

**KAMIŞTAN (*Phragmites Australis*) AKTİF KARBON
ÜRETİM İMKANLARININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS

Samet SOYSAL

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr Ahmet HELVACI

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Haziran 2015

Bu tez çalışması 14.FEN.Bil.31 numaralı proje ile BAPKB tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS

**KAMIŞTAN (*Phragmites Australis*) AKTİF KARBON ÜRETİM
İMKANLARININ ARAŞTIRILMASI**

Samet SOYSAL

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr Ahmet HELVACI

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Haziran 2015

TEZ ONAY SAYFASI

Samet SOYSAL tarafından hazırlanan “Kamıştan (*Phragmites Australis*) Aktif Karbon Üretim İmkanlarının Araştırılması” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 29/06/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya mühendisliği **Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Ahmet HELVACI

Başkan : Doç. Dr. Meltem DİLEK
Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

İmza


Üye : Yrd. Doç. Dr. Ahmet HELVACI
Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

İmza


Üye : Yrd. Doç. Dr. İbrahim BULDUK
Uşak Üniversitesi Sağlık Yüksekokulu

İmza


Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

29/06/2015

İmza

Samet SOYSAL

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

**KAMIŞTAN (*Phragmites Australis*) AKTİF KARBON ÜRETİM İMKANLARININ
ARAŞTIRILMASI**

Samet SOYSAL

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ahmet HELVACI

Bu çalışmada karnış (*phragmites australis*) kullanılarak aktif karbon üretim imkanları araştırılmıştır. Çalışmanın amacı ise, karnış hammaddesinden yola çıkılarak uygun gözenek boyut dağılımına, iyi adsorpsiyon özelliklerine ve yüksek yüzey alanına sahip olan aktif karbon üretimini gerçekleştirmektir. Aktif karbon sıvı faz uygulaması olarak evsel ve endüstriyel atık sulardan organik kirlilikler ile tat ve koku bozukluklarının giderilmesinde, çeşitli gaz fazı uygulamalarında ve ayrıca kimyasal ürünlerinin saflaştırılması gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında aktivasyon işlemi için fosforik asit (% 30, % 40, % 50 ve % 60'lık çözeltileri) ile potasyum hidroksit (% 10, % 20, % 30'luk çözeltileri) aktivasyon ajanları olarak kullanılmıştır. Karbonizasyon işlemi için ise 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C ve 600 °C'deki sıcaklıklar uygulanmıştır. Elde edilen aktif karbonların performans testi uygulamasında metilen mavisi sulu çözeltisi kullanılmıştır. BET yüzey alanı ölçümü ile gözenek boyut dağılımları ve gözenek hacimleri karakterize edilmiştir. Ayrıca fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde ise FT-IR analizlerinden ve SEM görüntülerinden yararlanılmıştır. Çalışmamızda elde edilen en iyi aktif karbon örneği için optimum koşullar % 50'lik H₃PO₄ aktivasyon ajanı derişimi ve 400 °C'deki karbonizasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda elde edilen iyi toz aktif karbon örneğinin BET yüzey alanı ise 654,620 m²/g olarak bulunmuştur.

2015, xv + 124 sayfa

Anahtar Kelimeler: Aktif Karbon, Fosforik Asit, Potasyum Hidroksit, Kamış

ABSTRACT

M.Sc Thesis

INVESTIGATION of ACTIVATED CARBON PRODUCTION FACILITIES from
SEDGE (*Phragmites Australis*)

Samet SOYSAL

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Chemical Engineering Department

Supervisor: Asst. Prof. Ahmet HELVACI

In this study, possibility of producing active carbon was studied by using sedge. Purpose of study is obtaining active carbon which has good pore distribution, well adsorption feature and wide surface area by using sedge. As a liquid phase, area of using active carbon is removing organic contamination, taste and smell defect in home and industrial waste water, various gas phase application and purification of chemical product. In this thesis, phosphoric acid (% 30, % 40, % 50 ve % 60 solution) and potassium hydroxide (% 10, % 20, % 30 solution) were preferred for activation process as activation agent. Degrees of 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C were applied for carbonization process. Methylene blue solution was used on test of obtained active carbons performances. Pore size distribution and pore volume were characterized by BET surface area measurement. Physicochemical properties were determined by using FT-IR analysis and SEM images. The optimum conditions determined in this study are 400 °C carbonization temperature and % 50 H₃PO₄ activation agent concentration to obtain best active carbon samples. Surface area of best powder active carbon sample which obtain optimum conditions is 654,620 m²/g.

2015, xv + 124 pages

Key words: Active Carbon, Phosphoric Acid, Potassium Hydroxide, Sedge

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması 14.FEN.Bil.31 numaralı proje ile BAPKB tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı BAPKB teşekkür ederim. Ayrıca araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazım aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet HELVACI'ya, eleştirileriyle yardımını gördüğüm Doç. Dr. Meltem DİLEK'e, labaratuvar çalışmalarındaki destek ve yardımını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Oğuzhan ALAGÖZ'e ve diğer hocalarım ile arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca her konuda destek olduğu gibi bu araştırma sürecim boyunca da bana maddi ve manevi destek olan eşim Yağmur SOYSAL'a teşekkür ederim.

Samet SOYSAL
AFYONKARAHİSAR, 2015

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	iii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1 Kamış (<i>Phragmites Australis</i>).....	4
2.1.1 Ekolojik İstekleri ve Yayılma Şekli.....	5
2.2 Aktif Karbon	6
2.2.1 Aktif Karbonun Tarihçesi	9
2.2.2 Aktif Karbonun Fiziksel Özellikleri	12
2.2.2.1 Molekül ve Kristal Yapı	12
2.2.2.2 Yüzey Alanı.....	13
2.2.2.3 Gözeneklilik (Porozite)	14
2.2.3 Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri.....	16
2.2.3.1 Yüzey Fonksiyonel Grupları	17
2.2.3.2 Oksijen Yüzey Kompleksi.....	18
2.2.4 Aktif Karbon Türleri.....	19
2.2.4.1 Pac (Toz Aktif Karbon).....	19
2.2.4.2 Gac (Granüler aktif karbon)	19
2.2.4.3 Pellet AC (Pellet aktif karbon)	20
2.2.4.4 Küresel Aktif Karbon	20
2.2.4.5 Emprenye Karbonlar.....	20
2.2.4.6 Polimer Kaplanmış Aktif Karbon.....	21
2.2.4.7 Karbon Moleküler Elek (KME).....	21
2.2.4.8 Aktif Karbon Lifi.....	21
2.2.5 Aktif Karbon Üretimi.....	22
2.2.5.1 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	23
2.2.5.2 Karbonizasyon	27
2.2.5.3 Aktivasyon.....	28

2.2.6 Aktif Karbonun Kullanım Alanları.....	32
2.2.6.1 Sıvı Faz Uygulamaları.....	32
2.2.6.2 Gaz ve Buhar Faz Uygulamaları.....	37
2.3 Gözenekli Malzemelerin Karakterizasyonu.....	40
2.3.1 Adsorpsiyon.....	40
2.3.2 Adsorpsiyon Çeşitleri.....	41
2.3.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon.....	41
2.3.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon.....	42
2.3.2.3 İyonik Adsorpsiyon.....	43
2.3.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	43
2.3.3.1 Yüzey Alanı.....	43
2.3.3.2 Çözünen Maddenin Cinsi ve Özellikleri.....	43
2.3.3.3 pH.....	44
2.3.3.4 Sıcaklık.....	44
2.3.3.5 Adsorban Miktarı.....	45
2.3.3.6 Temas Süresi.....	45
2.3.4 Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermi.....	45
2.3.4.1 Langmuir Modeli.....	49
2.3.4.2 Freundlich Modeli.....	51
2.3.4.3 Brunauer-Emmet-Teller (BET) Modeli.....	53
2.3.4.4 Temkin İzotermi.....	54
2.3.5 Adsorpsiyon Kinetiği.....	55
2.3.5.1 Sözde I. Mertebeden Tepkime Hız Eşitliği (Lagergren Eşitliği).....	56
2.3.5.2 Sözde II. Mertebeden Tepkime Hız Eşitliği (Ho Eşitliği).....	56
2.3.5.3 Parçacık İçi Difüzyon Modeli.....	57
3. MATERYAL ve METOT.....	58
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler.....	58
3.2 Kullanılan Cihazlar.....	58
3.3 Kamış (<i>Phragmites Australis</i>) Malzemesinin Ön Hazırlığı.....	59
3.4 Kamışın (<i>Phragmites Australis</i>) Karakterizasyonu.....	59
3.4.1 Kül Tayini.....	60
3.4.2 Uçucu Madde Miktarı Tayinleri.....	61
3.4.3 Sabit Karbon Miktarı.....	61
3.4.3 Nem Tayini.....	62
3.5 Kamışın (<i>Phragmites Australis</i>) Aktivasyonu.....	62
3.5.1 H ₃ PO ₄ Aktivasyonu ile Aktif Karbon Üretimi.....	65

3.5.2 KOH Aktivasyonu ile Aktif Karbon Üretimi	65
3.6 Kamışın (<i>Phragmites Australis</i>) Karbonizasyonu.....	66
3.6.1 H ₃ PO ₄ ile Aktifleştirilmiş Numunelerin Karbonizasyonu	66
3.6.2 KOH ile Aktifleştirilmiş Numunenin Karbonizasyonu.....	68
3.7 Aktif Karbon Eldesinde Katı Ürün Verimi	71
3.8 Aktif Karbonun Performans Testleri.....	72
3.8.1 Aktif karbonlar ile Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisi Adsorpsiyonu	72
3.8.1.1 Metilen Mavisi Çözeltisinin Hazırlanması	72
3.8.1.2 Aktif Karbon Numunelerinin Metilen Mavisi Çözeltisi İle Performans Testleri.....	73
3.8.1.3 Stok Çözeltilerin UV-Visible Analizleri	73
3.9 Aktif Karbon Numunelerinin Karakterizasyon Testleri.....	75
3.9.1 Numunelerin Yüzey Alanlarının Belirlenmesi (BET Analizi)	75
3.9.2 Yüzey Fonksiyonel Grupların FT-IR ile Belirlenmesi	77
3.9.3 Mikroyapı (SEM) Analizleri.....	78
4. DENEYSEL BULGULAR.....	79
4.1 Kamış (<i>Phragmites Australis</i>) Hammaddesinin Karakterizasyon Sonuçları	79
4.1.1 Kamış Hammaddesinin Kül Tayini Analiz Sonuçları	79
4.1.2 Kamış Hammaddesinin Uçucu Madde Tayini Analiz Sonuçları.....	79
4.1.3 Kamış Hammaddesinin Sabit Karbon Miktarı Tayini Analiz Sonuçları	80
4.1.4 Kamış Hammaddesinin Nem Tayini Miktarı Analiz Sonuçları.....	80
4.2 Karbonizasyon Sıcaklığının Katı Ürün Verimine Etkisi.....	81
4.2.1 H ₃ PO ₄ ile Aktifleştirilmesi Sonucu Elde Edilen Aktif Karbon	81
4.2.2 KOH ile Aktifleştirilmesi Sonucu Elde Edilen Aktif Karbon	83
4.3 Aktivasyon Ajanı Değişiminin Katı Ürün Verimine Etkisi.....	85
4.3.1 H ₃ PO ₄ ile Aktifleştirilmesi Sonucu Elde Edilen Aktif Karbon	85
4.3.2 KOH ile Aktifleştirilmesi Sonucu Elde Edilen Aktif Karbon	86
4.4 Aktif Karbon Numunelerinin Performans Test Sonuçları.....	87
4.4.1 H ₃ PO ₄ ile Aktive Edilen Aktif Karbon Örneklerinin Absorbans Değerleri ...	88
4.4.2 KOH ile Aktive Edilen Aktif Karbon Örneklerinin Absorbans Değerleri	90
4.4.3 Düşük Konsantrasyon Değerine Sahip Aktif Karbon Numunelerinin Absorbans Değerlerinin Yeniden Ölçülmesi	91
4.5 Aktif Karbonun Karakterizasyon Analiz Sonuçları	92
4.5.1 Bet Yüzey Alanı Ölçüm Sonuçları	92
4.5.2 Aktif Karbon Numunelerinin FT-IR Analizi	99
4.5.3 Aktif Karbon Numunelerinin Sem Görüntüleri	104

5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	109
6. KAYNAKLAR.....	112
ÖZGEÇMİŞ.....	118
EKLER	119

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

C	Karbon atomu
CH ₂ CH ₃	Etil grubu
CO	Karbon monoksit
CO ₂	Karbon dioksit
H	Hidrojen atomu
H ₂	Hidrojen gazı
H ₃ O ⁺	Hidronyum iyonu
H ₃ PO ₄	Fosforik asit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
K	Potasyum atomu
K ₂ CO ₃	Potasyum karbonat
KOH	Potasyum hidroksit
LiOH	Lityum hidroksit
N	Azot atomu
N ₂	Azot gazı
NaOH	Sodyum klorür
NO ₂	Azot dioksit
O	Oksijen atomu
O ₂	Oksijen gazı
OH ⁻	Hidroksit iyonu
pH	Sulu çözeltilerde çözünen türün H ⁺ iyonları aktivitesinin eksi logaritması
S	Kükürt atomu
S ₂	Kükürt gazı
SO ₂	Kükürt dioksit
ZnCl ₂	Çinko klorür

Kısaltmalar

BET	Brunaur-Emmet-Teller
BJH	Barrett, Joyner ve Halend
CS	MERCK marka aktif karbon (007 K 13171183 Art. 2183) numunesi
FT-IR	Fourier Transform Infrared
H30-300	% 30 derişime sahip H ₃ PO ₄ çözeltilisi ile impregne edilmiş, 300 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H30-350	% 30 derişime sahip H ₃ PO ₄ çözeltilisi ile impregne edilmiş, 350 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H30-400	% 30 derişime sahip H ₃ PO ₄ çözeltilisi ile impregne edilmiş, 400 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H30-450	% 30 derişime sahip H ₃ PO ₄ çözeltilisi ile impregne edilmiş, 450 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H30-500	% 30 derişime sahip H ₃ PO ₄ çözeltilisi ile impregne edilmiş, 500 °C'de aktivasyon uygulanan numune

(Devamı) Kısaltmalar

H30-550	% 30 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 550 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H30-600	% 30 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 600 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H40-300	% 40 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 300 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H40-350	% 40 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 350 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H40-400	% 40 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 400 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H40-450	% 40 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 450 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H40-500	% 40 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 500 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H40-550	% 40 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 550 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H40-600	% 40 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 600 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H50-300	% 50 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 300 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H50-350	% 50 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 350 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H50-400	% 50 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 400 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H50-450	% 50 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 450 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H50-500	% 50 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 500 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H50-550	% 50 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 550 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H50-600	% 50 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 600 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H60-300	% 60 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 300 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H60-350	% 60 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 350 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H60-400	% 60 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 400 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H60-450	% 60 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 450 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H60-500	% 60 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 500 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H60-550	% 60 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 550 °C'de aktivasyon uygulanan numune
H60-600	% 60 derişime sahip H ₃ PO ₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 600 °C'de aktivasyon uygulanan numune

(Devamı) Kısaltmalar

K10-300	% 10 derişime sahip KOH çözeltilisi ile impregne edilmiş, 300 °C'de aktivasyon uygulanan numune
K10-350	% 10 derişime sahip KOH çözeltilisi ile impregne edilmiş, 350 °C'de aktivasyon uygulanan numune
K10-400	% 10 derişime sahip KOH çözeltilisi ile impregne edilmiş, 400 °C'de aktivasyon uygulanan numune
K10-450	% 10 derişime sahip KOH çözeltilisi ile impregne edilmiş, 450 °C'de aktivasyon uygulanan numune
K10-500	% 10 derişime sahip KOH çözeltilisi ile impregne edilmiş, 500 °C'de aktivasyon uygulanan numune
K10-550	% 10 derişime sahip KOH çözeltilisi ile impregne edilmiş, 550 °C'de aktivasyon uygulanan numune
K10-600	% 10 derişime sahip KOH çözeltilisi ile impregne edilmiş, 600 °C'de aktivasyon uygulanan numune
K20-300	% 20 derişime sahip KOH çözeltilisi ile impregne edilmiş, 300 °C'de aktivasyon uygulanan numune
K20-350	% 20 derişime sahip KOH çözeltilisi ile impregne edilmiş, 350 °C'de aktivasyon uygulanan numune
K20-400	% 20 derişime sahip KOH çözeltilisi ile impregne edilmiş, 400 °C'de aktivasyon uygulanan numune
K20-450	% 20 derişime sahip KOH çözeltilisi ile impregne edilmiş, 450 °C'de aktivasyon uygulanan numune
K20-500	% 20 derişime sahip KOH çözeltilisi ile impregne edilmiş, 500 °C'de aktivasyon uygulanan numune
K20-550	% 20 derişime sahip KOH çözeltilisi ile impregne edilmiş, 550 °C'de aktivasyon uygulanan numune
K20-600	% 20 derişime sahip KOH çözeltilisi ile impregne edilmiş, 600 °C'de aktivasyon uygulanan numune
K30-300	% 30 derişime sahip KOH çözeltilisi ile impregne edilmiş, 300 °C'de aktivasyon uygulanan numune
K30-350	% 30 derişime sahip KOH çözeltilisi ile impregne edilmiş, 350 °C'de aktivasyon uygulanan numune
K30-400	% 30 derişime sahip KOH çözeltilisi ile impregne edilmiş, 400 °C'de aktivasyon uygulanan numune
K30-450	% 30 derişime sahip KOH çözeltilisi ile impregne edilmiş, 450 °C'de aktivasyon uygulanan numune
K30-500	% 30 derişime sahip KOH çözeltilisi ile impregne edilmiş, 500 °C'de aktivasyon uygulanan numune
K30-550	% 30 derişime sahip KOH çözeltilisi ile impregne edilmiş, 550 °C'de aktivasyon uygulanan numune
K30-600	% 30 derişime sahip KOH çözeltilisi ile impregne edilmiş, 600 °C'de aktivasyon uygulanan numune
IRS	Internal Reflectance Spectroscopy
IUPAC	The International Union of Pure and Applied Chemistry
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
TUAM	Teknoloji uygulama ve Araştırma Merkezi
UV-Visible	Ultraviyole ve görünür ışık

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Amorf karbon yapısı. 6
Şekil 2.2	Aktif karbonun gözenek yapısı (Sarıcı 2008). 7
Şekil 2.3	Grafitin (a) ve aktif karbonun (b) üç boyutlu yapısı. 13
Şekil 2.4	Aktif karbon yapısında mevcut olan gözeneklerin gösterimi (Zhang 2004).15
Şekil 2.5	Aktif karbon yapısında bulunan bazı fonksiyonel gruplar. 18
Şekil 2.6	Aktif karbon üretim şeması (Gündoğdu 2010). 23
Şekil 2.7	Fiziksel aktivasyon işlemine ait akım şeması. 29
Şekil 2.8	Aktif karbonun çeşitli sıvı faz uygulamaları (Oransal olarak verilmiştir)... 33
Şekil 2.9	Aktif karbonun çeşitli buhar ve gaz fazı uygulama oranları (Oransal olarak verilmiştir) 38
Şekil 2.10	IUPAC'ın gaz adsorpsiyon izoterm sınıflandırması (IUPAC 1984,1995)...47
Şekil 2.11	Bet izotermi temsili gösterimi. 53
Şekil 3.1	Metilen mavisinin kimyasal yapısı..... 72
Şekil 3.2	Metilen mavisinin absorpsiyonunun dalga boyu grafiği (İnt.Kyn.2). 74
Şekil 3.3	Yüzey alanı ölçümünde kullanılan cihaz. 77
Şekil 3.4	SEM (Mikroyapı) analizinde kullanılan cihaz. 78
Şekil 4.1	H ₃ PO ₄ aktivasyon ajanı ile aktifleştirilmesi sonrası farklı karbonizasyon sıcaklıklarındaki katı ürün verimi değişim grafiği..... 82
Şekil 4.2	KOH aktivasyon ajanı ile aktifleştirilmesi sonrası farklı karbonizasyon sıcaklıklarındaki katı ürün verimi değişim grafiği..... 84
Şekil 4.3	H ₃ PO ₄ ajanı derişiminin artması ile katı ürün verimindeki değişim grafiği. 85

Şekil 4.4	KOH aktivasyon ajanı derişiminin artması ile katı ürün verimindeki değişim	86
Şekil 4.5	Standart metilen mavisi çözeltilerinden elde edilen kalibrasyon eğrisi.	88
Şekil 4.6	Farklı yöntemler ile elde edilmiş olan aktif karbon numunelerine ait BET yüzey alanı ölçüm sonuçları grafiği.....	93
Şekil 4.7	CS kodlu aktif karbon numunesi için N ₂ adsorpsiyon izoterm grafiği.	94
Şekil 4.8	K20-400 kodlu aktif karbon numunesi için N ₂ adsorpsiyon izoterm grafiği	94
Şekil 4.9	H30-400 kodlu aktif karbon numunesi için N ₂ adsorpsiyon izoterm grafiği	95
Şekil 4.10	H40-400 kodlu aktif karbon numunesi için N ₂ adsorpsiyon izoterm grafiği	95
Şekil 4.11	H50-400 kodlu aktif karbon numunesi için N ₂ adsorpsiyon izoterm grafiği	96
Şekil 4.12	H60-400 kodlu aktif karbon numunesi için N ₂ adsorpsiyon izoterm grafiği	96
Şekil 4.13	H50-400 aktif karbon numunesine ait DFT plus gözenek boyut dağılımı...	97
Şekil 4.14	CS aktif karbon numunesine ait DFT plus gözenek boyut dağılımı.	98
Şekil 4.15	CS kodlu aktif karbon örneğine ait FT-IR görüntüsü.	99
Şekil 4.16	H30-400 kodlu aktif karbon örneğine ait FT-IR görüntüsü.	100
Şekil 4.17	H40-400 kodlu aktif karbon örneğine ait FT-IR görüntüsü.	100
Şekil 4.18	H50-400 kodlu aktif karbon örneğine ait FT-IR görüntüsü.	101
Şekil 4.19	H60-400 kodlu aktif karbon örneğine ait FT-IR görüntüsü.	101
Şekil 4.20	K20-400 kodlu aktif karbon örneğine ait FT-IR görüntüsü.	102
Şekil 4.21	Kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilen ve standart olarak kullanılan aktif karbon örneklerine; (A) K20-400, (B) CS, (C) H30-400, (D) H40-400, (E) H50-400, (F) H60-400'e ait FT-IR görüntüleri.	102

Şekil 4.22 CS kodlu aktif karbon örneği için (A) 200 kat büyütülmüş, (B) 400 kat büyütülmüş, (C) 750 kat büyütülmüş, (D) 1500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.	105
Şekil 4.23 K20-400 kodlu aktif karbon örneği için (A) 200 kat büyütülmüş, (B) 400 kat büyütülmüş, (C) 750 kat büyütülmüş, (D) 1500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.	105
Şekil 4.24 H30-400 kodlu aktif karbon örneği için (A) 200 kat büyütülmüş, (B) 400 kat büyütülmüş, (C) 750 kat büyütülmüş, (D) 1500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.	106
Şekil 4.25 H40-400 kodlu aktif karbon örneği için (A) 200 kat büyütülmüş, (B) 400 kat büyütülmüş, (C) 750 kat büyütülmüş, (D) 1500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.	106
Şekil 4.26 H50-400 kodlu aktif karbon örneği için (A) 200 kat büyütülmüş, (B) 400 kat büyütülmüş, (C) 750 kat büyütülmüş, (D) 1500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.	107
Şekil 4.27 H60-400 kodlu aktif karbon örneği için (A) 200 kat büyütülmüş, (B) 400 kat büyütülmüş, (C) 750 kat büyütülmüş, (D) 1500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.	107

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Çeşitli adsorbanların yıllık satış gelirleri.	8
Çizelge 2.3 Aktif karbonun gözenek yapıları (Ruthven 1984).	14
Çizelge 2.4 Ticari aktif karbon üretiminde kullanılan bazı hammaddeler.	24
Çizelge 2.5 Aktif karbon üretiminde kullanılan bazı başlangıç maddelerinin özellikleri (Dertli 2004)	26
Çizelge 2.6 Aktif karbon ile yapılan sıvı faz uygulamaları.....	34
Çizelge 2.7 Aktif karbonun buhar ve gaz fazındaki uygulama alanları.	39
Çizelge 2.8 Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonları birbirinden ayıran farklılıklar (Ülküseven 1993).....	42
Çizelge 2.9 (R_L) değeri ile izoterm tipleri arasında oluşan ilişki (Genç 2005, Hamaaed and Daud 2008).....	51
Çizelge 3.1 Çalışma süresince yapılan analizlerde kullanılan cihazlar.....	59
Çizelge 3.2 H_3PO_4 ile aktifleştirilmiş numunelerin karbonizasyon aşaması sonrasında elde edilen aktif karbon örneklerinin kodlanması.	67
Çizelge 3.3 KOH ile aktifleştirilmiş numunelerin karbonizasyon aşaması sonrasında elde edilen aktif karbon örneklerinin kodlanması.	70
Çizelge 4.1 Kamış maddesinde bulunan kül miktarı analiz sonuçları.	79
Çizelge 4.2 Kamış maddesinde bulunan uçucu madde miktarı tayini analiz sonuçları.	80
Çizelge 4.3 Kamış maddesinde bulunan sabit karbon miktarı tayini analiz sonuçları.....	80
Çizelge 4.4 Kamış maddesinde bulunan nem miktarı tayini analiz sonuçları.....	80
Çizelge 4.5 Kamış hammaddesinin karakteristik analiz sonuçları.	81

Çizelge 4.6	H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş ve farklı karbonizasyon sıcaklıklarında oluşan katı ürün verim sonuçları.....	82
Çizelge 4.7	KOH ile aktifleştirilmiş ve farklı karbonizasyon sıcaklıklarında oluşan katı ürün verim sonuçları.....	83
Çizelge 4.8	Değişen derişimdeki standartların absorbens değerleri.....	87
Çizelge 4.9	H ₃ PO ₄ aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen yirmi sekiz farklı aktif karbon örneğinin absorbens ve % konsantrasyon değerleri.....	89
Çizelge 4.10	KOH aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen yirmi bir farklı aktif karbon örneğinin absorbens ve % konsantrasyon değerleri.....	90
Çizelge 4.11	Derişik metilen mavisi çözeltilerinden UV-Visible spektrofotometresi ile elde edilen absorbens ve konsantrasyon değerleri.....	91
Çizelge 4.12	Farklı yöntemlerle elde edilmiş aktif karbon numunelerinin BET yüzey alanı ölçüm sonuçları.....	93
Çizelge 4.13	H50-440 ve CS aktif karbon numunelerinin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması.....	99

1. GİRİŞ

Çevre kirliliği günümüzde çeşitli boyutlarda karşımıza çıkan, insanoğlunun sebep olduğu ve insanlar tarafından çözüme ulaştırılması gereken önemli bir sorundur. Bu kirlilik biyosfer ile insan yaşamının geleceği için devamlı bir tehlike oluşturmaktadır. Biyolojik ile kimyasal atıklar havada, suda ve toprak üzerinde çevre kirliliği meydana getirmektedir. Sanayi, ev, tarım ve hayvancılık çalışmaları sonucu meydana gelen ve içerisinde biyolojik ve kimyasal kirlilikleri barındıran sular, atık su olarak tanımlanır. Oluşan bu atık sular göl, deniz ve akarsularla buluşmakta ve çevre kirliliğini meydana getirmektedir. Atık sularda çevre kirliliği meydana getiren zararlı bileşikler ise; ağır metal bileşikleri (antimon, arsenik, bor, bakır, baryum, çinko vb.), radyoaktif atıklar, organik çözücüler, aromatik ve alifatik karbonlar, boyalar, asbest, rafinasyon ve damıtma işlemleri sonucu meydana gelen bileşikler olarak özetlenebilir (Çiçek 2005).

Bertaraf atık su arıtımında genellikle biyolojik ve kimyasal arıtma teknikleri kullanılmaktadır. Adsorbant kullanımı fiziksel ve kimyasal tekniklerle arıtılmış suların kalitesinin artırılmasında geçmişten günümüzedeki kullanılmaktadır. Kirletici miktarının ve kirlilik yükünün artmasına bağlı olarak daha güçlü ve tekrarlanabilir adsorbantlara ihtiyaç duyulmuştur ve araştırmalar bu yönde artmıştır.

Adsorpsiyon sıvı veya gaz moleküllerinin katı yüzeyinde tutunması olayıdır. Adsorpsiyon olayı iki şekilde meydana gelmektedir. Bunlar fiziksel ve kimyasal adsorpsiyondur. Adsorpsiyon çalışmalarında; kinetik, denge ve termodinamik sonuçlar oluşur. Adsorpsiyon olayının meydana gelmesinde birçok parametre etkin rol oynar. En önemli parametre kullanılan adsorban cinsidir. Adsorban olarak kullanılan başlıca yapılar; kil, zeolit ve aktif karbon vb. yapılarıdır. Aktif karbon yüksek adsorplama özelliği ve üretim yöntemlerinin avantajlarından dolayı diğerlerine göre daha çok tercih edilmektedir (Patrick 1995, Bansal and Goyal 2005).

Karbon içeriği yüksek birçok malzemeden fiziksel ve kimyasal aktivasyonla üretilen aktif karbonlar çok sayıda gözeneğe ve geniş yüzey alanına sahip olmasından dolayı yüksek miktarda adsorpsiyon özelliğine sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı aktif

karbonlar kirliliklerin yok edilmesinde ve safsızlıkların giderimin de olmak üzere birçok uygulama alanında adsorban olarak uzun zamandır tercih edilmektedir. (Bansal and Goyal 2005, Marsh and Rodríguez 2006). Endüstride yüksek maliyetlerinden dolayı aktif karbon kullanımı azdır. Bu sebeple farklı tarımsal ürünlerden veya atıklardan istenilen amaca uygun düşük maliyetli ve farklı özelliklerde aktif karbon üretimi artmıştır. Ticari kullanım amacı için üretilen aktif karbonlar genelde; kömür, turba, linyit, hindistan cevizi gibi hammaddelerden üretilmektedir. Aktif karbon üretiminde alternatif olarak kullanılacak diğer bazı hammaddeler ise; polimerler, badem kabukları, elma küspesi, şeker kamışı bağı, odun kömürü, meyve çekirdekleri, fındık kabuğu, zeytin çekirdeği, hindistan cevizi kabuğu, ceviz kabuğu, pirinç kabuğu, polimer atıkları, tarımsal faaliyetler sonucu oluşan atıklar, hurma çekirdekleridir (Küçükgül 2004, Gündoğdu 2010).

Aktif karbon kimyasal ve fiziksel aktivasyonla veya iki yöntemin beraber kullanılmasıyla üretilmektedir. Fiziksel aktivasyon karbon içeriğine sahip hammaddenin çeşitli gazlarla ideal sıcaklık ve gaz akış hızı ile ısıtılarak uygulanmasıdır. Kimyasal aktivasyonda ise uygun kimyasal ($ZnCl_2$, $NaOH$, $LiOH$, H_2SO_4 , H_3PO_4 , KOH gibi) yardımıyla hammaddeye aktivasyon ve karbonizasyon işlemlerinin beraber uygulanmasıdır. Kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbonlar, fiziksel aktivasyonla üretilen aktif karbonlardan daha büyük gözeneklere sahiptir (Erdoğan ve Oğuz 2010).

Anadolu'nun batı kesimlerinde sulak alanlarda kendiliğinden yetişen kamışın aktif karbon üretiminde tercih edilmesi, kamışa kolay ulaşılabilirliği sebebiyle pratik ve ucuz bir seçim olacaktır. Bu çalışmada ise Afyonkarahisar / Bolvadin eber gölü çevresinde kendiliğinden yetişen kamışları (*Phragmites Australis*) hammadde olarak seçilip, aktif karbon üretimi araştırılmıştır. Göl çevresinden toplanan kuru kamışlar ön işlem olarak yapraklarından ayrıldı ve bağ makasıyla kırpıldı (<0,5 cm). İkinci aşama olarak aktivasyon işlemi için H_3PO_4 (asidik) ve KOH (bazik) kimyasalları tercih edildi. Üçüncü ve son aşama da ise karbonizasyon işlemi için farklı sıcaklıklar seçildi. Kamıştan elde edilen aktif karbonların performansları incelendi ve referans madde olarak ise Merck marka ticari aktif karbon kullanıldı.

Aktif karbon ÷lkemize ithalat yoluyla girmektedir. Fakat g÷mr÷k kayıtlarında aktif karbon adında bir belgeleme bulunmamaktadır. Aktif karbon çeşitli diğ er adlarda, reaktif madde veya kimyasal madde sınıfıyla ÷lkemize girmektedir. Bu sebeple yıllık kullanım miktarı için resmi bir rakam söylemek zordur. Son zamanlarda askeri amaçla kullanımı da artmaktadır. Stratejik önemi artan aktif karbonun yerli teknoloji ile üretimi önem kazanmıştır (Küçükğöl 2004).

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Kamış (*Phragmites Australis*)

Kamış poaceae familyasına bağlı arundineae sınıfında bulunur (Clayton 1967). Phragmites cinsi dünya üzerinde dört tür olarak görülmektedir. P.australis dünyanın çoğu bölgesinde yaygın bir şekilde görülürken, *Pharagmites japonicus Steudel* Japonya, Rusya ve Çin'in doğu bölgelerinde karşılaşılmaktadır, *Pharagmites karka (Retz.) Trin.* Tropikal Afrika, Kuzey Avusturalya ve Asya'nın güney bölgesinde karşılaşılrken, *Pharagmites mauritanus Kunth.* Hint okyanusunda bulunan bazı adalarda ve Tropikal Afrika bölgelerinde bulunmaktadır (Clayton 1967). *P. Austrialis* (Kamış) ise ülkemizde çok yaygın bir şekilde rastlanan su bitkisidir.

Taksonomide kamış sözcüğünün özel bir anlamı yoktur. Genel olarak buğdaygiller familyasından *arundo*, *gynerium*, *bambusa*, *phragmites*, *phalaris* cinsinden bitkilere ve yılanıyastığıgillerden *acorus* ve hasırotugillerden *typha* cinsleri halk arasında kamış olarak adlandırılır. Fakat kelimenin morfolojik ve ekolojik bir anlamı vardır: kamış olarak adlandırılan bütün bitkiler durağan tatlı suların kenarlarında ya da sığ suların içlerinde yetişen köksaplı yada kökten sürgün süren çok yıllık bitkilerdir. Bu bitkilerin çoğu şerit yapraklı, uzun boylu ve başak çiçeklidirler. İçi boş veya dolu olan boğumlu, ince ve uzun sapları rüzgarda savrulurlar ve bu sayede tohumlarını çevreye dağıtırlar. Sık olarak yetiştikleri alanlar kamışlık olarak adlandırılmaktadır. Kamış adıyla en çok bilinen iki bitki vardır. Süpürge kamış olarak da bilinen kamış (*Phragmites Australis*) ve kargı olarak da bilinen masura kamışıdır. Adi kamış mavimsi yeşil renklere sahip şerit biçiminde yaprakları bulunan, saplarının uç kısımlarında başak çiçekleri bulunan, 1-4 m boyutlarında ince uzun saplı (0,5-1,2 cm) çok yıllık su bitkisidir. Anadolu göllerinde, akarsularda ve bataklıklarda bolca bulunur. Kullanım alanı olarak bazı bölgelerde sap ve yapraklarından yararlanılarak kağıt fabrikalarında kağıt imalatında hammadde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca halk hekimliğinde kurutulmuş kök saplarından; gut ve romatizma rahatsızlıklarında, idrar yolları hastalıklarında (idrar artırıcı) ve kan temizleyici olarak yararlanılmaktadır. Masura kamışı ise Anadolu'nun batısında tarla kenarlarında çit bitkisi olarak kullanılır. Masura kamışının boyu

5-6 m'ye, sap çapı ise 3-3,5 cm'ye ulaşabilir. Genellikle saplarından üflemeli çalgı (kaval, ney) ve sepet yapılmaktadır (Tursun 2014).

2.1.1 Ekolojik İstekleri ve Yayılma Şekli

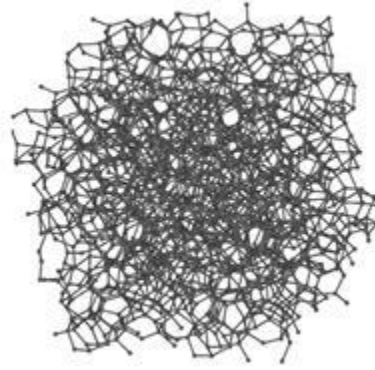
Phragmites Australis Dünyanın çoğu bölgesinde karşılaşılan istilacı bir bitkidir. Türkiye de *P.australis*'e sulama yapılan ve taban suyu yüksek olan arazilerde, meyve bahçelerinde sebze ve tahıl yetiştirilen alanlarda sıkça rastlanmaktadır. Kamış Asya, Avrupa, Afrika, Amerika ve Avustralya da yaygın olarak bulunmaktadır. Kamışın yoğun şekilde yetişmesi su rejimi ile azot döngüsünü değiştirmektedir. Bu sebepten dolayı bataklık ekosistemlerinin yapı ve fonksiyonları da değişir (Tursun 2014). Ayrıca sulak alanların habitat ve doğal çeşitlilik niteliklerini de azaltmaktadır (Samison 1994, Mayerson *et al.* 2000).

Kamış için en uygun fotosentez sıcaklığı 18-40 °C arasındadır (Mayerson et al. 2000). Temmuz ve Ağustos aylarında en düşük karanlık solunumun ve en yüksek fotosentez düzeyinde canlı kütle oluşumu görülmektedir. Kamışa yapılan gübreleme eğer azot (N) ile yapılırsa fotosentez oranı artar, fakat gübreleme potasyum (K) ile yapılırsa kamışın büyümesinde bir değişiklik görülmeyecektir. Kamışların geniş alanlara dağılmasının sebebi tohumlarıdır. *P. Australis* tohumları rüzgar sayesinde, rizozomlar ise tarım makinaları, araçların tekerlerine yapışan çamurlar ve tarım aletleri gibi benzeri araçlar yardımıyla yayılmaktadır. Kamış rizomlarının artışı için en uygun sıcaklık 30-40 °C'ler arasındadır. Tohum çimlenmesi için gerekli olan şartlar ise; sıg su, ışık, 10-30 °C ve yeterli havalandırmadır (Haslam 1968).

Toprak altı gövdeleri veya tomurcuklar üç yıl içerisinde olgun kamış saplarına dönüşürler (Haslam 1968). Toprak altı gövdeleri çeşitli yollarla taşınırlar ve yeni sürgünlerin oluşmasını sağlarlar (Haslam 1968). Olgun bir kamış bitkisinin toprak altı gövdesi sayesinde iki metre yayılabildiği görülmektedir. Toprak altı rizomlarının meydana getirdiği yayılma 200 gövde/m² dir.

2.2 Aktif Karbon

Aktif karbon büyük kristalleri olan amorf bir yapıya sahiptir. Amorf karbon yapısı Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Geniş iç gözenek yapısına sahip karbonlu bir adsorbans olarak tanımlanmaktadır. Aktif karbon, geniş özgül yüzey alanı ve yüksek gözeneklere sahip bir malzemedir. Bu sebepten dolayı gaz ve sıvı faz uygulamalarında tehlikeli bileşenlerin ortamdan uzaklaştırılmasında sıkça kullanılır. Aktif karbonların % 80'i (~ 300 000 ton/yıl) sıvı faz uygulamalarında kullanılırken, geriye kalan % 20'si ise gaz fazı uygulamalarında kullanılmaktadır (Bansal and Goyal 2005) .



Şekil 2.1 Amorf karbon yapısı.

