallarla impregnasyon (emdirme) yapıldıktan sonra aktivasyon işlemine tabi tutulur. Kimyasal aktivasyon için sıcaklık aralığı 400–900 °C' dir [1]. Bu kimyasallardan en çok kullanılanları çinko klorür ve fosforik asittir. Son zamanlarda potasyum hidroksit ve sodyum hidroksit, yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonların

hazırlanmasında impregnant (emdirici) olarak kullanılmıştır. Yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar gaz depolamada kullanılmaya elverişlidirler. Fakat, potasyum hidroksit ve sodyum hidroksitin çevreye verdikleri zarar yüksek olduğundan, potasyum karbonat daha çok tercih edilmektedir [17].

Üretilen aktif karbonların gözeneklerinin gelişimi aşağıda sıralanan koşullar nedeniyle birbirlerinden farklıdır. Bunlar;

- 1) Ham materyalin yapısı,
- 2) Karbon içerisindeki inorganik safsızlıklar,
- 3) Gazlaştırma sıcaklığı,
- 4) Gazlaştırma süresi,
- 5) Gaz akış hızı,
- 6) Karbonun partikül büyüklüğü' dür [1].

2.6. Aktif Karbon Türleri

Fiziksel veya kimyasal aktivasyonla uygun hammaddelerden üretilen aktif karbonlar üç türde hazırlanır. Bunlar ; toz, granüler ve pellettir [23,24].

Toz aktif karbonlar, atık suların temizlenmesi işleminde sıkça kullanılırlar. Toz aktif karbonlar muamele edilmesi istenen su içerisine yeteri miktarda katılarak istenmeyen kötü koku, tat ve rengin giderilmesini sağlar. Granüler ve pellet halindeki aktif karbonlar ise gazların saflaştırılmasında kullanılır. Ayrıca, granüler haldeki aktif karbonlar atık suların temizlenmesi işleminde de sıkça kullanılmaktadır. Granüler aktif karbonlar, 1. Dünya Savaşı'ndan sonra kullanılmaya başlanmıştır. Suların saflaştırılması işlemi ise 1916 yılından sonra olmuştur [25].

2.7. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon denir. Bu işlemde katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta adsorpsiyon olayının kendiliğinden olmasından dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi

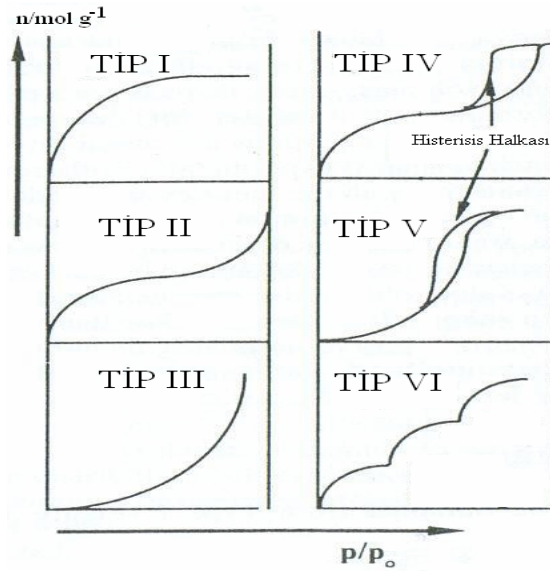
ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması

$$\Delta H = \Delta G + (T \times \Delta S) \quad (2.1)$$

eşitliğince adsorpsiyon ısı ΔH ' nin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir [26].

2.7.1. Adsorpsiyon Çeşitleri ve Tipleri

Adsorpsiyon izotermi Şekil 2.2' de verildiği üzere, altı farklı izoterm tipleri tanımlanmıştır.



Şekil 2.2. Adsorpsiyon izotermi [1]

TIP I izotermi, mikropor katıların kimyasal adsorpsiyonunu tanımlar. Bu mikroporların doldurulması etkin bir şekilde kısmen düşük parçacık basıncında ($< 0.1 p/p_0$) meydana gelir, adsorpsiyon $\sim 0.5 p/p_0$ ' da tamamlanmaya başlar. Örneğin karbon mikroporları üzerinde azotun adsorpsiyonu $77 \text{ }^\circ\text{K}$ ' de, char kömürü üzerinde amonyakın adsorpsiyonu $273 \text{ }^\circ\text{K}$ ' de gerçekleşir.

TIP II izotermi, poröz olmayan katılar vasıtasıyla gazların fiziksel adsorpsiyonunu tanımlar. Tek tabakaya ayrılan yer yüksek p/p_0 değerlerinde, çoklu tabakalı adsorpsiyon ile gerçekleştirilir. Tip II izotermi ancak, mikroporozite ve mezoporozitenin karışımı olan karbonlardan elde edilebilir.

Tip III ve Tip V izotermi, p/p_0 eksenine karşı dış bükeydir. Bu izoterm, zayıf gaz-katı etkileşimlerinin karakteristiğidir. Tip III izotermi poröz olmayan ve

mikroporöz katıların her ikisinden ve Tip V izotermi mikroporöz ve mezoporöz katılardan kaynaklanır. Adsorbant-adsorbat etkileşimindeki zayıflama düşük p/p_0 ' ta azalmanın artmasına neden olur. Adsorbat-adsorbat etkileşimi yardımcı bir proses içinde adsorpsiyonu daha fazla ilerletir ki bu kümelenme teorisi ve karbon yüzeylerinin oksidasyonunda su moleküllerinin adsorpsiyonu buna örnek gösterilebilir.

Tip IV izotermi, bir histerisis halkasına sahiptir. Bu şekil bir adsorpsiyon sisteminden diğerine farklılık gösterir. Bu durum, dar ağızdan dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir.

Tip VI izotermi, mikro gözenekler yanında, farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir [1].

Gazların katılar tarafından adsorplanmasının incelenmesi sonucunda, başlıca iki tip adsorpsiyonun varlığı saptanmıştır. Bunlar;

- 1) Fiziksel adsorpsiyon
- 2) Kimyasal adsorpsiyon

2.7.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, gaz molekülleri arasında var olan Van der Waals kuvvetleri cinsindedir. Fiziksel adsorpsiyon ısı düşük olup çoğu gazlarda sıvılaştırma ısı mertebesindedir. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve çabuktur. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır [27].

2.7.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelir. Kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Adsorplanmış tabaka monomoleküler bir tabakadır [27].

Adsorpsiyon dengesi, büyük oranda kirleticinin çözünürlüğünden etkilenmektedir. Genel olarak çözünürlük ile adsorpsiyon kapasitesi arasında ters bir orantı vardır. Adsorpsiyondan önce, çözünen madde ile çözücü arasındaki bağların kırılması gerekir. Çözünürlüğün artması adsorpsiyon veriminin düşmesine sebep olur.

Eğer adsorpsiyon hızı, partikül içine difüzyon ile kontrol ediliyorsa, molekül boyutu organik maddelerin adsorpsiyonunu etkiler. Daha küçük moleküllerle

reaksiyonlar daha hızlı gerçekleşir ve gözenek difüzyonu daha hızlı olur. Bu yüzden küçük moleküller için adsorpsiyon daha hızlıdır.

Genel olarak iyi adsorplanabilen maddeler şu şekilde özetlenebilir;

- Düz zincirli olanlardan çok, dallanmış zincir şeklindekiler,
- Yüksek molekül ağırlıklı bileşikler,
- Çözünürlüğü az olan bileşikler,
- Yüksek konsantrasyondaki kirleticiler.

İyi adsorplanan organikler :

- Aromatik solventler (benzen, toluen),
- Klorlu aromatikler (klorobenzenler, kloronaftalin),
- Polinükleer aromatikler (asenaften, benzopirenler),
- Pestisitler ve herbisitler (DDT, aldrin, klordan, heptaklor),
- Yüksek molekül ağırlıklı hidro karbonlar (boyalar, aminler, hümikler).

Kötü adsorplanan organikler:

- Alkoller,
- Düşük molekül ağırlıklı keton, asit ve aldehytler,
- Şeker ve nişasta,
- Düşük molekül ağırlıklı alifatikler.

Adsorpsiyonun gerçekleştiği çözeltinin pH' sı verimi büyük ölçüde etkiler. Genel olarak, sudaki organik kirleticilerin adsorpsiyonu pH' nın azalmasıyla artar [28].

2.7.2. Adsorpsiyon Denklemleri

Deneysel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Bu denklemlerden yararlanarak katının yüzey alanı ve gözenek hacmi bulunabilmektedir.

En çok kullanılan adsorpsiyon denklemleri şunlardır [26];

1) Langmuir Denklemi: Amerikalı bir bilim adamı olan Langmuir tarafından türetilmiştir. Bu denklemin temelinde, adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının, denge durumunda birbirine eşit olduğu düşüncesi vardır. Langmuir şu varsayımları öne sürmüştür.

- 1) Tutulan madde monomolekülerdir (yani tek tabakalıdır).

2) Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, yani bir dt zamanı içinde tutunan gaz miktarı, katı yüzeyinden ayrılan gaz miktarına eşittir.

3) Yüzeydeki tüm yerlerin eşit duyarlılıkta olduğunu kabul eder.

4) Tutunmuş moleküller arasındaki çekme kuvvetlerinin ihmal edildiği varsayımına dayanır. Tutulan moleküller ile yüzey arasında reaksiyon olmadığı koşulunda yüzeyi örten moleküllerin ayrılma olasılığı, yakın yerlerin örtülü olup olmamasına bağlı değildir [29].

Denge durumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları yazılırsa;

$$k_a \times (1 - Q) \times P = k_d \times Q \quad (2.2)$$

$$Q / (1 - Q) = (k_a / k_d) \times P = K \times P \quad (2.2a)$$

$$Q = [(K \times P) / (1 + K \times P)] = n / n_m = V / V_m \quad (2.3)$$

$$P / V = [1 / (K \times V_m)] + (P / V_m) \quad (2.4)$$

Burada;

k_a = Adsorpsiyon sabiti

k_d = Desorpsiyon sabiti

K = Adsorpsiyon denge sabiti

Q = Örtülü yüzey kesri

$1 - Q$ = Çıplak yüzey kesri

P = Gazın basıncı

V = Adsorbe edilen hacim

V_m = Tek tabakaya karşılık gelen hacim

Şeklinde yazılırsa, P ile P / V arasında çizilen eğrinin bir doğru olması gerekir.

Bu doğrunun eğimi $1 / V_m$, kayma $1 / K \times V_m$ ' dir [26].

2) Brunauer-Emmet-Teller (BET) Denklemi: Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilmiş bir denklemdir.

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \times \frac{P}{P_o} \quad (2.5)$$

Burada;

P / P_o = Bağıl denge basıncı

V = Adsorbe edilen hacim

V_m = Tek tabakaya karşılık gelen hacim

c = Sabit

P / P_o ' a karşı $\frac{P}{V(P_o - P)}$ grafiğe geçirilir. Bu grafikte eğim $[(c-1) / (V_m c)]$, kayma ise $1 / V_m c$ ' dir [26].

3) Polonyi Denklemi: Polonyi, adsorplanan fazın sıvı özelliğinde olduğunu ve bu sıvının buhar basıncının aynı sıcaklıktaki yığın sıvının buhar basıncına eşit olduğunu ileri sürmüştür ve

$$\varepsilon = W = \Delta G = RT \ln(P_o/P) \quad (2.6)$$

şeklinde gösterilmiştir [26]. Burada;

P_o = Denge basıncı

P = Basınç

4) Freundlich Denklemi: Langmuir denkleminin bu modifikasyonu deneysel sonuçlardan faydalanılarak elde edilmiştir.

$$Q = K \times P^{1/n} \quad (2.7)$$

Burada ;

K, n = Freundlich sabitleri

Q = Katı faz konsantrasyonu

Denklemin grafike edilebilmesi için logaritmik ifadesi alınacak olursa;

$$\log Q = \log K + (1/n) \log P \quad (2.8)$$

$\log P$ ' ye karşı $\log Q$ grafiğe geçirilerek eğimden n ve kaymadan K değeri bulunur [19,30].

5) Dubinin-Radushkevich-Kagener Denklemi (DRK) : Bu denklem aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır [26].

$$\ln V = \ln V_m - D \times \ln (P_o/P) \quad (2.9)$$

Burada;

V = Adsorplayıcı sıvının molar hacmi

V_m = Gözenek hacmi

D = $(B / \beta^2) T^2$

B = kR^2 Adsorplayıcıya bağlı sabit

β = Adsorplanan maddeye bağlı sabit

6) De Boer-Lippens (BL) Denklemi: Azotun normal yoğunlaşma sıcaklığı olan 77 °K’ deki adsorpsiyonunda, tabaka kalınlığı De Boer ve Lippens tarafından şu şekilde verilmiştir [26].

$$t = 0.354(n/n_m) = 0.354(V/V_m) = 1.547(V/A) = 10^3(V_s/A) = 0.43[-5/\ln(P/P_o)]^{1/3} \quad (2.10)$$

Burada;

t / n_m = Tabaka kalınlığı

V = Azotun molar hacmi (cm^3 / g)

n = Azotun molar miktarı (mol / g)

V_s = Adsorplanan azotun sıvı haldeki hacmi (cm^3 / g)

A = Özgül yüzey alanı (m^2 / g)

P/P_o = Adsorpsiyondaki bağıl denge basıncı

2.8. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Aktif karbonların tarihin akışı içerisinde kullanım alanları genişleme göstermiştir. Son yıllarda sanayide aktif karbonlar en yaygın olarak renk giderme basamağında kullanılmaktadırlar. Birçok endüstri ürünlerini renklendirmek amacıyla, boya ve pigmentlerden yararlanılır. Atık sular içerisinde bulunan boyaların büyük bölümü toksik olmamakla beraber, sularda istenmeyen bir görüntüye neden olurlar. Özellikle tekstil atıklarında bu rengin giderilmesi çevresel problemlerin en aza indirilmesi için önem arz etmektedir. Renkli atık sular su kaynaklarına ulaştıklarında,

güneş ışığının suda yaşayan bitkiler üzerindeki fotosentetik aktivite etkisinin, azalmasına neden olurlar. Bu durum ortamda anaerobik şartların gelişimine neden olacağından, aerobik deniz canlılarının bir çoğunun ölümüne neden olur [31]. Arıtma faaliyetlerinde fizikokimyasal ve biyolojik yöntemlerden yararlanılmakla beraber bu faaliyetlerin uygulamasında bir takım zorluklar mevcuttur. Bu nedenle atık sularda, çözeltilerde asılı duran katı parçacıkların, kokuların, organik maddelerin ve yağların uzaklaştırılmasında sıvı faz adsorpsiyonunun etkili olduğu bulunmuştur [32].

Tekstil endüstrisinin yanında aktif karbonlardan yararlanan bir diğer önemli endüstri de şeker endüstrisidir. Şeker üretiminde atık sularda bulunan ve kahve renkli bir polimer olan melanoidinin uzaklaştırılması işleminde de aktif karbondan yararlanılmaktadır [33].

Günümüzde yaygın şekilde kullanılan aktif karbonların kullanım alanları, genel olarak iki başlık altında sınıflandırılabilir [1]. Bunlar;

- 1) Sıvı faz uygulamaları,
- 2) Gaz faz uygulamaları.

Aktif karbonun kalitesinin belirlenmesinde renk adsorpsiyon özelliği önemli bir parametredir. Bu parametrenin ölçülmesi için de metilen mavisi adsorpsiyonundan yararlanır. Aktif karbon ne kadar yüksek hacimde metilen mavisi adsorplarsa, o kadar kaliteli bir aktif karbondur [34].

Üretilen aktif karbonların karakterizasyonunda incelenen bir diğer parametre ise iyot sayısıdır. Bir adsorbanın iyot sayısı bir gram adsorbanın adsorplayabildiği mg cinsinden iyodun ağırlığıdır [35,36].

Aktif karbonun bazı önemli kullanım alanları Çizelge 2.4' de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Aktif Karbonun Bazı Önemli Kullanım Alanları [1]

Sıvı Faz	Gaz Faz
Endüstriyel suların işlenmesi	Çözücü geri kazanımı
İçme sularının işlenmesi	Gaz maskesi
Yeraltı sularının işlenmesi	Kumaş
Renk giderimi	Klima
Kimyasal ve farmakolojik saflaştırma	Hava saflaştırma
Metallerin geri kazanımı (Altın)	

2.8.1. Sıvı Faz Uygulamaları

Burada kullanılan aktif karbonlar genellikle çözültideki kirliliğin uzaklaştırılmasında kullanılır. Sıvı faz uygulamalarında toz yada granül halinde olan aktif karbonlar kullanılır. Bu aktif karbonlar çözültide kirliliklere neden olabilecek renk, koku, tat gibi etkilerin giderilmesini sağlarlar [1].

Dünya' nın dörtte üçü sularla kaplıdır. Ancak bu suyun büyük bir kısmı tuzlu su halinde denizlerde bulunur. Dünya su rezervinin ancak % 2.6' sı tatlı sulardan oluşur [37].

Canlılar için yaşamsal öneme sahip olan ve miktarı oldukça kısıtlı olan su kaynakları her geçen gün kirlenmekte ve kaliteli su bulmada sıkıntılar yaşanmaktadır.

Doğal su kaynakları, kentsel, sanayi ve tarımsal kökenli atık suların çoğu zaman herhangi bir arıtım sisteminden geçirilmeden bu ortamlara verilmesi nedeniyle sürekli olarak kirlenmektedir. Su kirliliği doğrudan doğruya insan ve doğa ile ilgili temel düzeni bozmasının yanı sıra, ekonomik değerlerin de kaybolmasına neden olmaktadır [38]. Bu problemlerin giderilebilmesi amacıyla, mevcut su kaynaklarının korunması, kalitesiz suların kullanma ve içme amaçlı arıtımı ve kirlenmiş suların arıtılarak kullanılabilir hale getirilmesi için aktif karbon kullanımı önem kazanmıştır [39]. Su arıtımı için kullanılan aktif karbon toz veya granül halinde kullanılır.

Granül aktif karbonla iyi bir temas sağlamak için, atık suyu, ya sabit yataklı bir kolona yukarıdan aşağıya ya da akışkan bir yatağa aşağıdan yukarıya verilir. Aşağı akışlı kolonlarda biriken maddelerin olduğu aşırı yük kaybını önlemek amacıyla, geri yıkama işlemi yapılır, akışkan yatakta tıkanma söz konusu olmadığı için geri yıkama gerekmemektedir. Ekonomik kullanım için adsorplama kapasitesi azalan granül aktif karbonun rejenere edilmesi gerekir. Çıkış suyu kalitesinde belli bir sınır değere ulaşıldığında kolon boşaltılarak, aktif karbon rejenerasyona alınır.

Toz haldeki aktif karbon kullanımı ise bir temas havuzunda olur. Biyolojik veya fiziko kimyasal arıtmadan çıkan suya toz aktif karbon ilave edilir [40]. Yaklaşık 10-15 dk bir temas süresi sağlandıktan sonra, adsorpsiyon denge kapasitesinin yüksek bir yüzdesine ulaşılmış olur. Daha sonra toz aktif karbon sudan folükülasyon ve/veya filtrasyon ile uzaklaştırılır. Toz aktif karbonun rejenerasyonu ekonomik olmadığı için mümkün değildir [30].

Aktif karbon kolonlarına verilecek olan atık suyun oldukça iyi bir ön arıtmadan geçmiş olması gereklidir. Çünkü, aktif karbon organik maddeyi tutar ve eğer suda bakteri varsa, bakteri bu organik maddeyi besin olarak kullanarak üreyebilir. Bu sebeple suyun aktif karbonla muamele öncesinde arıtmadan geçirilmesi gerekmektedir [41].

Aktif karbon birçok kompleks işlem basamaklarında renk giderici ve kimyasal saflaştırıcı olarak geniş kullanıma sahiptir; gıda ürünleri, son ürün aşamasında renk değişikliği gerektiren kimyasallar ve ilaç endüstrisi bunlar arasında gösterilebilir. Aktif karbonun ikinci büyük kullanım alanı olan şeker ve benzeri ürünlerden rengin giderilmesi işleminde, genellikle granüler aktif karbon kullanılır. Burada aktif karbon, sıvılarda renk, kalite ve özellik değişikliğine yol açabilen istenmeyen bileşikleri uzaklaştırmak için kullanılırlar. Özellikle 1. Dünya savaşı öncesinde aktif karbonların gelişimini teşvik eden şeker endüstrisinde aktif karbonlar, hidroksimetilfurfural (HMF) gibi renk maddelerinin ve köpürmeye neden olan maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Benzer ve önemli diğer bir uygulama ise, yemeklik yağlardan kötü koku, tat ve rengin giderilmesi işlemidir [1].

İlaç sanayinde ise aktif karbon, ilacın ve ara ürünlerin saf ve renkten bağımsız olarak üretilmesinde kullanılmaktadır. Aktif karbonun oldukça etkili bir adsorban olması bizzat kendisinin bir ilaç olarak kullanımına neden olmuştur. Aspirin, asetaminofen, barbitüratlar, glutetimid, siklik depresanlar ve birçok organik, inorganik maddenin absorpsiyonunu azaltır.

Son yıllarda aktif karbonların kullanım alanlarından biride, maden cevherlerinden altın eldesidir. Bu ticari olarak son derece önemli olduğu için teknoloji ile ilgili bilgilerin büyük bölümü teknolojiyi uygulama hakkına sahip firmalarda muhafaza edilmektedir.

Eskiden cevherlerden altın elde edebilmek için civa gibi oldukça tehlikeli maddelerden yararlanılmakta idi. Gelişmiş kimyasal proses tekniklerinde, öğütülmüş maden cevherinin sodyum siyanürle muamele edilerek, çok küçük altın kalıntıları bile kazanılmıştır [1].

Civa yerine, bu amaca yönelik hazırlanmış aktif karbon, altını adsorbe etmekte kullanılır. Doymuş aktif karbon asit yıkamadan geçirilip altın çöktürmesi veya elektro kimyasal teknikleri ile yeniden kazanılır. Ayrıca siyanürlü bileşiklerin aktif karbonla

rahatlıkla yakalanmasından dolayı siyanür atıklarının doğaya salınması tamamı ile engellenerek eski tip civa tekniğine göre çok daha çevreci bir üretim yapılmış olur [42].

2.8.2. Gaz Faz Uygulamaları

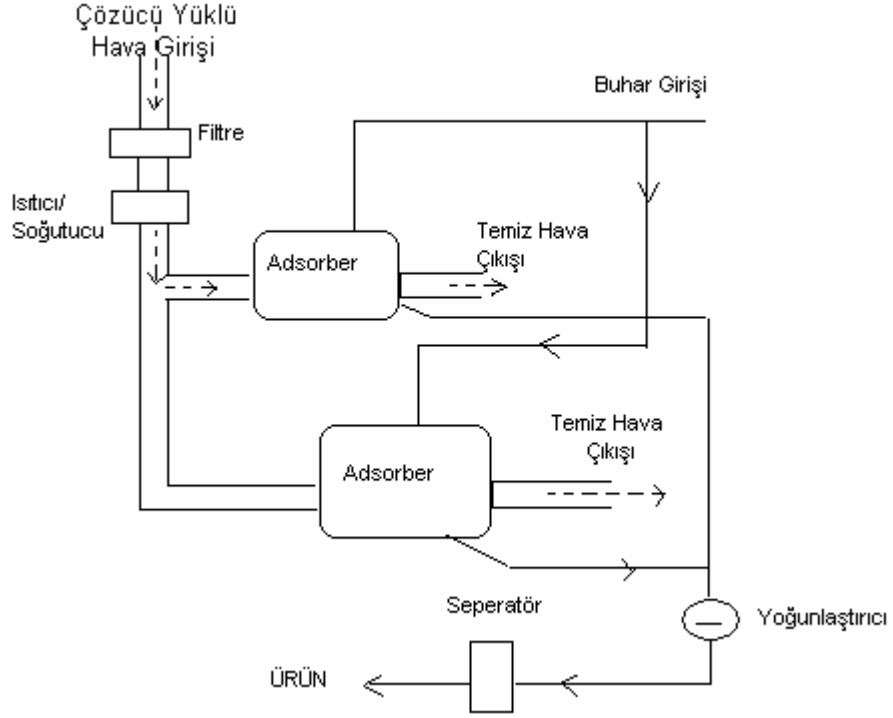
Gaz içeren yapılarda yer değiştirmede ve yoğunlaştırılabilir gaz sistemlerinde de aktif karbonlar kullanılmaktadır. Gaz fazda en önemli uygulama alanları; çözücü geri kazanımı, gaz maskeleri, kumaş üretimi ve klimalardır.

Aktif karbonların endüstrideki önemli kullanımlarından biri çözücü geri kazanımıdır. Organik bileşenlerin uçucu ve çözücü özellikleri, bu maddelerin kuru temizleme, boya, yapıştırıcı, polimer ve patlayıcı üretiminde ve yağ ekstraksiyonun içeren birçok endüstriyel proses için kullanımı sonucunu doğurmuştur. Bu çözücülerin çoğu kendiliğinden buharlaşabildiklerinden atmosferde deliklere yol açmaktadır. Ayrıca bunlar insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olan, yanıcı ve patlayıcı maddelerdir. Buharlaşabilen bu maddeler toplanarak, döngüde kullanılmak üzere geri kazanımı, bu problemleri çözebileceği gibi, ekonomik olarak da önemli katkı sağlayabilir.

Aktif karbonlar, solventlerin adsorpsiyon ve desorpsiyonla geri kazanımında etkilidirler. Bununla ilgili uygulama Şekil 2.2' de gösterilmiştir .

Gaz maskelerinde aktif karbon, zehirli gazlardan, kimyasal mücadelede kullanılan maddelerden, savaşta kullanılan çeşitli gazlardan korunmada kullanılmaktadır. Gaz maskelerinin savaşta önemi ilk olarak 1. Dünya savaşında, klor gazının kullanılmasıyla anlaşılmıştır. Bu boğucu gazın etkisini gidermek için granüler aktif karbon içeren gaz maskeleri geliştirilmiştir.

Kimyasal savaşın devam eden korkusu, çok daha gelişmiş gaz maskelerinin gelişimine önderlik etmiştir. Kullanılabilecek saldırı gazlarının çok çeşitli olması nedeniyle aktif karbonlar hem fiziksel adsorpsiyonla (sinir gazları gibi), hem de kimyasal adsorpsiyonla (hidrojen siyanid, siyanojen klorid gibi) gazların uzaklaştırılması için gerekli olmuştur. Bu nedenle aktif karbon bakır, krom, gümüş ve bazen organik türleri de içeren metal bileşiklerin kompleks bir karışımıyla impregnasyon (emdirme) yapılmıştır [1].



Şekil 2.3. Aktif Karbonla Çözücü Geri Kazanımı Proses Şeması [1]

Aktif karbonun gazlara karşı koruma yeteneği, hızlı ve etkin adsorpsiyona izin veren formda aktif karbon içeren kıyafetlerin üretilmesi fikrini beraberinde getirmiştir. Günümüzde üretilen bu kıyafetler, % 100 aktif karbon olup, esnek tekstil ürünü formundadır. Mikroporöz yapıya sahip olup, iç yüzey alanı 1050-1400 m²/g' dir. Zehirli maddelerin, sirkülasyon olsun ya da olmasın buldukları ortamdan uzaklaştırılmasında, geniş iç yüzey alanı etkindir. Aktif karbon kumaşlar müzeler gibi camekanlı sergi alanlarında daha sık kullanılmaktadırlar. Yayıldığı yüzeyle direkt temas ederse bazı yüzeylerde korozyona yol açabilir. Bu durumda aktif karbon kumaşlarla sanat eserleri arasına nötral bir kumaş yerleştirilmektedir.

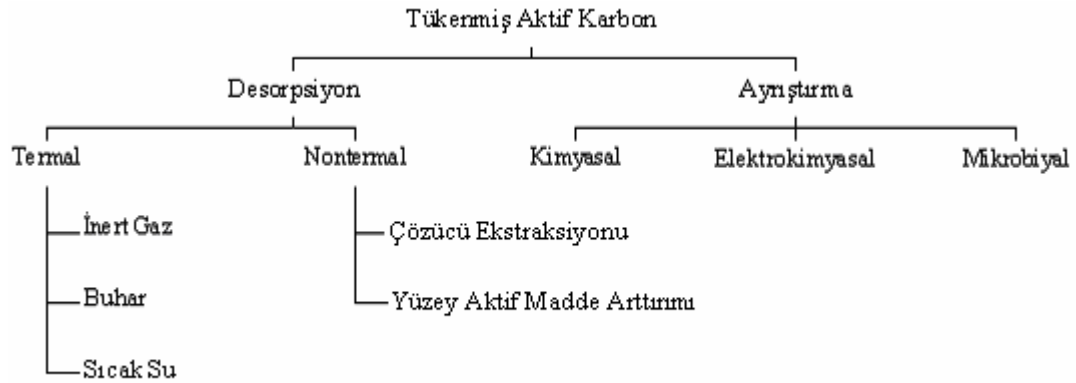
Havanın saflığı en yüksek derecede önem taşımaktadır. Bu nedenle aktif karbonların klimalarda kullanılması, gaz fazı uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır. Genel amaçlı klimalarla entegre edilmiş granüler aktif karbon filtreler, genellikle havanın sirkülasyonunu sağlamak amacıyla kalabalık alanlarda uygulanmakta olup, zararlı eser seviyedeki maddelerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır. Havaalanları, hastaneler, denizaltılar, ofisler ve tiyatrolar bu amaçla en çok kullanılan

yerlerdir. Havanın saflaştırılarak geri verilmesi, ısıtma ve soğutma maliyetlerini azaltmak için ekonomik yönden de avantaj sağlamaktadır [1].

2.9. Aktif Karbonun Rejenerasyonu

Aktif karbon, adsorplama yeteneğini kaybettiği anda tükenmiş olarak kabul edilir.

Tükenmiş aktif karbonu tekrar kullanılabilir hale getirmek için çeşitli yöntemler kullanılır. Bu yöntemler Şekil 2.3' de verilmiştir.



