

**FINDIK KABUĞUNDAN AKTİF KARBON ELDE
EDİLMESİNDE FOSFORİK ASİT VE BOR
KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS

**Cavit KUMAŞ
DANIŞMAN**

**Yrd. Doç. Dr. Zehra Ebru SAYIN
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Haziran, 2015

Bu tez çalışması 13.FENBİL.40 numaralı proje ile BAP tarafından desteklenmiştir.

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS

**FINDIK KABUĞUNDAN AKTİF KARBON ELDE EDİLMESİNDE
FOSFORİK ASİT VE BOR KULLANILMASI**

Cavit KUMAŞ

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Zehra Ebru SAYIN

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Haziran, 2015

TEZ ONAY SAYFASI

..... tarafından hazırlanan “.....” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca/...../..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ/DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : (Unvanı, Adı ve Soyadı)

İkinci Danışmanı : (Unvanı, Adı ve Soyadı) (Varsa Yazılacak)

| | | |
|---------------|------------------------------------------------|------|
| Başkan | : Ünvanı, Adı ve Soyadı ..Ü.Fakültesi, | İmza |
| Üye | : Ünvanı, Adı ve Soyadı ..Ü.Fakültesi, | İmza |
| Üye | : Ünvanı, Adı ve Soyadı ..Ü.Fakültesi, | İmza |
| Üye | : Ünvanı, Adı ve Soyadı ..Ü.Fakültesi, | İmza |
| Üye | : Ünvanı, Adı ve Soyadı ..Ü.Fakültesi, | 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 çalışmasında;

- 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.

15/06/2015

İmza
Cavit KUMAŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FINDIK KABUĞUNDAN AKTİF KARBON ELDE EDİLMESİNDE FOSFORİK ASİT VE BOR KULLANILMASI

Cavit KUMAŞ

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Zehra Ebru SAYIN

Aktif karbon genellikle hiçbir yapısal formül ya da kimyasal analiz yolu ile karakterize edilemeyen, çok gözenekli karbonlu malzemelere verilen terminolojik bir addır. Aktif karbon, farklı kullanım amaçlarına bağlı olarak toz halde, çeşitli boyut ve şekilde granüle olarak ya da preslenmiş ince-çubuklar halinde bulunabilmektedir. Başlıca kullanım amaçları; tat, renk, koku ve çeşitli organik atık maddelerin sudan uzaklaştırılması, suyun arıtılması, renk giderilmesi, çeşitli kimyasal, eczacılık ve besin maddelerinin temizlenmesi vb. Son zamanlarda hidrometalurji çalışmalarda, özellikle altın ve gümüş kazanımında yaygın olarak kullanım alanı bulmuştur.

Çalışmada, aktif karbon üretmek için hammadde olarak Doğu Karadeniz Bölgesinde yetiştirilen fındığın kabuğu kullanılmıştır. Üretiminde kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılmış ve aktivasyon prosesinde H_3PO_4 ve H_3PO_4 + Borik asitin etkisi incelenmiştir. Kimyasal aktivasyon deneyleri farklı sıcaklık, süre ve asit konsantrasyonu derişimlerinde gerçekleştirilmiştir. Fındık kabuğundan yüksek yüzey alanına, adsorpsiyon özelliklerine ve uygun gözenek boyut dağılımına sahip aktif karbon üretimini amaçlanmıştır. Bu amaçla üretilen fındık kabuklarının yüzey alanı, gözenek boyutu ve hacmi, iyot sayısı, sertlik, kül, sabit karbon miktarı gibi analizleri yapılmış uygun aktif karbon prosesi belirlenmiştir.

2015, xi + 110 sayfa

Anahtar Kelimeler: Fındık Kabuğu, Aktif Karbon, Fosforik asit

ABSTRACT
M.Sc. Thesis

ACTIVATED CARBON PRODUCTION FROM HAZELNUT SHELLS USING
PHOSPHORIC ACID AND BORON

Cavit KUMAŞ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mining Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Zehra Ebru SAYIN

Activated carbon can not be generally characterized by the structural formula or chemical analysis no way is the name given to a terminological very porous carbon material. Activated carbon, depending on the different uses in powder form, can exist in various sizes and shapes as granulated or extruded thin-rods. The main purposes are as follows; taste, color, smell and drinkable water removal of various organic waste, cleaned daily and industrial water, color removal of the sugar industry, a variety of chemical, pharmaceutical and food etc. to be cleaned. In lately hydrometallurgy study it has found particularly widespread use in the field of gold and silver recovery.

In the study, the shell of the nuts grown in the Eastern Black Sea region is used as a raw material to produce activated carbon. The method used in the production of chemical activation and H_3PO_4 and H_3PO_4 + Boric acid impact on the activation process were investigated. Chemical activation experiments were carried out at different temperatures, time, and acid concentration. From the nut shell, high surface area, activated carbon production is intended to have adsorption properties and suitable pore size distribution. For this purpose surface area of the produced nut shell pore size and volume, iodine number, hardness, ash, fixed carbon amount analysis was determined according activated carbon process made.

2015, xi + 110 pages

Key Words: Hazelnut Shell, Activated Carbon, Phosphoric Acid

TEŐEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel alışmaların ynlendirilmesi, sonuların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarında dolay tez danışmanım Sayın Yrd. Do. Dr. Zehra Ebru SAYIN'a, deneysel alışmalar sırasında yardımını esirgemeyen Arş. Grv. Hakan İFTİ'ye, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen Nevin AFŐAR ve Remziye AFŐAR ile her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teŐekkür ederim.

Yüksek Lisans alışmamı, 13.FENBİL.40 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (BAP) desteklerinden dolay teŐekkür ederim.

Araştırmalarım boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolay annem, babam ve kardeşlerime teŐekkür ederim.

Cavit KUMAŞ

AFYONKARAHİSAR, 2015

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

| | <u>Sayfa</u> |
|----------------------------------------------------------------------|--------------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| TEŞEKKÜRLER..... | iii |
| İÇİNDEKİLER DİZİNİ..... | iv |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | vii |
| RESİMLER DİZİNİ | ix |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | x |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. LİTERATÜR BİLGİLERİ | 3 |
| 3. FINDIK KABUĞU | 11 |
| 3.1 Fındığın Tarihi..... | 11 |
| 3.2 Fındığın İklim İstekleri..... | 11 |
| 3.3 Fındık Kabuğunun Lignoselülozik Bileşenlerinin Genel Yapısı..... | 11 |
| 3.3.1 Selüloz..... | 12 |
| 3.3.2 Hemiselüloz..... | 13 |
| 3.3.3 Lignin | 14 |
| 3.3.4 Ekstraktif maddeler | 15 |
| 3.4 Fındık ve Fındık Kabuğunun Kullanım Alanları..... | 17 |
| 4. AKTİF KARBON | 19 |
| 4.1 Tanım..... | 19 |
| 4.2 Tarihçesi | 20 |
| 4.3 Aktif Karbonun Özellikleri..... | 22 |
| 4.3.1 Fiziksel özellikleri | 22 |
| 4.3.1.1 Yüzey alanı | 23 |
| 4.3.1.2 Gözeneklilik..... | 23 |
| 4.3.2 Kimyasal özellikleri | 27 |
| 4.3.2.1 Yüzey kimyası | 29 |
| 4.4 Aktif Karbonun Sınıflandırılması..... | 31 |
| 4.4.1 PAC (Toz aktif karbon)..... | 32 |

| | | |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.4.2 | GAC (Granüle aktif karbon)..... | 32 |
| 4.4.3 | Pellet aktif karbon | 32 |
| 4.4.4 | Küresel aktif karbon | 33 |
| 4.4.5 | Emprenye aktif karbon | 33 |
| 4.4.6 | Polimer kaplanmış aktif karbon | 33 |
| 4.4.7 | Karbon moleküler elek (KME)..... | 33 |
| 4.4.8 | Aktif karbon lifi..... | 34 |
| 4.5 | Aktif Karbon Üretiminde Kullanılabilecek Hammaddeler | 35 |
| 4.6 | Aktif Karbon Üretimi | 38 |
| 4.6.1 | Fiziksel aktivasyon | 42 |
| 4.6.1.1 | Karbonizasyon | 42 |
| 4.6.1.2 | Aktivasyon..... | 43 |
| 4.6.2 | Kimyasal aktivasyon | 45 |
| 4.6.2.1 | Kimyasal aktivasyonu etkileyen faktörler | 48 |
| 4.6.3 | Elektrokimyasal aktivasyon | 49 |
| 4.7 | Aktif Karbonun Poroz Yapısı ve Modeller | 49 |
| 4.7.1 | Matkap deliği modelleri | 51 |
| 4.7.2 | Dallanmış ağaç modeli | 52 |
| 4.7.3 | Norit modeli | 53 |
| 4.7.4 | Benzen hegzakloritten üretilen karbon..... | 54 |
| 4.7.5 | Patates cipsi modelleri..... | 55 |
| 4.7.6 | Kaneka ve arkadaşları (1992) modelleri | 56 |
| 4.8 | Aktif Karbon Kullanım Alanları | 57 |
| 4.8.1 | Buhar fazı uygulamaları | 57 |
| 4.8.2 | Sıvı fazı uygulamaları | 59 |
| 5. | MATERYAL ve YÖNTEM..... | 64 |
| 5.1 | Fındık Kabuklarının Temini ve Hazırlanması..... | 64 |
| 5.2 | Fındık Kabuklarının Aktifleştirilmesi | 65 |
| 5.3 | Aktif Karbon Örneklerinin Bazı Karakteristik Özelliklerinin Belirlenmesi .. | 70 |
| 5.3.1 | Kül tayini..... | 70 |
| 5.3.2 | Nem Tayin | 71 |
| 5.3.3 | Sabit karbon ve uçucu madde tayini | 71 |

| | | |
|--------|------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.3.4 | İyot sayısı tayini | 72 |
| 5.3.5 | Spesifik yüzey alanı tayini | 75 |
| 5.3.6 | Ball Pan sertlik analizi..... | 75 |
| 5.3.7 | Adsorpsiyon çalışmaları | 75 |
| 5.3.8 | Civa porozimetresi | 76 |
| 5.3.9 | SEM analizi | 77 |
| 5.3.10 | Çözeltilerin hazırlanması..... | 77 |
| 6. | ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA..... | 79 |
| 6.1 | Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu | 79 |
| 6.1.1 | Fındık kabuğu ve aktif karbon numunelerinin kısa analiz sonuçları..... | 79 |
| 6.1.2 | Aktif karbon numunelerinin karbonizasyon verimi. | 81 |
| 6.1.3 | Aktif karbon numunelerinin iyot sayısı ve BET analizi sonuçları | 85 |
| 6.1.4 | Civa porozimetre analizleri | 90 |
| 6.1.5 | SEM analizi | 90 |
| 6.1.6 | Sertlik analizi..... | 93 |
| 6.1.7 | Adsorpsiyon sonuçları | 95 |
| 7. | SONUÇ ve ÖNERİLER | 98 |
| 8. | KAYNAKLAR..... | 100 |
| | ÖZGEÇMİŞ..... | 110 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

| | | |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1 | Lingoselülozik maddelerin bileşenleri | 7 |
| Şekil 2.2 | H ₃ PO ₄ selüloz reaksiyonu ile levaglokason oluşumu | 8 |
| Şekil 2.3 | Selülozun 450°C'nin altında H ₃ PO ₄ ile polifosfat esterleri oluşması | 9 |
| Şekil 2.4 | 450°C üzerinde H ₃ PO ₄ 'ün yapıdan uzaklaşması | 10 |
| Şekil 3.1 | Bir bitki hücresinin kimyasal bileşimi | 12 |
| Şekil 3.2 | Selüloz molekülünün yapısı | 13 |
| Şekil 3.3 | Hemiselüloz molekülünün yapısı | 14 |
| Şekil 3.4 | Lignin molekülünün yapısı | 15 |
| Şekil 4.1 | Aktif karbonun grafitik tabakalarının düzeni | 23 |
| Şekil 4.2 | Aktif karbonda bulunan gözenekler | 25 |
| Şekil 4.3 | Aktif karbondaki asidik fonksiyonel gruplar | 30 |
| Şekil 4.4 | Payron tipi grupların proton ile reaksiyonu | 31 |
| Şekil 4.5 | Aktif karbon üretim şeması | 39 |
| Şekil 4.6 | Hindistan cevizi esaslı aktif karbonu SEM görüntüsü | 41 |
| Şekil 4.7 | Aktive edilmiş odun esaslı aktif karbon SEM görüntüsü | 41 |
| Şekil 4.8 | Kimyasal aktivasyon akım şeması | 46 |
| Şekil 4.9 | Porozite modelinde izometrik ve izometrik olmayan matkap delikleri | 52 |
| Şekil 4.10 | Dallanmış ağaç modeli (a) direk ve (b) ters bağlı gözenek tipi | 53 |
| Şekil 4.11 | Norit modeli ve tabakaların uzaklaştırılmasını sağlayan proses | 53 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.12 Polifenilen modeli | 54 |
| Şekil 4.13 Patates çipsi modeli ve muhtemel yarık tipi aktif merkezler | 56 |
| Şekil 4.14 Yüzey alanı hesabında kullanılan moleküller | 56 |
| Şekil 5.1 Aktif karbon akım şeması | 68 |
| Şekil 5.2 Fosforik asit + borik asit akım şeması | 69 |
| Şekil 5.3 Aktif karbon + borik asit deney akım şeması | 70 |
| Şekil 6.1 30 dk karbonizasyonda sıcaklık - asit konsantrasyona bağlı verim grafiği | 83 |
| Şekil 6.2 60 dk karbonizasyonda sıcaklık - asit konsantrasyona bağlı verim grafiği | 84 |
| Şekil 6.3 120 dk karbonizasyon sıcaklık - asit konsantrasyona bağlı verim grafiği .. | 84 |
| Şekil 6.4 Karbonizasyon süresine bağlı olarak karbonizasyon verimi..... | 84 |
| Şekil 6.5 Borik asit konsantrasyona bağlı karbon verimleri | 85 |
| Şekil 6.6 400°C sıcaklıkta asit konsantrasyonuna bağlı iyot sayısı grafiği..... | 87 |
| Şekil 6.7 500°C sıcaklıkta asit konsantrasyonuna bağlı iyot sayısı grafiği..... | 87 |
| Şekil 6.8 600°C sıcaklıkta asit konsantrasyonuna bağlı iyot sayısı grafiği..... | 87 |
| Şekil 6.9 Borik asit konsantrasyonuna bağlı iyot sayısı grafiği | 89 |
| Şekil 6.10 KK65-500-60 kodlu numunenin SEM görüntüleri | 92 |
| Şekil 6.11 BS5-65-500-60 kodlu numunenin SEM görüntüleri..... | 93 |
| Şekil 6.12 Fosforik asit ile üretilen aktif karbon numunelerinin sertliği. | 94 |
| Şekil 6.13 Fosforik asit +borikasit ile üretilen aktif karbon numunelerinin sertliği. . | 94 |
| Şekil 6.14 Aktif karbon + borik asit ile üretilen aktif karbon numunelerinin sertliği | 94 |
| Şekil 6.15 Aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon kapasiteleri. | 97 |

RESİMLER DİZİNİ

| | <u>Sayfa</u> |
|---------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Resim 5.1 Merdaneli kırıcı..... | 64 |
| Resim 5.2 Etüv | 65 |
| Resim 5.3 Su banyolu çalkalayıcı | 65 |
| Resim 5.4 Tüp fırın | 66 |
| Resim 5.5 Süzme işlem düzeneği..... | 73 |
| Resim 5.6 İyot sayısı deneyinde elde edilen çözeltiler | 73 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 3.1 Bazı lignoselülozik materyallerin kimyasal bileşimi | 15 |
| Çizelge 3.2 Farklı çalışmalarda kullanılan fındık kabuklarının yapısal özellikleri.... | 17 |
| Çizelge 4.1 Çeşitli ticari aktif karbonların özellikleri | 35 |
| Çizelge 4.2 Ticari aktif karbon üretiminde kullanılan başlangıç maddeleri | 36 |
| Çizelge 4.3 Aktif karbon üretimi için önerilen düşük maliyetli hammaddeler | 37 |
| Çizelge 4.4 Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerin özellikleri..... | 40 |
| Çizelge 4.5 Kimyasal aktivasyonda kullanılan çeşitli kimyasal | 46 |
| Çizelge 4.6 Mikro poroz karbonların modellemede kullanılacak baskın özellikleri . | 51 |
| Çizelge 4.7 Aktif karbon buhar faz uygulamaları | 59 |
| Çizelge 4.8 Aktif karbon sıvı faz uygulamaları | 62 |
| Çizelge 4.9 Farklı uygulama alanları için aktif karbon özellikleri..... | 63 |
| Çizelge 5.1 Aktif karbon üretiminde deney parametreleri | 67 |
| Çizelge 5.2 Fosforik asit + borik asit deney parametreleri | 68 |
| Çizelge 5.3 Borik asit ile muamele edilen numunelerin aktif karbon üretim parametreleri. | 69 |
| Çizelge 6.1 Aktif karbon numunelerinin kısa analiz sonuçları. | 80 |
| Çizelge 6.2 Aktif karbon numunelerinin karbon verimleri | 83 |
| Çizelge 6.3 Aktif karbon numunelerinin iyot sayıları..... | 86 |
| Çizelge 6.4 Numunelerin yüzey alanı, por yüzey alanı, por hacmi ve por çapları..... | 88 |
| Çizelge 6.5 BS5-65-500-60 kodlu numunenin civa porozimetresi analiz sonuçları . | 90 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 6.6 KK65-500-60 kodlu numunenin civa porozimetresi analiz sonuçları ... | 90 |
| Çizelge 6.7 ECS aktif karbonun adsorpsiyon sonuçları | 96 |
| Çizelge 6.8 KK65-500-60 kodlu numunenin adsorpsiyon sonuçları | 96 |
| Çizelge 6.9 SB5 65-500-60 kodlu numunenin adsorpsiyon sonuçları | 96 |

1. GİRİŞ

Aktif karbon, altın-siyanür hidrometalurjisinde çözeltiliye geçmiş bulunan altın komplekslerini yüzeyine adsorplayarak altının çözeltiden kazanılmasını sağlar. Aktif karbon daha sonra desorpsiyon işlemine tabi tutulur. Burada, altın, aktif karbon yüzeyinden çeşitli kimyasal maddeler; seyreltik NaCN, NaOH ve/veya ethanol, kullanılarak tekrar çözeltiliye alınıp elektrolitik kazanıma gönderilir. Aktif karbon ise tekrar aktifleştirildikten sonra prosese geri döndürülür (Yalçın ve Arol 1993).

Aktif karbon genellikle hiçbir yapısal formül ya da kimyasal analiz yolu ile karakterize edilemeyen, çok gözenekli karbonlu malzemelere verilen terminolojik bir addır. Aktif karbonların gözeneklerinin hacmi ve yüzey alanı, genellikle, sırasıyla 0.2 ml / g ve 400 m² /g'dan daha fazladır (Mc Dougall and Handcock 1980). Gözeneklerin boyutu 3 Å ile birkaç bin Å arasında değişmektedir. Aktif karbona yüksek adsorplama özelliği veren küçük boyutlu mikro gözeneklerdir. Mikro gözeneklerin oluşumu aktivasyon işlemine bağlıdır. Aktif karbon, farklı kullanım amaçlarına bağlı olarak toz halde, çeşitli boyut ve şekilde granüle olarak ya da preslenmiş ince-çubuklar halinde bulunabilmektedir. Başlıca kullanım alanları; tat, renk, koku ve çeşitli organik atık maddelerin sudan uzaklaştırılması, ve suyun arıtılmasında, şeker sanayinde renk giderilmesi, çeşitli kimyasal, eczacılık ve besin maddelerinin temizlenmesi vb. Son zamanlarda ise hidrometalurji çalışmalarında, özellikle altın ve gümüş kazanımında yaygın olarak kullanım alanı bulmuştur (Yalçın ve Arol 1993).

Aktifleştirme, karbon içeriği yüksek doğal ve sentetik malzemelerden bu malzemelere uygun kimyasal madde veya maddeler kullanarak çeşitli boyut ve şekildeki gözenekler oluşturmayı hedefleyen bir yöntemdir. Aktif karbon üretiminde kullanılan malzemeler arasında, çeşitli kalitedeki kömürler, turba, hindistan cevizi kabuğu, şeftali, zeytin ve kayısı çekirdeği, fındık kabuğu, şeker, kemik, çeşitli ağaçlar vb. bulunmaktadır. Fakat son zamanlarda meyve çekirdeği kökenli aktif karbon üretiminde artış gözlenmektedir.

Ülkemizde aktif karbon kullanımı gerek endüstriyel uygulamalarda gerekse günlük yaşamda sık sık karşımıza çıkmasına rağmen endüstriyel anlamda aktif karbon üretimi

gerçekleştiren bir tesis mevcut değildir. Bu nedenle aktif karbon çeşitli ticari isimlerle ithal edilerek kullanıma sunulmaktadır. Ancak aktif karbon üretimi ve kullanımıyla ilgili alanlarda birçok araştırma ve geliştirme çalışması mevcuttur.

Ülkemiz aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılabilir birçok kaynağa sahiptir. Bu kaynaklar arasında karbon içeriği yüksek, rezervi bol linyit, biyokütle (odun talaşı, çeşitli meyve çekirdekleri ve kabukları vb.) ve endüstri atıkları yer almaktadır.

Bu çalışmanın amacı, ülkemizde Doğu Karadeniz Bölgesinde bol miktarda yetiştirilen fındığın kabuğu olan, kolay ve ucuzca temin edilebilen, sürekliliğe sahip fındık kabuğundan kimyasal yöntemlerle aktif karbon üretiminin araştırılmasıdır.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

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

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

Literatürde fosforik asit kullanılarak çeşitli biokütlelerden aktif karbon üretimi ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Odun talaşı, şeftali çekirdeği, zeytin çekirdeği, fındık kabuğu zeytin fabrikası atık suyu, kahve çekirdeği, asma filizi ve kraft bu çalışmalarda kullanılan hammaddelerden bazılarıdır. Yapılan çalışmalarda genellikle impregnasyon oran, aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi, gaz atmosferi ve hammadde tane boyutu etkisi gibi değişkenler incelenmiştir. Fosforik asit aktivasyonunun mekanizmasını tanımlamaya yönelik en kapsamlı ve kabul gören çalışma Jagtoyen vd. tarafından gerçekleştirilmiştir.

Dog Su Kim (2004) tarafından şeftali çekirdeği kullanılarak H₃PO₄ gerçekleştirilen çalışma sonucunda en uygun aktivasyon koşullarının 3,06 M H₃PO₄ çözelti derişimi (1,02-5,10 M arası denenmiştir), 1,5 saat aktivasyon süresi (0,5-5 saat aktivasyon süresi denenmiştir) ve 500 °C (200-650 °C arası denenmiştir) aktivasyon sıcaklığı olduğu ifade edilmiştir. Yapılan incelemede gözenek hacmi gelişiminin 500°C'ye kadar arttığı, bu sıcaklıktan sonra ise azaldığı belirlenmiştir. Benzer durum, aktivasyon süresi için de gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak da 500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ve 1,5 saatlik aktivasyon süresinden itibaren meydana gelen ısıl parçalanma gösterilmiştir.

Benaddi vd. (1998) odun talaşı ile yaptıkları çalışmada H₃PO₄ aktivasyonunda farklı ortam koşullarının etkisini incelemiştir. Yapılan çalışmada 480°C ve 1 saatlik

aktivasyon işlem süresi sonucunda elde edilen sonuçlara göre, hava ve N₂ gazı ortam koşullarında gerçekleştirilen aktivasyon sonucunda 2200 ve 2150 m²/g BET yüzey alanı, 0,73 ve 0,72 cm³/g mikrogözenek hacmi, 0,43 ve 0,34 cm³/g mezo gözenek hacimlerine sahip aktif karbon numuneleri elde etmişlerdir. CO₂ ve H₂O ortamında benzer koşullarda gerçekleştirdikleri deneylerde ise 1500 ve 1700 m²/g BET yüzey alanı, 0,5 ve 0,57 cm³/g mikrogözenek hacmi, 0,49 ve 0,47 cm³/g mezogözenek hacmine sahip aktif karbon numuneleri elde etmişlerdir. Hava ortamında gerçekleştirilen deneysel çalışmada % 32'lik bir katı verimi elde edilmiş ve bu düşük katı verimi dezavantaj olarak görülmüştür. Katı verimi, yüzey alan ve gözenek hacimleri esas alındığında N₂ ortamının H₃PO₄ ile gerçekleştirilen aktivasyon işleminde uygun olduğu ifade edilmiştir.

Girgis vd. (2007) şeftali çekirdeği ile yaptıkları çalışmada farklı gaz atmosferlerinin aktivasyona olan etkisini incelemişlerdir. 500°C'de 2 saat süre ile aktive edilmiş numunelerde 1000-1500 m²/g BET yüzey alan ve 0,58-0,69 cm³/g gözenek hacmi değerlerine ulaşılmıştır. BET yüzey alanları; hava>gaz akımı olmayan ortam>CO₂>N₂>H₂O gaz atmosferi şeklinde bulunmuştur.

Budinova vd. (2006) huş ağacından H₃PO₄ ile N₂ ve buhar olmak üzere iki farklı gaz atmosferinde aktivasyon gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca bir numunede hem H₃PO₄ hemde buhar aktivasyonu uygulanmıştır. Buhar aktivasyonu ve fosforik asit aktivasyonunun kombinasyonu yüksek yüzey alan ve iyi gelişmiş porozite oluşumunu sağlamıştır.