Aktif karbonun yapışını %85-95 oranıyla karbon oluşturur. Aktif karbonda ayrıca azot, kükürt, oksijen ve hidrojen gibi elementlerde bulunmaktadır. Bu atomlar hammaddeden, aktivasyon aşamasından veya proses aşamasındaki kimyasallardan türetilmektedir. Basit bir aktif karbon bileşiminde % 88 C, % 0,5 H, % 0,5 N, % 1 S ve % 6-7 O ve kül bulunur (Bansal and Goyal 2005). Aktif karbonların gözenek hacimleri genel olarak 0,2 mL/g'dan büyük ve iç yüzey alanları ise 400 m²'den (azot gazı kullanılarak BET yöntemine göre ölçülen yüzey alanı) daha yüksektir. Gözenek çapları üç ile birkaç bin angstrom arasında değişiklik göstermektedir.

Kömür ve selülozik maddelerden aktif karbonlar hazırlanabilir. Aktif karbon üretiminde çeşitli tarımsal ürünler üzerinden çalışmalar yapılmıştır. Bu tarımsal ürünlerden aktif

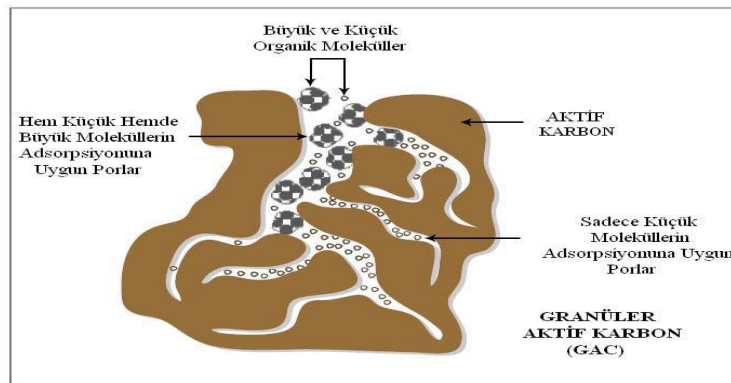
karbon eldesi oldukça ekonomiktir (Köseoğlu 2005).

Aktif karbon; koku, renk ve tat gidericidir. Ayrıca organik ve organik olmayan kirliliklerin giderilmesinde de kullanılmaktadır. Her katı madde için adsorbandır denebilir. Ancak aktif karbon adsorbantların arasında en ilginç olanıdır. Aktif karbonun yapısı hakkında geçmişten bugüne detaylı bilgiler edinilmiştir, yüzey fonksiyonel grupların belirlenmesinde ise IRS (Internal Reflectance Spectroscopy) tekniği kullanılarak çeşitli aktivasyon koşullarında detaylı incelemeler yapılmıştır.

Aktif karbonda önemli parametrelerden biri de tanecik boyut dağılımıdır. Adsorplama kapasitesi bu tanecik boyutları ile ters orantılıdır. Yani küçük tanecikleri olan aktif karbonlar daha yüksek adsorplama kapasitesine sahiptirler (Köseoğlu 2005).

Adsorbantlar gözenek büyüklüğü yarıçaplarına göre (The International Union of Pure and Applied Chemistry) IUPAC tarafından üçe ayrılmıştır. (Patrick 1995). 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 ($r < 0,5 \text{ nm}$) (Toles et al. 2000).



Şekil 2.2 Aktif karbonun gözenek yapısı (Sarıcı 2008).

Aktif karbonda iç yüzey alanının (aktif karbonun toplam yüzey alanının yaklaşık % 95'i) geniş bir kısmını mikro gözenekler oluşturmaktadır. Adsorbantın molekül boyutları mikro gözeneklere girmesine engel olacak kadar büyük değilse, adsorpsiyon kapasitesini mikro gözenekler belirlemektedir. Mikro gözenek yapıları kılcal yoğunlaşmanın (capillary condensation) başlangıcında düşük bağıl buhar basıncı ile dolmaktadır. Mezo gözenekler toplam yüzey alanının yaklaşık olarak % 5'ini kapsamaktadır. Kılcal yoğunlaşmanın meydana gelmesinin ardından Mezo gözenekler yüksek bağıl basınçta dolar (Bansal and Goyal 2005, Marsh and Rodríguez 2006).

Ticari adsorpsiyon kullanımında önemli dört tip adsorban vardır. Bunlar; zeolitler, aktif alüminalar, silika jeller ve aktif karbondur. Bu dört adsorbanın dünya çapında yıllık satış gelirleri Çizelge 2.1'de verilmiştir (Yang 2003). Aktif karbon hem gaz hem de sıvı faz uygulamalarında, çok çeşitli ve çok farklı kirletici türlerine karşı etkili olmasından dolayı oldukça fazla tüketilmektedir.

Çizelge 2.1 Çeşitli adsorbanların yıllık satış gelirleri.

Adsorbent Tipi	Satış Geliri (milyon \$)
Aktif Karbon	1000
Zeolitler	100
Silikajel	27
Aktif Alümina	26

Aktif karbonu diğer adsorbentlerden ayıran özellikler arasında;

- Ayırma ve saflaştırma gibi endüstriyel proseslerden önce nem giderme işlemine gerek kalmaması,
- Geniş ve girilebilir iç yüzey alanına sahip olmasından dolayı polar olmayan veya çok az polar olan molekülleri adsorplama özelliği bulunması,
- Adsorpsiyon temelini Vander Wals bağlarına dayanması ve rejenerasyon için gerekli olan enerji ihtiyacının diğer adsorbentlere oranla düşük olması (Yang 2003).

2.2.1 Aktif Karbonun Tarihçesi

Aktif karbonun tarihteki ilk kullanımını hakkında bir bilgi yoktur, fakat çok eski tarihlere dayanan bir geçmişi olduğu bilinmektedir. Aktif karbonun tarihi kullanım süreci Çizelge 2.2’de kronolojik sırayla verilmiştir (Patrick 1995, Bandosz 2006).

Çizelge 2.2 Aktif karbonun tarihçesi.

MÖ 3750	Aktif karbonun en eski kullanımının Sümerler ve Mısırlı’larca olduğu bilinmektedir. Mısırlı’lar ve Sümerler bronz üretim aşamasında bakır, kalay ve çinkonun indirgenmesinde odun kömürü kullanmışlardır. O dönemde odun kömürü dumansız yakıt olarak da kullanılmaktaydı.
MÖ 2650	Kemik kömürünü Mısırlılar Perneb’sin mezarının duvar resimlerini çizerken kullanmışlardır.
MÖ 1550	Mısırlılar odun kömürünü tıp alanındaki uygulamalarda kullanmıştır. Tıp alanında bağırsak bölgeleri ile çürüyen yaralardan çıkan kötü kokuların adsorplanmasında odun kömürü kullanılmıştır.
MÖ 460	Piliny ve Hipokrat odun kömürüyle filtre edilmiş olan suyun kötü tadınının, kokunun, epilepsi, chorosis ve anthrax gibi birçok hastalığın önlenmesinde kullanılmasını önermiştir.
MÖ 450	Portekiz antik gemilerinde kullanılan içme sularının odun kömüründen yapılmış varillerde muhafaza edildiği görülmüştür. 18. Yüzyıla kadar bu uygulama devam etmiştir. Aynı tarihlerde Hindistan’da da içme suyunun temizlenmesinde odun kömürünün ve kumun filtre amacıyla kullanımına rastlanmıştır.
157	Claudius Galen ise birçok hastalığın tedavisinde bitki ve hayvan kaynaklı karbonların kullanıldığı 500 civarı tıbbi uygulaması olduğunu belirtmiştir.
1773	Scheele karbon tozlarının özel adsorplama özellikleri hakkında incelemeler yapmıştır. Farklı hammaddelerden elde edilen aktif karbonlar ile adsorbe edilen çeşitli gazların hacimlerini belirlemeye çalışmıştır.

Çizelge 2.2 (Devamı) Aktif karbonun tarihçesi.

1785	Lowitz, tıbbi kaynaklı kötü kokuların ve çeşitli organik tabanlı kimyasal buharlarının adsorbe edilmesinde odun kömürünün kullanımını yeniden araştırmıştır. Ayrıca odun kömürünün sulu çözeltilerdeki renk giderimin de kullanılabilirliğini incelemiştir. Odun kömürü tartarik asit üretiminde ticari olarak uygulanmıştır. Bu uygulama odun kömürünün adsorplama özelliğinin sıvı faz uygulamasının ilk örneğidir.
1793	Dr. D.M. Kehl ise tıp uygulamalarında odun kömürünü, kangrenden oluşan kötü kokuların gideriminde kullanmıştır. Bu işlem günümüzde gaz fazı adsorpsiyonu olarak değerlendirilir. Ayrıca hayvan dokularından üretilen karbonları çözeltilerden renk gideriminde ve suların filtre edilmesinde kullanılmasını önermiştir.
1794	Endüstride aktif karbonun ilk kullanımı, İngiltere’de şeker üretim prosesinde renk gideriminde kullanılmasıdır. 1808’den önce odun kömürü şeker rafinerisinde renk gideriminde kullanılmasına rağmen ilk patent 1812’de İngiltere’de alınmıştır.
1805	Fransa’da Gruillon şeker rafinerisinde ham şurubun ağartılmasında yıkanmış ve topraklı odun kömürünü kullanmıştır.
1805-1808	Delessier, odun kömürünü şeker pancarı şurubunun ağartılmasında kullanmıştır. Avrupa’da 1808’den sonra şeker rafinerilerinde odun kömürü ağartıcı olarak kullanılmaya başlanmıştır.
1811	Figuiet, araştırmasında kemikten elde edilen karbonun, odundan elde edilen karbona göre renk giderim kapasitesinin daha çok olduğunu kanıtlamıştır. Kemikten üretilen karbonun ısıtılarak rejenere edildiğini keşfetmiş ve daha hızlı rejenere edilen karbonu granüle kemikten elde etmiştir.
1817	Loseph de Cavalion rejenereasyon metodu ile kemikten elde edilmiş karbon için patent almıştır. Fakat bu metodu başarılı olamamıştır.

Çizelge 2.2 (Devamı) Aktif karbonun tarihçesi.

1822	Bussy, aktif karbon üretiminde hammadde ve ısıtma prosesinin, elde edilen karbonun renk giderim özelliğini ve ürün parçacık boyutunu değiştirdiğini ortaya koymuştur. Uzun süren ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen karbonizasyonun adsorpsiyon özelliklerini ve gözenek boyutunu azalttığını keşfetmiştir. Kandan kayra taşının ısıtılması ile elde edilen karbonun ağartma özelliğinin kemikten elde edilen karbona oranla 20-50 kat daha fazla olduğunu bulmuştur. Bu çalışma termal ve kimyasal süreç ile aktif karbon üretiminin ilk yazılı belgesidir.
1841	Schatten, kemikten elde edilen karbonun üretiminde ısıtma işlemi yerine hidroklorik asit ile yıkanabileceğini bulmuştur. Bu uygulamada karbon üzerinde adsorbe edilen mineral tuzlar uzaklaştırılmıştır. Ayrıca Almanya’da kemikten elde edilen karbon için sürekli bir sistem geliştirilmiştir.
1854	Stenhouse, Londra’daki atık sularda bulunan gaz ve buharlarının uzaklaştırılması aşamasında karbon filtre kullanımını vantilatör sistemleri ile başarmıştır.
1862	Lipscombe, karbonu içilebilir suların saflaştırılmasında kullanmıştır.
1865	Hunter, hammadde olarak Hindistan cevizi kabuğundan elde ettiği karbonun gaz adsorplama özelliğini incelemiştir.
1868	Winse ve Swindells, fosfatı ısıtarak ve kağıt hamuru ilave ederek, günümüzde de ağartma işlemlerinde kullanılan yöntemi bulmuştur. Fakat ticari ölçekte bu işlem kullanılamamıştır.
1872	Kimya endüstrisinde karbon filtre gaz maskeleri kullanılarak civa buharından korunulmuştur.
1881	Kayser tarafından ilk kez gazların çar ile tutunmasında “Adsorpsiyon” terimi kullanılmıştır.
1901	Von Ostrejko, ticari aktif karbonun temellerini atmıştır. Bu süreçte hammaddeye metal klorürler emdirilir. Daha sonra yüksek sıcaklık altında karbondioksit ve su buharı ile karbonizasyon gerçekleştirilir.

Çizelge 2.2 (Devamı) Aktif karbonun tarihçesi.

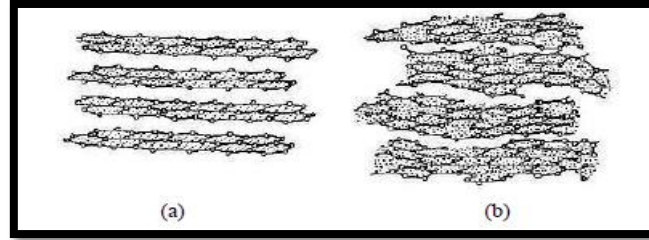
1911	Wijnberg ve Sauer beyaz şeker üretim endüstrisinde ilk kez aktif karbon kullanmıştır. Bu karbona eponit ticari ismi verilmiştir.
1914	Çek Cumhuriyeti'nde talaş hammaddesinden yola çıkılarak $ZnCl_2$ 'nin de aktivasyon ajanı olarak kullanılması ile ilk ticari aktif karbon elde edildi ve Carboraffin adı verildi.
1914-1918	1. Dünya Savaşı'nda kullanılan zehirli gazlardan dolayı, gaz maskelerin üretiminde adsorbent karbonların kullanılmasından dolayı çeşitli metotların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Nikolai Zelinski metal kap içine doldurulmuş aktif karbonlarla üretilen gaz maskelerini önermiştir. Daha sonra Chaney Amerika'da zehirli gazların uzaklaştırılmasında kullanılan ve düşük basınç kaybı sağlayan granüler aktif karbonu Hindistan cevizinden elde etmek için çalışmalar yürütmüştür.
1918-...	1. Dünya Savaşı ardında çeşitli hammaddelerden aktif karbon üretimi oldukça fazlaşmıştır. Badem kabuğu ve Hindistan cevizi kabuğu kullanılarak $ZnCl_2$ ile aktivasyonu ile yüksek gaz ve buhar adsorpsiyon özelliğine sahip mekanik dirençli aktif karbonlar üretilmiştir. Günümüzde ise kullanımı gün geçtikçe artmasında dolayı, farklı hammaddelerden elde edilmiş aktif karbonlar su kaynaklarının korunması, temiz gaz uygulamalarında ve bazı kimyasalların geri kazanım proseslerin de kullanılmaktadır.

2.2.2 Aktif Karbonun Fiziksel Özellikleri

2.2.2.1 Molekül ve Kristal Yapı

Aktif karbonun mikrokristal yapısı karbonizasyon sırasında oluşur. Bu oluşan yapı grafitin yapısını andırmaktadır. Ama aktif karbonun katmanlar arası mesafesi grafitinkine göre farklıdır. Aktif karbondaki katmanlar arası mesafe 0,34 ile 0,35 nm arasında iken grafitte ise bu mesafe 0,335 nm olarak değişmektedir. Aktif karbonun mikrokristal katmanları grafitinkine göre daha düzensiz bir yapı oluşturur. Bu yapıya

Biscoe ve Warren turbostatik adı verilmiştir. Aktif karbon yapısındaki mikrokristalin katmanlarındaki bu düzensizlik hidrojen ve oksijen gibi heteroatomlar ile kafes yapısındaki boşluklardan kaynaklanmaktadır. Turbostatik yapıdaki aktif karbon ile grafitte ait üç boyutlu yapılar Şekil 2.3’de verilmiştir (Basnsal et al. 2005).



Şekil 2.3 Grafitin (a) ve aktif karbonun (b) üç boyutlu yapısı.

2.2.2.2 Yüzey Alanı

Yüzey alanı aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği olarak bilinmektedir. BET (Brunauer-Emmet-Teller) yöntemi ile aktif karbon yüzey alanı kolaylıkla belirlenebilir (Kroschwitz 1992). Bu yöntemde genellikle adsorplanan madde olarak helyum ya da azot gazları kullanılmaktadır. Gazların fiziksel adsorpsiyonla katı malzeme yüzeyine tutunması sayesinde BET yüzey alanı hakkında bilgi sahibi olunur. BET prensibi gazın katı yüzeyinde tek tabakalı fiziksel adsorpsiyonu olarak tanımlanır. Değişik basınçlar altında katı yüzeyine adsorbe olan gaz karışımı miktarları ile sonuca varılır. BET cihazı sayesinde porozite, numunenin gözenek hacmi, aktif yüzey alanı hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür. Yüzey alanı ne kadar büyükse prensip olarak adsorpsiyon merkezlerinin sayısı da o kadar büyük olacağı düşünülür. Ticari olarak kullanılmakta olan aktif karbonların $500-2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ arasında yüzey alanına sahip iken özel amaçlı kullanılan $3500-5000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ yüzey alanına sahip sentetik orijinli aktif karbonlarda bulunmaktadır (Müller and Mehnert 1997).

2.2.2.3 Gözeneklilik (Porozite)

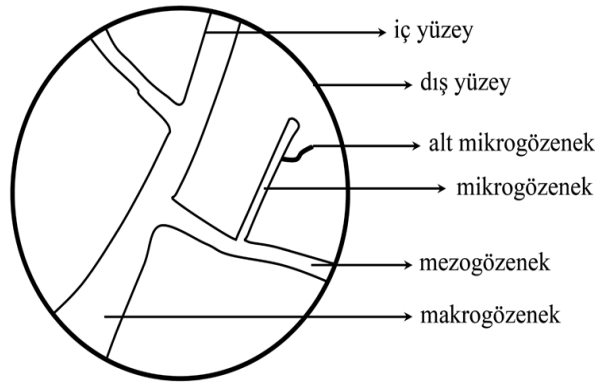
Aktivasyon aşamasında, elementel kristaller arasında bulunan boşluklardaki çeşitli karbon içerikli yapılar ortamdan uzaklaştırılır. Kristallerin grafit tabakalarından karbonlu yapıların uzaklaşması ile organize olmayan karbon yapıları meydana gelir. Bu olayın ardından meydana gelen boşluklara gözenek adı verilir. Çizelge 2.3’de Dubinin önerdiği ve IUPAC tarafından kabul edilmiş olan aktif karbonun özellikleri ve gözenek yapıları hakkında bilgi verilmiştir.

Çizelge 2.3 Aktif karbonun gözenek yapıları (Ruthven 1984).

Gözenek Türü	Mikro Gözenek	Mezo Gözenek	Makro Gözenek
Gözenek	< 2	2-50	>50
Çapı (nm)			
Gözenek	0,15-0,5	0,02-0,1	0,2-0,5
Hacmi			
(cm³/g)			
Yüzey Alanı	100-1000	10-100	0,5-2
(m²/g)			

Aktif karbonun değişen gözenek büyüklükleri sayesinde gözenekli yapılar meydana gelir. Mikro gözenekler, gözenek çapı 2 nm’den az olan gözeneklere denir. Katı bir maddenin 1 gramında bulunan toplam gözenek hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözenek duvarlarının toplam yüzey alanı ise özgül yüzey alanı olarak tanımlanmaktadır. Hacimleri 0,2-0,6 cm³/g olan gözenekler karbonun yaklaşık % 95’ini kapsamaktadır. Adsorpsiyon aşamasında ise mikro gözenekler büyük önem arz etmektedir (Zhang 2004, Bansal and Goyal 2005). 2-50 nm arasında boyutları olan gözeneklere mezo gözenekler veya geçiş gözenekleri adı verilir. Kılcal yoğunlaşma mezo gözeneklerde meydana gelmektedir. Ayrıca mezo gözenekleri mikro gözeneklere giden geçitler olarak da tanımlanmaktadır. Gözenek hacimleri 0,02-0,1 cm³/g arasında değişirken, yüzey alanları ise 10-100 m²/g arasındadır. Mezo gözeneklerde bulunan etkin gözenek çapları 4-20 nm’ye kadar düşebilmektedir (Marsh and Rodríguez 2006).

50 nm'den daha büyük çapa sahip olan gözenekler kılcal yoğunlaşma ile doldurulamazlar ve makro gözenekler olarak isimlendirilmektedirler. Bu yapıların yüzey alanları 0,5-2 m²/g arasında ve gözenek hacimleri ise 0,2-0,8 cm³/g arasında değişiklik gösterir. Makro gözenekler büyük boşluklarından dolayı difüzyonu kolaylaştırır ve karbondaki mezo ile mikro gözeneklere adsorplanacak maddenin ulaşmasını sağlar. Granüllü aktif karbonlarda makro gözenekler karbonun direncini zayıflatır. Şekil 2.4'de aktif karbona yapısında mevcut olan gözenekleri gösterilmektedir (Zhang 2004, Bansal and Goyal 2005, Marsh and Rodríguez 2006).



Şekil 2.4 Aktif karbon yapısında mevcut olan gözeneklerin gösterimi (Zhang 2004).

Gözenek çapı 0,8 nm'den daha küçük olan gözeneklerde bulunur. Bu gözenekler bazı çalışmalarda alt mikro gözenekler olarak tanımlanır. Gözeneklerin küçülmesi aynı zamanda duvar sayısı ve alanını artıracığından özgül yüzey alanının da artmasını sağlayacaktır. Özgül yüzey alanını gözeneklerin büyüklüğünden çok özgül gözenek hacmi arttıracaktır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına aynı zamanda adsorbentin gözenek boyut dağılımı da denmektedir. Adsorplama gücü bir adsorbentin doğal yapısının yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı ile de alakalıdır (Zhang 2004).

Buharların ve gazların adsorpsiyonu için karbondaki mikro gözeneklerin olması yeterlidir. Fakat çözeltilerden adsorpsiyon için mikro gözeneklere ilave olarak, gelişmiş bir mezo ve makro gözenek yapılarına da ihtiyaç vardır. Aktif karbonun adsorplama kapasitesini

gözenek yapısının yanında, aktif karbonun yüzey kimyası da etkilemektedir (Bansal and Goyal 2005). Aktif karbon adsorbent özellikleri için gözenek hacmi, gözenek boyut dağılımı ve yüzey alanı önemlidir. Bu sebepten dolayı gözenek boyutu adsorplanacak maddenin molekül büyüklüğüne ne kadar yakın ise çekim kuvveti de o kadar büyük olacaktır. Buda bize adsorpsiyon uygulamalarında yüzey alanı adsorpsiyonunun tek başına yeterli bir ölçüt olmadığını göstermektedir. Önemli olan parametrenin ise yüzey alanının gözenek boyut dağılımı olduğu anlaşılmaktadır (Bansal and Goyal 2005).

2.2.3 Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri

Aktif karbon yapısında hidrojen ve oksijenle bağ yapmış olan elementler bulunmaktadır. Hammaddeden gelen bu elementler ideal olarak gerçekleşmeyen karbonizasyon işlemi sonrası meydana gelirler ve aktivasyon işlemi boyunca yapının yüzeyi ile kimyasal bağ yaparlar. Aktif karbonun özelliklerini mineral madde yapısı da etkilemektedir. Aktif karbonun bileşimine ve cinsine göre mineral madde yapısı da değişir. Aktif karbon yapısında yaklaşık olarak % 20 civarında mineral maddeler bulunur. Elektrolit yapıya sahip olmayan çözeltilerin adsorpsiyonunda mineral maddelerin küçük miktarı bile önem arz etmektedir. Aktif karbona uygulanan x-ışını difraksiyon paterni, yapının grafit yapısına benzer çok küçük kristallerden meydana geldiğini gösterir. Fakat grafit yapısında mevcut olan tipik üst üste gelmiş tabakalar karbondaki yoktur. Aktif karbon yapısında bulunan kristal yapıları 0,7-1,1 nm kalınlığa ve 2-2,5 nm genişliğe sahiptir. Bu yapılar grafitte gözlenen yapılardan oldukça küçüktürler. Kristal yapıları arasında boşluklar ise amorf yapıya sahip karbon atomları tarafından doldurulur. Düzensiz karbon dizilişi çok sayıda yarık ve çatlakla parçalanmıştır. Bu çatlakları silindirik yapıdaki gözeneklerin (porların) oluşumunu sağlamaktadırlar. Yapıda bulunan çok miktardaki mikro gözenekler, aktif karbon yapısına geniş bir iç yüzey alanı olanağı sağlar. Bu olay ise adsorpsiyon özelliklerinin temelini kapsamaktadır. Aktif karbonun iç ve dış yapısı seçilen başlangıç maddesi bağlı olarak farklılık gösterir. Başlangıç maddesine bağlı olarak yapıda alkali ve toprak alkali yapılar ile silika bileşikleri bulunabilir. Aktif karbon üretim aşamasında gerçekleşen yüzey oksidasyonu, karbonil, hidroksil ve karboksilik gruplar sayesinde karbona amfoter özelliği kazandırır. Amfoter özelliği sayesinde karbonun yüzeyi bazı asidik ve

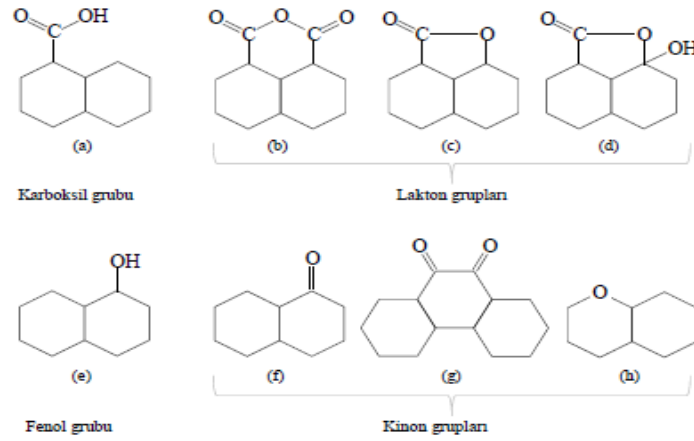
aside karşı bazik olarak davranır (Kroschwitz 1992).

2.2.3.1 Yüzey Fonksiyonel Grupları

Aktif karbonun adsorplama kapasitesi sadece gözenek yapısına bağlı değildir, yüzeyin kimyasal doğasında adsorplamayı etkilemektedir. Aktif karbon yapısında fonksiyonel gruplar halinde heteroatomlar (oksijen, hidrojen, azot ve diğerleri) bulunmaktadır. Oksijen ise karbon yapısı için bilinen en baskın heteroatomdur. Aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini yüzeyinde bulunan grupların modifikasyonu kontrol etmektedir. Aktif karbon yapısında bulunan bazı fonksiyonel gruplar Şekil 2.5’de verilmiştir. Bu bahsedilen gruplar aktif karbonun polaritesini artırmakla beraber reaksiyon merkezi görevini de üstlenmektedirler.

En sık rastlanan karbon yüzeyindeki oksitler ise; fenolik gruplar, karboksilik gruplar, siklik peroksitler, lakton halkaları, kinon türünden yapı taşları ve asit anhidritleridir (Strelko et al. 2002). IR temelli spektroskopik yöntem (Başlıca FT-IR) ile karbonun yüzey yapısı aydınlatılmaktadır. IR spektrumları yardımı ile aktif karbon oluşumu esasındaki yüzey değişiklikleri takip edilir.

Karbonlu bileşikler adsorbent olarak oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Adsorbentler de gözenek yapıları ve yüzey alanlarının öneminin yanında yüzeylerinin kimyası da adsorplama özelliğinde önem arz eder. Karbonun yüzeyindeki heteroatomlar karbonun yüzey kimyasını belirler. Yüzey kimyasını asidik ve bazik yüzey fonksiyonel gruplar değiştirir. Aktif karbon hem asidik hem de bazik özelliğe sahip olduğu bilinmektedir. Fenolik ve karboksilik gruplar ile asidik özellik açıklanabilirken, bazik özelliğini açıklamak zordur. Karbon yüzeyinin temel karakteristik yapısı şimdiye kadar tam olarak anlaşılammıştır. Karbon yüzeyinde bulunan oksijenli yüzey bileşikleri çeşitli teknikler ile belirlenebilir. Bu teknikler Boehm metodu, su adsorpsiyonu ve sıcaklık programlı desorpsiyon yöntemleridir (Rouquerol et al. 1999).



Şekil 2.5 Aktif karbon yapısında bulunan bazı fonksiyonel gruplar.

2.2.3.2 Oksijen Yüzey Kompleksi

Karbon yüzeyine oksidasyon işlemi uygulamanın amacı, fazla miktarda oksijen içeriğine sahip hidrofilik yüzeylerin oluşumunu sağlamaktır. Aktif karbon yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar, karbonizasyon ve aktivasyon aşamaları ile ortamda mevcut olan bazı safsızlıkların hammadde ile teması sonucu meydana gelir (Skim et al. 2000).

Karbon oksijen ile C_xO_y gibi kompleks yapılar oluşturur. bu kompleks yapılar yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldıklarında bozunma olayı başlar ve CO ile CO_2 oluşur. Karbon yüzeyinde oksijen kompleksleri oluşturmanın değişik yolları vardır. Bunlar; oksitleyici çözeltiler veya oksitleyici gazların kullanımı ile oluşur. Oksitleyici gazlar olarak; karbondioksit, azot oksitleri ve su buharları kullanılır. Oksitleyici çözeltilerde ise; nitrik asit, potasyum permanganat, sodyum hipoklorit, sülfürik asit ve amonyum persülfat gibi maddeler kullanılır.

Aktif karbon yüzeyinde oluşan oksitler ikiye ayrılır. Bunlar, asidik ve bazik oksitlerdir. Asidik oksitler, 473-773 K aralığında karbonun oksijen ile yakılmasıyla veya sulu oksidasyon çözeltileri ile temasıyla gerçekleşir. Bazik oksit oluşumu ise şu şekildedir. İnert atmosferde yapılan ısıtma işlemi sonrası yapı oksijenle temas ettirilir ve daha

sonra sıcaklık düşürülmesiyle bazik yüzey oksitleri oluşur. Bazik oksitlerin baskın olduğu yapılara H-karbonlar, asidik oksitlerin baskın olduğu yapılara ise L-karbonlar adı verilir. Elektrokinetik çalışmalarda L-karbonlar negatif, H-karbonlar ise pozitif yüzey potansiyeli oluşturdukları görülmektedir (Cheremisinoff and Ellerbusch 1978).

2.2.4 Aktif Karbon Türleri

Aktif karbonu yüzey karakteristiklerine, yüzey davranışları ve özelliklerine göre sınıflara ayırmak zor ve karmaşık bir işlemdir. Örneğin sadece yüzey alanı bakımından bir sınıflandırma yapmak aktif karbonun kalitesi hakkında tam bir fikir vermez. Çünkü adsorplanan molekül büyüdükçe kullanılabilir yüzey alanı da değişecektir. Yine de gözenek yapısı ve yüzey alanı hakkındaki bilgileri karşılaştırma amacıyla kullanılabiliriz. Adsorpsiyon kapasitesi ise aktif karbonun kalitesini belirleyebilecek tek parametre olarak gösterilmektedir (Akyıldız 2007).

2.2.4.1 Pac (Toz Aktif Karbon)

0,18 mm'den (US. 45 mesh) küçük boyutlarda öğütülmüş olan karbonlardır. Bu karbonlar genelde baca gazı arıtımında ve sıvı faz uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Bu tip karbonlar düşük difüzyon mesafesi ve geniş yüzey alanı özelliğine sahiptirler. Çözelti fazı adsorpsiyonu uygulamalarında oldukça kolay bir şekilde kullanılabilirler. Uygulamada aktif karbon çözeltiye eklenir ve kısa bir süre (5-30 dak.) karıştırılır daha sonra filtrasyon işlemi ile ayrılır. Bu tip aktif karbonlar renk giderme ve tıbbi amaçlı kullanımlarda tercih edilmektedirler (Akyıldız 2007).

2.2.4.2 Gac (Granüler aktif karbon)

0,2-5 mm aralığında boyutlara ve düzensiz partiküllere sahiptirler. Gaz ve sıvı faz uygulamalarında kullanılabilirler. Toz aktif karbonlara göre daha büyük taneciklere ve düşük yüzey alanına sahiptirler. Granül boyutları yapılacak uygulama prosesine göre değişiklik gösterir (Akyıldız 2007).

2.2.4.3 Pellet AC (Pellet aktif karbon)

Basınç altında sıkıştırılan ve 0,8-5 mm aralığında çapları olan silindirik bir yapıya sahiptirler. Yüksek mekanik dayanım, düşük basınç ve az miktarda toz içerdiğinden dolayı genellikle gaz fazı uygulamalarında tercih edilirler (Gündoğdu 2010).

2.2.4.4 Küresel Aktif Karbon

Katrandan aktif karbon üretimi Katori ve arkadaşları (Katori et al. 1977), Nagai ve arkadaşları (Nagai et al. 1975) tarafından gerçekleştirilmiştir. Katran hammaddesini tetralin ile naftalin içerisinde eritilir ve bunun sonucunda küreler elde edilir. Oluşan bu kürelerin nafta çözültüsü ile teması sonucu, naftalin ekstrakte edilir. Bu işlem sonrası gözenekli yapı meydana gelir. Bu gözenekli küre yapıları ağırlıkça % 30 oranında oksijen içeren oksidasyon gazlarının bulunduğu bir ortamda 373-673 K sıcaklıklarına kadar ısıtılmaktadır. Ortamdaki oksijenin % 10'unu katran küreleri kimyasal olarak adsorplar.

Okside olmuş durumdaki küreler amonyaklı ortamda 423-973 K sıcaklıklarına kadar ısıtılır. Isıtma işleminden sonra CO₂ veya su buharı ile aktivasyonu gerçekleştirilir. Oluşan bu karbon yüksek mekanik dayanıma sahiptir. Ayrıca SO₂ ve NO₂ adsorpsiyon kapasiteside oldukça yüksektir.

2.2.4.5 Emprenye Karbonlar

Hammadde olarak iyot, alüminyum, magnezyum, demir, çelik, gümüş, kalsiyum, tersiyer aminler (lityum ve ketonlar) içeren karbonlu yapılardan hazırlanırlar. Örneğin iyotla muamele edilmiş aktif karbonlar gazlı yapılardan SO₂ ve H₂S'in uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılır.

2.2.4.6 Polimer Kaplanmış Aktif Karbon

Fennimore ve arkadaşları (Fennimore et al. 1978) gözenekli yapıya sahip karbonların etrafına geçirgen ve pürüzsüz yapılı polimeri (biocompatible) ince tabakalar halinde kaplamaları sonucu elde ettikleri bir aktif karbon türüdür.

2.2.4.7 Karbon Moleküler Elek (KME)

Düzenli ve küçük mikrogözenek yapısında üretilen aktif karbonlar, karbon moleküler elek özelliğine sahip olurlar. Bu tip aktif karbon üretiminde aktivasyon koşulları ve hammadde seçimi çok önemlidir. Genelde ayırma işlemlerinde kullanılmaktadırlar. Örneğin havada bulunan azot ve oksijen gazlarının ayrılmasında mikro gözenekleri sayesinde farklı difüzyon hızlarından yararlanılarak ayırma işlemi yapılır (Suzuki 1990). Karbon moleküler elek gözenek çapları birkaç angström boyutundadır. Karbon moleküler eleklerin, zeolitlere kıyasla birkaç avantajlı özellikleri vardır. Bunlar;

- Düzlemsel moleküller için iyi derecede şekil seçiciliğine sahiptirler.
- Yüksek hidrofobik özellikleri mevcuttur.
- Yüksek sıcaklık ve korozyona karşı dayanımları vardır.

Bu sebeple zeolit kullanım alanlarında karbon moleküler elek kullanımı düşünülebilir. Karbon moleküler elek yapıları istenen gözenek boyutlarına sahip olacak şekilde üretilir. Zeolit kullanımı kadar yaygın olmamasının sebebi ise üretim teknolojisinde gözenek kontrolü sağlanamaması ve gözenek oluşumunun anlaşılamadığından kaynaklanmaktadır (Kyonati 1999).

2.2.4.8 Aktif Karbon Lifi

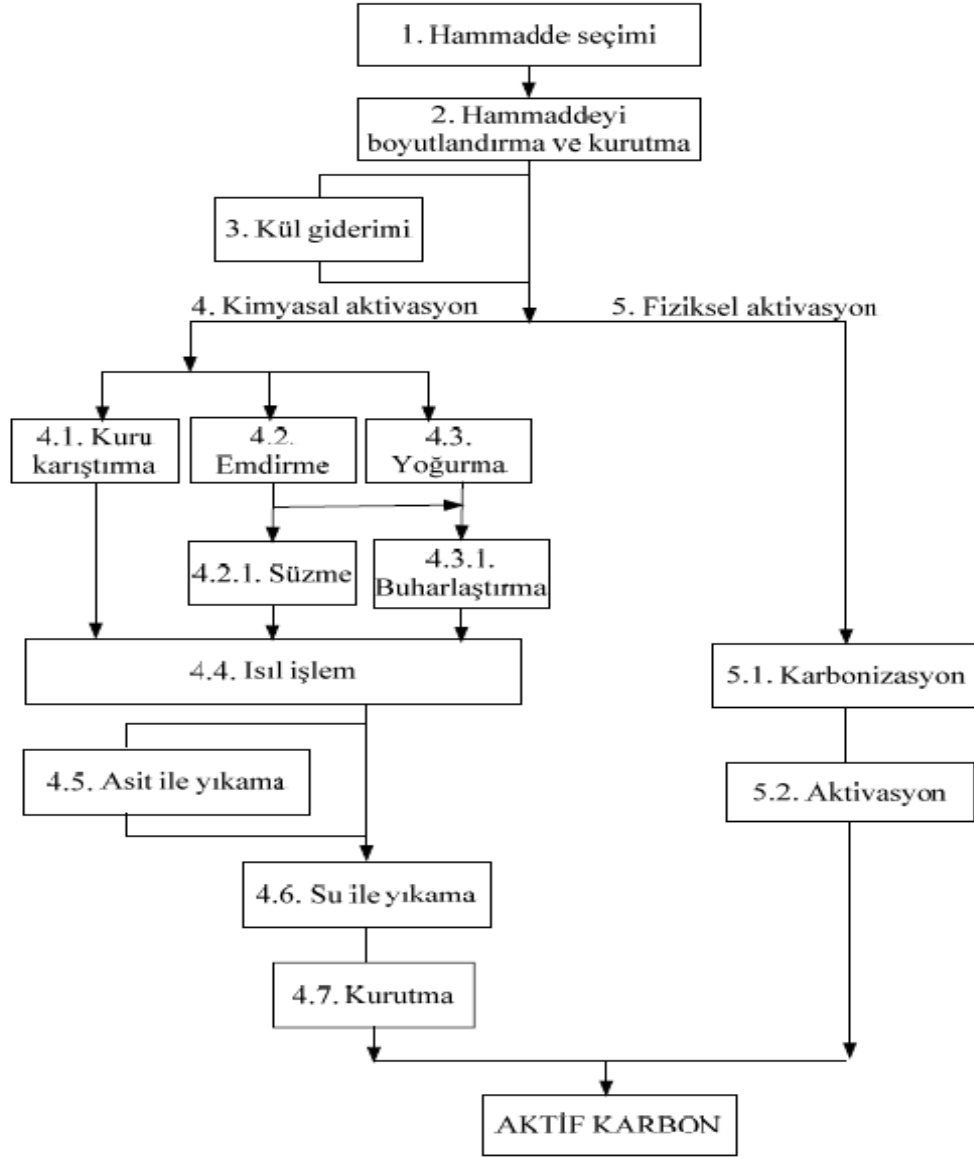
Poliakrilik reçine, fenolik reçine, rayon ve benzeri sentetik lifler inert atmosfer ve yüksek sıcaklıklarda önce karbonizasyon aşamasına sonra ise aktivasyon işlemine tabi tutulur. Sonuç olarak aktif karbon lifleri meydana gelir. Elde ettiğimiz bu yapının diğer yapılara göre üstünlüğü şu şekildedir.

- Düzgün ve dar mikrogözenek yapısına sahip olmasından dolayı adsorbe edilecek faz ile kolay etkileşime girmesi,
- Ufak ve düzgün lif yarıçapları sayesinde daha hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyon sağlaması,
- Grafit yapısından dolayı yüksek elektrik iletkenliğine ve yüksek sıcaklık dayanımına sahip olması,
- Kağıt ve giysi gibi değişik uygulamalarda kuvvetli ve elastik yapısından dolayı kullanılmaktadır (Yang 2003).

Bu üstün özellikleri sayesinde gelecek günlerde aktif karbon lifleri geniş kullanım alanlarına sahip olacağı düşünülmektedir.