Şekil 2.4. Aktif Karbon Rejenerasyon Yöntemleri [43]

Termal yöntemde, tükenmiş aktif karbon reaktivasyon fırınına gönderilir [43]. Bu işlem esnasında aktif karbon tarafından adsorplanan kirlilikler yanarak baca gazı içinde uzaklaşır. Çıkan baca gazlarının hava kirliliği yaratmamasına dikkat edilmelidir. Aktif karbon rejenere edilirken her defasında % 5-10' luk bir kayba uğrar. Aktif karbonun rejenerasyon ünitesinde nakli ve buradan kolonlara gönderilmesi hidrolik olarak gerçekleştirilir. Karbon çamurunu taşıyan boru sistemi, giderilen 1 kg karbon için 8 litre nakil suyu esasına göre tasarlanmalıdır. Borularda hızların 0.9-1.5 m/s olması istenmektedir. 0.9 m/s altındaki hızlarda çökme olacağı, 3 m/s üzerindeki hızlarda ise karbonun aşınacağı ve nakil borularının yıpranacağı belirtilmektedir [41]. Aktif karbon rejenerasyon yöntemleri içinde en çok kullanılan yöntem bu yöntemdir [43].

2.10. Aktif Karbonun Tüketimi

Aktif karbonun tüm formlarının dünya genelinde yıllık üretiminin 300.000-400.000 ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Toplam miktarın yaklaşık % 55'i toz, % 35'i granüler, % 10'u pellet formundadır. Toplam üretimin % 80' i sıvı faz uygulamalarında, % 20' i gaz faz uygulamalarında kullanılmaktadır [1].

Aktif karbonların kullanım alanlarına göre çeşitli ülkelerdeki yüzde tüketimleri Çizelge 2.5' da verilmiştir [44].

Çizelge 2.5. Aktif Karbonların Ülkelere Göre Tüketim Alanları Yüzdesi [44]

Kullanım alanları	İngiltere %	Rusya %	Almanya %	Fransa %	Çin %	Japonya %	Diğerleri %	Toplam tüketim (ton)
Adsorpsiyon	66.1	17.7	3.0	1.6	3.8	4.2	3.6	134.300
İyon değişimi	56.0	22.6	4.1	1.8	4.4	4.9	6.2	38.517
Kromatografi	69.6	7.9	4.6	1.7	5.5	5.4	5.3	230.130
Adsorbant	51.1	26.2	3.7	1.0	5.1	7.1	5.8	16.074
Gaz Adsorpsiyonu	61.2	18.9	5.2	1.8	3.6	5.0	4.3	8.473
Sıvı Adsorpsiyonu	68.1	17.7	2.6	1.6	3.3	3.4	3.3	4.835

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmalar sırasında kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1' de verilmiştir.

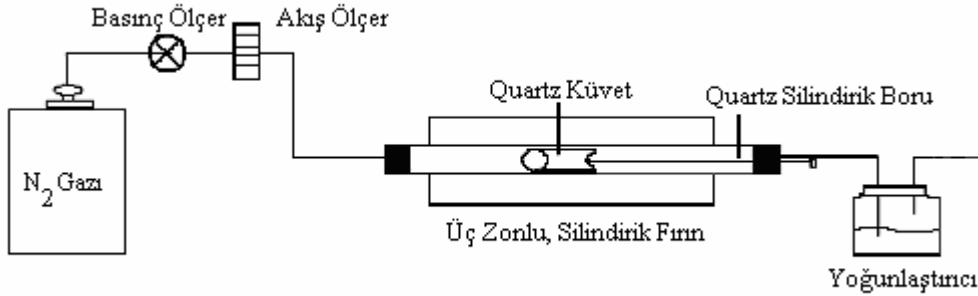
Çizelge 3.1. Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar

Kimyasal Formülü	Üretici Firma	Katalog Numarası
K_2CO_3	Merck	104924
$ZnCl_2$	Panreac	141779
H_3BO_3	Merck	100160
$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	Merck	107865
HCl	Merck	100317
$AgNO_3$	Merck	101510
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Merck	108836
Metilen Mavisi	Panreac	121170
Glikoz	Merck	108342
Glisin	Merck	500190
$NaHCO_3$	Merck	106329
Na_2CO_3	Panreac	141648
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	Merck	106516
İyot	Merck	104761
KI	Riedel-de Haën	03124
KBr	Carlo Erba	470701
Nişasta	Merck	101253
K_2CrO_4	Panreac	121497
H_2SO_4	Merck	100713

3.1.2. Kullanılan Alet ve Düzenekler

Deneyler sırasında kullanılan tüm cam malzemeler, kromik asit ile yıkandıktan sonra önce musluk suyu ardından saf su ile yıkanarak safsızlıklardan arındırılmış, etüvde kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

Aktivasyon işlemi 6 cm iç çapında Lenton marka otomatik ayarlı quartz borulu silindirik bir fırın içerisinde yapılmıştır. Düzenek Şekil 3.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Düzenek

Elde edilen örnekler Nüve FN500 tipi etüvde kurutulmuş, analiz yapılmadan önce ise Nüve EV018 tipi vakum etüvünde tekrar kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

Kül tayini 1200 °C 'ye çıkabilen Heraeus marka kül fırınında yapılmıştır ve çalışmalar boyunca kullanılan saf su Kotermann 1033' den elde edilmiştir.

Ham maddenin ve elde edilen aktif karbon örneklerinin C, H, N ve S analizleri LECO CHNS Analizör 932 (ABD) ile, XRD analizleri Rigoku Geigerflex D-Max / B sistemi ile (2 °/dk tarama hızında, 2-60 2θ aralığında), FTIR analizleri Perkin Elmer 283 model FTIR ile (500 mg KBr, 2 mg aktif karbon), DTA analizleri Shimadzu DTA-50 ile (10 mg aktif karbon, 10 °C/dk, 10 mL/dk N₂ akış hızı), TGA analizleri Shimadzu TGA-50 sistemleri ile (10 mg aktif karbon, 10 °C/dk, 10 mL/dk hava akış hızı) ölçülmüştür.

Tüm örneklerin yüzey alanları ve yüzey karakterizasyonu 77 °K' de N₂ adsorpsiyonu ile BET yöntemine göre Micromeritics Tristar 3000 model yüzey analizör ve porozimetre cihazında yapılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarının ölçümleri Philips PU 9100X Software alevli atomik adsorpsiyon Spektrometresi ve Shimadzu 2100S marka UV cihazları kullanılarak yapılmıştır.

pH ölçümleri Hanna instruments HI 8314 membrane marka pH metre' de yapılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Örneklerin Hazırlanması

Portakalların kabukları soyularak bu kabuklar 105 °C’ de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulmuş kabuklar havan ve elek kullanılarak kabukların boyutunun 4 mm’ den daha küçük olması sağlanmıştır. Uygun boyuta getirilen portakal kabukları ağzı kapalı kaplarda hava almayacak şekilde muhafaza edilmiştir. Tüm deneylerde bu örnekler kullanılmıştır.

3.2.2. Aktif Karbonların Hazırlanması

Aktif karbon örnekleri kimyasal olarak K_2CO_3 , $ZnCl_2$, H_3BO_3 , $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ bileşikleri kullanılarak değişik sıcaklık aralığında kimyasal aktivasyon yöntemine göre hazırlanmıştır. İmpregnantların (emdirici) etkisini görmek açısından ham örnek 500 °C ve 800 °C sıcaklıklarda impregnantsız olarak aktivasyona tabi tutulmuştur.

İmpregnant kullanılmadan aktivasyon; Portakal kabukları kuartz küvet içerisine koyularak silindirik fırında 100 mL/dk N_2 atmosferi altında 10 °C/dk ısıtma hızında 500 ve 800 °C sıcaklıklarda 1 saat süre ile aktifleştirilmiştir. Fırın içerisinde inert atmosferde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Örnekler saf su ile nötral oluncaya kadar yıkandıktan sonra 105 °C’ de 24 saat kurutulmuş, agat havanda iyice öğütülmüş ve analizler için saklanmıştır.

Potasyum Karbonat kullanılarak aktivasyon; Portakal kabukları ile K_2CO_3 impregnasyon oranı (K_2CO_3 /ham materyal) 1:1 olacak şekilde karıştırılmış ve 105 °C’ de 24 saat etüvde kurutulduktan sonra kuartz küvet içerisinde silindirik fırında 100 mL/dk N_2 atmosferi altında 10 °C/dk ısıtma hızında 500, 700, 800, 850, 900, 950 ve 1000 °C sıcaklıklarda 1 saat süre ile aktifleştirilmiştir. Fırın içerisinde inert atmosferde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Örnekler saf su ile nötral oluncaya kadar yıkandıktan sonra 105 °C’ de 24 saat kurutulmuş, agat havanda iyice öğütülmüş ve gerekli analizlerin yapılması için etiketlenerek ağzı kapalı numune tüplerinde saklanmıştır [13,44].

Çinko Klorür kullanılarak aktivasyon; Portakal kabukları ile $ZnCl_2$ impregnasyon oranı 1:1 olacak şekilde karıştırılmış ve 105 °C’ de 24 saat etüvde kurutulduktan sonra kuartz küvet içerisinde silindirik fırında 100 mL/dk N_2 atmosferi altında 10 °C/dk ısıtma hızında 400, 500, 600, 700, 800 ve 900 °C sıcaklıklarda 1 saat

süre ile aktifleştirilmiştir. Fırından alınan örnekler ilk önce bir miktar 0.5 N HCl ile daha sonra saf su ile yıkanmıştır. Örneklerde klor iyonları kalmayınca kadar yıkama işlemi devam ettirilmiştir [45]. Klor iyonlarının kalıp kalmadığı AgNO₃ testi yapılarak bulunmuştur [46]. Yıkama işleminin ardından aktif karbon 105 °C’ de 24 saat kurutulmuş, agat havanda iyice öğütülmüş ve analizler için saklanmıştır.

Borik Asit kullanılarak aktivasyon; Portakal kabukları ile H₃BO₃ impregnasyon oranı 1:1 olacak şekilde karıştırılmış ve 105 °C’ de 24 saat etüvde kurutulduktan sonra kuartz küvet içerisinde silindirik fırında 100 mL/dk N₂ atmosferi altında 10 °C/dk ısıtma hızında 400, 500, 600, 700, 800 ve 900 °C sıcaklıklarda 1 saat süre ile aktifleştirilmiştir. Fırın içerisinde inert atmosferde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Örnekler saf su ile nötral oluncaya kadar yıkandıktan sonra 105 °C’ de 24 saat kurutulmuş, agat havanda iyice öğütülmüş ve analizler için saklanmıştır.

Stronsiyum Klorür kullanılarak aktivasyon; Portakal kabukları ile SrCl₂ .6H₂O yapısındaki bağlı su dikkate alınarak impregnasyon oranı 1:1 olacak şekilde karıştırılmış ve 105 °C’ de 24 saat etüvde kurutulduktan sonra kuartz küvet içerisinde silindirik fırında 100 mL/dk N₂ atmosferi altında 10 °C/dk ısıtma hızında 500, 600, 700, 800 ve 900 °C sıcaklıklarda 1 saat süre ile aktifleştirilmiştir. Fırından alınan örnekler saf su ile yıkanmıştır. Örneklerde klor iyonları kalmayınca kadar yıkama işlemi devam ettirilmiştir. Klor iyonlarının kalıp kalmadığı AgNO₃ testi yapılarak bulunmuştur. Yıkama işleminin ardından aktif karbon 105 °C’ de 24 saat kurutulup, agat havanda iyice öğütülmüş ve analizler için saklanmıştır.

Örneklere ait çalışma sıcaklıkları, kullanılan kimyasallar ve bunların kodlamaları Çizelge 3.2’ de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Örneklere Ait Çalışma Sıcaklıkları, Kimyasallar ve Kodlamalar

Numunenin Adı	Kodu	Aktivasyon Sıcaklığı (°C)
Portakal kabuğu	OS	-
Portakal kabuğu	OS5	500
Portakal kabuğu	OS8	800
Portakal kabuğu + K ₂ CO ₃	OSKC5	500
Portakal kabuğu + K ₂ CO ₃	OSKC7	700
Portakal kabuğu + K ₂ CO ₃	OSKC8	800
Portakal kabuğu + K ₂ CO ₃	OSKC85	850
Portakal kabuğu + K ₂ CO ₃	OSKC9	900
Portakal kabuğu + K ₂ CO ₃	OSKC95	950
Portakal kabuğu + K ₂ CO ₃	OSKC10	1000
Portakal kabuğu + ZnCl ₂	OSZn4	400
Portakal kabuğu + ZnCl ₂	OSZn5	500
Portakal kabuğu + ZnCl ₂	OSZn6	600
Portakal kabuğu + ZnCl ₂	OSZn7	700
Portakal kabuğu + ZnCl ₂	OSZn8	800
Portakal kabuğu + ZnCl ₂	OSZn9	900
Portakal kabuğu + H ₃ BO ₃	OSB4	400
Portakal kabuğu + H ₃ BO ₃	OSB5	500
Portakal kabuğu + H ₃ BO ₃	OSB6	600
Portakal kabuğu + H ₃ BO ₃	OSB7	700
Portakal kabuğu + H ₃ BO ₃	OSB8	800
Portakal kabuğu + H ₃ BO ₃	OSB9	900
Portakal kabuğu + SrCl ₂	OSSr5	500
Portakal kabuğu + SrCl ₂	OSSr6	600
Portakal kabuğu + SrCl ₂	OSSr7	700
Portakal kabuğu + SrCl ₂	OSSr8	800
Portakal kabuğu + SrCl ₂	OSSr9	900

3.2.3. Aktif Karbonların Kül Analizi

Kül tayini TS 1042' de verilen yöntemle göre yapılmıştır [47]. Krozelerin içerisine yaklaşık 1 g aktif karbon koyularak kül fırınında 650 ± 25 °C' de ısıtılma tabii tutulmuştur.

$$K = \left[\frac{(D - B)}{(C - B)} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

Burada;

- K = Toplam kül yüzdesi
D = Kül ile birlikte kroze kütlesi (g)
C = Numune ile birlikte kroze kütlesi (g)
B = Kroze kütlesi (g)

3.2.4. Sulu Çözeltiden Çinko Adsorpsiyonu

Bu çalışmada K_2CO_3 ile 950 °C' de aktive edilerek hazırlanmış olan aktif karbonun, sulu çözeltideki Zn^{+2} iyonu adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

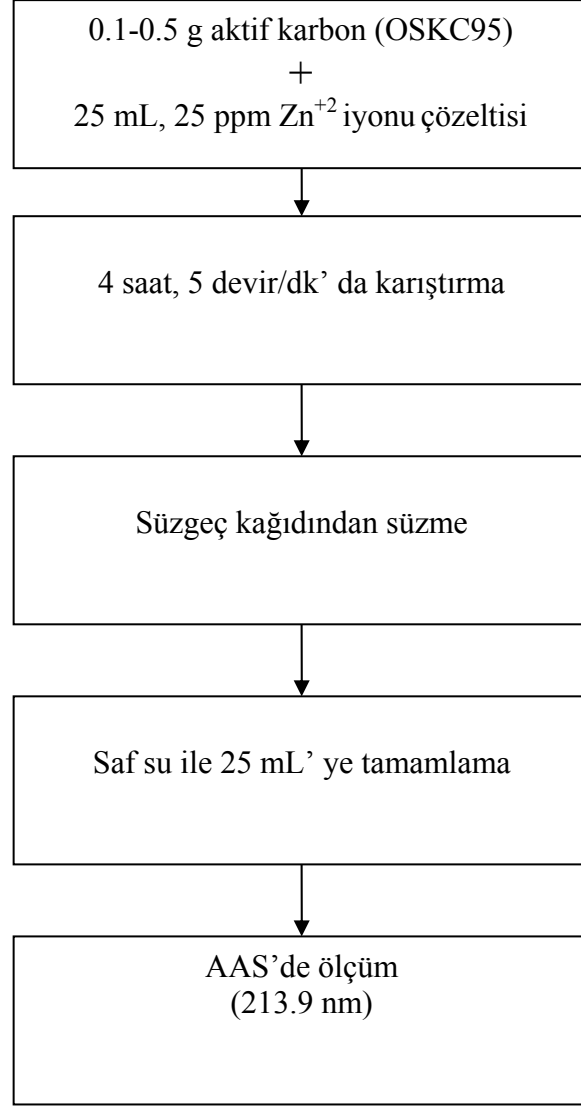
1000 ppm Zn^{+2} çözeltisi, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 'dan hazırlanmıştır ve Zn^{+2} iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarında bu stok çözelti kullanılmıştır. pH 4 ve 7 tampon çözeltileri (Merck, Darmstadt, Almanya) kullanılarak pH metre kalibre edilmiştir [46,48].

Aktif karbon ile sulu çözeltiden Zn^{+2} iyonlarının adsorpsiyon performansına;

- Aktif karbon miktarı,
- Adsorpsiyon temas süresi,
- Zn^{+2} başlangıç konsantrasyonu,
- pH etkisi incelenmiştir.

Bu parametrelerden ilk olarak aktif karbonun miktarı incelenmiştir. Sekiz farklı miktar üzerinde denemeler yapılmış olup, seçilen aktif karbon miktarları 0.1 g, 0.2 g, 0.25 g, 0.3 g, 0.35 g, 0.4 g, 0.45 g, 0.5 g' dır.

Yukarıda belirtilen miktarlarda alınan tartımlar sonrasında, her bir numune ile gerçekleştirilen deneme işleminin akışı Şekil 3.2' de gösterilmiştir.

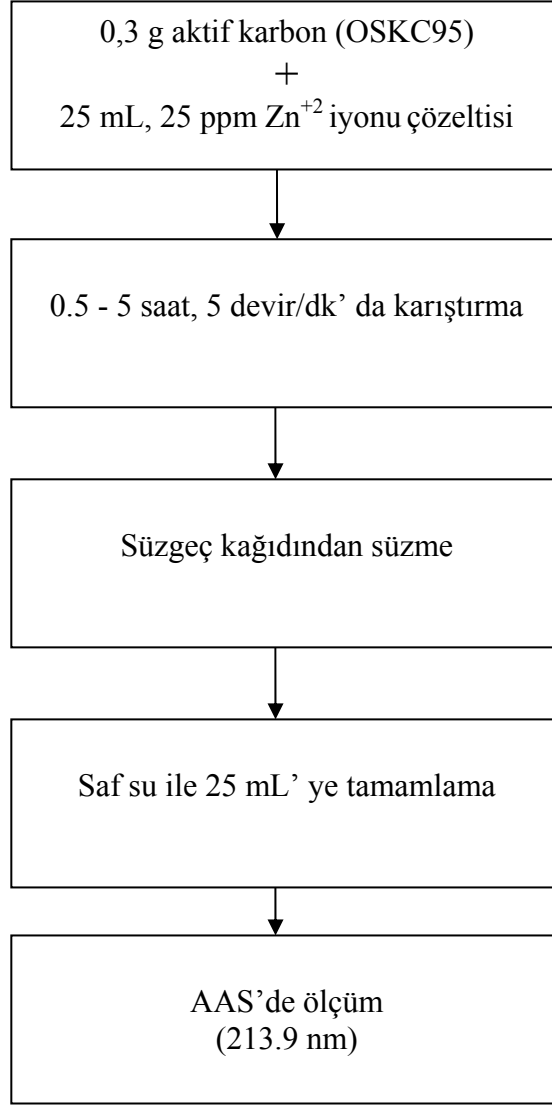


Şekil 3.2. Farklı Miktarlarda Alınan Aktif Karbonla Zn⁺² İyon Adsorpsiyonunda İzlenen Deneysel Akış Şeması (25 mL, 25 mg/L Zn, 25 °C, pH 6.45, 4 saat)

Elde edilen veriler ışığında en iyi adsorpsiyon performansı için aktif karbon miktarı 0.3 g olarak belirlenmiştir.

İkinci parametre incelemesinde; altı farklı süre üzerinde denemeler yapılmış olup, seçilen süreler 30 dk, 1 st, 2 st, 3 st, 4 st, 5 st' dir.

Yukarıda belirtilen sürelerde gerçekleştirilen her bir deneme işleminin akışı Şekil 3.3' de gösterilmiştir.

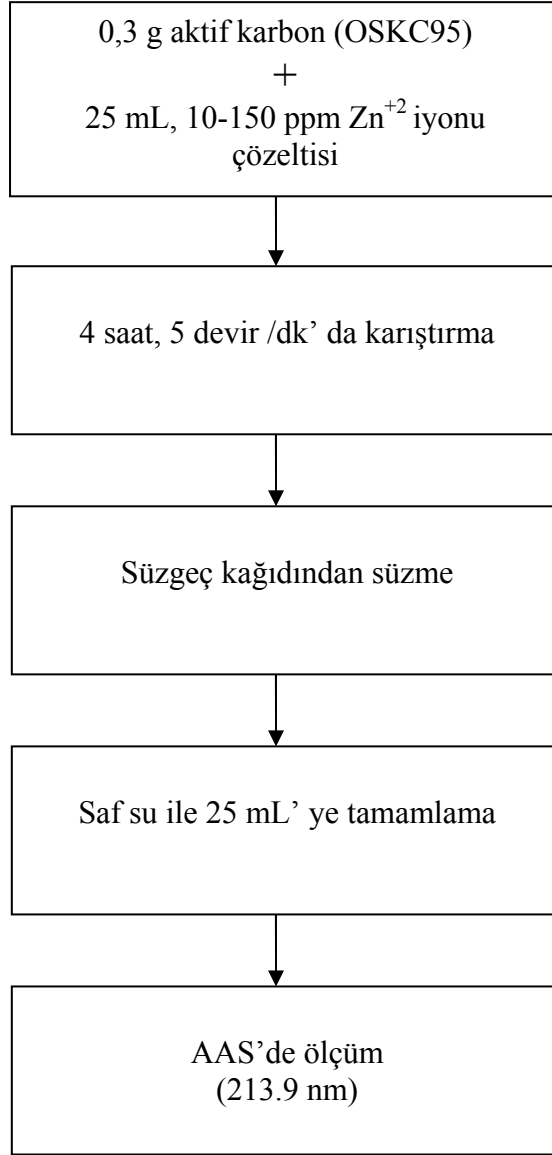


Şekil 3.3. Farklı Sürelerde Zn⁺² İyon Adsorpsiyonunda İzlenen Deneysel Akış Şeması (0.3 g aktif karbon, 25 mL, 25 mg/L Zn, 25 °C, pH 6.45)

Elde edilen veriler ışığında en iyi adsorpsiyon performansı için süre 4 saat olarak belirlenmiştir.

Üçüncü parametre incelemesinde; dokuz farklı Zn⁺² iyon derişimi üzerinde denemeler yapılmış olup, seçilen derişimler 10 ppm, 20 ppm, 25 ppm, 30 ppm, 40 ppm, 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm, 150 ppm' dir.

Yukarıda belirtilen derişimlerde gerçekleştirilen her bir deneme işleminin akışı Şekil 3.4' de gösterilmiştir.

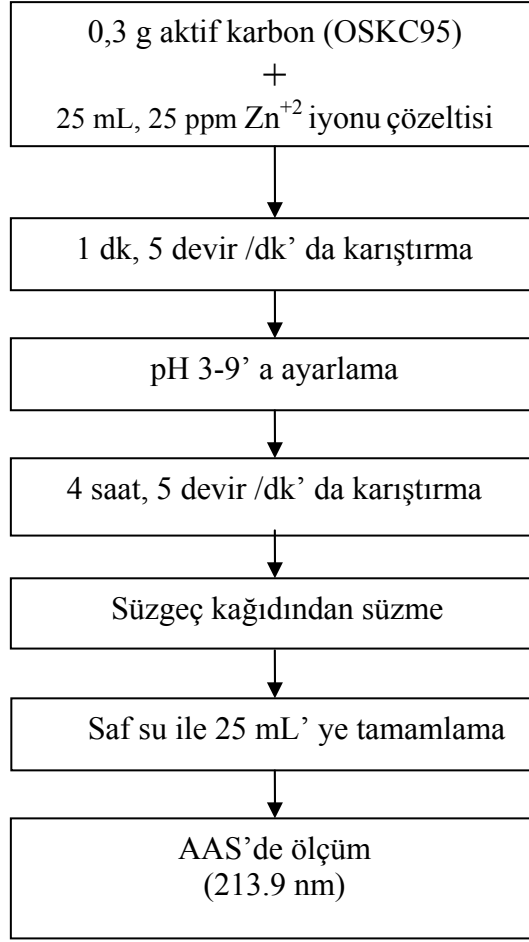


Şekil 3.4. Farklı Zn^{+2} İyon Derişimlerinde Gerçekleştirilen Adsorpsiyonda İzlenen Deneysel Akış Şeması (0.3 g aktif karbon, 25 mL, 25 °C, pH 6.45, 4 saat)

Elde edilen veriler ışığında en iyi adsorpsiyon performansı için Zn^{+2} derişimi 25 ppm olarak belirlenmiştir.

Son parametre incelemesinde; beş farklı pH seviyesi üzerinde denemeler yapılmış olup, seçilen pH' lar 3, 5, 6.45, 7, 9' dur (6.45 çözeltinin kendi pH' dır) [46,48].

Yukarıda belirtilen pH' larda gerçekleştirilen her bir deneme işleminin akışı Şekil 3.5' de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Farklı pH' larda Gerçekleştirilen Zn⁺² İyon Adsorpsiyonunda İzlenen Deneysel Akış Şeması (0.3 g aktif karbon, 25 mL, 25 mg/L Zn, 25 °C, 4 saat)

Elde edilen veriler ışığında en iyi adsorpsiyon performansı için pH 6.45 olarak belirlenmiştir.

Tüm bu veriler ışığında en iyi adsorpsiyon performansı için aktif karbon miktarı 0.3 g, temas süresi 4 saat, Zn⁺² iyon derişimi 25 ppm ve pH 6.45 olarak bulunmuştur.

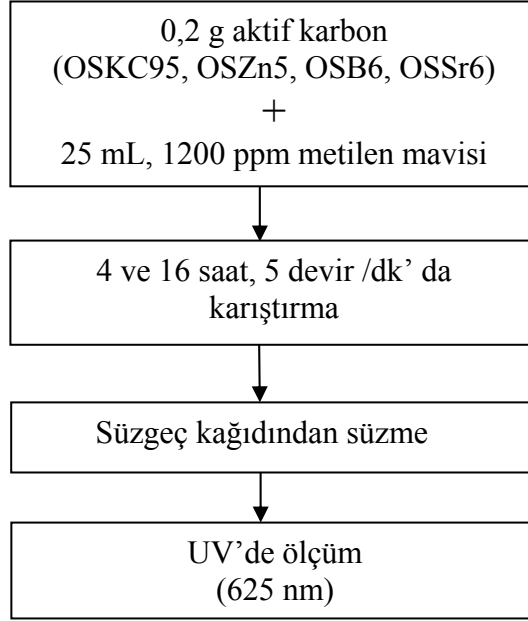
3.2.5. Sulu Çözeltiden Metilen Mavisini Adsorpsiyonu

Maksimum yüzey alanı elde edilen aktif karbon örneklerinin (OSKC95, OSZn5, OSB6, OSSr6) sulu çözeltideki metilen mavisini adsorplama özellikleri incelenmiştir.

1200 ppm metilen mavisini çözeltisi hazırlanarak adsorpsiyon çalışmalarında bu stok çözelti kullanılmıştır.

Metilen mavisi adsorpsiyonu, 0.2 g aktif karbon, 25 mL metilen mavisi çözeltisi ile laboratuvar koşullarında 4 ve 16 saat karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyon çalışmaları UV’ de 625 nm dalga boyunda ölçülmüştür [49,50].

Metilen mavisi adsorpsiyon çalışmasında izlenen akışı Şekil 3.6’ da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Metilen Mavisi Adsorpsiyonunda İzlenen Deneysel Akış Şeması (0,2 g aktif karbon, 25 mL, 1200 ppm, 4 ve 16 saat)

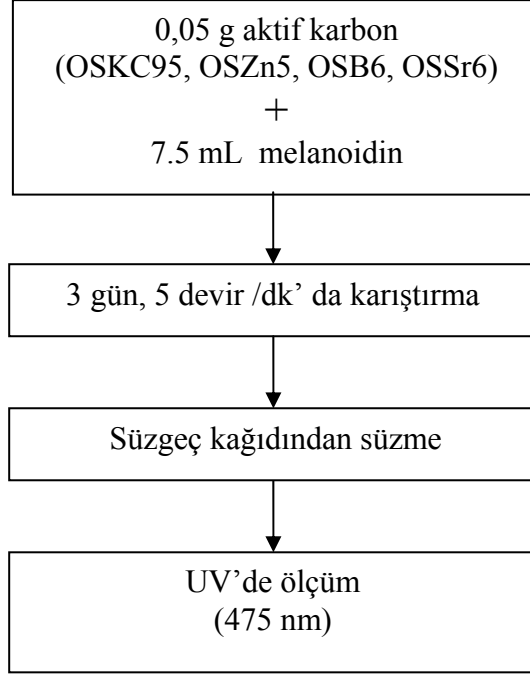
3.2.6. Sulu Çözeltiden Melanoidin Adsorpsiyonu

Maksimum yüzey alanı elde edilen aktif karbon örneklerinin (OSKC95, OSZn5, OSB6, OSSr6), sulu çözeltideki melanoidini adsorplama özellikleri incelenmiştir.

4.5 g glikoz, 1.88 g glisin, 0.42 g NaHCO₃ 100 mL saf su içine koyularak 7 saat 95 °C’ de geri soğutuculu sistemde ısıtılır ve daha sonra soğumaya bırakılır. Soğuduktan sonra üzerine 100 mL saf su eklenip karıştırılarak melanoidin çözeltisi hazır hale getirilmiş ve adsorpsiyon çalışmalarında bu stok çözelti kullanılmıştır [31].