Serrano vd. (2005) kestane ağacı kullanarak H₃PO₄ ile farklı aktivasyon sıcaklığı, H₃PO₄ derişimi ve impregnasyon süresinin yüzey özellikleri ve gözenek boyut dağılımına etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda, H₃PO₄ işlemi ile gerçekleştirilen aktivasyon işleminde katı ürün veriminde, hiç impregne edilmeyen numuneye göre çok az miktarda düşüş görülmüştür. 500°C'ye kadar BET yüzey alan artar iken (735-783 m²/g) 600°C'de BET yüzey alan (551- 658 m²/g) azalmıştır.

Diaz vd. (2004) kestane, ceviz ve sedir ağacının hammadde olarak kullanıldığı, H₃PO₄ ile 5°C /dk ısıtma hızı, 450 °C'de 4 saat süre ile N₂ atmosferinde gerçekleştirilen

aktivasyon işlemi sonucunda, düşük (%36) impregnasyon oranı ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen aktif karbon numunelerinde daha yüksek yüzey alan ve mikro gözenek yapının elde edildiğini belirlemişlerdir. %85'lik H_3PO_4 gerçekleştirilen impregnasyon işleminde ise heterojen bir gözenek boyut dağılımı tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak geniş boyutlu gözenek yapısını oluşturma yeteneğine sahip polifosforik asitlerin varlığını gösterilmişlerdir.

Guo vd. (2007) H_3PO_4 ile gerçekleştirdikleri aktivasyon işlemi sonucunda, H_3PO_4 impregnasyon oranının artması ile gözenek genişliğinin arttığını belirlemişlerdir. Buna göre, impregnasyon oranı, üretilen aktif karbonun fiziksel özelliklerini kontrol etmek amacıyla kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Aktivasyon sıcaklık etkisi ile ilgili olarak, artan sıcaklık ile BET yüzey alanının ve mikro gözenekli yapının arttığı sonucuna varmışlardır. Bunun nedeni olarak, artan sıcaklıkla birlikte aktivasyon maddesi ve hammadde arasındaki etkileşimin artması şeklinde yorumlamışlardır. $350^\circ C$ 'nin üzerindeki aktivasyon sıcaklığında ise mezo gözenek yapısında önemli bir değişim gözlemlenmiştir. Bu durumun, hammaddenin ısı aktivasyonu esnasında parçalanma veya buharlaşması sonucu oluşan gözenek gelişiminin, $350^\circ C$ 'den sonra bu tip reaksiyonların oluşmaması nedeniyle mezo gözenek hacminde artışın meydana gelmemesinden kaynaklandığı sonucuna varmışlardır.

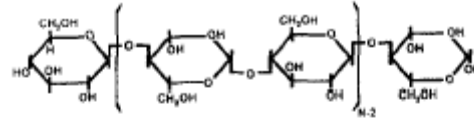
Baquero vd. (2003) yaptıkları çalışmada, kahve çekirdeğinden üretilen aktif karbonlarda impregnasyon oranı etkisi incelenmiştir. Düşük impregnasyon oranlarında mikro gözenek yapısının daha fazla geliştiği belirlenmiştir. Orta impregnasyon oranlarında mikro gözenek yapısının mezo gözenek yapısına doğru genişlediği, yüksek impregnasyon oranlarında ise bu yapının yüksek hacime sahip mezo gözeneklere dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu durum kullanılan H_3PO_4 miktarı arttıkça farklı polifosfat türleriyle dolan hacim miktarının da artması ve bunun sonucu olarak da daha yüksek gözenek hacmi ve daha geniş gözenek boyutu elde edilmesi ile açıklanmıştır.

Corcho-Corral vd. (2005) asma filizini hammadde olarak kullandıkları çalışmada, impregnasyon sıcaklığının yüzey alan ve gözenek boyut dağılımına etkisi incelenmiştir. BET yüzey alan değerleri $50^\circ C > 25^\circ C > 85^\circ C$ olarak sıralanmış ve impregnasyon

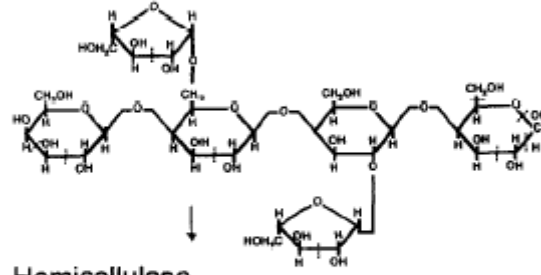
sıcaklığının arttırılmasıyla gözenek yapısındaki gelişiminin azaldığı belirlenmiştir. Gözenek boyut dağılımı dikkate alındığında ise 25°C ve 85°C’de impregne edilenlerin daha dar bir gözenek yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. İmpregnasyon sıcaklığının gözenek yapısına etkisi; kullanılan H₃PO₄ çözeltisinin derişimine ve viskozitesine bağlıdır.

Fierro vd. (2006) yaptığı çalışmada ise aktivasyon sıcaklığının 400°C’den 600°C’ye çıkartıldığında ultra mikro gözeneklilik azalırken toplam mikro gözenekliligin arttığı belirlenmiştir. Aktivasyon için en uygun sıcaklık değeri 600°C olarak tespit edilirken 600°C’nin üzerindeki aktivasyon sıcaklığında hem mikro gözenek hacminde hem de BET yüzey alanında azalma meydana gelmiştir. Bu azalma malzemenin büzülmesinden ve oksidasyonundan dolayı meydana geldiği şeklinde açıklanmıştır. Aktivasyon sıcaklığı arttıkça verim değerinde düşüş meydana geldiği belirlenmiştir. Verim değerlerinde keskin düşüşler 400-450°C ve 550-650°C arasında iki farklı aralıkta meydana geldiği görülmüştür. İki farklı noktadaki bu keskin düşüşlerin nedeni olarak 400-450°C’de uçucu maddelerin çoğunun uzaklaşması, 550-650°C için ise H₃PO₄ fazlasından meydana gelen P₂O₅’in kaybedilmesi ile bu yapının bağlarıyla korunan karbonun yanması olarak açıklanmıştır. Ayrıca yapılan çalışmada ortofosforik asit/ lignin oranının (P/L) gözenek yapısını etkilediği belirlenmiştir. P/L oranını toplam gözenek hacmini etkileyen bir parametre olarak tanımlanmış ve en uygun değerler 450°C’de uygulanan işlem için 1,2-1,4 arasında belirlenmiştir. impregnasyon süresi incelendiğinde ise süre arttıkça BET yüzey alan ve toplam gözeneklilikte düşüş meydana geldiği belirlenmiştir. İmpregnasyon süresinin ayrıca aktif karbonun gözenek boyut dağılımını da etkilediği sonucuna varılmıştır.

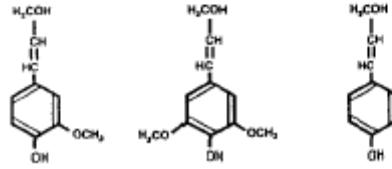
H₃PO₄ aktivasyonunun mekanizması tam olarak anlaşılamamakla birlikte literatürde bu konuda birçok çalışma mevcuttur. Jagtoyen vd. (1998) iki farklı ağaç türünde H₃PO₄ aktivasyon mekanizmasını incelemişlerdir. Kullanılan hammadde olan odun kompleks lif matrisine sahiptir ve bu matrisin ana iskeleti kristalin selüloz mikro liflerdir diğer bileşenler ise Şekil 2.1’de görülen hemiselüloz ve lignindir.



Cellulose



Hemicellulose



Lignin

Şekil 2.1 Lignoselülozik Maddelerin Bileşenleri (Jagtoyen and Derbyshire 1998, Akyıldız 2007).

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

Düşük sıcaklık;

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

dehidrasyon, parçalanma ve kondensasyon reaksiyonları ile devam etmekte ve reaksiyonlar biyopolimerlerin molekül ağırlıklarını düşürmektedir.

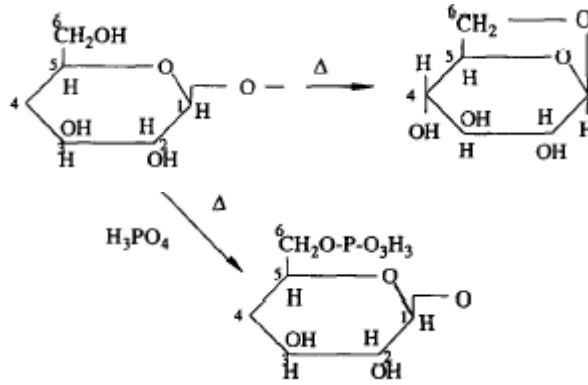
Orta Sıcaklık;

- Reaksiyonlar sırasında gazların ve uçucu ürünlerin serbest kalması ve depolimerizasyon ile suda çözünür bileşenlerin oluşması kütle kaybını hızlandırmaktadır.

- 150°C'nin üzerinde suda çözünmeyen hacimsel olarak küçülmüş çar meydana gelmekte, daha yüksek sıcaklıklarla birlikte kütle kaybı yavaşlamakta ve yapı genişlemeye başlamaktadır.

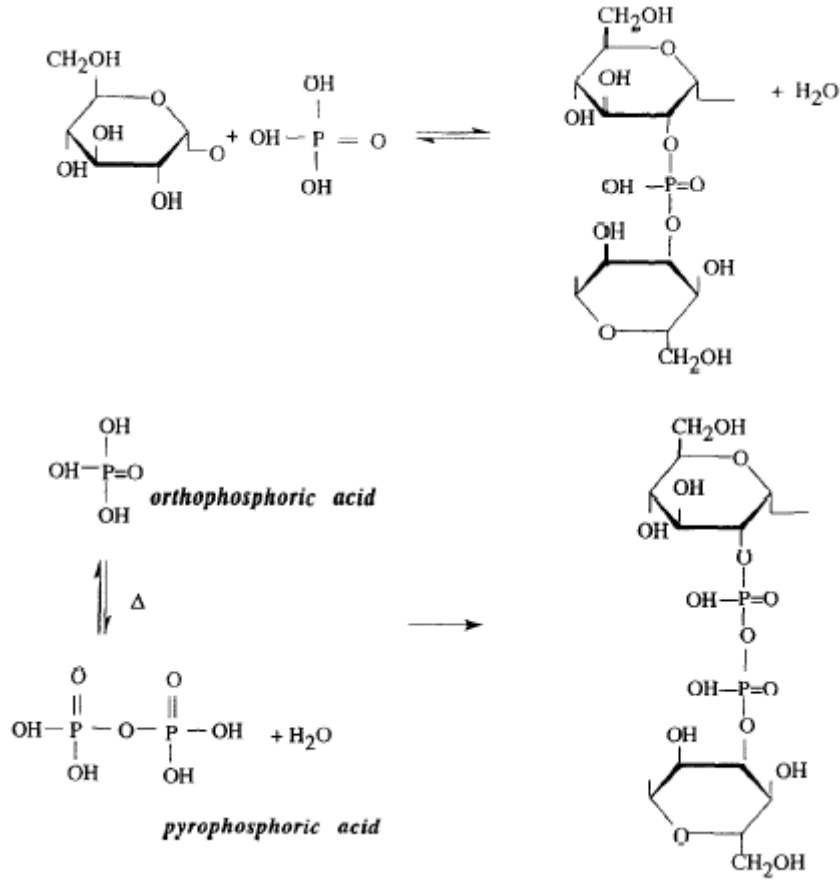
- Fosforik asit, 200°C'nin altında uçucu bir madde olan levoglukosan oluşumunu engelleyerek selüloz yapısının bozulmasını önlemektedir ve kütle kaybını azaltmaktadır.

(Şekil 2.2)



Şekil 2.2 H₃PO₄Selüloz reaksiyonu ile levoglukosan oluşumu (Berker and Hendrix 1979, Lyons 1970, Akyıldız 2007).

- 450°C'nin altında H₃PO₄ hammadde içerisinde hacim kaplayarak termal işlem sırasında büzüşmeyi engellemekte; bunu biopolimer fragmenti ile fosfat ve polifosfat köprüleri oluşturup çapraz bağlanmalar yaparak sağlamaktadır. (Şekil 2.3)

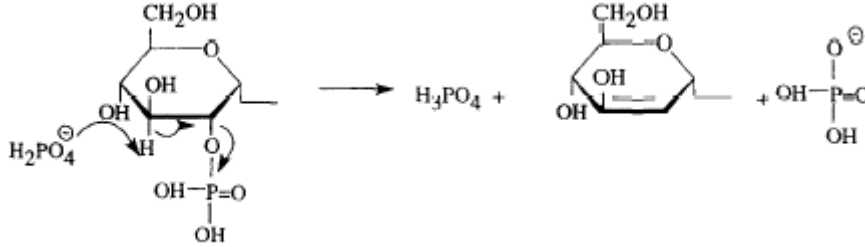


Şekil 2.3 Selülozun 450°C'nin altındaki sıcaklıklarda H₃PO₄ ile fosfat ve polifosfat esterleri oluşturması (Jagtoya and Derbyshire 1998, Akyıldız 2007).

Yüksek Sıcaklık;

- Karbon yapısı 450°C'den sonra H₃PO₄'ün uzaklaşması ile sıkılaşmaya başlamaktadır. (Şekil 2.4)
- Yapıda meydana gelen bu küçülme hacim kaplayan fosfat bağlarının 450°C civarında termal stabilitelerini kaybetmelerinden kaynaklanmaktadır.
- 350°C'den sonra mikro gözenek hacmi azalmaya başlarken 550°C'ye kadar mezo gözenek hacminde görünür bir değişme olmamaktadır
- 550°C'den sonra hücre duvarındaki küçülme ile birlikte mikro gözenek hacminde keskin bir azalma olmaktadır.

- 450–650°C arasında hücre duvarı kalınlığında orijinal boyuta oranla %30'a yakın azalma meydana gelirken çap yönünde toplam daralma %11 civarındadır.



Şekil 2.4 450°C'nin üzerinde H₃PO₄'ün yapıdan uzaklaşması (Akyıldız 2007).

Benaddi vd. (1998) H₃PO₄ aktivasyon mekanizmasını incelemişler ve aktivasyon prosesi sırasında H₃PO₄'in katalizör görevi olarak selülozun depolimerizasyonunu, lignoselülozik maddenin dehidrasyonunu, aromatik halkaların oluşumunu ve fosfat gruplarının eliminasyonunu sağladığını açıklamışlardır (Akyıldız 2007).

3. FINDIK KABUĞU

3.1 Fındığın Tarihi

Fındık, Fagales takımının Betulaceae familyası içinde yer alan Corylus cinsine ait uzun ömürlü ve sert kabuklu bir meyvedir (Çetiner 1990). M.Ö. üçüncü bin yılda Çin’de var olduğu bilinen fındığın, daha sonra Anadolu’ya ulaştığı ve kültür fındıklarının anavatanının Karadeniz kıyıları olduğu kabul edilmektedir (Kayalak 2009).

Karadeniz Bölgesi’nde Giresun, Trabzon, Ordu, Samsun, Sakarya ve Düzce illeri başta olmak üzere 13 ilde ekonomik anlamda fındık yetiştiriciliği yapılmaktadır. Fındık, özellikle Doğu Karadeniz Bölgesi’nin neredeyse tek tarımsal ürünü durumundadır. Fındık, ayrıca yetiştirme ortamı ve yetiştirme şekliyle de, çok eğimli, toprak derinliği az olan alanların erozyona karşı korunmasında da çok önemli bir işleve sahiptir (Dikmen 1990, Kayalak 2009).

3.2 Fındığın İklim İstekleri

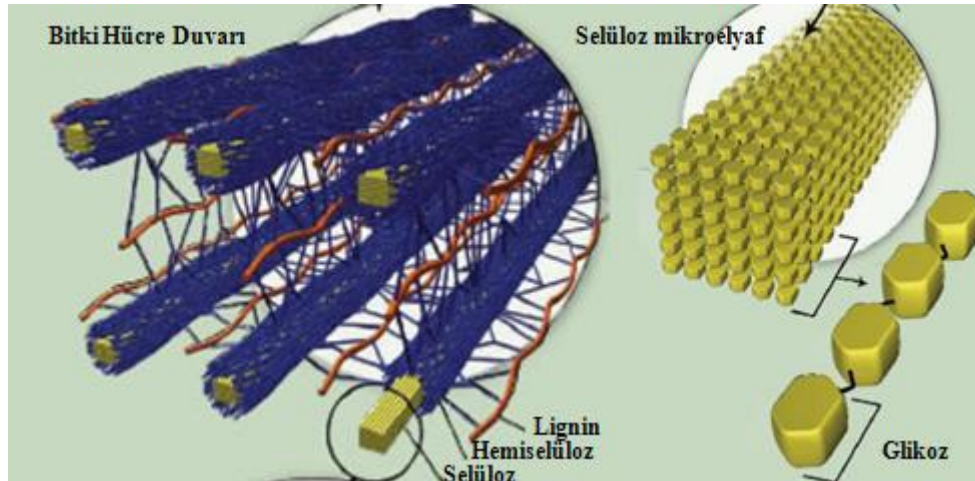
Fındığın orijininin Orta Asya, Kafkaslar ve Anadolu olduğu ve buradan Yunanistan, İspanya, İtalya ve oradan Amerika kıtasına yayıldığı tahmin edilmektedir. Fındığın bu kadar geniş bir coğrafyada üretiminin yapılabilmesi iklim istekleri açısından fazla seçici olmadığını düşündürebilir. Ancak, diğer ılıman iklim meyve türlerinden farklı olarak tozlanmanın kış aylarında gerçekleşmesi nedeniyle bu dönemde yaşanan düşük sıcaklıklar dişi ve erkek çiçeklere zarar vermektedir. Bu nedenle fındık yazları serin, kışları ılık geçen Karadeniz, Akdeniz ve Pasifik okyanusu gibi büyük su kütlelerinin yakınlarında uygun ekolojik şartları bulabilmiştir (Erdoğan 2001).

3.3 Fındık Kabuğunun Lignoselülozik Bileşenlerinin Genel Yapısı

‘Lignoselülozik’ terimi, yapısında selüloz, lignin ve hemiselüloz (haloselüloz) içeren yapıları ifade etmekte olup, bitkisel kökenli biyokütlenin temelini oluşturmaktadır. Polimer yapıdaki karbonhidratlar olan selüloz ve hemiselülozun, hidrojen ve kovalent

bağlar ile sıkıca lignine bağlanması sonucu lignoselülozik yapılar oluşmaktadır. Biyokütlenin yapısında ağırlıkça değişik oranlarda hemiselüloz (%20-40), selüloz (%40-60) ve lignin (%10-25) bulunabilmektedir (Yang et. al. 2007, Gürten 2008).

Bitkisel kökenli biyokütlenin yapısında yer alan bir diğer bileşen grubu ekstraktiflerdir. Ekstrakte edilebilen bileşenlerin miktarı genelde %5 civarındadır. Bazı yapılarda bu oran %15'e çıkmaktadır. Ekstrakte edilebilen maddeler eter, alkol, benzen ve su gibi çözücüler içinde çözünebilen maddeler olarak tanımlanır. Reçine, vaks, tanen, şeker, nişasta, boya maddeleri, pektin, protein, zamk, organik asitler ve terpenler ekstrakte edilebilen maddeler arasında sayılabilir. Bunlar, nötral çözücülerde yapısında herhangi bir değişiklik olmadan ekstrakte edilerek uzaklaştırılabilir. Şekil 3.1'de bir bitki hücresinin kimyasal bileşimi şematik olarak görülmektedir.

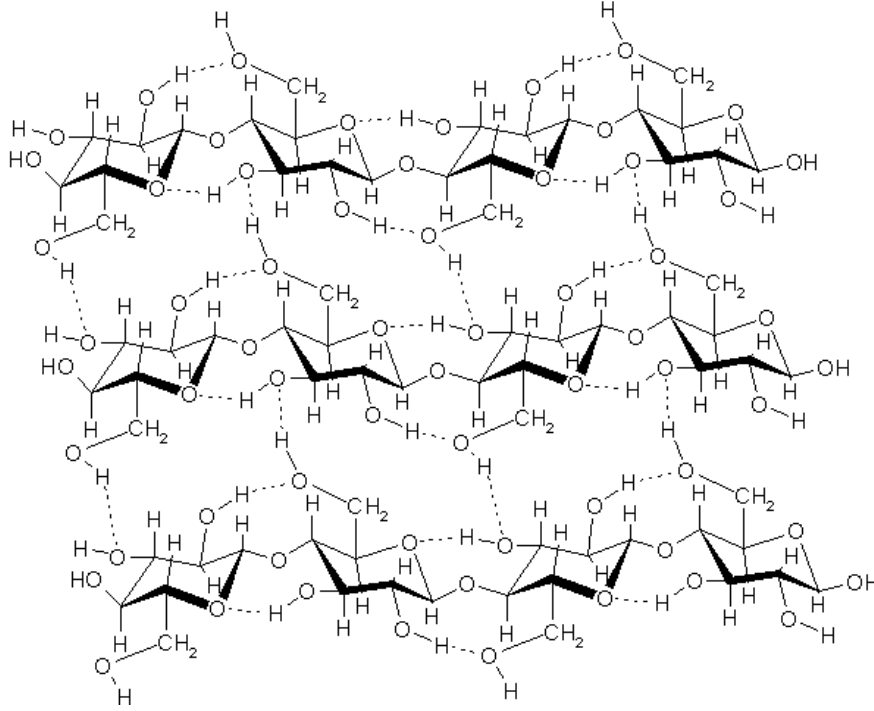


Şekil 3.1 Bir bitki hücresinin kimyasal bileşimi.

3.3.1 Selüloz

Selüloz bitkilerin temel yapı maddesidir. Yeşil bitkilerin hücre duvarını meydana getiren selüloz, bitkiye sertliğini, katılığını verir. Birçok biyokütlenin iskelet yapısını oluşturur. Bitki saplarında, saman ve kamışta önemli oranda vardır. Pamuk ve keten ise hemen hemen saf selülozdur. Düz zincirli yapıya sahip selüloz molekülü, binlerce glikoz molekülünün birbirine bağlanmasıyla oluşmakta ve selülozun elementel bileşimi %44,4 C, %6,2 H, %49,4 O, kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olarak ifade edilmektedir.

Selüloz, 300°C'nin altındaki ve üstündeki sıcaklıklar olmak üzere geniş bir aralıkta bozunmaktadır (Tüzün 1999, Gürten 2008). 300°C'nin altında molekül ağırlığı ve polimerizasyon derecesinde düşme, serbest radikallerin oluşumu, suyun uzaklaşması, karbonil ve karboksil gruplarının oluşumu başlar. Bu olaylar sırasında ortama CO, CO₂ şeklinde gaz salınımı artar ve geriye yarı koklaşmış katı atık (çar) kalır. Bu atığın yapısı selüloz kristalidir. 300°C'nin üstünde ise, çar, katran ve gaz ürünlerin oluşumu başlar. Oluşan katrandaki temel bileşen levoglikovan (%38-50)'dır. Bu bileşen buharlaşabilir ve artan sıcaklıkla beraber parçalanır (Demirbaş 2004, Yaman 2004, Gürten 2008). Şekil 3.2'de selüloz molekülünün yapısı görülmektedir.

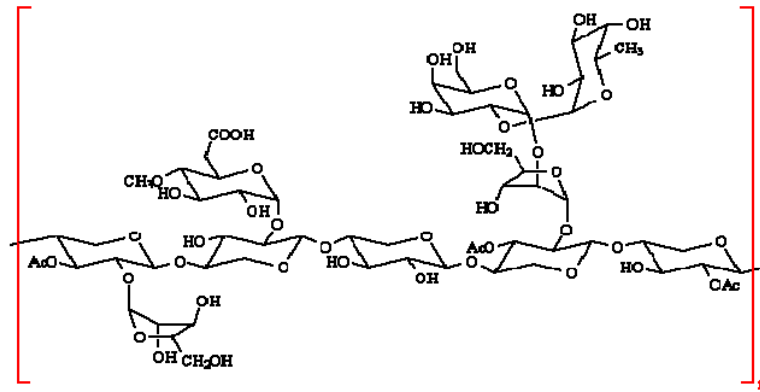


Şekil 3.2 Selüloz molekülünün yapısı.

3.3.2 Hemiselüloz

Hemiselüloz hücre duvarında selüloz ile birlikte yer alır. Selülozdan daha kısa zincir yapısına sahip ve farklı tipte şeker yapılarından oluşan dallanmış bir polimerdir. Hemiselüloz suda çözünmez. Hidrolizi sonucu sadece glikoz veren selülozun aksine, hemiselüloz hidroliz olduğunda pek çok sakkarit birimi vermektedir. Bitkisel yapının üç temel bileşeni arasında ısıya karşı en hassas olan bileşendir. Bu nedenle 200-260°C arasında bozunabilir. Bu bozunma selülozda olduğu gibi muhtemelen iki basamakta

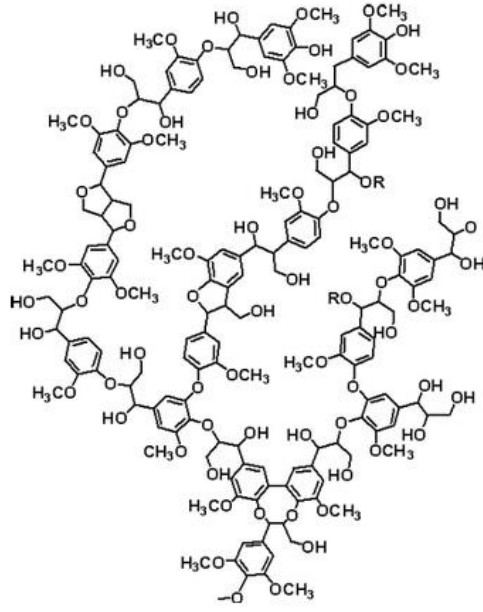
gerçekleşmektedir. Bu basamaklar, polimerik yapının çözünebilir bileşenler içinde bozunması ve monomer birimlerinin ileri bozunmaya uğrayarak uçucu ürünlere dönüşümü olarak ifade edilebilir. Selülozla karşılaştırıldığında, hemiselülozlar daha fazla gaz, daha az katran ve çar verirler. Ancak bu reaksiyonlar dizisinde levoglikovan oluşumu gözlenmez. Bunun yerine katranda, temel bileşenler olarak asetik asit, formik asit ve birkaç furfural türevi bulunur (Yaman 2004, Gürten 2008). Hemiselülozun genel formülü $(C_5H_8O_4)_n$ 'dir. Şekil 3.3'de hemiselüloz molekülünün yapısı görülmektedir.