2.2.5 Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretimi karbon içeriğine sahip başlangıç maddesinden yola çıkılarak inert bir gaz ortamı ve yüksek sıcaklığın birlikte ve peş peşe uygulanması ile elde edilir. İki ana işlemi mevcuttur. Birisi aktivasyon diğeri ise karbonizasyon (piroliz de denilebilir) ve işlemdir (Cheremisinoff and Ellerbusch 1978). Şekil 2.6'de aktif karbon üretim şeması mevcuttur. Yüksek yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip aktif karbon üretimi için iki ayrı aktivasyon metodu vardır. Bunlar; kimyasal ve fiziksel aktivasyonlarıdır.



Şekil 2.6 Aktif karbon üretim şeması (Gündoğdu 2010).

2.2.5.1 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Yeterli miktarda karbon içeriğine sahip, kolay bulunan ve düşük maliyetli her katı hammaddeden aktif karbon üretimi gerçekleştirilir.

Aktif karbon üretiminde kullanılacak başlangıç hammaddelerinin;

- Karbon içeriği yüksek

- Yüksek üretim verimi olan
- Mineral madde içeriği az olan
- Elde edilmesi (bulunabilirliği) kolay
- Düşük maliyete sahip
- Kolay karbonize olabilen
- Kolay aktive olabilen
- Depolama aşamasında bozulmama özelliğine sahip

gibi kriterleri sağlamalıdır.

Yüksek karbon içeriğine sahip antrasit ve grafit gibi yoğunluğu yüksek ve küçük gözeneklere sahip maddeler, aktif karbon üretiminde iyi sonuç vermemektedir. Karbon içeriği yaklaşık % 40-80 civarında olan maddeler aktif karbon üretimi için ideal hammaddelerdir. Aktif karbon üretiminde yaygın olarak; kömür, meyve kabukları, Hindistan cevizi, odun, fındık kabukları ve polimer bazlı çeşitli sentetik hammaddeler kullanılmaktadır. Son yıllarda aktif karbon üretiminde çeşitli meyve ve yemiş kabukları, selüloz atıkları, meyve çekirdekleri, petrol rafinasyon atıkları da kullanılmaktadır. Seçilen hammaddeye göre, aktif karbonun fiziksel, kimyasal yapısı ve adsorpsiyon özellikleri değişir. Kömür hammaddesinin kullanıldığı üretimde malzeme kalitesi, mineral madde ve kükürt içeriği hammadde seçiminde önemli faktörlerdir. Ticari aktif karbon üretiminde kullanılan bazı hammaddeler Çizelge 2.4'de gösterilmiştir (Gündüzoğlu 2008).

Çizelge 2.4 Ticari aktif karbon üretiminde kullanılan bazı hammaddeler.

Başlangıç Maddesi	Kullanım Oranı (%)
Odun	35
Taş Kömürü	28
Linyit	14
Turba	10
Hindistan Cevizi	10
Kabuğu	
Diğer	3

Odun, odun talaşı, selüloz ve turba gibi maddeler kimyasal aktivasyon ile aktivasyona uğratılırlar. Klor ve oksijenle aktivasyon ise daha zor aktive olan yapıların aktivasyonunda kullanılır. Bu maddeler; yaşıkmürü, koklaştırılmış petrol atıkları ve yüksek karbon içerikli yapılardır. Karbonize olmamış maddelerde, direk gaz aktivasyonu da mümkündür. Turba, odun kömürü, kok kömürü, fındikkabuğu kömürü ve bitümlü kömürler gaz aktivasyonu için uygun maddelerdir. Bitümlü kömürler yapılarında yüksek miktarda oksijen ve hidrojen içermelerinden dolayı işlem esnasında şişer ve yapışır. Bu olay işlem esnasında aksamalara sebep olur. Bu nedenle gaz aktivasyonundan önce ön oksidasyon aşamasından geçirilir. Ön oksidasyon aşaması ise gaz atmosferinde 423-623 K'de ve oksijen içeren ortamda gerçekleşir. İşlem aşamalarındaki bu zorluklar sebebi ile bitümlü kömürleri ilk önce uygun boyutlara getirilmek için kırılıp öğütülür, sonra H₃PO₄ (fosforik asit) vb. anorganik asitlerin ilavesi ile kolaylıkla aktive edilebilirler. Corborandum Corp. Tarafından geliştirilmiş olan bu uygulama, Amerika'da Ceca Corp. Tarafından gaz ve kimyasal aktivasyonun birlikte uygulanması olarak bilinir (Dertli 2004).

Aktif karbon üretiminde kullanılan düşük maliyetli maddeler linyit kömürleri ile kahverengi kömürlerdir. Bu kömürlerin yüksek kül ve kükürt oranına sahip olması aktivasyon aşaması için bir dezavantajdır. Yüksek yoğunluklu başlangıç maddeleri mikro gözenekli aktif karbon üretim aşamasında kullanılmaktadır. Bu maddelerin aktivasyon süresi yavaştır ve uzun zaman almaktadır. Makro gözeneklere sahip aktif karbon üretmek isteniyorsa, hızlı gerçekleşen bir aktivasyon aşamasına ihtiyaç duyulur.

Çekirdek kabukları yüksek mekanik dayanıma sahiptirler. Bu özellikleri sayesinde sürekli adsorpsiyon yapılan yerlerde yüksek yoğunluk ve mukavemetlerinden dolayı çekirdek kabuklarından elde edilen kömürler tercih edilir. Bu işlem türünde Hindistan cevizi kabuğu ile ince öğütülerek şekillendirilmiş hammaddeler uygun olarak kullanılabilir. Renk giderme işlemlerinde ise kullanılan aktif karbonlar genelde odun talaşı, odun kömürü ve turba gibi düşük yoğunluklu maddelerden elde edilenlerdir (Dertli 2004).

Çizelge 2.5 Aktif karbon üretiminde kullanılan bazı başlangıç maddelerinin özellikleri (Dertli 2004) .

Hammadde	Karbon Miktarı (%)	Uçucu Madde miktarı (%)	Yoğunluk	Kül Miktarı (%)	Üretilen Aktif karbonların Özellikleri
Yumuşak Odun	40-45	55-60	0,4-0,5	0,3-1,1	Yumuşak, toplam gözenek hacmi büyük
Sert Odun	40-42	55-60	0,55-0,8	0,3-1,2	Yumuşak, toplam gözenek hacmi büyük
Selüloz	35-40	58-60	0,3-0,4	-	Yumuşak, toplam gözenek hacmi büyük
Kabuklar	40-45	55-60	1,4	-	Sert, toplam mikro gözenek hacmi büyük
Linyit Kömürü	55-70	25-40	1,0-1,50	5-6	Yumuşak, toplam gözenek hacmi büyük
Yumuşak Kömür	65-80	20-30	1,25-1,50	2-12	Orta sertlikte, toplam gözenek hacmi orta büyüklükte
Petrol Koku	70-85	15-20	1,35	0,5-0,7	Orta sertlikte, toplam gözenek hacmi orta büyüklükte
Yarı Sert Kömür	70-75	Eki.15	1,45	5-15	Yumuşak, toplam gözenek hacmi büyük
Sert Kömür	85-95	1,5-1,8	1,5-1,8	2-15	Yumuşak, toplam gözenek hacmi büyük

Son zamanlarda granül yapılı aktif karbon üretiminde katran, asfalt, mineral yağlar ve sıvı petrol fraksiyonu kalıntıları başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Petrol damlacıklarının aktivasyona uğratılması ile küresel şekle sahip aktif karbon üretimi yapılabilmektedir. Ayrıca günümüzde kullanılmış lastiklerden ve çeşitli atıklardan da aktif karbon üretimi çalışmaları yapılmıştır. Aktif karbon üretiminde yaygın olarak

kullanılan başlangıç hammaddelerine ait özellikler Çizelge 2.5’de verilmiştir (Gündüzoğlu 2008).

2.2.5.2 Karbonizasyon

Karbonizasyon işlemi hammadde içerisinde bulunan nem ve uçucu maddenin inert ortam içinde giderilmesi sonucu gözenekli yapının meydana gelmesi esasına dayanır. Hammaddenin karbonizasyonu sırasında (hiç bir aktifleştirici madde ilave edilmeden ve havasız ortamda) karbon dışında bulunan elementlerin çoğu (H_2 , O_2 , S_2 ve N_2) pirolitik bozunma ile gaz formunda ortamdan uzaklaşırlar. Saf karbon yapısında bulunan serbest atomlar grafit kristal yapıları olarak bilinmekte olan kristalografik atomlar haline gelirler. Bu kristal yapıları düzenli diziliş yapılarına sahip değildirler. Bu sebepten dolayı kristal yapıları arasında boşluklar oluşur. Ayrışma olayı sonucunda oluşan katranlı maddeler bu kristal yapıları arasında bulunan boşluklara dolar. Bu sebeple karbonizasyon işlemi sonucu oluşan karbonlu yapılar çok düşük adsorplama kapasitesine sahiptirler (Bansal and Goyal 2005, Çiçek 2005).

Karbonizasyon sıcaklığı yapıdaki gözenek hacmini etkiler. Verimli ve kaliteli karbonize olmuş ürün elde edebilmek için bazı önemli parametreler vardır. Bu parametreler; sıcaklık, ısıtma hızı, karbonizasyon süresi ve hammaddenin fiziksel durumudur. Düşük uçucu madde giderimi ve ısıtma hızı ile yüksek verimli char elde etmek mümkündür. Çünkü dehidrasyon işlemi artmakta ve ayrıca polimerik bileşikler daha kararlı hale gelmektedirler (İlgar 2001, Marsh and Rodríguez 2006).

Karbonizasyon aşaması iki önemli aşamadan oluşur. İlk aşama yumuşama periyodudur. Bu yumuşama aşamasında kontrollü sıcaklık verilerek elde edilen charın özellikleri değiştirilir. Daha sonra sertleşen char gözeneklilik gelişiminde önem arz eder. Yumuşak kömür kullanıldığı zaman, yumuşama aşaması süresince sıcaklık kontrollü olarak artırılır. Çünkü çıkan gaz, granüllerde bulunan gözeneklerin bozunmasına neden olur. Yoğun ve sert charlar elde etmek için düşük ısıtma hızında odun, lignin, hindistan cevizi ve petrol koku gibi malzemeler kullanılmalıdır. Hindistan cevizi ile elde edilen mikro gözenek hacmine sahip aktif karbon yapıları elde etmek için düşük yoğunluklara sahip

maddeler kullanılmalıdır. Hammadde olarak odun kullanılan ve düşük ısıtma hızıyla elde edilen charda yeterli gözenek hacmi elde edilmesine rağmen, sert kömür ile yapılan charda gözenek yapısının bozulduğu gözlenir. Bu durumu engellemek için yavaş karbonizasyon aşaması geçilip aktivasyon işlemi uygulanmalıdır (İlgar 2001).

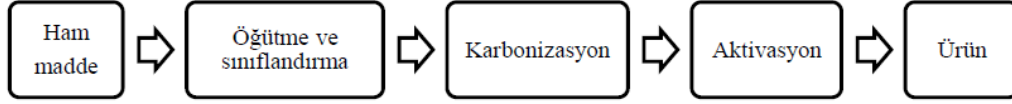
2.2.5.3 Aktivasyon

Karbonizasyon süresince oluşmuş olan gözeneklerin aktivasyon aşaması ile hacimleri ve yarıçapları artırılır ve ayrıca yeni gözenekler de oluşur. Karbonizasyon koşulları ve hammaddenin yapısı, gözenek yapısı ve gözenek boyut dağılımlarını belirler. Aktivasyon aşamasında kullanılan maddelerin aktif oksijen içeriği, karbon iskeletinde bulunan reaktif kısmı etkilemektedir. Kullanılan gazın yapısı ve aktivasyon sıcaklığı aktivasyon derecesini etkiler. Karbon iskeletinde meydana gelen bozunma, yüzeyde bulunan farklı bölümlerde ve farklı hızlarda gerçekleşir (İlgar 2001, Marsh and Rodríguez 2006).

Fiziksel aktivasyon iki aşamadan meydana gelir. İlk aşama başlangıç maddesinin ısıl bozunması (karbonizasyon) işlemidir. İkinci aşamada ise karbonize olmuş yapının aktivasyonu olarak tanımlanır. İlk aşama olan karbonizasyon aşamasında karbon içeren hammaddenin pirolitik olarak ayrışması sonucu H, N, O ve S elementleri ayrılır. İkinci olarak düşük molekül ağırlıklı uçucular ortamdan uzaklaşır. Daha sonra aromatik bileşenler ayrılır. Son olarak ise hidrojen gazı açığa çıkar. Sonuç olarak ortaya karışık karbon yapılı bir kömür çıkar.

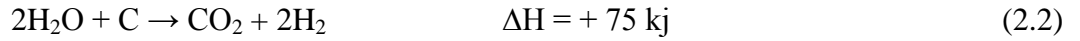
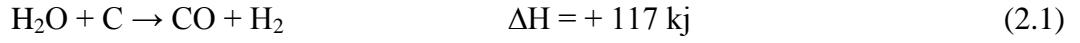
Karbonizasyon aşaması sonucunda elde edilen ürünün gözenek yapısı adsorben olarak kullanılmak için yeterli değildir. Bu sebeple elde edilen ürünün yüzey özellikleri aktivasyon işlemi sayesinde geliştirilir. Fiziksel aktivasyon aşamasında buhar, karbondioksit veya hava atmosferi kullanılır. Bu gazlar ile karbon atomu reaksiyona girer ve katının yüzeyindeki maddelerin uzaklaşmasını sağlar. Bu işlem gözenek hacmi ile yüzey alanının büyük oranda artmasını sağlar. Bu sayede gelişmiş mikro gözenekli yapılar meydana gelir. Hammaddenin karakteristik özellikleri ile aktivasyon ajanı aktivasyon şartlarını değiştirir (Bandosz 2006).

Aktivasyon ve karbonizasyon aşamalarında genelde çok bölmeli ve ısıtmalı döner fırınlar ile akışkan yataklı sistemler kullanılmaktadır (Othmer 1971). Fiziksel aktivasyona ait akım şeması Şekil 2.7’de verilmiştir.

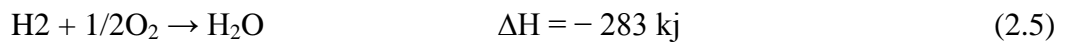
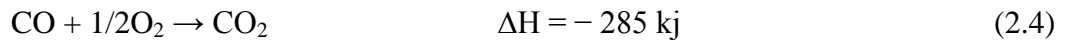


Şekil 2.7 Fiziksel aktivasyon işlemine ait akım şeması.

700-950 °C arasındaki sıcaklıkta bulunan kızgın buhar, CO₂ veya her iki gazın karışımının bulunduğu ortamda karbonun aktivasyonu ile gözenekli yapının gelişimi sağlanır. Bu esnada kendiliğinden meydana gelen tepkimeler denklem 2.1, 2.2, 2.3’de verilmektedir.



Denklem 2.1, 2.2, 2.3 de meydana gelen tepkimeler endotermik karakterlidirler. Bu sebeple karbon parçacıkları ile aktive edici olarak kullanılan gazlar yoğun olarak temas ettirilmelidir. Bu işlem tepkime sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda yapılmalıdır. Aksi takdirde ısı enerjisini elde etmek zordur. Tepkime hızı 800 °C’nin altında ise tepkime hızı yavaşlar ve aktivasyon süresi uzar veya durur. Bu istenen ısı desteği aktivasyon işlemi sırasında açığa çıkan gazların yanma tepkimelerinden sağlanır (Akikol 2005). Bu tepkimeler Denklem 2.4 ile 2.5’de verilmektedir.



Aktivasyon gazlarının rejenerasyon enerjisi etkisinden dolayı, aktivasyon işlemini

gerçekleştirdiğimiz fırınların bazı noktalarından sistem içine hava veya oksijen girişi gerçekleşir. Tepkime sırasında meydana gelen CO ve H₂'nin reaktör içinde kendiliğinden yanması sağlanır. Aktivasyon hızını düşürmede CO ve H₂'nin önemli etkisi vardır. CO₂ ve su buharı ile gerçekleştirilen aktivasyonlarda tepkime mekanizmasında önce CO₂ ve su buharı gazları karbon tarafından adsorpsiyona uğrattılır, sonra ise belirleyici bir adım olan yüzey oksidasyonu ile karakterizasyonu gerçekleştirilir (Othmer 1971). CO₂ atmosferinde gerçekleştirilmiş olan tepkimler Denklem 2.6 ve 2.7'de verilmektedir.



C(O) bu tepkimelerde yüzeye adsorbe edilen oksijendir. C(CO) ve C(H) yüzey bileşiklerinin oluşması CO ve H₂'nin yavaşlatılmış hareketine bağlıdır. C(O) yüzey kompleksine göre C(H) yüzey kompleksi daha karardır. Bu sayede hidrojen tarafından oksijen adsorplayabilecek aktif kısımlar engellenmiş olur (Othmer 1971).

Sadece oksijen, hava aktivasyon gazı için uygun değildir. Fakat su buharı veya inert gaz ortamında az miktar oksijenin bulunması, geniş gözeneklere sahip aktif karbon elde edilmesine yardımcı olur. Aktivasyon aşamasında oksijenin karbonla tepkimesi, CO₂'nin karbon ile olan tepkimesinden 100 kat daha hızlıdır. Potasyum içeren hammaddeler de kontrolsüz yanma işlemi ve çok hızlı olarak hammaddenin oksijenle tepkimesi sonucu aktivasyon işlemi oluşmaz. Bu nedenle hammadde potasyum tuzlarını içeriyorsa tepkime hızı artacaktır. Karbon yüzeyinde bulunan karbonil (CO)_x ve karboksil (COO)- gruplarının varlığı aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini etkilemektedir (Akikol 2005).

Kimyasal aktivasyon ile geniş aktif yüzey alanına sahip ve büyük gözenekleri olan aktif karbon elde etmek mümkündür. Kimyasal aktivasyon işlemi, aktive edici özelliğe sahip olan madde ilavesi ile hammaddenin belirli bir sıcaklıktaki karbonizasyon işlemidir (Dougall 1991). Değişik kimyasal aktivasyon yöntemleri uygulanmaktadır. Kimyasal aktivasyon uygun boyutlara sahip hammadde ile seçilmiş kimyasal maddenin

773–1 273 K arasındaki sıcaklıkta reaksiyona girmesidir.

Kimyasal aktivasyon işlemi hammadde ile hammaddeye ilave edilen aktive edici maddenin karıştırılması (fiziksel harmanlama) işlemidir. Başka bir yöntem olarak ise belirli bir derişime sahip aktive edici madde ile hammadde çözeltilerinin karıştırılması (impregnasyon) şeklinde yapılabilmektedir (Dougall 1991). Fiziksel aktivasyonun aksine kimyasal aktivasyon işlemi tek basamakta gerçekleşir. Fiziksel aktivasyona göre basit bir yöntem olması, düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmesi, kullanılan kimyasalların geri kazanımı, daha çok gelişmiş gözenek yapısı ve daha verimli ürün elde edilmesini sağlar. Bu özelliklerinden dolayı kimyasal aktivasyon fiziksel aktivasyona göre avantajlı bir yöntem olduğu söylenebilir (Marsh 1987). Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan aktive edici özelliğe sahip kimyasallar başta fosforik asit üzere, çinko klorür ve sülfürik asittir. Kullanım alanı bulunan diğer kimyasal maddeler ise, sodyum hidroksit, kalsiyum hidroksit, sodyum karbonat ile alüminyum, demir, kalsiyum ve magnezyum klorür tuzlarıdır. Yapılan çalışmalarda fosforik asit aktivasyonu işlemi için uygun sıcaklığın 648-773 K, çinko klorürle yapılan aktivasyonda ise 823-923 K olduğu belirlenmiştir (Dougall 1991).

Karbonizasyon genelde 673–1073 K arasındaki sıcaklıklar da gerçekleştirilir. Fakat kullanılan hammadde ve aktive edici maddeye göre değişiklik gösterir. Potasyum hidroksit 873–973 K'de, çinko klorür 773 K'de, fosforik asit ise 1073 K'de ortamdan ayrılmaktadır. Üretilen aktif karbonun gözenek yapısını, yüzey alanını ve gözenek hacmini karbonizasyon sıcaklığı etkilemektedir (Marsh 1987). Genelde sıcaklık arttıkça, mikro gözenek hacmi ile yüzey alanı artarken, katı ürün verimi azalacaktır. Karbonizasyon süresi ise ısıtma hızına göre değişir. Isıtma hızı artmaya başladıkça katı ürün verimi de ters orantılı olarak düşecektir. Ayrıca ulaşılan en yüksek sıcaklıkta kalma süreside önem arz etmektedir. Genelde kalma süresi arttıkça, mikro gözenek hacmi ile yüzey alanı artarken, katı ürün verimi azalacaktır (Şentorun et al. 2006).

Aktive edici maddenin oranı hammaddeye oranla dört katına kadar çıkabilmektedir. Kullanılan aktive edici maddeye bağlı olarak, aktivasyon süresindeki maliyet ve kütle kaybı değişebilir (Marsh 1987). Genelde aktive edici maddenin oranı hammaddeye göre

artıkça, aktif karbon yapısının gözenekliliği ve yüzey alanı da artar (Şentorun et al. 2006). Ancak bu oran için belli bir değer vardır. Bu değer üzerine çıktığı zaman mikro gözeneklerin, makro gözenek boyutuna kadar genişleyebildiği görülmektedir (Sirinavasın et al. 2001). Üretilen aktif karbonun gözenek yapısını ve hacmini hammaddenin tanecik boyutu da etkilemektedir. Küçük tanecik boyutlarına sahip hammaddeler ile çalışıldığında, geniş yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip yapılar elde edilir (Marsh 1987).

2.2.6 Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Tarihi süreç içerisinde aktif karbonun kullanım alanları genişlemiştir. Günümüzde aktif karbonlar yaygın olarak renk giderme amacıyla kullanılmaktadırlar. Renkli atık sular, su kaynaklarına ulaştıklarında su içerisinde yaşayan bitkilerin fotosentetik aktivitesi üzerinde azalmaya sebep olur. Bu ortamda anaerobik şartlar gelişeceğinden dolayı, aerobik birçok deniz canlısının ölümüne sebep olur. Arıtma işlemlerinde biyolojik ve fizikokimyasal yöntemlerden yararlanır, fakat bu uygulamaların bir takım zorlukları da bulunmaktadır. Bu nedenle atık suların arıtma işlemlerinde çözültide asılı duran katı parçacıkların, organik maddelerin, kokuların ve yağların uzaklaştırılmasında aktif karbonlar kullanılmaktadır (Köseoğlu 2005).

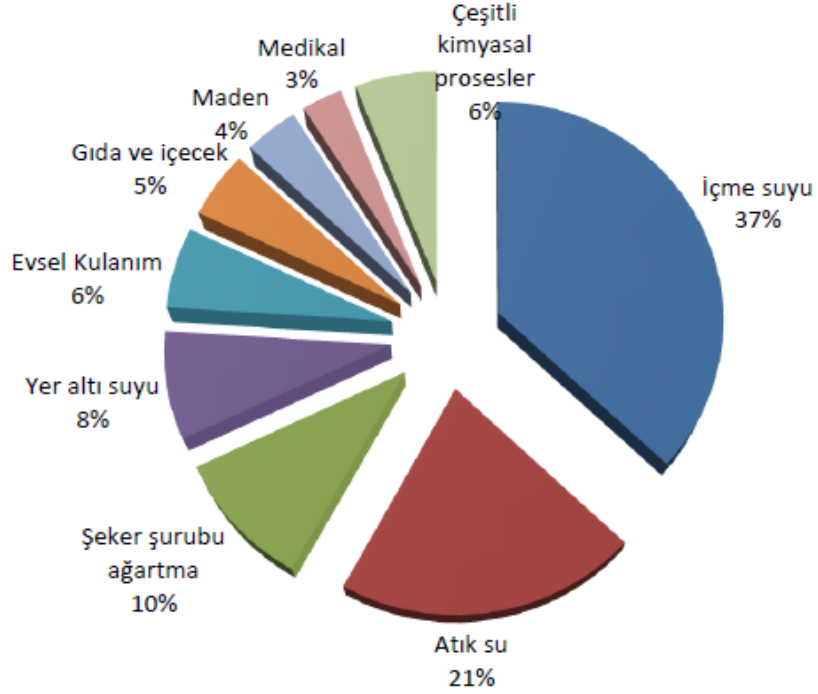
Aktif karbon kullanımını günümüzde iki yaygın uygulama ile yapılır. Bunlar;

- Sıvı faz uygulamaları
- Gaz faz uygulamaları

2.2.6.1 Sıvı Faz Uygulamaları

Günümüzde sıvı faz uygulamaları en çok suların arındırılmasında, ilaç ve gıda endüstrisinde, kimyasalların saflaştırılması ile tıbbi amaçlı uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu uygulamalara ilave olarak bakteriyel toksinlerin tıbbi olarak adsorpsiyonunda, sindirim sistemi hastalıklarının tedavisinde, zehirlenmelerde, hasta kanının diyalizinde ve böbrek yetmezliği gibi hastalıklarda da sıvı faz uygulamalarından yararlanılmaktadır (Patrick 1995). Şekil 2.8'de aktif karbonun çeşitli sıvı faz

uygulamalarına ait oransal grafik bulunmaktadır (Kirscher 2006).



Şekil 2.8 Aktif karbonun çeşitli sıvı faz uygulamaları (Oransal olarak verilmiştir).

Sıvı faz uygulamalarında, gaz fazı uygulamalarına göre farklı tür aktif karbonlar kullanılır. Bu tür aktif karbonlar makro difüzyonunu sağlar. Aktif karbon ile yapılan sıvı faz uygulamaları ise Çizelge 2.6'de verilmektedir (Uzun 2008).

Çizelge 2.6 Aktif karbon ile yapılan sıvı faz uygulamaları.

Endüstri	Tanımı	Tipik kullanımı
İçilebilir su işlemleri	Tanecikli aktif karbon filtreleri kullanımı	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması, kötü koku ve tadın giderilmesi
Alkolsüz içecekler	İçilebilir su işlemleri, klor ile sterilizasyon	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve klorun giderimi
Altının geri kazanımı	Cevher özütleme (leaching) işlemleri	Sodyum siyanürde çözülmüş altının geri kazanımı
Petrokimya	Kullanılan buharın temizlenmesi	Yağ ve hidrokarbonların uzaklaştırılması
Yer altı suları	Yeraltı sularındaki istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması	Kloroform, tetrakloroetilen ve trikloretan içeren adsorplanabilir organik halojenlerin ve toplam organik halojenlerin azaltılması
Endüstriyel atık sular	Çıkan suların çevre için uygun hale getirilmesi	Biyolojik oksijen içeriğinin, kimyasal oksijen içeriğinin ve toplam organik halojenlerin azaltılması
Yüzme Havuzları	Organik içeriklerin uzaklaştırılması için ozon enjektisi	Halojenlerin azaltılması, yüzme havuzları, organik içeriklerin uzaklaştırılması için ozon enjektisi, kloramin seviyesinin kontrolü ve kalan ozonun uzaklaştırılması
Yarı iletkenler	Kloramin seviyesinin kontrolü ve kalan ozonun uzaklaştırılması, Yarı iletkenler, Yüksek saflıkta su	Toplam organik karbonun azaltılması
Alkoller	İçilebilir su işlemleri	Fenol ve trihalometanların uzaklaştırılması

Son zamanlarda su kaynaklarında sentetik organik yapıları sıkça görülmektedir. Bu bileşiklerin oluşumu klorlama aşamasında meydana gelir. Su kaynaklarında artan bozulmalar nedeni ile içilebilir suların arıtımında klorlama işlemi artmıştır. Suyun tat ve kalitesini bozan zararlı yan ürünler (Halojen organikler gibi) istenmeyen etkiler oluştururlar. Örneğin içme sularına yapılan klorlama aşamasında, klor ile hümik asidin reaksiyonu sonucu halometan ve klorafenol yapılarının oluşmasıdır. Bu sebepten dolayı içme sularının arıtımında klorlama yerine granül aktif karbon kullanımı tercih edilmektedir.

İçme suyu kaynaklarında pestisitler ve benzeri sentetik kimyasallar mevcuttur. Granüllü aktif karbonlar poliaromatik hidrokarbonların, kötü tat ve koku veren bileşiklerin,

trihalometanların, deterjan kalıntılarının, eser miktardaki metallerin, pestisit ve herbisit gibi zararlı bileşiklerin uzaklaştırılmasında en etkili yöntemdir. Fakat nitrat ve benzeri inorganik tuzlar ile yüksek çözünürlüğe sahip kirliliklerin giderimin de başarılı değildirler. Son zamanlarda su kaynaklarını temizlemek amacıyla kum filtreleri yerine, aktif karbon sistemlerinin kullanımı oldukça artmıştır. Ozonlama sistemleri ise aktif karbon ve kum filtrelerini içeren sistemlerdir. Bu sistemlerde ikinci filtrasyon aşamasında bulunan aktif karbondan sonra suya ozonlama işlemi uygulanır.

Su arıtımında granüllü aktif karbon kullanımının nedenleri şunlardır;

- Adsorpsiyon kapasitesi ve seçiciliğinin yüksek olması,
- Yüksek ısı kararlılığına sahip olması,
- Aşınmaya karşı direncinin yüksek olmasıdır.

Granüllü aktif karbonlar endüstriyel ve evsel atık sularının arıtımında kullanılmaktadır. Arıtım tesislerinde granüllü aktif karbonlarla yapılan başarılı uygulamalar görülmektedir. Fakat bu karbonların dezavantajları da bulunmaktadır. Dezavantajları karbonun mekanik doğasından kaynaklanmaktadır. Bu dezavantajı atık su arıtımında, içme su arıtımına göre daha çok görülmektedir. Düşük çözünürlüğe sahip ve 0,6-0,8 nm büyüklüğündeki organik moleküller mikro gözenekler ile giderilmeye uygundur. Ayrıca 1,5-3 nm çapındaki boya molekülleri, fiziksel kirlilikler ve hümik asit gibi birçok kirleticiler aktif karbon tarafından giderilebilir (Patrick 1995).

Aktif karbonun endüstrideki bir diğer önemli kullanımı ise şeker ve gıdalardan renk giderimidir. 1. Dünya Savaşından önceki tarihte aktif karbonun kullanım amacı ham şekerden renk giderimi idi. Günümüzde ise ham şeker ve tatlandırıcı ürünlerinin içerisindeki düşük ve yüksek molekül ağırlıklı renk veren moleküllerin gideriminde kullanılmaktadır. Şekerdeki istenmeyen renk oluşumu hammaddeden veya rafinasyon işleminden kaynaklanmaktadır. Aktif karbonlar yüksek molekül ağırlıklı köpük ajanlarının (protein yapılı maddeler) ve hidrosimetilfurfural gibi maddelerin renk giderimi işlemlerinde kullanılır. Diğer bir önemli uygulaması ise yenilenebilir yağlardaki kötü tadın, rengin ve kokunun giderimin de kullanılmasıdır (Patrick 1995).

Atık sularda bulunan ağır metallerin (Altın ve gümüş gibi) uzaklaştırılmasında da aktif karbon kullanılır. Aktif karbon yapılarının yüzeyinde bulunan azot, oksijen, halojen, sülfür gibi hetero atomları sayesinde iyon değiştirme özelliğine sahiptir. Bu sayede metal katyonları gibi inorganik metalleri adsorplama özelliğine sahiptir. Karbon-oksijen, karbon-halojen, karbon-azot ve karbon-sülfür gibi fonksiyonel gruplardaki karbon yüzeyi ile hetero atomlar kimyasal bağ oluştururlar. Sıvı fazdaki inorganik yapıların adsorpsiyonu bu yüzey gurupları etkiler. Bu fonksiyonel guruplardan en etkili ve önemli olanı karbon-oksijen yüzey guruplarıdır. Karbonların yüzey oksidasyonu sayesinde karbon-oksijen yüzey gurupları oldukça gelişir. Sulu çözeltilerde bu oksidasyon ajanları amonyum persülfat, nitrik asit, sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit ve gaz fazında ise hava ve oksijendir. Karbon-oksijen guruplarındaki oksidatif arıtma özelliği nötral ve asidik özelliğe sahiptir. Karbon iyon değişim özelliğini artıran asidik yüzey gurupları polar özelliktedirler. Bu nedenle de katyonların adsorpsiyonu artar. İçme suyu arıtımında, gümüş ve altın gibi metallerin geri kazanımında, ağır metallerin gideriminde ve inorganik tuzlu çözeltilerin arıtımında okside aktif karbonların kullanımı gün geçtikçe önem kazanmaktadır (Bansal and Goyal 2005).

Çoğu metal bileşiklerin adsorpsiyonu aşamasında, karbon ile bileşik arasında kimyasal bir bağ oluşur. Bu nedenle karbon kimyası çok önemlidir. Örnek olarak sıvı çözeltideki altın siyanürün adsorpsiyonu verilebilir. Buhar ile aktive edilmiş olan bu karbonlar özellikle altın siyanürü üstünde yüksek çekim gücüne sahiptirler. Aktivasyon işlemi kimyasal yolla yapılmış olan karbonlar daha fazla gözenekli yapıda olabilirler. Bundan dolayı buharla aktive edilmiş olan karbonların, altın siyanürüne uyguladığı çekimi uygulayamazlar. Aktivasyonu değişik tipteki buharlarla yapılmış olan karbonlar arasında küçük farklılıklar bulunur. Bu farklar üretim metodundaki ve kimyasal yapıda bulunan farklılıklardan oluşmaktadır (Gündoğdu 2010).

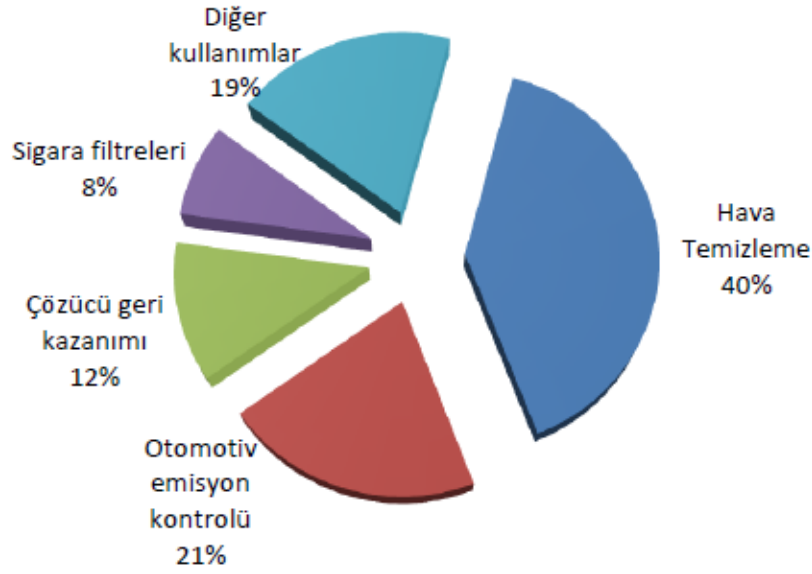
Aktif karbonun ağır metal giderimlerinden biride, havada ve içme sularında bulunun ağır metal giderimidir. Otomobil emisyonları havadaki kurşun kirliliğine sebep olur. Bu kurşun formu otomobil yakıtlarına bozunum karşıtı ajan olarak katılmaktadır. Bu sorun kentleşmenin ve endüstrileşmenin yoğun olduğu yerlerde önemli bir problem olmaya

başlamıştır. Endüstri sularındaki kurşun kirlilikleri, kurşun pil üretim sistemindeki geri dönüşümlerden ve kurşun işletmelerinden atılan atık sulardan kaynaklanmaktadır. Sulardaki kurşun miktarı limiti 50 mg/l'dir. Aktif karbon kullanımı ile sulardaki kurşunun giderimi çalışılması gereken önemli bir konudur (Bansal and Goyal 2005).

Günümüzde sentetik boya ticareti 100 000'in üzerindedir. Ayrıca yılda 700 000 ton civarında boya üretilmektedir. Boya, kağıt, tekstil, plastik, baskı, gıda ve boya üretiminde sentetik boyalar ve pigmentler yüksek miktarlarda kullanılmaktadır (Aroguz et al. 2008). Kullanım ve üretim aşamaları sonrasında arta kalan boya miktarı düşünüldüğünde, renkli atık sularının çevresel açıdan önemi ortaya çıkmaktadır. Çevresel olarak birincil etki direk alıcı ortamlara deşarj edilen renkli atık sularının kontrolsüz anaerobik şartlardan dolayı toksik-karsinojeni aromatik aminlere dönüşmesi. İkincil etkisi ise estetik açıdan çevreye zarar vermesidir (Karapınar ve Kargı 2000).

2.2.6.2 Gaz ve Buhar Faz Uygulamaları

Çözücü buharları hava ile karıştırıldıkları zaman yanıcı özellik gösterirler. Kimyasal yapının cinsine bağlı olarak değişen kimyasal/hava buharı oranı, kritik bir miktarın üzerine çıktığında yanıcılık özelliği gösterir. Buhar konsantrasyonu bu durumda belli bir değer altında kalır. Çalışılmakta olan sistemin ekonomisi ve güvenliği için bu durum önemlidir. Çözücünün geri kazanımının sağlandığı aktif karbon sistemleri etkili ve hızlı çalışmaktadır. Bu sistemlerde çözücünün geri kazanımı genelde % 85-95 oranında gerçekleşmektedir. Bu maliyeti düşük bir işlemdir. Günümüzde aktif karbon yardımı ile izopropanol, aseton, benzen, tetrakloretilen, etanol, metanol, trikloretilen, tolüen, metil asetat, etil asetat, ksilen, petrol naftası, etil eter ve çözücü naftası gibi çözücülerin geri kazanımı mümkündür. Şekil 2.9'de aktif karbonun buhar ve gaz fazdaki uygulama oranları verilmiştir.



Şekil 2.9 Aktif karbonun çeşitli buhar ve gaz fazı uygulama oranları (Oransal olarak verilmiştir).

Aktif karbon fermantasyon işlemlerinde de kullanılmaktadır. Mikroorganizmalar için zehirli olan maddeleri, aktif karbon adsorplayarak fermantasyon işlemini hızlandırmaktadır. Aktif karbon mikroorganizmaları ve enzimleri de adsorplamaktadır. Bu durum ise işlemin yavaşlamasına sebep olur (Hassler 1967).

Sigara ağızlıklarında filtrasyon amacıyla filtre olarak aktif karbonlar kullanılır. Burada amaç duman içinde bulunan zararlı bazı maddeler ile kötü kokunun uzaklaştırılmasında kullanılmasıdır. Aktif karbon kullanımı diğer başka yerlerde de karşımıza çıkar. Örneğin; endüstriyel ve evsel atıkların yok edilmesinde baca gazı filtrelerinde, endüstriyel işlemler sonrası oluşan zararlı gazların uzaklaştırılmasında ve buzdolabı filtreleri gibi kullanım alanları mevcuttur. İki tip hava temizleme sistemi mevcuttur. İlki hastaneler, restoranlar, ofisler ve laboratuvarlar gibi alanların havasının temizlenmesinde kullanılır. İkinci kullanım alanı ise boya endüstrisi, vernik endüstrisi, plastik endüstrisi, barut ve suni deri endüstrileri gazları vb. yapıların atmosferi kirlenmesini önlemek amacı ile kullanılmaktadır. Çizelge 2.7’de aktif karbonun buhar ve gaz fazındaki uygulama alanları bulunmaktadır.

Çizelge 2.7 Aktif karbonun buhar ve gaz fazındaki uygulama alanları.