Melanoidin adsorpsiyonu, 0.05 g aktif karbon, 7.5 mL melanoidin çözeltisi ile laboratuvar koşullarında 3 gün karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra karışım süzülerek 475 nm dalga boyunda UV’ de ölçümü yapılmıştır [31, 33].

Melanoidin adsorpsiyon çalışmasında izlenen yol Şekil 3.7’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Melanoidin Adsorpsiyonunda İzlenen Deneysel Akış Şeması (0,05 g aktif karbon, 7.5 mL melanoidin, 3 gün)

3.2.7. Sulu Çözeltilerden İyot Adsorpsiyonu

3.2.7.1. İyot Adsorpsiyonunda Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

İyot adsorpsiyonu çalışırken çeşitli çözeltiler kullanılmıştır. Bu çözeltilerin hazırlanışı aşağıda verilmiştir;

0.1 N Sodyum Tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) Çözeltisinin Hazırlanması: 24.82 g sodyum tiyosülfat, 75 mL kaynamış saf su ile karıştırılarak çözdürülür, sonra 0.1 g sodyum karbonat ilave edilir ve üzerine saf su eklenerek 1 L' ye tamamlanır.

0.1 N İyot Çözeltisinin Hazırlanması: 12.7 g iyot, 19.1 g potasyum iyodür karıştırılarak 50-60 mL saf su eklenir. Tüm kristallerin çözünmesi için 4 saat geçmesi gerekir. Kristaller çözüldükten sonra karışıma saf su eklenerek 1 L' ye tamamlanır.

Nişasta Çözeltisinin Hazırlanması : 1 g nişasta (5-10) mL saf su ile karıştırılarak pasta yapılır. Üzerine 25 ± 5 mL saf su eklenerek karışım 1 L kaynayan saf su içerisine aktarılır ve 4-5 dk kaynatılır. Bu karışım günlük hazırlanır [36].

3.2.7.2. İyot Adsorpsiyonunda Kullanılan Çözeltilerin Ayarlanması

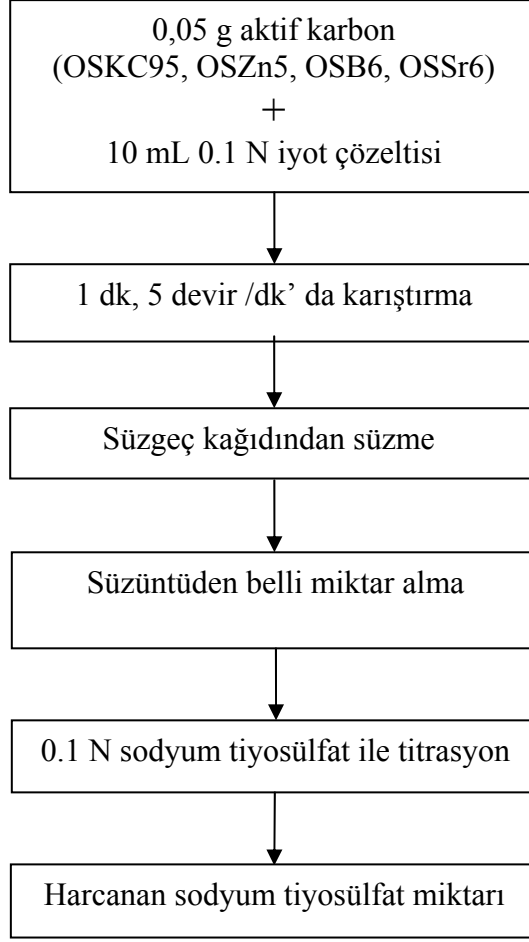
Çözeltilerin ayarlanması aşağıda verilmiştir;

0.1 N Sodyum Tiyosülfatın Ayarlanması: 10-25 mg K_2CrO_4 , 50 mL saf su içinde çözdürülür, sonra 1 g KI eklenerek iyice karıştırılır. Bu karışımın üzerine 1 mL derişik H_2SO_4 eklenir ve iyice karıştırıldıktan sonra bu karışım hazırlanan sodyum tiyosülfat ile titrasyon yapılır. Titrasyon işlemi açık sarı oluncaya kadar devam edilir. Bu renk alındıktan sonra üzerine 1 mL nişasta çözeltisi indikatör olarak eklenir ve renk berrak oluncaya kadar titrasyona devam edilir [47].

0.1 N İyot Çözeltisinin Ayarlanması: Hazırlanmış olduğumuz iyot çözeltisinden 25 mL alınıp, ayarlı sodyum tiyosülfat ile titre edilir. Titrasyon işlemi açık sarı oluncaya kadar devam edilir. Bu renk alındıktan sonra birkaç damla nişasta çözeltisi indikatör olarak eklenir ve renk berrak oluncaya kadar titrasyona devam edilir [36].

Hazırlanan iyot çözeltisi, K_2CO_3 ile $950\text{ }^\circ\text{C}$, $ZnCl_2$ ile $500\text{ }^\circ\text{C}$, H_3BO_3 ile $600\text{ }^\circ\text{C}$ ve $SrCl_2$ ile $600\text{ }^\circ\text{C}$ de aktive edilerek hazırlanan aktif karbonlar ile muamele edilmiştir. Muamele edilen aktif karbon filtre edilmiştir. Filtrasyonda kalan iyot titrasyonla ölçülmüştür. Her bir aktif karbonun gramında adsorplanan iyot miktarı miligram olarak tespit edilmiştir (mg iyot/g aktif karbon) [35,36].

İyot adsorpsiyon çalışmasında izlenen yol Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. İyot Adsorpsiyonunda İzlenen Deneysel Akış Şeması (0,05 g aktif karbon, 10 mL 0.1 N iyot çözeltisi, 1 dk)

3.2.7.3. İyot Sayısının Hesaplanması

İyot sayısı aşağıdaki formülle bulunmuştur [51].

$$I = F \times \frac{[(12.69) \times (10)] - \left[\frac{S \times (12.69) \times (10)}{V} \right]}{M} \quad (3.2)$$

Burada ;

I = İyot sayısı (mg/g)

F = İyot sayısı testi için düzeltme faktörü

S = Titrasyonda harcanan sodyum tiyosülfat miktarı (mL)

V = Kullanılan süzüntü miktarı (mL)

M = Kullanılan aktif karbon miktarı (g)

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Element Analiz Sonuçları ve Kül Değerleri

Ham örnek ve hazırlanan aktif karbonların element analiz sonuçları (kkt) Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Element Analiz Sonuçları (kkt) ve Kül Değerleri

Örnekler	% C	% H	% N	% S	% O*	C/H	% Kül
OS	46.63	6.04	0.23	0.05	47.05	0.65	3.09
OS5	64.52	3.27	1.58	0.30	30.33	1.64	6.10
OS8	60.25	1.40	1.48	-	36.87	3.58	6.90
OSKC5	77.97	2.85	-	-	19.45	2.28	7.09
OSKC7	80.89	1.91	-	-	17.20	3.52	7.72
OSKC8	77.69	1.67	-	-	20.64	3.87	8.80
OSKC85	72.04	1.03	-	-	26.93	5.82	10.80
OSKC9	72.01	1.07	-	-	26.92	5.61	10.34
OSKC95	70.49	0.81	-	-	28.70	7.25	14.46
OSKC10	53.41	0.33	-	-	46.26	13.48	11.70
OSZn4	79.27	2.97	1.17	-	16.59	2.22	0.26
OSZn5	69.16	2.45	0.67	-	27.72	2.35	0.32
OSZn6	63.90	1.76	-	-	34.34	3.03	0.35
OSZn7	78.12	1.38	0.30	-	20.20	4.72	0.40
OSZn8	79.16	0.97	-	-	19.87	6.80	0.47
OSZn9	84.06	0.87	0.67	-	14.40	8.05	2.54
OSB4	57.36	4.32	1.37	-	36.93	1.11	2.81
OSB5	57.97	3.24	1.11	-	37.68	1.49	1.94
OSB6	56.81	2.43	1.19	-	39.57	1.95	1.99
OSB7	56.14	1.73	-	0.03	42.10	2.70	2.06
OSB8	76.06	1.44	1.0	0.04	21.46	4.40	2.99
OSB9	50.09	1.21	0.90	0.02	47.78	3.45	3.09
OSSr5	79.13	3.41	1.74	0.70	15.02	1.93	19.56
OSSr6	77.67	2.67	1.39	0.46	17.81	2.42	22.03
OSSr7	86.64	2.06	1.29	0.31	9.70	3.50	20.26
OSSr8	67.71	1.48	1.17	0.17	29.47	3.81	5.96
OSSr9	72.03	1.25	1.15	0.13	25.44	4.80	7.63

* : Farktan hesaplanmıştır

Çizelge incelendiğinde ham örneğin karbon ve oksijence zengin olduğu görülmektedir. Oksijence zengin olması ham materyalin fonksiyonel gruplarca zengin

olduğunu göstermektedir. Mahmood ve arkadaşları portakal kabuğunun organik ve inorganik bileşimi ile ilgili yapmış oldukları çalışmada organik yapının büyük oranda çözünebilir şekerler, selüloz ve pektin bileşimine sahip olduğunu göstermişlerdir [52].

Aktif karbon örneklerinin tümünde ham örneğe nazaran genel olarak karbon değerleri artarken hidrojen ve oksijen değerlerinde düşüş görülmektedir. Bu ilişki sıcaklık arttıkça daha da belirginleşmektedir. Nitekim genel olarak sıcaklık artışı ile C/H oranlarının da arttığı görülmektedir. Söz konusu değerlerdeki değişim aktivasyonda kullanılan impregnanta göre farklılık göstermektedir. Bunun temel nedeni her bir impregnantın yapı üzerindeki etki mekanizmasının farklı olması yanında aktivasyon sıcaklığının da farklı olması ile açıklanabilir. Özellikle genelde kimyasal aktivasyonda en fazla kullanılan $ZnCl_2$ ve K_2CO_3 impregnantları ile elde edilen aktif karbon örneklerinde karbonca zenginleşme yanında hidrojenin büyük oranda düşüşü söz konusudur. Nitekim her iki impregnant ile elde edilen aktif karbon örneklerinin C/H oranı diğer örneklerle nazaran daha yüksek çıkmıştır. Bu da yapının büyük oranda grafitleştiğini göstermektedir. Bunun yanında oksijen değerlerine bakarak yüzeyde fonksiyonelliğin de önemli ölçüde olduğu şeklinde yorumlanabilir. H_3BO_3 ve $SrCl_2$ ile elde edilen aktif karbon örneklerinde benzer ilişki görülmekle beraber C/H değerleri diğer örneklerle nazaran daha düşük değerlerde kalmıştır. Her iki seri aktif karbon örneğinde hidrojendeki azalma diğerlerine göre daha az olurken azot değerlerinde belirgin bir zenginleşme olduğu görülmektedir. $SrCl_2$ ile elde edilen aktif karbon örneklerinin kükürt değerlerinde de bir artış görülmektedir.

Aynı tablodan örneklerin kül değerleri incelendiğinde ham örneğin 3.09 değerine sahip olduğu görülmektedir. Orijinal örneğin kül bileşenleri Mg, Ca ve K elementlerinden kaynaklanmaktadır [52]. Buna karşın $ZnCl_2$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon örneklerinde orijinal örneğe göre düşmektedir. Bu beklenen bir sonuç olup mineral bileşenler çözünebilir tuz formuna dönüşmüş veya oluşan inorganik yapı aktivasyon sonrası ortama ilave edilen HCl' de çözünme sonucu çözelti fazına geçmektedir. K_2CO_3 impregnasyonunda kül değerlerinin yüksek çıkması XRD ve FTIR sonuçlarında tartışılacağı üzere potasyumun aktif karbonun fonksiyonel yapısı ve işlemin doğası gereği karboksilat yapıda kalması sonucudur. $SrCl_2$ impregnasyonunda ilk üç örnekte (OSSr5-OSSr6-OSSr7) külün yüksek, diğer iki örnekte (OSSr8-OSSr9) düşük çıkması ise gerek yukarıdaki yaklaşım yanında gerekse $SrCl_2$ ' nin aktivasyon sırasında $SrCO_3$ ve SrO dönüşümleri ile ilgilidir. H_3BO_3 impregnasyonunda ise kül

değerlerinin düşük kalması söz konusu impregnantın polimerik materyallerde yanma geciktirici bir malzeme olarak kullanımı yanında proses sonunda suda çözünebilir formda kalması ile açıklanabilir [53]. Genel olarak kül değerlerinin her bir impregnant için değişkenlik göstermesi sıcaklık yanında impregnantın kimyasal doğası ve organik yapıyla etkileşimi ile ilişkilidir.

4.2. BET Yüzey Alanı ve Adsorpsiyon İzoterm Sonuçları

Aktif karbonların yüzey alanları, aktif karbonların üretilmesinde kullanılan aktivasyon işleminin türüne, impregnanta ve hammaddeye göre değişmektedir. Aktif karbon üretim yöntemlerinden kimyasal aktivasyonda çeşitli kimyasallar kullanılarak hazırlanan aktif karbonların yüzey alanları daha yüksek olmaktadır. Literatürde çeşitli hammaddelerden değişik yöntemlerle aktif karbon elde edilmiş ve bu karbonların yüzey alanı özellikleri incelenmiştir [54, 55, 56, 57].

Ham örnek ve elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı sonuçları ve aktif karbonların yüzde verimi Çizelge 4.2' de verilmiştir. K_2CO_3 ' dan hazırlanan aktif karbonların yüzey alanları aktivasyon sıcaklığının artmasıyla artış göstermiştir. Bu artış $950\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar devam edip $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ' de düşüş göstermiştir. $ZnCl_2$ ' den hazırlanan aktif karbonların yüzey alanları $500\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar artış gösterip daha sonra düşüş göstermiştir. H_3BO_3 ve $SrCl_2$ ' den hazırlanan aktif karbonların yüzey alanları $600\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar artıp sonra düştüğü görülmektedir. Elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı değerleri kullanılan impregnanta bağlı olarak farklı sıcaklıklarda maksimum değerler vermektedir. Bu beklenen bir sonuç olup sonuçlar literatür ile uyumaktadır. K_2CO_3 ile $950\text{ }^\circ\text{C}$, $ZnCl_2$ ile $500\text{ }^\circ\text{C}$, H_3BO_3 ile $600\text{ }^\circ\text{C}$ ve $SrCl_2$ ile $600\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda maksimum değerler elde edilmiştir. Aynı tablodan genel olarak mikro yüzey alanı, mezo+makro yüzey alanı, toplam hacim, mikro hacim, mezo+makro hacim, ortalama gözenek çapı değerlerinin maksimumları farklı sıcaklıklarda elde edilmiştir. Bu beklenen bir sonuç olup aktivasyon işleminin sıcaklık yanında impregnantın kimyasına ve yıkama işlemine bağlı olarak değişmektedir. Tüm iyi özelliklerin aynı impregnant için aynı sıcaklıkta elde edilmesi pek sık rastlanan bir durum olmayıp, aktif karbon üretiminde kullanım alanına yönelik bazen tek bir özellik yeterli olmaktadır. Ancak süper aktif karbon ve fiber aktif karbon üretiminde aktif karbonla ilgili tüm özelliklerin istenen düzeyde olması istenmektedir. Ancak aktif karbon kullanımında genel amaç maksimum yüzey alana sahip aktif karbon üretimidir.

Çizelge 4.2. Örneklerin Yüzey Alan Değerleri ve Yüzde Verimi

Örnekler	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{mezo} (cm ³ /g)	dp ^a (nm)	dp ^b (nm)	Aktif Karbon % Verimi
OS	1	-	-	0.001	-	5.67	-	66.88	-
OSKC5	9	6	3	0.01	0.01	0.00	2.67	5.34	22
OSKC7	477	442	35	0.23	0.21	0.02	1.89	2.74	20
OSKC8	621	479	141	0.30	0.22	0.08	1.96	2.68	18
OSKC85	987	798	190	0.48	0.37	0.11	1.96	2.55	16
OSKC9	1177	864	313	0.59	0.40	0.19	2.02	2.82	17
OSKC95	1352	505	847	0.79	0.22	0.57	2.33	2.83	11
OSKC10	1228	365	864	0.78	0.16	0.62	2.53	2.93	10
OSZn4	1151	376	775	0.65	0.16	0.49	2.24	2.69	40
OSZn5	1215	327	888	0.68	0.13	0.55	2.24	2.58	37
OSZn6	1144	306	839	0.65	0.13	0.52	2.27	2.57	35
OSZn7	882	213	669	0.50	0.09	0.41	2.26	2.62	33
OSZn8	936	275	660	0.52	0.12	0.40	2.21	2.55	32
OSZn9	804	231	573	0.46	0.10	0.36	2.27	2.62	31
OSB4	90	31	59	0.07	0.01	0.06	3.30	4.50	47
OSB5	543	212	330	0.60	0.10	0.50	4.40	6.20	38
OSB6	577	266	312	0.62	0.12	0.50	4.30	5.80	36
OSB7	528	239	289	0.62	0.11	0.51	4.70	6.90	35
OSB8	480	244	236	0.48	0.11	0.37	4.00	6.20	34
OSB9	501	254	246	0.54	0.12	0.42	4.40	6.70	32
OSSr5	230	122	109	0.39	0.06	0.33	6.81	11.95	39
OSSr6	290	185	105	0.39	0.09	0.30	5.40	10.97	37
OSSr7	250	170	80	0.35	0.08	0.27	5.66	13.39	34
OSSr8	236	137	99	0.49	0.06	0.43	8.32	15.05	28
OSSr9	156	62	94	0.42	0.03	0.39	10.72	15.17	25

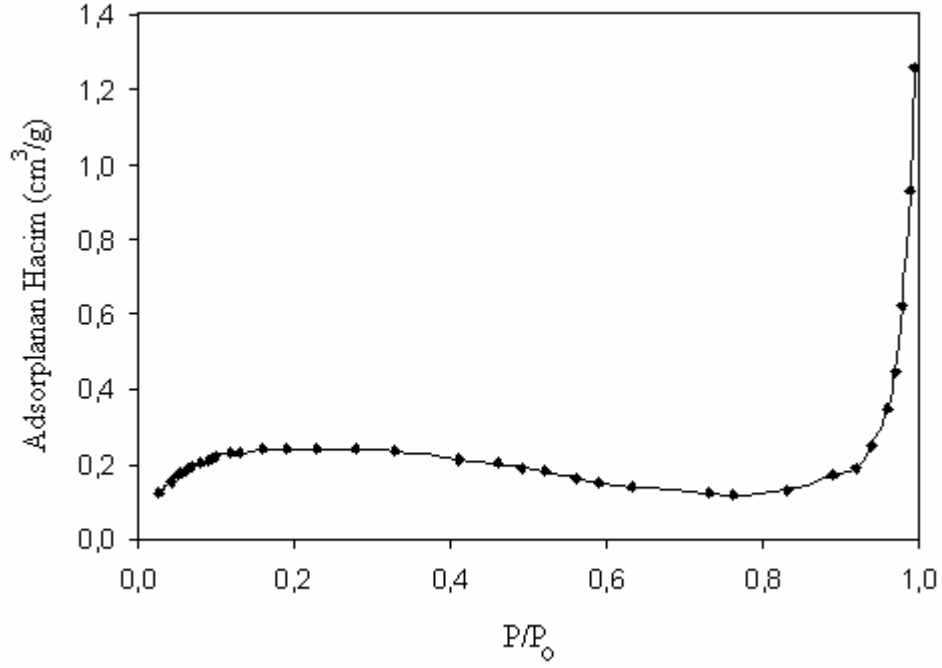
a = Adsorpsiyon ortalama por çapı (4V/A BET denklemi ile)

b = BJH por çapı (4V/A BJH denklemi ile)

Aktif karbon örneklerinin verim değerleri incelendiğinde K_2CO_3 , $ZnCl_2$, H_3BO_3 ve $SrCl_2$ impregnantları için sıcaklık artışına bağlı olarak azalma görülmektedir. Bu beklenen bir sonuç olup, sıcaklık artışı ile yapıda grafitik düzenlenmeye bağlı olarak yapıdaki fonksiyonelliğin azalması ve sınır yüzeylerde sadece oksijenli grupların oluşması ile açıklanabilir [58]. Sıcaklık artışına bağlı olarak karboksilik, karbonil ve benzeri karbon-oksijen-hidrojen içeren küçük molekül gruplarının yapıdan piroliz ile ayrılması söz konusu olmaktadır. Kül-verim arasında belirli bir ilişki kurulamaması ise temelde aktif karbon yapısında düzenlenmenin impregnant-inorganik bileşen etkileşiminden bağımsız olarak gerçekleşmesidir. Aynı zamanda yıkama esnasında işlemin farklılığı da bu değerleri etkilemektedir.

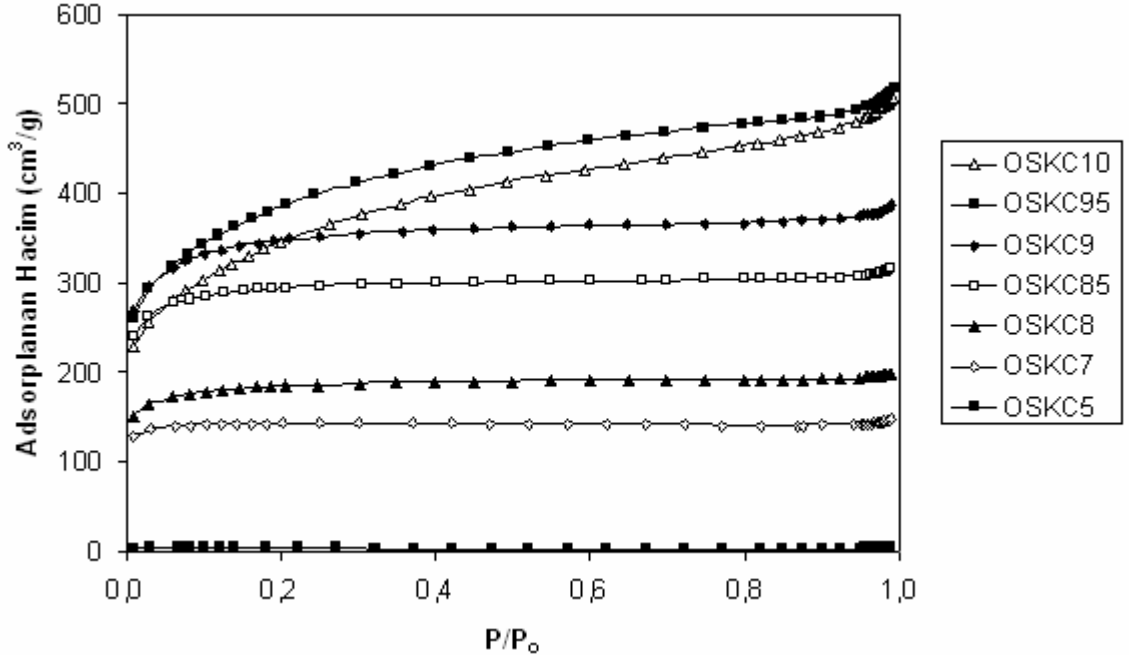
Adsorpsiyon izotermi adsorbanların karakterizasyonunda genel olarak; yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek yapısı (mikro, mezo, makro) hakkında bilgi elde etmek için, adsorbandın yüzey kimyasının değerlendirilmesi, adsorpsiyon prosesi ile ilgili bilgilerin elde edilmesi yanında ayırma ve saflaştırma proseslerinde aktif karbon kullanımı ile ilgili verilerin saptanmasında temel bilgiler vermektedir. Adsorpsiyon çalışmalarında temelde 6 farklı adsorpsiyon izotermi elde edilmektedir. İzotermin şekli adsorbanın kimyasal yapısı yanında temelde gözenek yapısı ile ilişkilidir. Aynı zamanda izotermin elde edilmesinde kullanılan denklem ve denklemin geçerli olduğu P/P_0 oranına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir [1].

Ham örneğe ait BET adsorpsiyon izotermi Şekil 4.1’de verilmiştir. İzoterm Tip II’ ye benzemekte olup bu tip gözenekli olmayan katıların gaz adsorpsiyonuna ait fiziksel adsorpsiyonu tanımlamaktadır. Örneğin mezo ve makro gözenekli çıkması (ortalama gözenek çapı: 66.88 nm) yüksek P/P_0 değerlerinde çok tabakalı adsorpsiyonu mümkün kılmaktadır. Nitekim izoterm eğrisinde yüksek P/P_0 değerlerinde adsorplanan hacmin artması bu sonucu desteklemektedir.



Şekil 4.1. Ham Örneğin N₂ Adsorpsiyon İzotermi

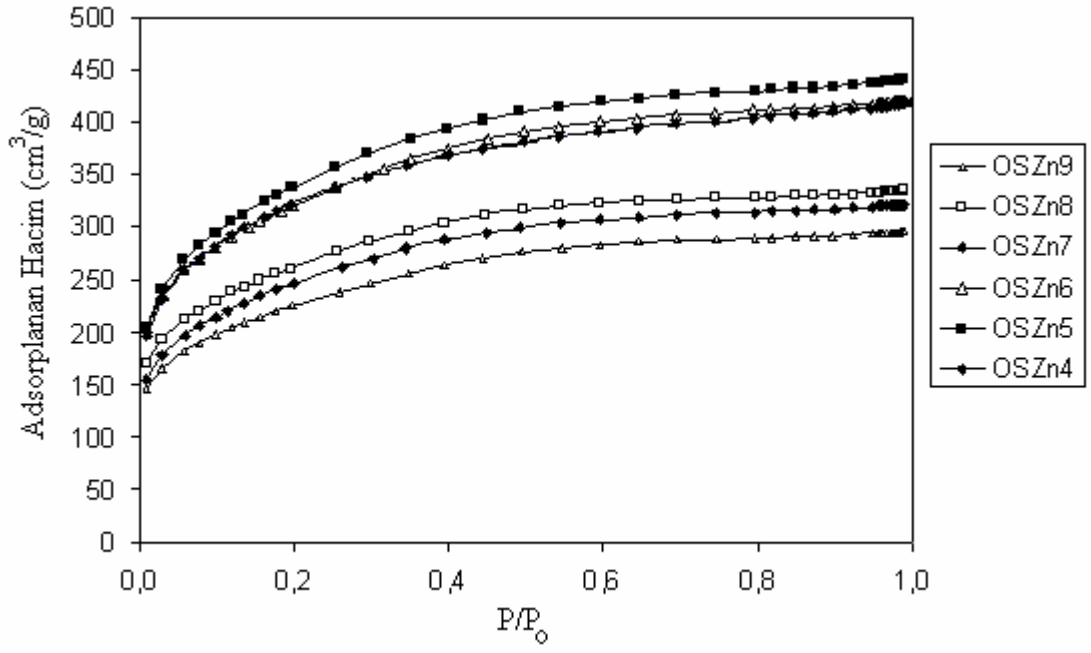
K₂CO₃ impregnasyonu ile elde edilen aktif karbon örneklerinin izoterm eğrileri Şekil 4.2' de verilmiştir. İzoterm eğrileri örneklerin yüzey alanı ve gözenek yapısı ile uyumaktadır. Tüm izotermelerin Tip 1 olduğu görülmektedir. Ancak OSKC5 hariç diğer tüm örneklerin izoterm eğrilerinin Tip 1 içerisinde H tipi OSKC5 örneğinin L tipi olduğu ifade edilebilir. Örneklerin yüzey alanı ve gözenek yapısı bu sonucu desteklemektedir. Nitekim BET ve BJH yöntemleri ile elde edilen ortalama gözenek çapı değerleri (Çizelge 4.2.) bu sonucu desteklemektedir. 500 °C sıcaklıkta impregnant etki etmemekte (söz konusu impregnant 700 °C' den sonra gözenek oluşturmaktadır) sadece sıcaklık ile yapıda düzenlenme söz konusudur. Yüksek sıcaklıkta ise impregnantın etkisi yanında gözenek duvarlarının yıkımı ile mikro gözeneklilik azalmakta fakat küçük çaplarda mezo gözenek oluşmaktadır. Nitekim OSKC7-OSKC9 örneklerinde mikro alan % 93-73 oranlarında iken OSKC95 ve OSKC10 örneklerinde sırasıyla % 37 ve % 30 değerlerine düşmektedir. OSKC5 örneğinde mikro alanın % 67 çıkması ile söz konusu sıcaklıkta orijinal yapıdaki gözeneklerden küçük moleküllü grupların pirolizi ile açıklanabilir. Hayashi ve arkadaşları nohut kabuğunun K₂CO₃ impregnasyonu ile elde etmiş oldukları aktif karbon örneklerinde yukarıdaki sonuçlara benzer sonuçlar elde etmişlerdir [13] .