Şekil 3.3 Hemiselüloz molekülünün yapısı.

3.3.3 Lignin

Lignin polifenolik bir makro moleküldür. Diğer polisakkaritlerin aksine üç boyutlu bir polimerdir. Bu yapısı sayesinde bağlayıcılık görevi üstlenmiştir. Lignini oluşturan monomerler, eter bağlarıyla selüloz ve hemiselülozla bağlanarak karmaşık yapıdaki polimerleri oluştururlar. Lignin 280-500°C sıcaklık aralığında bozunmaya uğramaktadır. Bozunma sırasında çar oluşumu, selülozunkine oranla daha fazladır (Demirbaş 2004). Bununla beraber, pek çok aromatik birimin büyük bir çeşitlilikle bir arada bulunduğu makro moleküllerde yapı nedeni ile hiçbir bileşen diğerine baskın çıkıp temel ürün halini alamaz. Katran, başlıca fenol, guayakol, 2,6-dimetoksi fenol gibi fenolik bileşenlerden oluşmaktadır. Gaz ürün ise ligninin yaklaşık %10'unu oluşturup, metan, etan ve CO₂ içerir. Şekil 3.4'de lignin monomerinin yapısı görülmektedir.



Şekil 3.4 Lignin molekülünün yapısı.

Bazı lignoselülozik materyallerin, kuru temel üzerinden ekstrakte edilebilen maddeler dışındaki selüloz, hemiselüloz ve lignin yüzdeleri Çizelge 3.1’de verilmiştir (Demirbaş 1996, Gürten 2008).

Çizelge 3.1 Bazı lignoselülozik materyallerin kimyasal bileşimi.

| Lingoselülozik Materyal | Selüloz (%) | Hemiselüloz (%) | Lignin (%) |
|-------------------------|-------------|-----------------|------------|
| Buğday sapı | 28,8 | 39,1 | 18,6 |
| Çay atığı | 30,2 | 19,9 | 40 |
| Fındık kabuğu | 25,9 | 29,9 | 42,5 |
| Kayın ağacı | 45,8 | 31,8 | 21,9 |
| Ladin ağacı | 50,8 | 21,2 | 27,5 |
| Mısır koçanı | 52 | 32 | 15 |
| Soya sapı | 33 | 53 | 14 |
| Tütün sapı | 42,4 | 28,2 | 27 |

3.3.4 Ekstraktif maddeler

Ekstraktif maddeler; hücre içinde ve aralarındaki boşluklarda bulunup, hücre duvarı yapısına katkısı olmayan, çok sayıda kimyasal bileşenden oluşan yapılardır. Bazı ekstraktifler, terpenler gibi uçucu hidrokarbonlardır. Ekstraktif maddelerde bulunan diğer bileşenler; polar olmayan alifatik bileşikler ve bazı polar fenolik bileşikler

olabilmektedir. Bununla beraber, ekstraktif maddelerin odunun sağlamlığında bir rolü yoktur; fakat değerli kimyasalların eldesinde önem taşıyıp, aynı zamanda biyokütle yakıtlarının enerji değerine katkıda bulurlar.

Odunsu biyokütlelerde başlıca ekstraktif maddeler; alifatik bileşikler (yağlar ve vakslar), terpenler (sterol ve reçine) ve terpenoidler, yağ asitleri, tannin, quinin, aldehit, alkol, renk verici pigmentler, steroidler ve fenolik bileşiklerdir. Ekstraktifler çeşitli organik bileşiklerin bir karışımı olup, petrol eteri, eter, diklorometan, benzen, etanol, aseton ve su gibi çözücülerle bitkisel yapıdan ekstrakte edilebilmektedirler.

Bu bileşikleri, birincil ve ikincil yapılar olarak sınıflandırmak mümkündür. Birincil yapılar, düşük molekül ağırlıklı şekerler, aminoasitler, basit yağlar ve karboksilik asitlerdir. İkincil yapılar, daha karmaşıktır ve oluşumları muhtemelen tersinirdir. Çoğunlukla bitkileri parazitler ve benzerlerine karşı koruyucu fonksiyonlara sahiptirler. Terpenler ve fenolik bileşikler ikincil yapılara örnektir.

Ekstraktifleri sınıflandırmanın diğer bir yolu da lipofilik ve hidrofilik olarak ayırmaktır. Lipofilik olanlar; polar olmayan petroleteri, eter ve benzen gibi çözücülerde çözünürken, hidrofilikler suda çözüldükleri gibi, genelde aseton ve etanol gibi çözücülerde de çözünürler. Bununla birlikte, bu iki grup dışında bazı fenolik bileşikler de ekstraktifler arasında yer alır. Çok sayıdaki organik bileşik tipi için önemli bir lipofilik grup da reçinelerdir. Reçine kanallarında bulunan reçineler; reçine asitleri ve monoterpenler başta olmak üzere, terpenoidler ve yağ asidi esterlerini de içerirler. Bu reçineler odunu biyolojik zararlılara karşı korumaktadır.

Yağlar, vaks ve sterollerce zengin parenkima hücrelerinde bulunanlar reçinelerdir ve yedek besin temin ederler. Sert odunlar sadece bu tip reçine içermektedirler. Ekstraktiflerin miktarı odun türleri arasında değiştiği gibi, aynı ağacın değişik kısımları için de farklı olabilmektedir. Lipofilik ekstraktifler genellikle alifatik bileşikler (başlıca yağ ve vakslar), terpenoidler, steroidler ve fenolik bileşikler olarak ayrılırlar. Bazı fenolik benzeri bileşikler olan tanninler ve fenolik glikozidler oldukça hidrofildir ve suda çözünmezler.

Genelde odun içerisinde düşük miktarlarda da olsa başka tip polisakkaritler de mevcuttur. Odunların ve çoğu bitkinin hücre duvarlarında pektinler adı verilen pektik maddeler bulunmaktadır. Bunlar polisakkaritlerin kompleks bir grubu olup, ana polimerin temel bileşeni galakturonik asitlerdir.

Ayrıca, biyokütlelerin yapısında çeşitli mineral tuzları da bulunmaktadır. Mineral tuzlar bitkinin kökleri yardımıyla su ile topraktan emilmektedir. Mineral tuzlarını biyokütlenin ekstraktif maddeleri arasında saymak mümkündür (Meteoğlu 2006, Baykan 2011).

Çeşitli yıllarda yapılan çalışmalarda kullanılan fındık kabuklarının yapısal özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir (Altun 2009).

Çizelge 3.2 Farklı çalışmalarda kullanılan fındık kabuklarının yapısal özellikleri.

| Parametre | Fındık1 | Fındık2 | Fındık3 | Fındık4 | Fındık5 |
|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Karbon (%) | 50,8 | 45,59 | 46,8 | 45,94 | 49,84 |
| Hidrojen (%) | 5,2 | 4,59 | 5,5 | 4,59 | 5,65 |
| Azot (%) | 1,4 | - | 1,4 | Eser | 0,27 |
| Oksijen (%) | 42,6 | 38,14 | 44,9 | 38,14 | 42,81 |
| Lignin (%) | 44,4 | 37 | 40,7 | 36,8 | 33,5 |
| Selüloz (%) | 26,9 | 22,2 | 27,3 | 22,3 | - |
| Hemiselüloz (%) | 28,7 | 24,8 | 24,6 | 24,6 | - |
| Nem (%) | 8,7 | 10-12 | - | 10,07 | - |
| Kül (%) | 1,3 | 1,26 (600°C) | 1,4 | 1,26 | 1,33 |

Fındık1 (Demirbaş, 1998); Fındık2 (Şencan, 2001); Fındık3 (Cimino ve ark.,2000); Fındık4(Baloğlu, 2002); Fındık5(Balcı, 1992).

3.4 Fındık ve Fındık Kabuğunun Kullanım Alanları

Yaklaşık beş bin yıldır bilinen fındık, meyvesinden odununa kadar birçok yerde insanlığa büyük yararlar sağlamaktadır. 1 kg fındığın %50’si kabuktan oluşmaktadır. Türkiye’nin son beş yıllık fındık üretim verilerine baktığımızda yılda ortalama 250.000 ton civarında fındık kabuğu ortaya çıkmaktadır (İnt. Kyn.1). Fındık kabuğu ülkemizde, özellikle fındık üretilen yörelerde çok değerli ve yüksek kalorili (4100-4400 kcal/kg) bir

yakacak olarak kullanılmaktadır. Ayrıca fındık kabuğu çeşitli sanayi kollarında hammadde, yakacak ve bazı kullanım eşyalarının yapımında, yaprak ve meyve zurufu ise organik gübre olarak da kullanılmaktadır. Fındık kabuğundan; İtalya, ABD ve Almanya gibi teknolojisi ileri ülkelerde, kontralit, musamba yapılmakta ve boya sanayinde yararlanılmaktadır. Ayrıca petrokimyada bir ara ürün olan furfural ve furfril alkolün elde edildiği pentosan da fındık kabuğunda % 25 oranında bulunmaktadır. Fındık kabuğundan, kömürleştirme yolu ile briket kömürü, aktif karbon ve sına kömürü de elde edilmektedir (Kulaç 1997, Abak 2008). Potasyum bakımından zengin külleri ise iyi nitelikte bir gübre kabul edilmektedir.

4. AKTİF KARBON

4.1 Tanımı

Aktif karbon yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon prosesi ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş absorbent malzeme olarak tanımlanabilmektedir. Bu yapıyı ifade eden herhangi bir kimyasal formül bulunmamaktadır. Aktif karbonun genişletilmiş yüzey alanı, mikro gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi eşsiz bir adsorban olarak kullanılmasını sağlar. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0,2 ml/g'dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise 400 m²/g'dan (azot gazı kullanılarak BET yöntemine göre ölçülen yüzey alanı) daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç bin angström arasında değişmektedir.

Organik esaslı aktif karbon; bileşim olarak %87-97 oranlarında karbon içermekte olup geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilir. Öte yandan kullanılan hammaddeye ve proseste katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir (Küçükgül 2004).

Aktif karbon bulunan ilk adsorban olarak dikkati çekmesine ve hala endüstride geniş bir kullanım alanına sahip olmasına rağmen hazırlanması için uygun yöntemin geliştirilmesi ve gözenek yapısının anlaşılması yolundaki gelişmeler halen devam etmektedir (Martinez et. al. 2006, Akyıldız 2007).

Aktif karbonu diğer adsorbanlardan ayıran özellikler arasında;

- Ayırma ve saflaştırma gibi endüstriyel prosesler öncesinde nem giderme işlemine gereksinim duymaması,
- Geniş ve girilebilir iç yüzey alanı sayesinde polar olmayan veya çok az polar olan molekülleri adsorplama özelliğine sahip olması,

- Adsorpsiyon temelinin Van Der Waals bağlarına dayanması ve bunun sonucu olarak da rejenerasyon için gerekli olan enerji ihtiyacının diğer adsorbentlere oranla düşük olması yer almaktadır (Yang 2003, Akyıldız 2007).

Aktif karbon adsorpsiyonun şart olduğu bütün endüstri dallarında geniş olarak kullanılmaktadır. Mesela şeker, bitkisel yağ ve organik çözücüler sanayinde koku ve tat gidermek için kullanıldığı gibi, içme suyu tasfiyesinde de aktif karbona kullanılması gereken bir madde olarak bakılmaktadır. Hava temizliği, solvent geri kazanma, organik kompleksleri fraksiyonlama gibi diğer alanda da hemen daima karbondan istifade edildiği bilinmektedir (Tekir 2006).

Günümüzde adsorpsiyon özelliğinden yararlanarak, aktif karbonun yüzeyi üzerinde altın ve gümüş gibi soy metallerin konsantrasyonu arttırmak, eser miktardaki elementleri çözeltilerinden geri kazanmak mümkündür (Gülensoy ve Şengil 1981, Tekir 2006).

Buhar adsorplayabilen aktif karbonlar, belirli zehirli gazları adsorplayabilme özelliklerinden dolayı ilk olarak askeri gaz maskelerinde kullanılmışlardır. Günümüzde hem askeri hem de endüstriyel gaz maskelerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu tip aktif karbonların önemli uygulama alanı endüstriyel proseslerdeki buharın geri kazanılmasıdır. Bu buharın geri kazanılmasıyla her yıl milyonlarca ton çözücü elde edilmektedir. Aktif karbon birçok organik çözücü buharını 313 K de adsorplar ve 393 K veya daha yüksek sıcaklıkta geri verir (Tuna 1996, Tekir 2006).

4.2 Tarihçesi

Aktif karbonun bilinen en eski kullanımı M.Ö. 3750 yıllarına dayanmaktadır. Mısırlılar ve Sümerliler bronz üretiminde bakır, kalay ve çinkonun redüksiyonunda ağaç kömürünü kullanmışlardır. Odun kömürünün tıp alanında kullanımına ilişkin bilgilere M.Ö. 1550 yıllarına ait Mısır papirüslerinde, daha sonra da Hipokrates ve Pliny kayıtlarında rastlanmıştır. Hipokrates ve Pliny'nin kayıtlarına göre odun kömürü, epilepsiden şarbona kadar geniş bir alanda tedavi amaçlı olarak kullanılmıştır (Patrick 1995, Beton 2011) .

Aktif karbon, endüstriyel anlamda ilk defa 1811 yılında İngiltere'de, çok az miktarda karbon içeren kemik külü ile şeker çözeltisinin renksizleştirilmesi işleminde kullanılmıştır. Kemik külünün yapısı kalsiyum fosfat ve çok az miktarda karbondan oluşmaktadır. Bu nedenle gerçek anlamda karbon değildir. (Othmer 1992, Beton 2011).

Bitkisel maddelerden renk giderici olarak kullanılan odun kömürü eldesi 1856-1863 yılları arasında İngiliz patenti olarak yayınlanmıştır (Beton 2011). 1900'lı yıllarda, aktif karbonun üretimi ve geliştirilmesinde iki çok önemli prosesin patenti alınmıştır. İlk ticari ürünler Eponit patenti altında 1909 yılında ağaç esaslı başlangıç malzemesi, 1911 yılında da turba esaslı başlangıç malzemesi kullanılarak Avrupa'da üretilmiştir.

Aktif karbonun Amerika'daki ilk üretimi 1913 yılında Westvaco Corp. tarafından Filther adı altında, başlangıç malzemesi olarak kağıt üretim prosesinin bir yan ürünü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1. Dünya Savaşı sırasında ortaya çıkan ihtiyaçlar, aktif karbonun gelişiminde büyük rol oynamıştır. 1918 yılında, koruyucu gaz maskelerinde kullanılmak üzere hindistan cevizi kabuğundan sert ve granül aktif karbon üretilmiştir. Savaşın ardından aktif karbon şeker pancarının rafine edilmesi ve içme suyunun saflaştırılmasında ticari anlamda geniş uygulama alanı bulmuştur (Beton 2011).

Aktif karbonun en önemli uygulama alanı sudan tat, koku, renk verici ve istenmeyen organik kirliliklerin uzaklaştırılması işlemidir. Birçok ecza ve kimya ürünlerinin saflaştırılmasında gaz faz uygulaması olarak karşımıza çıkmaktadır. Son yıllarda aktif karbonun hidrometalurji alanında altın, gümüş ve molibdenin geri kazanımındaki uygulamaları giderek artmaktadır. Günümüzde aktif karbonlar doğrudan veya dolaylı yollarla da olsa gündelik hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir (Crittenden and Thomas 1998, Tekir 2006).

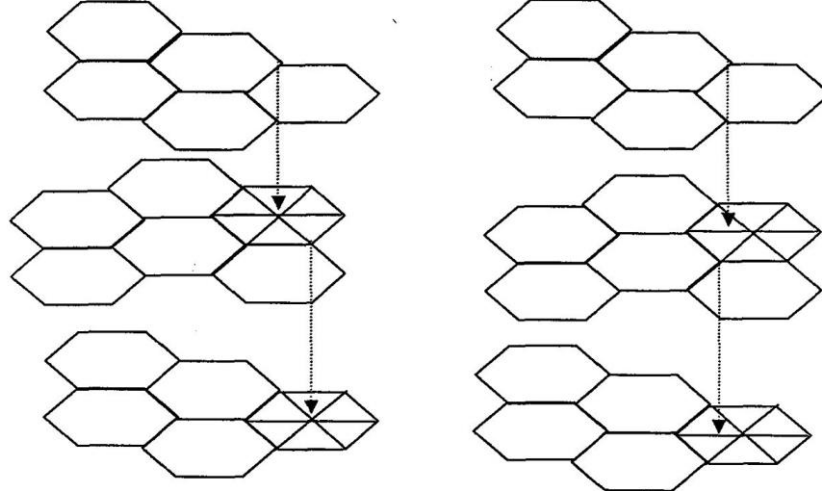
Aktif karbonun, dünyadaki çevresel uygulama ve su temizleme alanlarındaki kullanımı, yıllık 300.000 ton olup, bu değer her yıl %7 oranında artış göstermektedir (Tekir 2006).

4.3 Aktif Karbonun Özellikleri

Çeşitli hammaddelerin başlangıç maddesi olarak kullanılması ile üretilen aktif karbonların çok büyük bir kısmı, üretim süreçlerinin sonucu ve hammadde türlerinin özelliklerine bağlı olarak gözenekler içerirler. Üretim sonrası uygulanan çeşitli kimyasal ve ısıl işlemler, başlangıçtaki gözenek yapısını geliştirebilir ve yeni mikro gözeneklerin oluşmasını sağlayabilir. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi için, geniş bir spesifik yüzey alanı ve küçük boyutlu gözenek artışının sağlanması gereklidir. Çeşitli hammaddelerden elde edilen aktif karbonların aktif yüzey alanları 300-2000 m²/g arasındadır. (Gündüzoğlu 2008)

4.3.1 Fiziksel özellikleri

Aktif karbon, özellikleri ve yapısı itibarı ile grafitte benzer. Grafit, karbon atomlarının altıgen yapı oluşturmak üzere düz tabakalardan meydana gelen bir yapıdır. Tek bir düzlem tabakada karbon atomları arasındaki mesafe 1,42 Å, tabakalar arası mesafe ise 3,35 Å'dur. X ışınları analizine göre, aktif karbonun temel yapısı hakkında iki görüş vardır. Bu görüşlerden bir tanesi, yapının basit kristaller halinde kabul edildiği oluşumdur. Grafitten farklı olarak, paralel tabakalar dikey bir eksen üzerinde mükemmel şekilde dizilmemiş olup, tabakaların birbirleri üzerindeki açısal konumları rastgele ve düzensizdir. Şekil 4.1'de gösterilen bu yapı, turbostatik yapı olarak adlandırılır. Burada basit kristallerin dizilimi tamamen rastgele olup, karbonizasyon sıcaklığına bağlıdır. Aktif karbon yapısı ile ilgili diğer görüşe göre, yapı, karbon altıgenlerinin çapraz bağlı uzay kafesi (cross-linked space lattice) şeklindedir. Bu yapı hetero atomlarla kararlı hale getirilir (Dertli 2004, Gündüzoğlu 2008).



Şekil 4.1 Aktif karbonun grafitik tabakalarının düzeni.

4.3.1.1 Yüzey alanı

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği, yüzey alanı olup, aktif karbon karakterizasyonunda önemli bir parametredir. Aktif karbon yüzey alanı, BET (Branauer- Emmet- Teller) yöntemi ile belirlenir. BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntem olup, gazın, katı yüzeyinde oluşturduğu fiziksel olarak adsorbe olmuş mono tabaka prensibini esas alır. Malzemenin BET yöntemi ile analizi sonucu gözenek hacmi, gözenekliliği ve aktif yüzey alanı hakkında detaylı bilgi elde edilebilir.

4.3.1.2 Gözeneklilik (Porozite)

Aktif karbonun bir diğer önemli özelliği de gözenek yapısıdır. Aktivasyon süreci süresince, aktif karbonda gözeneklilik oluşumu aşağıdaki adımlardan oluşmaktadır.

- Karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H_2O , CO_2 , CH_4 ve CH_3OH gibi küçük moleküller uzaklaşır.
- Yapıdan uzaklaşan küçük moleküllerin yerine mikro gözenekler oluşur.
- Gaz halde uzaklaşan maddeler, katı içerisinde artan basınçları nedeni ile mikro kanallar açarlar. Bu sırada çapraz bağlı selülozik ana yapı bozulmaz.

□ Karbonizasyon sıcaklığı arttırıldığında, tek karbon atomlarının hareketi ile hekzagonal düzendeki karbon atomlarının oluşturduğu ilk karbon yapısı ortaya çıkar.

□ Sıcaklık artışı etkisi ile karbon olmayan atomların yapıdan uzaklaştırılması ile selüloz yapısı grafitik yapıya dönüşür. Bu süreç mükemmel olmaktan uzak olup, oluşan karbon yapısı ilk şekillenmede pek çok hata içermektedir. Oluşan karbon yapısı tabakasal değildir.

□ Selülozik yapının parçalanmasında ve karbon yapısı olarak yeniden düzenlenmesinde, her ana polimer farklı bir tepkime izlediği için, aktif karbon yapısı da hala tam olarak modellenmemiştir.

□ Aktif karbonda gözenek boyut dağılımındaki farklılıklar, farklı şekil ve boyutlardaki molekülleri adsorplama kapasitesini etkiler. Adsorplama kapasitesi, özel uygulamalar için önemli bir ölçüttür. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından sınıflandırılmış gözenek boyutlarına göre,

Gözenek boyutu <2 nm, mikrogözenek,

2< Gözenek boyutu <50 nm, mezogözenek,

Gözenek boyutu >50 nm, makrogözenek şeklinde tanımlanmaktadır.

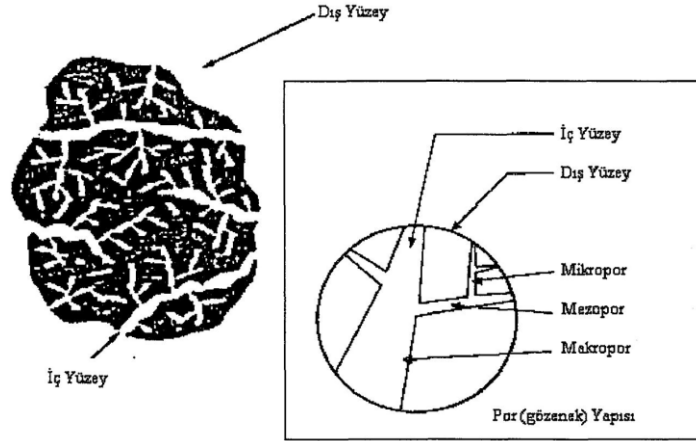
Mikrogözenekler, aktif karbonların daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına katkıda bulunmakta, gazlar ve yaygın olarak kullanılan çözücüler gibi küçük boyutlu moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Bu sayede, bir gaz karışımından küçük moleüllü gaz fraksiyonunu seçici olarak filtre etmek mümkündür (Gergova and Eser 1996, Bondosz 1999, Gündüzoğlu 2008).

Dubin'in sınıflandırmasına göre, mikrogözenekler, kapiler yoğunlaşmanın meydana gelmediği durumda oluşan ve oldukça küçük boyutlara sahip gözenekler olup yarıçapları 10 Å'den küçüktür. Mezogözenekler ise kapiler yoğunlaşmayla meydana gelir ve yarıçapları 10-250 Å arasındadır. Benzer şekilde, yarıçapları 250 Å'den daha büyük olan ve kapiler yoğunlaşmayla doldurulamayan gözeneklere makrogözenek denilmektedir.

Aktif karbonlarla ilgili olarak yapılan pek çok sınıflandırmada yarıçapı 2 Å'dan daha küçük olan gözeneklerin submikrogözenek olarak adlandırılması söz konusudur. Bu gözeneklerde adsorpsiyon, tamamı ile dönüşümsüz olarak kabul edilir. Aktif karbonda mikrogözenek hacmi, 1 g adsorban için 0,15-0,5 cm³/g ve genellikle yüzey alanı, toplam yüzey alanının %95'i kadardır. Mezogözenekler, renkli çözelti molekülleri gibi daha geniş moleküllerin adsorplanması için önemlidir ve aktif karbon yapısında büyük oranda bulunmaktadır. Dubinin'in sınıflandırmasına göre aktif karbonda mezogözenek hacmi 1 g adsorban için 0,02-0,10 cm³/g'dır ve mezogözenekler toplam yüzey alanının %5'ini oluşturur. Ancak, mezogözenek hacmi 1 g adsorban için 0,3-0,85 cm³/g arasında olan aktif karbonlar da üretilmektedir (Gündüzoğlu 2008).

Genel olarak aktif karbonlarda makrogözeneklerin yarıçapları 5000-20000 Å arasındadır ve 1g adsorban için makrogözenek hacmi 0,2-0,5 cm³/g'dır.

Makrogözeneklerin yüzey alanı ise 0,5-2 m²/g'dır. Makrogözeneklerin asıl görevleri, adsorplanan moleküllerin geçişini sağlayan ana yollar olarak hizmet etmek olup, adsorpsiyon için önemsiz oldukları düşünülür. Şekil 4.2'de aktif karbonda mevcut gözenekler gösterilmiştir (Dertli 2004, Gündüzoğlu 2008).