Endüstri	Tanımı	Tipik Kullanımı
Çözücü geri kazanımı	İşlemin ekonomisini optimize etmek ve buhar emisyonlarının kontrolü için organik çözeltilerin geri kazanımı	Asetat fiberler (aseton), eczacılıkla ilgili uygulamalarda (metilen klor), film kaplama ve boya (etil asetal), manyetik bant
Karbondioksit	Fermantasyon işlemlerinde karbondioksit saflaştırılması	Aminlerin, merkaptanların ve alkollerin adsorpsiyonu
Endüstriyel havalandırma	Organik buharların adsorpsiyonu	
Atık imhası	Evsel, kimyasal ve klinik atıkların yüksek sıcaklıkta yakarak imhası	Baca gazlarından dioksinlerin ve ağır metallerin uzaklaştırılması
Sigara üretimi	Ağızlıkta toz ve tanecikli filtreler	Tadı ve kokusunun kontrolü veya sigara dumanındaki zararlı elementlerin bazılarının ekstraksiyonu (özütlemesi)
Şartlandırma Kompozit fiberler	Isıtma ve havalandırma Köpük/lifli bileşenler içinde toz aktif karbonun empenyesi	Havaalanları, ofisler Gaz maskeleri, suyun işlenmesi, ayakkabı içi koku gidericileri
Koku gidericisi	İstenmeyen kokuların giderilmesi	Filtre birimleri

Havadaki 10 ppm altında bulunan kirliliklerin giderimin de levha halindeki karbon filtreler kullanılmaktadır. Bu tarz filtreler uzun süre çalışmalarına rağmen, rejenerasyonları pahalıdır. Kirlilik konsantrasyonuna göre filtrasyonla hava temizliği farklı adımlarla gerçekleşir. Etkinlik özelliğini kaybetmiş olan karbonlar hava, buhar veya toksik özelliğe sahip olmayan gazlarla rejenerasyona uğratılabilmektedirler. Bu iki farklı uygulama için farklı gözenek yapılı karbonlar gerekmektedir. Düşük konsantrasyona sahip havanın temizlenmesi için, mikro gözenekliliği yüksek karbonlar gerekmektedir. 10-500 ppm arasında değişen konsantrasyonlardaki karbonlar atmosferdeki kirliliğin giderimin de yüksek adsorpsiyon özelliklerinden dolayı tercih edilirler. Bu tip karbonların mezo ve süper mikro gözenek dağılımı önem arz eder.

Ayrıca bu yapıların gözenek yapılarını belirlemek ise zordur.

Kripton, iyon, ksenon, organik iyotlar ve benzeri asal gazların radyoaktif buharlarının giderimin de aktif karbon filtreler tercih edilir. Ayrıca Helyum gazı soğutmasında kullanılan ağır suyun ve nükleer reaktörlerde bulunan metil iyot ile asal gazların uzaklaştırılmasında da aktif karbon filtreler kullanılır. Aktif karbon adsorpsiyonu ile uzaklaştırılabilen doğal gaz, % 4-5 oranında yüksek hidrokarbonlar ile % 3 oranında propan içermektedir. Aktif karbon tarafından propanın % 35'i, pentanın % 98-99'u ile yüksek yapılı hidrokarbonlar uzaklaştırılabilir (Kyonati 1999).

2.3 Gözenekli Malzemelerin Karakterizasyonu

2.3.1 Adsorpsiyon

Tutulması istenen yüzeylerde, bir fazda bulunan iyon veya molekül yapılarının yoğunlaşma işlemine adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayında adsorplayan madde (üzerinde adsorpsiyonun meydana geldiği madde) adsorban olarak tanımlanır. Adsorplanan ya da adsorban üzerinde birikim gösteren yapılar ise adsorbant olarak tanımlanır. İlk olarak 1773 yılında gazlar, 1785 yılında da ise çözeltiler için adsorpsiyon olayı gerçekleşmiştir (Karaemer 1930). Adsorplanacak maddenin çözücüsü liyofobik (çözelti sevmeme) özelliğe sahip olması gerekir, bu özellik adsorpsiyonun birincil itici gücü olarak tanımlanır. Adsorpsiyonun ikincil itici gücü özelliği ise adsorbana olan fazla ilgisi ile açıklanır (Weber 1972). Katının ara yüzeyinde bulunan moleküllerin aralarındaki kuvvetlerin denkleşmemesi ile adsorpsiyon olayı meydana gelir. Bu ara yüzey yapılarında birikim gerçekleşir. Yüzey kuvvetlerinin dengelenmesi; yüzeydeki atomların denkleşmemiş kuvvetleri ile çözelti içindeki maddelerin katı yüzeyine çekilmesiyle oluşur. Böylelikle çözelti içerisindeki maddeler, adsorpsiyon yoluyla katı yüzeyine tutulmaktadır (Gregg and Sing 1982, Manser et al. 2002) (İnt.Kyn.1). Ayrıca gaz-katı ya da sıvı-katı fazlarının arasında adsorpsiyon gerçekleşebilir (Berkem ve Baykut 1984). Çözelti içinde bulunan adsorbantın, adsorban ile adsorplanması esnasında 4 ana aşama ile karşılaşılır (Keskinkan vd. 2003):

1. Sıvı veya gaz fazdaki adsorbant, adsorban içeren film tabakası çizgisine yönlendirilerek difüze olur (bulk solution transport). Bu esnada adsorpsiyon sistemimizde hareketlenme gerçekleştiğinden (karıştırma) ilk aşama genellikle göz ardı edilir.
2. Adsorbant film tabakasına gelir ve durgun kısmı ilerleyerek, adsorbanın gözeneklerine geçer (film mass transfer/boundary layer diffusion).
3. Sıradaki hedefi adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzey olan; adsorbanın gözenek boşluklarına gelmesidir (intraparticle diffusion).
4. Son aşama basamağında ise adsorbanın gözeneklerine adsorbantın tutunması olayıdır (sorpsiyon).

Adsorbanın olduğu faz hareket halinde değilse; birinci aşama adsorpsiyon hızını belirten ve en ağır gerçekleşen aşama olur. Eğer ki akışkan hareketlendirilirse, yüzey tabakası inceleneceğinden dolayı adsorpsiyon hızlanacaktır. İkinci ve üçüncü aşamamız hız belirleyici olarak kabul edilir. Nedeniyse; Son aşama ölçülemeyecek kadar hızlı gerçekleşmesi ve de birinci aşamada karıştırmanın doğru yapıldığı varsayıldığında adsorpsiyon hızı ters olarak tesir etmez. Adsorpsiyon işleminin; ilk dakikalarında ikinci aşama, geriye kalan daha uzun süre zarfında ise üçüncü aşamanın gerçekleştiği düşünülerek adsorpsiyon hızının gerçek anlamda üçüncü aşamanın etkilediği düşünülmüştür (Keskin vd. 2003).

2.3.2 Adsorpsiyon Çeşitleri

Üç farklı adsorpsiyon işlemi bulunmaktadır. Bunlar; adsorplanan maddenin doğasına, adsorplanan kimyasala ve adsorplayan madde yüzeyi arasında oluşan güçlü çekim kuvvetine bağlıdır.

2.3.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorban ile adsorplanan madde arasında gerçekleşen, van der Waals kuvvetleri, bağ-dipol etkileşmesi veya düşük çekim gücü sonucu oluşan adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon denir. Adsorplanan molekül hareket halindedir, katı yüzeyin herhangi bir

yerine bağılı değildir. Böylelikle adsorban yüzeyinde, adsorplanan madde birikme yaptığından gevşek bir tabaka meydana gelir. Bu tip adsorpsiyon esnasında, adsorplanan moleküller yüzeyde belli bir bölge yerine yüzeyin tümüne yayılma gerçekleştirirler. Bu durum ideal adsorpsiyon olarak kabul edilmesini açıklar. Adsorpsiyonun ısısı -20 kJ/mol dolaylarındadır. Adsorplanan tabaka monomoleküler veya multimoleküler halinde bulunabilir. Bu olayda adsorpsiyon tersinir özellik gösterir (Gregg and Sing 1982, Özer 2000, Sarıkaya 2000).

2.3.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorban ve adsorplanan maddenin arasında yer alan işlevsel grupların birbirlerini kimyasal olarak bağlanmasıyla kimyasal adsorpsiyon oluşur. Kimyasal adsorpsiyon işleminde kovalent ve iyonik bağ meydana gelir (Berkem ve Baykut 1984, İnt.Kyn.1). Adsorpsiyon da moleküller yüzey üzerinde hareketsizdirler ve yüzey üzerinde molekül büyüklüğünde tabakalar meydana gelir. Adsorbanın adsorplama kapasitesi yüzeyin monomoleküler yapı tarafından örtülmesi ile biter. Bu cins adsorpsiyon türleri tersinmez özellik gösterirler (Gregg and Sing 1982). Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonların kıyaslamasına ait bilgiler Çizelge 2.8 'de verilmiştir.

Çizelge 2.8 Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonları birbirinden ayıran farklılıklar (Ülküseven 1993).

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Bütün katılar	Bazı katılar
Adsorplanan	Çözünmüş maddeler kritik sıcaklık altında bütün gazlar	Çözünmüş maddeler, Bazı kimyasal reaktif gazlar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek (tepkime ısısına uygun)
Hız (aktivasyon enerjisi, E_a)	Çok hızlı (düşük E _a)	Aktif olmayan, düşük E _a Aktif olan, yüksek E _a
Geri dönüşüm hızı (desorpsiyon)	Tersinir	Tersinmez
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Aktif merkez alanının tayini için

2.3.2.3 İyonik Adsorpsiyon

İyonların elektrostatik çekim kuvvetiyle yüzey üzerindeki yüklü alanlara doğru ilerleyip tutunması hadisesine iyonik adsorpsiyon denir. Bu noktada önem kazanan adsorplanan ile adsorplayan maddenin iyonik güçleri olmakla birlikte, zıt yüklü yüzeylerin (adsorbant ile adsorbanın) birbirini çekmesidir. En iyi adsorpsiyon olayı küçük çaplı iyonlar ile elektrik yükünün fazla olduğu iyonlar arasında gerçekleşir. İyonlar eşit yüklere sahip ise genelde küçük yüzeylere tutunurlar. Adsorpsiyon olayını yukarıda bahsedilen adsorpsiyon türlerinden biri ile açıklamak doğru değildir. Çünkü çoğu adsorpsiyon olayında bu bahsedilen türlerin bir kaçı birlikte görülmektedir (Berkem ve Baykut 1984, İnt.Kyn.1).

2.3.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

2.3.3.1 Yüzey Alanı

Yüzey alanı ile adsorpsiyon bağlantılı olarak değişir, çünkü adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olaydır. Toplam yüzey alanının, özgül yüzey alanına oranı bize adsorpsiyonun kapasitesini ve hızını verir. Ayrıca toplam yüzey alanının adsorpsiyon için kullanılabilir olan alanına spesifik yüzey alanı denir (Özer 2000).

2.3.3.2 Çözünen Maddenin Cinsi ve Özellikleri

Adsorpsiyon kontrol eden ve adsorpsiyon olayının en önemli faktörlerinden biride çözünen maddenin çözünürlüğü özelliğidir. Bir maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği andaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon miktarı arasında ters bir ilişki mevcuttur (Şahin 2009). Bu ilişki lundelius kuralı ile açıklanır. Çözünen-çözücü bağ kuvvetinin artmasıyla adsorpsiyon derecesi düşer ve çözünürlük ise artar. Lundelius kuralının örnekleri çok olmasına rağmen, istisnaları da mevcuttur. Bu sebepten dolayı bu kural yarı nicel olarak kabul edilmektedir. Genelde organik bir bileşiğin zincir uzunluğu sayısı fazlalaştıkça, su içerisindeki çözünürlüğü de azalacaktır. Nedeni ise

yapıdaki karbon sayısının artmasıdır. Ayrıca yapı hidrokarbon yapısına benzeyecektir. Bu olay bizim ikinci temelimiz olan adsorpsiyon ile çözünen cinsi arasındaki bağlantıyı açıklayıcı niteliktedir. Genelde hidrofobik maddeler adsorplanır (Gündüzoğlu 2008).

Çözen ve çözünen arasında bulunan bağ kuvvetleri adsorpsiyon olayından önce kırılmalıdır. Adsorpsiyon miktarı, çözen ve çözünen arasındaki kuvvetli bağ ile yüksek çözünürlük özelliği ile azalacaktır. Adsorpsiyon üzerinde iyonlaşma özelliği incelenmiştir. Nötr özelliğe sahip yapıların maksimuma, yüklü durumda olan türlerin ise minimum adsorpsiyona ulaştığı görülür. Adsorpsiyon üstüne adsorbant kapasitesinin etkisinin belirtildiği bir kural mevcuttur. Bu kurala göre polar yapıda olan madde, kendisinden daha çok polar olan bir fazı seçecektir. Başka bir deyişle polar olan madde polar yapı bir adsorbent tarafından kuvvetli bir şekilde adsorbe edilirken, polar olmayan bir madde ile daha az adsorbe edilecektir. Çözücüler için kuvvetli bir çekicilik özelliğine sahip olan çözünen bileşikler, çözünmeyen bileşiklere oranla daha zor adsorbe olacaktırlar (Şeker 2002).

2.3.3.3 pH

Adsorpsiyon miktarı çözeltinin pH'ını değiştirmektedir. Kuvvetli adsorplanan Hidronyum (H_3O^+) ve hidroksit (OH^-) iyonlarından dolayı, diğer iyonlarının adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından dolayı etkilenir. Adsorpsiyonu etkileyen bir diğer durum ise bazik ve asidik bileşiklerin iyonlaşma derecesidir. Genelde pH düştükçe, organik elektrolit yapılarının sulu çözeltilerdeki adsorpsiyonu artacaktır (İskeçeli 2010).

2.3.3.4 Sıcaklık

Adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik olmasının sıcaklık ile bir bağlantısı vardır. Normal koşullar altında adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik özelliği gösterirler. Bu şekilde adsorpsiyon miktarı artarken sıcaklık düşecektir. Sıcaklık değerinin yükselmesi ile madde miktarının artmasının nedenleri ise; adsorplanan molekül ve ya iyonların difüzyon hızlarının artmasına, adsorplanan türün çözünürlüğüne ve adsorbentin gözenek

yapısındaki değişimlerine bağlıdır (Bütün 2006). Kristalizasyon ve yoğunlaşma reaksiyonları sırasında adsorpsiyon da entelpi değişimleri meydana gelir. Bu şekilde çok düşük sıcaklık değişiklikleri adsorpsiyon prosesi esnasındaki önemli sayıda değişimlere sebep olur (Weber 1972).

2.3.3.5 Adsorban Miktarı

Çözelti içindeki birim hacimdeki adsorban sayısının artması, adsorplanan madde miktarını da artırır. Adsorbanın spesifik yüzey alanı ile adsorplanan madde miktarı arasında bir orantı mevcuttur. İnce taneli ve gözenekli yapıya sahip adsorbanların, geniş yüzey alanına sahip olmasından dolayı adsorpsiyonu artacaktır. Adsorpsiyon etkinliği, mikro yapıya sahip katı gözeneklerinin adsorplanan madde molekülleri içine alamayacağı kadar küçük olduğu zamanlarda düşer. Sulu çözeltilerde tercih edilen adsorbanın hidrofobik ve hidrofilik özelliğe sahip olması adsorpsiyonu pozitif veya negatif yönde etkileyecektir (Kılıç 2009).

2.3.3.6 Temas Süresi

Adsorpsiyon olayında koşulların dengeye ulaşabilmesi için gerek duyulan zamana dilimine temas süresi denir. Çalkalama süresini artırdığımız zaman, adsorplanan ve adsorban moleküllerinin çarpışma süresinde artacaktır. Bu nedenle adsorpsiyon hızı da doğru orantılı olarak artar (Bütün 2006).

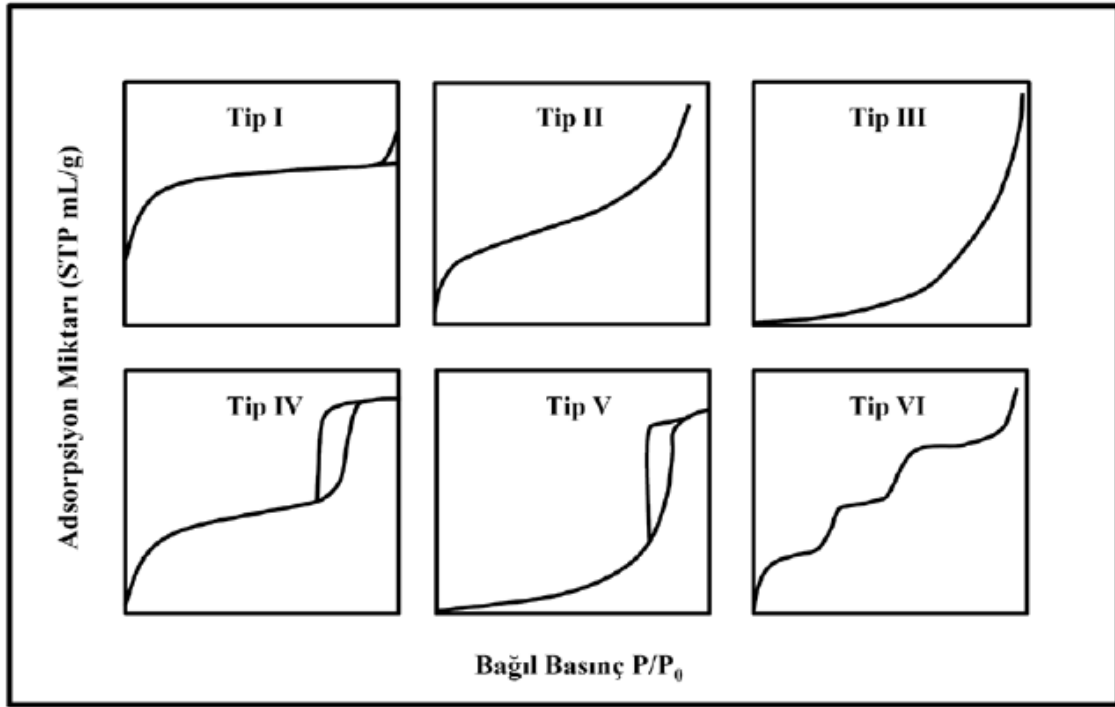
2.3.4 Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermi

Adsorpsiyon bir çeşit denge olayıdır. Adsorpsiyon işlemi bir dinamik dengedir. Bu denge yüzeydeki çözünen derişimi ve çözeltide kalan çözücü derişimi ile gerçekleşir. Denge durumunda, çözünenin sıvı ve katı fazları arasında belli bir dağılım gerçekleşir. Adsorpsiyon olayında denge durumunun ölçüsü dağılım oranı ile belirlenir. Adsorpsiyon dengelerinin belirlenmesi için, belli bir sıcaklık altında adsorbanın birim ağırlığına adsorbe olan çözünen miktarına karşı çözeltide kalan çözücünün derişimi

yardımıyla eğriler elde edilir. Bu eğriler sayesinde grafik oluşturulur. Adsorpsiyon izotermi grafiğinde artan derişim ile adsorbe olan madde miktarı da artar. Bu artış doğrusal bir artış değildir (Berkem ve Baykut 1984, Sarıkaya 2000, Çiçek 2005) Adsorpsiyon sistemlerindeki tasarımlar için adsorpsiyon izotermi önemlidir. Genelde adsorpsiyon izotermi adsorplanacak madde ile adsorbanın etkileşimini açıklar. Bu olay adsorbanın optimizasyonu için önemlidir (Kayacan 2007).

Denge şartları yüzeye adsorbe olan adsorplanacak madde ile belirlenir. Adsorbe olan madde miktarı, adsorplanacak madde derişiminin karmaşık bir fonksiyonu olarak tanımlanır. Belli bir miktar adsorban ile değişik derişimler de adsorplanan madde çözeltilerini dengeye ulaşmasıyla adsorpsiyon izotermi belirlenir. Sabit sıcaklıklarda ölçümler gerçekleştirilir. Sabit derişimde ve farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda vardır. Bu çalışmalarda elde edilen veriler sayesinde izoterm hesapları yapılmıştır. Deneysel sonuçlarında çözelti içerisindeki adsorplanacak madde derişimleri, adsorplanan derişimlerine karşı belirlenir (Kayacan 2007). Matematiksel olarak bu olay adsorpsiyon izotermi sayesinde açıklanabilir. Birçok araştırmacı Erdös ve Jaeger tarafından geliştirilen genel bir formül sayesinde, farklı izoterm denklemleri geliştirmiştir. Deneysel yollarla elde edilen tüm veriler grafiğe dökülür ve bu sayede hangi izoterm denklemleri ile adsorpsiyonun daha iyi açıklanabileceği belirlenir. O adsorpsiyon için en iyi olan izoterm doğrusal bir grafiğin (korelasyon katsayısı R'nin 0,95'den büyük olduğu) oluşması ile belirlenir. Bazı durumlarda birden fazla izotermde uygun olarak bulunabilir (Kayacan 2007).

İlk olarak adsorpsiyon izotermi 1940 yılında S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming ve E. Teller tarafından BDDT sınıflandırılması ile beş ayrı sınıfa (I-V) ayrılmıştır. Bu sınıflandırma 1945 yılında Brunauer sınıflandırması olarak bilinmekteydi. IUPAC tarafından 1985 yılında yapılan fiziksel adsorpsiyon sınıflandırması esnasında Tip VI izotermi de eklendi. Bu sınıflandırma Şekil 2.10'de verildiği gibidir (Rouquerol *et al.* 1999).



Şekil 2.10 IUPAC'ın gaz adsorpsiyon izoterm sınıflandırması (IUPAC 1984, 1995).

İzoterm Tip I monomoleküler yapıda yani tek tabaka adsorpsiyonda görülen izoterm tipidir. Mikro gözeneklere sahip adsorbent yapılarında kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon izoterm yapıları bu şekilde açıklanmaktadır. Tip I izoterm Langmuir izoterm modeli ile açıklanabilir. Genelde adsorpsiyon olayı bağıl basınç 0,5'te iken tamamlanır. 77 K'de N₂ gazının aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu bu izoterm tipine bir örnektir (Gregg and Sing 1982).

İzoterm Tip II fiziksel ve çok tabakalı adsorpsiyonun göstergesidir. Genelde gözenekli yapıya sahip olmayan katı maddelerde Tip II izoterm görülmektedir. İlk tabakadaki adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın fazla olmadığı izoterm modeli olarak tanımlanır. Tek tabaka adsorpsiyon tamamlanmadan diğer tabakalar kondenzasyon şeklinde meydana gelmeye başlar. Tek tabaka sonrasında oluşan diğer tabakaların meydana gelmesi daha yüksek bağıl basınçlar altında meydana gelir (Gregg and Sing 1982).

İzoterm Tip III genelde makro gözenekli veya gözeneksiz katı yapılarında görülür bu izoterm tipi çok yaygın görülmeyen bir türdür. Bu izoterm modelinde gaz ile katı

arasında oluşan zayıf etkileşimler mevcuttur. Adsorban ve adsorbent arasındaki bu zayıf etkileşim düşük basınç etkisi altında düşük bir adsorpsiyon gerçekleşmesini sağlar. Fakat bir molekül adsorbent yüzeyinde tutunduğu zaman, adsorpsiyon olayındaki yürütücü rolü üstlenmektedir. Ayrıca daha yüksek basınçlar altında adsorpsiyon olayının daha hızlı ilerlemesine yardımcı olur. Tip III izoterm apolar ve polar moleküllerin adsorpsiyon olayında gözlemlenir ve adsorbent ile adsorban arasında zayıf kuvvetler oluşacaktır. İlk tabakadan meydana gelen adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan ve ayrıca kılcal yoğunlaşmanın daha az meydana geldiği adsorpsiyon izotermine benzer. Polietilen yapısına azotun adsorpsiyonu veya grafit yapısının üzerine su buharı adsorpsiyonu bu tip izoterm tipine örnek olarak verilebilir (Gregg and Sing 1982).

İzoterm Tip IV mezo gözenekli yapıların varlığında görülmektedir. Düşük basınçlar altında bu izoterm Tip II izotermine benzer eğriler verebilir. Fakat basınç artışı ile eğriler değişecektir. İlk tabakada oluşan adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok görüldüğü bir izoterm modelidir. Adsorpsiyon histerezisi olması ise Tip IV modelinin karakteristik özelliğidir. Tip IV izotermi sıklıkla rastlanan bir izoterm modelidir. Adsorpsiyon histerezisi ise sistemden sisteme değişiklik göstermektedir.

İzoterm Tip V modeli Tip III benzer bir yapıya sahiptir. Zayıf yapıda adsorbent-adsorban etkileşimleri mevcuttur. Bu izoterm yapısında ilk tabakada meydana gelen adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından küçüktür ve bu izoterm modelinde kılcal yoğunlaşma çoktur. Adsorplama kapasitesi daha düşük olan mezo gözeneklere sahip adsorbentlerde görülmektedir. Tip V izoterm modelinde gözeneklerin boşalma ve dolma mekanizmasıyla ilgili adsorpsiyon histerezisine sahiptir. Bu izoterm tipi nadir görülen izoterm tipidir (Gregg and Sing 1982, Rouquerol et al. 1999).

İzoterm V göreceli olarak nadir görülen basamaklı yapıya sahip bir izoterm tipidir. Basamaklardaki keskinlik adsorbent yüzeyindeki homojenlikle, sıcaklığa ve adsorbanta bağlıdır. Gözeneksiz bir yüzeyde bu izoterm çok tabakalı adsorpsiyon şeklinde, küresel simetrik ve polar olmayan adsorbanların adsorpsiyon olayında görülmektedir. Bu

izoterm tipine sıvı azot sıcaklığında grafitisel yapıda bulunan karbon yapısı üzerine kripton ve argon adsorpsiyonu örnek olarak verilebilir (Gregg and Sing 1982, Rouquerol et al. 1999). Adsorpsiyon izotermeleri için çok fazla model geliştirilmiştir (Gregg and Sing 1982).

Adsorpsiyonun birçok uygulaması günümüzde mevcuttur. Adsorpsiyon işlemi parafinik ve aromatik hidrokarbon karışımlarının ayrılmasında, sıvılardan özellikle de sulardan istenmeyen lezzetin ve kokunun gideriminde, şeker çözeltilerden ve petrol ürünlerinde rengin gideriminin de, endüstriyel sulardaki safsızlık ve kötü kokunun gideriminde kullanılmaktadır. Adsorpsiyon sistemleri sürekli veya kesikli sistemler olarak çalışmaktadır. Atık su ve adsorban kesikli süreçlerde çözünen derişim ile istenilen düzeye gelinceye kadar karıştırılmaktadır. İşlem sonrasında kullanılan adsorban, işlem sonrası durumuna göre tekrar kullanılabilir. Sürekli akım adsorpsiyonlarının çoğu sabit yataklı adsorpsiyon kolonları olarak çalışır. Bu sistemler hem evsel hem de endüstriyel atık su arıtımı sistemlerinde kullanılmaktadır. Sabit yataklı adsorpsiyon sistemleri çok ve tek kolonlu seriler halinde bulunabilir. Bu kolon sistemleri yukarı ve aşağı akış halinde çalışmaktadır. Adsorpsiyonun daha etkili olduğu sistem aşağı akışlı sistemlerdir. Yukarı akışlı sistemler ise kabarmış ve sabit olarak kalmış yataklar olarak kullanılırlar. Sabit yataklı kolonlara göre, kabarmış yataklı kolonlar daha avantajlıdır (Gregg and Sing 1982).

2.3.4.1 Langmuir Modeli

Adsorban yüzeyine adsorplanan moleküller doygun ve tek bir tabaka oluşturuyorsa Langmuir modeli ile açıklanır. Adsorban yüzeyinde aynı enerjili aktif adsorpsiyon bölgeleri mevcuttur. Langmuir modeline göre yüzeye tutunmuş olan moleküller etkileşime girmezler ve adsorpsiyon dengesi dinamik bir denge şeklindedir. Bu modelde adsorplanacak maddenin başlangıç derişimi ile adsorpsiyon doğrusal olarak artar. Maksimum doyma noktasına ulaşıldığında yüzeye adsorplanmış olan madde miktarı sabit kalır ve yüzey tek tabaka ile kaplanır. Bu izotermelerde adsorpsiyon enerjisi düzen içerisinde. Yüzey üzerinde bulunan aktif noktalar ile adsorplanacak maddenin derişimi adsorpsiyon hızı ile doğru orantılı olacak şekilde artar (Kayacan 2007).

Langmuir izotermi aşağıdaki denklem ile açıklanır;

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

Langmuir izoterminin uygun olan doğrusal şekli ise;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.9)$$

Bu denklemdeki sabit değerler q_m ve b 'dir. C_e/q_e değerlerine karşılık C_e değerleri ile birlikte grafiğe geçirilirse, grafikteki kayma değeri $1/bq_m$ olur ve eğim ise $1/q_m$ şeklindedir. Langmuir izoterm sabitleri adsorpsiyon doğasını daha iyi anlamamızı sağlar (Berkem ve Baykut 1984, Sarıkaya 2000). Bu sabitleri tanımlayacak olursak eğer:

q_m : maksimum adsorplama kapasitesini verir (Genelde tek tabakalı adsorpsiyonun olduğu heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir modeli denge durumunu açıklar). Ayrıca mg(adsorplanan)/g(adsorban) şekilde tanımlanır.

b : Adsorpsiyon entalpisi ve sıcaklığa bağlı bir sabittir. Adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin birbirlerine yakınlıkları ile alakalıdır. L/mol ya da L/mg şeklinde ifade edilir. Adsorpsiyon kuvvetinin artması ve sıcaklığın düşmesi ile b sabiti de artar. Bu sabit gaz fazındaki moleküller, adsorban arasındaki dengeler sayesinde basınçtan etkilenirler. Bu b sabiti basınç artırıldığında artar. b değeri, basınç (P) şeklinde ve adsorplanan tarafından adsorban yüzeyindeki kaplanma kesri θ ile yazılırsa;

$$\theta = bP / (1 + bP) \quad (2.10)$$

$$\theta = bP / (1 + bP) \quad b = \theta / (1 - \theta)P \quad (2.11)$$

Adsorban yüzeyindeki aktif noktalar ile gaz basıncı değerleri adsorpsiyon miktarı ile orantılı şekilde değişir. Yüzeyde bulunan toplam aktif noktaların sayısı N 'dir. Bu duruma göre adsorpsiyon ve desorpsiyon olayına ait yüzey örtülmesindeki değişimi ifade eden denklemler aşağıdaki gibidir:

$$d\theta / dt = k_a PN(1 - \theta) \quad d\theta / dt = -k_d N\theta \quad (2.12)$$

Bu denklemde b ile gösterilen değer $b = k_a / k_d$ şeklinde olacaktır.

k_d ve k_a : Desorpsiyon sabiti ve Adsorpsiyon sabiti'dir.

θ : Adsorpsiyon yüzeyindeki adsorplanan tarafından oluşan kaplanma kesrini gösterir.

$d\theta$: Yüzey örtülmesindeki değişim

dt : Zamanda oluşan değişimi

Boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) ile Langmuir izotermine önemli özellikleri açıklanabilir. R_L sabiti hesabı ile adsorpsiyon elverişliliği bulunur ve eğer bu değer sıfır ile bir arasında bir değer alırsa, adsorpsiyon elverişlidir demektir (Kayacan 2007). Adsorpsiyon elverişliliğini gösteren R_L değeri Çizelge 2.9'de gösterilmiştir.

$$R_L = 1 / (1 + bC_o) \quad (2.13)$$

Çizelge 2.9 (R_L) değeri ile izoterm tipleri arasında oluşan ilişki (Genç 2005, Hamaaed and Daud 2008).

R_L Değerleri	Adsorpsiyon
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

2.3.4.2 Freundlich Modeli

1962 yılında Freundlich adsorpsiyon sürecini tanımlayan ampirik denklemini keşfetmiş ve geliştirmiştir. Freundlich izotermi geliştirilmiş bazı varsayımlar ile matematiksel ifadelerden yola çıkılmış ve Langmuir izoterminden yararlanılarak keşfedilmiştir. Adsorpsiyon yüzeyinde bulunan adsorpsiyon alanları Freundlich'e göre heterojen

yapıya sahiptir (Kayacan 2007). Freundlich izotermine ait matematiksel ifade aşağıdaki gibidir;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.14)$$

Bu matematiksel ifadede;

q_e : Birim adsorban üstüne adsorplanmış olan madde miktarı (mg/g)
 C_e : Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözültide kalan boyar madde derişimi (mg/L)
 K_F : Adsorban ile adsorplanan arasında bulunan ilişkinin gücünün ifadesidir ve adsorpsiyonun kesin bir işaretidir [(mg/g) (L/mg)^{1/n}]. Bu ifadedeki K_F değerinin yüksek olması adsorplanan ile adsorban maddenin birbirlerine yakın değerde olduğunu gösterir.

n : Adsorpsiyon olayında yoğunluğu ifade eder. İyi bir adsorpsiyon için n değerinin 1-10 arasında bir değer alması gerekir.

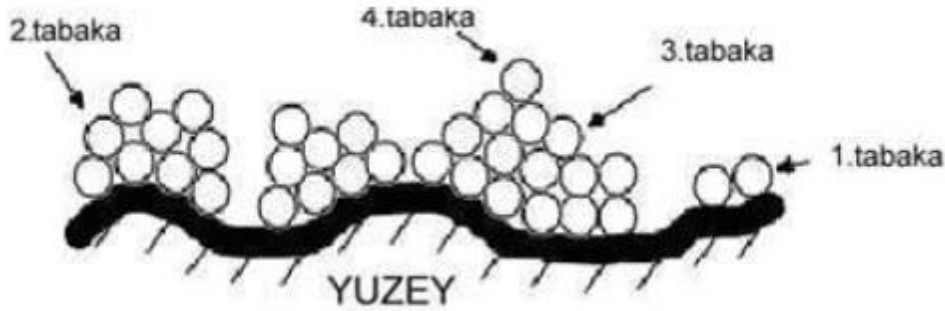
Heterojenite faktörü 0-1 aralığında değer alır ve $1/n$ değeri ise heterojenite faktörüdür. Yüzeyin yapısı ne kadar heterojense, değer de bir o kadar sıfıra yakın olacaktır. Langmuir izotermine göre bu izoterm heterojen adsorpsiyon sitemlerinden daha iyidir. Freundlich izoterm denkleminin iki tarafının da logaritması alınacak olursa denklem doğrusal bir hal alacaktır.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.15)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı derişim grafiği çizilecek olursa, bu grafikten n ve K_F sabitleri elde edilir. Bu grafikte oluşan doğrunun y eksenini kestiği nokta ise $\log K_F$ 'yi verir. Aynı zamanda eğim ise $1/n$ 'i verecektir. Bu sabitler Freundlich izoterm sabitleridir ve adsorpsiyon doğasını anlamamıza yardımcı olur (Berkem ve Baykut 1984, Sarıkaya 2000, Kayacan 2007).

2.3.4.3 Brunauer-Emmet-Teller (BET) Modeli

1938 yılında geliştirilmiş bir adsorpsiyon izotermidir. Bu izotermde molekül yapıları yüzeye birden fazla tabaka şeklinde adsorbe olurlar. Langmuir denkleminde olduğu gibi BET denkleminde de adsorplanan yüzeyin düzenli bir yapıda olduğu kabul edilir. Bir adsorpsiyon alanındaki adsorpsiyon olayı, yakınında bulunan alandaki başka bir adsorpsiyonu etkilemez. Ayrıca adsorpsiyon enerjisinin birinci tabakayı tuttuğu kabul edilir. Bu yoğunlaşma enerjisi birinci tabakaya eklenen yeni tabakaların oluşmasını sağlar. Şekil 2.11’de BET izotermine ait temsili bir gösterim bulunmaktadır (Kayacan 2007).



Şekil 2.11 Bet izotermi temsili gösterimi.

Adsorban yüzey alanı, adsorban karakterizasyonunda önemli bir parametredir. İlk defa çok tabakalı adsorpsiyon izotermi Brunauer-Emmet-Teller tarafından geliştirilmiştir. Gözenekli bir yapıya sahip katı maddenin yüzey alanını BET izotermi ile tayin etmek mümkündür. Çok tabakadan oluşan fiziksel adsorpsiyona ait bu eşitlik ise;

$$\frac{P/P^0}{V(-P/P^0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P^0} \quad (2.16)$$

Şeklinde ifade edilir. Bu eşitlikte;

V ; T Sıcaklığında ve P basıncında adsorplanmış olan gazın standart şartlardaki hacmi,
 P^0 ; Adsorplanmış ve T sıcaklığında bulunan maddenin doymuş haldeki buhar basıncı,

V_m ; Yüzeyi tek tabaka ile kaplayabilmek için gerekli olan gazın standart şartlar altındaki hacmi,

C ; bu ifade bulunan sabit bir değerdir ve şu şekilde bulunur;

$$C = e^{(E_1 - E_2)RT} \quad (2.17)$$

Bu eşitlikte ise;

E_1 ; Birinci tabakada oluşan adsorpsiyon ısısı,

E_2 ; Gazın yoğuşma ısısı

İle ifade edilir. Bu eşitliği çözümlerin adsorpsiyon işleminde kullanmak için, denge basıncı P/P^o yerine bağıl denge derişimini ifade eden C/C_o kullanılır. V_m ve C sabitleri bulmak için ise $(P/P^o)/V(1-P/P^o)$ değerine karşılık olarak P/P^o değeri kullanılarak grafik çizilir. Adsorpsiyon yüzey alanını hesaplayabilmek için önce V_m tek tabaka kapasitesi bulunmalıdır (Berkem ve Baykut 1984, Sarıkaya 2000, Çiçek 2005).

2.3.4.4 Temkin İzotermi

Bir diğer adsorpsiyon izoterminden biridir. Bu izoterm adsorbe olmuş olan maddeler arasındaki etkileşimi inceler. Tabaka içinde bulunan moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiştir. Ayrıca adsorplananların etkilemiş olduğu alandan dolayı lineer olarak azalacaktır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik ise;

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln K_T C_e \quad (2.18)$$

2.17 eşitliğindeki $(RT)/b$ değeri $(RT)/b = B_1$ şeklinde tanımlanırsa ve eşitlik lineerleştirilirse 2.18 eşitliği bulunur

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (2.19)$$

Bu eşitlikte;

R : Gaz sabiti değerini (J/mol K)

T : Sıcaklık değerini (K)

K_T : Toth sabiti değerini (dm^3/g)

verir (Mall and Srivastava 2005).

2.3.5 Adsorpsiyon Kinetiği

Bir olay mekanizmasında önemli olan mekanizmanın aydınlatılması ve tasarlanacak süreçlerin deneysel verilerinin yorumlanmasıdır. Bu yorumlama için ise olaya ait hız belirleme basamağının bulunması gerekir. Adsorpsiyon kinetiğinin daha iyi anlaşılması için alıkonma süresi bulunur. Alıkonma süresi, adsorplanacak madde – adsorban temas süresi hesaplanarak bulunur. Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon sürecinin hızını etkileyen basamaklarının anlaşılmasında önemli rol oynar. Çözelti içerisinde bulunan maddenin adsorban tarafından adsorplanması aşaması dört basamakta gerçekleşir. Bu basamaklar;

1. Adsorbanı kaplayan bir film tabakasına doğru sıvı veya gaz fazında bulunan madde difüze olur. Bu işlem genelde adsorpsiyon basamağındaki hareketlilikten (karıştırma) işleminde dolayı ihmal edilmektedir.
2. Film tabakasından gelen madde durgun kısımdan geçer ve adsorban gözeneklerine doğru hareket eder.
3. Daha sonra adsorban gözeneklerinde hareket başlar ve adsorpsiyonun oluşacağı yere doğru ilerleme başlar.
4. Son olarak ise adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması işlemi gerçekleşir.

Eğer adsorbanın bulunduğu fazda hareket yok ise; adsorpsiyon hızını belirleyen ve en yavaş olan basamak birinci basamaktır. Yüzey tabakasının kalınlığı, akışkan hareketi ile azalır ise adsorpsiyon hızı da ters orantılı olarak artar. Son basamağın ölçülenemeyecek kadar hızlı gerçekleşmesi ve birinci basamağın yüksek hareketliliğinden dolayı,

adsorpsiyon hızına etkilemez. Bu sebepten dolayı ikinci ve üçüncü basamağımız tepkime hızını belirleyen basamaklardır. Adsorpsiyon hızını en çok etkileyen basamak üçüncü basamaktır. Çünkü adsorpsiyon işlemi ikinci basamağın ilk dakikalarında kısa bir süre geçirirken, geri kalan uzun süresini ise üçüncü basamakta geçirmektedir. Adsorpsiyon hızını belirlemek amacı ile çeşitli eşitlikler kullanılmaktadır (Gündüzoğlu 2008).