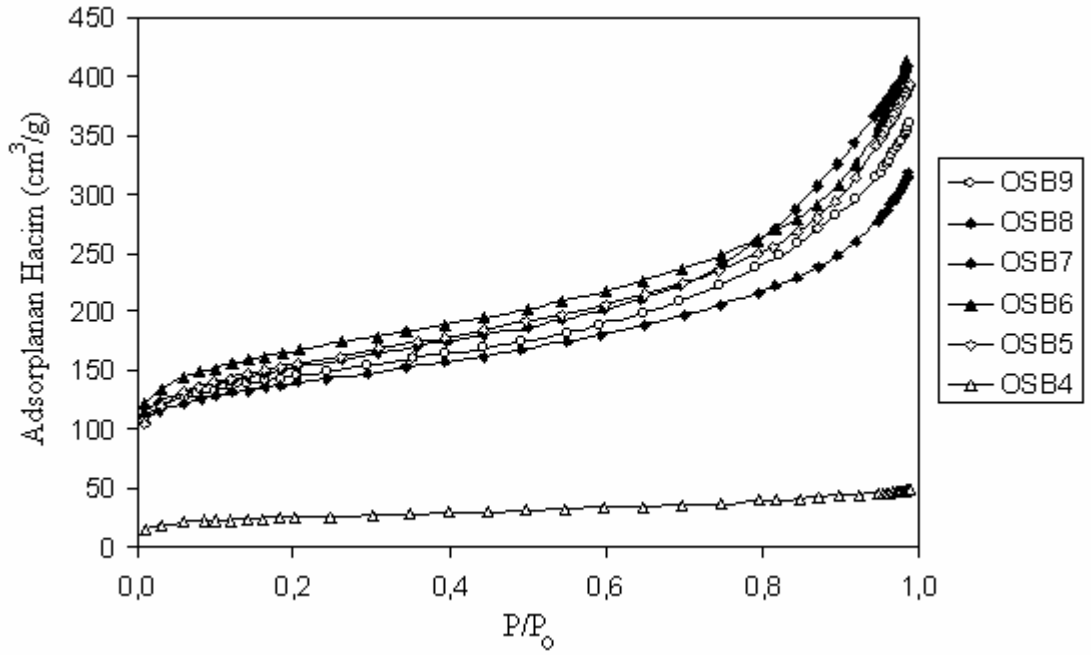
Şekil 4.2. OSKC Serisinin N₂ Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 4.3' de ZnCl₂ impregnasyonu ile elde edilen aktif karbonların BET adsorpsiyon izotermleri verilmiştir. Tüm aktif karbon örneklerinin Tip 1 ve bu tip içerisinde H tipi olduğu görülmektedir. Tüm örneklerin mikro gözenek % değerlerinin 24-33 aralığında değişmesi yanında ortalama gözenek çaplarının dar bir aralıkta kalması ve BJH ortalama gözenek çaplarının da BET ile elde edilen değerlere yakın çıkması söz konusu örneklerin düşük çapa sahip mezo gözeneğe sahip olduğunu göstermektedir.

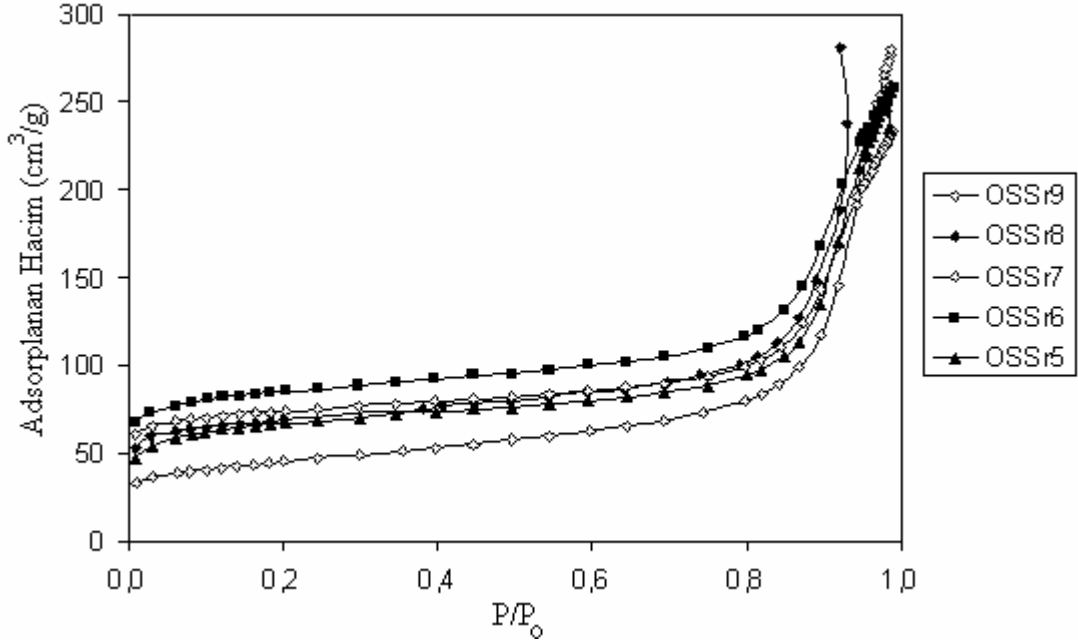
Şekil 4.4' de impregnant olarak H₃BO₃ kullanılarak elde edilen aktif karbonların BET adsorpsiyon izotermleri verilmiştir. OSB4 örneği hariç diğer aktif karbon örneklerinin Tip 4 olduğu, OSB4 örneğinin ise Tip 1 ve L tipi olduğu görülmektedir. Örneklerin yüzey alanı ve ortalama gözenek çapı değerleri bu sonuçlar ile uyusmaktadır. OSB4 örneğinin Tip 1 çıkması mikro alan değerinin düşük çıkmasına rağmen ortalama gözenek çapı değerinin diğer aktif karbon örneklerine göre daha düşük çıkması ile izah edilebilir. Diğer aktif karbon örneklerinde yüksek P/P₀ değerlerinde çok tabakalı adsorpsiyon olması fakat örneğin mezo gözenekli yapısı nedeni ile kapiler kondenzasyonun olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3. OSZn Serisinin N₂ Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 4.4. OSB Serisinin N₂ Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 4.5. OSSr Serisinin N₂ Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 4.5’ de impregnant olarak SrCl₂ kullanılarak elde edilen aktif karbonların BET adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Tüm aktif karbon örneklerinin izoterm eğrilerinin Tip 4 olduğu açıkça görülmektedir. Gerek BET gerekse BJH ortalama gözenek çapı değerlerinin mezo gözenekli çıkması adsorpsiyon mekanizmasının kapiler kondenzasyon ile olduğunu göstermektedir. Ancak yüksek P/P₀ değerlerine ulaşıldığında eğrinin iç bükeyliğinin OSB serisine göre farklı çıkması, söz konusu örneklerin mikro alan değerlerinin daha yüksek çıkması ile açıklanabilir. Nitekim OSB serisinde % 34-51 değerleri aralığında mikro alan değerleri değişirken OSSr serisinde % 40-68 değerlerinde değişmektedir.

4.3. Örneklerin FTIR Sonuçları

FTIR organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi vermektedir [18]. Karbon yüzeyindeki fonksiyonel grupların, tayin edilen IR dalga boyları Çizelge 4.3’ de verilmiştir.

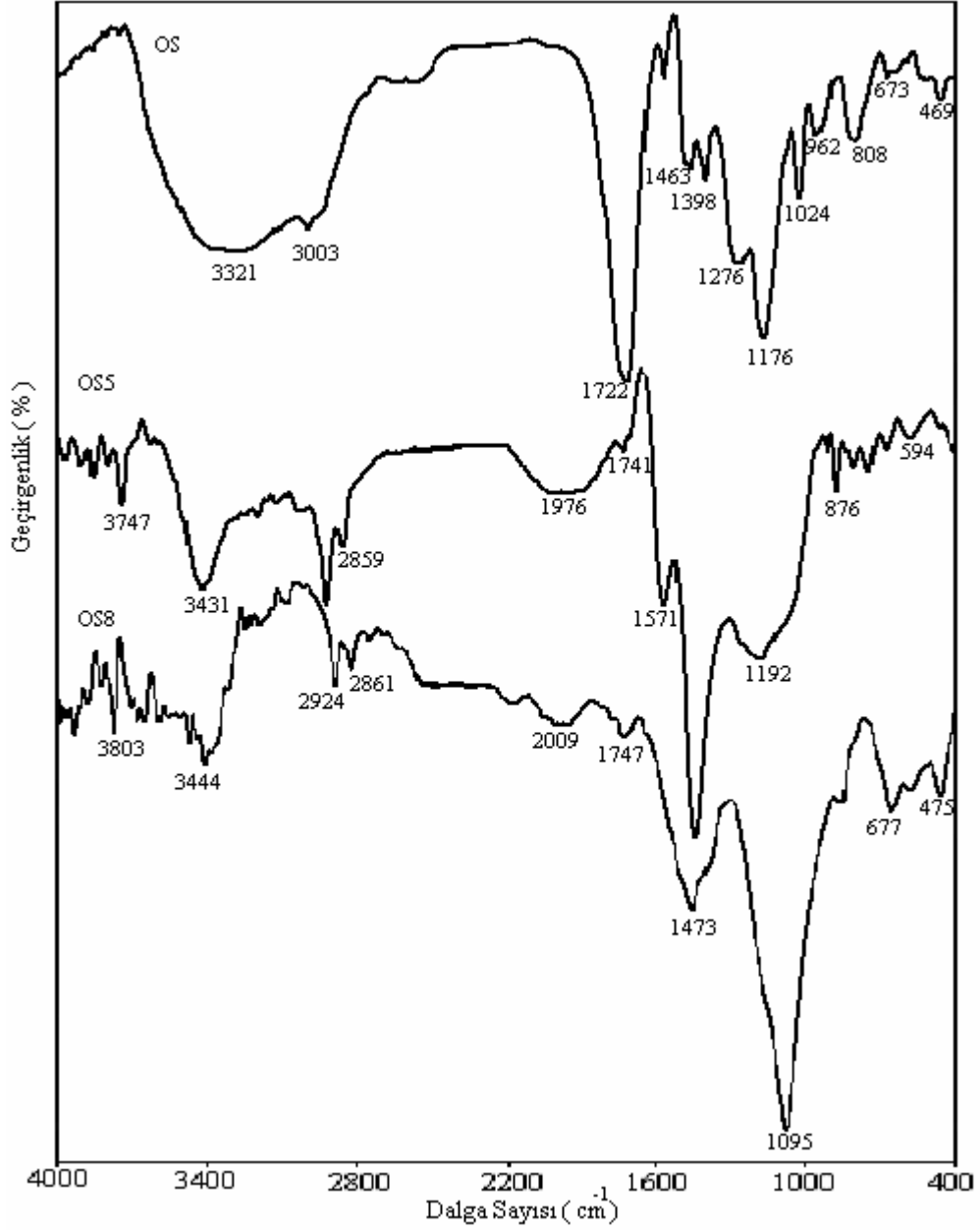
Çizelge 4.3. Karbon Yüzeyindeki Fonksiyonel Grupların IR Dalga Boyları [59]

Fonksiyonel Grup	Tayin Aralığı (cm^{-1})		
	1000-1500	1500-2050	2050-3700
Eterdeki C-O	1000-1300		
Alkoller	1049-1276		3200-3640
Fenolik Gruplar: C-OH O-H	1000-1220 1160-1200		2500-3620
Karbonatlar; karboksili karbonat	1100-1500	1590-1600	
C=C Aromatikler		1585-1600	
Kinonlar		1550-1680	
Karboksilik asitler	1120-1200	1665-1760	2500-3300
Laktonlar	1160-1370	1675-1790	
Karboksilik anhidritler	980-1300	1740-1880	
C-H			2600-3000

Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi açısından FTIR büyük bir öneme sahiptir [59]. Serrano [14] ve Lua [18] aktif karbonu farklı sıcaklıklarda ısıtılarak yapılarındaki fonksiyonel grupların değişimini araştırmışlardır. Youssef [4] mısır sapını derişik sülfürik asit ile muamele ettikten sonra farklı sıcaklıklarda ısıtılarak yapılarındaki fonksiyonel grup değişimini incelemiştir.

Şekil 4.6' da ham ve 500, 800 °C' de ısıtılarak yapılarındaki fonksiyonel grupların değişimini araştırmışlardır. Ham portakal örneği (OS) fonksiyonel gruplarca zengin olduğu ve yapıda bulunan temel organik grupların fonksiyonelliği açıkça görülmektedir. 1722 cm^{-1} ' deki keskin band yapıda büyük oranda karboksil gruplarının (-COOH) olduğunu göstermektedir. 2800-3700 cm^{-1} ' deki geniş band yapıdaki alifatik C-H ve hidroksilli (-OH) yapılara ait olup bandın geniş çıkması yapının organik bileşimini tanımlamaktadır. 1463 cm^{-1} ve 1398 cm^{-1} deki bandlar yapıdaki Mg, Ca, ve K'un organik yapıda karboksilat (-COO^{M+}) şeklinde bulunduğunu göstermektedir [60]. 1276-1176 cm^{-1} deki bandlar asimetrik ~C-O-C~ ait olduğu ifade edilebilir.

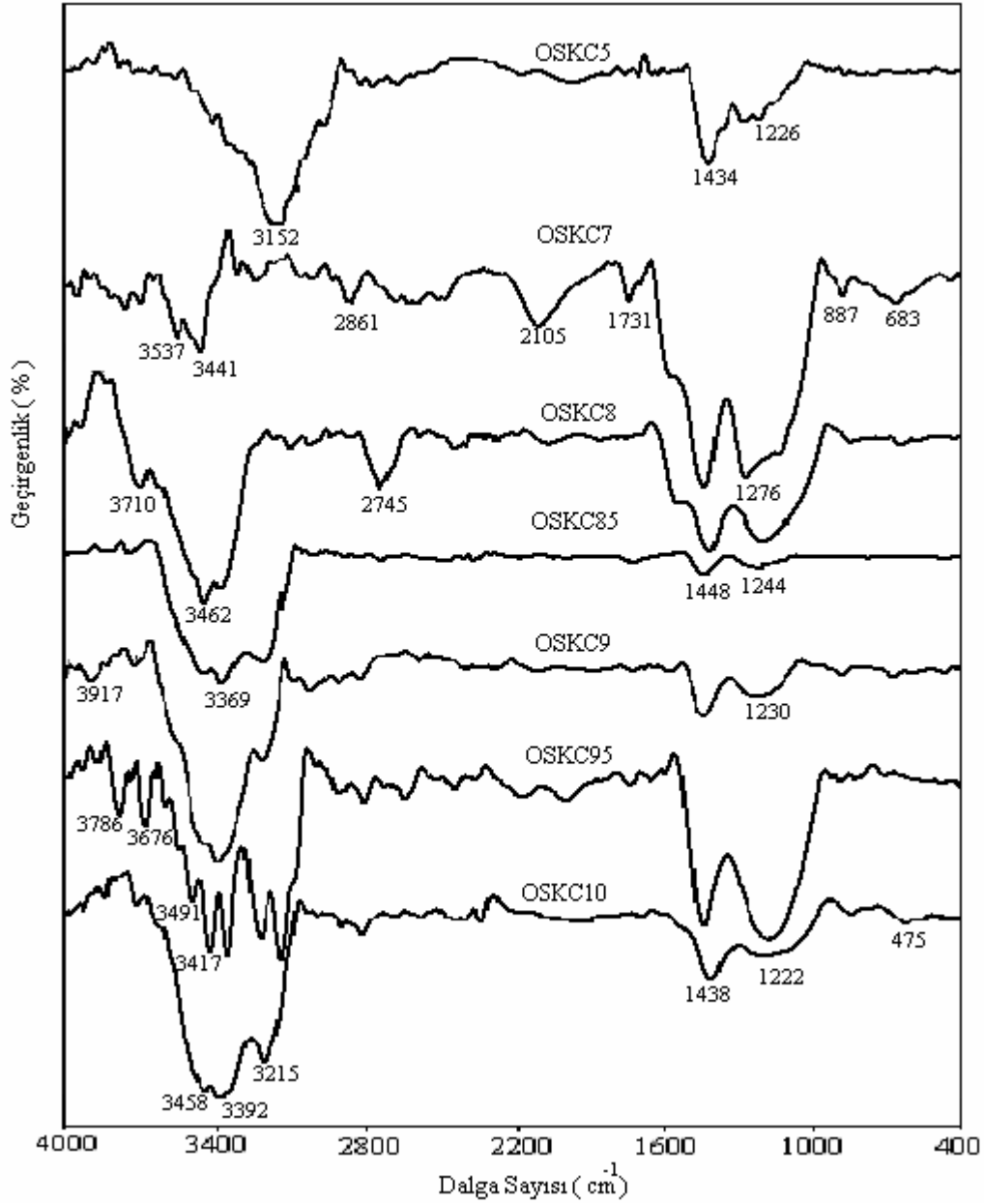
Nitekim 500 ve 800 °C' de ısıtım işlem görmüş örneklerin FTIR spektrumunda söz konusu bandlar özellikle OS8 örneğinde keskin ve güçlü bir şekilde 1095 cm⁻¹' deki çıkmaktadır. Bu durum örneklerin kül değerleri göz önüne alındığında karboksilat yapıdaki elementlerin oksitleri şeklinde yapıda kaldıklarını göstermektedir. 900-1200 cm⁻¹ aralığındaki keskin ve şiddetli band yapıdaki M-O gruplarına ait olduğu bilinmektedir [60]. OS5 ve OS8 örneklerinde ısıtım işlem sonucu (piroliz) hidroksil grupların deformasyona uğradığı bunun sonucu olarak 2860-2924 cm⁻¹' de alifatik C-H ait piklerin ortaya çıktığı görülmektedir. OS5 örneğinde 1571 cm⁻¹ ve 1473 cm⁻¹' deki bandlar ısıtım işlem sonucu yapıda oksijen gruplarca bir düzenlenme olduğunu göstermektedir. Söz konusu piklerden sadece 1473 cm⁻¹ OS8 örneğinde görülmesi ısıtım işlem sonucu yapıda yeni karbonat ve karboksilli grupların oluştuğunu göstermektedir. Her iki örnekte 1740 cm⁻¹' de düşük şiddet de çıkan pik karboksilli anhidritlere ait olup ısıtım işlem ile yapıdaki oksijenli grupların düzenlendiğini göstermektedir [14, 18, 60].



Şekil 4.6. Ham Örnek ve Isıl İşlem ile Elde Edilmiş Aktif Karbonların FTIR Spektrumları

Şekil 4.7’ de K_2CO_3 ile elde edilen OSKC serisinin FTIR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde bu serideki örneklerin fonksiyonellik açısından benzer olduğu görülmektedir. 300-500°C sıcaklık aralığında aromatikleşme olduğu düşünüldüğünde [61] OSKC5 örneğinde 3023 cm^{-1} - 3052 cm^{-1} ,’deki aromatik C-H ait bandların çıkması aktif karbonun yapısının aromatikleştiğini göstermektedir. Yapısal deformasyon sonucu alifatik C-H ait bandların ısıl işlem sonucu oldukça

azaldığı görülmektedir. FTIR sonuçları kül değerleri ile uyuşmakta olup M-O (M: Na, K, Ca, Al vb) ait pikin görülmemesi külü oluşturan bileşenlerin yapıda karboksilat şeklinde bulunduğunu göstermektedir.



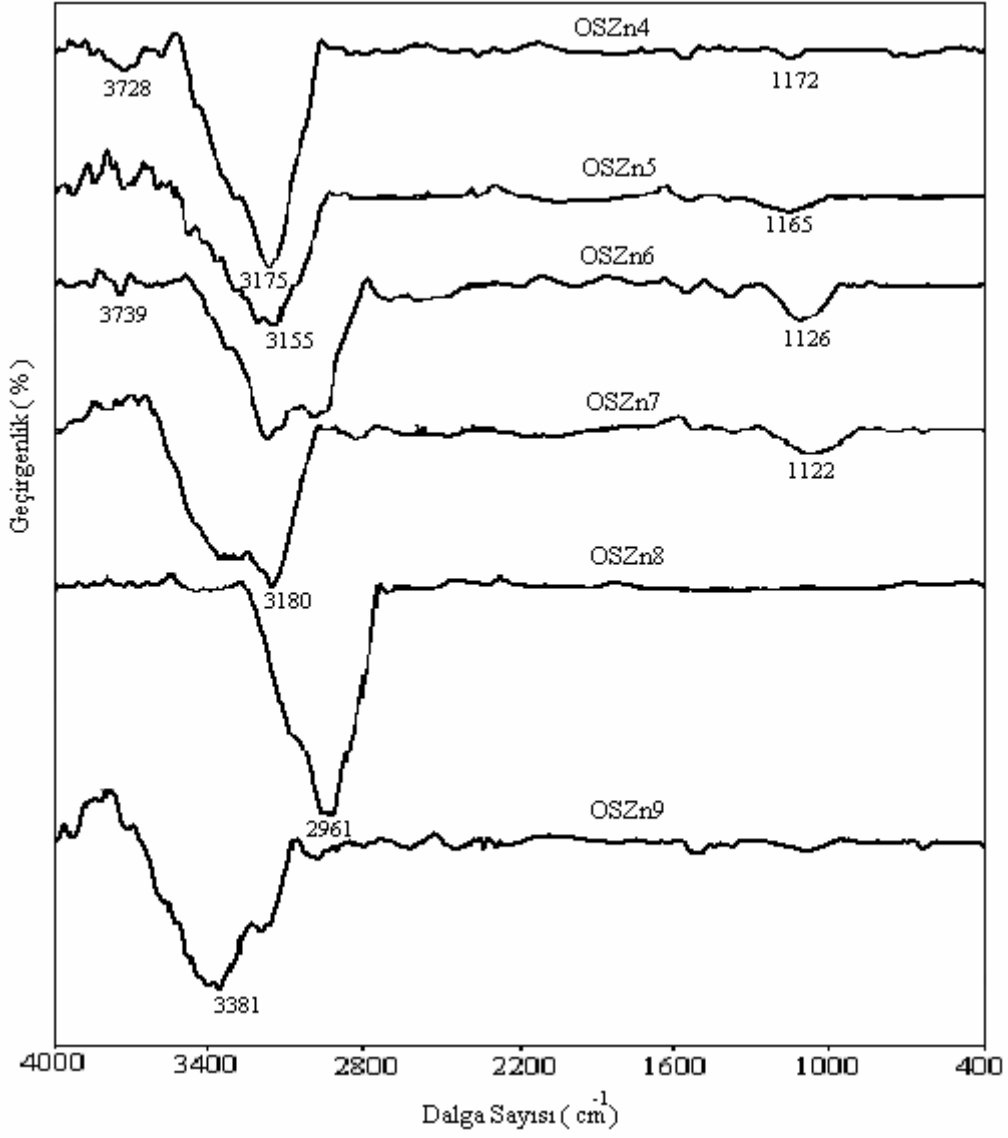
Şekil 4.7. OSKC Serisinin FTIR Spektrumları

Nitekim 1440 cm^{-1} ' deki bandın tüm örneklerde görülmesi külü oluşturan bileşenlerin organik yapıda karboksilat formunda bulunduğunun göstergesidir. Örneklerin HCl ile yıkanmamış olması bu sonucu doğrulamaktadır. Bu serideki tüm

örneklerde 3000- 3700 cm^{-1} ' deki bölgede çıkan bandlar OH absorpsiyon bölgesi olarak ifade edilmektedir.

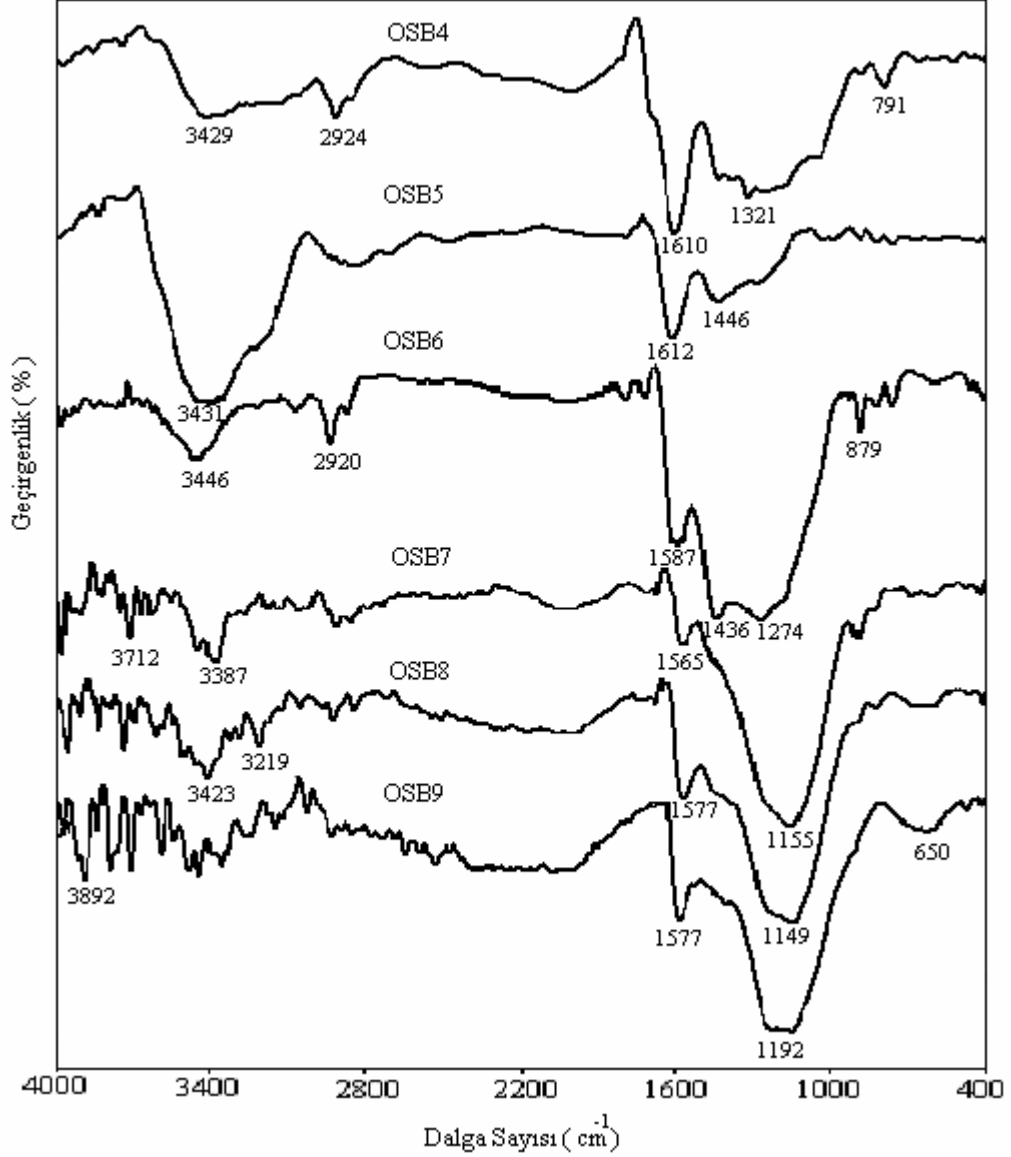
Şekil 4.8' de ZnCl_2 ile elde edilen OSZn serisinin FTIR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde serideki tüm aktif karbonların benzer karakterde olup fonksiyonelliğin diğer serilerdeki aktif karbonlara göre oldukça az olduğu ifade edilebilir. Kül değerlerinin % 0.26-0.47 (OSZn9 hariç % 2.54) gibi düşük değerde olması FTIR sonuçlarında 900-1100 cm^{-1} aralığında bandın görülmemesi ile uyusmaktadır. OSZn9 örneğinde, 900 °C de yapıdan organik grupların ayrılması ve inorganik yapılarca zenginleşmesi ile kül değeri (% 2.54) serideki diğer örneklerle nazaran yükselmiştir. Ancak söz konusu artış FTIR' de M-O bandının net olarak görülmesi için yeterli değildir.

2800-3600 cm^{-1} aralığında farklı şiddet ve genişlikte çıkan band yapıdaki alifatik C-H gruplarının yanında hidroksilli yapılara da aittir. ZnCl_2 ' ün impregnant olarak etki mekanizması göz önüne alındığında grafitleşmenin daha fazla olduğu şeklinde ifade edilebilir. Ancak OSZn9 örneğinde 3100-3700 cm^{-1} bölgesinde geniş bandın ortaya çıkması sıcaklıkla yapıda büyük bir deformasyonun olduğunu ve -OH fonksiyonel gruplarca yapının zenginleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.8. OSZn Serisinin FTIR Spektrumları

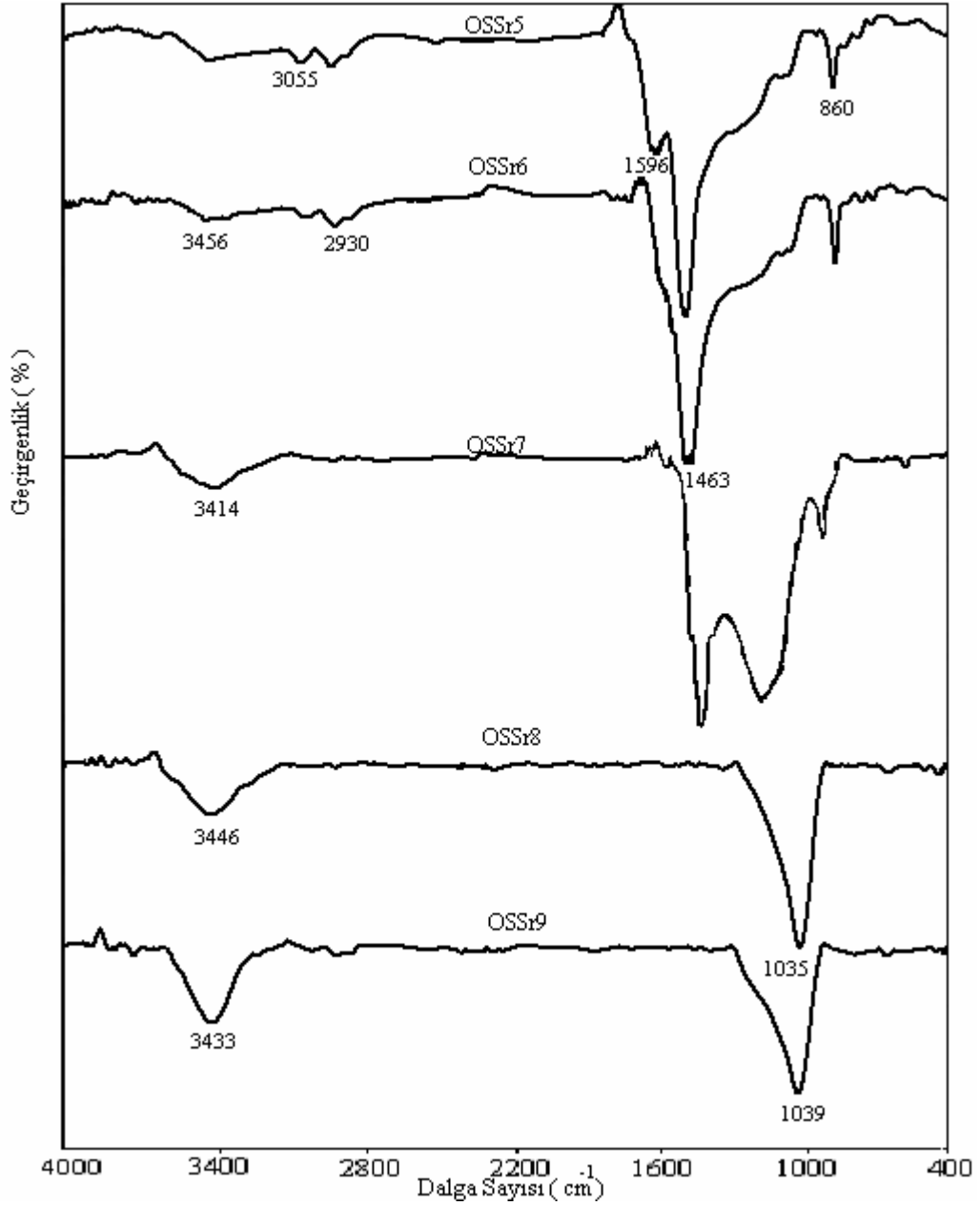
Şekil 4.9' da H_3BO_3 ile elde edilen OSB serisinin FTIR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde borik asidin yanma geciktirici madde olarak kullanılması nedeniyle yapısal düzenlenmeye fazla bir katkısının olmadığı ifade edilebilir.