Şekil 4.2 Aktif karbonda bulunan gözenekler (Dertli 2004, Gündüzoğlu 2008).

Mikrogözenekler iç yüzeyin önemli bir kısmını teşkil ederler. Makrogözenekler ise adsorpsiyonu için nispeten önemli olmamakla birlikte, mikrogözeneklere doğru difüzyonun hızlı olması için iletici olarak gereklidirler. Makrogözenekler molekülün aktif karbona doğru taşınmasını, mezogözenekler daha iç bölgelere doğru taşınmasını

sağlarken, mikro gözeneklerde ise moleküllerin tutulması gerçekleşir (Özçimen 2007).

- **Gözeneklerin pratik uygulamalardaki etkileri**

Sıvı fazdaki uygulamalar; Sıvı faz uygulamalarının çoğu yüksek moleküler ağırlıktaki maddelerin (örneğin; renkli yapılar ya da hümitik maddeler) adsorpsiyonunu içerir. Mikrogözenek sisteminin büyük bir kısmı, boyutlarından dolayı bu türlerin çoğunu kabul etmez. Bunun için, fazla miktarda mezogözenekli karbonlar gerekir ve yüksek miktarda toplam yüzey alanına sahip (mikrogözenekli) karbonlar kullanılmaz (Weber 1972). İdeal olarak, karbon, adsorplanacak molekülün boyutundan biraz daha büyük boyutta olan çok fazla sayıda gözeneklere sahip olmalıdır (Küçükgül 2004).

Ağır metal bileşiklerini içeren uygulamalar; Birçok metal bileşiklerinin adsorpsiyonu bileşik ile karbon arasında kimyasal bir bağ oluşumunu içerir. Dolayısıyla burada karbon kimyası çok önemlidir. Çözeltideki altın siyanürünün adsorpsiyonu bu tür uygulamalara iyi bir örnektir. Buharla aktive edilmiş karbonlar, özellikle altın siyanürü üzerinde yüksek çekim gücüne sahiptir. Kimyasal yolla aktive edilmiş karbonlar her durumda daha gözenekli olabilmelerine rağmen buharla aktive edilmiş karbonların uyguladığı kadar altın siyanürüne çekim uygulamazlar. Değişik tipteki buharla aktive edilmiş birçok karbon arasında küçük fakat anlamlı farklılıklar bulunur. Bu farklar, kimyasal yapıdaki farklılıklardan ve üretim metotlarındaki farklılıklardan dolayı gerçekleşir (Küçükgül 2004).

- **Farklı aktif karbon tiplerindeki mikro ve mezo gözenekler**

Toz Aktif Karbonlar; Buharla aktive edilmiş çürümüş bitki, linyit ve hindistan cevizi kabuğu bazlı karbonların gözenek boyutlarının dağılımı incelendiğinde; çürümüş bitki bazlı karbonların, hem mikro hem de mezo gözeneklerin varlığından dolayı çok amaçlı kullanıma olanak tanıyan bir karaktere sahip oldukları görülmüştür. Linyit bazlı karbonların gözeneklerinin, yalnız 1-4 nm aralığındaki çaplardaki gözeneklerden değil, ayrıca mükemmel bir kullanım kolaylığı sağlayan daha geniş mezogözeneklerden oluştuğu ve linyit bazlı karbonların oldukça mezogözenekli olduğu görülmüştür.

Hindistan cevizi kabuğu bazlı karbonların tamamen mikrogözenekli yapıya sahip olduğu ve sadece düşük moleküler ağırlıktaki maddelerin giderilmesine uygun olduğu görülmüştür (Jankowska et. al. 1991). Çünkü daha yüksek moleküler ağırlıktaki maddelerin varlığı çoğunlukla mikrogözeneklerin girişlerini kolaylıkla tıkayarak performansı engellerler (Weber 1972). Kimyasal yolla aktive edilmiş karbonlara bakıldığında ise bu tip karbonların mikro ve mezo gözenek aralıklarında son derece gözenekli bir yapıya sahip oldukları görülür. Bununla birlikte, buharla aktive edilmiş karbonlarla karşılaştırıldıklarında, kimyasal yolla aktive edilmiş karbonlar daha az hidrofobik ve daha fazla negatif yüklü gözenek yüzeyi sağlarlar (Küçükgül 2004).

Basınçla Sıkıştırılmış ve Kırık Tip Granüler Karbonlar; Çürümüş bitki bazlı sıkıştırılmış karbonlar değişik gözenek boyut dağılımlarında üretilebilir. Mikrogözenek tipte olanları baskın olarak gaz fazı uygulamalarında ve altın kaplamacılığında kullanılır. Diğer tipte olanlar ise hem mikro hem de mezo gözeneklere sahiptir ve çoğunlukla küçük ve büyük moleküller içeren sıvı faz uygulamalarında (su arıtımında) kullanılır. Kırık tip kömür bazlı karbonlar, hem mikro hem de mezo gözenekleri birlikte içerir. Kırık tip (sıkıştırılmamış) çürümüş bitki bazlı karbonlar farklı gözenek boyutları dağılımı sağlarlar ve bundan dolayı çok amaçlı kullanım sağlayan karaktere sahiptir (Norit 1983). Linyit ya da hindistan cevizi kabuğu bazlı granüler aktif karbonlar, toz çeşitlerindekiyle aynı mikro ve mezo gözenek yapılarına sahiptir (Küçükgül 2004).

4.3.2 Kimyasal özellikleri

Aktif karbonun kimyasal yapısı, X-ışını analizi ile incelendiğinde grafit yapılı küçük kristallerden oluştuğu gözlemlenmiştir. Ancak, karbonun grafit yapısındaki tipik üst üste olan tabakalar yoktur. Yapıdaki kristaller, 0,7-1,1 nm kalınlığında ve 2-2,25 nm genişliğindedir. Bu yapı, grafitte gözlenen yapıdan oldukça küçüktür. Kristaller arasındaki boşluklar, amorf yapıdaki karbonlar tarafından doldurulmaktadır. Amorf yapıdaki karbon atomları, diğer atomlarla ve özellikle oksijen atomlarıyla 3 boyutlu bağlar kurmuş haldedir. Aktif karbon yapısı içerisinde karbon atomlarının düzensiz dizilişi, çok sayıda çatlak ve yarıkla parçalanmış durumdadır. Parçalanmalar genellikle silindirik şekilli gözeneklerin oluşumunu sağlar. Aktif karbon bünyesinde bulunan

büyük miktardaki mikrogözenekler, aktif karbona çok geniş bir yüzey alanı sağlar ki bu da adsorpsiyon özelliklerinin temelini oluşturur.

Aktif karbon içerisindeki basit grafitik kristallerin köşe ve uçlarında bulunabilecek yüzey grupları, kimyasal yapının organik bölümünü oluşturur. Yüzey gruplarına kimyasal olarak bağlı hidrojen ve oksijen varlığının, aktif karbonun özelliklerine etkisi vardır. Hava ile teması durumunda karbon, oksijen ile bir bağ yapar. Hammaddede bulunan oksijen ve hidrojen, basit kristal yapı düzeninde önemli rol oynar. Hammadde yapısından bağımsız olarak sıcaklık ve aktivasyon süresinin mikro yapı üzerine etkisi vardır. Karbonizasyon ve aktivasyon süresince, yüksek sıcaklıklarda büyük bir C/H oranı sağlanır (Nevskaia et. al. 2000, Hayashi et. al. 2000, Gündüzoğlu 2008).

Aktif karbon yapısında bulunabilecek hetero atomların varlığı kargaşa teşkil eder. Karbon kökenli maddelerde bulunan hidrojen, oksijen ve diğer hetero atomlar, karbonlarla bağlar oluşturur. Bu atomlar, karbon atomlarını çevreleyen kuvvetli valansları tam olarak dolduramayacağı için, kristal yapının uçlarına ve köşelerine bağlanırlar. Eğer kristal kafes içerisindeki karbon atomlarının hatalı yerleşimi söz konusu ise, atomlar enerjilerini azaltmak için oksijen, hidrojen ve diğer atomlarla tepkimeye girerler. Yüksek enerjili karbon atomları, kendi valanslarını komşu basit bir kristale bağlanarak ya da karbonizasyon boyunca ısıl bozunma ürünlerine bağlanarak doldururlar. Oluşan kompleks bileşikler, 4 farklı yüzey oksitleri formundadır (Pradhan and Sandle 1999, Gündüzoğlu 2008).

1. Güçlü karboksilik gruplar
2. Zayıf karboksilik gruplar
3. Fenol grupları
4. Karbonil grupları

Yapıdaki bu asidik oksitlerin ayrılması, alkali çözeltiler ile nötralizasyonla sağlanır. İnert gaz atmosferi ve vakum altında yapılan ısıl işlem de bu grupların karbondan uzaklaştırılmasını sağlayabilir (Dertli 2004).

Kullanılan başlangıç maddesine bağlı olarak aktif karbonlar %1-20 arasında mineral madde içerebilir. Aktif karbonda mineral madde içeriğini silikatlar, alüminatlar, eser miktardaki kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, çinko, kurşun, bakır ve vanadyum gibi inorganik maddeler oluşturmaktadır. Gazlardan ve çözeltilerden elektrolitlerin ve elektrolit olmayan bileşenlerin adsorpsiyonunda, aktif karbon yapısındaki mineral madde içeriği rol oynamaktadır. Yapıda bulunabilecek demir, kalsiyum ve diğer alkali bileşikler, su buharı ile yapılan aktivasyon sırasında katalizör görevi görmektedir. Sodyum ve potasyumun hidroksitleri ve karbonatlarının, dar ve uzun şekilli mikrogözeneklerin oluşumunu arttırdıkları; aynı zamanda bu toprak alkali bileşiklerin, metalik partiküllerin kanallaşması özellikleri ile mezogözenek oluşumunu zenginleştirdiği bilinmektedir (Addoun et. al. 2002, Gündüzoğlu 2008).

4.3.2.1 Yüzey kimyası

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi sadece por yapısı ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal doğasıyla da ilgilidir. Çoğu karbonlu malzemede karbon atomları aromatik halkalarda dizilmişlerdir ancak genelde düzenli yapılaşma göstermezler. Bu düzensizlikler temel kristal yapının kenarlarında bulunan karbon atomlarının kimyasal aktivitesi temel düzlemdeki karbon atomlarına göre çok daha fazladır. Özellikle oksijen, hidrojen ve halojenler gibi birçok gazın kimyasal sorpsiyonu sonucu yüzey fonksiyonel grupları veya yüzey kompleksleri oluşur (Strelko 1999, Gülbayır 2008).

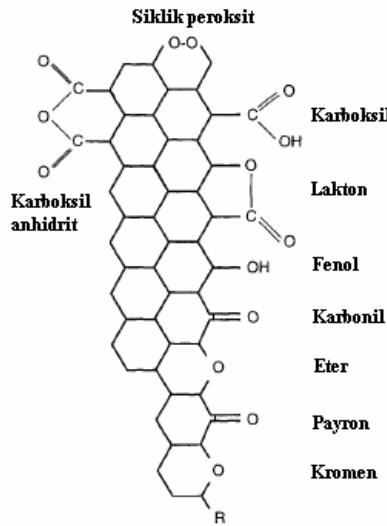
Karbon ve oksijen arasındaki reaksiyon yüksek sıcaklıklarda çok hızlıdır. Ayrıca oksijenin aktif karbon yüzeyine kimyasal sorpsiyonunun oda sıcaklığı ve düşük sıcaklıklarda da gerçekleştiği çok eski zamanlardan beri bilinmektedir (Linsen 1970, Gülbayır 2008). Kimyasal olarak bağlanmış oksijen ancak yüksek sıcaklıklarda yapıdan uzaklaştırılabilir (Mattson and Mark 1971, Gülbayır 2008).

Karbon oksijen yüzey grupları, yüzey reaksiyonlarını, yüzey davranışlarını, karbonun elektriksel ve katalitik özelliklerini etkileyen en önemli unsurdur. Yüzeydeki fonksiyonel gruplara bağlı olarak (asidik veya bazik) karbonun katyon veya anyon değiştirme kapasitesi belirlenebilir. Başlangıç maddesine, karbonizasyon şartlarına ve

aktivasyon sırasında kullanılan oksitleyici maddeye bağı olarak yapıda bulunan fonksiyonel grupların miktarı ve türü değişkenlik gösterebilir. Aktif karbonun yapısındaki fonksiyonel yüzey grupları asidik ve bazik gruplar olmak üzere iki ana grupta incelenebilir (Gülbayır 2008).

- **Asidik fonksiyonel gruplar**

Asidik karakterdeki yüzey oksitleri arasında en önemlileri karboksilik, fenolik, laktonik gruplar ile kinon türünden yapı taşlarıdır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 Aktif karbondaki asidik fonksiyonel gruplar.

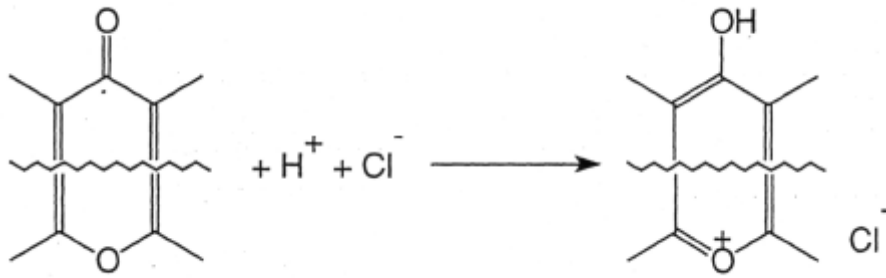
Bu grupların varlıkları potansiyometrik, FT-IR ve XPS gibi birçok farklı yöntemle belirlenebilir. Asidik yüzey gruplarının analizi için genellikle titrasyon metodu kullanılmaktadır. Farklı grupların (karboksil, fenol, lakton) asitlik sabitleri farklı büyüklüktedir ve farklı kuvvetlerdeki bazlarla titre edilerek miktarları hakkında bilgi edinilebilir. Boehm (1966, 2002) asidik fonksiyonel grupların tayini için sodyum bikarbonat, sodyum karbonat ve sodyum hidroksit ile nötralizasyona dayalı bir yöntem geliştirmiştir. Boehm titrasyonu olarak da anılan bu yöntemde göre karboksilik gruplar NaHCO_3 ile, laktonlar Na_2CO_3 ile, fenoller ise NaOH ile titre edilebilir.

Asidik fonksiyonel grupların miktarı oksidasyon ile artırılabilirdiği gibi 1273 K'in üstünde vakum altında ya da inert atmosferde tutularak azaltılabilir. Yüksek sıcaklıkta

oksijen içeren yüzey grupları, ısı bozunma sonucunda karbon oksitler, su ve hidrojen şeklinde yapıdan uzaklaşırlar (Gülbayır 2008).

- **Bazik fonksiyonel gruplar**

Bazik yüzey oksitlerinin varlığı asidik olanlardan çok daha önceden beri bilinmesine rağmen, yapıları yeterince anlaşılamamıştır (Boehm 1966, 2002). Aktif karbon 973 K'in üzerinde ısı işleme tabi tutulduktan sonra inert atmosferde soğutulursa bazik özellik kazanır (Strelko 1999). Karbonun asidik özelliklerini asidik yapıdaki yüzey grupları oluştururken, bazik özellikler hem bazik yüzey gruplarından hem de karbon yüzeyine yakın elektriksel çift tabakadan kaynaklanabilir. Karbonun bazal düzlemindeki π -elektron sisteminin asidik çözeltilerden protonları bağlayabilecek yeterlilikte bazik olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, π -elektron sisteminden kaynaklanan baziklik nispeten zayıftır. Bazik yapı oksijen içeren yüzey gruplarından kaynaklanabildiği gibi poliaromatik tabakanın yan kenarlarındaki payron tipi (pyrone-type) yapıdan da kaynaklanır (Strelko 1999, Boehm 2002). Strelko (1999) payron tipi grupların proton ile reaksiyonunu şematik olarak göstermiştir (Şekil 4.4) (Gülbayır 2008).



Şekil 4.4 Payron tipi grupların proton ile reaksiyonu (Strelko 1999, Gülbayır 2008).

4.4 Aktif Karbonun Sınıflandırılması

Aktif karbon özellikleri, yüzey karakteristikleri ve davranışları göz önünde bulundurularak sınıflandırılması karmaşık bir işlemdir. Zira sadece örneğin yüzey alan gibi tek bir özelliğe göre sınıflandırma yapmak aktif karbonun kalitesi hakkında yeterli fikir vermez. Çünkü adsorplanan molekülün büyüklüğü değiştikçe, kullanılır yüzey

alanı da değişmektedir. Buna rağmen, yzney alan ve gzenek yapısı ile ilgili bilgiler, karşılaştırma amacıyla kullanılabilir. Aslında adsorpsiyon kapasitesi, aktif karbonun kalitesi hakkında fikir verebilecek tek parametre olarak değerlendirilebilmektedir (Akyıldız 2007).

4.4.1 PAC (Toz aktif karbon)

Baskın olarak 0.18 mm'den küçük boyutlardaki öğütölmüş karbonlardır. Başlıca sıvı faz uygulamalarda ve baca gazı arıtımında kullanılır. Bu tip aktif karbonun geniş yzney alanı ve küçük difüzyon mesafesi vardır. Çözelti fazı adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. Kullanımı oldukça kolaydır. Karbon, çözeltiye eklenir, karıştırılır, kısa bir süre temas ettirilir (5-30 dk.) ve filtrasyonla ayrılır. Bu gruba giren aktif karbonlar, tıbbi amaçlar ve renk giderme için kullanılmaktadır (Küçüköl 2004, Akyıldız 2007).

4.4.2 GAC (Granüler aktif karbon)

Toz aktif karbona göre daha büyük tanecik boyutu ve daha küçük dış yzney alanına sahiptir. Gaz ve sıvı adsorpsiyonu uygulamalarında tercih edilmektedir. Difüzyon hızı yüksektir. Karbon granüllerinin boyutu önemlidir. Adsorplanacak gaz aktif karbon yatağından geçirilir. Parçacık boyutu küçükse, yatak boyunca basınç düşüşü görülür ve gaz, karbon parçacıklarını sürükler. Parçacıkların boyutu, kullanılan yatağın yüksekliğine bağlı olarak seçilir. Yüksekliğin fazla olması, granüllerin de boyutunu artırır. Bu tip aktif karbonlar, suların saflaştırılmasında, renk giderme ve akış sistemlerinin bileşenlerinin ayırımında kullanılmaktadır (Avcı 2008).

4.4.3 Pellet AC (Pellet aktif karbon)

Basınçla sıkıştırılmış ve 0,8-5 mm çapında silindirik yapıdadır. Düşük basınç sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır (Küçüköl 2004).

4.4.4 Küresel aktif karbon

Katori vd. (1977), Nagai vd. (1975) katrandan küresel aktif karbon üretmişlerdir. Katran, naftalin ve tetralin içerisinde eritilerek küreler elde edilmektedir. Bu küreler nafta çözücüsü ile temas ettirilmekte ve naftalin ekstrakte edilmektedir. Bu şekilde gözenek yapısı oluşturulmaktadır. Bu gözenekli küreler ağırlıkça % 30 oksijen içeren oksidasyon gazlarının varlığında 373-673 K arasındaki bir sıcaklığa ısıtılmaktadır. Katran küreler, oksijenin % 10'unu kimyasal olarak adsorblar. Okside küreler, amonyak ile 423-973 K sıcaklıkları arasında ısıtılır. Daha sonra CO₂ veya buharla aktive edilir. Bu karbonların yüksek mekanik dayanıklılığı vardır ve SO₂, NO₂ adsorpsiyon kapasitesi çok yüksektir.

4.4.5 Emprenye karbonlar

İyot, gümüş, alüminyum, magnezyum, çinko, demir, lityum, kalsiyum, ketonlar, tersiyer aminler içeren karbonlar kullanılarak hazırlanırlar. Örneğin; iyotla emprenye edilmiş aktif karbonlar, gazlardan SO₂ ve H₂S'in uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılmaktadır (Akyıldız 2007).

4.4.6 Polimer kaplanmış aktif karbon

Fennimore vd. (1978) pürüzsüz ve geçirgen bir "biocompatible" polimeri, gözenekli karbonların etrafına ince tabaka halinde kaplayarak elde ettikleri aktif karbondur (Akyıldız 2007).

4.4.7 Karbon moleküler elek (KME)

Aktif karbon düzgün ve dar bir mikrogözenek yapısında üretildiğinde karbon moleküler elek etkisine sahip olmaktadır. Bu tür aktif karbon üretiminde hammadde ve aktivasyon koşullarının seçimi büyük önem kazanmaktadır. En yaygın uygulama alanı ayırma işlemleridir. Özellikle havadaki oksijen ve azot gazının ayrılması küçük mikro gözenekler üzerinde farklı hızlarla difüzyonundan faydalanılarak sağlanabilmektedir

(Suzuki 1990, Akyıldız 2007). KME gözenekleri birkaç angström çapındaki gözeneklerden oluşur. Zeolitlerle karşılaştırıldığında KME avantajlı özellik gösterir.

- Düzlemsel moleküller için mükemmel şekil seçiciliğe sahiptir.
- Yüksek hidrofobik özellik gösterir.
- Yüksek sıcaklık ve korozyon dayanıma sahiptir.

Bu nedenle zeolit kullanılmayan yerlerde KME kullanılabilmesi düşünülmektedir. Önemli olan nokta istenen gözenek boyutunda KME hazırlanabilmesidir. KME'in gözenek oluşumu tamamıyla anlaşılamadığından ve günümüzdeki KME üretim teknolojisi kesin gözenek kontrolü sağlayamadığından KME kullanımı zeolit kullanımı kadar yaygın değildir (Kyonati 1999, Akyıldız 2007).

4.4.8 Aktif karbon lifi

Aktif karbon lifleri; fenolik reçine, poliakrilik reçine, viskon, rayon gibi sentetik liflerin yüksek sıcaklık ve inert atmosferde karbonizasyonu ve ardından dikkatlice aktivasyonu ile elde edilen yapılardır. Elde edilen yapının diğer aktif karbonlara göre üstünlükleri;

- Dar ve düzgün mikrogözenek yapısı ile adsorbe edilecek faz ile daha kolay etkileşim sağlaması,
- Küçük ve düzgün lif yarıçapı ile daha hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyon sağlaması,
- Grafitik yapısı sayesinde daha yüksek elektrik iletkenliğine ve daha yüksek sıcaklık dayanımına sahip olması,
- Daha kuvvetli ve elastik yapısıyla kâğıt ve giysi gibi farklı uygulama alanlarında kullanılabilmesi (Yang 2003, Akyıldız, 2007).

Bu özelliklerle aktif karbon liflerinin kullanım alanlarının gittikçe artacağı beklenmektedir.

4.5 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılabilen Hammaddeler

Karbonca zengin, doğal veya sentetik her türlü malzemedan aktif karbon üretebilmek mümkündür. Bununla birlikte, aktif karbon ticari olarak çoğunlukla odun, kömür ve hindistan cevizi kabuğu gibi üç ana kaynak kullanılarak üretilmektedir (Attia et. al. 2008, Girgis et. al. 2007). Bazı ticari aktif karbonların özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Çeşitli ticari aktif karbonların özellikleri (Qiao 2010).

| Özellikler | Kömür Aktif Karbon (Toz) | Ağaç Aktif Karbon (Toz) | Hindistan Cevizi Aktif Karbon (Toz) |
|-------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------|
| Çap | 0.7-2.5 mm | 0.5-2 mm | 0.4-3 mm |
| Por Hacmi | 0.8-1.2 cm ³ /g | 0.8-1.5 cm ³ /g | 0.7-1 cm ³ /g |
| BET Yüzey Alanı | 750-850 m ² /g | 900-1200 m ² /g | 590-1500 m ² /g |
| Kül | ≤%5 | ≤%6 | ≤%5 |
| Sertlik | ≥%92 | ≥%90 | ≥%90 |
| Demir Tuzu | ≤%0.05 | ≤%0.02 | ≤%0.05 |
| Çinko Tuzu | ≤%0.05 | ≤%0.05 | ≤%0.02 |
| Sülfat | ≤%0.1 | ≤%0.1 | ≤%0.075 |
| Klorür | ≤%0.05 | ≤%0.025 | ≤%0.05 |

Kömür ve linyitten aktif karbon üretimi, yüksek oranda inorganik madde içermeleri sebebiyle üretim aşamasında ve sonrasında demineralizasyon için yıkama işlemi gerektirdiğinden (Galiatsatou et. al. 2001) üretim süreci olarak uzun ve maliyetlidir. Tarımsal atıklar yüksek karbon ve düşük inorganik madde içeriğine sahip ve kolay bulunabilir olmaları nedeniyle aktif karbon hammaddesi olarak değerlendirilebilir (Girgis et. al. 2007). Ayrıca yapısında sülfür ve ağır metallerin olmaması sebebiyle aktif karbon üretim prosesinde uzun süreçli ve maliyetli işlem adımlarına gerek kalmaz. Doğal malzemedan üretilen aktif karbonlar yüksek saflık gerektiren gıda ve ilaç endüstrisinde de kullanılabilirler (Galiatsatou et. al. 2001, Avcı 2008).