2.3.5.1 Söзде I. Mertebeden Tepkime Hız Eşitliği (Lagergren Eşitliği)

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 / 2.303)t \quad (2.20)$$

k_1 : Söзде I. Mertebeden olan adsorpsiyon hız sabiti ifadesi (min^{-1})

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanmış olan madde miktarı (mg/g)

q_t : t zaman zarfında adsorplanan kirletici madde miktarı (mg/g)

$\log(q_e - q_t)$ değeri t değerine karşı grafiği çizilecek olursa k_1 değeri elde edilir. q_e değeri deneysel verilerin $t = \infty$ için ekstrapolasyonunu hesaplanarak bulunur. q_e (dengedeki adsorpsiyon kapasitesi) değeri bulunmalıdır. Çünkü bu sayede deneysel veriler kullanılabilir hale gelir.

2.3.5.2 Söзде II. Mertebeden Tepkime Hız Eşitliği (Ho Eşitliği)

$$t/q_t = [1/k_2 q_e^2] + (1/q_e)t \quad (2.21)$$

k_2 : Söзде II. Mertebeden olan adsorpsiyon hız sabiti değeri (g/mg.dak)

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanmış olan madde miktarı (mg/g)

q_t : t zaman zarfında adsorplanan kirletici madde miktarı (mg/g)

t/q_t değeri ile t değerinden yararlanılarak grafik çizilir ve k_2 değeri hesaplanır (Mall and Srivastava 2005, Kayacan 2007).

2.3.5.3 Parçacık İçi Difüzyon Modeli

Eğer difüzyon mekanizmasındaki kinetik sonuçlar I. Ve II. Derece denklemler ile açıklanamaz durumda ise, parçacık içi difüzyon modeli ile açıklaması yapılmaya çalışılır. Parçacık içi difüzyon eşitliğinin olabilirliği aşağıdaki eşitlikle açıklanabilir;

$$q_t = k_{id} t_{1/2} + C \quad (2.22)$$

C : Adsorpsiyon süreci içindeki sınır tabakası kalınlığını ifade eder. Eğer C büyürse, sınır tabakasının etkisi de büyür.

k_{id} : Parçacık içi difüzyon sabiti değeri (mg/g dak^{1/2})

$t_{1/2}$: Yarı zaman değeri (dak^{1/2})

q_t : t zaman zarfında adsorplanan kirletici madde miktarı (mg/g)

Adsorpsiyon sürecindeki difüzyon yürütücü kuvvetinin önemli bir yeri vardır. Çözeltideki kirletici derişimi ile yürütücü kuvvetin değeri de değişecektir. Derişimin artması yürütücü kuvvetinin artmasını sağlar ve bu da difüzyon hızının artması demektir. Çoklu doğrusal korelasyon q_t 'nin $t_{1/2}$ 'ye karşı çizilen grafiğinde gözlenir. Grafikteki ilk keskin bölüm bize film difüzyonunu veya anlık adsorpsiyonu gösterir. İkinci bölüm ise parçacık içi difüzyon hız kontrol derecesinin olduğu ileri bir adsorpsiyon bölümüdür. Grafikteki son bölüm olan üçüncü bölüm ise denge bölümüdür. Çözeltideki az miktarda kalmış olan madde derişiminden dolayı parçacık içi difüzyonu yavaşlar (Mall and Srivastava 2005, Kayacan 2007).

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan kamış (*Phragmites Australis*), Afyon iline bağlı Bolvadin ilçesinde bulunan Eber gölü civarında doğal halde kurumuş olan kamış hammaddesi kullanıldı. Kimyasal aktivasyon ajanı olarak Merck marka % 85'lik orto fosforik asit ile Merck marka % 84'lük potasyum hidroksit kullanıldı. Seyreltme işlemleri ise distile su ile yapıldı. Performans testlerinde kullanılan boyar madde olarak Merck marka metilen mavisi kullanıldı. Ayrıca süzme işlemlerinde S&H Labware marka slow marka filtre kağıdı kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan Cihazlar

Çalışma süresince yapılan analizlerde kullanılan tüm cihazlar Çizelge 3.1'de verilmiştir. Yüzey karakterizasyon analizi (BET yüzey alanı) ve SEM analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) bünyesinde gerçekleştirildi. Yüzey fonksiyonel grupların belirlendiği FT-IR analizi ise Perkin Elmer Spectrum BX modellenli cihaz ile gerçekleştirildi.

Çizelge 3.1 Çalışma süresince yapılan analizlerde kullanılan cihazlar.

Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar	Kullanılan Cihaz, Marka ve Modeli
Analitik terazi	Ohaus marka PA214C (0,0001 g hassasiyetinde)
Isıtıcı ve manyetik karıştırıcı	Wisestir MSH-20A
pH metre	Ohaus STARTER 3000 (Sıcaklık aralığı 5°C - 35°C)
Yüksek sıcaklık fırını	PROTHERM PLF 110/8 (Max. Sıcaklık 1100 °C)
Etüv	lab companion AAH14022K (Max. Sıcaklık 220 °C)
UV-VIS spektrofotometre	Shimadzu UVmini-1240 spektrofotometre (Çalışma aralığı 109 -1100 nm arası)
FT-IR analizi	Perkin Elmer Spectrum BX
SEM analizi	LEO 1430 VP model SEM cihazı
BET yüzey alanı analizi	Micromeritics marka Gemini 2360 model (-198 °C de N ₂ gazı adsorpsiyonu)

3.3 Kamış (*Phragmites Australis*) Malzemesinin Ön Hazırlığı

Öncelikle hammadde olarak Bolvadin Eber Gölü'nden doğal halinde kurumuş kamışlar temin edilmiştir. Bu kamışların dış yüzeyinde bulunan yaprakları soyularak temizlenmiştir. Yapraklarından uzaklaştırılan kamış malzemesi kesilip (boyutu<0,5 cm) talaş haline getirilmiştir.

3.4 Kamışın (*Phragmites Australis*) Karakterizasyonu

Aktif karbon üretiminde, yüksek sabit karbon, düşük kül miktarı ve yüksek uçucu madde içeriğine sahip maddeler tercih edilmiştir. Literatürde yapılmış olan çalışmalar incelendiği zaman; uçucu madde miktarı içeriği % (20,40 – 67,36), kül miktarı içeriği

% (0,3 – 5) ve sabit karbon miktarı içeriği % (17,62 – 70,70) olan bitkisel yapılı maddelerin aktif karbon üretiminde kullanıldığı görülmüştür (Cheremisinoff and Ellerbusch 1978, Rouquerol et al. 1999, Zhang 2004, Akyıldız 2007). Kamış hammaddesinin aktif karbon üretimine uygun bir malzeme olup olmadığını belirlemek amacı ile çeşitli analizler yapılmıştır. Bu analizler hammaddeye uygulanan kül tayini, uçucu madde miktarı tayini ve nem tayini şeklindedir.

3.4.1 Kül Tayini

Hammadde olarak seçmiş olduğumuz kamış malzemesi kül fırınında 650 ± 25 °C’de kapaklı boş kroze ile bir saat tutulduktan sonra içerdiği muhtemel safsızlıklardan temizlenmiş ve daha sonra kroze desikatör içerisinde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Soğuyan kroze hızlı bir şekilde analitik terazide tartılmış ve değerler kaydedilmiştir. Sonraki aşamada 1 gram kadar kuru kamış numunesi yine analitik terazide tartılmış ve krozeyle ilave edilmiştir. İçerisinde kamış numunesi bulunan kroze hızlı bir şekilde (nem kapmaması için) kül fırınında önce 500 ± 25 °C’de kadar ısıtıldı sonra bir saat bekletilmiştir. Daha sonra 650 ± 25 °C’ye çıkartılarak kül fırınında üç ila on altı saat bekletilmiştir. Buradaki kademeli ısıtmanın amacı numunenin alev almasını önlemek için yapılmıştır. Kül fırınındaki bekletme süresi numunenin cinsine göre değişiklik gösterebilir. Burada amaç kül miktarında bir değişme olmayıncaya kadar numuneyi bekletmektir. Numunedeki kül miktarının hesaplanması için aşağıdaki formül kullanılmıştır. Ayrıca kül tayini analizi üç paralel analiz olarak gerçekleştirildi ve ortalama kül miktarı değeri kullanılmıştır (Gündoğdu 2010).

$$TK = [(D - B) / (C - B)] \times 100 \quad (3.1)$$

TK = Toplam kül miktarı (%)

B = Boş kroze kütlesi (g)

C = Numune içerikli kroze kütlesi (g)

D = Kül içerikli kroze kütlesi (g)

3.4.2 Uçucu Madde Miktarı Tayinleri

Uçucu madde miktarı tayinini yapabilmek için öncelikle krozeyi 950 ± 25 °C’de kapağı ile birlikte kül fırınında sabit tartıma gelinceye kadar bekletilmiştir. Sabit tartıma gelen krozeyi hızlı bir şekilde desikatör içerisine alınmış ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan krozeyi kapağıyla birlikte analitik terazide tartılmış ve değerler kaydedilmiştir. Daha sonra analitik terazi yardımı ile kamış numunesinden 1 gr alınmıştır. Alınan numune kroze içine ilave edilmiş ve içerisinde numune bulunan kroze analitik terazide tartılıp okunan değer kaydedilmiştir. Kroze kapağı sıkıca kapatılarak 950 ± 25 °C ’de $7 \pm 0,2$ dakika bekletilmiştir. Kroze fırından çıkartılıp hızlı bir şekilde desikatöre konularak oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğuduktan sonra analitik terazide tartılmış ve tartım sonucu kaydedilmiştir. Kamış hammaddesinde bulunan uçucu madde miktarını aşağıdaki formül yardımı ile hesaplanmıştır Ayrıca uçucu madde miktarı tayini üç paralel analiz şeklinde gerçekleştirilmiş olup, ortalama uçucu madde miktarı değeri kullanılmıştır (Gündoğdu 2010).

$$UM = [(C - D) / (C - B)] \times 100 \quad (3.2)$$

UM = Uçucu madde miktarı (%)

B = Kapaklı boş kroze kütlesi (g)

C = Kapaklı kroze ve numune kütlesi toplamı (g)

D = Kapaklı kroze ile geride kalan madde kütlesi toplamı (g)

3.4.3 Sabit Karbon Miktarı

Hammadde olarak kullandığımız kamış maddesine ait uçucu madde ve kül miktarı değerlerinden yararlanılarak numunenin sabit karbon miktarı da hesaplanmıştır. Bunun için aşağıdaki denklem kullanılmıştır. Sabit karbon miktarı değeri olarak üç paralel analiz sonucu elde edilen ortalama değer kullanılmıştır (Gündoğdu 2010).

$$SK = 100 - (UM + TK) \quad (3.3)$$

SK = Sabit karbon miktarı (%)

3.4.3 Nem Tayini

Hammadde olarak kullandığımız kamış numunesinin nem tayinini yapabilmek için ilk önce petri kabını 105 ± 3 °C'deki etüvde ısıtılarak sabit tartıma getirilmiştir. Sabit tartıma gelen petri kabı hızlı bir şekilde desikatörün içerisine alınmış ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan petri kabı analitik terazide tartılmış ve tartım değeri kaydedilmiştir. 10 g kamış numunesinden alınmış ve petri kabına ilave edilmiştir. İçerisinde numune bulunan petri kabı önceden 105 ± 3 °C'ye getirilmiş olan etüvde, iki saat arayla tartım alınmak kaydıyla ısıtılarak sabit tutulmuştur. Bu işlem ağırlık kaybı, kütle miktarına bağlı olarak seçilen denge hassasiyetinin iki katına eşit veya daha az olana kadar devam edilmiştir. Nem miktar tayini aşağıdaki Denklem 3.4 kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca nem tayini miktarı için 3 paralel analiz gerçekleştirildi ve ortalama değer kullanılmıştır (Şamdan 2013).

$$\text{Nem \%} = [(E - F) / (E - G)] \times 100 \quad (3.4)$$

Burada;

E: Petri kabı ve numune kütlesi toplamı (g)

F: Boş petri kabı kütlesi (g)

G: Petri kabı ile geride kalan madde kütlesi toplamı (g)

3.5 Kamışın (*Phragmites Australis*) Aktivasyonu

Kamıştan aktif karbon üretimi kimyasal aktivasyon ile gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyon ajanı olarak H_3PO_4 ve KOH kullanılmıştır. H_3PO_4 asidik, KOH ise bazik aktive edici kimyasallardır. Aktivasyon aşamasında; H_3PO_4 derişimleri % 30, % 40, % 50 ve % 60 olacak şekilde seçilmiş olup dört tip stok numune hazırlanmıştır. Ayrıca KOH derişimleri ise % 10, % 20 ve % 30 olacak şekilde seçilmiş ve üç tip stok numune elde edilmiştir. Toplamda iki farklı kimyasal aktifleyiciden farklı derişimler de yedi

farklı stok numune hazırlanmış oldu.

Literatürde aktif karbon üretimi imkanlarının araştırılması ile ilgili yapılmış olan benzer çalışmalarda aşağıda verildiği gibidir;

Abdel-Nasser ve arkadaşları, aktif karbon üretiminde pamuk sapını ham madde olarak kullanmışlardır. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemi sayesinde mikrogözenek yapısı ile yüzey alanlarının geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Kimyasal aktivasyon için KOH ve H₃PO₄ kullanılmıştır. KOH ile 3:1 oranında aktivasyon işlemi sonrasında elde edilen aktif karbonun en yüksek porozite ve yüzey alanına (1307 m²/g) sahip olduğunu görmüşlerdir (Abdel et. al. 2008).

Molina-Sabio ve Rodriguez-Reinoso, şeftali ile zeytin çekirdeklerinden H₃PO₄, KOH ve ZnCl₂ aktivasyon ajanlarını kullanılarak elde edilen aktif karbon örneklerinin gözenek yapılarını incelemiştir. Sonuçlar incelendiğinde üç kimyasal aktivasyon ajanının kullanımı ile aktif karbon yapılarında mikro gözeneklerin geliştiğini gözlemlemiştir. Aktivasyon ajanı derişimi arttıkça KOH kullanımı ile elde edilen aktif karbonların geniş bir mikro gözenek yapısına sahip olduğunu, ZnCl₂ kullanımı ile elde edilen aktif karbonların yapısında ise mikrogözenek yapılarının yanında mezo gözeneklerinde bulunduğunu, H₃PO₄ kullanımı ile elde edilen aktif karbon yapılarında ise heterojen şekilde dağılmış gözeneklerin bulunduğunu görmüşlerdir (Molina and Rodriguez 2004).

Serrano ve arkadaşları, fosforik asit kullanarak kestane ağacı ham maddesinin aktivasyonu ile aktif karbon üretmişlerdir. Aktif karbon üretiminde aktivasyon sıcaklığı (300°C, 400°C, 500°C ve 600°C), fosforik asit derişimi (su/H₃PO₄ oranı 1:1, 1:2 ve 1:3) ve üretilen aktif karbonların gözenek boyutları ile yüzey özelliklerinin etkilerini incelemiştir (Serrano et. al. 2005).

Dog Su Kim, H₃PO₄ aktivasyon ajanı kullanarak şeftali çekirdeğinden aktif karbon üretim imkanlarının parametrelerini incelemiştir. Aktif karbon üretim için optimum koşulları (Aktivasyon sıcaklığı: 500°C, fosforik asit derişimi: 3,06 M, aktivasyon süresi: 1,5 saat) belirlemiştir (Kim 2004).

Budinova ve arkadaşları, ham madde olarak huş ağacını seçmişlerdir. Huş ağacından H_3PO_4 aktivasyonu ile N_2 ve buhar gibi farklı gaz atmosferlerindeki aktivasyonu sonucunda aktif karbon elde etmişlerdir. Üretilen aktif karbonların yüzey alanları ile gelişmiş porozite oluşumlarını incelemişlerdir (Budinova et. al. 2006).

Yang ve lua yaptıkları çalışmalarda, fındık ve fıstık kabuklarını ham madde olarak seçmiş ve kimyasal aktivasyon ajanı olarak KOH kimyasalını seçmişlerdir. Bu çalışma ile yüksek yüzey alanına sahip granül aktif karbon üretim imkanlarını araştırmışlardır. Çalışmalarında; impregnasyon oranı, aktivasyon süresi ve aktivasyon sıcaklığının aktif karbon üretimine etkisini inceleyerek, optimum üretim koşullarını belirlemişlerdir (Yang and Lua 2003).

Liou, iki farklı tarımsal malzeme olan şeker kamışı ve ayçiçeği tohumundan çinko klorür ve fosforik asit aktivasyon ajanlarını kullanarak aktif karbon üretim imkanlarını araştırmıştır. Üretim aşamasında impregnasyon oranı ile karbonizasyon sıcaklığı gibi parametrelerin aktif karbon üretimine etkisini incelemiştir. Elde edilen aktif karbon numunelerinin mezo gözenek yapısında olduğunu ve yüzey alanı ile gözenek hacmi gelişiminde çinko klorürün fosforik asite oranla daha etkili olduğunu saptamıştır (Liou 2010).

Demiral ve çalışma arkadaşları, ham madde olarak fındık yağı fabrikasında bulunan atık fındık kabuklarını seçmiştir. Aktif karbon üretiminde potasyum hidroksit ve çinko klorür aktivasyon ajanlarını seçmiştir. $ZnCl_2$ ve KOH aktivasyon ajanı impregnasyon oranı 1:3 olarak belirlenmiş ve karbonizasyon sıcaklığı ise $500^{\circ}C$, $600^{\circ}C$ ve $700^{\circ}C$ olarak tercih edilmiştir. Üretilen aktif karbon numunelerinin gözenek hacmi, yüzey alanı, gözenek dağılımı ve ortalama gözenek çapları için; BET, t-plot, DFT yöntemlerini kullanmışlardır. KOH ve $ZnCl_2$ kullanılarak elde edilen aktif karbon numunelerinin en yüksek yüzey alanı ve toplam gözenek hacimlerini ise sırasıyla 1642 ve 1489 m^2/g ile $0,964$ ve $0,9329$ cm^3/g olarak bulmuşlardır (Demiral vd. 2007).

3.5.1 H₃PO₄ Aktivasyonu ile Aktif Karbon Üretimi

Aktivasyon işlemi için talaş haline getirilmiş olan kamış numunesinden büyük bir behere 250 g alınarak üzerine % 30'lik H₃PO₄ çözeltisinden 850 mL ilave edilmiştir. Bu karışım çeker ocakta on beş dakika aralıklarla karıştırmak suretiyle iki saat boyunca oda sıcaklığında ağzı kapalı olarak bekletilmiştir. Daha sonra hazırlanan numuneler etüvde 105 °C'de iki saat daha bekletilmiştir. Bu bekletme süresi içinde her yirmi dakikada bir kez olmak üzere etüv açılıp numuneler fiziksel olarak karıştırılmıştır. İki saat sürenin sonunda etüv kapatılıp numuneler oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan bu numuneler cam bir kavanoz içerisine alınmış ve ağzları sıkıca kapatılarak stok numuneler hazırlanmıştır. Benzer şekilde % 40'lık, % 50'lik ve % 60'lık H₃PO₄ çözeltileri kullanılarak aktivasyon işlemleri tekrarlanmış ve diğer stok numuneleri de hazırlanmıştır.

3.5.2 KOH Aktivasyonu ile Aktif Karbon Üretimi

Aktivasyon işlemi için talaş haline getirilmiş olan kamış numunesinden büyük bir behere 250 g alınarak üzerine % 10'lik KOH çözeltisinden 850 mL ilave edilmiştir. Bu karışım çeker ocakta on beş dakika aralıklarla karıştırmak suretiyle iki saat boyunca oda sıcaklığında ağzı kapalı olarak bekletilmiştir. Daha sonra hazırlanan numuneler etüvde 105 °C'de iki saat daha bekletilmiştir. Bu bekletme süresi içinde her yirmi dakikada bir kez olmak üzere etüv açılıp numuneler fiziksel olarak karıştırılmıştır. İki saat sürenin sonunda etüv kapatılıp numuneler oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan bu numuneler cam bir kavanoz içerisine alınmış ve ağzları sıkıca kapatılarak stok numuneler hazırlanmıştır. Benzer şekilde % 20'lik, ve % 30'luk KOH çözeltileri kullanılarak aktivasyon işlemleri tekrarlanmış ve diğer stok numuneleri de hazırlanmıştır.

3.6 Kamışın (*Phragmites Australis*) Karbonizasyonu

Aktivasyon ajanı olarak H_3PO_4 ve KOH kullanılarak hazırlanmış olan yedi adet stok numunelerimiz aşağıda anlatılan şekilde ayrı ayrı karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur.

3.6.1 H_3PO_4 ile Aktifleştirilmiş Numunelerin Karbonizasyonu

% 30'luk H_3PO_4 ile aktivasyon işlemi tamamlanmış olan numuneden karbonizasyon aşaması için 50 gram alınarak iki porselen krozeye eşit olarak konulmuştur. Krozelerin üzerleri azot gazıyla süpürülerek kapakları kapatılmış ve alüminyum folyo ile sıkıca sarılmıştır. Ağız kapalı ve alüminyum folyo ile tamamen sarılı olan krozelerden gaz çıkışını sağlamak amacıyla; krozeler fırına bırakıldıktan beş dakika sonra fırın açılarak alüminyum folyolar üzerinde toplu iğne ile üçer adet delik açılmıştır. Bu işlemi beş dakika sonra yapılmasının sebebi ise, numunenin ısınmasını sağlayarak gaz akışının kroze içinden dış ortama doğru ilerlemesini sağlamaktır. Bu numuneler fırında $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de üç saat bekletilmiştir. İşlem sona erdiğinde ise fırın içerisinden alınan numuneler oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Bu işlemler % 30'luk H_3PO_4 ile aktive edilmiş stok numunelerine 350°C , 400°C , 450°C , 500°C , 550°C ve 600°C sıcaklık değerleri için tekrar edilmiştir.

Yukarıda anlatılan işlemler % 40'luk, % 50'lik ve % 60'luk H_3PO_4 çözeltileri kullanılarak aktive edilmiş stok numunelerine de uygulanmış ve toplamda yirmi sekiz farklı aktif karbon numunesi elde edilmiştir.

Elde edilen bu numuneler porselen havanda öğütülerek toz haline getirilmiştir. Havandan alınan numuneler 100 mL behere konularak üzerine 50 mL saf su ilave edilmiş ve manyetik karıştırıcıda beş dakika boyunca karıştırılarak yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Yıkama işleminden sonra numuneler mavi bant filtre kağıdında süzölmüş ve yıkanan aktif karbonlar oda sıcaklığında üç gün süreyle bekletilerek kurutulmuştur. Kurutulan numuneler porselen havanda tekrar öğütülerek toz haline getirilmiş ve etüvde $105\text{ }^\circ\text{C}$ 'de iki saat bekletilerek tamamen kurutulmuştur. Daha sonra elde edilen yirmi

sekiz adet farklı aktif karbon örnekleri hava ve nem alamayacak şekilde ağızları kapalı cam şişelere koyularak ağızları sıkıca kapatılmıştır. Değişik H_3PO_4 konsantrasyonları kullanılarak aktive edilmiş ve farklı karbonizasyon sıcaklıkları kullanılarak hazırlanmış olan yirmi sekiz farklı aktif karbon numuneleri aşağıdaki Çizelge 3.2’de belirtildiği şekilde kodlanmıştır.

Çizelge 3.2 H_3PO_4 ile aktifleştirilmiş numunelerin karbonizasyon aşaması sonrasında elde edilen aktif karbon örneklerinin kodlanması.

Kullanılan Hammadde	Kimyasal Aktivasyon Ajanı	Kimyasal Aktivasyon Ajanı Derişimi	Karbonizasyon Sıcaklığı	Numune Kodu
Kamış	H_3PO_4	30%	300 °C	H30-300
Kamış	H_3PO_4	40%	300 °C	H40-300
Kamış	H_3PO_4	50%	300 °C	H50-300
Kamış	H_3PO_4	60%	300 °C	H60-300
Kamış	H_3PO_4	30%	350 °C	H30-350
Kamış	H_3PO_4	40%	350 °C	H40-350
Kamış	H_3PO_4	50%	350 °C	H50-350
Kamış	H_3PO_4	60%	350 °C	H60-350
Kamış	H_3PO_4	30%	400 °C	H30-400
Kamış	H_3PO_4	40%	400 °C	H40-400
Kamış	H_3PO_4	50%	400 °C	H50-400
Kamış	H_3PO_4	60%	400 °C	H60-400
Kamış	H_3PO_4	30%	450 °C	H30-450
Kamış	H_3PO_4	40%	450 °C	H40-450

Çizelge 3.2 (Devam) H₃PO₄ ile aktifleştirilmiş numunelerin karbonizasyon aşaması sonrasında elde edilen aktif karbon örneklerinin kodlanması.

Kamış	H ₃ PO ₄	50%	450 °C	H50-450
Kamış	H ₃ PO ₄	60%	450 °C	H60-450
Kamış	H ₃ PO ₄	30%	500 °C	H30-500
Kamış	H ₃ PO ₄	40%	500 °C	H40-500
Kamış	H ₃ PO ₄	50%	500 °C	H50-500
Kamış	H ₃ PO ₄	60%	500 °C	H60-500
Kamış	H ₃ PO ₄	30%	550 °C	H30-550
Kamış	H ₃ PO ₄	40%	550 °C	H40-550
Kamış	H ₃ PO ₄	50%	550 °C	H50-550
Kamış	H ₃ PO ₄	60%	550 °C	H60-550
Kamış	H ₃ PO ₄	30%	600 °C	H30-600
Kamış	H ₃ PO ₄	40%	600 °C	H40-600
Kamış	H ₃ PO ₄	50%	600 °C	H50-600
Kamış	H ₃ PO ₄	60%	600 °C	H60-600

3.6.2 KOH ile Aktifleştirilmiş Numunenin Karbonizasyonu

% 10'luk KOH ile aktivasyon işlemi tamamlanmış olan numuneden karbonizasyon aşaması için 50 gram alınarak iki porselen krozeye eşit olarak konulmuştur. Krozelerin üzerleri azot gazıyla süpürülerek kapakları kapatılmış ve alüminyum folyo ile sıkıca sarılmıştır. Ağız kapalı ve alüminyum folyo ile tamamen sarılı olan krozelerden gaz çıkışını sağlamak amacıyla; krozeler fırına bırakıldıktan beş dakika sonra fırın açılarak alüminyum folyolar üzerinde toplu iğne ile üçer adet delik açılmıştır. Bu işlemi beş dakika sonra yapılmasının sebebi ise, numunenin ısınmasını sağlayarak gaz akışının

kroze içinden dış ortama doğru ilerlemesini sağlamaktır. Bu numuneler fırında 300 °C'de üç saat bekletilmiştir. İşlem sona erdiğinde ise fırın içerisinden alınan numuneler oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Bu işlemler % 10'luk KOH ile aktive edilmiş stok numunelerine 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C ve 600°C sıcaklık değerleri için tekrar edilmiştir.

Yukarıda anlatılan işlemler % 20'lik ve % 30'lık KOH çözeltileri kullanılarak aktive edilmiş stok numunelerine de uygulanmış ve toplamda yirmi bir farklı aktif karbon numunesi elde edilmiştir.

Elde edilen bu numuneler poselen havanda öğütülerek toz haline getirilmiştir. Havandan alınan numuneler 100 mL behere konularak üzerine 50 mL saf su ilave edilmiş ve manyetik karıştırıcıda beş dakika boyunca karıştırılarak yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Yıkama işleminden sonra numuneler mavi bant filtre kağıdında süzölmüş ve yıkanan aktif karbonlar oda sıcaklığında üç gün süreyle bekletilerek kurutulmuştur. Kurutulan numuneler porselen havanda tekrar öğütülerek toz haline getirilmiş ve etüvde 105 °C'de iki saat bekletilerek tamamen kurutulmuştur. Daha sonra elde edilen yirmi bir adet farklı aktif karbon örnekleri hava ve nem alamayacak şekilde ağızları kapalı cam şişelere koyularak ağızları sıkıca kapatılmıştır. Değişik KOH konsantrasyonları kullanılarak aktive edilmiş ve farklı karbonizasyon sıcaklıkları kullanılarak hazırlanmış olan yirmi bir farklı aktif karbon numuneleri aşağıdaki Çizelge 3.3'de belirtildiği şekilde kodlanmıştır.

Çizelge 3.3 KOH ile aktifleştirilmiş numunelerin karbonizasyon aşaması sonrasında elde edilen aktif karbon örneklerinin kodlanması.

Kullanılan Hammadde	Kimyasal Aktivasyon Ajanı	Kimyasal Aktivasyon Ajanı Derişimi	Karbonizasyon Sıcaklığı	Numune Kodu
Kamış	KOH	10%	300 °C	K10-300
Kamış	KOH	20%	300 °C	K20-300
Kamış	KOH	30%	300 °C	K30-300
Kamış	KOH	10%	350 °C	K10-350
Kamış	KOH	20%	350 °C	K20-350
Kamış	KOH	30%	350 °C	K30-350
Kamış	KOH	10%	400 °C	K10-400
Kamış	KOH	20%	400 °C	K20-400
Kamış	KOH	30%	400 °C	K30-400
Kamış	KOH	10%	450 °C	K10-450
Kamış	KOH	20%	450 °C	K20-450
Kamış	KOH	30%	450 °C	K30-450
Kamış	KOH	10%	500 °C	K10-500
Kamış	KOH	20%	500 °C	K20-500
Kamış	KOH	30%	500 °C	K30-500
Kamış	KOH	10%	550 °C	K10-550
Kamış	KOH	20%	550 °C	K20-550
Kamış	KOH	30%	550 °C	K30-550
Kamış	KOH	10%	600 °C	K10-600
Kamış	KOH	20%	600 °C	K20-600
Kamış	KOH	30%	600 °C	K30-600

3.7 Aktif Karbon Eldesinde Katı Ürün Verimi

Şentorun – Ghalaby ve arkadaşları (Şentorun et al. 2006) yaptıkları çalışmada, farklı aktivasyon sıcaklıklarının aktif karbon verimini etkilediğini ve sıcaklık artıkça aktif karbon veriminin azaldığını gözlemlemişlerdir. Sudaryanto ve arkadaşları ise (Sudaryanto et al. 2006) yaptıkları benzer çalışmalarda 923 K'in üzerindeki sıcaklıklara çıktığı zaman katı ürün veriminin hammadde de bulunan sabit karbon değerinin altında bir değere düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Adinata ve arkadaşları (Adinata et al. 2007); hurma kabuğundan yola çıkarak elde ettikleri aktif karbon örneklerinin karbonizasyon sıcaklığı (873-1273 K) ve K_2CO_3 / hammadde oranının (0,5-2) aktif karbonun gözenek yapısına ve katı ürün verimine olan etkisini araştırmışlardır. Karbonizasyon sıcaklığının ve K_2CO_3 / hammadde oranının artması ile birlikte katı ürün veriminin de azaldığını ve CO_2 adsorpsiyonunun da arttığını gözlemlemişlerdir.

H_3PO_4 ve KOH ile aktifleştirilmesi kamış maddesine uygulanan farklı karbonizasyon sıcaklıkları sonucunda elde edilen kırk dokuz farklı aktif karbonun verimi hesaplanmıştır. Aktif karbon katı ürün verimi aşağıda verilen eşitlik yarımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Katı Ürün Verimi} = (m_1 / m_2) \times 100 \quad (3.5)$$

m_1 = Aktivasyon işlemi sonrası elde edilen madde miktarı (g)

m_2 = Aktivasyon öncesi kullanılan hammadde + aktivasyon ajanı (g)

3.8 Aktif Karbonun Performans Testleri

3.8.1 Aktif karbonlar ile Sulu Çözeltiden Metilen Mavisi Adsorpsiyonu

Metilen mavisi toz kristallerinden meydana gelmiş koyu renkli ve katyonik özelliğe sahip bir boyadır. Çalışmamızda metilen mavisinin seçilmesinin sebebi ise metilen mavisinin aktif karbondaki adsorpsiyon yeteneğinin yüksek olmasıdır. Metilen mavisi, molekül ağırlığı 319,86 g/mol olan ve $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot H_2O$ formülü ile tanımlanan bir maddedir. Şekil 3.1'de metilen mavisinin yapısı gösterilmiştir (Erdoğan 2010).



Şekil 3.1 Metilen mavisinin kimyasal yapısı.

Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon çalışmasında farklı kimyasal ajanı kullanımı, kimyasal ajan derişimi ve karbonizasyon sıcaklıklarının adsorpsiyona olan etkileri incelenmiştir. Ayrıca ticari aktif karbon olan Merck ile çalışmalarımızda elde ettiğimiz kırk dokuz farklı (Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'de verilmiş olan) numunenin karşılaştırılması yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemi sonrasında sulu çözeltiden adsorplanmadan kalan metilen mavisi konsantrasyonları UV-Visible spektrofotometre ile okunmuştur (Kayacan 2007).

3.8.1.1 Metilen Mavisi Çözeltisinin Hazırlanması

Metilen mavisi çözeltisi hazırlamak için 0,5 g metilen mavisi 100 mL'lik beherde tartılıp sulandırarak 1 litrelik balon joje içerisine aktarılmıştır. Beher birkaç defa saf su ile çalkalanarak balon jöjeye içerisine aktarılmış ve saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır. Böylece % 0,05'lik metilen mavisi sulu çözeltisi hazırlanmış ve kullanılmıştır.

3.8.1.2 Aktif Karbon Numunelerinin Metilen Mavisi Çözeltisi İle Performans Testleri

Aktif karbon numunesinin sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 100 mL'lik bir behere hazırlanmış olan aktif karbon numunelerinin her birinden 1 g aktif karbon numunesi tartılmıştır. Bu beher üzerine % 0,05'lik metilen mavisi stok çözeltisinden 50 mL eklenmiştir. Adsorpsiyonu hızlandırmak ve çözeltiyi dengeye ulaştırmak için manyetik karıştırıcı yardımı ile 30 dakika boyunca fiziksel karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdı ile süzölmüş ve süzöntü ağzı kapalı cam şişelere alınmıştır. Aynı işlem farklı yöntemlerle elde etmiş olduğumuz kırk dokuz ayrı aktif karbon numunesi ile bir adet CS olarak kodladığımız standart aktif karbon numunesi için tekrarlanmıştır.

3.8.1.3 Stok Çözeltilerin UV-Visible Analizleri

UV-Vis spektrofotometresi genellikle çözeltideki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerin ölçümünde kullanılır. Ultraviyole ve görünür bölge (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten sonraki azalmasının ölçülmesidir. Maddenin ışığı soğurması (absorplama) derecesini ölçmek ve bundan yararlanarak derişimi saptamak için, soğurma ile derişim arasındaki ilişki bilinmelidir. Monokromatik (tek dalga boylu ışımaya) ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir tüpte bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında ışığın şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terkeder. Moleküllerin seçilen dalga boyundaki ışımaya absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer eşitliği ile verilir. Lambert-Beer eşitliği denklem 3.6'da verilmiştir.

$$\text{Log } I_0/I = \epsilon bc = A \quad (3.6)$$

I_0 = Örnek kabına giren ışık şiddeti,

I = Örnek kabını terk eden ışık şiddeti,

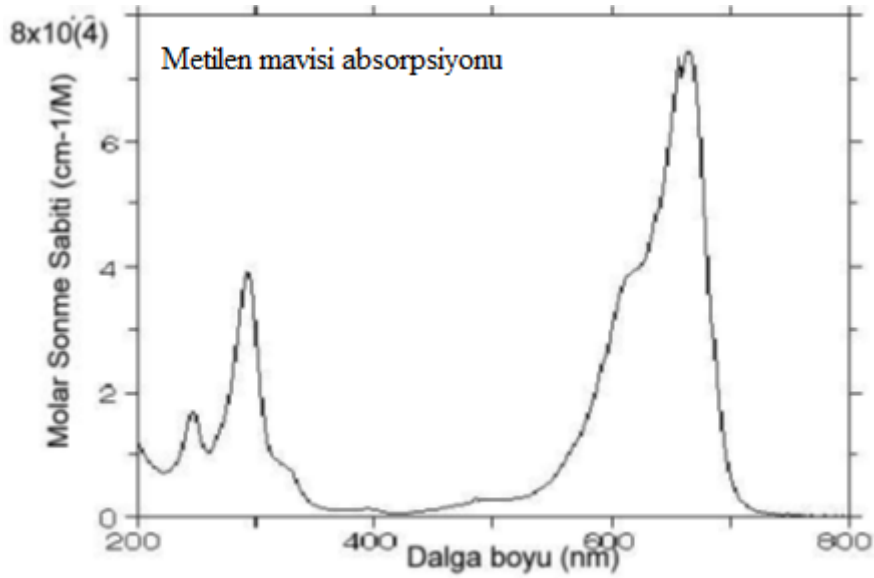
ϵ = Molar absorpsiyon katsayısı (L/mol.cm)

b = Örnek kabının kalınlığı (cm)

c = Derişim (mol/L)

A = Absorbans

Çalışmamızdaki sulu çözeltilerin konsantrasyonu Shimadzu marka UVmini-1240 spektrofotometre ile ölçülmüştür. Metilen mavisinin maksimum absorpsiyon verdiği dalga boyu 663 nm olarak okunmuştur. Metilen mavisinin absorpsiyon dalga boyu taramasına ait grafik Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2 Metilen mavisinin absorpsiyonunun dalga boyu grafiği (İnt.Kyn.2).

Performans testleri için ilk olarak % 0, % 0,0002, % 0,001, % 0,002 standart metilen mavisini çözeltileri hazırlanmıştır. Değişen derişimlerdeki standartların absorbans değerleri UV-VIS Spektrofotometrede metilen mavisinin maksimum absorbans verdiği 663 nm’de absorpsiyonları belirlenmiş ve kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir.

Analiz için tayinlerde distile su referans olarak kullanılmıştır. Cihazdan elde edilen absorpsiyon sonuçları aktif karbon tarafından adsorbe edildikten sonra çözeltide kalan metilen mavisini konsantrasyonunu vermektedir. Böylece 50 farklı numunenin UV-VIS

spektrofotometre ile maksimum absorbansın olduğu 663 nm’de absorbans değerleri okutulmuş ve daha önceden hazırlanan kalibrasyon eğrisi yardımıyla metilen mavisinin konsantrasyonları belirlenmiştir.

Aktif karbon örneklerinden elde edilen adsorbans ve konsantrasyon değerlerinden bazıları okunamamıştır veya absorbans değerleri birbirine çok yakın olduğu için konsantrasyonları arasındaki fark tam olarak ayırt edilememiştir. Bu senedenle ön çalışmalarda en iyi sonuçların elde edildiği H30-400, H40-400, H50-400, H60-400, H30-600, H40-600, H50-600, H60-600, K10-400, K20-400, K30-400 numuneleri ile standart CS numunesi için yeniden metilen mavisinin sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Aktif karbon numunelerinin sulu çözeltilerinden metilen mavisinin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 1 g aktif karbon numunesi 200 mL’lik bir behere alınmıştır. Bu beher içerisine, önceden stok numune olarak hazırlanmış olan % 0,05’lik metilen mavisinin çözeltilerinden 100 mL eklenmiştir. Adsorpsiyonu hızlandırmak ve çözeltiyi dengeye ulaştırmak için manyetik karıştırıcı yardımı ile 30 dakika boyunca fiziksel karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülmüş ve süzüntü ağzı kapalı cam şişeye konularak stok çözelti hazırlanmıştır. Aynı işlem farklı yöntemlerle elde edilmiş olduğumuz on bir ayrı aktif karbon numunesi ile bir adet CS olarak kodladığımız standart aktif karbon numunesi için tekrarlanmıştır.