Şekil 4.9. OSB Serisinin FTIR Spektrumları

Ancak yüksek sıcaklıkta (700°C 'den sonra) kısmende olsa grafitleşmenin olduğu görülmektedir. 3022 cm^{-1} civarında aromatik C-H ve 1430 cm^{-1} civarında aromatik halka titreşimine ait pikin görülmesi yapıda aromatik birimlerin varlığını doğrulamaktadır. 1610 cm^{-1} 'deki bandın sıcaklık artışı ile 1577 cm^{-1} 'e kayması yapıdaki C=C yapısının oluştuğunun göstergesidir. Buna rağmen söz konusu bandlar ile ilgili literatürde kesin bir yargı yer almamaktadır. Aktivasyon sıcaklığı göz önüne alındığında quinon yapısına ait C=O'li yapıların oluşmasına atfedilebilir [62]. Bunlara ilaveten 3400 cm^{-1} 'deki band -OH varlığını göstermektedir.

Şekil 4.10' da OSSr' in FTIR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde söz konusu örneklerin (özellikle OSSr5-6-7) külce zengin olması yapıdaki fonksiyonelliğin görülmesini engellemektedir.



Şekil 4.10. OSSr Serisinin FTIR Spektrumları

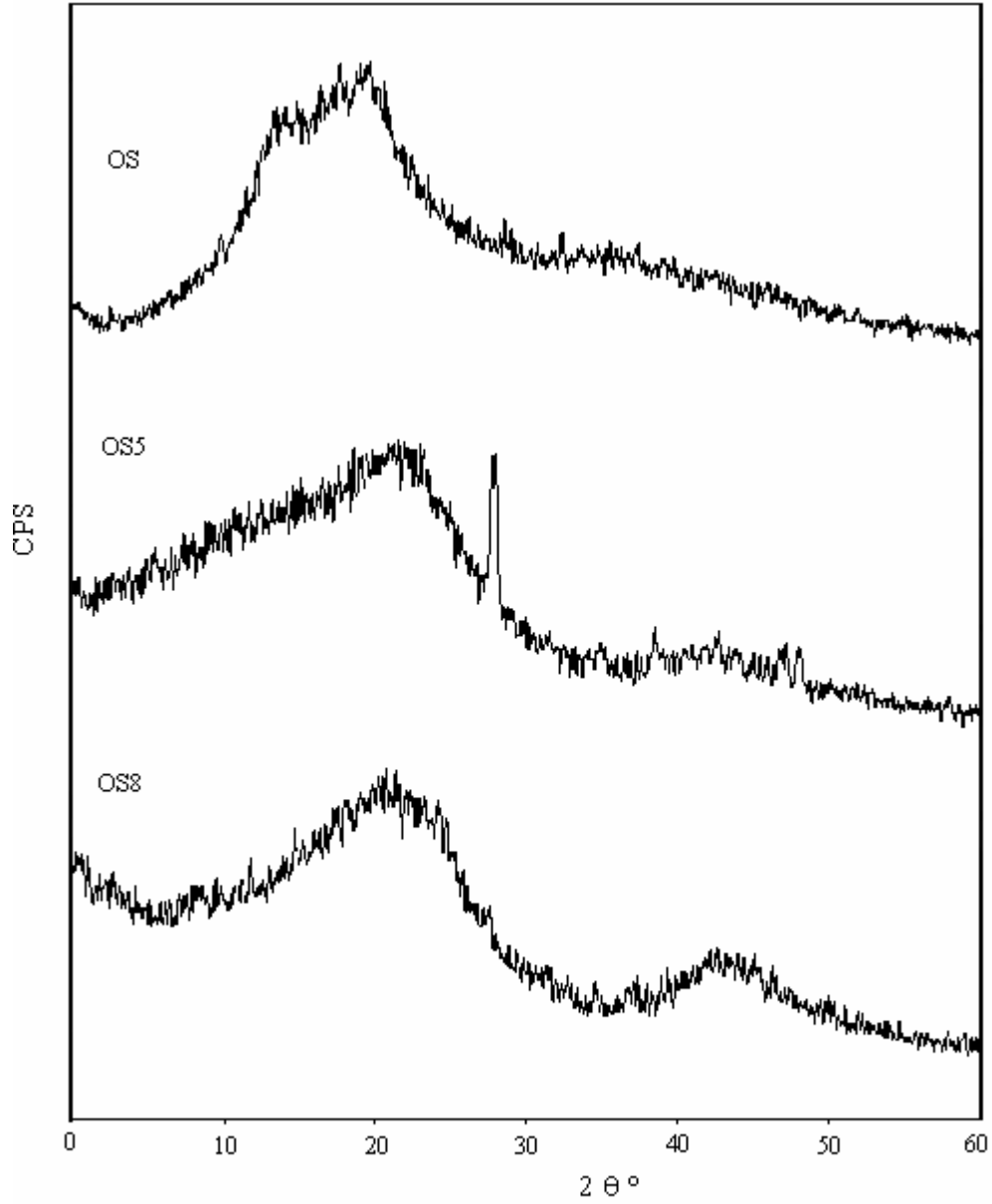
OSSr5-6-7 örneklerinde külü oluşturan inorganik bileşenlerin yapıda karboksilat şeklinde yer aldığı 1463 cm^{-1} deki keskin ve geniş banttı açıkça görülmektedir. XRD sonuçlarında tartışılacağı üzere söz konusu üç örnekte SrCO_3 varlığı ve bu bandın SrCO_3 'a ait olup organik fonksiyonel grupların görülmemesi bu görüşü

desteklemektedir. OSSr8 ve OSSr9 örneklerinde 1039 cm^{-1} 'deki keskin band M-O yapısına ait olup 1463 cm^{-1} deki bandın bu iki örnekte görülmemesi ortamdaki inorganik bileşenlerin oksit formunda olduğunu göstermektedir. SrO' in bazik oksit olması yıkama esnasında $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ' e dönüşmesi fonksiyonelliğin de olmaması nedeniyle $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ aralığında hiçbir bandın çıkmaması görüşünü doğrulamaktadır. 2900 cm^{-1} civarında zayıfta olsa alifatik C-H yapılarına ait bandlar görülmektedir. OSSr8 ve OSSr9 örneklerinde 3446 cm^{-1} civarında zayıf geniş band yapıda kısmende olsa hidroksil gruplarının oluştuğunu göstermektedir.

4.4. Örneklerin XRD Sonuçları

XRD, aktif karbonların kristal yapısının aydınlatılmasında ve kül içeriğinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Zhang ve Dahn [63] hindistan ceviz kabuğunu ve kömürü K_2CO_3 ile muamele ederek hazırladıkları aktif karbonları neme maruz bırakarak örneklerin kristal yapısındaki değişiklikleri XRD tekniği ile incelenmiştir. Lua [18] palmye ağacı kabuğundan ürettiği aktif karbon örneklerinin kristal yapısını ve içerdikleri safsızlıkları saptamak amacı ile XRD tekniğini kullanmışlardır. Ham ve 500 , $800\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ısıtılmış örneklerin XRD spektrumları Şekil 4.11' de verilmiştir.

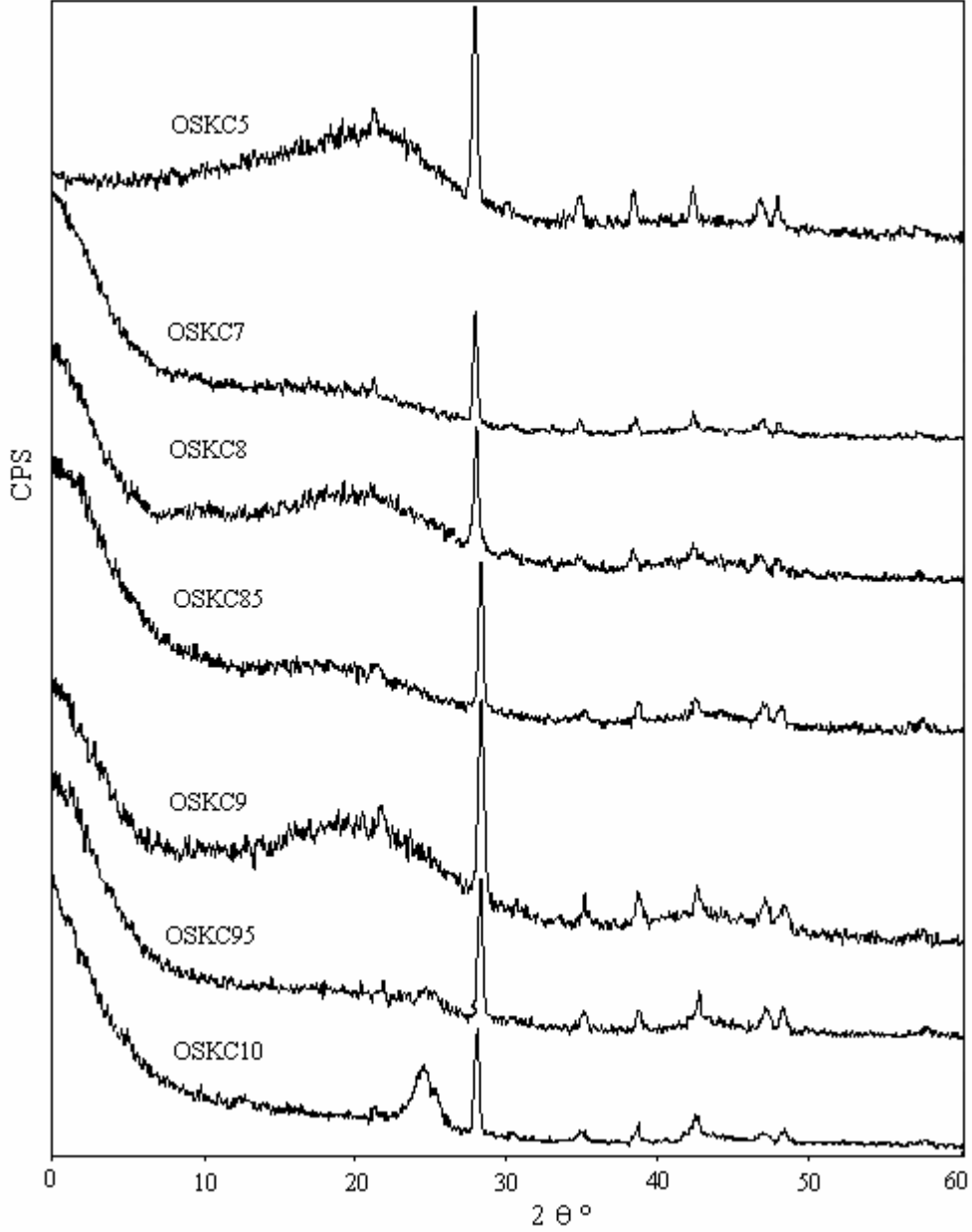
Şekil 4.11 incelendiğinde, ham örneğin (OS) XRD spektrumunda yapının amorf ve kristalli olduğu görülmektedir. 500 (OS5) ve $800\text{ }^\circ\text{C}$ (OS8)' de ısıtılmış örneklerde küçük organik grupların pirolizi sonucu kristalli yapıların amorfleştiği görülmektedir. OS5 örneğinde görülen $3.06\text{ }^\circ\text{A}$ ' daki pik K_2CO_3 ' a ait olup OS8 örneğinde daha düşük şiddet de çıkmıştır. Bunun temel nedeni HCl ilave etmeksizin nötralleşinceye kadar yıkama aşamasında gözeneklerde K_2CO_3 kalması ile açıklanabilir. $800\text{ }^\circ\text{C}$ de $40\text{-}50\text{ }2\theta$ arasında ikinci bir amorf pikin varlığı yapıda düzenlenme ile ilişkilidir. Daha sonra tartışılacağı üzere DTA analizinde K_2CO_3 ' in endotermik pikinin görülmemesi ortamda K_2CO_3 ' in olduğunu desteklemektedir. Çünkü K_2CO_3 ' in DTA da bozunması $900\text{ }^\circ\text{C}$ den sonra başlamaktadır [64,65, 66].



Şekil 4.11. Ham Örnek ve Isıl İşlem ile Elde Edilmiş Aktif Karbonların XRD Spektrumları

Şekil 4.12’ de K_2CO_3 kullanılarak elde edilen OSKC serisinin XRD spektrumları verilmiştir. Şekil incelendiğinde örnekler yıkama aşamasında HCl ile yıkanmadığı için gözeneklerde kalan K_2CO_3 tüm aktif karbonlarda $3.06^\circ A'$ da karakteristik K_2CO_3 piki farklı şiddette görülmektedir. Sıcaklığa bağlı olarak aktif karbon örneklerinin amorf olduğu söylenebilir. K_2CO_3 ' ın etki mekanizması düşünüldüğünde $500-900^\circ C$ de aralığında elde edilen aktif karbonların daha fazla amorf olduğu söylenebilir. $950-1000^\circ C$ ' deki ısıtıl işlemde amorfliğin görülmemesi por duvarlarının yüksek sıcaklıkta

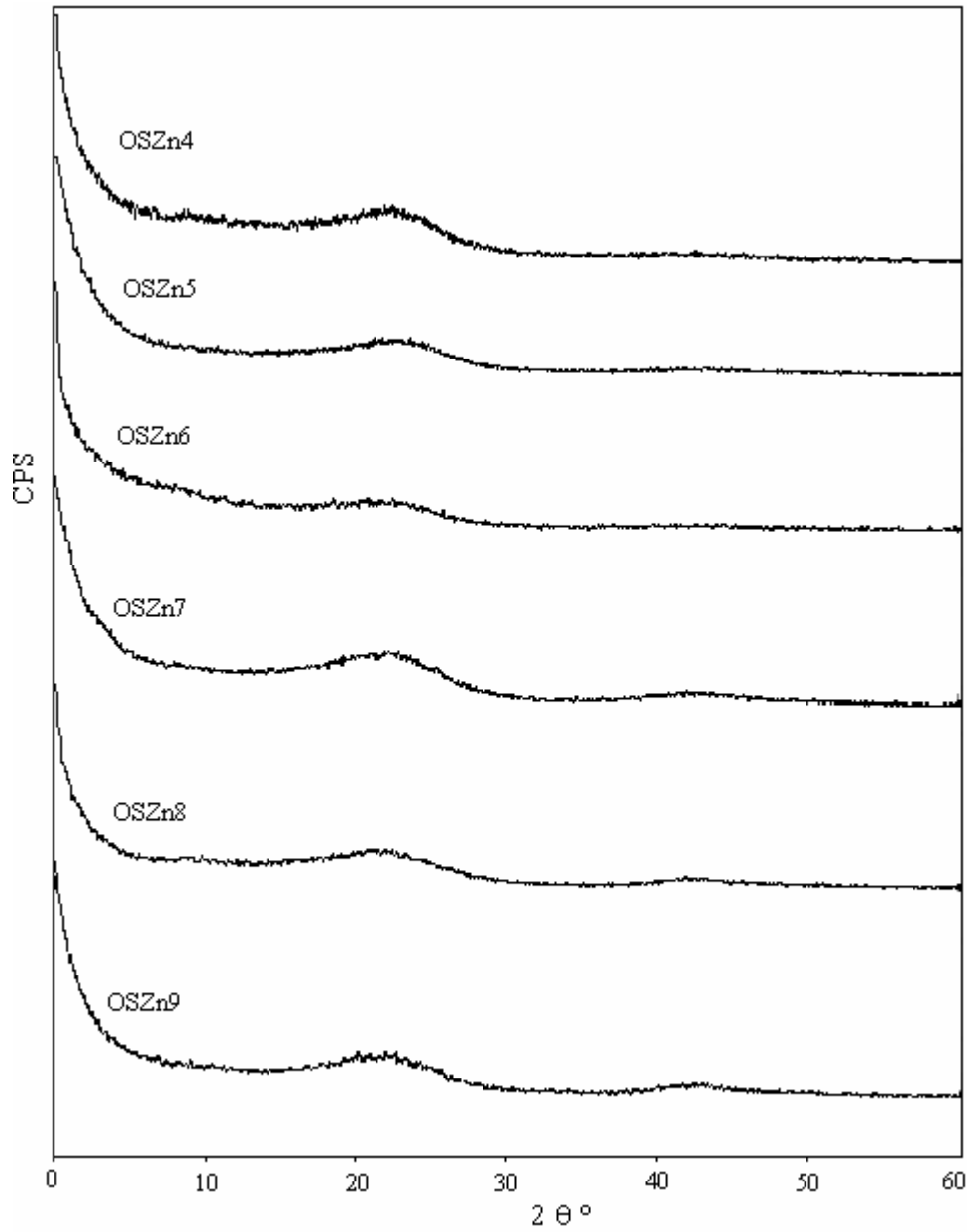
çökmesi sonucu grafitik yapının kristallenmesi ile izah edilebilir. 1000 °C’ de 3.44 °A’ daki pik KHCO_3 ’ a aittir. KHCO_3 oluşu örneğin ortam koşulları ile ilişkilidir [63]. Yapıdaki grafitik düzenlenmenin bir diğer göstergesi ise C/H oranının (2.28-13.48) artması ile de açıkça görülmektedir.



Şekil 4.12. OSKC Serisinin XRD Spektrumları

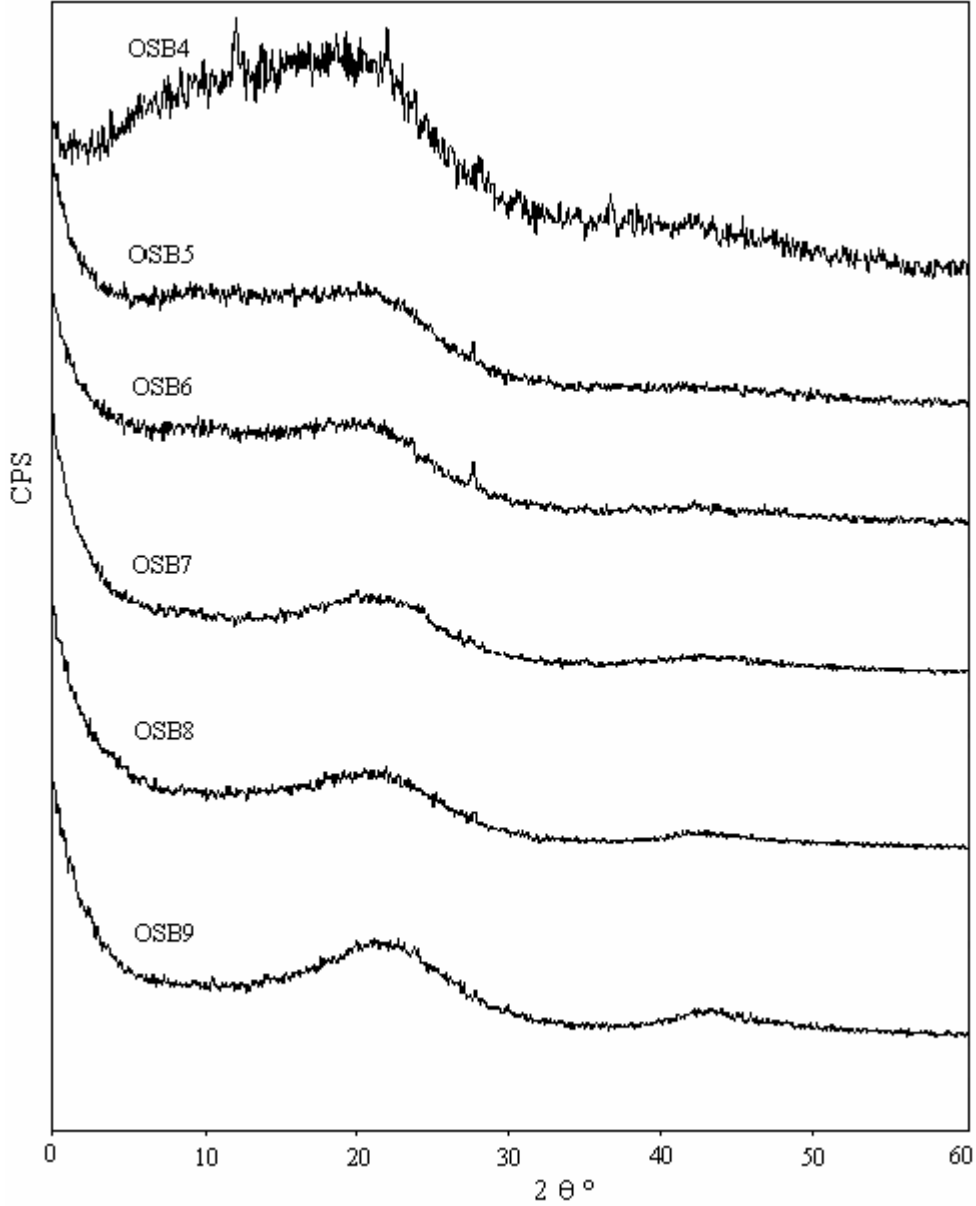
Şekil 4.13’ de OSZn serisinin XRD spektrumları verilmiştir. ZnCl_2 ile yapılan impregnasyon işlemlerinde inorganik bileşenlerin ZnCl_2 ile çözünebilir tuzlara dönüştüğü bilinmektedir [16, 67]. Şekil incelendiğinde aktivasyon sonrası HCl ile

yıkama sonucu organik yapıdaki inorganik bileşenlerin (OSZn9 hariç % 2.54) çözelti fazına alındığı kül değerlerinden (% 0.26-0.47) görülmektedir. Nitekim XRD spektrumunda hiçbir pikin görülmemesi bu sonucu desteklemektedir. OSZn9 örneğinin kül değerinin yüksek çıkması bu sıcaklıkta çinkonun HCl' de çözünmeyen tuzlarının oluşumu ile izah edilebilir. Genel olarak tüm aktif karbonların amorf yapıda olduğu görülmektedir. ZnCl₂ ile elde edilen serideki örneklerin amorf yapısının daha düzenli olduğu ifade edilebilir. Elde edilen örneklerin daha sert ve granüler olması bu sonucu desteklemektedir.



Şekil 4.13. OSZn Serisinin XRD Spektrumları

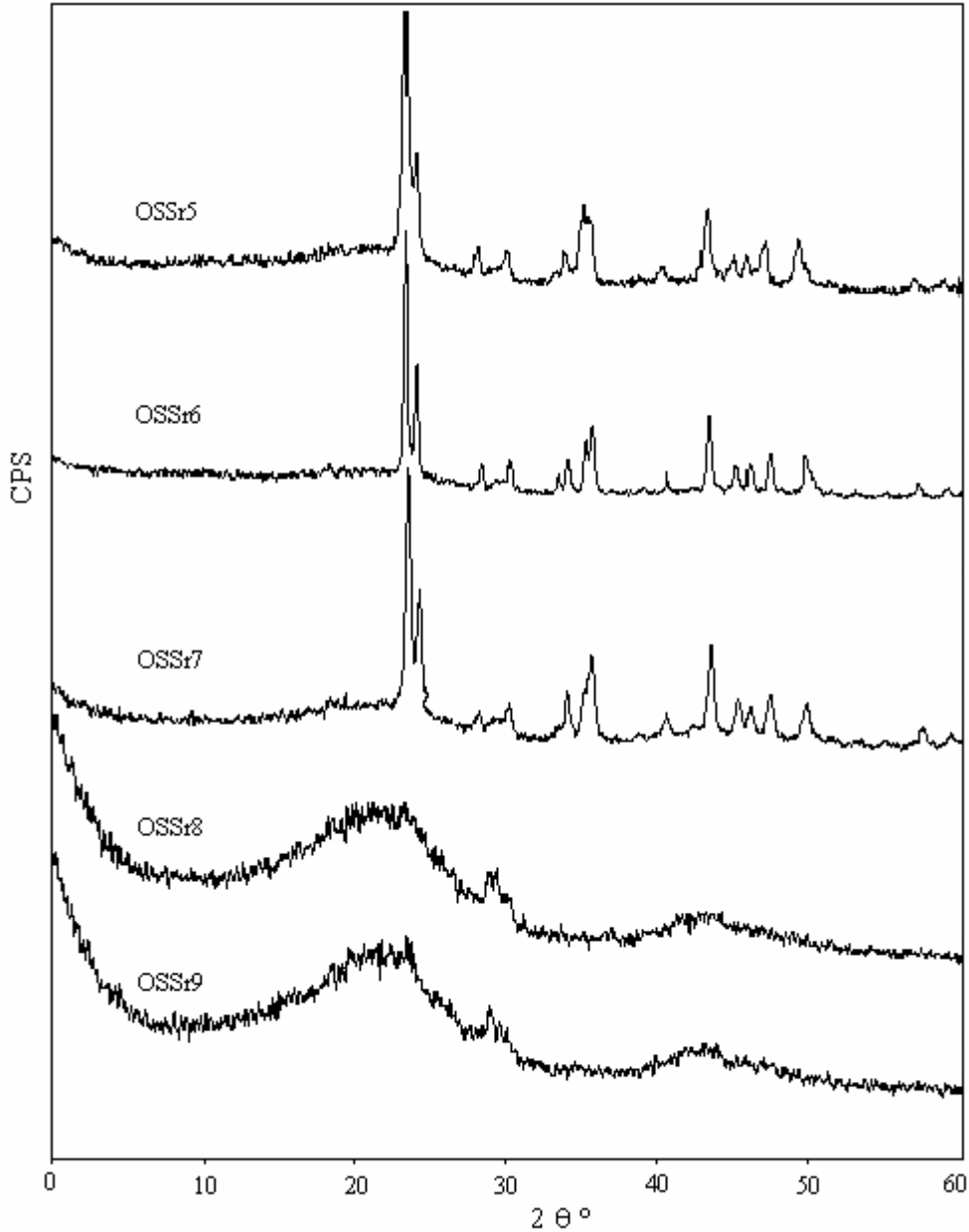
Şekil 4.14' de H_3BO_3 kullanılarak elde edilen OSB serisinin XRD spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.14. OSB Serisinin XRD Spektrumları

Şekil incelendiğinde OSB4 örneği hariç, genel olarak aktif karbon yapılarının benzer olduğu görülmektedir. Elde edilen aktif karbonların amorf karakterde olduğu söylenebilir. XRD spektrumlarının birbirine benzemesi H_3BO_3 ' in polimerik yapılarda yanma geciktirici olarak kullanılması ile açıklanabilir [53]. Ortalama por çapının (4-4.70 nm) (OSB4 hariç) ve yüzey alanının (480-577 m^2/g) fazla değişmemesi borik asidin

sıcaklık ile yapıda fazla bir düzenlenmeye neden olmadığını göstermektedir. Nitekim borik asit yapıdaki hidroksil grupları ile esterleşmesi bu sonucu desteklemektedir OSB4 örneğinde yapının daha fazla amorf görünmesi, por çapının diğerlerine göre daha düşük kalması (3.3 nm), verimin en yüksek çıkması(% 47) H_3BO_3 'in 400 °C' den sonra yapıyı etkilemeye başlamasının sonucudur. Nitekim literatürde H_3BO_3 ile yapılan çalışmada 450 °C' den sonra yapıdaki fonksiyonelliği azalttığı saptanmıştır [68].