Çizelge 4.2 Ticari aktif karbon üretiminde kullanılan bazı başlangıç maddeleri (Gündoğdu 2010).

| Başlangıç Maddesi | Kullanım Oranı (%) |
|--------------------------|---------------------------|
| Odun | 35 |
| Taşkömürü | 28 |
| Linyit | 14 |
| Turba | 10 |
| Hindistan cevizi kabuğu | 10 |
| Diğer | 3 |

Düşük inorganik bileşenli, yüksek karbon içeriğine sahip ucuz maddeler aktif karbon üretmek için uygun hammaddelerdir. Hammaddeyi aktif karbon haline getirirken uygulanan karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri sonucunda elde edilen ürünün mineral madde içeriği göreceli olarak artmaktadır. Hammaddenin yoğunluk ve uçucu madde içeriği önemlidir. Yüksek yoğunluk, karbonun yapısal dayanımını artırmaktadır. Yani, kullanım süresince parçacıkların ufalanmaya karşı dayanımını artırmaktadır. Kolay bulunabilmesi ve ucuz olması nedeniyle kömür çeşitleri, en sık kullanılan aktif karbon hammaddeleridir (Avcı 2008).

Yenilenebilir bazı kaynaklardan da aktif karbon üretilebilmektedir. Aktif karbon üretiminde kullanılacak hammaddeyi seçerken göz önünde bulundurulacak kriterler;

- Yüksek kaliteli aktif karbon eldesi için potansiyel
- Minimum inorganik bileşen içeriği
- Hammaddenin fiyatı ve temin edilebilecek miktarı
- Hammaddenin depolama ömrü
- Hammaddenin işlenebilirliği

Fosil ve bitkisel kaynaklı hammadde için mineral madde içeriğinin %3'ten fazla olması tercih edilmemektedir. Tercih edilen mineral madde içerikleri odun ve kömür için %2, turba için %1-2'dir (Avcı 2008).

Çizelge 4.3 Aktif karbon üretimi için önerilen düşük maliyetli hammaddeler (Pollards et. al. 1992, Ekici 2007).

| | | |
|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------|
| Pancar posası | Deniz alg ve yosunları | Şeker pancarı çamurları |
| Kandil isı | Kan | Deri atıkları |
| Çeşitli kemikler | Lignin | Fulleren toprağı |
| Linyitler | Tahıllar ve tahıl atıkları | Melas |
| Maden kömürleri | Fındık ve ceviz vs. kabukları | Petrol atıkları |
| Kahve tohumları | Pamuk tohum atıkları | Mısır koçanları ve atıkları |
| Petrol asit çamuru | Turba | Atık kağıtlar |
| Distilasyon atıkları | Potasyum ferrosyanid atığı | Petro kok atıkları |
| Kağıt üretim atıkları | Pirinç kabukları | Balık kemikleri ve atıkları |
| Kauçuk atıkları | Kentsel atıklar | Buğday samanı, şeker ve gübre üretim atıkları |
| Hurma koçanı | Hint keneviri atıkları | Meyve kabukları ve atıkları |
| Hindistan cevizi lifleri | Ayçiçeğı tohumu atıkları | |

Kullanılan hammaddeye göre elde edilen aktif karbonun özellikleri değişmektedir. Hammaddenin uçucu madde içeriğı ve yoğunluğu elde edilen aktif karbonun özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Odun ve lignin gibi düşük yoğunluklu maddeler yüksek uçucu madde içermektedir. Bunlardan üretilen aktif karbon, düşük yoğunluklu ve büyük gözenek hacimli olması nedeniyle, gaz adsorpsiyonu için uygun olmamaktadır. Karbonizasyon süresince daha az karbon kaybı görülür. Hindistan cevizi kabuğı, meyve çekirdeğı ve fındık kabukları, odundan daha yüksek yoğunluğa ve sert kömürden daha yüksek uçucu madde içeriğine sahiptir. Granül halindeki aktif karbonların büyük mikro gözenek hacmine sahip olması nedeniyle, sıvı faz uygulamaları yanında gaz faz için de uygundur. Linyitten üretilen sert karbonların mikro gözenek hacimleri düşüktür. Bunlar genellikle su arıtılması için uygundur.

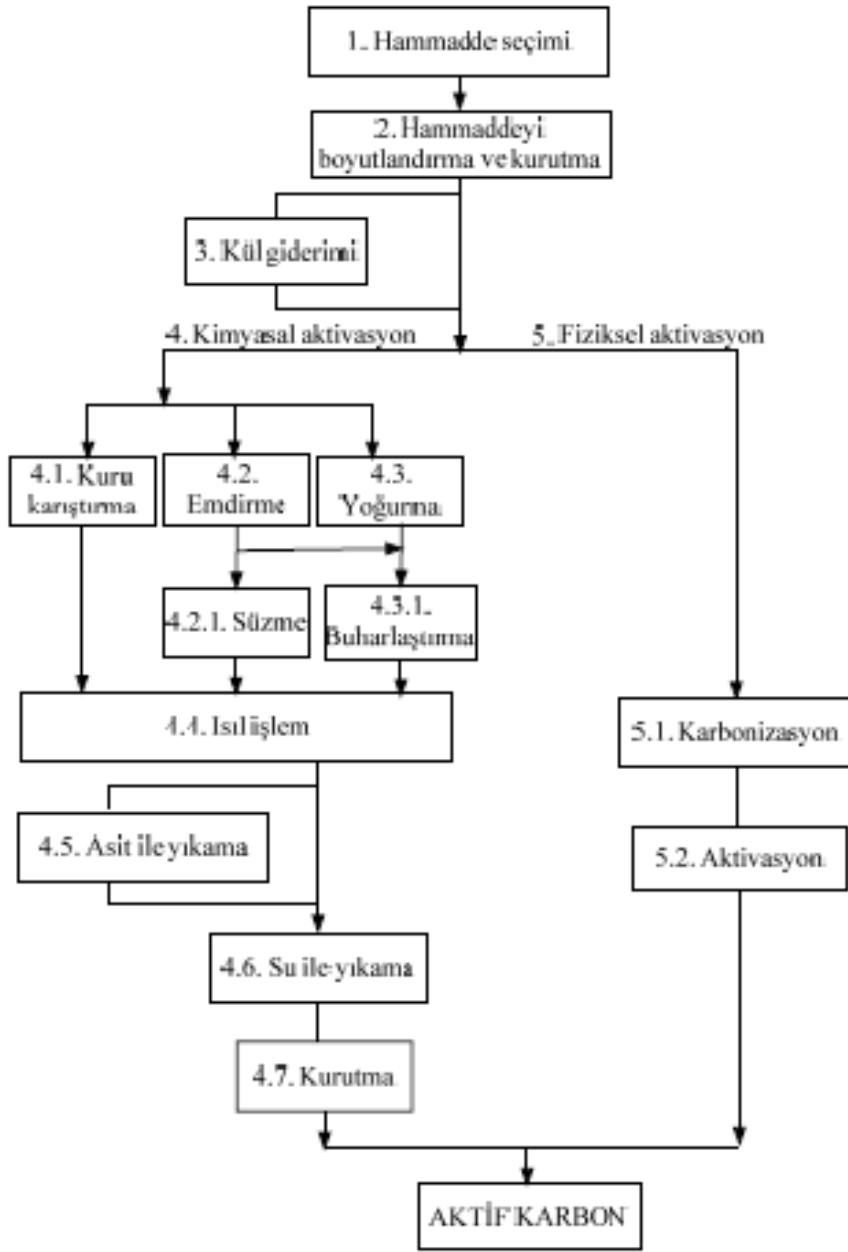
Yumuşak kömürler, karbonizasyondan önce yeniden yapılandırılmalıdır. Yumuşak kömürlerden elde edilen aktif karbonların, linyit ve hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbonlara göre daha yoğun ve serttir. Petrol kokundan elde edilen aktif karbon, yumuşak kömürden elde edilene benzemektedir. Yarı sert ve sert kömürden üretilenler ise, hindistan cevizi kabuğı ile üretilenlere benzer özellikler göstermektedir.

4.6 Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretimi karbonizasyon ve aktivasyon olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmektedir. Aktif karbonun en genel üretim şeması Şekil 4.5'de görülmektedir. Bu üretim özellikleri, hammaddenin özelliklerine veya uygulanan aktivasyon özelliklerine göre değişiklikler gösterebilmektedir. Aktif karbonlar en genel şekliyle L karbonlar ve H karbonlar olarak sınıflandırılırlar (Selomulya et. al. 1999, Gülbayır 2008):

L karbonlar, düşük sıcaklıklarda (473-673 K) üretilirler ve asidik yüzey gruplarına sahiptir. Bu tür karbonlar suya girdiğinde yüzeyi negatif yüklenir ve zeta potansiyelleri negatiftir. Hidrofilik yapıda olan L karbonlar kuvvetli bazları nötralleştirirler.

H karbonlar, yüksek sıcaklıklarda (1073-1273 K) üretilirler ve bazik yüzey gruplarına sahiptir. Bu tür karbonlar suya girdiğinde yüzey pozitif yüklüdür ve zeta potansiyelleri pozitifdir. Ancak, havayla temas ettiğinde oksidasyon sonucu oluşan asidik yüzey gruplarından dolayı, zeta potansiyeli negatif değerlerde değişebilir. Hidrofobik yapıda olan H karbonlar kuvvetli asitleri nötralleştirirler (Gülbayır 2008).



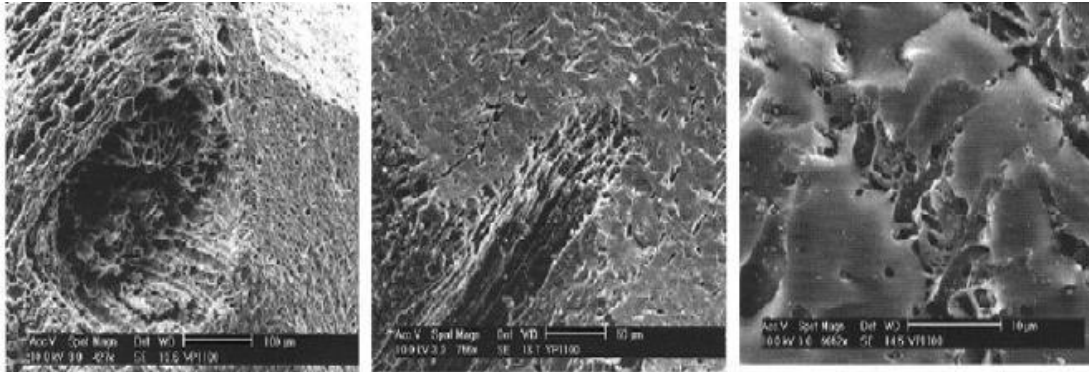
Şekil 4.5 Aktif karbonun üretim şeması (Gündoğdu 2010).

Çizelge 4.4 Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerin özellikleri (Dertli 2004, Gündüzoğlu 2008).

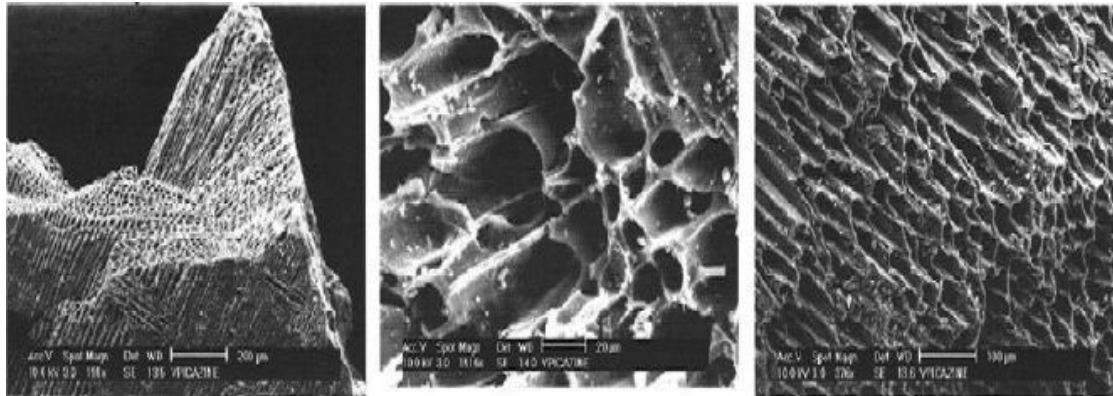
| Hammadde | Karbon miktarı (%) | Uçucu miktarı (%) | Yoğunluk | Kül miktarı (%) | Üretilen aktif karbonların özellikleri |
|-----------------|---------------------------|--------------------------|-----------------|------------------------|------------------------------------------------------|
| Yumuşak odun | 40-45 | 55-60 | 0,4-0,5 | 0,3-1,1 | Yumuşak, toplam gözenek hacmi büyük |
| Sert odun | 40-42 | 55-60 | 0,55-0,80 | 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 mikro gözenek hacmi küçük |
| 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 | 10-15 | 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 |

Aktif karbon fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal aktivasyon olmak üzere üç yöntemle üretilmektedir.

Fiziksel aktivasyonda büyük boyutlu endüstriyel uygulamalarda kullanılan daha düşük yüzey alana sahip ucuz aktif karbon üretilmektedir. Kimyasal aktivasyon yönteminde ise daha spesifik uygulama alanı bulan yüksek yüzey alanlı aktif karbon elde edilmektedir. Şekil 4.6'da hindistan cevizi esaslı aktif karbonun taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.7'de ise aktive edilmiş (kimyasal aktivasyon) odun esaslı aktif karbonun SEM görüntüleri verilmiştir. Birinci şekildeki aktif karbonun dış yüzeyi, diğer aktif karbona kıyasla daha az gözenekli ve gözenek çapı daha küçüktür. Bu farklılığı yaratan hammaddelerin farklı olmasının yanında ikinci şekildeki aktif karbonun kimyasal aktivasyonla aktive edilmesi olabilir (Newcombe and Dixon 2006, Sezer 2010).



Şekil 4.6 Hindistan cevizi esaslı aktif karbonun SEM görüntüsü (Newcombe and Dixon 2006, Sezer 2010).



Şekil 4.7 Aktive edilmiş odun esaslı aktif karbonun SEM görüntüsü (Newcombe and Dixon 2006, Sezer 2010).

4.6.1 Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon işlemi iki aşamada gerçekleştirilmektedir: karbonizasyon ve aktivasyon.

4.6.1.1 Karbonizasyon

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

Kaliteli ve verimli karbonize ürün elde etmek için önemli parametreler; ısıtma hızı, sonuç sıcaklık, sonuç sıcaklıkta kalma süresi, hammaddenin doğal ve fiziksel durumudur. Düşük ısıtma hızı ile piroliz sonucunda, düşük uçucu madde giderme ve yüksek katı ürün (char) verimi elde edilebilmektedir. Çünkü dehidrasyon artmakta ve polimerik bileşenler daha kararlı olmaktadır. Char'ın mikro gözenekliliğinin, piroliz işlemindeki ısıtma hızından ve hammaddenin bileşiminden bağımsız olduğu görülmüştür. Temel mikro yapı 500°C'de oluşmaktadır. Bu gözeneklerin bazıları oluşan piroliz ürünleri yüzünden başlangıçta kullanılamaz hale gelmekte, ancak yüksek sıcaklık uygulanarak tekrar kullanılabilir hale getirilebilmektedir. Yukarıda bahsedilen faktörler sonuç ürünün kalitesini ve aktivasyonunu etkilemektedir (Gülbayır 2008).

Karbonizasyon prosesi şu özellikleriyle dikkate alınır;

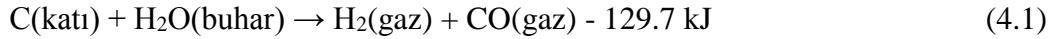
- a) Hetero atomların ve uçucu bileşenlerin giderimi ile karbonla zenginleşmesi,
- b) İç alanın genişletilmesi veya uçucu maddenin uzaklaştırılması ile alan açılması,
- c) Karbonca zenginleşen maddede çapraz bağların oluşarak maddenin rijitliğinin gelişmesi
- d) Sınırlı iki boyutlu grafit yapısının artan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

4.6.1.2 Aktivasyon

Aktivasyon işleminde, karbonizasyon süresinde oluşmuş olan gözeneklerin hacmi ve yarıçapı artar ve yeni gözenekler oluşur. Gözeneklerin yapısını ve gözeneklerin boyut dağılımını karbonizasyonun koşulları ve hammaddenin yapısı belirler. Aktivasyon amacıyla kullanılan maddenin aktif oksijen içeriği, karbon iskeletin reaktif kısmını etkilemektedir. Aktivasyon işleminde sağlanan aktivasyon derecesi, aktivasyon sıcaklığına ve kullanılan gazın yapısına bağlıdır. Karbon iskeletin bozulması, söz konusu yüzeyin farklı bölümlerinde farklı hızlarda meydana gelmektedir.

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

Buhar ile gerçekleştirilen aktivasyonda, karbonun su buharı ile olan en temel tepkimesi endotermiktir ve stokiometrik tepkime denklemi şu şekilde yazılabilir:

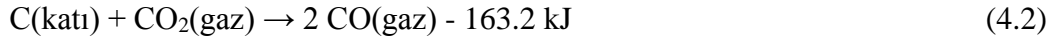


Bu tepkime, sadece aktivasyon açısından değil, su gazı üretimini de kapsamı nedeniyle oldukça geniş ölçüde incelenmiştir. Ancak, mekanizma tam olarak aydınlatılamamıştır. Karbonlu maddenin önemli ölçüde farklılıklar gösterebilmesi ve karbonlu malzeme içerisindeki safsızlıkların katalitik etkiler yapması, maddenin gözenekliliğinin farklı olması gibi sebeplerden ötürü, bu konu ile ilgili elde edilen sonuçlar önemli ölçüde farklılıklar göstermektedir.

Karbon ile su buharı reaksiyonu, H₂ gazının mevcudiyetinden olumsuz yönde etkilenmektedir. Bununla birlikte CO gazının ortamdaki varlığının önemli olmadığı belirtilmektedir (Bansal et. al. 1988). Buharla gerçekleştirilen reaksiyonda ürün olarak açığa çıkan H₂ gazı karbon yüzeylerin aktif merkezleri tarafından adsorblanması nedeniyle, reaksiyon hızını yavaşlatmaktadır.

Buhar ile aktivasyon, oksijensiz ortamda 750-950°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Ortamda oksijen olmasının istenmemesinin nedeni, bu sıcaklıklarda oksijenin karbon yüzeyine şiddetle hücum etmesi ve yüzey kütle azalımı ile ürün miktarını azaltmasıdır.

Karbonun buhar ile reaksiyonu, alkali metal oksit ve karbonatlar ile katalizlenebilmektedir. Karbondioksit ile gerçekleştirilen aktivasyonda ise, karbonun CO₂ ile olan en temel tepkimesi endotermiktir ve stokiometrik tepkime denklemi şu şekilde yazılabilmektedir (Merameri et. al. 2000, Akyıldız 2007):



Bu reaksiyonun, aşağıda belirtilen reaksiyon mekanizmalarına göre gerçekleştiği belirtilmektedir (Smisek and Cerny 1970, Akyıldız 2007).

Mekanizma-I



Mekanizma-II



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

serbest aktif kısımların sayısına bağlıdır.

Birinci mekanizmada (4.3) nolu denklemini geri reaksiyon hızının ihmal edilebilir düzeyde olduğu ve CO'in olumsuz etkisinin, aktif kısımların denklem (4.5)'de gösterildiği şekilde, adsorplanmış CO ile bloke edilmesinden kaynaklandığı ileri sürülmektedir. 2. mekanizmaya göre, (4.3) reaksiyonunun geri tepkime hızının önemli olduğu ve CO'in etkisinin (4.6) nolu denkleme göre reaksiyonun denge durumu ile açıklanmaktadır. (4.4) nolu reaksiyonun çok yavaş ilerlediği hemen hemen konu ile ilgili araştırma yapan bütün çalışmacılar tarafından kabul edilen bir durumdur.

CO₂ ile aktivasyon, buhar ile gerçekleştirilen aktivasyondan daha yüksek sıcaklık gerektirmektedir (850-1100°C). CO₂ ile reaksiyon için kullanılacak katalizörler alkali metal karbonatlardır. CO₂ ile aktivasyonun endüstriyel uygulamalarında, aktivasyonda kullanılan gaz, içerisine bir miktar buhar ilave edilmiş baca gazı karışımıdır (Akyıldız 2007).

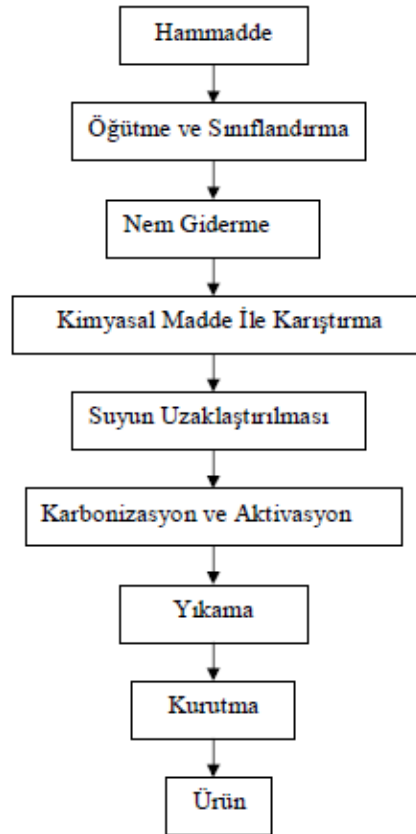
4.6.2 Kimyasal aktivasyon

Geniş aktif yüzeyli ve büyük gözenek hacimli aktif karbon elde etmenin diğer bir yolu da kimyasal aktivasyon işlemidir (Lillo 2002). Uygulanan kimyasal aktivasyon yöntemleri değişiklik göstermekle birlikte, kimyasal aktivasyon, uygun boyuttaki başlangıç maddesi ile kimyasal bir maddenin 773-1173 K arasında bir sıcaklıkta tepkimeye girmesi ile gerçekleştirilebileceği gibi, belirli bir sıcaklıkta karbonize edilmiş başlangıç maddesinin bir kimyasal madde ile tepkimesi sonucu da gerçekleştirilebilir. Fiziksel aktivasyona oranla, kimyasal aktivasyon daha basit bir yöntem olup daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Ürün veriminin yüksek olması, daha geniş gözenek yapısı elde edilmesi ve aktivasyonda kullanılan kimyasal maddenin geri kazanılabilmesi, yöntemin önemli avantajlarından. Endüstriyel uygulamalarda kimyasal madde olarak çinko klorür ve fosforik asit yaygın olarak kullanılmaktadır. Başlangıç maddesi olarak da başta ağaç olmak üzere selülozik hammaddeler kullanılmaktadır. Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan çeşitli kimyasal maddeler Çizelge 4.5'te verilmiştir (Gündüzoğlu 2008).

Çizelge 4.5 Kimyasal aktivasyonda kullanılan çeşitli kimyasal maddeler.

| | | |
|--------------------|----------------------|----------------|
| Borik asit | Potasyum permanganat | Klor |
| Kalsiyum hidroksit | Potasyum hidroksit | Siyanitler |
| Kalsiyum fosfat | Potasyum tüyosiyanür | Fosforik asit |
| Dolomit | Sodyum klorür | Kükürt dioksit |
| Mangan dioksit | Sodyum klorür | Sülfürik asit |
| Nitrik asit | Sodyum fosfat | Çinko klorür |
| Kükürt | Sodyum sülfat | |
| Demir klorür | Mangan sülfat | |

Çizelge 4.5'te verilen kimyasal maddeler kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyona ait en genel akım şeması Şekil 4.8'te verilmiştir.



Şekil 4.8 Kimyasal aktivasyon akım şeması.

Yaygın olarak uygulanan kimyasal aktivasyon, Şekil 4.8'te verilen yöntem olmakla birlikte, son yıllarda literatürde rastlanan değişik kimyasal aktivasyon yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemlerden biri, hammaddenin, karbonizasyon sonrası kimyasal madde ile karıştırılarak tekrar yüksek sıcaklıkta (karbonizasyon sıcaklığında) aktive edilmesidir. KOH kullanılarak yapılan aktivasyon, bu işlemin tipik örneğidir. KOH kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyon çalışmalarında KOH/karbonize edilmiş hammadde oranı belirleyici parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Yine karbonizasyon sonrası hammaddenin kimyasal madde ile belirli oranlarda karıştırılarak, yaklaşık 368 K sıcaklıkta ve belirli sürelerde aktive edilmesi mümkündür ki bu işleme ait tipik örnek olarak da nitrik asitle yapılan kimyasal aktivasyon gösterilebilir (Park and Jung 2002, Marsh et. al. 1984, Hendawy 2003, Alvim and Cabral 2000).

Kimyasal aktivasyonda en yaygın kullanılan kimyasal madde çinko klorürdür. Çinko klorür ile yapılan kimyasal aktivasyon, 1970'lerden beri geniş uygulama alanı bulmuştur. Çinko klorür, başlangıç maddesine sulu çözelti olarak eklenir ve düşük sıcaklıkta (çoğu kez ortam sıcaklığı) bir karıştırma işlemine tabi tutulur. Kimyasal madde ile karıştırma sırasında başlangıç maddesinde büyük oranda yumuşama gözlenmektedir. Karışım kurutulduktan sonra fırında karbonizasyon-aktivasyon işlemine tabi tutulur. Seçilen karbonizasyon sıcaklığı, aktif karbon yapısını önemli ölçüde etkilemektedir. İşlem sonrası ürün, asit ve su ile yıkanarak çinko tuzları geri alınır. Aktif karbon yapısında daha küçük gözenekler elde etmek amacı ile bazı hallerde kimyasal aktivasyon sonrası su buharı ile aktivasyon da yapılabilmektedir (Dertli 2004, Gündüzoğlu 2008).

Çinko klorür kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyon sürecinin ekonomikliği, kullanılan çinko klorürün büyük oranda geri dönüşümüne bağlıdır. Kimyasal aktivasyon süreçlerinde çinko klorürün geri dönüşüm oranı %80-85'dir. Çinko klorür ile yapılan kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbonlarda geniş gözenekler elde edilmektedir. Renk gidermede kullanılan aktif karbonlar, çinko klorür aktivasyonu ile düşük tepkime sıcaklığında ve yüksek verimli hızlı bir süreç ile elde edilebilmektedir. Ancak aktivasyonda kullanılan kimyasal maddelerin geri kazanımı maliyeti arttıran önemli bir unsurdur (Gündüzoğlu 2008).