3.9 Aktif Karbon Numunelerinin Karakterizasyon Testleri

3.9.1 Numunelerin Yüzey Alanlarının Belirlenmesi (BET Analizi)

Toz ya da granül haldeki katıların yüzey alanları, tek tabaka moleküller şeklinde adsorplanan gaz miktarını ölçerek bulunmaktadırlar. Katı yüzey ile gaz fazı arasında adsorplanan denge dağılımlarının; sıcaklık, basınç, adsorplayıcı alan karakteristiği ile adsorplanan gazın cinsine bağlı olduğu deneysel olarak kanıtlanmıştır. BET (Brunauer, Emmett ve Teller) çok katmanlı adsorpsiyon olan basit bir izoterm geliştirmiştir. Bu modeli tek tabaka kapasitesinin ve yüzey alanının elde edilmesinde kullanılmıştır. (Akikol 2005).

Bölüm 2.4'te de belirtildiği gibi, aktif karbonların özelliklerinin belirlenmesi ve sınıflandırılması için önemli parametrelerden biri de BET yüzey alanı ölçümüdür. Farklı aktivasyon kimyasalı ve derişimi kullanılarak aktive edilmiş ve ardından farklı sıcaklıklarda karbonize edilmiş olan aktif karbonların BET yüzey alanları tespit edilmiş ve aktivasyon ajanı ve karbonizasyon sıcaklıklarının etkisi belirlenmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyonu analizlerinde en iyi sonuçları veren K20-400, H30-400, H40-400, H50-400 ve H60-400 numuneleri ile standart CS numunesinin BET yüzey alanları ölçülmüş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Bu çalışmada seçilen aktif karbonların BET yüzey alanları, Afyon Kocatepe Üniversitesi (TUAM) bünyesindeki Micromeritics marka Gemini 2360 model bilgisayar donanımlı cihaz ile belirlenmiştir. Şekil 3.3'de kullanılan cihazın fotoğrafı görülmektedir. Yüzey alanı ölçülecek numune, cam ölçüm kabına alındıktan sonra -198 °C de sıvı azot ortamında azot (N₂) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayanılarak analizi yapılmıştır. Analiz sonunda katıların m²/g olacak şekilde yüzey alanları ölçülmüştür. Özellikle katı maddelerin kendi aralarındaki kristal yapı farklılıklarının tayini için kullanılmıştır. Ayrıca aynı bir maddenin farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmesi ve ya farklı kimyasal ile muamelesi sonucunda mikro yapılarında meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Minimum 0,01 m²/g değerine kadar ölçüm yapılabilir. Sonuçlar multi-point BET yüzey alanı, single-point BET yüzey alanı ve Langmuir yüzey alanı değerleri şeklinde alınmıştır.



Şekil 3.3 Yüzey alanı ölçümünde kullanılan cihaz.

3.9.2 Yüzey Fonksiyonel Grupların FT-IR ile Belirlenmesi

Karbon siyahı, kömür ve aktif karbon gibi malzemelerin kimyasal yapılarının belirlenmesinde İnfrared Spektrometri oldukça sık kullanılan bir yöntemdir. Bu amaçla kamış hammaddesinden farklı yöntemlerle elde edilen ve performans testlerinde en iyi sonuçların alındığı K20-400, H30-400, H40-400, H50-400, H60-400 numuneleri ve satandart CS numunesinin FT-IR çekimleri yapılmıştır. FT-IR çekimleri numunelerin fonksiyonel gruplarının ve maruz kaldıkların süreç değişimlerinin belirlenmesi için uygulanmıştır. FT-IR çekimleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Bünyesindeki Perkin Elmer Spectrum BX model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Analiz dalga boyu aralığı ise $400-4000\text{ cm}^{-1}$ olarak seçilmiştir.

Ölçümü yapılacak toz halindeki numunelerin FT-IR ile önce "background" çekimi yapılmıştır. Böylece ölçüm ortamında meydana gelebilecek olası hatalar engellenmeye çalışılmıştır. $400-4000\text{ cm}^{-1}$ Aralığında belirlenen absorbands değerleri ile bunlara karşılık gelen gruplar tespit edilmiştir. FT-IR analizi sayesinde fonksiyonel grup ve değişimleri belirlenmiştir.

3.9.3 Mikroyapı (SEM) Analizleri

SEM (Taramalı Elektron Mikroskopi), şekilleri yüksek çözünürlükte gösterebilen çok yönlü bir analiz cihazıdır. Detektör tarafından tutulan ikincil veya geri saçılmış elektronlar sayesinde ekranda görülebilen şekiller oluşmaktadır. Aktif karbonun incelenmesi amacıyla Afyon Kocatepe Üniversitesi (TUAM) bünyesindeki LEO 1340 VP model SEM cihazı kullanılmıştır. SEM cihazı ile aktif karbon numunelerinin farklı büyütmelerdeki mikro yapıları incelenmiştir. SEM analizleri yine performans testlerinde en iyi sonuçların alındığı K20-400, H30-400, H40-400, H50-400, H60-400 numunelerine ve standart CS numunesine uygulanmıştır. SEM cihazı ile yapılan analizlerde büyütme oranları 200x, 400x, 750x, 1500x olarak belirlenmiştir. Sem analizlerinde kullanılan cihaz Şekil 3.4’de görülmektedir.



Şekil 3.4 SEM (Mikroyapı) analizinde kullanılan cihaz.

4. DENEYSEL BULGULAR

4.1 Kamış (*Phragmites Australis*) Hammaddesinin Karakterizasyon Sonuçları

Aktif karbon üretiminde, yüksek sabit karbon miktarı, düşük kül miktarı ve yüksek uçucu madde miktarı içeriğine sahip maddeler tercih edilmektedir. Ön hazırlık aşamalarından geçirilen kamış ham maddesinin kül miktarı, uçucu madde miktarı, sabit karbon miktarı ve nem miktarları tayin edilmiştir.

4.1.1 Kamış Hammaddesinin Kül Tayini Analiz Sonuçları

Bölüm 3.4.1’de detaylı olarak anlatılan kül tayini testleri 3 paralel olarak yapılmış ve kül miktarı ile ortalama değeri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi kamış maddesinin ortalama kül miktarı % 2,58 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.1 Kamış maddesinde bulunan kül miktarı analiz sonuçları.

Kül Miktarı Tayini				
Numune	1	2	3	Ortalama
Kül Miktarı (%)	2,73	2,80	2,20	2,58 ± 0,3

4.1.2 Kamış Hammaddesinin Uçucu Madde Tayini Analiz Sonuçları

Ön hazırlık aşamasından geçen ve küçük parçalara ayrılan kamış maddesinin uçucu madde miktarı belirlenmiştir. Bölüm 3.4.2’de detaylı olarak anlatılan uçucu madde miktarı tayini testleri üç paralel olarak yapılmış ve uçucu madde miktarı ve ortalama değeri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi kamış maddesinin ortalama uçucu madde miktarı % 83,51 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.2 Kamış maddesinde bulunan uçucu madde miktarı tayini analiz sonuçları.

Uçucu Madde Miktarı Tayini				
Numune	1	2	3	Ortalama
Uçucu madde miktarı (%)	83,49	83,98	83,07	83,51 ± 0,5

4.1.3 Kamış Hammaddesinin Sabit Karbon Miktarı Tayini Analiz Sonuçları

Sabit karbon miktarı tayini analizi Bölüm 3.4.3’de detaylı olarak belirtildiği şekilde ve üç paralel olarak yapılmıştır. Elde edilen sabit karbon miktarı ve ortalama değeri Çizelge 4.3’de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi kamış maddesinin ortalama sabit karbon miktarı % 13,67 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3 Kamış maddesinde bulunan sabit karbon miktarı tayini analiz sonuçları.

Sabit Karbon Miktarı				
Numune	1	2	3	Ortalama
Sabit karbon madde miktarı (%)	13,78	13,22	14,01	13,67 ± 0,4

4.1.4 Kamış Hammaddesinin Nem Tayini Miktarı Analiz Sonuçları

Bölüm 3.4.4’de detaylı olarak anlatılan nem tayini miktarı testleri üç paralel olarak yapılmıştır. Nem tayini miktarı ve ortalama değeri Çizelge 4.4’de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi kamış maddesinin ortalama nem miktarı % 7,97 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.4 Kamış maddesinde bulunan nem miktarı tayini analiz sonuçları.

Nem Tayini				
Numune	1	2	3	Ortalama
Nem tayini miktarı (%)	8,09	7,95	7,88	7,97 ± 0,2

Ayrıca kamış hammaddesinin genel karakteristik analizine ait ortalama değerler ise izelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5 Kamış hammaddesinin karakteristik analiz sonuçları.

Kamış Numunesinin Karakteristik Analizi			
Ortalama Kül Miktarı (%)	Ortalama Uçucu Madde miktarı (%)	Ortalama Sabit Karbon Madde Miktarı (%)	Ortalama Nem Miktarı (%)
2,58 ± 0,3	83,51 ± 0,5	13,67 ± 0,4	7,97 ± 0,2

Hammaddenin karakteristik analiz sonuçları incelendiğinde; düşük miktarda kl içeriği (% ~2,58) ile yüksek uçucu madde miktarı (% ~83,51) ve sabit karbon (% ~13,67) değeri, kamış (*Phragmites Australis*) hammaddesinin aktif karbon üretimi için uygun bir malzeme olduğu sonucuna varılmıştır.

4.2 Karbonizasyon Sıcaklığının Katı rn Verimine Etkisi

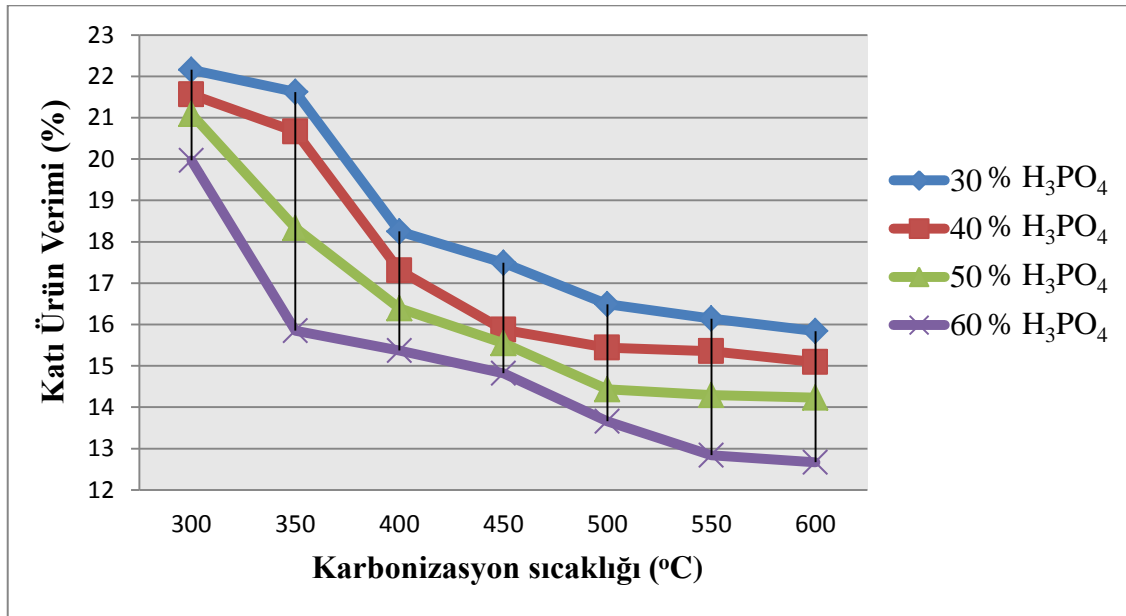
4.2.1 H₃PO₄ ile Aktifleştirilmesi Sonucu Elde Edilen Aktif Karbon

Önceden n hazırlığı yapılmış ve H₃PO₄ ile aktive edilmiş kamış hammaddesinden farklı karbonizasyon sıcaklıkları için hazırlanmış olan yirmi sekiz farklı aktif karbon numunesinin katı ürün verimleri hesaplanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda; karbonizasyon sıcaklıkları 300 C, 350 C, 400 C, 450 C, 500 C, 550 C ve 600 C olarak seçilmiştir. Deneysel alışmalar sırasındaki karbonizasyon sıcaklığının katı ürün verimi üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla elde edilen sonuçlar izelge 4.6’de verilmektedir.

Çizelge 4.6 H₃PO₄ ile aktifleştirilmiş ve farklı karbonizasyon sıcaklıklarında oluşan katı ürün verim sonuçları.

	Farklı Karbonizasyon Sıcaklıklarında Katı Ürün Verimi (%)			
	H ₃ PO ₄ Aktivasyon Ajanı Derişimleri			
	30 %	40 %	50 %	60 %
300 °C	22,16	21,56	21,09	19,97
350 °C	21,62	20,66	18,33	15,85
400 °C	18,25	17,30	16,39	15,37
450 °C	17,49	15,87	15,55	14,82
500 °C	16,49	15,44	14,43	13,66
550 °C	16,14	15,35	14,29	12,84
600 °C	15,84	15,09	14,23	12,67

Sıcaklığın katı ürün verimi üzerine etkisi incelendiğinde, sıcaklık artışıyla katı ürün veriminin azaldığı görülmektedir. Katı ürün veriminin sıcaklık değişimini gösteren grafik Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1 H₃PO₄ aktivasyon ajanı ile aktifleştirilmesi sonrası farklı karbonizasyon sıcaklıklarındaki katı ürün verimi değişim grafiği.

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi % 30 H₃PO₄ aktivasyon ajanı kullanılarak 300 °C’de karbonize edilmiş olan numunenin katı ürünün verimi % 22,16 iken, % 30 H₃PO₄ aktivasyon ajanını kullanılarak 600 °C karbonize edilmiş olan numunenin katı ürünün verimi ise % 15,84 olarak saptanmıştır. H₃PO₄ aktivasyonu sonucu elde edilen diğer numuneler için de katı ürün verimleri incelendiğinde karbonizasyon sıcaklığının artışıyla verimlerde genel olarak bir düşüş olduğu görülmektedir. Karbonizasyon sıcaklığının yükselmesi ile katı ürün verimindeki bu belirgin ve düzenli azalmanın sebebi, lignoselülozik maddenin yapısında bulunan karbonun bozunması ve daha fazla uçucu madde çıkışının sağlanması ile açıklanabilir. Benzer sonuçlar literatürdeki çalışmalarda da görülmektedir (Döşemen 2009, Oğuz 2013).

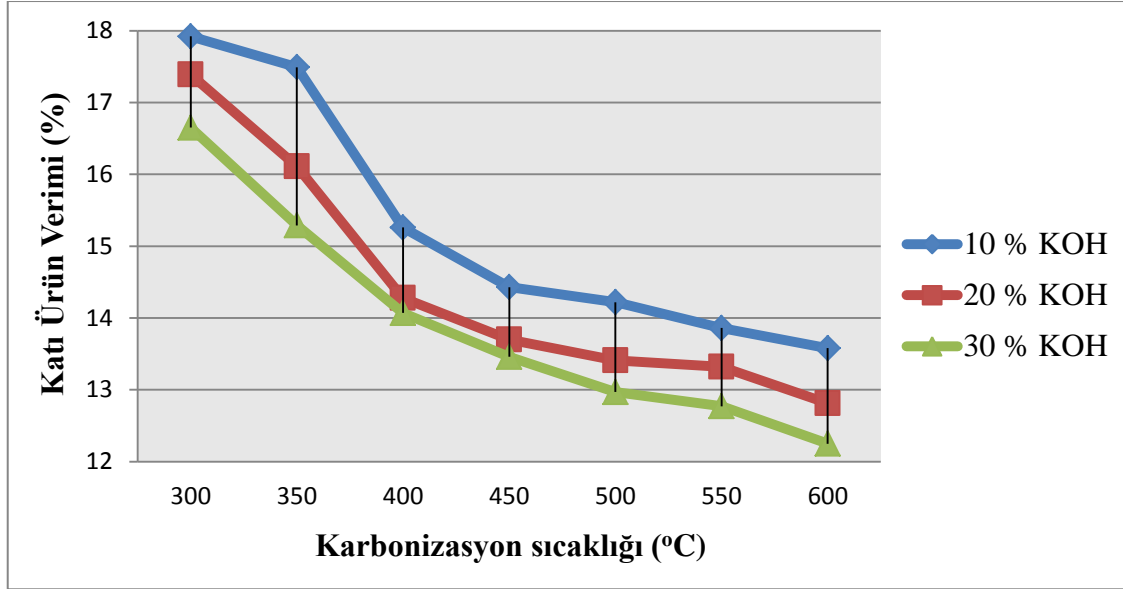
4.2.2 KOH ile Aktifleştirilmesi Sonucu Elde Edilen Aktif Karbon

Önceden ön hazırlığı yapılmış ve KOH ile aktive edilmiş kamyş hammaddesinden farklı karbonizasyon sıcaklıkları için hazırlanmış olan yirmi bir farklı aktif karbon numunesinin katı ürün verimleri hesaplanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda; karbonizasyon sıcaklıkları 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C ve 600 °C olarak seçilmiştir. Deneysel çalışmalar sırasındaki karbonizasyon sıcaklığının katı ürün verimi üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7’de verilmektedir.

Çizelge 4.7 KOH ile aktifleştirilmiş ve farklı karbonizasyon sıcaklıklarında oluşan katı ürün verim sonuçları.

Farklı Karbonizasyon Sıcaklıklarında Katı Ürün Verimi (%)			
	KOH Aktivasyon Ajanı Derişimleri		
	10%	20%	30%
300 °C	17,92	17,39	16,65
350 °C	17,49	16,11	15,29
400 °C	15,26	14,28	14,07
450 °C	14,43	13,70	13,46
500 °C	14,22	13,41	12,97
550 °C	13,86	13,32	12,77
600 °C	13,58	12,81	12,25

Sıcaklığın katı ürün verimi üzerine etkisi incelendiğinde, sıcaklık artışıyla katı ürün veriminin azaldığı görülmektedir. Katı ürün veriminin sıcaklık değişimini gösteren grafik Şekil 4.2’de verilmiştir.



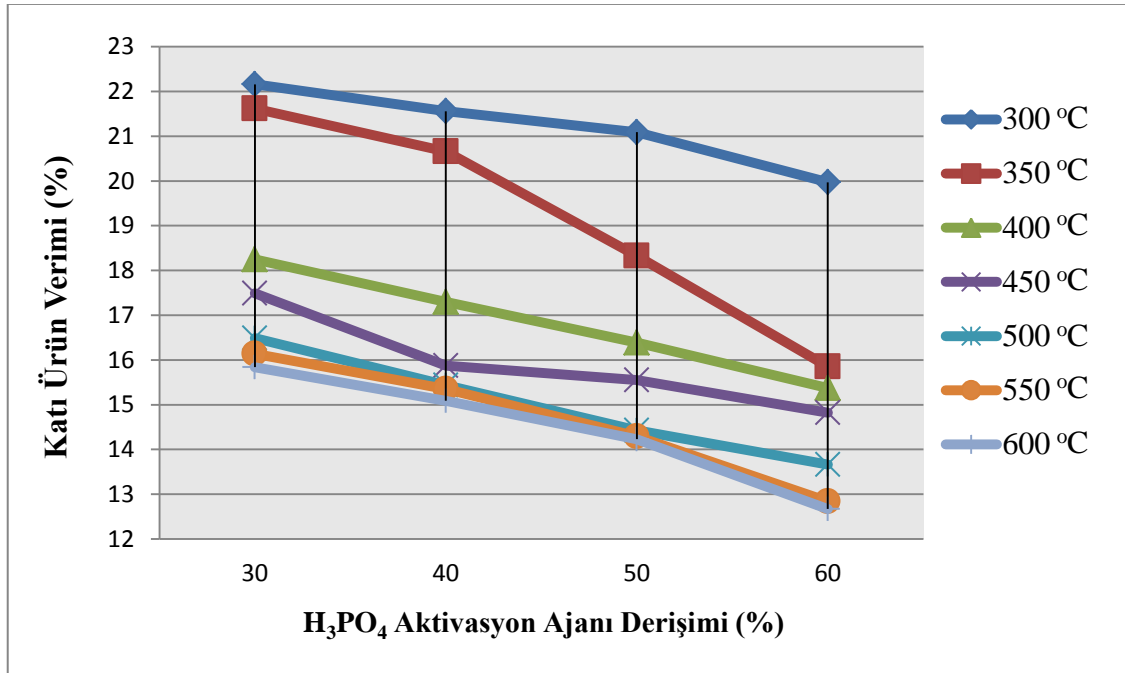
Şekil 4.2 KOH aktivasyon ajanı ile aktifleştirilmesi sonrası farklı karbonizasyon sıcaklıklarındaki katı ürün verimi değişim grafiği.

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi % 10 KOH aktivasyon ajanı kullanılarak 300 °C’de karbonize edilmiş olan numunenin katı ürünün verimi % 17,92 iken, % 10 KOH aktivasyon ajanını kullanılarak 600 °C karbonize edilmiş olan numunenin katı ürünün verimi ise % 13,58 olarak saptanmıştır. KOH aktivasyonu sonucu elde edilen diğer numuneler için de katı ürün verimleri incelendiğinde karbonizasyon sıcaklığının artışıyla verimlerde genel olarak bir düşüş olduğu görülmektedir. Karbonizasyon sıcaklığının yükselmesi ile katı ürün verimindeki bu belirgin ve düzenli azalmanın sebebi, lignoselülozik maddenin yapısında bulunan karbonun bozunması ve daha fazla uçucu madde çıkışının sağlanması ile açıklanabilir Benzer sonuçlar literatürdeki çalışmalarda da görülmektedir (Döşemen 2009, Oğuz 2013)..

4.3 Aktivasyon Ajanı Derişiminin Katı Ürün Verimine Etkisi

4.3.1 H₃PO₄ ile Aktifleştirilmesi Sonucu Elde Edilen Aktif Karbon

H₃PO₄ aktivasyon ajanı derişimleri; % 30, % 40, % 50 ve % 60 olarak seçilmiş olan ve önceki bölümde detaylı olarak anlatıldığı gibi hazırlanan aktif karbon numunelerinin verimlerine aktivasyon ajanı derişimlerinin etkisi incelenmiştir. Yani aktivasyon ajanı derişimin artışıyla katı ürün verimleri arasındaki ilişki belirlenmiştir. Çizelge 4.6'daki veriler yardımıyla aktivasyon ajanı derişim miktarının artması ile katı ürün veriminin azaldığı belirlenmiş ve bu azalış Şekil 4.3'deki grafikte verilmiştir



Şekil 4.3 H₃PO₄ ajanı derişiminin artması ile katı ürün verimindeki değişim grafiği.

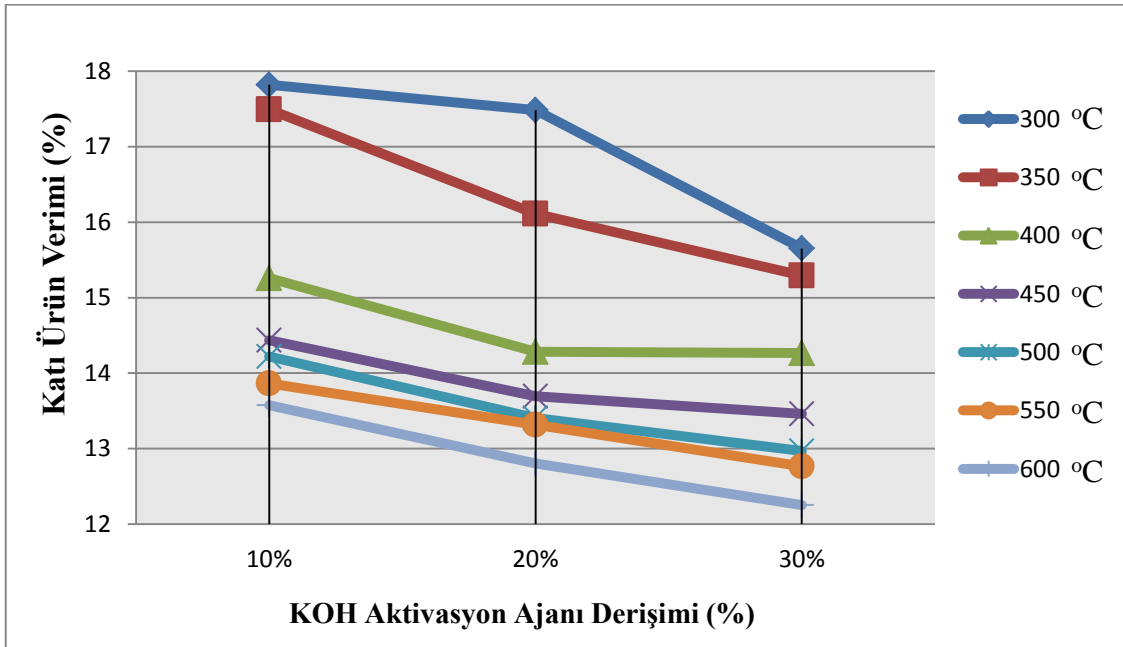
Şekil 4.3'de görüldüğü gibi 300 °C % 30 H₃PO₄ ile aktivasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimi % 22,16 iken, 300 °C % 60 H₃PO₄ ile aktivasyonu sonucu elde edilen katı ürünün verimi ise % 19,97 olarak saptanmıştır. H₃PO₄ aktivasyonu sonucu elde edilen

diğer numuneleri incelendiğimizde H_3PO_4 aktivasyon ajanı derişiminin artışıyla katı ürün verimlerinde genel olarak bir düşüş olduğu görülmektedir.

H_3PO_4 aktivasyon ajanı derişiminin yükselmesi ile katı ürün verimindeki bu belirgin ve düzenli azalmanın sebebi kamış hammaddesi içerisinde bulunan büyük yapılı moleküllerin (yağ, wax vb.) daha küçük yapılı moleküllere parçalanması sonucu sıcaklığında etkisi ile ortamdan uzaklaşıp katı ürün verimini azalttığı düşünülmektedir.

4.3.2 KOH ile Aktifleştirilmesi Sonucu Elde Edilen Aktif Karbon

KOH aktivasyon ajanı derişimleri; % 30, % 40, % 50 ve % 60 olarak seçilmiş olan ve önceki bölümde detaylı olarak anlatıldığı gibi hazırlanan aktif karbon numunelerinin verimlerine aktivasyon ajanı derişimlerinin etkisi incelenmiştir. Yani aktivasyon ajanı derişimin artışıyla katı ürün verimleri arasındaki ilişki belirlenmiştir. Çizelge 4.7'deki veriler yardımıyla aktivasyon ajanı derişim miktarının artması ile katı ürün veriminin azaldığı belirlenmiş ve bu azalış Şekil 4.4'deki grafikte verilmiştir



Şekil 4.4 KOH aktivasyon ajanı derişiminin artması ile katı ürün verimindeki değişim.

Şekil 4.4’de görüldüğü gibi 300 °C % 10 KOH ile aktivasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimi % 17,92 iken, 300 °C % 30 KOH ile aktivasyonu sonucu elde edilen katı ürünün verimi ise % 16,65 olarak saptanmıştır. KOH aktivasyonu sonucu elde edilen diğer numuneleri incelendiğimizde KOH aktivasyon ajanı derişiminin artışıyla katı ürün verimlerinde genel olarak bir düşüş olduğu görülmektedir.

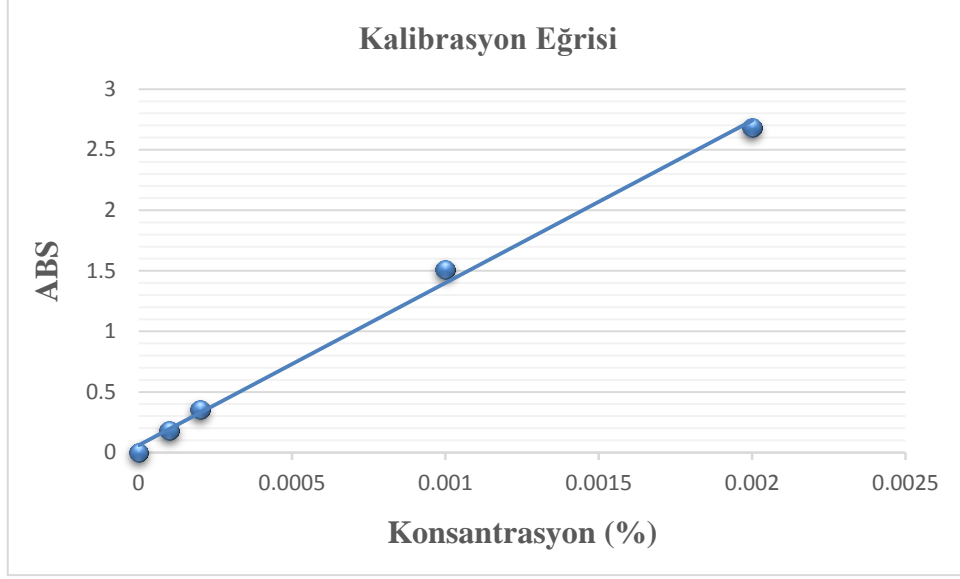
KOH aktivasyon ajanı derişiminin yükselmesi ile katı ürün verimindeki bu belirgin ve düzenli azalmanın sebebi kamış hammaddesi içerisinde bulunan büyük yapılı moleküllerin (yağ, wax vb.) daha küçük yapılı moleküllere parçalanması sonucu sıcaklığında etkisi ile ortamdan uzaklaşıp katı ürün verimini azalttığı düşünülmektedir.

4.4 Aktif Karbon Numunelerinin Performans Test Sonuçları

Ön hazırlık aşamasından geçen kamış hammaddesinden farklı aktivasyon ajanı ve farklı karbonizasyon sıcaklıkları sonucu elde edilen aktif karbon örneklerinin adsorbans değerlerini Bölüm 3.8.1.3’de anlatıldığı şekilde ölçülmüştür. İlk aşama olarak önceden hazırladığımız farklı derişimlere sahip standart metilen mavisi çözeltilerinin UV-Visible Spektrofotometresinde okunan absorpsiyon değerleri bulunmuş ve kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Bu veriler Çizelge 4.8’de, elde edilen kalibrasyon eğrisi ise Şekil 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Değişen derişimdeki standartların absorpsiyon değerleri.

Standart Numarası	% Konsantrasyon	ABS
1 Nolu Standart	0	0
2 Nolu Standart	0,0001	0,178
3 Nolu Standart	0,0002	0,351
4 Nolu Standart	0,0010	1,508
5 Nolu Standart	0,0020	2,683



Şekil 4.5 Standart metilen mavisi çözeltilerinden elde edilen kalibrasyon eğrisi.

Çalışmamızda farklı yöntemler ile elde edilen kırk dokuz aktif karbon numunesi ile ticari olarak satılan standart aktif karbon numunesi olan CS numunesi kıyaslanmıştır. Elde edilen kalibrasyon eğrisi yarımı ile konsantrasyonu bilinmeyen fakat absorbands değeri UV-Visible Spektrofotometresi ile okunan metilen mavisi çözeltilerinin konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır. Standart CS aktif karbon numunesinin adsorbans değeri 0,0037 ve % konsantrasyon değeri ise “0” olarak bulunmuştur.

4.4.1 H₃PO₄ ile Aktive Edilen Aktif Karbon Örneklerinin Absorbans Değerleri

H₃PO₄ aktivasyonu ajanı ve farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen yirmi sekiz farklı aktif karbon örneğinin 663 nm’deki absorbands değerleri okutuldu ve Şekil 4.5’de verilen kalibrasyon eğrisi yardımıyla metilen mavisi konsantrasyonları belirlendi. Elde edilen absorpsiyon ve derişimleri Çizelge 4.9’de verilmiştir.

Çizelge 4.9 H₃PO₄ aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen yirmi sekiz farklı aktif karbon örneğinin absorpsiyon ve % konsantrasyon değerleri.

Numune kodu	ABS	% CONS
H60-600	0,1208	0
H50-600	0,1918	0,0001
H40-600	0,1047	0
H30-600	0,3600	0,0002
H60-550	2,7091	0,0019
H50-550	2,7780	0,0020
H40-550	2,7092	0,0019
H30-550	2,7372	0,0019
H60-500	2,4884	0,0018
H50-500	2,7672	0,0019
H40-500	2,7092	0,0019
H30-500	2,6829	0,0019
H60-450	2,7185	0,0019
H50-450	2,7372	0,0019
H40-450	2,6749	0,0019
H30-450	2,7994	0,0020
H60-400	0,2156	0,0001
H50-400	0,0095	0
H40-400	0,5966	0,0004
H30-400	1,9995	0,0014
H60-350	2,7672	0,0020
H50-350	2,7572	0,0020
H40-350	2,7672	0,0020
H30-350	2,4082	0,0017
H60-300	2,7994	0,0020
H50-300	2,8110	0,0020
H40-300	2,7887	0,0020
H30-300	2,7372	0,0019

4.4.2 KOH ile Aktive Edilen Aktif Karbon Örneklerinin Absorbans Değerleri

KOH aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen yirmi bir farklı aktif karbon örneğinin 663 nm'deki absorbans değerleri okutuldu ve Şekil 4.5'de verilen kalibrasyon eğrisi yardımıyla metilen mavisi konsantrasyonları belirlendi. Elde edilen absorpsiyon ve derişimleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10 KOH aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen yirmi bir farklı aktif karbon örneğinin absorbans ve % konsantrasyon değerleri.

Numune kodu	ABS	% CONS
K30-600	2,7372	0,0019
K20-600	2,7994	0,0020
K10-600	2,8341	0,0020
K30-550	2,7994	0,0020
K20-550	2,7994	0,0020
K10-550	2,8226	0,0020
K30-500	2,7994	0,0020
K20-500	2,7994	0,0020
K10-500	2,8226	0,0020
K30-450	2,5331	0,0018
K20-450	2,7185	0,0019
K10-450	2,8120	0,0020
K30-400	1,8096	0,0013
K20-400	0,7344	0,0005
K10-400	2,7994	0,0020
K30-350	3,3113	0,0024
K20-350	2,7994	0,0020
K10-300	2,8857	0,0021
K30-350	2,9133	0,0021
K20-350	3,1351	0,0022
K10-50	3,0103	0,0022

4.4.3 Düşük Konsantrasyon Değerine Sahip Aktif Karbon Numunelerinin Absorbans Değerlerinin Yeniden Ölçülmesi

UV-Visible spektrofotometresi yardımı ile elde edilen sonuçlar incelendiği zaman standart CS aktif karbon numunesinin absorpsiyon değerine yakın olan değerler göze çarpmaktadır. Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi H₃PO₄'ün aktivasyon ajanı olarak kullanıldığı ve 600 °C ile 400 °C'de karbonizasyon işlemine tabi tutulan aktif karbon numunelerinin konsantrasyon değerleri diğer aktif karbonlara göre daha düşük çıkmıştır. Benzer şekilde KOH'ın aktivasyon ajanı olarak kullanıldığı ve 400 °C'de karbonizasyon işlemine tabi tutulan aktif karbon numunelerinde düşük konsantrasyon değerine sahip olduğu görülmüştür. Düşük konsantrasyon değerine sahip numunelerin yüksek adsorpsiyon performansı gösterdikleri anlaşılmaktadır. Aktif karbon örneklerinden bazılarının konsantrasyon değerleri belirlenememiştir. Bazı aktif karbon örneklerinin ise konsantrasyon değerleri çok küçük çıkmıştır. Değerlerin küçük ve tanımlanamaz olması aktif karbon örneklerini birbirleriyle kıyaslama imkanımızı engellemektedir. Bu nedenle; H30-400, H40-400, H50-400, H60-400, H30-600, H40-600, H50-600, H60-600, K10-400, K20-400 ve K30-400 numuneleri ile standart CS numunelerinden daha derişik metilen mavisi çözeltilerinde adsorpsiyon testleri yapılmış ve elde edilen çözeltilerin UV-Visible spektrofotometre ile analizleri tekrarlanarak absorbans ve konsantrasyon değerleri yeniden ölçülmüştür. Bu ölçümlere ait absorbans ve konsantrasyon değerleri Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11 Derişik metilen mavisi çözeltilerinden UV-Visible spektrofotometresi ile elde edilen absorbans ve konsantrasyon değerleri.

Numune kodu	ABS	% CONS	Numune kodu	ABS	% CONS
H60-600	0,5045	0,0003	H40-400	1,2288	0,0011
H50-600	0,5699	0,0004	H30-400	2,2809	0,0035
H40-600	0,4153	0,0003	K30-400	1,9959	0,0029
H30-600	0,8750	0,0005	K20-400	1,5430	0,0014
H60-400	0,6899	0,0004	K10-400	3,0510	0,0061
H50-400	0,0170	0,0002	CS	0,0114	0,0001

Çizelge 4.11’de görüldüğü gibi standart CS aktif karbon numunesinin absorbands değerine en yakın absorbands değeri H50-400 numunesine ait olduğu görülmektedir. Bu durum elde ettiğimiz kırk dokuz farklı aktif karbon numunesi arasında H50-400 numunesinin en yüksek performansa sahip olan aktif karbon örneği olduğunu göstermektedir. Ayrıca H60-600, H50-600, H40-600, H30-600 ve H60-400 numunelerine ait absorbands değerlerinin düşük ve standart CS numunesinin absorbands değerine yakın olması ise diğer aktif karbon numunelerine göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip aktif karbon örneği olduğunu göstermektedir.

4.5 Aktif Karbonun Karakterizasyon Analiz Sonuçları

Kamış hammaddesinden yola çıkarak elde etmiş olduğumuz aktif karbon numunelerinin karakteristik özelliklerini belirlemek amacı ile BET yüzey alanı testleri, FT-IR analizleri ve SEM görüntüleri çekilmiştir. Bu sonuçlar ile elde ettiğimiz aktif karbon numunelerinin birbirleriyle ve ticari aktif karbon numunesi ile karşılaştırılmaları yapılmıştır.

4.5.1 Bet Yüzey Alanı Ölçüm Sonuçları

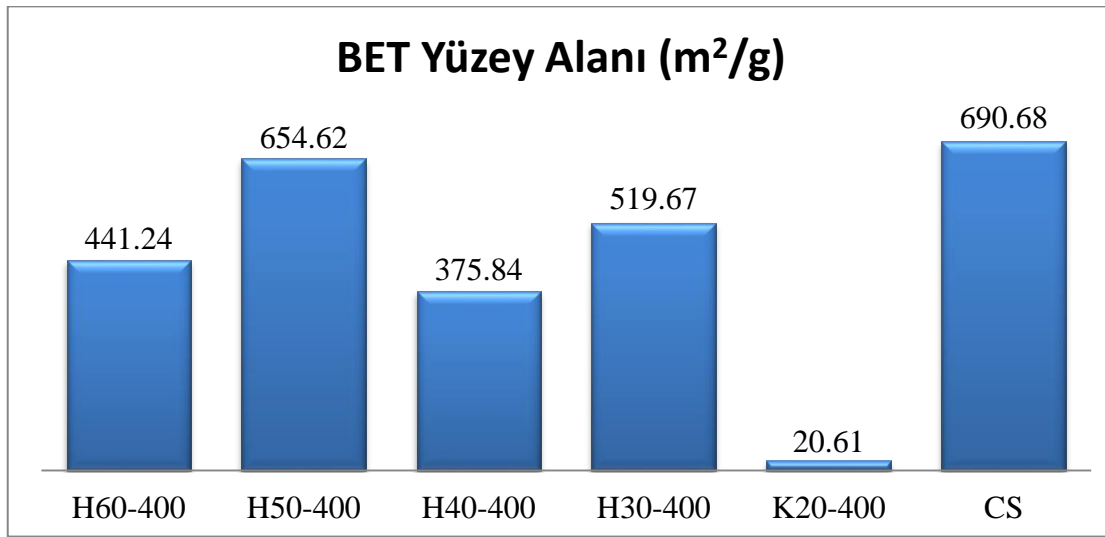
Aktif karbon ve diğer adsorbanların adsorpsiyon yeteneklerini belirlemek açısından yüzey alanı ölçümleri son derece önem arz etmektedir. Seçilen aktivasyon yöntemi, kullanılan ajanlar, başlangıç maddesi, sıcaklık ve süre gibi pek çok etken oluşan aktif karbon yapısının gözenek özellikleri ile yüzey alanını değiştirmektedir. Başlangıç maddesi aynı seçilse bile diğer değişkenlerin değişmesi durumunda farklı özelliklere sahip aktif karbonlar elde etmek mümkündür.