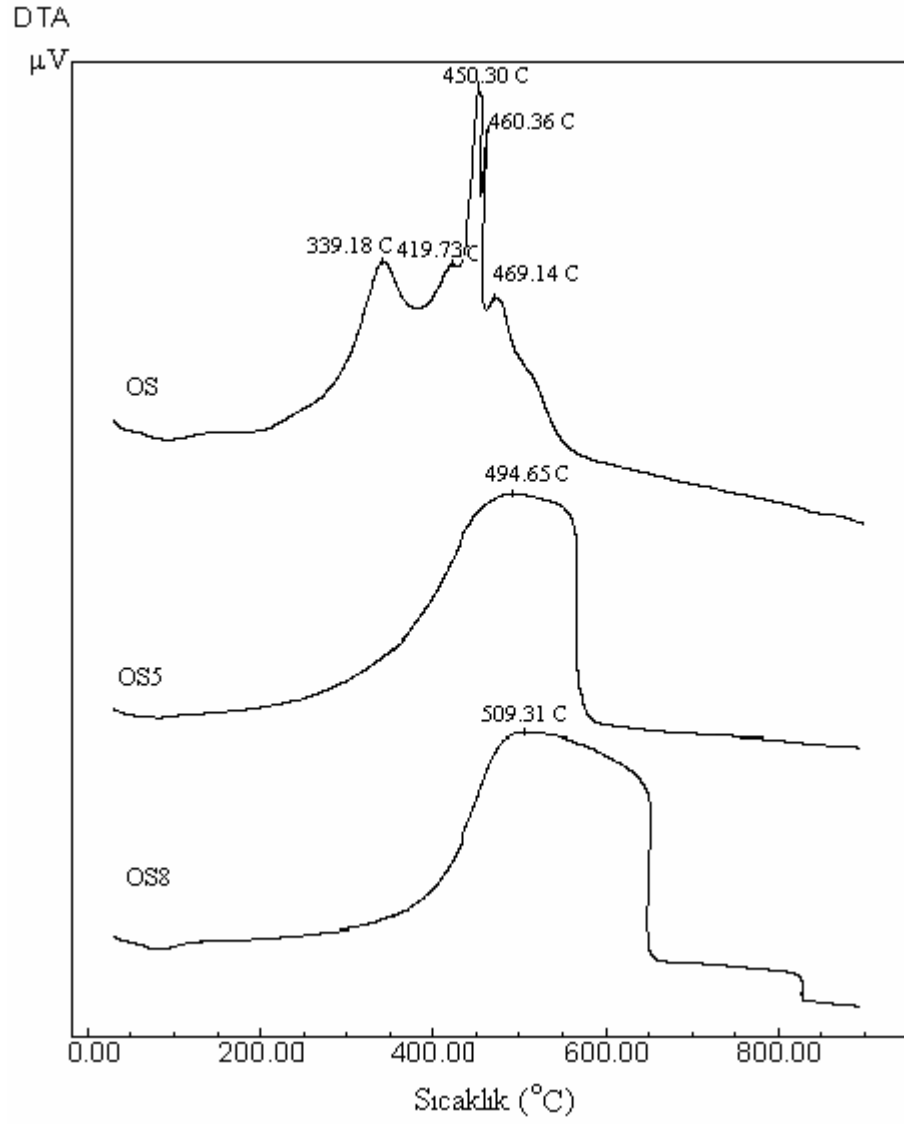
Şekil 4.15. OSSr Serisinin XRD Spektrumları

Şekil 4.15' de OSSr serisinin XRD spektrumları verilmiştir. Şekil incelendiğinde OSSr5-6-7 örneklerinde kül değerlerine (sırasıyla % 19.56-22.03-20.26) paralel olarak SrCO₃' a ait XRD pikleri görülmektedir. Yapıya inorganik bileşenlerin hakim olması aktif karbon yapısı hakkında bir yargıya varmayı zorlaştırmaktadır. OSSr8 ve OSSr9 örneklerinde aktif karbon yapısının amorf olduğu görülmektedir. SrCO₃ piklerinin görülmemesi söz konusu sıcaklıkta CO₂ çıkışı ile SrO oluşumu ile açıklanabilir. SrO bazik oksit olduğu için suda çözünmekte yıkama esnasında ortamdan uzaklaşmaktadır. Böylece söz konusu örneklerin kül değerleri % 5.96-7.63 değerlerine düşmektedir. Ancak amorf bölge içerisinde yaklaşık 30 2θ' daki SrCO₃' a ait pikler düşük şiddette görülmektedir.

4.5. Örneklerin DTA-TGA Sonuçları

Termal analiz yöntemleri (DTA, TGA, DSC) aktif karbonların çeşitli özelliklerinin belirlenmesinde oldukça faydalı bilgiler vermektedir. Bu teknikler ile karbon içeren materyallerin kısa analizleri, ısıl özellikleri ve yüksek sıcaklık reaksiyonları hakkında daha ileri çalışmalara temel olacak faydalı bilgiler elde edilmektedir. Diferansiyel termal analiz yönteminde, numuneye bir standart, kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulur ve ikisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Diferansiyel termal analiz organik ve inorganik pek çok maddeye uygulanabilir. Termogravimetrik analiz metotlarında programlı olarak arttırılan (bazende eksiltelen) bir sıcaklık işlemiyle maddenin kütleinde meydana gelen kayıp (değişiklik) sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir [24,69].

Ham ve 500 °C, 800 °C de ısıl işlem görmüş portakal kabuğu örneklerinin DTA spektrumları Şekil 4.16' da verilmektedir.



Şekil 4.16. Ham Örnek ve Isıl İşlem ile Elde Edilmiş Aktif Karbonların DTA Spektrumları

Şekil incelendiğinde 200 °C' de başlayıp 600 °C' de biten geniş band içinde beş farklı ekzotermik pik görülmektedir. Bu geniş band esas itibariyle Çizelge 4.4' de verilen portakal kabuğunun bileşimi ile ilgilidir [70].

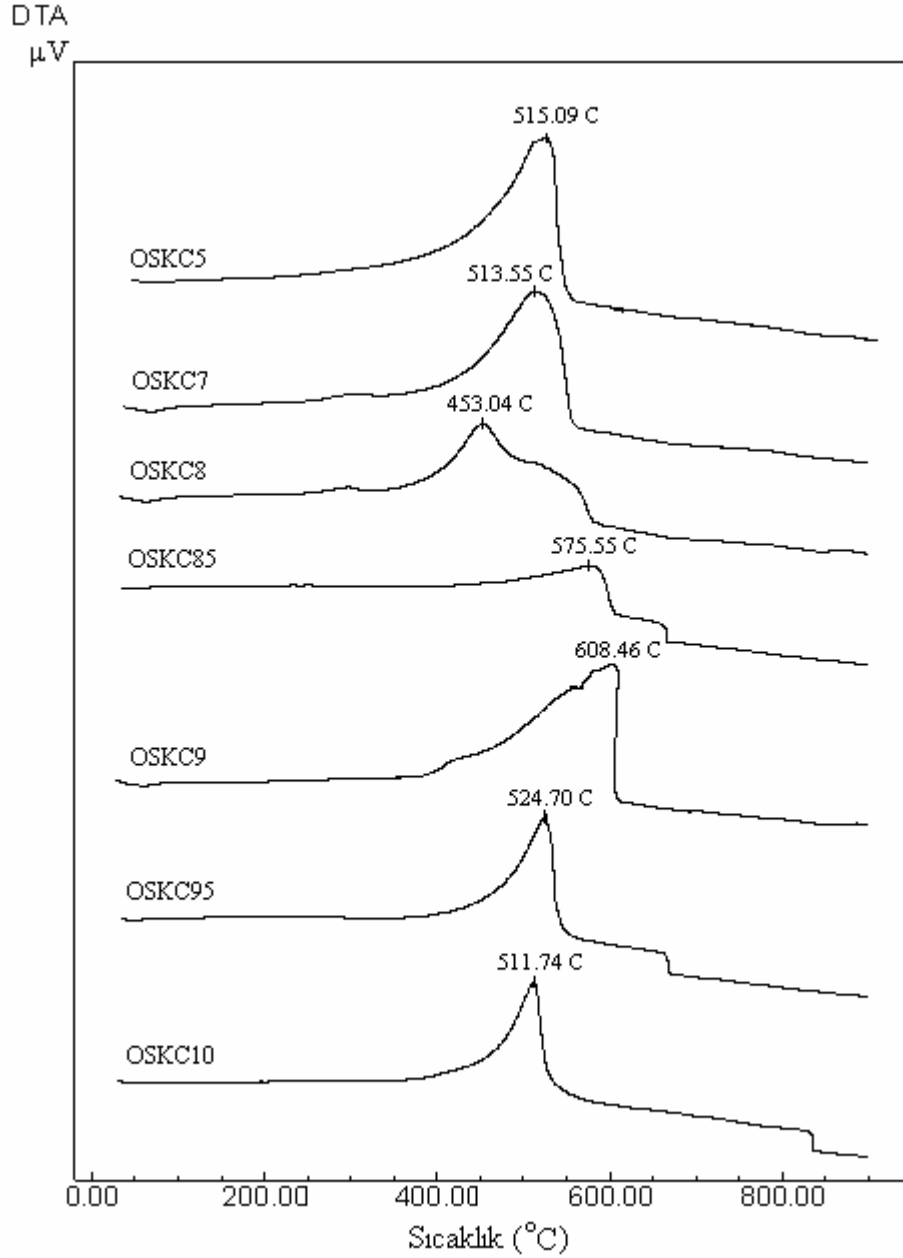
Çizelge 4.4. Portakal Kabuğunun Proximate (Kısa Analiz) ve Elementel Analizi [70]

Proximate Analiz (%)		Elementel analiz(% Oksit)	
Kuru madde	20.98	Mg	9.32
Alkolde çözünemeyen katılar	63.00	P	9.13
Toplam çözünebilir şeker	15.00	S	3.86
İndirgenmiş Şeker	9.16	Cl	0.30
Pektin	20.93	K	17.97
Selüloz	10.59	Ca	58.37
Nişasta	<1.00	Fe	0.79
Ham Protein	6.53	Zn	0.36
Kül	3.78		
Uçucu Katılar	96.22		
pH	4.30		

Şekil 4.16' da görülen ekzotermik pikler portakal kabuğunda bulunan alkolde çözünemeyen katılar, toplam çözünebilir şeker, pektin ve selülozun ısıl parçalanmasına aittir. İmpregnasyonsuz 500 °C' de inert atmosferde ısıl işlem görmüş örnekte 495 °C' de maksimum veren ekzotermik pik görülmektedir. Isıl işlem sonucu yapı düzenlenmesinden dolayı yapı kısmen grafitleşmektedir. Küçük molekül grupları yapıdan ayrılırken, daha önce ifade edildiği gibi hidrojen ve oksijen değeri azalmakta karbon değeri artmaktadır. C/H oranı da buna bağlı olarak artış göstermektedir.

800 °C' de ısıl işlem görmüş örnekte yapının daha fazla grafitleşmiş olduğu mevcut ekzotermik pikin daha yüksek sıcaklıkta (509 °C) çıkması ile doğrulanmış olmaktadır. Nitekim 800 °C' de ısıl işlem görmüş örneğin C/H oranı (3.58), ham portakal ve 500 °C' de ısıl işlem görmüş olan örneğin C/H (0.65, 1.64 sırasıyla) oranından büyüktür.

Şekil 4.17' de K₂CO₃ kullanılarak 500-1000 °C aktivasyon sıcaklığında elde edilen OSKC kodlu örneklerin DTA spektrumları verilmektedir. OSKC serisinin DTA spektrumlarını 500-700 °C , 800-900 °C ve 900 °C üzeri olmak üzere üç farklı sıcaklık aralığında incelemek gerekmektedir.



Şekil 4.17. OSKC Serisinin DTA Spektrumları

800 $^{\circ}C$ ' nin altındaki sıcaklıklarda aktivatör olarak K_2CO_3 aktivasyon esnasında ortamdaki bileşenlerle reaksiyon vermemektedir. Fakat impregnasyon sırasında yapıdaki selülozik bileşenler K_2CO_3 ile bozunup depolimerize olmaktadır [71] 500-700 $^{\circ}C$ de yüzey alanının artışı ve por oluşumunu sağlayan düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaşması ile meydana gelmektedir. Yapıda halen grafitik düzenlenme söz konusu değildir. Yapı düzensiz kristalli ve çapraz bağlı gruplar içermektedir. Benzer sonuçlar Hayashi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada

rapor edilmektedir [13]. 500-800 °C’ de ısıl işlem görmüş ham portakalın ekzotermik pik maksimumlarına (495-509 °C) nazaran OSKC5 ve OSKC7 örneklerinin daha yüksek pik maksimumları (515-514 °C) vermesi K₂CO₃ selülozu depolimerize ederek meydana gelen küçük grupların daha kolay yapıdan uzaklaşması ile izah edilebilir. Böylece her iki örneğin termal stabilitesi artarak pik maksimumları yükselmiştir.

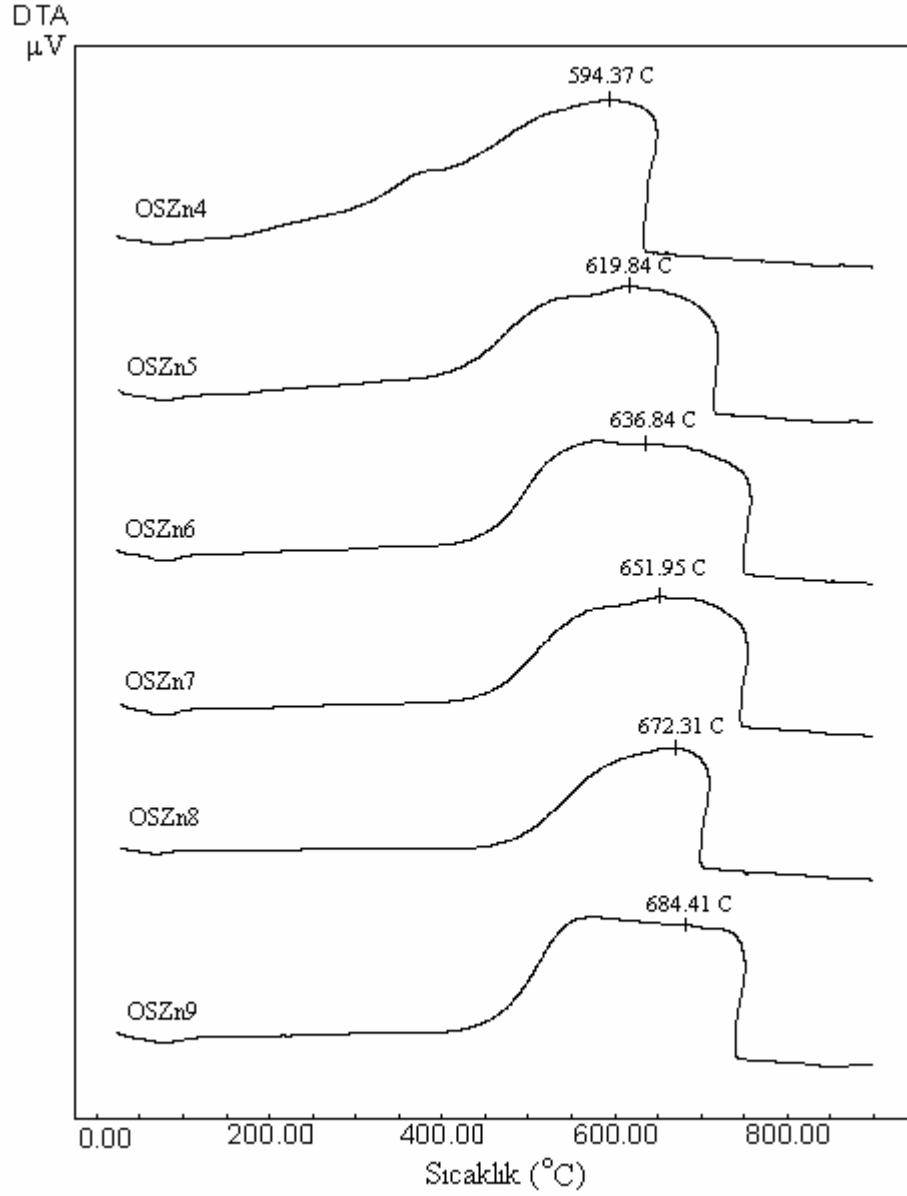
700 °C’ den sonra literatürde [13] verildiği üzere K₂CO₃’ in aktivatör yeteneği başlamaktadır. Nitekim OSKC8 kodlu örneğin DTA spektrumunda geniş bandlı iki farklı ekzotermik pik (453-550 °C) görülmektedir. Bu durum yapıdaki kristalli ve çapraz bağlı grupların bozunması ile açıklanmaktadır [13]. 850 ve 900 °C de grafitik düzenlenme daha fazladır ve pik maksimumları 576 ve 608 °C olarak DTA spektrumlarında görülmektedir.

900°C’ nin üzerinde McKee tarafından [72] aşağıda verilen reaksiyona göre K₂CO₃ karbonlu yapılar ile inert atmosferde reaksiyon verdiği tespit edilmiştir.



Bu reaksiyona göre K₂CO₃, CO gazı olarak C’ nun yapıdan uzaklaşması ile daha yüksek yüzey alanı ve por oluşumuna sebep olmaktadır. Nitekim bu seride en yüksek yüzey alanı (1352 m²/g) OSKC95 kodlu örnekte elde edilmiştir. Ayrıca OSKC95 ve OSKC10 kodlu örneklerin aktif karbon verimi serideki diğer örneklerin aktif karbon verimine göre daha düşüktür. Bunun dışında bu örneklerin karbon miktarlarının, serideki diğer örneklerin karbon miktarına göre azalma gösterdiği Çizelge 4.1’ de görülmektedir. OSKC10 kodlu örneğin yüzey alanının düşmesi ise yüksek sıcaklıkta por duvarlarının yıkımı ile izah edilebilir.

Şekil 4.18’ de ZnCl₂ kullanılarak 400-900 °C sıcaklık aralığında üretilen OSZn kodlu serinin DTA spektrumları verilmektedir.



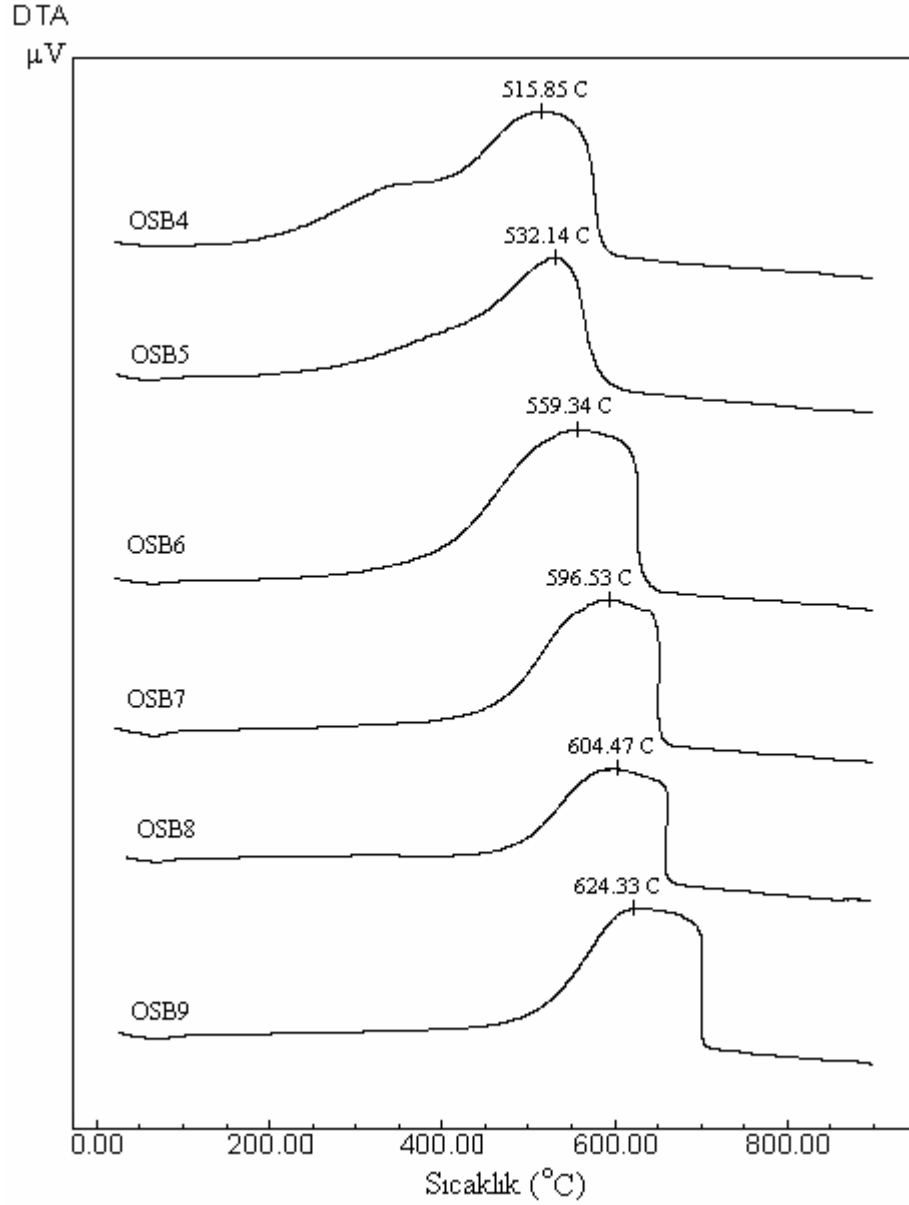
Şekil 4.18. OSZn Serisinin DTA Spektrumları

Selülozun pirolizi dehidratasyon ve depolimerizasyon ile ilişkilidir. Depolimerizasyon sonucu L-glukosan oluşmaktadır ve uçucu karbon bileşenleri , tar meydana gelmektedir [73]. Depolimerizasyon baskın olarak meydana geldiğinde düşük char verimi tespit edilmektedir. Diğer taraftan dehidratasyon L-glukosan oluşumunu inhibe etmektedir. Böylece katı atık oluşumu artmakta, uçucu bileşen ve tar oluşumu azalmaktadır. Sonuçta yüksek char verimi elde edilmektedir. $ZnCl_2$ gibi Lewis asitlerinin varlığında dehidratasyon ön plana çıkmakta düşük sıcaklıkta aktivasyon esnasında aktivasyon verimi ve char oluşumu artmaktadır. Ayrıca Lewis asitleri

inorganik bileşenleri yapıda suda çözünebilir tuzlara dönüştürdüğü için kül oluşumu azalmaktadır. Çizelge 4.1' de ve 4.2' de kül veriminin azalmış olduğu, aktif karbon veriminin artışı sırasıyla görülmektedir.

Şekil 4.18' den görüldüğü üzere $ZnCl_2$ aktivasyon mekanizması göz önüne alındığında 400 °C de üretilen OSZn4 kodlu örneğin DTA spektrumunda 200-600 °C aralığında geniş bandlı ekzotermik pik görülmektedir. Bu esas itibariyle dehidratasyon ve uçucu bileşenlerin uzaklaşmasına aittir. Yapıda tam bir düzenlenme söz konusu değildir. Dehidratasyonun bu basamağında char oluşumu ve karbon iskeletinde aromatikleşme meydana gelmektedir [74]. Ancak $ZnCl_2$ olmaksızın 500 °C de ısıl işlem görmüş (Şekil 4.16 OS5) örneğin DTA spektrumuna göre daha geniş bir ekzotermik pik gözlenmesi $ZnCl_2$ ' ün kısmende olsa ortamda etkili olduğunu göstermektedir. Yüzey alanının yüksek çıkması da bunu doğrulamaktadır. 500 °C' de elde edilen örneğin DTA spektrumundan görüldüğü üzere, uçucu bileşenleri uzaklaşmasına ve yapının kendiliğinden düzenlenmesinin artmasına bağlı olarak ekzotermik pikin bitiş sıcaklığı yaklaşık 725 °C' ye çıkmakta ve böylece $ZnCl_2$ ' nin yapıdaki düzenlenmeyi 500 °C' de gerçekleştirdiğini göstermektedir. Bu seride üretilen örneklerde en yüksek yüzey alanı (1215 m²/g) OSZn5 kodlu 500 °C de üretilen örnekte elde edilmiştir. Ahmadpour ve çalışma arkadaşları tarafından, $ZnCl_2$ ile yapılan aktivasyon çalışmasında $ZnCl_2$ ' nin en etkili olduğu sıcaklığın 500 °C olduğu rapor edilmektedir [75]. 600-900 °C aralığında üretilen örneklerin DTA spektrumları hemen hemen benzer karakter göstermektedir. Yapıdaki düzenlenmenin $ZnCl_2$ varlığında 500 °C de meydana gelmesi yeni bir düzenlenmenin olmadığını, sıcaklık artışı karbon por duvarlarının yıkılışı sonucu verim ile beraber yüzey alanının düşmesi ile sonuçlanmaktadır. Bunlara bağlı olarak kül veriminin artması bu sonucu desteklemektedir.

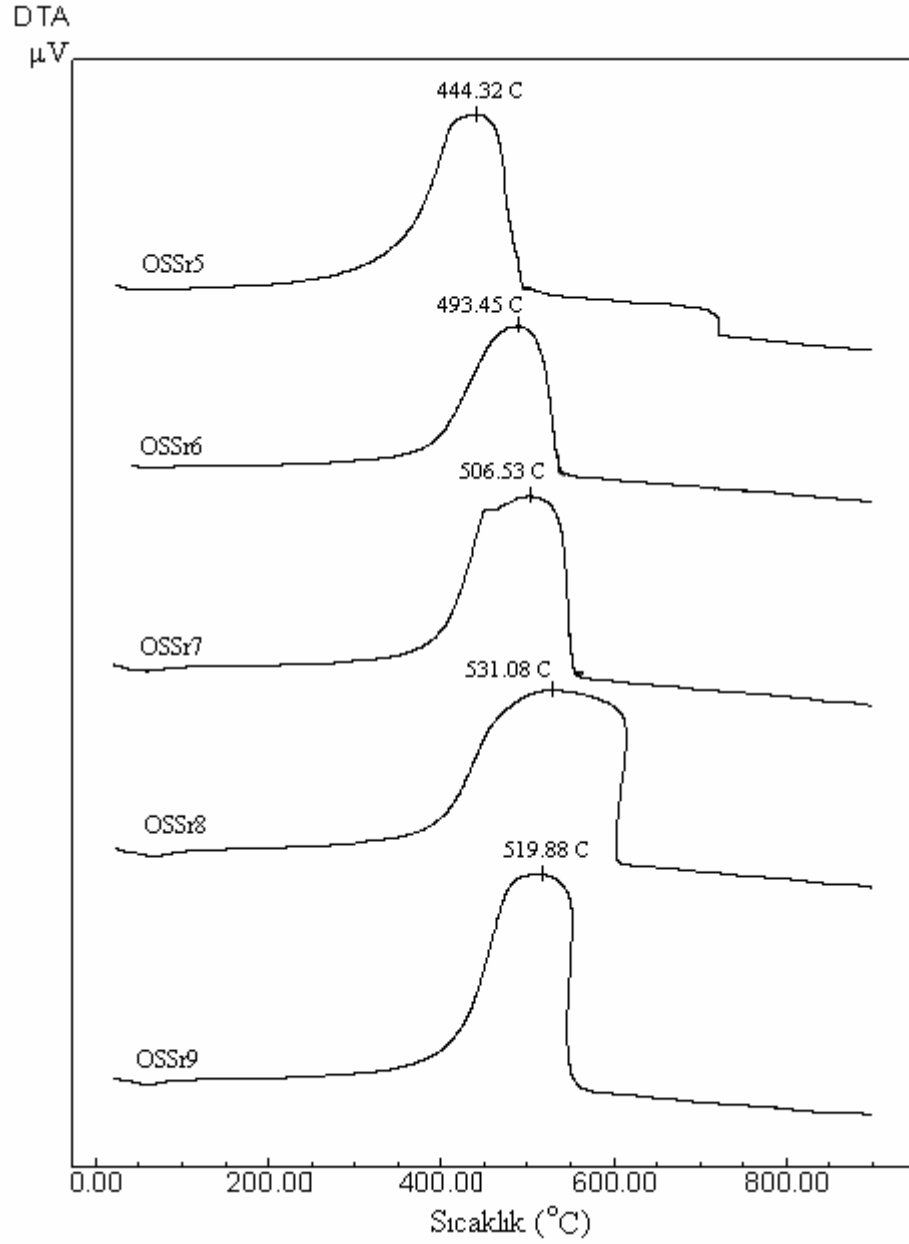
Şekil 4.19' da 400-900 °C sıcaklık aralığında borik asit kullanılarak elde edilen OSB kodlu serinin DTA spektrumları verilmektedir. Şekil 4.19 incelendiğinde elde edilen örneklerin termal kararlılığının arttığı görülmektedir.



Şekil 4.19. OSB Serisinin DTA Spektrumları

Polimerik malzemelerin ısı direnci, yanma geciktirici tuzların ilavesi ile artmaktadır [53]. Bor tuzları yanma geciktirici materyallerin en iyilerindedir [76]. Borik asit yapısındaki hidroksil grupları ile esterleşerek küçük moleküllü grupların yapıdan uzaklaşmasını engeller ve böylece char verimi artar [68]. Bu seride elde edilen örneklerin literatürde varılan sonuçlar ile uyum içinde olması borik asidin, materyalin ısı direncini artırması ile izah edilebilmektedir.

Şekil 4.20’ de 500-900 °C aktivasyon sıcaklık aralığında SrCl₂ kullanılarak elde edilen OSSr kodlu örneklerin DTA spektrumları verilmektedir.