Kimyasal aktivasyon sürecinde fosforik asit kullanımı, geri kazanım kolaylığı nedeniyle oldukça yaygındır. Fosforik asit prosesinde aktivasyon sıcaklığı 673-773 K olup, uçucu kayıpları düşüktür. Fosforik asit, çok kademeli özütleme ile yüksek derişimlerde geri kazanılabilir. Norit (UK), İskoçya'daki bir tesiste ağaç esaslı başlangıç maddesinden aktif karbon üretiminde fosforik asit kullanılmıştır. Tesis aynı zamanda verimli çalışan bir asit geri dönüşüm sistemine sahiptir.

Sülfürik asit ve nitrik asitle yapılan kimyasal aktivasyonda iyon değiştirme özelliğine sahip aktif karbon eldesi mümkündür. Potasyum sülfür kullanımı ile gerçekleştirilen aktivasyonda ise pek çok kaba ve ince gözenekli ürün elde edilebilmektedir. Başlangıç maddesinin alüminyum klorür, demir klorür ve çinko klorür gibi Lewis asidi ile aktive edilmesiyle fiber, köpük ve kumaş şeklinde aktif karbon eldesi mümkündür (Gündüzoğlu 2008).

4.6.2.1 Kimyasal aktivasyon işlemini etkileyen faktörler

1. **Karbonizasyon süresi:** Genel olarak 15 ile 120 dakika arasında değişmektedir. Karbonizasyon süresi ısıtma hızına göre değişim göstermektedir.

2. **Karbonizasyon sıcaklığı:** Genel olarak 673-1073 K arasında olup kullanılan ham maddeye göre değişmektedir. Sıcaklık, kullanılacak aktive edici maddeye göre ayarlanmalıdır. Çünkü düşük sıcaklıklarda bazı kimyasal maddeler, nüfuz ettikleri ham maddeden ayrılamamaktadır. Karbonizasyon sıcaklığı, yüzey alanı ve gözenek hacmini etkilemektedir.

3. **Aktive edici maddenin oranı:** Aktive edici madde, ağırlık bazında, ham maddenin 4 katı değerine kadar kullanılmaktadır. Aktivasyon sürecindeki kütle kaybı, kullanılan aktive edici madde oranına bağlı olarak artmaktadır.

4. **Hammaddenin tane boyutu:** Tane boyutu, elde edilecek aktif karbonun gözenek hacmini etkilemektedir. Küçük tanecik boyutu ile çalışıldığında yüzey alanı ve gözenek hacmi daha büyük olan aktif karbonlar elde edilmektedir.

5. Hammadde ve aktive edici maddenin karıştırılma yöntemi: Genel olarak iki çeşit karıştırma yöntemi kullanılmaktadır: fiziksel ve impregnasyon. Yapılan çalışmalar, impregnasyon yönteminin, fiziksel karıştırma yönteminden daha etkili olduğunu göstermiştir. Çünkü bu yöntemde, aktive edici madde karbonlu tanecik içerisinde daha iyi bir dağılım göstermektedir (Orbak 2002, Türkyılmaz 2011).

4.6.3 Elektrokimyasal aktivasyon

Aktif karbon, oksijen ve hidrojenle kimyasal bağ yapmış yapıları içermektedir. Bu yapılar hammaddeden gelebilmekte veya ideal olarak gerçekleştirilemeyen karbonizasyon sonucunda ortaya çıkmakta ve aktivasyon süresince yüzeyle kimyasal bağ yapmaktadır.

Aktivasyonun temel amacı daha çok oksijen içeren yüzeye sahip olması sağlanmaktadır. Karbon-oksijen grupları, aktif karbonun yüzey reaksiyonlarını, yüzey davranışını, hidrofilliğini, elektriksel ve katalitik özelliklerini etkilemektedir. Sıvı süspansiyonlarındaki karbon taneciklerinin yüzey yükü yine yüzeyindeki fonksiyonel gruplar tarafından etkilenmektedir. Oksijen, karbon ile $CxOy$ gibi çeşitli kompleksler yapmaktadır. Bu kompleksler yeterince yüksek sıcaklığa ısıtıldıklarında, karbondioksit ve karbon monoksit gazlarını verecek şekilde bozunmaktadır. Oksijen içeren yüzey komplekslerini oluşturmanın çeşitli yöntemleri vardır. Bunlardan biri de literatürde uygulaması çok yeni olan elektrokimyasal aktivasyon yöntemidir (Mendez et. al. 2000, Avcı 2008).

4.7 Aktif Karbonun Poroz Yapısı ve Modeller

Marsh and Rodriguez-Reinoso (2006) karbon türevlerinde poroziteyi ve dolayısıyla karbonun yüzey karakteristiklerini açıklamaya çalışan modelleri bir araya getirerek değerlendirmiş ve bu tartışmalardan temel teşkil edecek bir kısmı aşağıda sunulmuştur

Ruthven (1984) aktif karbonu, “karbon içerikli materyallerin termal dekompozisyonu ve onu takip eden karbon dioksit ya da su buharı aktivasyonu ile üretilmiştir” şeklinde tarif etmiştir. Bu proseste katran türevi kalıntıların uzaklaştırılmasıyla porların açıldığı ifade

edilmiştir. Aktif karbonun rastgele istiflenmiş grafitin temel kristalitlerinden oluştuğu ve bu grafitik mikrokristalitler arasındaki boşlukların poroziteyi oluşturduğu söylenebilir. Öte yandan ASTM (American Society for Testing Materials) aktif karbonu, porozite geliştiren proseslerle üretilmiş karbon içerikli maddelerin bir üyesi olarak tanımlar (ASTM 2006). Ancak bu tanımlamada grafitik mikrokristallere ilişkin bir vurgu yapılmamıştır. Benzer bir yaklaşım Fitzer vd. (1995) tarafından IUPAC için benimsenmiştir. Bu tanımlamada ise, aktif karbon, adsorptif özelliklerini artırmak için, karbonizasyon öncesinde, sonrasında ya da sırasında çeşitli gazlarla ya da $ZnCl_2$ gibi kimyasallarla reaksiyonu ile üretilmiş poroz karbon materyali olarak belirtilmiştir (Açıkyıldız 2011).

Porozite, karbon türevlerinde temel olarak atom ya da molekül boyutunda boşluklardır. Özellikle; boyut, şekil ve adsorpsiyon kapasitesindeki heterojenlikler dikkate alındığında, poroziteyi bu anlamda tahayyül etmek, oldukça zordur. Yüzey kimyası açısından bakıldığında porozitedeki dispersiyon kuvvetleri en güçlüsüdür. Moleküler boşluklar, karbon atomları arasındaki ve karbon atomlarının ağ örgüsündeki boşluklardır. Aslında, bu moleküler boşluklar yüzeyi oluşturan birbirine bağlı karbon atomlarındaki poroziteyi tam olarak yansıtmalıdır. Karbon ağ yapısı için model oluşturulması öncelikli işlemdir, zaten poroz yapı bu modelden kendiliğinden ortaya çıkacaktır. Karbon içeriği yoğun materyallerle adsorpsiyon çalışan bir kimyacı, çalıştığı yüzeyin doğasını bilmek durumundadır. Porozite, birbirine son derece yakın karbon atomlarıyla oluşturulduğunda moleküler boşluklar olarak dikkate alınabilir. Porozite organik bir makro molekülün (lignin ve selüloz gibi) karbonizasyonu ile oluşturulur (Açıkyıldız 2011).

Küçük moleküllerin (uçucular) uzaklaşması orijinal hammaddede yapısal değişikliklere/bozunmalara yol açar ve aynı zamanda hidrojen ve oksijen atomları da uzaklaşmış olur. Ürünün iskelet yapısı oldukça kararsız olup bu yapıdaki karbon atomları yakın komşu karbon atomlarıyla sterokimyanın izin verdiği ölçüde maksimum kararlılık oluşturacak (minimum enerji) pozisyonlarda bir araya gelecektir. Yapı, karbonun ısıl işlem sıcaklığının bir fonksiyonudur ve yarı-denge pozisyonlarını ifade eder (Açıkyıldız 2011).

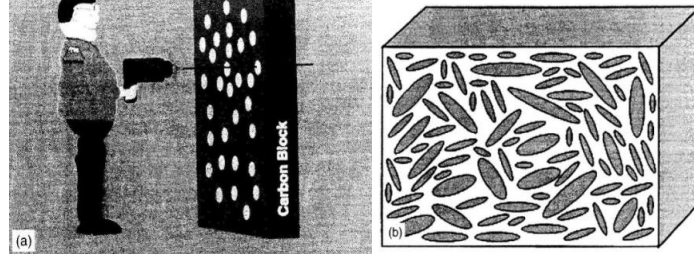
Çizelge 4.6 Mikro poroz karbonların modellemede kullanılacak baskın özellikleri.

1. Fiziksel özellikler (setlik gibi)
 2. Kimyasal Analiz (hidrojen, karbon, azot, kükürt ve farktan belirlenen oksijen)
 3. Bulk yoğunluğu (su, cıva ve helyum)
 4. Kararlı porozitenin mevcudiyeti
 5. Sıvı ve gaz fazdan adsorplama yeteneği
 6. Mikro ve mezo-porozitenin varlığı
 7. Por boyutu dağılımı
 8. Adsorpsiyon merkezlerinin doğası (küresel, eliptik, dar aralık, boru şeklinde vb.)
 9. Adsorpsiyon izotermlerinden belirlenen adsorbat molekülleri için gerekli karbon atomlarının (aktif merkezlerdeki) oranını tahmin yeteneği
 10. Gaz karışımlarından gazları ayırma yeteneği (moleküler elekler).
 11. Adsorpsiyon kinetiği
 12. Adsorpsiyon termodinamiği (adsorpsiyon entalpi ve entropisi, ıslanma entalpileri)
 13. Isıl işlem sıcaklığının izoterm şekline, entalpisine ve kapasitesine etkisi
 14. Katalizör ve katalizör destek maddesi olarak kullanılabilmesi
 15. Mikro poroz yapının izotropik doğası
 16. Karbonların fiziksel ve kimyasal aktivasyon prosesleri
 17. XRD çalışmalarından elde edilen bulgular
 18. Diğer spektrofotometrik çalışmalardan elde edilen bulgular (SAXS, SANS, XPS, Raman, ESR, DRIS vs)
-

4.7.1 Matkap deliği modelleri

Şekil 4.9'da gösterilen bu modeller bir elektrik matkabı kullanılarak oluşturulmuş çukurlarla dolu katı bir matris dikkate alınarak basitçe resimleştirilebilir. Bu çukurlar üç boyutlu ve birbiriyle kesişmiş olabilir. Bu çukurlar, yapısal bozuklukların ve malzemenin iç bölgelerinin anlaşılması için fikir veren başlangıç noktası olarak dikkate alınabilir. Bununla birlikte bu modeller, çukurlarla oluşturulmuş porozitenin şekil ve

yapısıyla katının yapısı arasındaki ilişkiyi yansıtmadığı için çeşitli sınırlılıklara sahiptir (Açıkyıldız 2011).

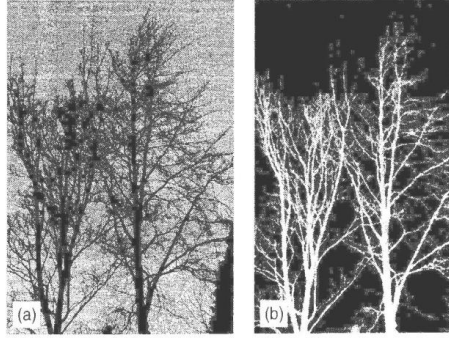


Şekil 4.9 Porozite modelinde izometrik ve izometrik olmayan matkap delikleri.

Gerçekte gözeneklerin moleküler boyuta sahip olması gerekir. Aktif karbonda karbon atomlarının çoğu adsorpsiyon olgusuna katkıda bulunur. Bu model Çizelge 4.6'daki gerekleri yerine getirmekte başarısız olmasına rağmen katıdaki gözenek fikriyle ilgili bir başlangıç olarak kabul edilebilir (Açıkyıldız 2011).

4.7.2 Dallanmış ağaç modeli

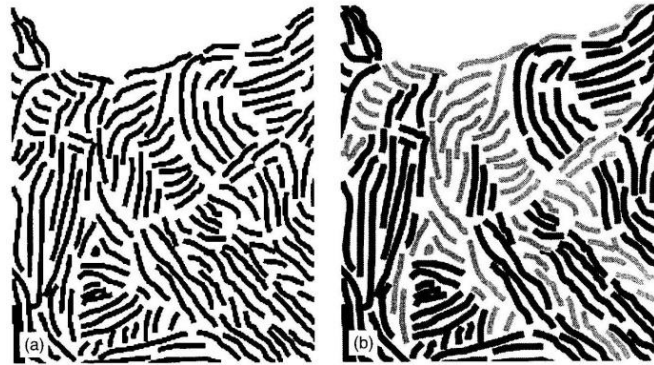
Daha ileri düzey nitelikler taşıyan bu model mikroporoziteden makroporoziteye kadar değişebilen por boyutu dağılımını yansıtır ve gaz haldeki bir absorbatın en geniş porlardan (ağaç gövdesi) en dar porlara (ağaç dalı) doğru taşınımı ihtimalini önerir. Bu model mezoporoziteden kaynaklanan mikroporoziteyi takip etmediği için çeşitli sınırlılıklara sahiptir. Bu durum karbon ağı ve moleküler boşlukların yapısıyla ilgili yanılığlara neden olur. Ayrıca bu modele göre poroz yapıya sahip olmayan karbon parçaları, dal içermeyen bölgeler olarak gösterilmiştir. Model tüm sınırlılıklar dikkate alındığında Çizelge 4.6'daki gerekleri yerine getirmede başarısız fakat taşınım ve ağ yapısı kavramlarını içermesi açısından önemli modellerden biridir (Açıkyıldız 2011).



Şekil 4.10 Dallenmiş ağaç modeli ((a) direk ve (b) ters bağlı gözenek tipi).

4.7.3 Norit modeli

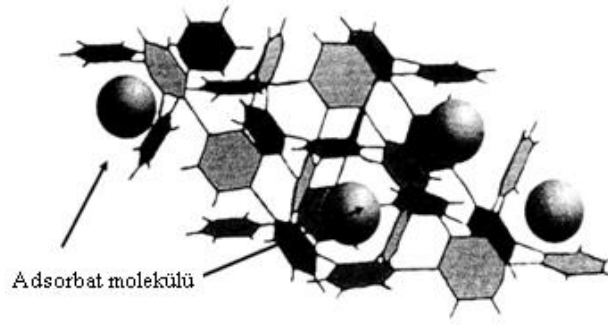
Bu modele göre poroz karbonlar oldukça düzlemsel izole tabakaların (belki de grafitik) sıkıca istiflenmesinden oluşmakta ve bu tabakalar arasındaki boşluk porozite olarak tanımlanmaktadır. Bu model fiziksel aktivasyon prosesini içerecek şekilde genişletilebilir. Buna göre bu tabakaların tamamının ya da bir kısmının uzaklaştırılması ve böylece mikroporozitenin kalan tabakalar arasındaki mezoporoziteye genişlemesi aktivasyon işlemini gösterir. Bu model tabakalar arasındaki karbon atomlarının dizilişi hakkında (kusurlar gibi) bilgi vermez. Tabakalar arasında çapraz bağlanma olup olmadığı konusunda bilgi vermezken moleküler boşluğun (porozite) boyutunun homojen olduğunu önerir. Tabakaların kusursuz düzlemselliği kavramı tamamen hatalıdır. Ayrıca bu model bir tabakanın kimyasal olarak diğer tabakalardan daha reaktif olmasını açıklamakta yeterli değildir ve herhangi bir difraksiyon tekniği kullanılarak elde edilmiş yapısal analitik veriler (Çizelge 4.6) bu kadar homojen mikrokristal yapıyı desteklemez (Açıkyıldız 2011).



Şekil 4.11 Norit modeli ve tabakaların uzaklaştırılmasını sağlayan aktivasyon prosesi.

4.7.4 Benzen hegzakloritten üretilen karbon

Kömürün ve karbonun yapısını aydınlatmaya yönelik öncü çalışmaları yürütmüş olan araştırmacılar benzen hegzakloritle eriyik sodyum metalinin reaksiyonuyla grafitik karbon üretmeyi denemişlerdir. Araştırmalar sodyumun klorla etkileşerek onu benzen halkasından uzaklaştıracağı ve bu yolla grafen tabakası ve daha sonra da grafit oluşacağını tahmin etmişlerdir. Fakat deneysel sonuçlar bu düşünceyle örtüşmeyip oldukça düşük yoğunluklu karbon ürünleri elde edilmiştir. Bu ürünlerin oldukça yayvan 002 difraksiyon bandı (XRD-minimum tutarlı difraksiyon) verdikleri tespit edilmiştir. Şayet adsorpsiyon teknikleri o dönemde yaygın kullanıma sahip olsaydı ürünün yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu söylenebilirdi.

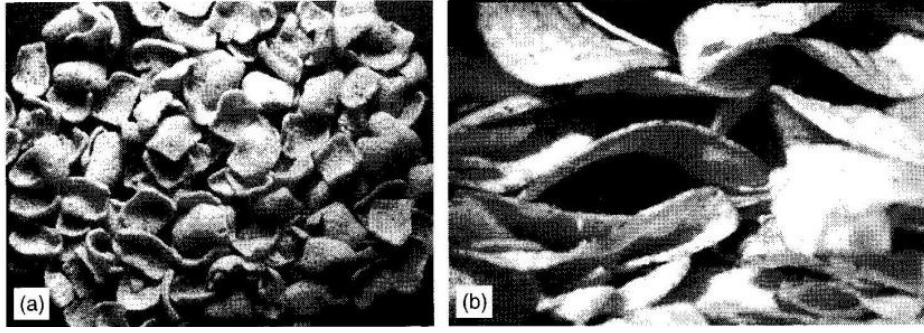


Şekil 4.12. Polifenilen modeli.

Düşük yoğunluklu karbonlar için önerilen Şekil 4.12’de gösterilen model günümüzde kullanılan kafes tipi yapısına ilişkin anlayışları da taşımaktadır. Aynı zamanda model Çizelge 4.6’daki dokuzuncu özelliği de taşımaktadır. Bu model aynı zamanda karbon yapısı için yayınlanmış ve hatta yayınlanacak ilk modellerden biridir ve adsorptif molekülün bir yapıya giriş-çıkışını kullanmaksızın bir kafes yapıdaki aktif merkez kavramını oluşturmak için biraz yapıstırıcı, bir plastik materyalin yapraklarını ve küçük metal çubukları kullanır. Modelde öne sürülen karbon yapısı detaylarda hatalı olmasına rağmen temel kavram doğrudur. Gerçekte polifenilen birimi kusurlu mikro-grafen tabakasıyla yer değiştirirse bu model kabul edilebilir hale gelir (Açıkyıldız 2011).

4.7.5 Patates Cipsi Modelleri

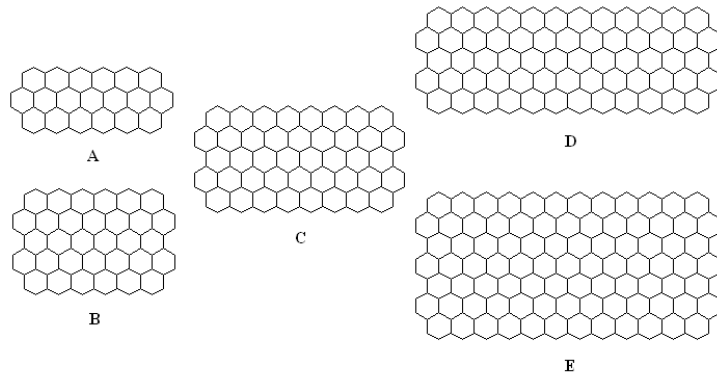
Patates cipsleri arasındaki boşluğun (porozite) yapısını gösteren bu model patates cipslerinin (kusurlu grafen tabakaları) şeklinin doğrudan fonksiyonudur ve porozite katı fazın yapısına bağlıdır. Bu modelde bir patates cipsi ikinci bir cipsin aynısı olmadığı için her bir moleküler boşluk diğerlerinden farklı olmalıdır. Patates cipsinin düzlemsel olmayışı aslında her bir patates cipsinin yüzeyinin homojen olmadığı şeklinde gösterilmiştir. Patates cipslerinin düzensiz istiflenmesi, tabakalar arasındaki mesafenin farklılığından kaynaklanan mikroporozitenin görselleştirilmesine yardımcı olur. Yine bu modele göre farklı şekillerde ve boyutlarda farklı cins patates cipsleri kullanıldığında poroz karakteristikleri değişecek ve farklı mikroporoz karbonlar oluşacaktır. Bununla birlikte yapı ve porozite arasındaki ilişkiyi kapsayan prensipler değişecektir. Bu modelden ortaya çıkan diğer bir husus da bazı tabakaların yüzeylerinde diğerlerinde ise tabakaların kenarlarında kusurlu mikro-grafen tabakaların mevcudiyetidir. Bu modelle adsorpsiyon prosesi somutlaştırılabilir. Bir adsorbat molekülünün karbon yüzeyiyle yapacağı tüm çarpışmaların adsorpsiyonla sonuçlanmayacağı Şekil 4.13 (a)'dan görülebilir. Yüzeyde elastik çarpışmalar olabilir, bir por boşluğu bulununcaya kadar yüzeyde hareket gerçekleşebilir veya molekülün doğrudan bir gözeneğe nüfuzu gerçekleşebilir. Şekil 4.13 (b)'de ise modelin farklı bir perspektifi; şayet karbon atomları daha çok tabakalar halinde düzenlenirse bu durum yarık tipi porların oluşumuna neden olacağı yönündedir. Tüm modellerde olduğu gibi bu model de aktif karbonun sadece bazı önemli özelliklerini dikkate aldığı için çeşitli sınırlılıklara sahiptir. Bu modelde fiziksel olarak sağlam bir materyal oluşturacak içsel bağlanmalara değinilmemiştir. Ayrıca patates cipslerinde muhtemelen çok fazla uniform yapı mevcuttur ve geliştirilmesi için farklı ebatlarda patates cipslerinin karıştırılması ya da bazılarının kırılması yoluyla farklı boyutlarda yapılar elde edilebilir. Modelde karbonların kimyasal özellikleri dikkate alınmamakla birlikte poroziteye ışık tutmaya çalışması dikkate değerdir (Açıkyıldız 2011).



Şekil 4.13 Patates cipsi modeli ve muhtemel yarık tipi aktif merkezler.

4.7.6 Kaneko vd. (1992)'nin modelleri

Kaneko vd. (1992) yaptıkları çalışmada aktif karbonun bazı adsorpsiyon özelliklerini açıklamak için grafitik mikrokristal teoriyi kullanmışlardır. Bazı karbonlar $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ın üzerinde yüzey alanına sahiptir ve araştırmacılar yüzey alanı hesaplamalarını grafitik mikrokristal fikri üzerine inşa etmiştir. Şekil 4.14'de 56'dan 212 karbon atomuna kadar değişen boyut aralığında muhtemel grafitik düzenlemelere ilişkin yapısal gösterimler yer almaktadır. Her iki yüzeyden adsorplayan 56 karbon atomlu grafit kristalin tek bir molekülü için yüzey alanı $5800 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır (adsorpsiyon verilerine dayalı olmayan bu değerler teorik olarak hesaplanmıştır). Adsorpsiyon için sonsuz bir grafen tabakasına ait hesaplanan yüzey alanı değeri ise $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır (Açıkyıldız, 2011).



Şekil 4.14 Yüzey alanı hesabında kullanılan moleküller (Kaneko et. al. 1992).

Grafitik mikrokristalin boyutuyla yüzey alanını ilişkilendirmek için geliştirilen denklem Eşitlik 4.8'de gösterilmiştir.

$$a = \frac{(nt + w(n - 1)) + 4t}{(nt + w(n - 1))\rho t} \quad (4.8)$$

Bu denklemde, a: yüzey alanını, n: grafitik kristal sayısını, t: mikropor duvar kalınlığını, w: mikropor kalınlığını ve ρ : grafitik mikrokristal yoğunluğunu ifade etmektedir. Şekil 4.16 ve Eşitlik 4.8'deki hesaplamalara göre 3600 m²/g'in üzerinde yüzey alanlarının mümkün olduğunu göstermektedir. Kaneko vd. (1992) çalışmalarında yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonları açıklamakta kullanılabilecek faktörleri ele alır. Bir B-tipi molekülün üç tabakalı yapısı, 2630 m²/g teorik sınıra sahip tek bir tabakanın aksine adsorpsiyon olgusunun yüzeyde olduğu kadar kenarlarda da gerçekleşeceği yönündeki abartılı bir varsayımla 3000 m²/g'dan daha yüksek yüzey alanına sahip olabileceğini ifade etmektedir. Bu hesaplamalar ve kabuller bir yönüyle doğru görünmesine rağmen böyle yapıların karbon içerikli materyallerde olup olmadığı sorusu XRD gibi doğrudan kanıtların elde edilememiş olmasıyla cevap bulmaktadır (Açıkyıldız 2011).