UV-Visible spektrofotometresi analizlerinde en iyi sonuçları veren beş numunenin (H30-400, H40-400, H50-400, H60-400, K20-400) ve CS kodlu standart aktif karbon numunelerine ait BET yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır. BET yüzey alanı analizlerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.12’de verilmiş ve bu verilerden elde edilen grafik ise Şekil 4.6’da görülmektedir. Çizelge 4.12 ve Şekil 4.6’dan görüldüğü gibi elde

ettiğimiz numuneler içerisinde en yüksek yüzey alanına sahip olan aktif karbon örneğinin H50-400 numunesi olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.12 Farklı yöntemlerle elde edilmiş aktif karbon numunelerinin BET yüzey alanı ölçüm sonuçları.

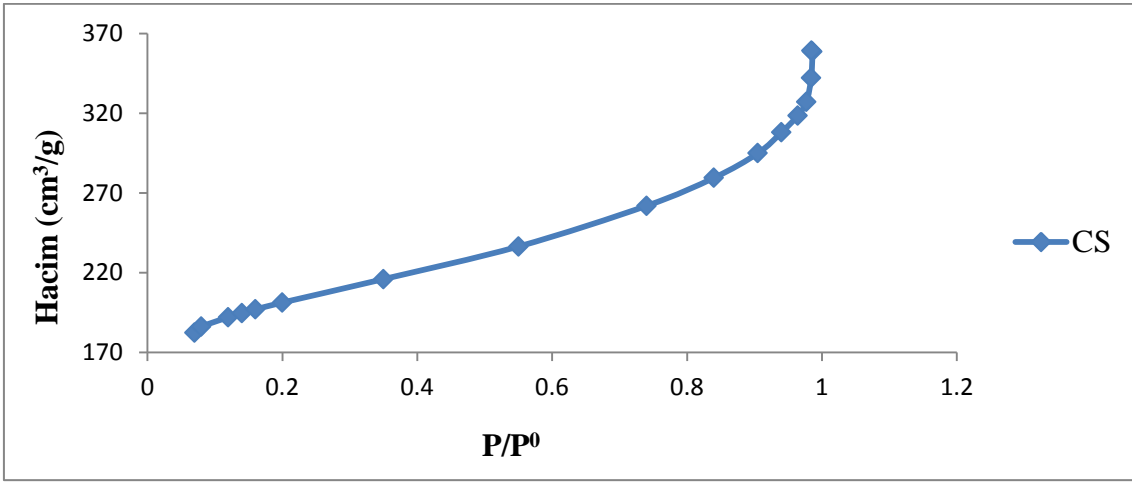
Aktif Karbon Örneği	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Korelasyon Katsayısı (R ²)
H60-400	441,24	0,9994066
H50-400	654,62	0,9994694
H40-400	375,84	0,9995791
H30-400	519,67	0,9998435
K20-400	20,61	0,9996491
CS	690,68	0,9999695



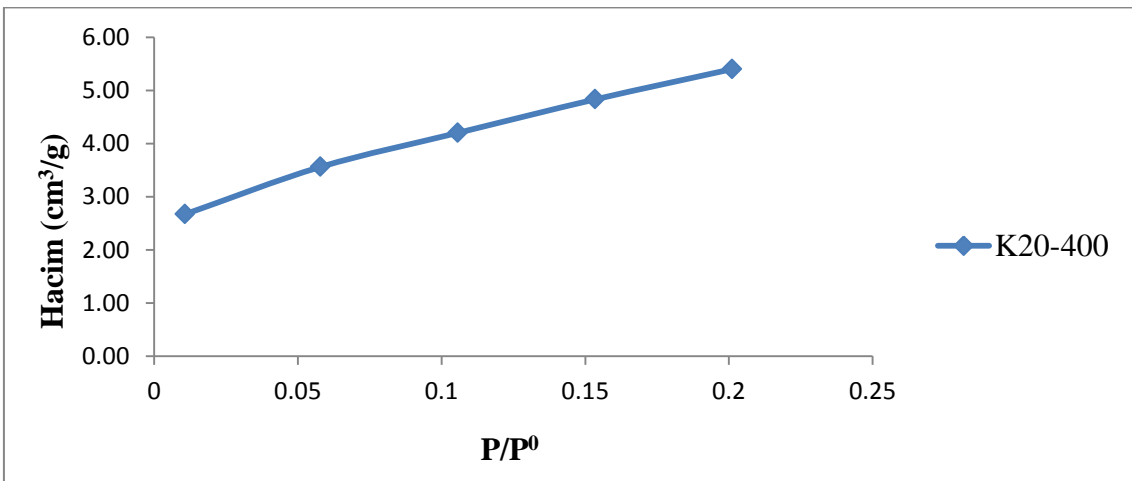
Şekil 4.6 Farklı yöntemler ile elde edilmiş olan aktif karbon numunelerine ait BET yüzey alanı ölçüm sonuçları grafiği.

Şekil 4.6'da bulunan grafiğe incelendiği zaman altı farklı aktif karbon örneğinden en yüksek BET yüzey alanına sahip olan numunenin H50-400 olduğu görülmektedir. H50-400 kodlu aktif karbon numunesinin BET yüzey alanı 654,62 m²/g olarak bulunmuştur. Standart olarak kabul ettiğimiz CS kodlu aktif karbon numunelerine ait BET yüzey alanı ölçüm sonucu ise 690,68 m²/g olarak bulunmuştur.

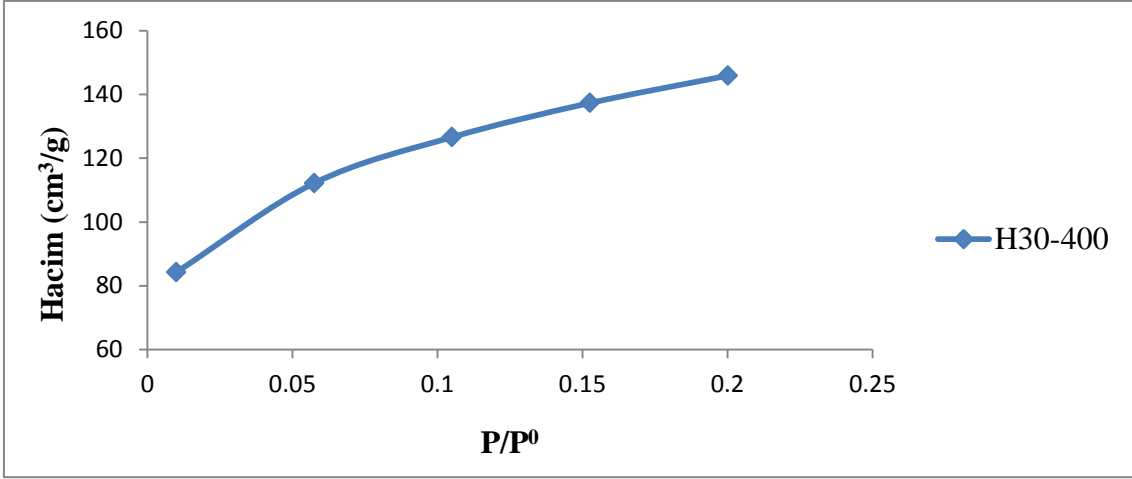
H50-400 kodlu aktif karbon numunesine ait korelasyon katsayısının Çizelge 4.12’de görüldüğü gibi (R^2) 0,95 değerinden büyük bir değere sahip olması adsorpsiyonun BET izotermi ile açıklanabileceğinin göstergesidir. Benzer durum H30-400, H40-400, H60-400, K20-400 numuneleri ile standart CS aktif karbon örnekleri içinde geçerlidir. H30-400, H40-400, H50-400, H60-400, K20-400 numuneleri ile standart CS aktif karbon numunelerine ait BET yüzey alanı analizleri sonucu elde edilen N_2 adsorpsiyon izotermine ait grafikler Şekil 4.7-4.12’de verilmiştir.



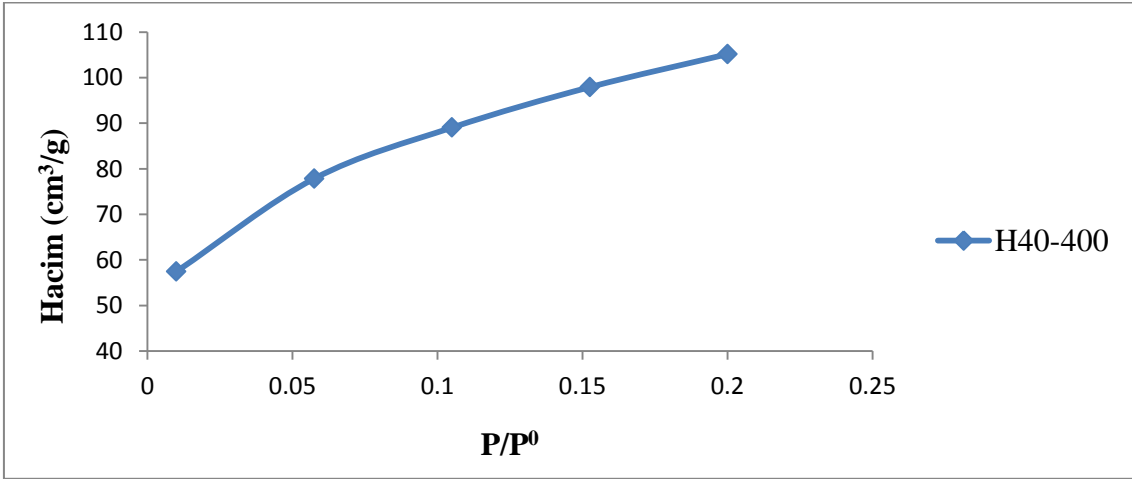
Şekil 4.7 CS kodlu aktif karbon numunesi için N_2 adsorpsiyon izoterm grafiği.



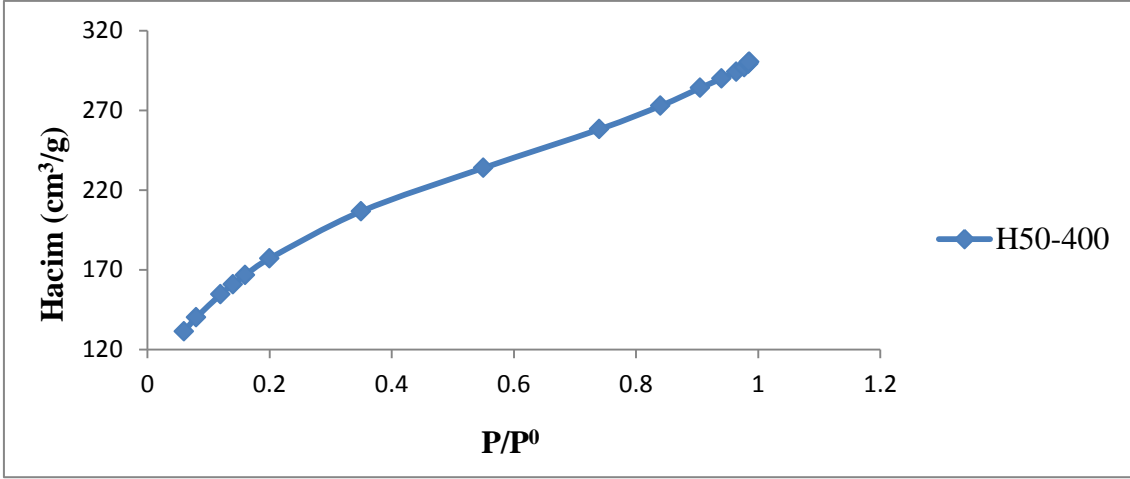
Şekil 4.8 K20-400 kodlu aktif karbon numunesi için N_2 adsorpsiyon izoterm grafiği.



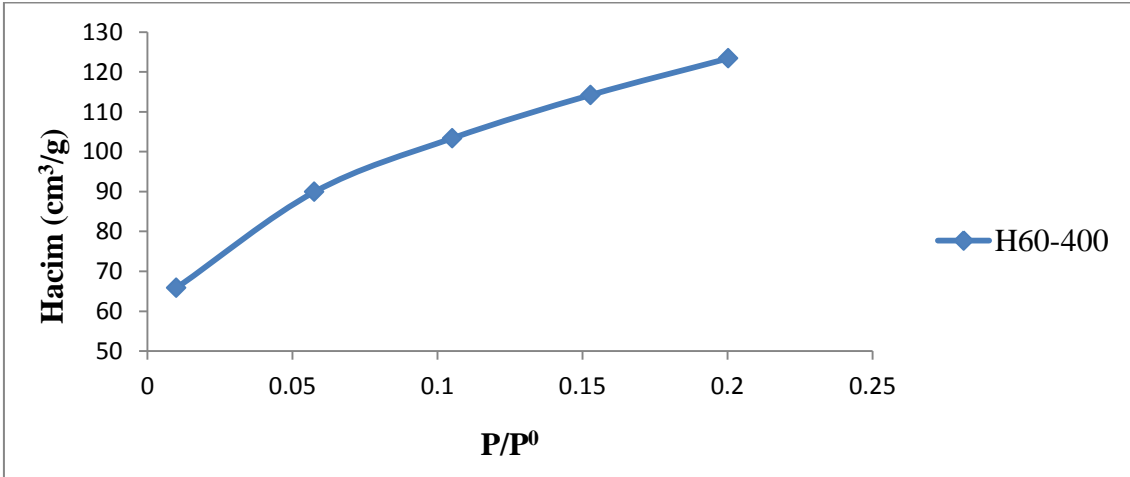
Şekil 4.9 H30-400 kodlu aktif karbon numunesi için N₂ adsorpsiyon izoterm grafiği.



Şekil 4.10 H40-400 kodlu aktif karbon numunesi için N₂ adsorpsiyon izoterm grafiği.



Şekil 4.11 H50-400 kodlu aktif karbon numunesi için N₂ adsorpsiyon izoterm grafiği.

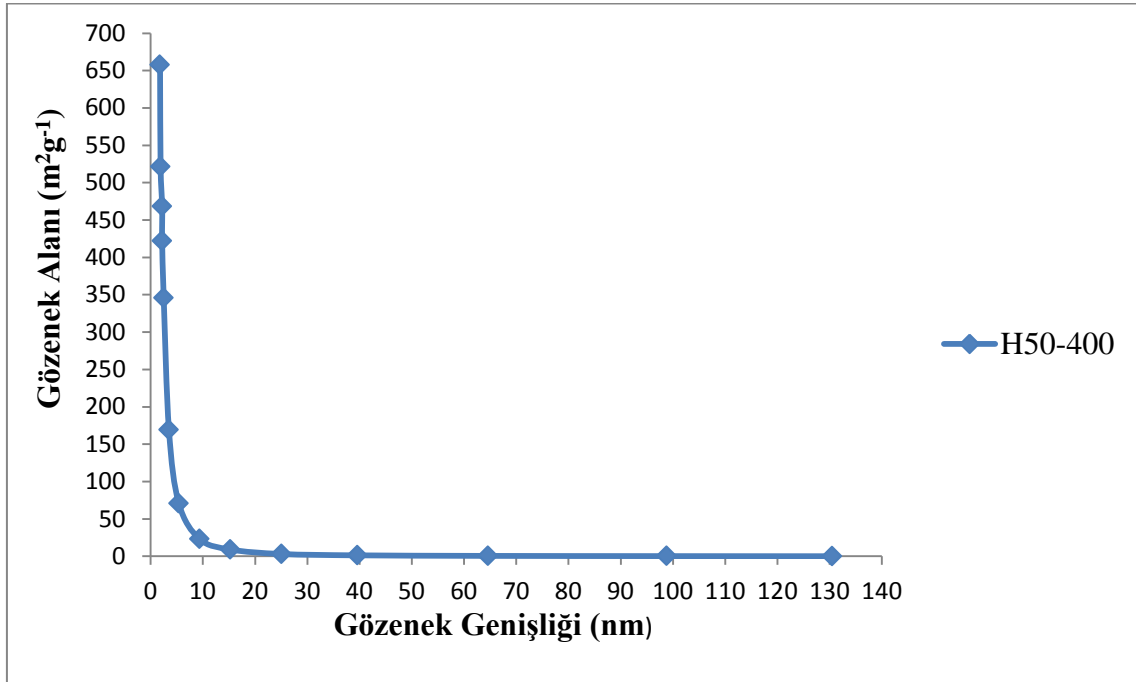


Şekil 4.12 H60-400 kodlu aktif karbon numunesi için N₂ adsorpsiyon izoterm grafiği.

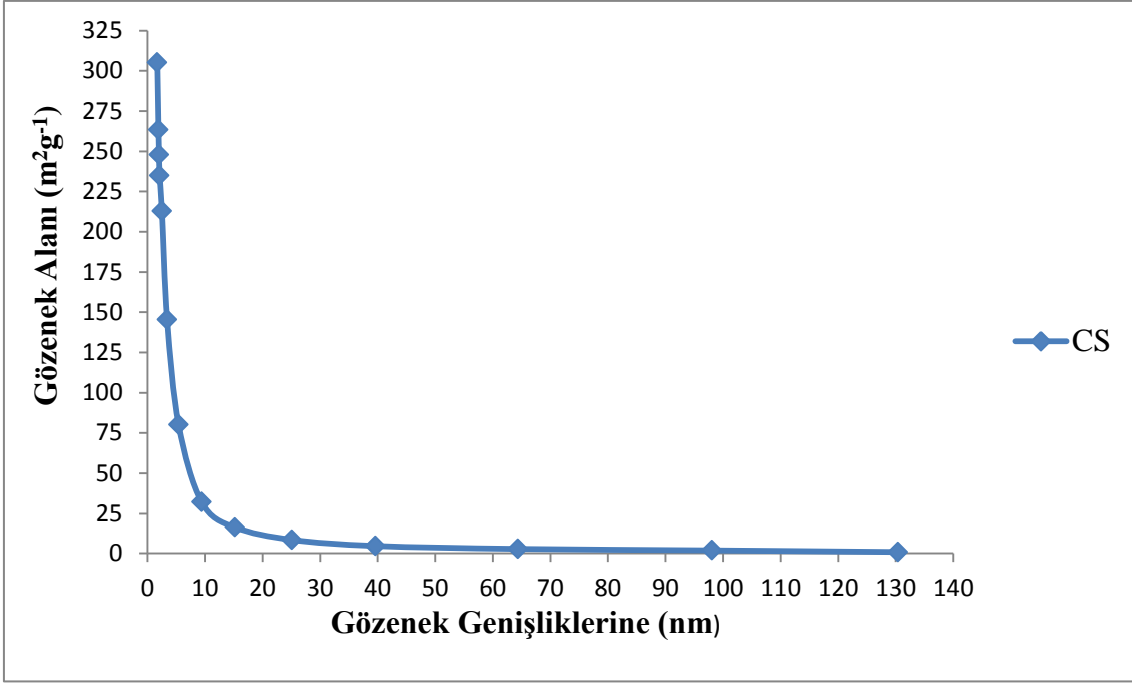
Adsorpsiyon izotermi Bölüm 2.3.4’de anlatıldığı ve Şekil 2.10’da görüldüğü gibi altı farklı sınıfa ayrılmaktadır. Şekil 4.7 - 4.12’de verilen kamış hammadesinden elde edilen en iyi aktif karbon örneklerine ait olan N₂ adsorpsiyon izotermi incelendiği zaman Tip II olarak adlandırılan izoterm yapısına uydukları görülmüştür. Tip II izoterm tipi fiziksel ve çok tabakalı adsorpsiyonun göstergesidir. Tip II izoterm yapısında bulunan katılarda ilk tabakadaki adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olmaktadır ve kılcal yoğunlaşmanın fazla olmadığı izoterm modeli olarak tanımlanmaktadır. Tek tabaka adsorpsiyon tamamlanmadan diğer tabakalar kondenzasyon şeklinde meydana

gelmeye başlamaktadır. Tek tabaka sonrasında oluşan diğer tabakaların meydana gelmesi daha yüksek bağıl basınçlar altında oluşmaktadır. Ancak tüm izoterm grafikleri incelendiği zaman, grafiklerde $P/P_0=0,1$ 'den sonra izotermelerin yukarı doğru pozitif bir eğim ile devam ettiği görülmektedir. Bu durum elde edilen aktif karbon numunelerinin bir miktar mezo yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Gözenek boyutu dağılımlarının belirlenmesi amacı ile BET yüzey alanı analiz sonuçlarından yararlanılarak gözenek genişliklerine (nm) karşı kümelatif gözenek alanı değerleri (m^2g^{-1}) grafiğe geçirildi. En yüksek BET yüzey alanına sahip olan H50-400 aktif karbon numunesi ile standart olarak kullandığımız CS aktif karbon numunesine ait gözenek boyut dağılımları Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de gösterilen grafiklerde verilmiştir.



Şekil 4.13 H50-400 aktif karbon numunesine ait DFT plus gözenek boyut dağılımı.



Şekil 4.14 CS aktif karbon numunesine ait DFT plus gözenek boyut dağılımı.

H50-400 numunesine ait olan Şekil 4.13 incelendiği zaman genellikle 1-20 nm arasında dağılan gözenekler mevcuttur. Bu da aktif karbonun mikro ve mezogözenek yapıda olduğunu göstermektedir. Mikrogözeneklerin büyük oranda 1 nm civarında, mezogözeneklerin ise daha geniş aralıkta 2–20 nm dağılım göstermektedir. CS standart aktif karbon örneğinin Şekil 4.14’de verilen gözenek dağılım grafiği incelendiğinde ise mikro ve mezo gözeneklere sahip bir yapının bulunduğunu mikro gözeneklerin 1 nm civarında ve mezo gözeneklerin ise daha geniş bir aralık olan 2-60 nm arasında dağılım gösterdiği görülmektedir. H50-400 ile standart olarak kullandığımız CS aktif karbon örneklerinin gözenek boyut dağılım grafikleri benzer nitelikte ve gözeneklerin genellikle mikro gözenek yapısında olduğu görülmektedir.

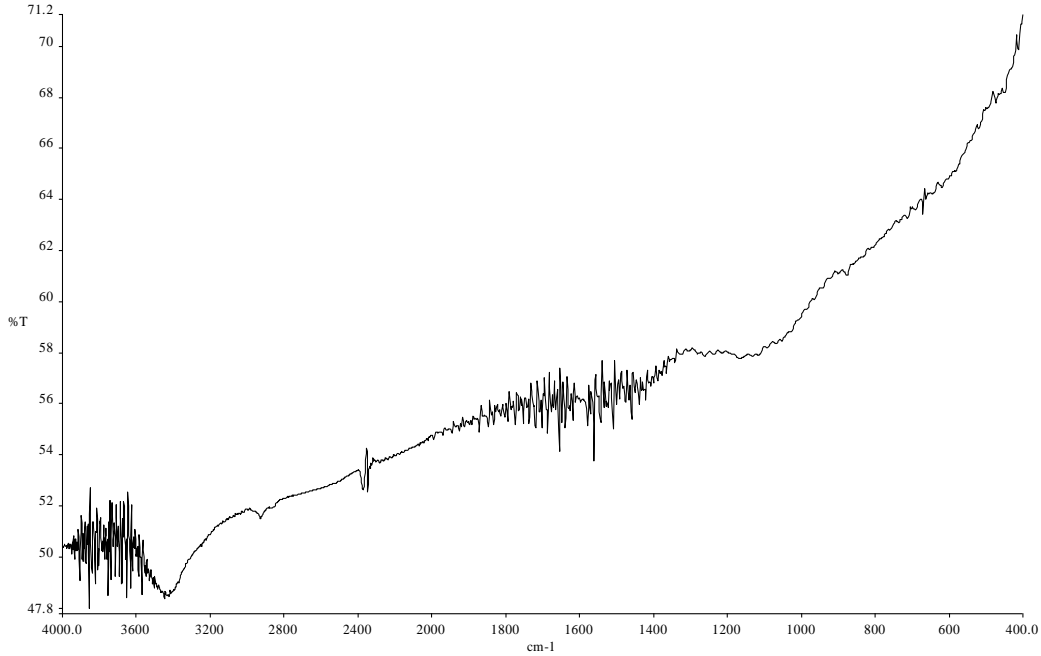
Ayrıca H50-400 aktif karbon numunesi ile CS standart aktif karbon numunesine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine ait veriler Çizelge 4.13’te verilmiştir.

Çizelge 4.13 H50-440 ve CS aktif karbon numunelerinin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması.

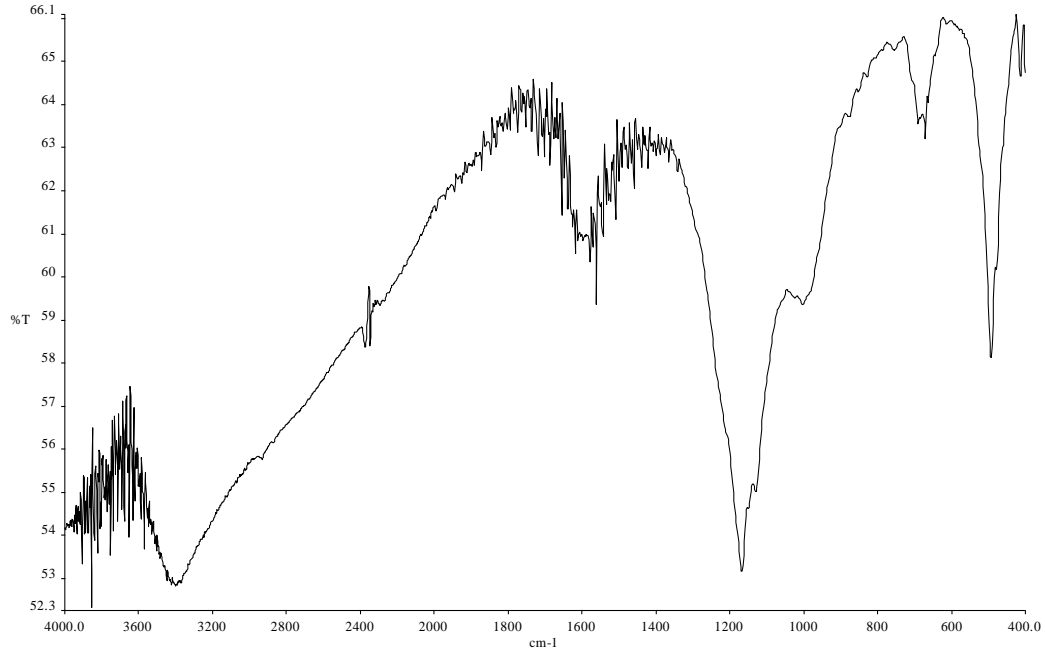
Numune	H50-400	CS
BET Yüzey Alanı (m ² /g)	654,620	690,683
Langmuir Yüzey Alanı (m ² /g)	1456,630	915,957
Ortalama Por Hacmi (cm ³ /g)	0,463	0,529
Ortalama Por Çapı (nm)	2,827	3,064

4.5.2 Aktif Karbon Numunelerinin FT-IR Analizi

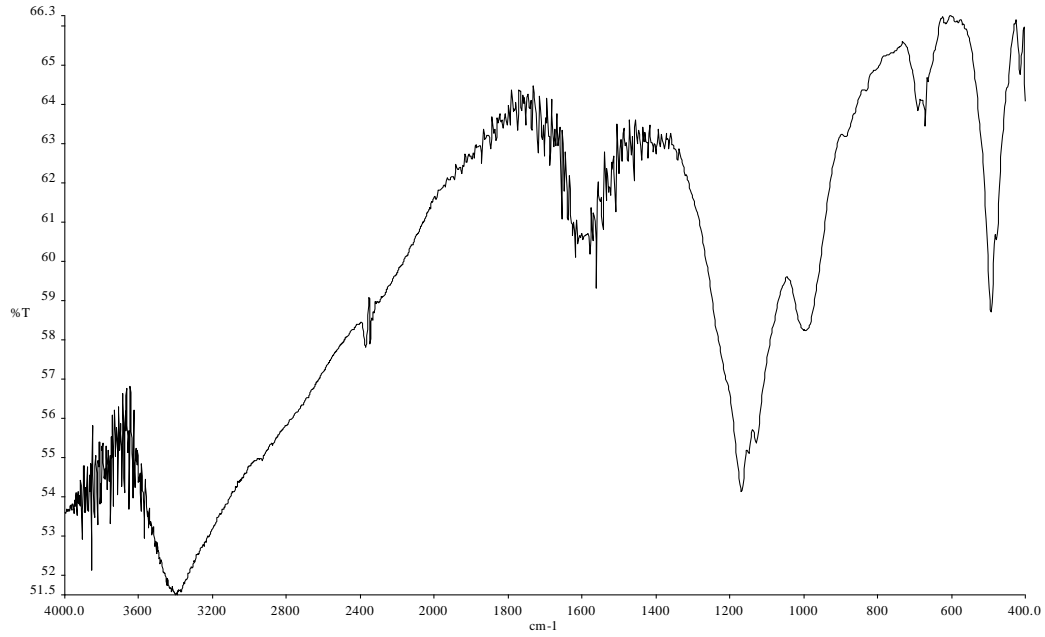
Ön hazırlık aşamasından geçirilen kamış hammaddesinden yola çıkılarak H₃PO₄ ve KOH aktivasyon ajanları ile 400 °C üretilen aktif karbon örnekleri ile CS standart aktif karbon örneklerinde bulunan fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde FT-IR çekimlerinden yararlanılmıştır. Kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilen K20-400, H30-400, H40-400, H50-400, H60-400 aktif karbon örnekleri ile standart CS numunesine ait FT-IR görüntüleri Şekil 4.15- 4.21’da verilmiştir



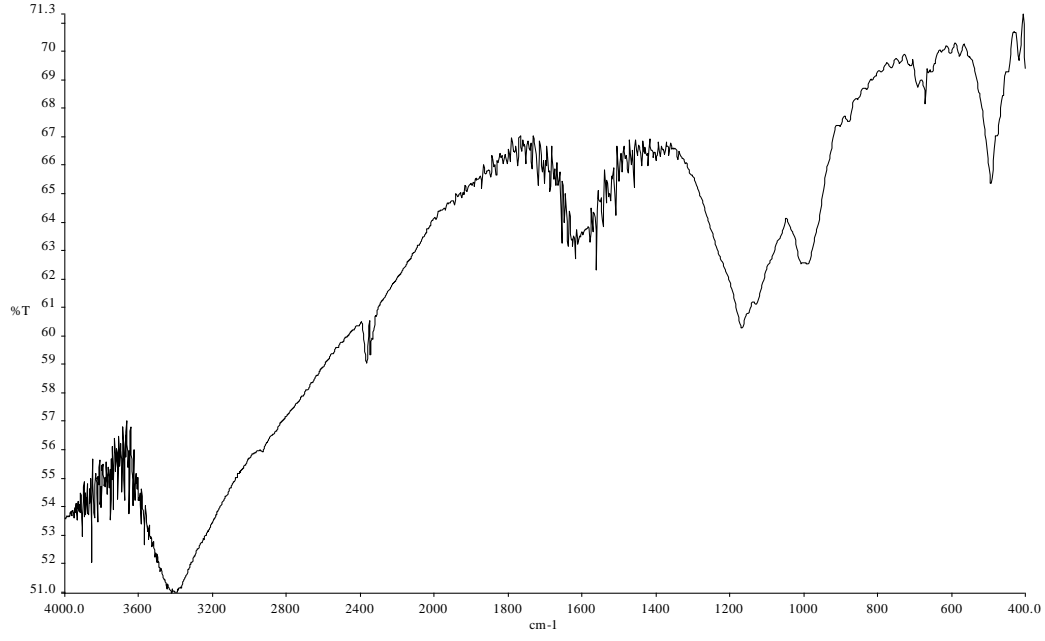
Şekil 4.15 CS kodlu aktif karbon örneğine ait FT-IR görüntüsü.



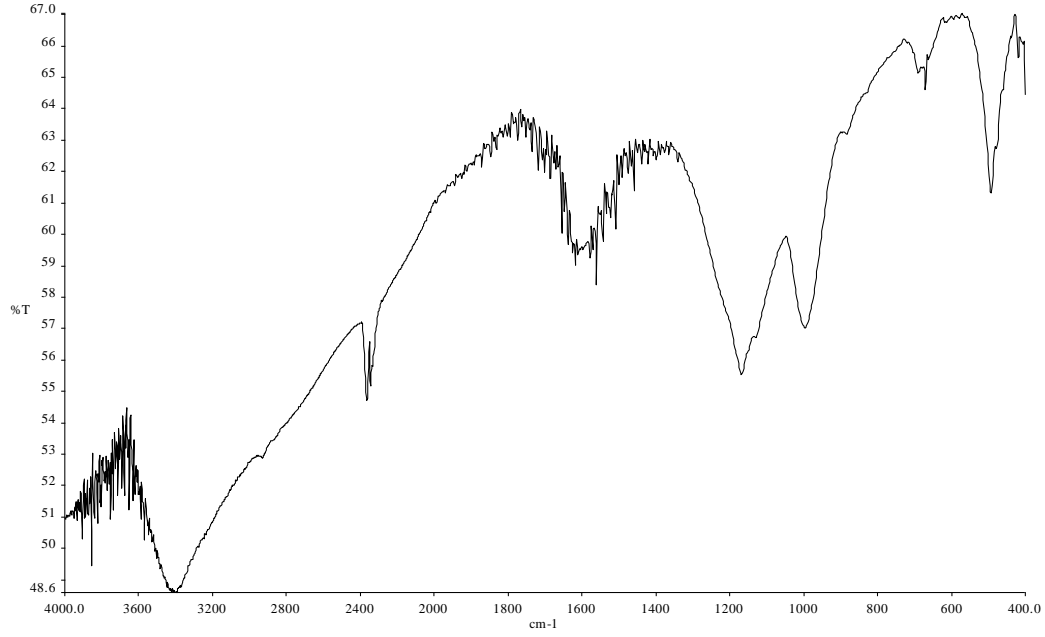
Şekil 4.16 H30-400 kodlu aktif karbon örneğine ait FT-IR görüntüsü.



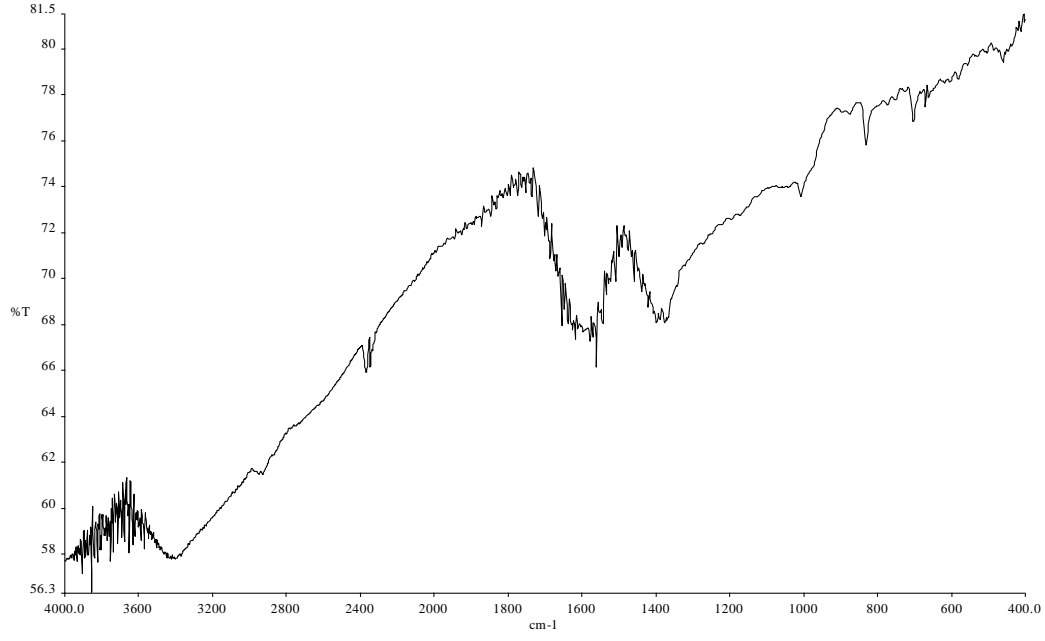
Şekil 4.17 H40-400 kodlu aktif karbon örneğine ait FT-IR görüntüsü.



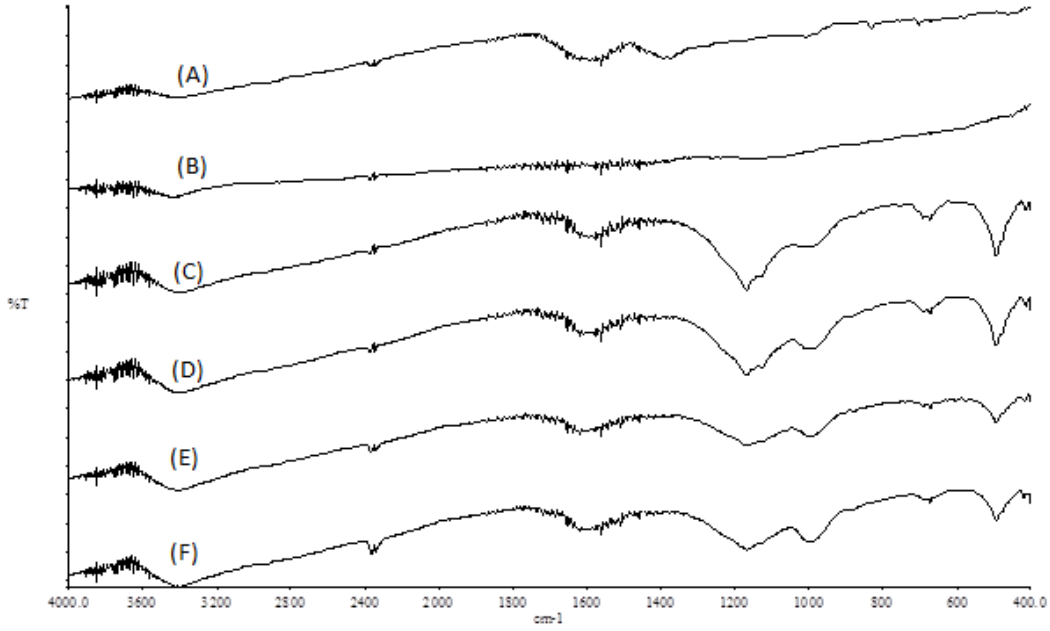
Şekil 4.18 H50-400 kodlu aktif karbon örneğine ait FT-IR görüntüsü.



Şekil 4.19 H60-400 kodlu aktif karbon örneğine ait FT-IR görüntüsü.



Şekil 4.20 K20-400 kodlu aktif karbon örneğine ait FT-IR görüntüsü.



Şekil 4.21 Kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilen ve standart olarak kullanılan aktif karbon örneklerine; (A) K20-400, (B) CS, (C) H30-400, (D) H40-400, (E) H50-400, (F) H60-400'e ait FT-IR görüntüleri.

Standart olarak seçtiğimiz CS kodlu aktif karbon numunesine ait olan Şekil 4.15'deki FT-IR görüntüleri incelendiği zaman, sade bir FT-IR görüntüsü ile karşılaşılmakla

beraber 3500-3400 cm^{-1} 'de görülen geniş ve yayvan pikin $-\text{OH}$ gerilim bandına ait olduğu düşünülmektedir. 2360-2330 cm^{-1} 'de görülen ikiye yarılmış pik CO_2 yapısında bulunan asimetric gerilme hareketinden kaynaklandığı düşünülebilir, bu durum aktif karbon yapısında CO_2 molekülünün bulunduğunu kanıtlar niteliktedir. Ayrıca 1650-1500 cm^{-1} $\text{C}=\text{C}$ gerilim piki aktif karbon yapısında bulunan aromatik yapılardan kaynaklanan piklere ve 1500-1450 cm^{-1} 'de CH_2CH_3 (asimetric titreşim) ya da $\text{C}=\text{C}$ aromatik iskelet gerilimine ait olduğu düşünülmektedir.