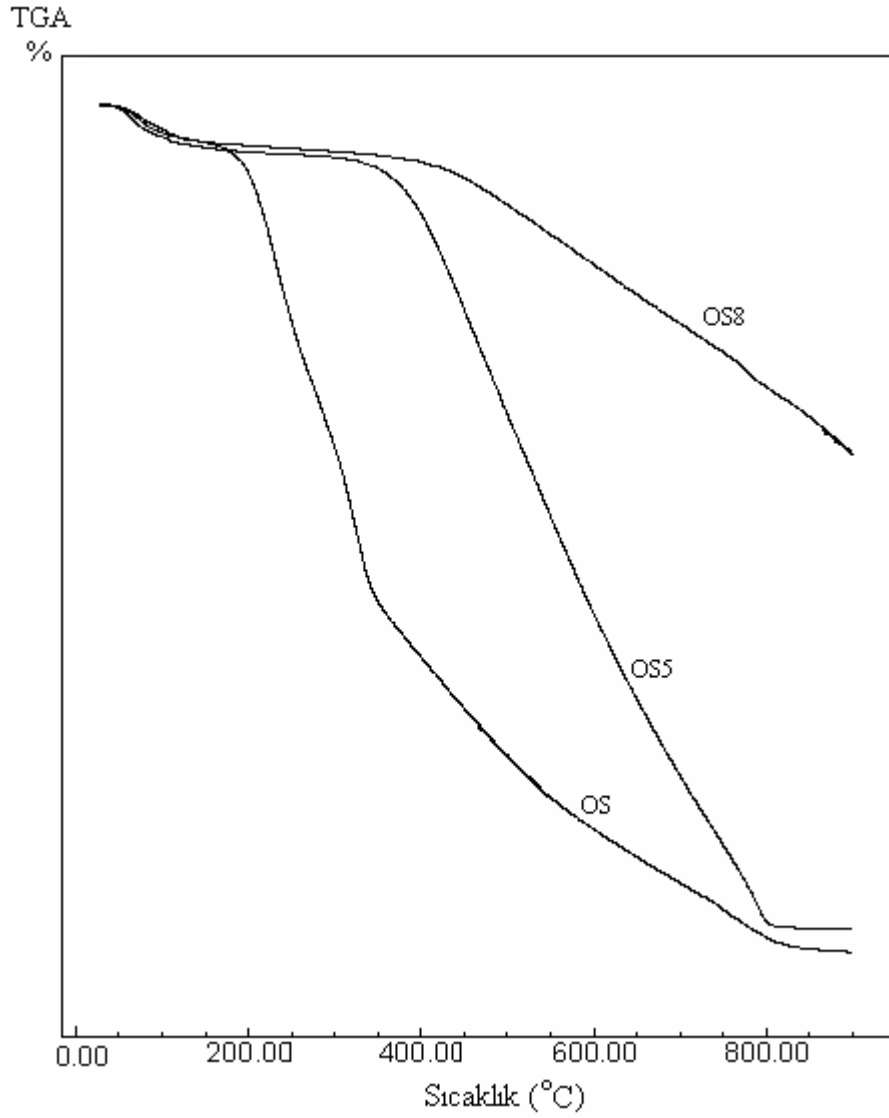


Şekil 4.20. OSSr Serisinin DTA Spektrumları

Şekil 4.20’den görüldüğü üzere SrCl₂ kullanılarak elde edilen aktif karbonların ısı kararlılığı OSSr9 hariç, ekzotermik pik maksimumlarının yükselmesine paralel olarak artmaktadır. OSSr9 örneğinde kütle kaybı % 70 değeri ile en yüksek olup verim en düşüktür. C/H oranı ise en yüksektir. Yüzey alanının düşük çıkması dolayısıyla

ortalama por çapı 10.72 nm gibi tüm aktif karbonlar içerisinde en yüksek olması yapıda por duvarlarının daha fazla yıkımı ile açıklanabilir. Böylece yapı daha çok mezoporlarca zengindir ve ısıl dayanıklılığı da serideki diğer örneklerle göre azalmış ve ekzotermik pik maksimumu 519 °C civarında gözlenmiştir. Alkali tuzlarının karbonlu yapılarda yeni gözenekler oluşturduğu bilinmektedir [21,75]. FTIR ve XRD sonuçlarında tartışıldığı üzere SrCl₂' ün etki mekanizması bilinmemektedir. Diğer impregnantlar ile karşılaştırıldığında aktif karbon örneklerinin ısıl kararlılığı maksimum yüzey alanı elde edilen aktif karbon örneklerinden daha düşük kalmaktadır. XRD spektrumunda OSSr5-7 örneklerinde SrCO₃ pikinin görülmesine karşılık DTA spektrumunda SrCO₃' a ait endotermik bozunma pikinin görülmemesi söz konusu bozunmanın literatürde [77] verildiği üzere 900 °C' nin üzerinde başlaması ile açıklanabilir.

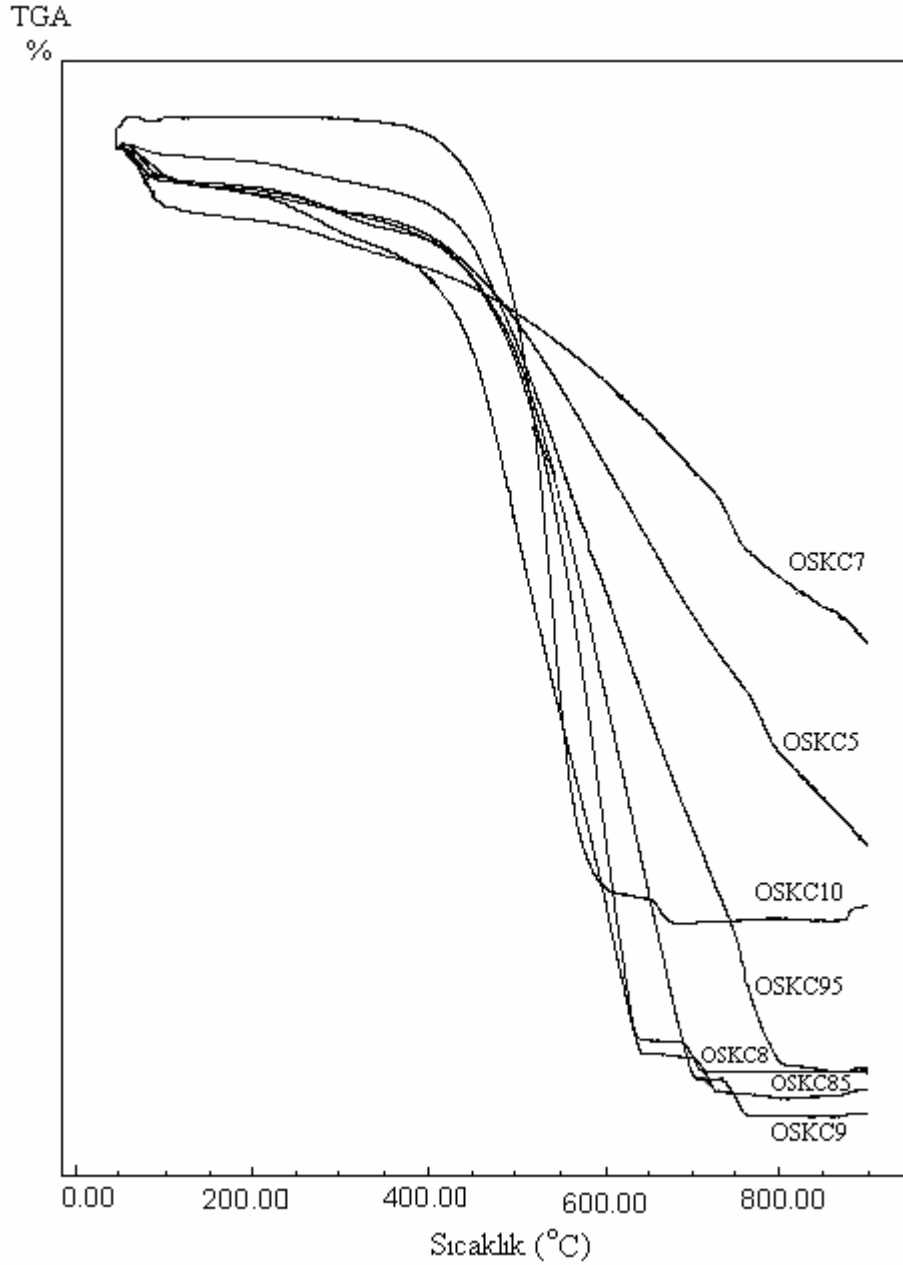
Ham örneğin ve kimyasal kullanmadan ısıl işlem uygulanarak hazırlanan aktif karbonların TGA spektrumları Şekil 4.21' de verilmiştir. Şekil incelendiğinde ham portakalın kütle kaybı % 93 değerinde olup impregnant kullanılmadan 500 ve 800 °C ısıl işlem görmüş örneklerin kütle kayıpları (% 88 ve % 31) küçük molekül grupların yapıdan ayrılmasına bağlı olarak orijinal örneğe göre daha az kütle kaybına neden olmaktadır.



Şekil 4.21. Ham Örnek ve Isıl İşlem ile Elde Edilmiş Aktif Karbonların TGA Spektrumları

Şekil 4.22’ de OSKC serisinin TGA spektrumları verilmiştir. Şekil incelendiğinde DTA sonuçları ile uyumlu kütle kaybı değerleri elde edilmiştir. Bu serideki tüm örneklerin kütle kaybı değeri % 32-81 aralığındadır. En düşük kütle kaybı % 32 ile OSKC7 örneğinde en yüksek ise % 81 ile OSKC9 örneğinde elde edilmiştir. Verim sonuçları ile K_2CO_3 ’ in etki mekanizması göz önüne alındığında beklenen bir sonuçtur. Verim sıcaklık artışı ile azalmaktadır (OSKC5-OSKC10: % 22-10). K_2CO_3 ile elde edilen aktif karbonların yoğunluğu diğer impregnantlara nazaran daha düşüktür. Örneğin $ZnCl_2$ ile daha sert granüler aktif karbon elde edilirken KOH, NaOH, K_2CO_3 ile pulsu toz yapıda aktif karbonlar elde edilmektedir. Bunun temel nedeni

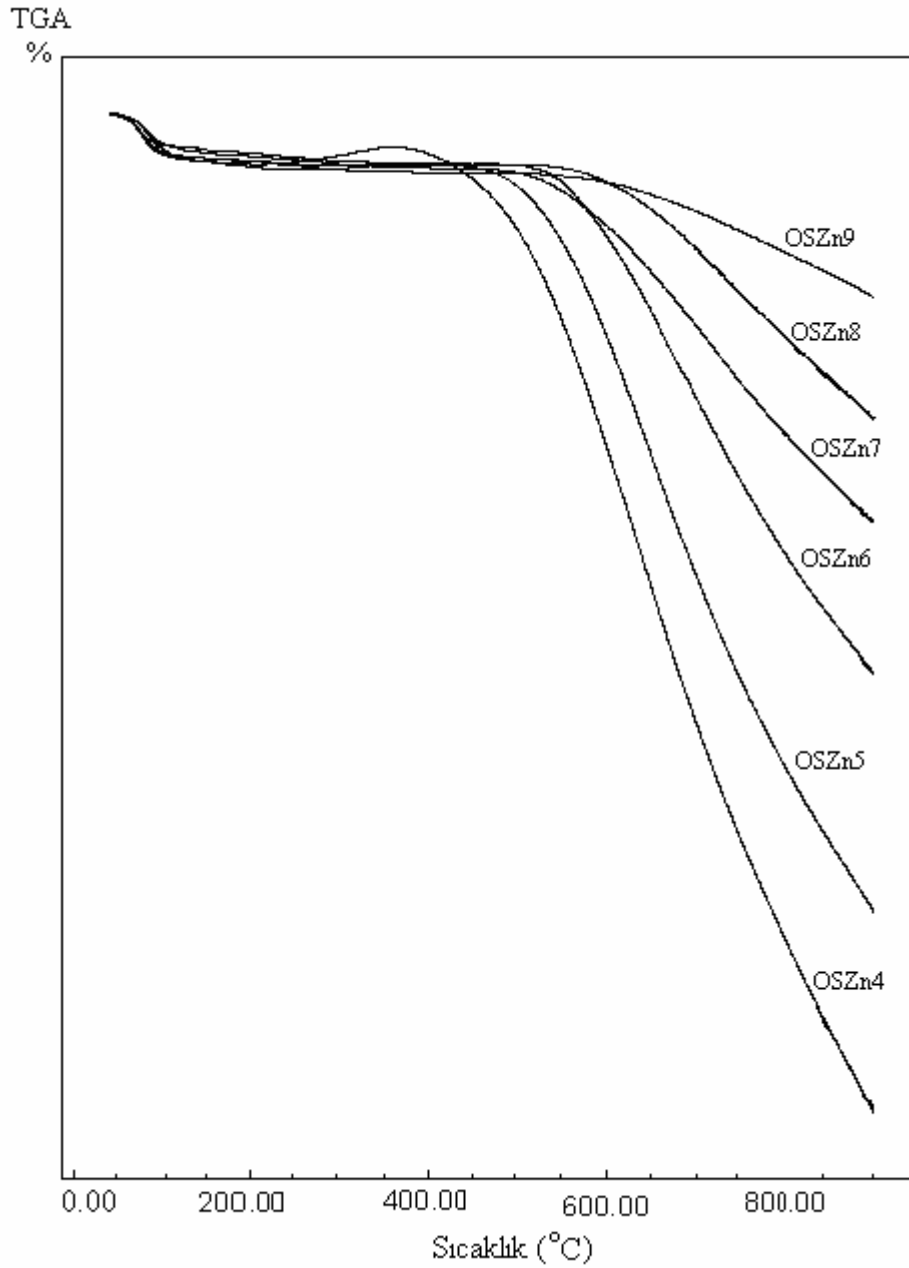
impregnantların son ürünü grafitik yapıya dönüştürebilme yeteneği ile ilişkilidir. Yüksek sıcaklıkta verimin düşük ve kütle kaybının yüksek çıkması K_2CO_3 ' ın aktivasyon sırasında karbonlu yapılarla DTA yorumunda verilen reaksiyon ile açıklanabilir.



Şekil 4.22. OSKC Serisinin TGA Spektrumları

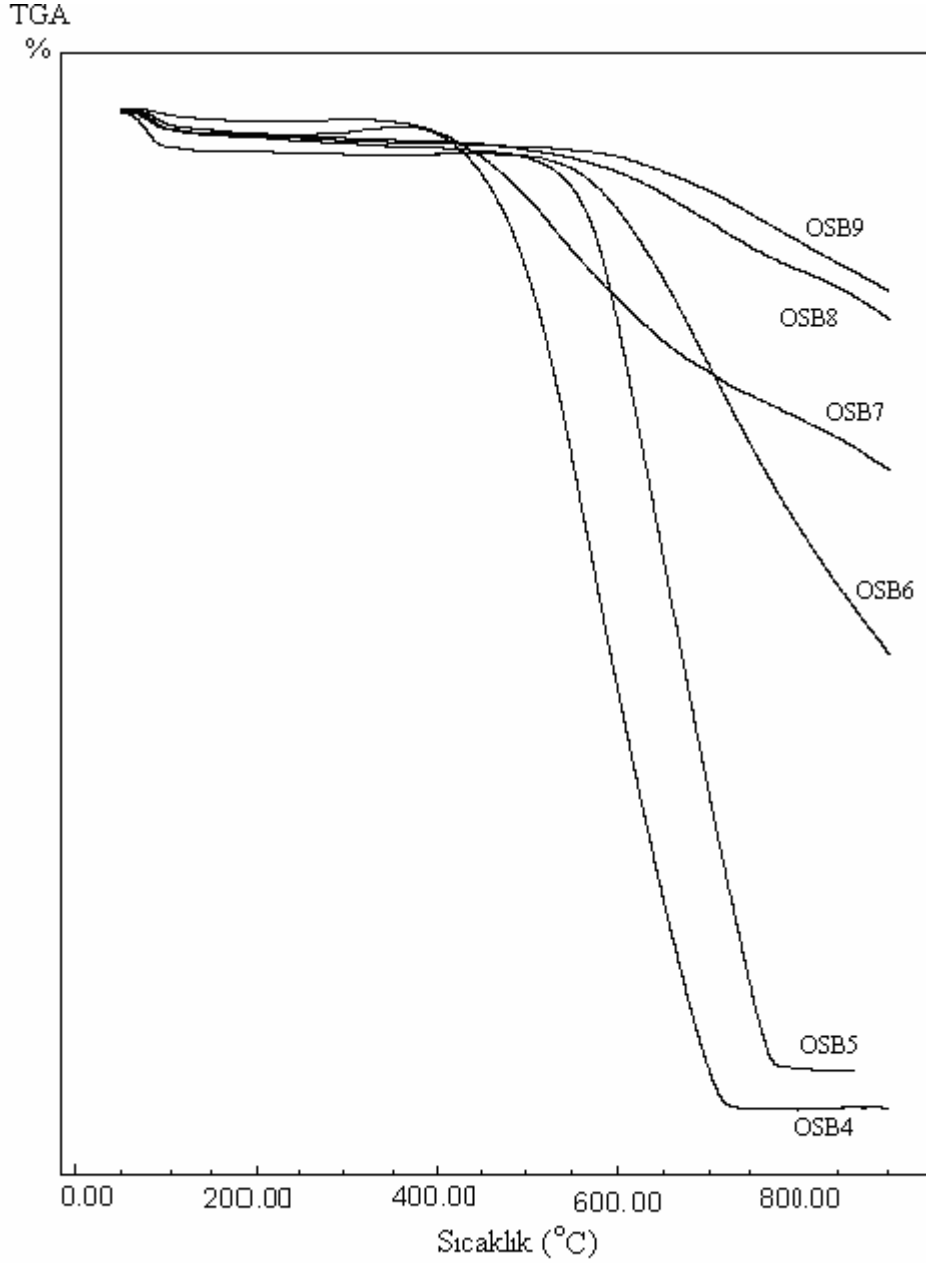
Şekil 4.23' de $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların TGA spektrumları verilmektedir. Şekil incelendiğinde 400-900 °C arasında aktivasyon sıcaklığı artışı ile

kütle kaybı azalmaktadır. Kütle kaybı değerleri % 10-72 arasında değişmektedir. Kül yüzdelerinin düşük, verimin yüksek ve buna paralel olarak sıcaklıkla kütle kayıplarının düşük çıkması $ZnCl_2$ ' ün yapıdaki düzenlenmeyi diğer impregnantlara göre daha iyi sağlaması ile açıklanabilir. Nitekim XRD ve FTIR sonuçlarında tartışıldığı üzere yapı homojen ve fonksiyonellik diğer aktif karbon örneklerine göre daha azdır. C/H oranının yüksek olması ve elde edilen aktif karbonların daha sert ve granüler yapısı bu sonucu desteklemektedir.



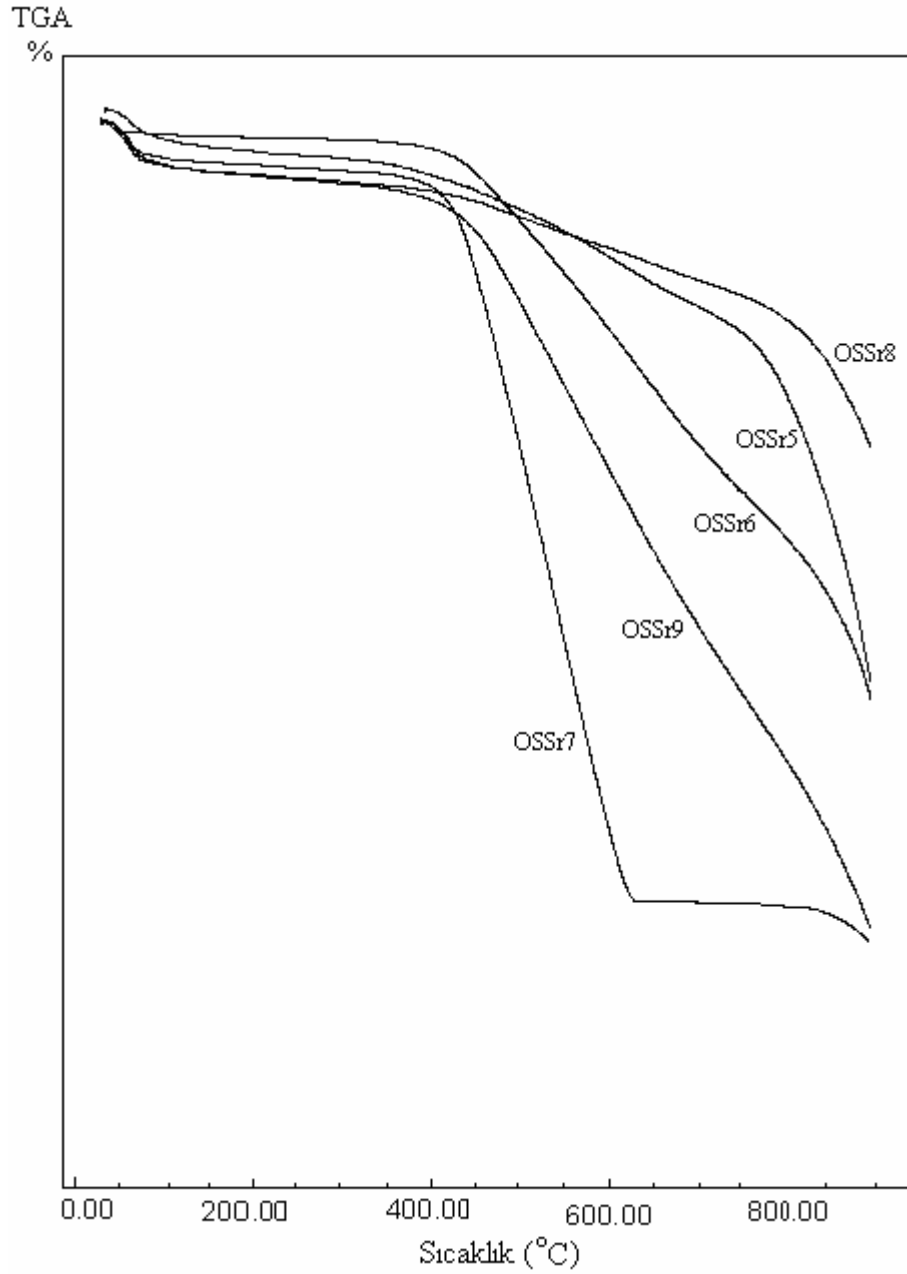
Şekil 4.23. OSZn Serisinin TGA Spektrumları

Şekil 4.24' de H_3BO_3 kullanılarak elde edilen OSB serisinin TGA spektrumları verilmektedir. Borik asidin polimerik materyallerde yanma geciktirici madde olarak kullanımında dolayı elde edilen aktif karbonlarda termal kararlılık sağlanmıştır. DTA spektrumlarında bu durum açıkça görülmekte olup kütle kaybı değerleri sıcaklık artışı ile OSB4-OSB9 örneklerinde % 15-94 aralığında değişmektedir.



Şekil 4.24. OSB Serisinin TGA Spektrumları

Şekil 4.25’ de OSSr serisinin TGA spektrumları verilmektedir. Şekil incelendiğinde TGA spektrumlarında kütle kaybı değerleri sıcaklık ile farklılık göstermektedir. Bu farklılık temelde SrCl_2 ’ün etki mekanizması ile ilişkilidir. Sıcaklığın artışı verim azalmakta fakat kütle kaybı değerleri % 22-70 aralığında değişirken kül



Şekil 4.25. OSSr Serisinin TGA Spektrumları

değerleri de farklılık göstermektedir. Bunun temel nedeni 500-700 °C aralığında (XRD sonuçlarından) yapıda SrCO_3 ' in oluşması ile açıklanabilir. SrCO_3 ' in sudaki

çözünürlüğünün düşük olması sebebiyle ve fırından çıkarılan örneğin HCl ile yıkanmamış olması göz önüne alındığında bu sıcaklıklarda kül değeri çok yüksek çıkmıştır. 800-900 °C de SrCO₃ oluşumu belirgin şekilde gözlenmez iken ortamda SrO bulunmaktadır. Böylece gerek kül değerleri ve gerekse verim değerleri diğer üç örneklere nazaran düşük çıkmaktadır. Çünkü SrO bazik oksit olduğundan Sr(OH)₂ olarak ortamdan uzaklaştırılır böylece kül değeri 800 ve 900 °C' deki örneklerde düşmektedir. XRD verilerine göre söz konusu seride yapının homojen olmaması kütle kaybı değerlerinin farklı çıkmasına neden olmaktadır.

4.6. Metilen mavisi, İyot ve Melanoidin Adsorpsiyon Sonuçları

Farklı dört kimyasal kullanılarak elde edilen aktif karbon örneklerinden yüzey alanı en yüksek olan OSKC95, OSZn5, OSB6 ve OSSr6 kodlu aktif karbonlarda metilen mavisi, iyot ve melanoidin adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Çizelge 4.5' de bu çalışmanın sonuçları verilmektedir. Sonuçlardan görüldüğü üzere iyot sayısı (mg/g) ve metilen mavisi adsorpsiyon değerleri (mg/g) örneklerin yüzey alanı değerleri attıkça artmaktadır. OSKC95 örneğinin yüzey alanı 1352 m²/g olup iyot sayısı ve metilen mavisi adsorpsiyon değeri bu örnekte en yüksek değerdedir. Yüzey alanının artışı ile iyot sayısı ve metilen mavisi adsorpsiyon değerlerindeki artış literatürde yapılan çalışmalar ile uyum içinde olduğu tespit edilmiştir [78]. En yüksek yüzey alanına sahip olan OSKC95 örneğinin 1564 mg/g değerindeki iyot sayısı literatürde verilen [51] yüksek iyot sayısının (800-1200 mg/g) üzerinde olup sentezlenen bu aktif karbonun farklı metalleri adsorplayabilme yeteneğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.5. Metilen Mavisi, İyot ve Melanoidin Adsorpsiyon Sonuçları

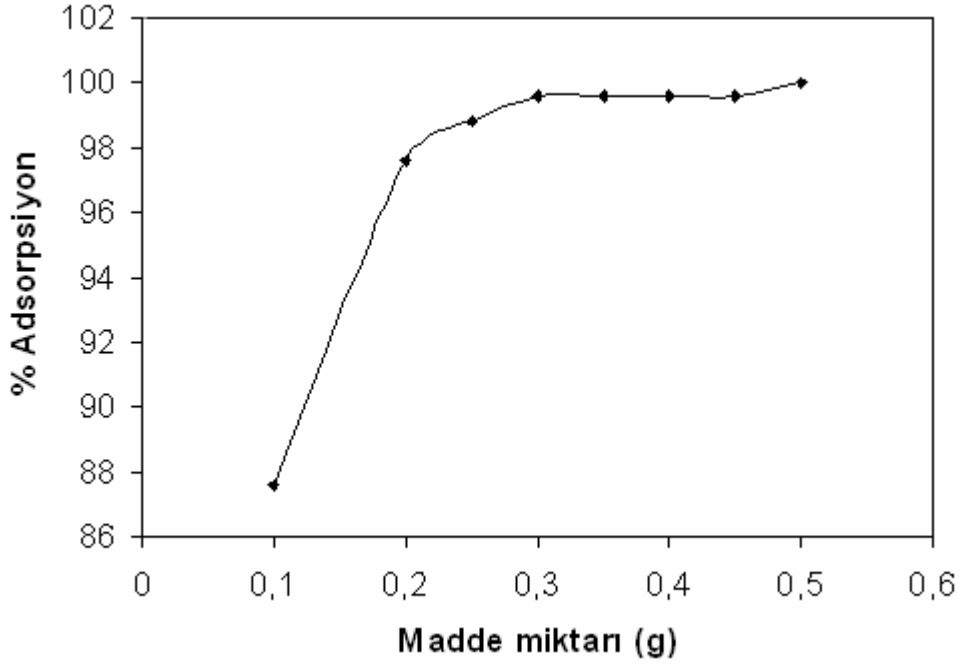
Örnekler	Metilen mavisi mg/g	İyot mg/g	Melanoidin % Adsorpsiyon
OSKC95	150	1564	95.4
OSZn5	150	1396	79.1
OSB6	149	939	58.1
OSSr6	149	683	34.9

Melanoidinin moleküler yapısı henüz tam olarak bilinmemekte ve molekül ağırlığı 1000-10000 değerleri arasında değişmektedir [33]. Metilen mavisi ve iyot' a göre melanoidin daha büyük molekül yapısına sahiptir. Dolayısı ile mezoporlu aktif karbonlarda giderilme yüzdesi daha yüksektir. Seçilen örneklerin toplam hacim içinde mezopor yüzdeleri yakın değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Örnekler benzer mezopore karakterde olduğu için melanoidin adsorpsiyon yüzdesindeki azalış mezopor özellikler dikkate alınarak değerlendirilememiştir. Dolayısı ile melanoidin adsorpsiyon yüzdesi, metilen mavisi ve iyot sayı değerlerinde olduğu gibi yüzey alanının artması ile artış göstermektedir. Nitekim melanoidin adsorpsiyonu mezopor özelliklerle değilde yüzey alanı ile ilişkilendirilerek literatürde de değerlendirilmiş ve benzer sonuçlar elde edilmiştir [31].

4.7. Çinko Adsorpsiyon Sonuçları

Elde edilen örnekler içerisinde en yüksek yüzey alana sahip olan OSKC95 örneğinin metilen mavisi, melanoidin ve özellikle iyot sayısının (1564 mg/g) yüksek olması sebebiyle çinko adsorpsiyon deneyleri OSKC95 örneği ile gerçekleştirilmiştir. Çinko adsorpsiyon deneyinde aktif karbon miktarı, adsorpsiyon temas süresi, başlangıç çinko konsantrasyonu ve pH değişimlerinin etkisi incelenmiştir.

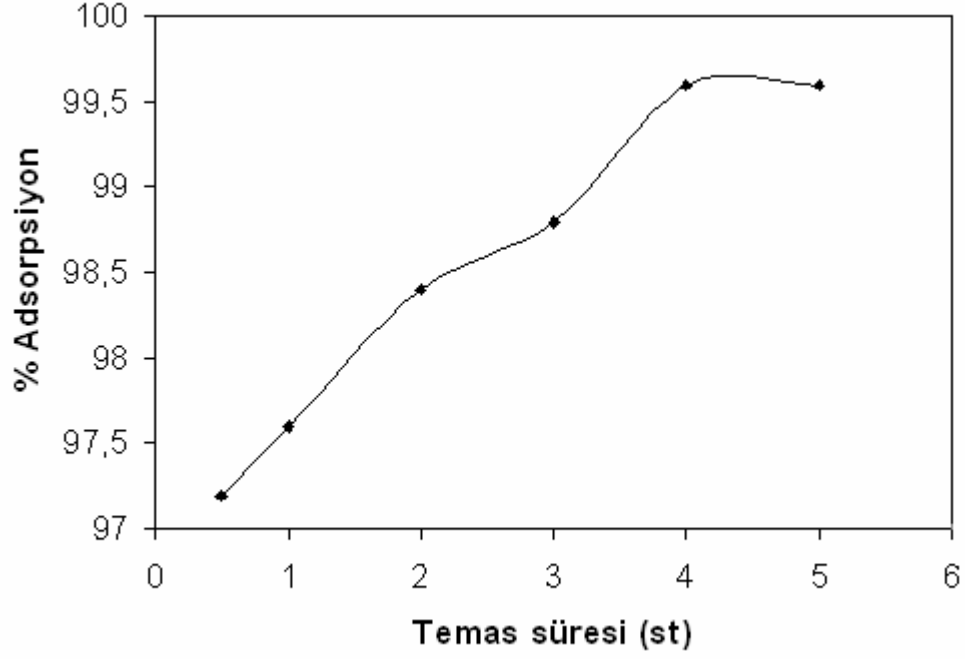
Çinko adsorpsiyonunda ilk önce aktif karbon miktarının adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiş ve aktif karbon miktarının yüzde adsorpsiyonuna karşı grafiği Şekil 4.26' da verilmiştir.