4.8 Aktif Karbon Kullanım Alanları

4.8.1 Buhar faz uygulamaları

Birçok çözücü buharı, hava ile karıştırıldığında yanıcı özellik göstermektedir. Kimyasalın cinsine bağlı olarak değişen hava/kimyasal buharı oranı, kritik miktarın üstüne çıktığında yanıcılık görülmektedir. Bu durumda buhar konsantrasyonu belli bir değerin altında tutulmalıdır. Bu, çalışılan sistemin güvenliği ve ekonomisi için de gereklidir. Aktif karbonla çözücünün geri kazanıldığı sistemler hızlı ve etkili çalışmaktadır. Çözücünün kazanımı %85-95 oranında sağlanmaktadır. Bu işlemin maliyeti de düşüktür. Aseton, izopropanol, tetra kloretilen, benzen, metanol, trikloretilen, etanol, metil asetat, toluen, etil asetat, petrol naftası, ksilen, etil eter, çözücü naftası gibi çözücülerin günümüzde aktif karbonla geri kazanımı mümkündür.

Fermentasyon işlemlerinde de aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon mikroorganizmalar için zehirli olan maddeleri adsorplayarak fermentasyonu hızlandırmaktadır. Fakat enzimleri ve mikroorganizma besinlerini de adsorplamakta ve

işlemin yavaşlamasına da neden olabilmektedir (Hassler 1967, Akyıldız 2007).

Aktif karbon, sigara ağızlıklarında filtre olarak, kötü kokuyu ve duman içinde bulunan bazı zararlı maddelerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Benzer amaçlarla aktif karbon başka yerlerde de karsımıza çıkmaktadır. Örneğin; evsel ve endüstriyel atıkların imhasındaki baca gazı filtreleri, endüstriyel işlemlerden kaynaklanan gazların uzaklaştırılması, buzdolabı filtreleri gibi. Havanın temizlenmesinde kullanılan iki sistem vardır. Birincisi; ofisler, hastaneler, laboratuvarlar, restoranlar gibi yerlerin havasının temizlenmesinde kullanılmaktadır. İkincisi ise; barut, plastik endüstrileri, boya ve vernik endüstrileri, suni deri endüstrileri gazları gibi, atmosfer için kirlilik yaratan gazların tutulmasında kullanılmaktadır.

Havanın temizlenmesi için, 10 ppm altındaki kirlilik konsantrasyonlarında (genellikle 2-3 ppm) levha şeklinde karbon fiberler kullanılabilir. Bu filtrelerle uzun süre çalışılabilmektedir. Fakat rejenerasyonu pahalıdır. Hava kirlilik kontrolü, kirlilik konsantrasyonu arttıkça farklı adımlarla gerçekleştirilir. Etkinliğini kaybeden karbonlar buhar; hava veya toksik olmayan gazlarla rejenere edilebilmektedir. Bu iki uygulama farklı gözenekli yapıya sahip karbonları gerektirmektedir. Mikro gözenekliliği yüksek karbonlar, yaşam alanlarındaki düşük kirlilik konsantrasyonuna sahip havanın temizlenmesi için uygundur. Atmosferdeki kirliliği kontrol için kullanılan aktif karbonlarda 10-500 ppm arasında değişen konsantrasyonlarda yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip karbonlar kullanılmalıdır. Bu karbonların gözenek yarıçaplarını belirlemek zordur. Fakat mezo ve süpermikro gözenek dağılımı tercih edilmektedir.

Aktif karbon filtreler, iyot, organik iyotlar (daha çok metil iyot), kripton, ksenon gibi asal gazların ve radyoaktif buharın uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Kaza olması durumunda, nükleer reaktörlerde en çok ilgilenilen metil iyot ve asal gazlardır. Helyumu soğutmak için ağır suyun temizlenmesinde aktif karbon kullanılmaktadır.

Doğal gaz, aktif karbon adsorpsiyonu ile uzaklaştırılabilen %3 propan ve %4-5 yüksek hidrokarbonları içermektedir. Propanın %35'i, pentanın %98-99'u ve yüksek hidrokarbonlar aktif karbon tarafından uzaklaştırılabilmektedir (Bansal et. al. 1988).

Çizelge 4.7’de aktif karbonun buhar fazdaki kullanım alanları görülmektedir.

Çizelge 4.7 Aktif Karbonun Buhar Faz Uygulamaları (Bansal et. al. 1988).

| 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 uygulamalar (metilen klorür) film kaplama ve boya (etil asetat), manyetik bant (MEK) |
| Karbondioksit | Fermantasyon işlemlerinde karbondioksit safsızlaştırılması | Aminlerin, merkaptanların ve alkollerin adsorpsiyonu |
| Endüstriyel havalandırma | Organik buharların adsorpsiyonu | |
| Atık imha | Evsel, kimyasal ve klinik atıkların yüksek sıcaklıklarda yakarak imhası | Baca gazlarından dioksitlerin ve ağır metallerin uzaklaştırılması |
| Sigara | Ağızlıkta toz ve granül filtreler | Tadının ve kokusunun kontrolü ve sigara dumanındaki zararlı elementlerin ekstraksiyonu |
| Şartlandırma | Isıtma ve havalandırma | Havaalanı ve ofisler |
| Kompozit fiberler | Köpük /lifli bileşenler içinde toz aktif karbonun empenyesi | Gaz maskeleri, suyun işlenmesi, ayakkabı içi koku gidericiler |
| Koku giderici | İstenmeyen kokuların giderilmesi | Filtre birimleri |

4.8.2 Sıvı faz uygulamaları

Yeryüzündeki su kaynakları kısıtlı olduğundan, suyun insan hayatındaki önemi çok büyüktür. Bu nedenle, kullanılmış suların tekrar kullanımı söz konusu olmaktadır. Su arıtmanın temel amacı, insanların kullanması için kimyasal ve bakteriyolojik açıdan temiz suyun elde edilmesidir. Eğer atık suların verildikleri kaynaklardan, daha sonraları endüstriyel ve içme suları sağlanıyor ise, son derece dikkatli ve hassas olmak

gerekmektedir. Basta ilaç ve gıda sanayileri olmak üzere, tüm sanayi suları ve özellikle de içme suları berrak, kokusuz, lezzetli olmalı ve sağlığa zarar verecek organizmalardan, metal iyonlarından arındırılmış olmalıdır.

Suya istenilen özellikleri verebilmek amacıyla, atık suların en ileri yöntemlerle arıtılarak doğaya verilmesi gerekmektedir. Atık sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtmaya tabi tutulmaktadır. Bu işlemlerden biri, birkaçı veya hepsi birden uygulanabilmektedir.

Atık sular, arıtma teknolojisi açısından;

- Ön arıtma,
- Birincil arıtma,
- İkincil arıtma,
- İleri arıtma aşamalarından geçirilmelidir.

Ön arıtma, birincil ve ikincil arıtma aşamalarından geçmiş, ancak yine de istenilen özelliklere sahip olmayan suların arıtımında tersiyer arıtma ünitelerine gerek duyulur. Bu aşamada karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, azot, fosfat giderilmesi, dezenfeksiyon işlemleri ve memba prosesleri kullanılır.

Endüstriyel atıkların pek çoğu bugün için bilinen ve uygulanan biyolojik arıtma yöntemleri ile giderilemeyecek kadar düşük konsantrasyonlarda organik madde içermektedir. Suda erimiş, görünmeyen ve değişik kökenli organik veya inorganik atık maddelerin giderilmesi için en uygun yöntemlerden bir tanesi, bu maddelerin aktif katı yüzeylerinde adsorpsiyonudur.

Su ve atık suda ergimiş halde bulunan ve biyolojik çürüme olasılığı az olan çeşitli kokulu, doğal veya yapay organik hidrokarbonlu maddeler, adsorban ve adsorplanan arasındaki elektrostatik ve yüzey aktif güçlerin sayesinde, adsorban ara yüzeyinde birirmektedir. Adsorban madde olarak en yaygın olarak kullanılan madde, aktif karbondur. Toz veya granül halinde, kesikli veya sürekli-dinamik sistemlerde aktif karbon, yüzeye tutunma açısından en yüksek arıtma performansı sağlamaktadır.

Adsorpsiyon işlemi, su arıtımında; çözülmüş halde, tat ve kokuya sebep veren klorlu-hidrokarbon bileşikleri ve bazı ağır metallerin giderimi ve son zamanlarda, atık su arıtımında çürümeyen biyolojik atıkların, yüzey aktif maddelerin, tarım ilaçları ve bazı zehirli metal iyonları gibi atıkların giderimi için uygulanmaktadır (Gür 1994, Akyıldız 2007).

Adsorpsiyonun pratik uygulama alanları; içme suyu arıtımı, sanayi ve evsel atık su arıtımı, deterjan, gıda, meşrubat, fenol, petrokimya, hidroksil türevleri ve klorlu hidrokarbonlu atık sular olarak verilebilir.

Şeker endüstrisinde aktif karbon şeker şurubundan renk veren maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Bu, şekerin görünüşünü iyileştirmek için yapılan bir işlemdir. Aynı zamanda aktif karbonla muamele, koloidal maddeleri ve yüzey aktif maddeleri uzaklaştırmakta, yüzey gerilimini arttırmakta ve viskozitesini azaltmaya yardımcı olmaktadır. Bu da şekerin kristalizasyonunu hızlandırmaktadır.

Zamanla kullanılan aktif karbonun etkinliği azalmaktadır. Bu durumda aktif karbon suyla yıkayıp, ısıtılarak yeniden kullanıma hazır hale getirilmektedir. Şarap ve alkollü içecekler, granül aktif karbon yatağından geçirilerek, fuzel yağının eser miktarı uzaklaştırılmaktadır. Kanyak depolanırken ve üretilirken istenmeyen tatlar oluşur bunların giderilmesi için aktif karbon kullanılmaktadır. Birada meydana gelen renk maddeleri ve fenolü gidermek için de kullanılmaktadır.

Trigliseritler, bitkisel ve hayvansal kaynaklardan elde edilen yağ ve gliseritlerin başlıca içeriğidir. Ham yağ, az miktarlarda serbest yağ asidi ve diğer bileşenleri içermektedir. Yağın içerdiği kirlilikler üç aşamada giderilmektedir; nötralizasyon, ağartma ve koku giderme. Aktif karbonun renk veren ve koku veren maddeleri uzaklaştırma özelliği vardır. Burada dikkat edilmesi gereken konu, kullanılan aktif karbonun pH'ının 5-8 arasında olmasıdır. Aktif karbonun küçük miktarlardaki ilavesi bile istenilen etkiyi yaratmaktadır (Hassler 1967, Akyıldız 2007). Çizelge 4.8'de aktif karbonun sıvı fazdaki kullanım alanları görülmektedir.

Çizelge 4.8 Aktif Karbonun Sıvı Faz Uygulamaları (Hassler 1967).

| Endüstri | Tanımı | Tipik kullanımı |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| İçilebilir su işlemleri | Granül aktif karbon filtreler kullanılır | Organik bileşiklerin uzaklaştırılması, kötü koku ve tadın giderilmesi |
| Alkolsüz içecekler | İçilebilir su işlemleri, klor ile sterilizasyon | Organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve klorun giderilmesi |
| Altının geri kazanımı | Liç 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 trikloreten içeren adsorblanabilir organik halojenlerin ve toplam organik halojenlerin azaltılması |
| Endüstriyel atık sular | İşlemler sırasında açığa 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 | Kloramin seviyesinin kontrolü ve kalan ozonun uzaklaştırılması |
| Yarı iletkenler | Yüksek saflıkta su | Toplam organik karbonun azaltılması |
| Alkoller | İçilebilir su işlemleri | Fenol ve trihalometanların uzaklaştırılması |

Aktif karbonun, dünyadaki çevresel uygulama ve su temizleme alanlarındaki kullanımı, yıllık 300 milyon kg olup, bu değer her yıl %7 oranında artış göstermektedir (Lussier et. al. 1994, Akyıldız 2007).

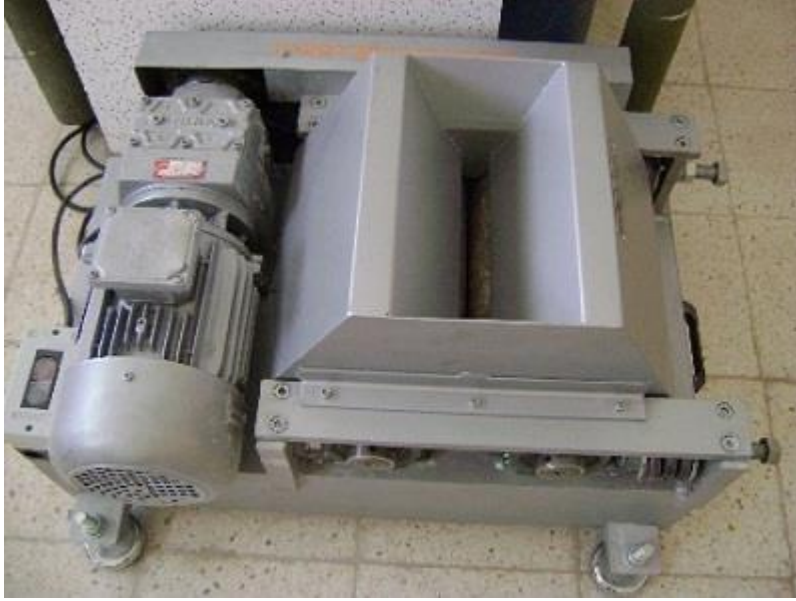
Çizelge 4.9 Farklı uygulama alanları için aktif karbon özellikleri (Aygün 2002, Uzun 2008).

| Özellikler | Uygulama Alanları | | | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|---------------|------------------|---------|----------------------|----------------------|
| | Gaz ve Buhar Geri Kazanımı | Gaz Maskeleri | Su Arıtılmasında | | Renk Gidermede | Katalizör Olarak |
| Tane Boyutu (mm) | 4 | 1-2 | 0,5-3 | 0,08 | 0,001-0,2 | 2-4 |
| Yığın Yoğunluğu (g/L) | 320-400 | 350-500 | 300-400 | 350-500 | 300-650 | 350-500 |
| Gözeneklilik | Makro, Mezo ve Mikro | Mezo ve Mikro | Mikro | Mikro | Makro, Mezo ve Mikro | Makro, Mezo ve Mikro |
| Özgül İç Yüzey Alanı (m ² /g) | 600-1200 | 500-1000 | 300-800 | 300-800 | 400-1200 | 600-1200 |
| Benzol Adsorplama Kapasitesi (20°Cde %90 Buhar Yoğunluğunda g/100 g Karbona Kapasite) | 50-80 | 50-80 | 20-50 | 20-50 | 40-100 | 50-80 |
| Melas Faktörü (Renk Değiştirme Gücü) | - | - | 3-7 | 3-7 | 0,7-5 | |
| Fenol Adsorplama (1 mg Fenol/L Çözeltide % Fenol/g Karbon) | - | ≈2 | 2-5 | 2-5 | 1-3 | - |
| Metilen Mavisi Testi (100 g Karbon kullanılarak 5 dakikada tamamen renksizleştirilebilen %0,15'lik metilen mavisi çözeltisi hacmi) | 4-10 | 4-20 | 4-8 | 4-8 | 4-40 | |

5. MATERYAL ve YÖNTEM

5.1 Fındık Kabuklarının Temini ve Hazırlanması

Trabzon bölgesinden temin edilen fındık kabukları (Kalın kabuk) VOMMAK marka merdaneli kırıcıda 4 mm altına inecek şekilde kırma işlemine tabi tutuldu (Resim 5.1).



Resim 5.1 Merdaneli kırıcı.

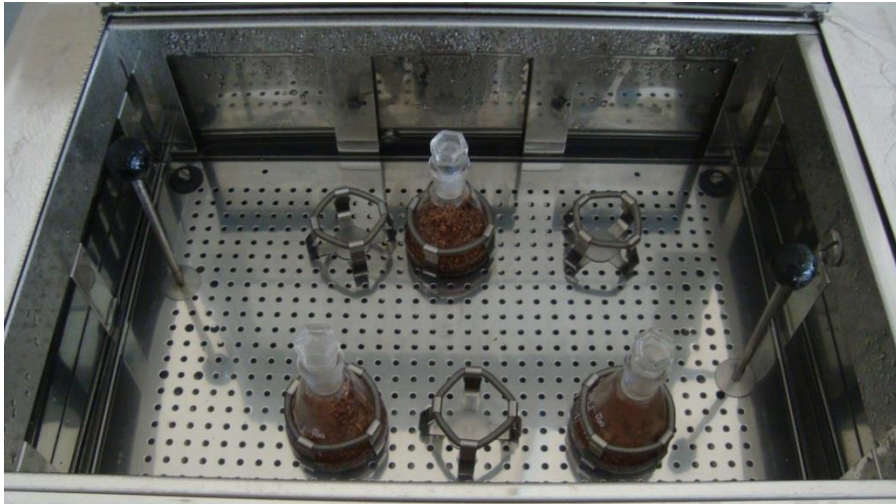
Kırılan fındık kabukları su ile yıkanarak toz ve çeşitli safsızlıklar uzaklaştırıldı. Yıkanan fındık kabukları 60°C sıcaklıktaki bir NÜVE FN-500 marka etüvde 24 saat süre ile kurutuldu. Kurutulan fındık kabukları Merck kalite fosforik asitle ve fosforik asit + borik asitle (Eti Bor) aktifleştirilmek ve takiben karbonizasyon işlemlerinde kullanılmak üzere ağzı kapalı kaplarda muhafaza edildi.



Resim 5.2 Ettiv.

5.2 Fındık Kabuklarının Aktifleştirilmesi

Aktifleştirme işlemi değişik şartlarda farklı reaktiflerle gerçekleştirilebilmesine rağmen, bu çalışmada kullanılan fındık kabuklarının aktifleştirilmesi fosforik asit ve fosforik asit + borik asit çözeltileri ile gerçekleştirildi. Aktifleştirme işlemi, 25 g kuru fındık kabuğu (- 4 mm) ile 50 ml %35, %50 ve %65'lik fosforik asit çözeltisinin 4 saat boyunca 80°C GFL-1086 model su banyolu çalkalayıcı (Resim 5.3) da karıştırılması ile gerçekleştirildi.



Resim 5.3 Su banyolu çalkalayıcı.

Elde edilen numuneler süzülerek 12 saat boyunca 105°C sıcaklığa sahip etüvde kurutuldu. Kurutulan numuneler porselen kayıklara konularak MAGMATERM tüp fırın (Resim 5.4) içerisinde azot gazı atmosferi altında çeşitli sıcaklık ve sürelerde karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur (Çizelge 5.1).

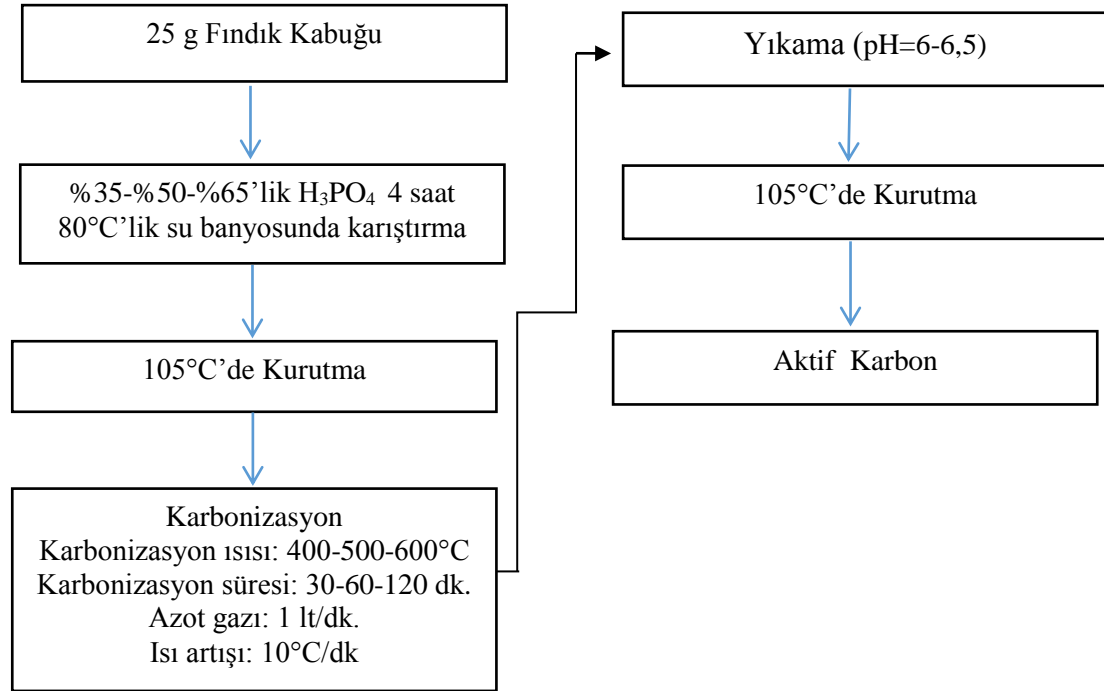


Resim 5.4 Tüp fırın.

Elde edilen aktif karbon numuneleri pH 6 - 6,5 olana kadar önce amonyak ile daha sonra sıcak destile su ile yıkandı, numunelerin pH ölçümleri WTW 720 marka pH metrede yapıldı. PH değeri ayarlanan numuneler 105°C sıcaklıkta kurutuldu. Kurutulan numuneler plastik numune kaplarında analizler için saklandı (Şekil 5.1).

Çizelge 5.1 Aktif karbon üretim deney parametreleri.

| Fosforik Asit Konsantrasyonu (%) | Karbonizasyon Isısı (°C) | Karbonizasyon Süresi (dk) |
|-----------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| | | 30 |
| | 400 | 60 |
| | | 120 |
| | | 30 |
| 35 | 500 | 60 |
| | | 120 |
| | | 30 |
| | 600 | 60 |
| | | 120 |
| | | 30 |
| | 400 | 60 |
| | | 120 |
| | | 30 |
| 50 | 500 | 60 |
| | | 120 |
| | | 30 |
| | 600 | 60 |
| | | 120 |
| | | 30 |
| | 400 | 60 |
| | | 120 |
| | | 30 |
| 65 | 500 | 60 |
| | | 120 |
| | | 30 |
| | 600 | 60 |
| | | 120 |

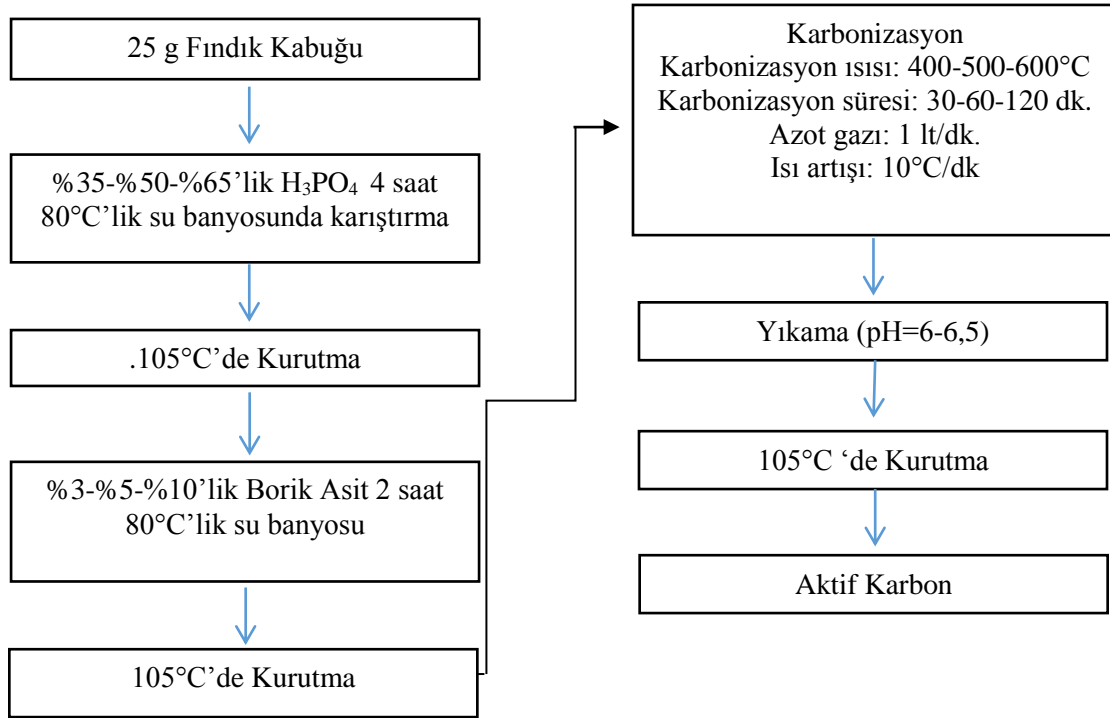


Şekil 5.1 Aktif karbon akım şeması.

Fosforik asit ile yapılan deneyler sonucu elde edilen optimum değerler kullanılarak fosforik asit + borik asit aktivasyon işlemleri gerçekleştirildi (Çizelge 5.2). Bu işlemde fosforik asit ile yıkanan numuneler etüvde kurutulduktan sonra %3, %5 ve %10 borik asit çözeltilisinde 2 saat boyunca 80°C sıcaklıkta su banyolu çalkalayıcı da karıştırıldı. Elde edilen numuneler etüvde kurutulduktan sonra tüp fırında karbonizasyon işlemine tabi tutularak aktif karbon numuneleri elde edildi (Şekil 5.2).