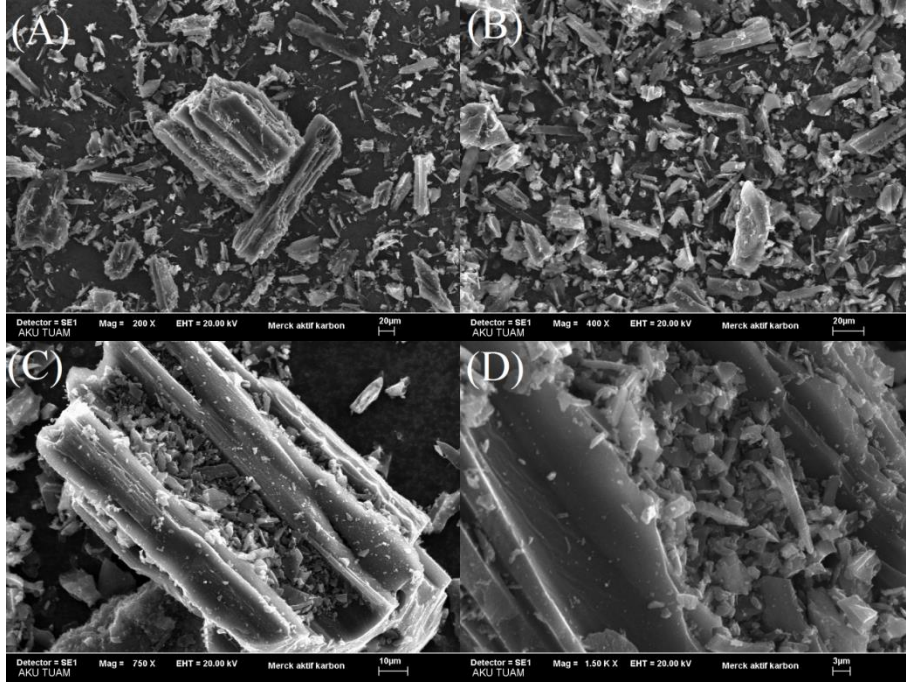
Şekil 4.16-4.19 incelendiğinde H_3PO_4 'ün farklı derişimleri kullanılarak 400 °C karbonizasyon sıcaklığında üretilen aktif karbon örneklerinin FT-IR analizleri benzer görüntüleri sahiptir. H_3PO_4 aktivasyon ajanı ile üretilen aktif karbon örneklerinin FT-IR görüntüleri incelendiği zaman; 3400-3300 cm^{-1} 'de görülen geniş ve yayvan pik $-\text{OH}$ gerilim bandına ait olabilir. Bunun nedeni H_3PO_4 'ün dehidrasyona sebep olmasıdır ve böylece uçucu yapıya sahip kimyasal maddelerin serbest kalmaları şeklinde açıklanabilir. Ayrıca H_3PO_4 kamış yapısında bulunan birçok aromatik ve alifatik türlerin kırılmasına ve serbest kalmasına da sebep olmuştur. Karbonizasyon işlemi ile hammaddede bulunan oksijen yapıdan uzaklaşır ve bu nedenle hammadde içerisinde bulunan aromatik yapılar kırılarak çapraz bağa sahip sağlam karbon yapılarına dönüşmektedirler. Şekil 4.16-4.19 detaylı incelendiği zaman aktif karbon spektrumlarının da birbirine benzer titreşim bantlarının olduğu görülmektedir. H_3PO_4 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların spektrumlarında 1630-1500 cm^{-1} arasında bulunan pikler $\text{C}=\text{C}$ gerilim bandına ait aktif karbon yapısında bulunan aromatik yapılardan kaynaklandığı düşünülmektedir. 2360-2340 cm^{-1} 'de görülen pik ile 680-600 cm^{-1} 'de görülen pik bize CO_2 molekülünün yapıda bulunduğunu gösterir niteliktedir. 2360-2340 cm^{-1} 'de görülen ikiye yarılmış pik CO_2 yapısında bulunan asimetric gerilme hareketinden meydana gelirken, 680-600 cm^{-1} 'de görülen zayıf pik ise CO_2 yapısında gerçekleşen dikey ve yatay hareketleri kanıtlar niteliktedir. Ayrıca 1700-1650 cm^{-1} arasında bulunan pik $\text{C}=\text{O}$ gerilme bandı, 1650-1500 cm^{-1} arasında bulunan pikler $\text{C}=\text{C}$ gerilim bandı aktif karbon yapısında bulunan aromatik yapılardan kaynaklanan pikler ve 1460-1450 cm^{-1} arasında bulunan pik ise CH_2CH_3 (asimetric titreşim) ya da $\text{C}=\text{C}$ aromatik iskelet gerilimine ait olabilir. 1170-1150 cm^{-1} 'deki kuvvetli pik ise fosforik asit bileşiklerinde gerçekleşen $\text{P}=\text{O}$ titreşiminden, $\text{C}-\text{O}-\text{P}$

bağlarında bulunan C-O bağ titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. 1000-990 cm^{-1} 'de bulunan orta şiddetli pik ise Alifatik eter C-O-C gerilmesine ait pik olabilir.

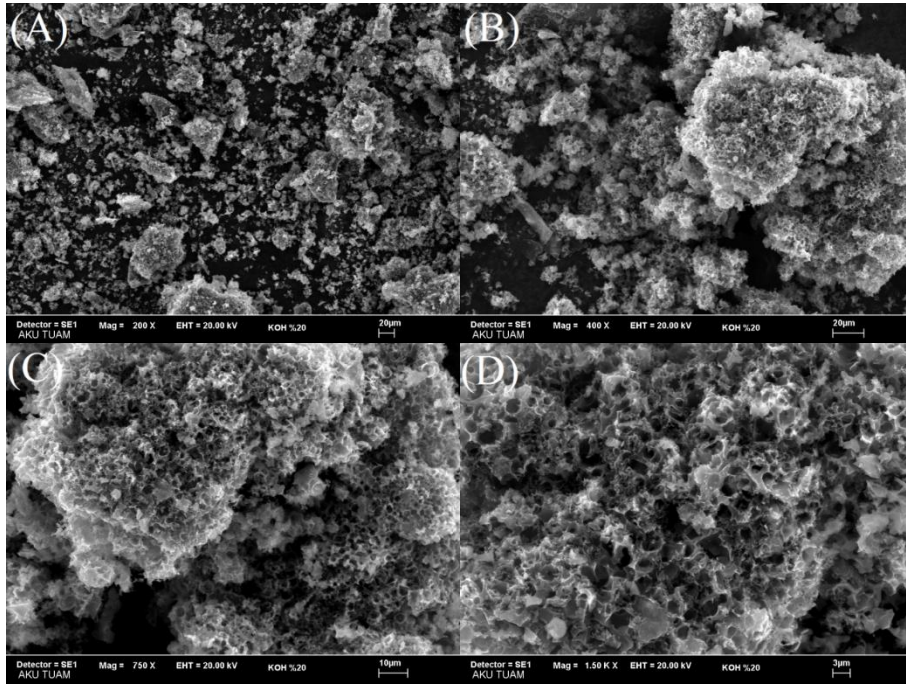
K20-400 kodlu aktif karbon örneğine ait Şekil 4.20'de verilen FT-IR görüntüleri incelendiği zaman; 3500-3400 cm^{-1} 'de görülen geniş ve yayvan pik -OH gerilim bandına ait olabilir. 2370-2340 cm^{-1} 'de görülen pik ile 710-700 cm^{-1} 'de görülen pik bize CO_2 molekülünün yapıda bulunduğunu gösterir niteliktedir. 2360-2340 cm^{-1} 'de görülen ikiye yarılmış pik CO_2 yapısında bulunan asimetric gerilme hareketinden meydana gelirken, 710-700 cm^{-1} 'de görülen zayıf pik ise CO_2 yapısında gerçekleşen dikey ve yatay hareketleri kanıtlar niteliktedir. 1730-1650 cm^{-1} 'de C=O gerilme pikine, 1650-1500 cm^{-1} C=C gerilim piki aktif karbon yapısında bulunan aromatik yapılardan kaynaklanan piklere, 1460-1450 cm^{-1} 'de CH_2CH_3 (asimetric titreşim) ya da C=C aromatik iskelet gerilimine, 1430-1380 cm^{-1} 'de CH_3 simetric eğilme titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. 850-820 cm^{-1} 'de bulunan pik ise C-H eğilme titreşimine ait pik olabilir.

4.5.3 Aktif Karbon Numunelerinin Sem Görüntüleri

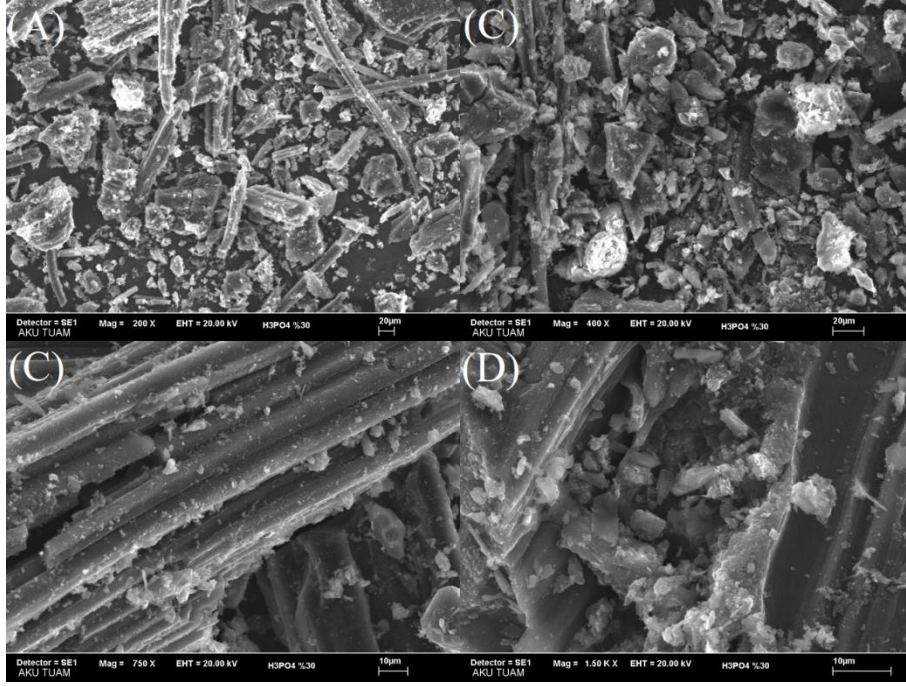
Ön hazırlık aşamasından geçirilen kamyş hammaddesinden yola çıkılarak H_3PO_4 ve KOH aktivasyon ajanları ile 400 °C üretilen aktif karbon örnekleri ile CS standart aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri 200, 400, 750 ve 1500 büyütme oranları kullanılarak belirlenmiş ve meydana gelen gözenek yapıları görüntülü olarak elde edilmiştir. Kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilen K20-400, H30-400, H40-400, H50-400, H60-400 aktif karbon örnekleri ile ticari aktif karbon olan CS numunesine ait SEM görüntüleri Şekil 4.22- 4.27'de verilmiştir.



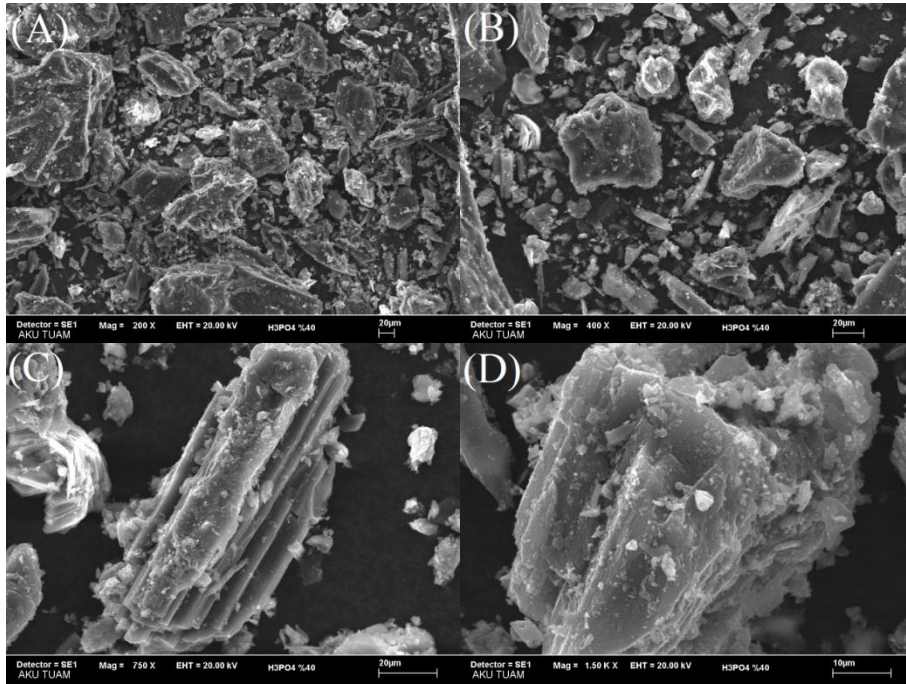
Şekil 4.22 CS kodlu aktif karbon örneği için (A) 200 kat büyütülmüş, (B) 400 kat büyütülmüş, (C) 750 kat büyütülmüş, (D) 1500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.



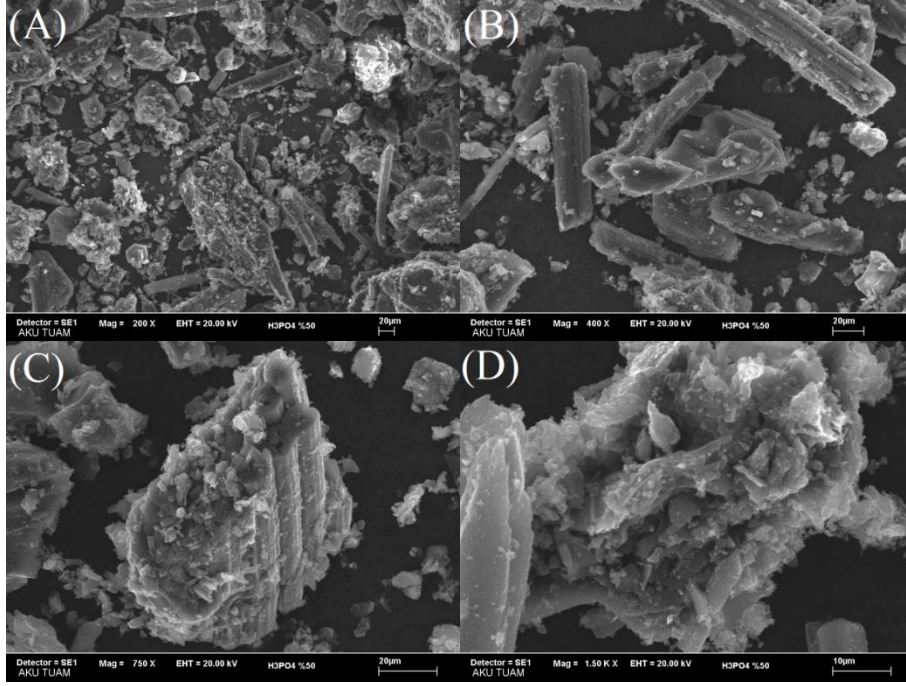
Şekil 4.23 K20-400 kodlu aktif karbon örneği için (A) 200 kat büyütülmüş, (B) 400 kat büyütülmüş, (C) 750 kat büyütülmüş, (D) 1500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.



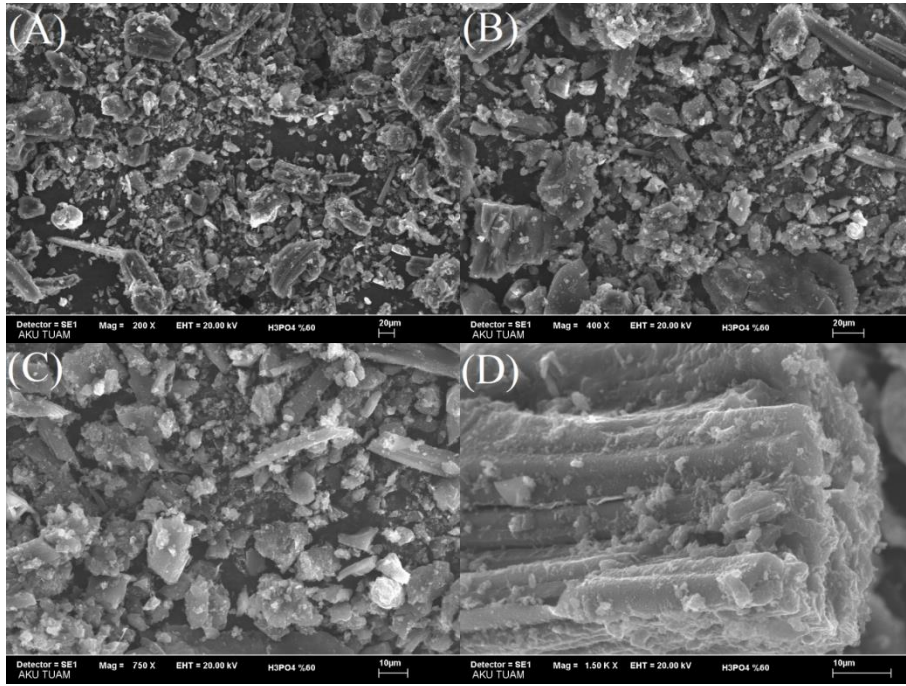
Şekil 4.24 H30-400 kodlu aktif karbon örneği için (A) 200 kat büyütülmüş, (B) 400 kat büyütülmüş, (C) 750 kat büyütülmüş, (D) 1500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.



Şekil 4.25 H40-400 kodlu aktif karbon örneği için (A) 200 kat büyütülmüş, (B) 400 kat büyütülmüş, (C) 750 kat büyütülmüş, (D) 1500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.



Şekil 4.26 H50-400 kodlu aktif karbon örneği için (A) 200 kat büyütülmüş, (B) 400 kat büyütülmüş, (C) 750 kat büyütülmüş, (D) 1500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.



Şekil 4.27 H60-400 kodlu aktif karbon örneği için (A) 200 kat büyütülmüş, (B) 400 kat büyütülmüş, (C) 750 kat büyütülmüş, (D) 1500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.

Şekil 4.22-4.27 incelendiğinde, 200x ve 400x kat büyütme ile aktif karbon numunesinin genel gözenek yapısının nasıl oluştuğu açıkça gözükmektedir. Numunenin daha iç kısımları gösteren 750x ve 1500x kat büyütme oranları ile oluşan gözeneklerin sayıca çokluğu, büyüklükleri ayrıntılı bir şekilde gözükmektedir. Aktive edilmiş karbonların dış yüzeylerinin girintili ve çıkıntılı bir yapıya sahip olduğu ve birçok oyukların oluştuğu görülmektedir. H_3PO_4 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon örneklerinin lifimsi, girinti ve çıkıntıları bulunan bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Standart olarak kullandığımız standart CS kodlu numunenin de benzer bir yapıya sahip olduğu SEM fotoğraflarından anlaşılmaktadır. KOH aktivasyon ajanı ile üretilen K20-400 kodlu aktif karbon örneğinin sem fotoğrafları incelendiğinde ise süngerimsi yapıda poroziteler içeren bir yapıya sahip olduğu görülmüştür.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Kamış (*Phragmites Australis*) hammaddesinin ön hazırlık aşamasından sonra H_3PO_4 ve KOH aktivasyon ajanı ile aktivasyonu ve sonrasında farklı sıcaklıklardaki (300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C) karbonizasyonu sonucu elde edilen aktif karbon örneklerine ait analizlerden elde edilen sonuçlar aşağıdaki maddeler halinde özetlenebilir.

- 1) Hammaddenin karakteristik analiz sonuçları incelendiğinde; düşük miktarda kül içeriği (% ~2,58), yüksek uçucu madde miktarı (% ~83,51) ve sabit karbon (% ~13,67) değeri ile kamış (*Phragmites Australis*) hammaddesinin aktif karbon üretimi için uygun bir malzeme olduğunu göstermektedir.
- 2) Kamış hammaddesinin H_3PO_4 ve KOH ile aktivasyonu sonrasında elde edilen katı ürünlerin verimleri incelendiğinde; sıcaklığın artışı ile katı ürün verimlerinin azaldığı sonucuna varılmıştır.
- 3) Kamış hammaddesinin H_3PO_4 ve KOH ile aktivasyonu sonrasında elde edilen katı ürünlerin verimleri incelendiğinde; aktivasyon ajanı derişimi artışı ile katı ürün verimlerinin azaldığı sonucuna varılmıştır.
- 4) Çalışmamızda elde edilen kırk dokuz farklı aktif karbon örneğinin metilen mavisi sulu çözeltisindeki adsorpsiyon aşaması sonrası elde edilen çözeltilerinin UV-Visible spektrofotometreside absorbans değerleri ölçülmüş ve konsantrasyon değerleri belirlenmiştir. Spektrofotometre sonuçları incelendiği en iyi adsorpsiyon performansı veren aktif karbon örneklerininin H30-600, H40-600, H50-600, H60-600, H30-400, H40-400, H50-400, H60-400, K10-400, K20-400 ve K30-400 kodlu numuneler oldukları tespit edilmiştir.
- 5) Performans testleri incelendiğinde CS kodlu standart aktif karbon örneğinin konsantrasyon değeri % 0,0001 ve deneyler sonucu elde edilen H50-400 kodlu en iyi adsorpsiyon performansı veren aktif karbon örneğinin konsantrasyon değeri ise % 0,0002 olarak tespit edilmiştir.

- 6) UV-visible spektrofotometresi sonuçlarından yola çıkılarak H30-400, H40-400, H50-400, H60-400 ve K20-400 numuneleri ile standart CS kodlu altı farklı aktif karbon numunelerinin BET yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır. Altı farklı aktif karbon örneğinden en yüksek BET yüzey alanına sahip olan numunenin $654,62 \text{ m}^2/\text{g}$ değeri ile H50-400 kodlu aktif karbon numunesi olduğu görülmektedir. Standart olarak kabul ettiğimiz CS kodlu aktif karbon numunesinin BET yüzey alanı ölçüm sonucu ise $690,68 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir.
- 7) En iyi aktif karbon örnekleri olarak tespit edilen H30-400, H40-400, H50-400, H60-400 ve K20-400 numuneleri ile CS kodlu standart aktif karbonların N_2 adsorpsiyon izotermeleri incelendiği zaman tip II olarak adlandırılan izoterm yapısına uydukları tespit edilmiştir. Tip II izoterm tipi fiziksel ve çok tabakalı adsorpsiyonun göstergesidir.
- 8) BET yüzey alanı sonuçlarından en iyi aktif karbon örneği olarak tespit edilen H50-400 numunesine ait olan Şekil 4.13 incelendiği zaman genellikle 1-20 nm arasında dağılan gözenekler mevcuttur. Bu da aktif karbonun mikro ve mezogözenek yapıda olduğunu göstermektedir. Mikrogözeneklerin büyük oranda 1 nm civarında, mezogözeneklerin ise daha geniş aralıkta 2–20 nm dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. CS standart aktif karbon örneğinin ise Şekil 4.14’de verilen gözenek dağılım grafiği incelendiğinde ise mikro ve mezo gözeneklere sahip bir yapının bulunduğunu mikro gözeneklerin 1 nm civarında ve mezo gözeneklerin ise daha geniş bir aralık olan 2-60 nm arasında dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. H50-400 ile standart CS aktif karbon örneklerinin gözenek boyut dağılım grafikleri benzer nitelikte ve gözeneklerin genellikle mikro gözenek yapısında olduğu tespit edilmiştir.
- 9) En iyi performans gösteren aktif karbon numuneleri ile CS standart aktif karbon örneğine ait olan Şekil 4.21’de görülen FT-IR analiz sonuçları incelendiği

zaman, CS standart aktif karbon numunesine ait olan FT-IR analiz görüntüsünün sade bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. H30-400, H40-400, H50-400, H60-400 ve K20-400'e ait olan FT-IR analiz görüntülerindeki pikler ise aktivasyon ajanı kalıntıları ve yüzey fonksiyonel grupları ile aktivasyon ajanının tepkimesi sonucu meydana gelen moleküllerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

10) H30-400, H40-400, H50-400, H60-400, K20-400 numuneleri ile standart CS aktif karbon numunesinin SEM fotoğrafları incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda standart CS aktif karbon numunesi ile H₃PO₄ aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbon örneklerinin benzer yapıda lifimsi, girinti ve çıkıntıları sahip olduğu görülmektedir. KOH aktivasyon ajanı ile üretilen K20-400 kodlu aktif karbon örneğinin SEM fotoğrafları incelendiğinde ise süngerimsi bir delikli yapıya sahip olduğu görülmüştür.

ÖNERİLER;

- 1) Yaptığımız çalışmada kullandığımız aktivasyon ajanları haricinde ZnCl₂, NaOH, LiOH ve H₂SO₄ gibi farklı aktivasyon ajanları ile çalışmalar tekrarlanarak üretilen aktif karbonların performansları ve fiziksel özellikleri tespit edilebilir.
- 2) Çalışmamızda elde edilen aktif karbon numunelerinin endüstriyel alanda performans testleri yapılabilir. Örneğin tekstil atık sularının arıtılması veya altın üretiminde kullanılabilirliği araştırılabilir.
- 3) Aktif karbon eldesinde çıkış maddesi olarak selüloz oranı yüksek farklı bitkisel kökenli malzemeler kullanılabilir. Örneğin yağ fabrikalarının atıkları veya ayçiçeği çekirdeğinin kabuğundan elde edilen aktif karbon numuneleri ile piyasada satılan standart aktif karbon örnekleri karşılaştırılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Abdel-Nasser, A., El-Hendawy, Alexander, A., J., Andrews, R., J., Forrest, G., (2008). Effects of activation schemes on porous surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **82**: 272-278.
- Adinata, D., Daud, W. and Aroua, K. (2007). Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 , *Bioresource Technology*, **98**: 145 – 149.
- Akikol, İ. (2005). Farklı aktivasyon yöntemleriyle geliştirilen aktif karbonlar ile sudan ağır metal giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Y.T.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Akyıldız Hanife, (2007). H_3PO_4 aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aroguz, Gulen and J. Evers, R. H. (2008). Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrolyzed petrified sediment, *Bioresource Technology*, **99**: 1503-1508.
- Bandosz, (2006). Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, Elsevier Ltd. 571 P.
- Bansal and Goyal, M. (2005). Activated Carbon Adsorption, Taylor & Francis Group, 497 P.
- Berkem, A.R. ve Baykut, S. (1984). Fizikokimya, İstanbul.
- Budinova, T., Ekinci, E. Yardım, F., Grimm, A., Bjornbom, E., Minkova, V., and Goranova, M., (2006). Characterization and application of activated carbon produced by H_3PO_4 and water vapor activation, *Fuel Processing Technology*.
- Bütün, M. (2006). Sulardaki kurşun iyonunun dolgulu kolonda atkestanesi ile adsorpsiyonu, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Cheremisinoff P.N. and Ellerbusch F. (1978). Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science Publishers, Inc. New York.
- Clayton, W. D. (1967). Studies in the Gramineae: XIV. *Kew Bulletin* **21**: 111-117.
- Çiçek, H. (2005). Atık Sulardan Fenolün Giderilmesinde Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

- Demiral, H., Tumsek, F., ve Karabacakoğlu, B., (2007). Pore structure of activated carbon prepared from hazelnut bagasse by chemical activation, *Surf. Interface Anal.* **40**: 616-619.
- Dertli, H, (2004). Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Aktif Karbon Özelliklerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dougall Mc, (1991). The physical nature and manufacture of activated carbon, *Journal of South African Institute Mining and Metallurgy.* **91-4**: 109–120.
- Döşemen, Y. (2009). Kestana Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Erdoğan F. ve Oğuz, (2010). karbon Yapılarında Organik Buhar Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Zonguldak Karaelmas Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- Fennimore, J. Ruder, G. and Simmonite, D. (1978). U.S. Patent No: 4076892 dated 28.2.1978.
- Genç, N. (2005). Applicability of agricultural by-product as adsorbent in wastewater treatment, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 2
- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W. (1982). Adsorption Surface Area and Porosity, Academic Press Inc.
- Gündoğdu A., (2010). Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Gündüzoğlu G., (2008). Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, Eskişehir Osmangazi Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Hamaaed, B.H. and Daud, F.B.M. (2008) Adsorbtion Studies of Basic Dye on Activated Carbon Derived from Agricultural Waste: *Hevea Brasiliensis Seed Coat*, *Chemical Engineering Journal*, **139**: 48-55.
- Haslam, S.M. (1968). The Biology of Reed (*Phragmites Communis*) in Relation to its Control. *Proc 9th Br. Weed Control Cong.* Pp. 382-387.
- Hassler J. (1967). Activated Carbon, Chemical Publishing Co. Inc. Leonard Hill, London.
- İlgar, G. (2001). Kömür Esaslı Aktif Karbon Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul.
- IUPAC Recommendations, Pure Applied Chemistry (1985). **57**: 603-619.

- IUPAC Recommendations, Pure Applied Chemistry (1994). **66**: 1739-1758.
- İskeçeli, M. (2010). Kestane kabuklarından sentetik aktif karbon hazırlaması ve metilen mavisi giderilmesinde kullanılması, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Karapınar K. ve I. Kargı, F. (2000). Atık sulardan tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi, *Türk. J. Engin. Environ. Sci.* **24**: 161-169.
- Katori, K. Nagai, H. and Shüki, Z. (1977). U.S. Patent, No: 4045368 Dated 30.8.1977.
- Kayacan S., (2007). Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Keskinkan, O., Göksu, M.Z. L., Yüceer, A., Başbüyük, M. and Forster, C.F. (2003). Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*), *Process Biochemistry.* **39-2**: 179-183.
- Kılıç, M. (2009). Euphorbia rigi'dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Kim, D. S., (2004). Activated carbon from peach Stones using phosphoric acid activation at medium temperatures, *Journal of Environmental Science and Health,* **39**: 1301-1318.
- Kirscher, M. (2006). Ethylene, Chemical Market Reporter, 270(4), 34.
- Köseoğlu, E. (2005). Tarımsal Yan Ürünlerden Kimyasal Aktivasyon ile Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltiden Katyon Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Kroschwitz, J.I. (1992). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, *John Wiley & Sons, 4th Ed.* **4**: 1015-1035.
- Küçükgül, E.Y., (2004). Ticari Aktif karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fak. Dergisi Cilt;6 Sayı;3 41-46 s
- Kyonati T. (1999). Control of pore structure in carbon, *Carbon,* **38**: 269-286
- Liou, H. T., (2010). Development of mesoporusu structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation, *Chemical Engineering journal,* **158**: 129-142.

- Mall, I.D. and Srivastava, V.C. (2005). Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *colloids and surfaces a: Physicochemical And Engineering Aspects*, **264**: 17-28.
- Marsh, H. (1987). The preparation of active carbons from coal by physical and chemical activation.
- Marsh H and Rodríguez Reinoso F (2006). Activated Carbon. Elsevier Science & Technology Books, Uk, 536 P.
- Mayerson, L. A. Saltonstall, K. Windham, L. Kiviat, E. and Findlay, S. (2000). A Comparison Of *Phragmites Australis* in Freshwater And Brackish Marsh Environments in North America. *Wetlands Ecology And Management* **8**: 89-103.
- Molina, S., and Rodriguez, R. (2004). Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids and Surfaces A:physicochem. Eng. Aspects* **241**:15-25
- Müller, R.H. and Mehnert, (1997). W. Particle And Surface Characterization Methods, Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart.
- Nagai, H. Katori, K. Shūki, Z. and Amagi, Y. (1975). U.S. Patent, No:3909449
- Oğuz, A. (2013). Harran ovasında yaygın olarak üretilen pamuk ve mısır sapından aktif karbon üretimi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- Othmer, K. (1971). Encyclopedia of Chemical Technology, M. Dekker Inc. 2.
- Özer, D. (2000). Sulardaki Krom Kirliliğinin Dolgulu Kolonlarda Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Patrick, J.W. (1995). Porosity in Carbons, Edward Arnold, London.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J. and Sing, K., (1999). Adsorption by Powders & Porous Solids, Academic Press, San Diego, p.467
- Ruthven D M (1984). Principles of Adsorption & Adsorption Processes, John Wiley & Sons, New York, 433 P.
- Sarıcı Özdemir, Ç. (2008). Çeşitli Polimerik Temelli Atıklardan Yüksek Yüzey Alanlı Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu Ve Uygulama Alanları, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Malatya.
- Sarıkaya, Y. (2000). Fizikokimya, Gazi Kitabevi, 633-653Ankara.

- Serrano, G. V., Cuerda, C., Fernandez, G., Alexandre, F., and Macias, G. A., (2005). Preparation of activated carbons from chestnut wood by phosphoric acid chemical activation. Study of microporosity and fractal dimension, *Materials Letters*, **59**: 846-853.
- Skim, J.W. Ryu, S.K. and Park, S.J. (2000). Metal Adsorption Properties of Pitch-based Activated Carbon Fibers Modified by HNO₃ and NaOH, 1st Carbon Conference on Carbon, Vol II, Berlin-Germany.
- Strelko J.r. V. Malik, D.J. and Streat, (2002). M. Characterization of the Surface of Oxidised Carbon Adsorbents, *Carbon*, **40**: 95-104.
- Sudaryanto, Y., Hartono, S.B., Irawaty, W., Hindarso, H. and Ismadji S. (2006). High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation, *Bioresource Technology*, **97**: 734 – 739.
- Suzuki, M. (1990). Adsorption Engineering, Elsevier, Tokyo.
- Şahin, G. (2009). Doğal organik maddelerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, G.Y. T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Şamdan, C.A. (2013). Kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi. Boya ve ağır metal gideriminde değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Şeker, A. F. (2002). Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyarmaddelerin aktif karbon ile gideriminin incelenmesi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- Şentorun, Shalaby, C., Astarlıoğlu, M.G., Artok, L. and S. C. (2006). Preparation and characterization of activated carbons by one. Step pyrolysis/activation from apricot stones, *Microporous and Mesoporous Materials*, **88**: 126. 134.
- Toles C. A., Marshall W. E. Wartelle L. H. and McAloon A. (2000). Steam- or carbon dioxide-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production, *Bioresource Technology* **75**: 197-203
- Tursun N., (2014) *Phragmites Australis*, İnönü Ü. Bitki Koruma Bölümü, 1-9 s
- Uzun, I. (2008). Kavak ağacı artıklarından aktif karbon üretimi, Yüksek Lisans Tezi, O.G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Ülküseven, N. (1993). Kirlenmiş sulardan killerle ağır metal iyonlarının giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Weber, W.J. (1972). *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley Interscience, New York.
- Yang, R.T. (2003). *Adsorption: Fundamentals and Applications*, Wiley-Interscience, S: 410.
- Yang, T., and Lua, C. A., (2003). Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by potassium hydroxide activation, *Elsevier*, **114**: 113-124.
- Zhang, T. (2004). *Preparation and Characterization of Carbon Molecular Sieves and Activated Carbons*. Doktora Tezi, Kansas State University, Department of Chemical Engineering, Manhattan, Kansas

İnternet Kaynakları

- 1) <http://www.yunus.hacettepe.edu.tr/~emrecan/tez/adsorpsiyon.html>, 20.02.2015
- 2) <http://www.omlc.org/spectra/mb/>, 05.04.2015

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Samet SOYSAL
Doğum Yeri ve Tarihi : Afyonkarahisar – 16.05.1989
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) :0545 414 17 73 – 0532 131 30 76
samet_ysrt_ygmr@hotmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise :Afyon Cumhuriyet Lisesi (2003 - 2006)
Lisans :Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü (2008 - 2012)
Yüksek Lisans :Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü (2012 - 2015)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Kırılıoğlu Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş. – Üretim
Mühendisi – (2014 -)

EKLER

EK-1 CS Kodlu Numunenin BET Analizi Sonuçları



Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-211-Merck Aktf Karbon
Operator: h.s.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-211.SMP

Started: 03.04.2015 13:06:47
Completed: 03.04.2015 14:31:45
Report Time: 07.04.2015 15:00:34
Free Space Diff.: 0.1187 cm³
Free Space Type: Measured
Gemini Model: 2380

Analysis Adsorptive: N2
Equilibration Time: 15 s
Sat. Pressure: 734.530 mmHg
Sample Mass: 0.0784 g
Sample Density: 1.000 g/cm³

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^0 = 0.200093778$: 700.9453 m²/g

BET Surface Area: 690.6830 m²/g

Langmuir Surface Area: 915.9573 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 305.151 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores
less than 123.0105 nm width at $p/p^0 = 0.984007759$: 0.529088 cm³/g

Single point desorption total pore volume of pores
less than 127.6487 nm width at $p/p^0 = 0.984599223$: 0.555670 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.380969 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 3.06414 nm

Desorption average pore width (4V/A by BET): 3.21809 nm

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 4.9938 nm

EK-2 K20-400 Kodlu Numunenin BET Analizi Sonuçları



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-212-KOH-400C-%20
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-212.SMP

Started: 03.04.2015 15:00:49	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 03.04.2015 16:24:22	Equilibration Time: 15 s
Report Time: 07.04.2015 14:49:54	Sat. Pressure: 734.530 mmHg
Free Space Diff.: -0.5265 cm ³	Sample Mass: 0.0451 g
Free Space Type: Measured	Sample Density: 1.000 g/cm ³
Gemini Model: 2380	

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^\circ = 0.201135419$: 18.7921 m²/g

BET Surface Area: 20.6107 m²/g

EK-3 H30-400 Kodlu Numunenin BET Analizi Sonuçları



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-216-H3PO4-400C-%30
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-216.SMP

Started: 07.04.2015 13:10:08	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 07.04.2015 14:40:52	Equilibration Time: 15 s
Report Time: 07.04.2015 14:54:45	Sat. Pressure: 734.530 mmHg
Free Space Diff.: -0.6377 cm ³	Sample Mass: 0.1221 g
Free Space Type: Measured	Sample Density: 1.000 g/cm ³
Gemini Model: 2380	

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^{\circ} = 0.200155199$: 507.9358 m²/g

BET Surface Area: 519.6744 m²/g

EK-4 H40-400 Kodlu Numunenin BET Analizi Sonuçları



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-213-H3PO4 400C-%40
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-213.SMP

Started: 03.04.2015 16:33:07	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 03.04.2015 18:08:21	Equilibration Time: 15 s
Report Time: 07.04.2015 14:51:39	Sat. Pressure: 734.530 mmHg
Free Space Diff.: -0.2254 cm ³	Sample Mass: 0.1640 g
Free Space Type: Measured	Sample Density: 1.000 g/cm ³
Gemini Model: 2380	

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^\circ = 0.200093938$: 366.2000 m²/g

BET Surface Area: 375.8396 m²/g

EK-5 H50-400 Kodlu Numunenin BET Analizi Sonuçları



Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 003-214-H3PO4 400C %60
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-214.SMP

Started: 07.04.2015 9:59:51
Completed: 07.04.2015 11:29:45
Report Time: 07.04.2015 14:53:00
Free Space Diff.: -0.5657 cm³
Free Space Type: Measured
Gemini Model: 2380

Analysis Adsorptive: N2
Equilibration Time: 15 s
Sat. Pressure: 734.530 mmHg
Sample Mass: 0.0974 g
Sample Density: 1.000 g/cm³

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.159950947$: 609.7027 m²/g

BET Surface Area: 654.6202 m²/g

Langmuir Surface Area: 1456.6302 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 657.617 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores
less than 122.9560 nm width at $p/p^* = 0.984000539$: 0.462716 cm³/g

Single point desorption total pore volume of pores
less than 127.1225 nm width at $p/p^* = 0.984534327$: 0.464408 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.494700 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 2.82738 nm

Desorption average pore width (4V/A by BET): 2.83772 nm

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 3.0090 nm

EK-6 H60-400 Kodlu Numunenin BET Analizi Sonuçları



Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-215-H3PO4-400C-%60
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-215.SMP

Started: 07.04.2015 11:37:31	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 07.04.2015 13:05:29	Equilibration Time: 15 s
Report Time: 07.04.2015 14:53:52	Sat. Pressure: 734.530 mmHg
Free Space Diff.: -0.5826 cm ³	Sample Mass: 0.1097 g
Free Space Type: Measured	Sample Density: 1.000 g/cm ³
Gemini Model: 2380	

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^{\circ} = 0.200291328$: 429.5625 m²/g

BET Surface Area: 441.2398 m²/g