Şekil 4.26. Madde Miktarına Karşı Yüzde Zn^{+2} İyon Adsorpsiyonundaki Değişim (25 mg/L Zn, 25 °C, pH 6.45, 4 saat)

Bu denemeler 25 mg/L çinko çözeltisi, 0.1-0.5 g aktif karbon miktarı, doğal çözelti pH' sında 4 saat süre ile 25 °C de gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.26' dan görüldüğü üzere aktif karbon miktarının artmasıyla çinko adsorpsiyon yüzdesinin arttığı görülmektedir. 0.3 g aktif karbon miktarına kadar Zn^{+2} iyon adsorpsiyonunda dikkate değer bir artış olurken 0.3 g dan sonra aktif karbon miktarının artışı ile Zn^{+2} iyon adsorpsiyonu fazla değişmemektedir. Böylece çalışılan konsantrasyonda etkin aktif karbon miktarı 0.3 g olarak seçilmiştir.

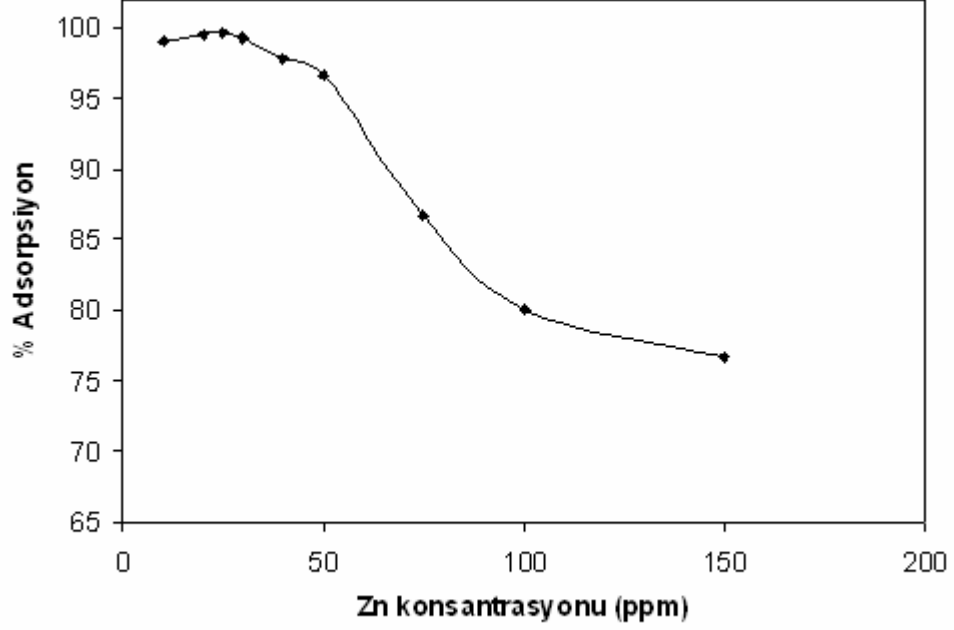
25 mg/L çinko konsantrasyonunda, 0.3 g etkin aktif karbon miktarı ve yine çözelti doğal pH' sında 25 °C de çinko adsorpsiyonu üzerine adsorpsiyon temas süresinin etkisi incelenmiştir. Şekil 4.27' de temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi verilmektedir.



Şekil 4.27. Temas Süresine Karşı Yüzde Zn^{+2} İyon Adsorpsiyonundaki Değişim(0.3 g aktif karbon, 25 mg/L, 25 °C, pH 6.45)

Burada adsorpsiyon temas süresi arttıkça yüzde adsorpsiyon değeri artmaktadır. 4.saat' a kadar adsorpsiyonda artış gözlenirken bu zamandan sonra fazla bir değişiklik gözlenmemiştir.

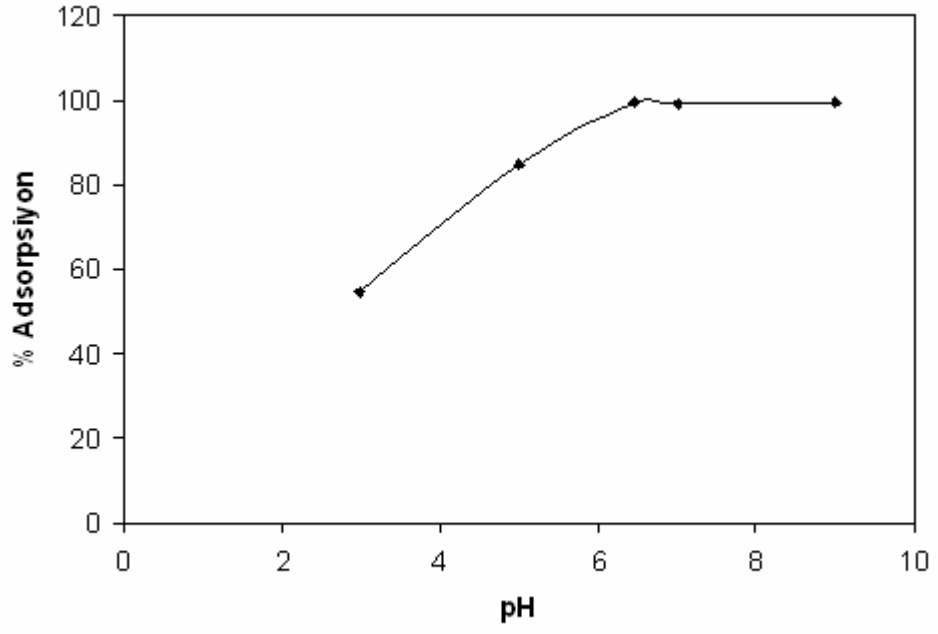
0.3 g aktif karbon miktarı, 4 saat adsorpsiyon temas süresinde, 25 °C' de çözelti başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Bu çalışma 10–150 mg/L aralığında başlangıç çözelti konsantrasyonu seçilerek gerçekleştirilmiştir. Başlangıç çinko konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi Şekil 4.28' de verilmektedir. Çözelti konsantrasyonunun artışı ile Zn^{+2} iyon adsorpsiyonunda azalma tespit edilmiştir. Düşük konsantrasyon değerinde adsorpsiyon % 100 değerlerinde iken yüksek konsantrasyon değerinde de % 75 değerine düşmektedir.



Şekil 4.28. Çinko Konsantrasyonuna Karşı Yüzde Zn^{+2} İyon Adsorpsiyonundaki Değişim (0.3 g aktif karbon, 25 °C, pH 6.45, 4 saat)

Çözelti pH'ının adsorpsiyon üzerine etkisi oldukça önemlidir. 0.3 g aktif karbon, 4 saat temas süresi, 25 mg/L çözelti konsantrasyonu seçilerek çözelti pH'ı 3-9 arasında değişecek şekilde 25 °C de pH'ın adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisi Şekil 4.29' da verilmektedir. Çözelti pH değerinin artışı ile Zn^{+2} adsorpsiyonu belirgin bir artış göstermektedir. pH 7' e kadar artış görülürken pH>7 de adsorpsiyon değişmemektedir. Sulu ortamda aktif karbon yüzeyi negatif yüklüdür.

Düşük pH' larda aktif karbon yüzey yükü pozitif olduğu için Zn^{+2} adsorpsiyonu söz konusu değildir. pH 2' den sonra pH artıka aktif karbon yüzey yükü negatif yüklenerek Zn^{+2} adsorpsiyonu aktif karbonun negatif yükünün artışı ile artar. pH 7' de aktif karbon maksimum negatif yüke sahiptir ve maksimum adsorpsiyon gözlenmektedir. Ayrıca çözelti pH' ı 7'e kadar sulu çözeltide Zn^{+2} iyonik tür , sulu çözeltide çinkonun spesiasyon diyagramına göre baskın durumdadır [79]. pH 7' den sonra $Zn(OH)_2$ çökmeye başlar ve ortamda $Zn(OH)_3^-$ ve $Zn(OH)_4^-$ formunda çinko vardır. Nitekim pH' ının bazik olduğu değerler metal adsorpsiyonu için önerilmez. Marzal ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiş olup pH artışının etkisi aynı yaklaşım ile değerlendirilmiştir [80].



Şekil 4.29. Çözelti pH'ının Zn²⁺ iyon Adsorpsiyonuna Etkisi (0.3 g aktif karbon, 25 mg/L Zn, 25 °C, 4 saat)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, tarımsal bir atık olan portakal kabuğundan aktif karbon elde edilmiştir. Portakal kabuklarından aktif karbon eldesi kimyasal aktivasyon işlemi yapılarak gerçekleştirilmiş ve impregnant olarak K_2CO_3 , $ZnCl_2$, H_3BO_3 ve $SrCl_2$ kullanılmıştır. Elde edilen aktif karbonların yüzey alanı tayinleri Micromeritics Tristar 3000 model yüzey analizör cihazında, karakterizasyonları ise FTIR, XRD, DTA ve TGA teknikleri ile yapılmıştır.

Bu çalışmada elde edilen deneysel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. Orijinal portakal kabuğunun düşük kül içerikli (%3.08), karbon ve oksijence zengin olduğu görülmektedir. Tüm aktif karbonların kimyasal aktivasyon ile ham örneğe göre karbon içeriklerinin arttığı, oksijen değerlerinin düştüğü görülmektedir. Kimyasal aktivasyonda beklenen bir sonuç olup C/H oranının artması ile aktif karbon yapısının grafitleştiği tespit edilmiştir. Tüm aktif karbonların kül değerlerinin kullanılan impregnanta göre farklılık görüldüğü saptanmıştır.

2. Kimyasal aktivasyonda en yüksek yüzey alanları K_2CO_3 ' da $950\text{ }^\circ\text{C}$ ' de $1352\text{ m}^2/\text{g}$, $ZnCl_2$ ile $500\text{ }^\circ\text{C}$ ' de $1215\text{ m}^2/\text{g}$, H_3BO_3 ile $600\text{ }^\circ\text{C}$ ' de $577\text{ m}^2/\text{g}$ ve $SrCl_2$ ile $600\text{ }^\circ\text{C}$ ' de $290\text{ m}^2/\text{g}$ olarak elde edilmiştir. En yüksek toplam gözenek hacmi değerleri $SrCl_2$ hariç yüksek yüzey alanı değerleri ile paralellik göstermektedir. Elde edilen aktif karbonların ortalama por çaplarına göre K_2CO_3 ve $ZnCl_2$ örneklerinde yapı genellikle mikrogözenekli iken H_3BO_3 ve $SrCl_2$ ' de örneklerin genellikle mezogözenekli olduğu saptanmıştır. Aktif karbon verimleri K_2CO_3 ' da % 10-22, $ZnCl_2$ ' de % 31-40, H_3BO_3 ' de % 32-47, $SrCl_2$ ' de ise % 25-39 aralığında değişmektedir.

3. Elde edilen aktif karbonların BET $77\text{ }^\circ\text{K}$ ' de N_2 adsorpsiyon izoterm eğrileri genel olarak Tip I ve Tip IV olduğu tespit edilmiştir. Gözenek yapısı ve yüzey alanına bakıldığında K_2CO_3 ve $ZnCl_2$ ' den elde edilen aktif karbonların Tip I içerisinde H ve L tipi izoterm eğrileri verdiği görülmektedir. H_3BO_3 ve $SrCl_2$ ' de ise genelde Tip IV fakat mikro gözenekçe zengin OSB4 örneğinde Tip I olduğu saptanmıştır.

4. Ham örneğin, FTIR spektrumunda yapının fonksiyonel gruplarca zengin olduğu görülmektedir. K_2CO_3 serisinde, aktif karbon örneklerinin aromatik yapıca zengin ve sıcaklığa bağlı olarakta karboksil, eterik fonksiyonel grupların varlığı saptanmıştır.

Örnekler HCl ile yıkanmadığı için 1400 cm^{-1} civarında karboksilat yapıların varlığında saptanmıştır. ZnCl_2 serisinde, sıcaklığa bağlı olarak yapının genelde aromatik gruplarca zengin olduğu ancak yüzeydeki fonksiyonelliğin K_2CO_3 ' a göre daha az olduğu saptanmıştır. H_3BO_3 ile elde edilen örneklerde, H_3BO_3 ' in yanma geciktirici özelliğinden dolayı yapının büyük oranda aromatikleştiği fonksiyonelliğin ise genel olarak hidroksil ve karboksil yapılardan oluştuğu saptanmıştır. SrCl_2 serisinde, kül değerinin yüksek olmasına bağlı olarak fonksiyonellik az olup alifatik C-H, hidroksil ve karboksilat yapılar tespit edilmiştir.

5. Ham örneğin XRD verilerinde görüldüğü üzere yapının amorf ve kristalli olduğu saptanmıştır. K_2CO_3 serisindeki örneklerin, genelde amorf olduğu saptanmıştır. Ancak HCl ile yıkama yapılmadığından yapıdaki K_2CO_3 ' a ait pikler açıkça görülmüştür. Sıcaklık artışı ile de yapıda düzenlemenin olduğu görülmektedir. ZnCl_2 serisinde kül içeriğinin düşük olması sebebiyle (HCl ile yıkama nedeniyle) yapının amorf olduğu görülmektedir. H_3BO_3 ile elde edilen aktif karbon örneklerinde yapının genelde amorf olduğu $400\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ aralığındaki aktif karbon örneklerinin kısmende olsa kristalli olduğu, $700\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında ise iki farklı amorf bölgenin yapıda yer aldığı görülmüştür. SrCl_2 serisinde, $500\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ aralığındaki aktif karbon örneklerde SrCO_3 hakim olduğundan buna ait XRD sonuçlarında açıkça görülmektedir. $800\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ ' de aktif karbon yapısında iki amorf bölgenin olduğu gözlenmiştir.

6. Ham örneğin DTA spektrumundan bileşimine bağlı olarak beş farklı geniş bandlı ekzotermik pik görülmektedir. Tüm aktif karbon örneklerinde sıcaklık artışı ile ekzotermik pik maksimumlarının genel olarak arttığı dolayısıyla ısıl kararlılığının arttığı saptanmıştır. Tüm örneklerin TGA spektrumlarında DTA spektrumları ile uyumaktadır.

7. Maksimum yüzey alanının elde edildiği aktif karbon örneklerinin (OSKC95, OSZn5, OSB6 ve OSSr6) standart metilen mavisi, iyot ve melanoidin adsorpsiyon değerleri yüzey alanı ile paralellik göstermiştir.

8. Elde edilen aktif karbonlar içinde en yüksek yüzey alanına sahip olan OSKC95 ($1352\text{ m}^2/\text{g}$) kodlu örnek ile çinko adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde optimum şartlar, $25\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 25 mg/L Zn^{+2} iyonu için 0.3 g madde miktarı, 4 saat temas süresi ve $\text{pH } 6.45$ olarak bulunmuştur.

5.2. Öneriler

Bu çalışma sonucunda elde edilen verilere dayanarak, ilerleyen dönemlerde gerçekleştirilecek çalışmalara ışık tutacak öneriler aşağıda verilmiştir;

- Portakal kabuğundan $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonlar, sert bir yapıya sahip olduklarından granüler aktif karbon üretiminde kullanılabilir.
- Portakal kabuğundan $ZnCl_2$ ile elde edilen granüler aktif karbonlar ile gaz adsorpsiyon çalışmaları yapılabilir,
- K_2CO_3 ile elde ettiğimiz aktif karbonların yüzey alanları yüksek olduğundan atık suların temizlenmesi işleminde kullanılabilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] J.W. Patrick, Porosity in Carbons, Edward Arnold, London, 1995.
- [2] W.T. Tsai, C.Y. Chang and S.L. Lee, A Low Cost Adsorbent From Agricultural Waste Corn Cob By Zinc Chloride Activation, **Bioresource Tech.** 64 (1998) 211-217.
- [3] F. Akkurt , A. Alıcılar ve O. Şendil, Sularda Bulunan Nitratın Adsorpsiyon yoluyla Uzaklaştırılması, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., Cilt 17, No 4, 2002, s. 83-91.
- [4] A.M. Youssef, Th. El-Nabarawy and S.E. Samra, Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions, **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 235 (2004) 153-163.
- [5] H. Ekinçi, N. Kabay, M. Yüksel ve M. Sağlam, Tarımsal atıklardan Aktif Karbon Üretimi ve Sulu Çözeltilerdeki Cd (II) İyonlarının Giderilmesinde Kullanılması, UKMK-2 Bildiri Kitabı, İstanbul, 9-13 Eylül, (1996), s. 1159-1163.
- [6] M. Demir, Ş. Demirci ve A. Usanmaz, Anorganik Kimya ve Uygulaması, Milli Eğitim Basımevi, İstanbul, 1980, s. 112-121.
- [7] F.L. Breusch ve E. Ulusoy, Genel Anorganik Kimya, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 1976, s. 182-183.
- [8] C.E. Mortimer, Modern Üniversite Kimyası, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, 1993, s. 33.
- [9] E. Erdik ve Yüksel Sarıkaya, Temel Üniversite Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 2000, s. 711.
- [10] H.N. Terem, Anorganik Sınai Kimya, Şirketi Mürettibiye Basımevi, İstanbul, 1973, s.135.
- [11] R.H. Petrucci, W.S. Harwood ve F.G. Herring, Genel Kimya 2, Palme Basımevi, Ankara, 2002, s.933.
- [12] H. Remy, Anorganik Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 1. Cilt, 1948, s.502.
- [13] J. Hayashi, T. Horikawa, K. Muroyama and V.G. Gomes, Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K_2CO_3 : preparation and characterization, **Microporous and Mesoporous Materials** 55 (2002) 63-68.
- [14] V. Gomez- Serrano, J. Pastor- Villegas and A. Perez- Florindo, C.D. Vale, C.V. Calahorro, FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon , **J. Analytical and App. Pyrolysis** 36 (1996) 71-80.

- [15] H. Teng and T.S. Yeh, Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coals with Zinc Chloride Activation, **Ind. Eng. Chem. Res.** 37 (1998) 58-65.
- [16] F.R. Reinoso and M.M. Sabio, Activated Carbons from Lignocellulosic Materials by Chemical and/or Physical Activation: an Overview, **Carbon** 30 (1992) 1111-1992.
- [17] J. Hayashi, T. Horikawa, I. Takeda, K. Muroyama, and N.F. Ani, Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 , **Carbon** 40 (2002) 2381-2386.
- [18] A.C. Lua and J. Guo, Preparation and characterization of activated carbons from oil-palm stones for gas-phase adsorption, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** 179 (2001) 151-162.
- [19] Ç. Sarıcı, “Bazı Türk Linyitlerden Aktif Karbon Hazırlanabilirliğinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi , 2001.
- [20] J.W. Hassler, Activated Carbon, Chemical Publishing Company, New York, 1963, p. 171.
- [21] A. Ahmadpour and D.D. Do, The Preparation of Activated Carbon from Macadamia Nutshell by Chemical Activation, **Carbon** 35 (1997) 1723-1732.
- [22] N. Yalçın and V. Sevinç, Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husk, **Carbon** 38 (2000) 1943-1945.
- [23] J.W. Kim, M.H. Sohn, D.S. Kim, S.M. Sohn and Y.S. Kwon, Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu^{2+} ion, **J. Hazardous Materials** B85 (2001) 301-315.
- [24] Z. Yue, C.L. Mangun and J. Economy, Preparation of fibrous porous materials by chemical activation 1. $ZnCl_2$ activation of polymer-coated fibers, **Carbon** 40 (2002) 1181-1191.
- [25] J.W. Hassler, Activated Carbon, Chemical Publishing Company, New York, 1974, p. 99-100.
- [26] Y. Sarıkaya, Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1993, s. 633-647.
- [27] A.R. Berkem, Fizikokimya, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 1980, s. 789.
- [28] Y. Şahin, “Bazı Organik Asitlerin Sulardan İyon Değiştirici ve Aktif Karbonla Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 2003.
- [29] H. Çakır, “Antep Fıstığı Kabuğundan Etkin Karbon Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 1999.

- [30] H. Sontheimer, J.C. Crittenden and R.S. Summers, Activated Carbon for Water Treatment, DVGW-Forschungsstelle, London, 1988, s.2 ve 118.
- [31] E.C. Bernardo, R. Egashira and J. Kawasaki, Decolorization of Molasses' Wastewater Using Activated Carbon Prepared from Cane Bagasse, **Carbon** 35 (1997) 1217-1221.
- [32] G. Annadurai, R.S. Juang and D.J. Lee, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, **J. Hazardous Materials** B92 (2002) 263-274.
- [33] J.B. Castro, P.R. Boneli, E.G. Cerrella and A.L. Cukierman, Phosphoric Acid Activation of Agricultural Residues and Bagasse from Sugar Cane: Influence of the Experimental Conditions on Adsorption Characteristics of Activated Carbons, **Ind. Eng. Chem.** 39 (2000) 4166-4172.
- [34] R. Kailappan, L. Gothandapani and R. Viswanathan, Production of activated carbon from prosopis, **Bioresource Tech.** 75 (2000) 241-243.
- [35] P. Galiatsatou, M. Metaxas, D. Arapoglou and V.K. Rigopoulou, Treatment of olive mill waste water with activated carbons from agricultural by-products, **Waste Management** 22 (2002) 803-812.
- [36] ASTM D 4607-94, Standard Test Method For Determination of Iodine Number of Activated Carbon,.
- [37] H.Yalçın ve M. Gürü, Su Teknolojisi, Palme Yayıncılık, Ankara, 2002, s.1.
- [38] V. Atlı ve İ. Belenli, 1.Atık Su Sempozyumu, Bildiri Kitabı, Kayseri, 22-24 Haziran, (1998), s. 6.
- [39] J. Hanzlik, J. Jehlicka, O. Sebek, Z. Weishauptova and V. Machovic, Multi-component adsorption of Ag(I), Cd(II), Cu(II) by natural carbonaceous materials, **Water Research** 38 (2004) 2178-2184.
- [40] Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği, Madde 35, 7 Ocak 1991 tarihli ve 20748 sayılı Resmi Gazete' de yayınlanmıştır.
- [41] T. Akgün, "Adsorpsiyon Teknikleriyle Tekstil Atık Sularının Renklerinin Giderilmesi ", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 1999.
- [42] TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını, Madencilik Bülteni, Sayı: 21, Eylül, 1992, s. 5.
- [43] M. Sheintuch and Y.I.M. Meytal, Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon, **Catalysis Today** 53 (1999) 73-80.

- [44] K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima and A. Yasumori, Porous Properties of Activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation, **J. Colloid and Interface Science** 262 (2003) 179-193.
- [45] A. Bagreev, D.C. Locke and T.J. Bandosz, H₂S Adsorption/Oxidation on Adsorbents Obtained from Pyrolysis of Sewage-Sludge-Derived Fertilizer Using Zinc Chloride Activation, **Ind. Eng. Chem. Res.** 40 (2001) 3502-3510.
- [46] L. Dąbek, Sorption of zinc ions from aqueous solutions on regenerated activated carbons, **J. Hazardous Materials** B101 (2003) 191-201.
- [47] TS 6879, Aktif Karbonlarda Kül Tayini, TSE, Ankara, 1989.
- [48] O.N. Kononova, A.G. Kholmogorov, A.N. Lukianov, S.V. Kachin, G.L. Pashkov and Y.S. Kononov, Sorption of Zn(II), Cu (II), Fe(II) on carbon adsorbents from manganese sulfate solutions, **Carbon** 39 (2001) 383-387.
- [49] Y. Lin and H. Teng, Mesoporous carbon from waste tire char and their application in wastewater discoloration, **Microporous and Mesoporous Materials** 54 (2002) 167-174.
- [50] G.H. Oh and C.R. Park, Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons with high adsorption capacity, **Fuel** 81 (2002) 327-336.
- [51] M.M. Saeed, M. Ahmed and A. Ghaffar, Adsorption Profile of Molecular Iodine and Iodine Number of Polyurethane Foam, **Separation Science and Tech.** 38 (2003) 715-731.
- [52] A.U. Mahmood, J. Greenman and A.H. Scragg, Orange and Potato peel extract, **Enzyme and Microbial Tech.** 22 (1998) 130-137.
- [53] J. Tirthankar, C. Bidham and M. Sukumar, Biodegradable film Modification of the biodegradable film for fire retardancy, **Poly. Deg. Stab.** 69 (2000) 79-82.
- [54] T. Hsisheng, Y. Tien-Sheng and H. Li-Yeh, Preparation of activated carbon from with phosphoric acid activation, **Carbon** 36 (1998) 1387-1395.
- [55] J. Guo and A.C. Lua, Textural characterization of activated carbon from oil-palm stones pretreated with various impregnated agents, **J. Porous Materials** 7 (2000) 491-497.
- [56] C. Namasivayam and K. Kadirvelu, Activated carbons prepared from coir pith by physical and chemical activation methods, **Bioresource Tech.** 62 (1997) 123-127.

- [57] Y. Guo, S. Yang, K. Yu, J. Zhao, Z. Wang and H. Xu, The preparation and mechanism studies of rice husk based porous carbon, **Mat. Chem. and Phy.** 74 (2002) 320-323.
- [58] F.R. Bevia, D.P. Rico and A.M. Gomis, Activated carbon from Almond Shells, **Eng. Chem. Prod. Res. Dev.** 23(1984) 266-268.
- [59] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas and J.J.M. Órfão, Modification of the surface chemistry of activated carbons, **Carbon** 37 (1999) 1379-1389.
- [60] Y. Önal and K. Ceylan, Low temperature extractability and solvent swelling of Turkish lignites, **Fuel Processing Tech.** 53 (1997) 81-97.
- [61] V.G. Serrano, J.P. Villegas, A.P. Florinda, C.D. Valle and C.V. Calahorra, FT-IR study of rockrose and char and activated carbon, **J. Analytical and App. Pyrolysis** 36 (1996) 71-80.
- [62] R.K. Sharma, J.B. Wooten, V.L. Baliga, X. Lin, W.G. Chan and M.R. Hajaligol, Characterization of chars from pyrolysis of Lignin, **Fuel** 83(2004) 1469-1482.
- [63] S. Zhang and J.R. Dahn, Impact of moisture on the thermal behavior of K_2CO_3 -impregnated respirator carbons, **Carbon** 41 (2003) 1695-1705.
- [64] R.L. Lehman, J.S. Gentry and N.G. Glumac, Thermal Stability of potassium carbonate near its melting point, **Thermochimica Acta** 316 (1998) 1-9.
- [65] P. Cipriani, G. Maruzzo, L. Piga and F. Pochetti, Thermal behaviour of mixtures of an alunite ore with K_2CO_3 , **Thermochimica Acta** 294 (1997) 139-146.
- [66] N. Deb, Synthesis characterization and the thermal decomposition of potassium tris(oxalate) lanthanum (III) nonahydrate, **Thermochimica Acta** 338 (1999) 27-33.
- [67] A. Ahmadpour and D.D. Do, The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, **Carbon** 34 (1996) 471-479.
- [68] M.C.C. Lucena, A.V. Alencar, S.E. Mazetto and S.A. Soares, The effect of additives on the thermal degradation of cellulose acetate, **Poly. Deg. Stab.** 80 (2003) 149-155.
- [69] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso and J.M.D. Tascón, Pyrolysis of apple pulp: effect of operation conditions and chemical additives, **J. Analytical and App. Pyrolysis** 62 (2002) 93-109.
- [70] A.U. Mahmood, J. Greenman and A.H. Scragg, Orange and Potato peel extract, **Enzyme and Microbial Tech.** 22 (1998) 130-137.

- [71] J. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama and A.P. Watkinson, Preparation of activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 , **Carbon** 38 (2000) 1873-1878.
- [72] DW. Mckee Mechanisms of the alkali metal catalyzed gasification of carbon **Fuel** 62(2) (1983) 170-175.
- [73] A. Huidobro, A.C. Pastor and F.R. Reinoso, Preparation of activated carbon cloth from viscous rayon PartIV: Chemical Activation, **Carbon** 39, 2001, 389-398.
- [74] F.R. Reinoso and M.M. Sabio, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation:an overview, **Carbon** 30 (1992) 1111.
- [75] A. Ahmadpour and D.D. Do, The Preparation of active Carbons from Coal by chemical and Physical Activation, **Carbon** 34, 1996, 471-479.
- [76] B. Garba, Effect of zinc borate as flame reterdant formulation on some tropical woods, **Poly. Deg. Stab.** 64 (1995) 17-522.
- [77] A.N. Shirsat, K.N. G. Kaimal, S.R. Bharadwaj and D.D., Thermodynamic stability of $SrCeO_3$, **J. Solid State Chem.** 177 (2004) 2007-2013.
- [78] K. Gergova and N. Petrov, Adsorption Properties and Microstructure of Activated Carbon Produced Agricultural by-products steam prolysis, **Carbon** 32 (1994) 693.
- [79] J.N. Butler, Ionic equilibrium ,A Mathematical Approach Addison- Wesley Massachusetts, 1964.
- [80] P. Marzal, A. Seco, J. Ferer and C. Gabaldon, Cadminium and zinc adsorption onto activated karbon : influence of temperature, pH and metal/carbon ratio. **J. Chem. Tech. Biotechnol** 66 (1996) 279.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Malatya’ da doğmuştur. 1996 yılında Hacı Hüseyin Kölük Anadolu Ticaret Lisesinden mezun olmuştur. 1997 yılında İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazanmış ve buradan 2001 yılında mezun olmuştur. 2002 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisansa başlamıştır. Halen ANATEKS A.Ş.’de Kimya Mühendisi olarak çalışmaktadır.