Çizelge 5.2 Fosforik asit + borik asit deney parametreleri.

| Fosforik Asit Konsantrasyonu (%) | Borik Asit Konsantrasyonu (%) | Borik Asit ile Muamele Süresi (saat) | Karbonizasyon Isısı (°C) | Karbonizasyon Süresi (dk) |
|----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 35 | 3 | 2 | 500 | 60 |
| | 5 | | | |
| | 10 | | | |
| 65 | 3 | 2 | 600 | 30 |
| | 5 | | | |
| | 10 | | | |
| 65 | 3 | 2 | 500 | 60 |
| | 5 | | | |
| | 10 | | | |

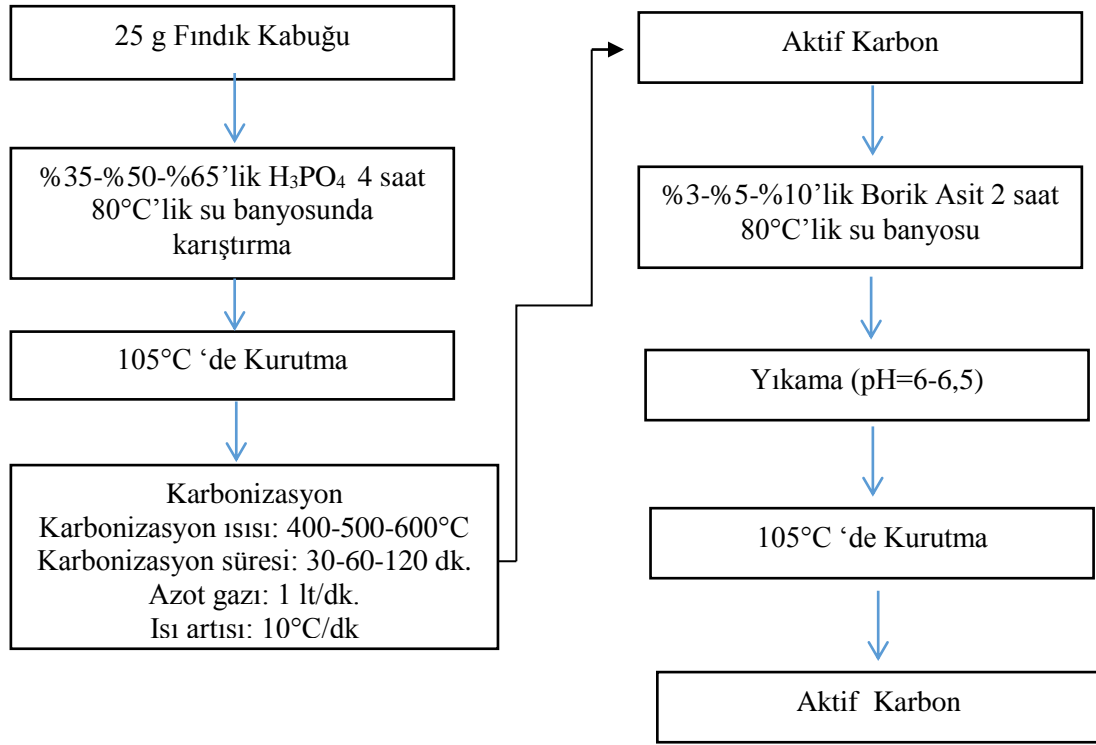


Şekil 5.2 Fosforik asit + borik asit akım şeması.

Ayrıca fosforik asit ile yapılan deneyler sonucu elde edilen optimum aktif karbon numuneleri borik asit ile karıştırılarak aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sırasında daha önceden elde edilen aktif karbon numuneleri %3, %5 ve %10 borik asit çözeltisinde 2 saat boyunca 80°C sıcaklıkta su banyolu çalkalayıcıda karıştırıldı. Elde edilen numuneler 105°C'de sıcaklıktaki etüvde kurutulduktan sonra yıkama işlemi uygulanan numuneler tekrar kurutma işlemi uygulanarak kapalı kaplarda analizler için saklandı (Şekil 5.3) (Çizelge 5.3).

Çizelge 5.3 Borik asit ile muamele edilen numunelerin aktif karbon üretim parametreleri.

| Fosforik Asit Konsantrasyonu (%) | Borik Asit Konsantrasyonu (%) | Borik Asit ile Muamele Süresi (saat) | Karbonizasyon Isısı (°C) | Karbonizasyon Süresi (dk) |
|----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 65 | 3 | 2 | 500 | 60 |
| 65 | 5 | 2 | 500 | 60 |
| 65 | 10 | 2 | 500 | 60 |



Şekil 5.3 Aktif karbon + borik asit deney akım şeması.

5.3 Aktif Karbon Örneklerinin Bazı Karakteristik Özelliklerinin Belirlenmesi

5.3.1 Kül tayini

Değişik şartlarda elde edilen aktif karbon örneklerinin kül içeriğini tayin etmeden önce, örnekler bir porselen kroze içerisinde $150\pm 5^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki etüvde 3 saat bekletilerek sabit tartıma getirildi. Deneylerde kullanılacak krozele CARBOLITE CWF 1100 kül fırınında $650\pm 25^\circ\text{C}$ sıcaklıkta sabit tartıma gelene kadar bekletildi. Sabit tartıma gelen krozele desikatöre alınarak soğutuldu. Krozelelerin içine 0,1 g hassasiyetle 1'er g numune konularak kül fırının içine yerleştirildi. Numuneler $650\pm 25^\circ\text{C}$ sıcaklıkta yaklaşık 10 saat yakılarak sabit tartıma gelmeleri sağlandı. Yakma işlemi sonunda krozelelerde kalan kısım(kül) PRECISA XR 405 A marka hassas terazide tartılarak aktif karbon örneğinin içerdiği kül miktarı (% olarak) aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı (ASTM D2866-94). Bu eşitlikle hesaplanan kül içeriği kuru temel üzerinden örneğin kül içeriğini vermektedir.

$$\% \text{ K\u00fcl} = [(D-B)/(C-B)] \times 100 \quad (5.1)$$

Bu e\u015fitlikte,

B: Krozenin a\u011frılı\u011fı, (g)

C: Yakma i\u015fleminden \u00f6nce kroze ile birlikte aktif karbon numunelerinin a\u011frılı\u011fı, (g)

D: Yakma i\u015fleminden sonra kroze ile birlikte aktif karbon numunelerinin a\u011frılı\u011fı, (g)

.

5.3.2 Nem Tayini

De\u011fi\u015fik \u015fartlarda elde edilen aktif karbon numuneleri sabit tartıma getirilmi\u015f krozelerin i\u00e7ine $5 \pm 0,1$ g olacak \u015fekilde tartılarak konuldu. Hazırlana numuneler $105 \pm 5^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki et\u00fcve konularak 24 saat bekletildi. Elde edilen numuneler so\u011fumaları i\u00e7in desikat\u00f6re alınarak yaklaşık 1 saat bekletildi daha sonra tartılarak a\u015fa\u011fıdaki e\u015fitlik yardımıyla nem miktarları hesaplandı.

$$\% \text{ Nem} = [(C-D)/(C-B)] \times 100 \quad (5.2)$$

Bu e\u015fitlikte,

B: Krozenin a\u011frılı\u011fı, (g)

C: Kurutma i\u015fleminden \u00f6nce kroze ile birlikte aktif karbon numunelerinin a\u011frılı\u011fı, (g)

D: Kurutma i\u015fleminden sonra kroze ile birlikte aktif karbon numunelerinin a\u011frılı\u011fı, (g)

5.3.3. Sabit karbon ve u\u00e7ucu madde tayini

Fındık kabu\u011fu ve bazı aktif karbon \u00f6rneklerinin u\u00e7ucu madde i\u00e7eri\u011fini belirlemek i\u00e7in standart kısa analiz y\u00f6ntemi uygulanmı\u015ftır (ASTM D 5832-98).

Bu ama\u00e7la \u00f6ncelikle numuneler kokla\u015ftırma i\u015flemine tabi tutulmu\u015f ve daha sonra sabit karbon ve u\u00e7ucu madde miktarları hesaplanmı\u015ftır. Kokla\u015ftırma i\u015flemi i\u00e7in platin kroze $950 \pm 50^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 30 dk boyunca yakma i\u015flemine tabi tutulmu\u015f ve sabit tartıma gelmesi sa\u011flanmı\u015ftır. Sabit tartıma gelen platin krozelerin i\u00e7ine 1 g kurutulmu\u015f ve \u00f6\u011f\u00fct\u00fclm\u00fc\u015f aktif karbon numuneleri tartılarak konmu\u015f, krozenin kapa\u011fı kapatılarak

fırına yerleştirilmiştir. Fırına yerleştirilen numuneler $950\pm 25^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 7 dk. ± 10 s süreyle yakılmış ve oda sıcaklığında soğutulmak üzere desikatöre alınmıştır. Numuneler tartılarak aşağıdaki eşitlikler yardımıyla sabit karbon ve kül içerikleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{Kok} = [(C-A)/(B-A)] \times 100 \quad (5.3)$$

Bu eşitlikte;

A: Platin krozenin ağırlığı

B: Kurutma işleminden önce kroze ile birlikte aktif karbon numunelerinin ağırlığı, (g)

C: Kurutma işleminden sonra kroze ile birlikte aktif karbon numunelerinin ağırlığı, (g)

$$\% \text{ Sabit Karbon} = \% \text{Kok} - \% \text{Kül} \quad (5.4)$$

$$\% \text{Uçucu Madde} = 100 - (\% \text{ Sabit Karbon} + \% \text{Nem} + \% \text{Kül}). \quad (5.5)$$

5.3.4 İyot sayısı tayini

İyot sayısı bir adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsüdür. İyot sayısı tayini, başta aktif karbon örnekleri olmak üzere katı adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerini belirlemede kullanılan önemli testlerden biridir. Bu sebeple mevcut çalışmada farklı şartlarda elde edilen aktif karbon örneklerinin iyot sayısı (IS) belirlenmiştir. Aktif karbon örneklerinin iyot sayısı, litresinde 12,7 g I_2 çözündürülerek hazırlanan stok iyot çözeltisinin 100 ml'sinde bulunan iyodun 0,5 g aktif karbon tarafından adsorplanan miktarı belirlenerek tayin edildi (Snell and Etre 1973). Stok iyot çözeltilerinin ayarlanmasında, yeni hazırlanan ve daha önceden ayarı yapılmış olan tiyosülfat çözeltisi kullanıldı.

İyot sayısı analizinde kullanılacak numuneler agat havanda öğütülerek 100μ altına öğütülmüştür. Aktif karbon örneklerinin iyot giderme kapasitelerini belirlemek amacıyla, 0,5 g aktif karbon 250 ml'lik erlen içerisinde, 10 ml %5'lik HCl çözeltisi ile ıslatıldıktan sonra YELLOW LINE marka ısıtıcıya konulan numuneler kaynatılır. Numuneler kaynamaya başladıktan sonra 30 ± 2 saniye bekletilir daha sonra soğutulmaya

bırakılır. Soğuyan numunelerin üzerine 100 ml stok iyot çözeltisi ilave edilerek, 30 ± 2 saniye süreyle kuvvetli bir şekilde çalkalandı. Çalkalama işlemini takiben HITACHI vakum pompası, nuçe erleni ve nuçe hunisi yardımıyla oluşturulan düzeneden yararlanarak süzme işlemi gerçekleştirildi (Resim 5.5).



Resim 5.5 Süzme işlem düzeneği.

Elde edilen süzütünün 50 ml'si önceden ayarı yapılmış olan tiosülfat çözeltisi ile titre edildi. Titrasyon işleminde ayva sarısı renk elde edildikten sonra süzütünün içine 2 ml iyot çözeltisi eklenerek mavi renkli bir sıvı elde edildikten sonra renksiz bir sıvı elde edilene kadar titrasyona devam edildi (Resim 5.6).



Resim 5.6 İyot sayısı deneyinde elde edilen çözeltiler.

Dönüm noktasına kadar harcanan tiyosulfat hacmi VITLAB marka digital büretten okunarak kaydedildi ve tiyosulfat ile iyot arasında meydana gelen aşağıdaki reaksiyon da dikkate alınarak süzüntüdeki iyot miktarı hesaplandı. İyodun başlangıç ve son konsantrasyonları arasındaki farktan 0,5 g aktif karbonun adsorpladığı iyot miktarı belirlendi. Bulunan değer 0,5'e bölünerek, birim aktif karbonun adsorpladığı iyot miktarı veya iyot sayısı (IS) hesaplandı.



İyot sayısının hesaplanmasında aşağıdaki eşitlikler kullanıldı.

$$N_{iyot(stok)} \times V_{iyot} = N_{tiyosulfat} \times V_{tiyosulfat}$$

$$N_{iyot(filtrat)} \times V_{iyot} = N_{tiyosulfat} \times V_{tiyosulfat}$$

$$A_{iyot(başlangıç)} = [N_{iyot(stok)} \times M_A \times b / (TD \times SF)] / 1000$$

$$M_{iyot(filtrat)} = [N_{iyot(filtrat)} \times M_A \times b / TD] / 1000$$

$$A_{iyot(adsorplanan)} = A_{iyot(başlangıç)} - A_{iyot(filtrat)}$$

$$IS = A_{iyot(adsorplanan)} \times 1000 / 0,5$$

Burada verilen eşitliklerde kullanılan terimler aşağıda açıklanmıştır.

$N_{iyot(stok)}$: Ayarlanan stok iyot çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu, N

$N_{tiyosulfat}$: Titrasyon için kullanılan ayarlı tiyosulfat çözeltisinin konsantrasyonu, N

$N_{iyot(filtrat)}$: Süzüntüdeki iyot konsantrasyonu, N

V_{iyot} : Titrasyon işlemlerinde kullanılan iyot çözeltisinin hacmi, 50 ml

$V_{tiyosulfat}$: Harcanan ayarlı tiyosulfat çözeltilerinin hacmi,

$A_{iyot(başlangıç)}$: 0,5 g aktif karbonla temas ettirilen çözeltideki (110 ml) iyot miktarı, g

$A_{iyot(filtrat)}$: Süzüntüdeki iyot miktarı, g

$A_{iyot(adsorplanan)}$: 0,5 g aktif karbon tarafından adsorplanan iyot miktarı, g

b : 0.5 g aktif karbonla temas ettirilen çözelti hacmi, 110 ml

SF : Aktif karbonu ıslatmak için kullanılan 10 ml seyreltik HCl' den dolayı seyreltme faktörü, 1.1

M_A : İyodun molekül ağırlığı, 253.8 g/gmol

TD : İyodun tesir değeri, 2

IS : İyot sayısı, mg I₂/g aktif karbon

5.3.5 Spesifik yüzey alanı tayini

Hazırlanan aktif karbon örneklerinin spesifik yüzey alanlarının tayini N₂-BET yöntemi ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi (TUAM) laboratuvarlarında gerçekleştirildi. N₂-BET yönteminin esası, değişik bağıl denge basınç değerlerinde aktif karbon tarafından adsorplanan sıvı azotun normal şartlarda hacminin ölçülmesini takiben elde edilen verilerin BET denkleminin uygulanmasıyla tek tabaka kapasitesinin belirlenmesine dayanmaktadır. Bu eşitlikte birim gram aktif karbon tarafından adsorplanmış azot miktarı belirlenip azot molekülünün kesit alanı dikkate alınarak, aktif karbonun spesifik yüzey alanına geçilmektedir.

5.3.6 Ball Pan sertlik analizi

Deneyler sonucu elde edilen aktif karbon numuneleri sertlik analizi ASTM D3802-79 standartına göre gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon numuneleri sertlik analizi için 15 tane 9,5 mm'lik ve 15 tane 12,7 mm'lik bilya bir hazneye yerleştirilir. Hazneye ağırlığı belirlenmiş ve belli bir tane boyutunun üzerindeki aktif karbon numuneleri de eklenerek RETSCH AS200 marka elek sarsma cihazına yerleştirilir. Elek sarsma cihazında 30 dakika boyunca öğütme işlemine tabi tutulur. Öğütme işleminden sonra bilyalar haznedan alınır. Aktif karbon numuneleri eleme işlemine tabi tutularak tartıma alınır. Öğütme sonrası ağırlığın, öğütme öncesi ağırlığa oranlanarak sertlik değeri elde edilir.

$$H=B/A \times 100 \quad (5.7)$$

H: Sertlik değeri, %

A: Öğütme işleminden önceki numune ağırlığı, g

B: öğütme işleminden sonraki numune ağırlığı, g

5.3.7 Adsorpsiyon çalışmaları

Fındık kabuğundan üretilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasitelerini değerlendirmek amacıyla Cr(VI) kullanılarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

- **Cr(VI) İyonlarının Tayini**

Cr(VI) miktarını tayin etmek için adsorpsiyon sonrası kalan numunede 40 ml bir behere alındıktan sonra 3 ml 6 N H₂SO₄ ortama eklenerek pH değeri 2'nin altına düşürülmüştür. Daha sonra ortama 0,8 ml %0,5'lik DPC çözeltisi eklenmiş ve renk değişimi için 2 dk beklenmiştir. Renk değişimi gözlemlendikten sonra numuneler Shimadzu UV Mini 1240 marka UV-Vis spektrofotometresi ile 540 nm dalga boyunda analiz edilerek muhteva ettikleri Cr(VI) konsantrasyonları belirlenmiştir.

- **Cr(VI) Giderim Denemeleri**

Kesikli adsorpsiyon deneyleri 100 ml erlen içinde, 50 ml Cr(VI) çözeltileri kullanarak GFL-1086 marka su banyolu çalkalayıcıda yapılmıştır. Deneylerde adsorban olarak fındık kabuğundan üretilen aktif karbon 0.5 g/L derişiminde kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri tamamlandığında Cr(VI) yüklü adsorban filtre edilmiş ve geriye kalan çözeltideki Cr(VI) konsantrasyonu Shimadzu marka UV-1240 model spektrofotometre kullanarak tayin edilmiştir.

5.3.8 Civa porozimetresi

Civa porozimetresi, toz veya yığınsal numunelerde por boyutu, por boyut dağılımı ve yüzey alanı ölçümleri ile kütleli yoğunluk tayininde kullanılmaktadır. Ölçüm, civa gibi reaktif ve ıslatıcı olmayan bir sıvının, yeterli basınç uygulanmadığı takdirde ince porlara giremeyeceği prensibi üzerine kuruludur. Cihaz, uygulanan basınca karşı hücrede azalan civa miktarını, hücre uçları arasındaki kapasitans değişiminden tayin eder. Por boyutu ise basıncın fonksiyonu olarak hesaplanır. Civa porozimetresi katalizör, seramikler, mineral ve maden ürünleri, sinterlenmiş materyal, yapı malzemeleri, biyolojik implantlar, membranlar, adsorbanlar, aktif karbon, zeolit, ilaç hammaddeleri, metalurjik tozlar, aşındırıcılar ve polimerler gibi malzemelerin gözeneklilik ve boyutsuz hacim dağılımlarının hesaplanmasında kullanılmaktadır.

Aktif karbon numunelerinin analizi Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM 'da MICROMERITICS marka civa porozimetre cihazında gerçekleştirilmiştir.

5.3.9 SEM analizi

Üretilen aktif karbon numunelerinin SEM görüntüleri Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM'da LEO 1430 VP model taramalı elektron mikroskobu yardımıyla elde edilmiştir.

5.3.10 Çözeltilerin hazırlanması

Çözeltilerin hazırlanması ve kimyasal içeren deneyler LABORTEKS S180 marka çekerocak içerisinde gerçekleştirilmiştir.

İyot çözeltisi: Merck kalite 12,700 g I ve 19,100 g KI kuru olarak karıştırılır. Üzerine 2 ila 5 ml su eklenerek karıştırmaya devam edilir. Çözelti 50-60 ml'ye tamamlanarak 4 saat boyunca, manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Elde edilen çözelti balonjojeye aktarılarak çözelti hacmi 1 lt'ye tamamlanarak karanlık bir ortamda ağzı kapalı olarak bir gece bekletildikten sonra kullanılmaya başlanır.

Tiyosülfat çözeltisi: Deneylerde kullanılan Merck kalite tiyosülfat çözeltisi, 24,820 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 75 ml saf su ile çözündürülür. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kolay su kaybedebilen ve bakteriyolojik faaliyetlerin meydana gelmesi açısından elverişli bir yapıya sahip olduğundan, hazırlanan tiyosulfat çözeltisinin içerisine Merck kalite 5 ml kloroform ve Merck kalite 1 g NaOH eklenerek çözelti 1 lt ye tamamlanır. Hazırlanan tiyosülfat çözeltisi karanlık ortamda 4 gün bekletildikten sonra kullanılmaya başlanır.

Tiyosülfat çözeltisinin ayarlanarak kullanılması gerekmektedir. Tiyosülfat çözeltisini ayarlamak için 250 ml' lik bir erlene dördüncü basamağına kadar dikkatle tartılmış ve önceden 150°C 'de 2 saat süre ile kurutulmuş 0,10-0,12 g Merck kalite $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ alınarak üzerine 50 ml kaynatılmış soğutulmuş saf su ilave edildi. Çözündürülmüş $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çözeltisinin üzerine 2 g KI ve 5 ml derişik Merck kalite HCl eklenerek karıştırılır. Üzeri bir saat camı ile örtülerek karanlık ortamda 3-5 dk bekletildikten sonra tiyosülfat çözeltisi ile titre edildi. Titrasyon esnasında açığa çıkan iyodun önemli bir kısmı titre edildikten sonra ortama indikatör olarak, daha önceden hazırlanmış olan nişasta

çözeltilisinden 3 ml kadar ilave edildi ve koyu mavi renk yeşile dönene kadar titrasyona devam edildi (Gündüz 1993). Titrasyon esnasında aşağıdaki reaksiyon meydana gelmektedir.



Tiyosülfat çözeltilisinin normalitesi, dönüm noktasına kadar harcanan tiyosülfat çözeltilisinin hacmi belirlenerek aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplandı.

$$N_{\text{Tiyosülfat}} = m / (0,04903 \times V_{\text{Tiyosülfat}}) \quad (5.9)$$

Bu eşitlikte:

m: Tartılan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'nin kütlesi, (g)

$V_{\text{Tiyosülfat}}$: Dönüm noktasına kadar harcanan tiyosülfat çözeltilisinin hacmi, (ml)

$N_{\text{Tiyosülfat}}$: Tiyosülfat çözeltilisinin normalitesi, (meg/l)

M_A : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'nin molekül ağırlığı, (294,19 g/mol)

0,04903: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'nin miliekivalent gramı, (294,19/6000 meg)

Nişasta Çözeltisi: 1 g nişasta 4-5 ml su ile pasta haline getirilir. Pasta haline getirilen nişasta 1lt kaynamakta olan saf suyun içerisine boşaltılır. Çözeltinin 4-5 dakika daha kaynatılır. Daha sonra soğutulularak kullanılır. Nişasta bozulduğu için çözelti günlük olarak hazırlanmalıdır.

%5'lik HCl Çözeltisi: 70 ml %37'lik HCl ile 550 ml saf su balon jodede karıştırılarak hazırlanır.

Fosforik Asit Çözeltisi: %85 saflıkta Merck kalite fosforik asit seyreltilerek %35, %50 ve %65 olmak üzere 3 ayrı konsantrasyonda çözeltiler elde edildi.

Amonyak Çözeltisi: pH ayarlama işlemlerinde kullanılacak Merck kalite amonyak çözeltisi ağırlıkça %1'lik olarak hazırlandı. 10 g sıvı amonyak çözeltisi 990 g saf su ile karıştırılarak %1'lik amonyak çözeltisi hazırlanmıştır.

6. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

6.1 Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu

Aktifleştirme ve yakma işlemlerinden sonra elde edilen aktif karbon numunelerinin çeşitli analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbon numunelerine kodlar verilerek numunelerin karışması engellemeye çalışılmıştır. Numunelerde kullanılan kodlamaların açıklamaları aşağıdaki gibidir:

KK35-400-30: Burada 'KK' kalın kabuk fındık kabuğunu, '35' deneyde kullanılan fosforik asit konsantrasyonunu, '400' karbonizasyon işleminin yapıldığı sıcaklığı, '30' ise karbonizasyon süresini ifade etmektedir.

B3-35-400-30: Burada 'B' fosforik asit aktivasyonu sonrası kullanılan borik asiti, '3' deneyde kullanılan borik asit konsantrasyonunu, '35' deneyde kullanılan fosforik asit konsantrasyonunu, '400' karbonizasyon işleminin yapıldığı sıcaklığı, '30' ise karbonizasyon süresini ifade etmektedir.

BS3-35-400-30: Burada 'BS' numunelerin karbonizasyon sonrası borik asitle muamelesini, '3' deneyde kullanılan borik asit konsantrasyonunu, '35' deneyde kullanılan fosforik asit konsantrasyonunu, '400' karbonizasyon işleminin yapıldığı sıcaklığı, '30' ise karbonizasyon süresini ifade etmektedir.

6.1.1 Fındık kabuğu ve aktif karbon numunelerinin kısa analiz sonuçları

-4 mm boyutundaki fındık kabuklarının fosforik asit ve fosforik asit + borik asit ile aktivasyonu sonucu elde edilen ürünler değişik sıcaklık ve zamanlarda azot gazı atmosferinde yakılarak karbonizasyonu gerçekleştirilmiş ve üretilen aktif karbon numunelerine ASTM standartlarına göre kül, nem, sabit karbon ve uçucu madde miktarları hesaplanmıştır. Aktif karbonların kısa analiz sonuçları Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Aktif karbon numunelerinin kısa analiz sonuçları.

| Deney Kodu | Nem (%) | Uçucu Madde (%) | Kül Miktarı (%) | Sabit Karbon (%) |
|-------------------|----------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| KK35-400-30 | 1,02 | 39,57 | 7,56 | 51,85 |
| KK50-400-30 | 1,41 | 23,38 | 8,26 | 66,94 |
| KK65-400-30 | 1,87 | 24,82 | 5,44 | 67,87 |
| KK35-400-60 | 4,93 | 20,92 | 10,32 | 63,84 |
| KK50-400-60 | 1,63 | 18,06 | 2,31 | 78,00 |
| KK65-400-60 | 5,73 | 29,44 | 5,18 | 59,65 |
| KK35-400-120 | 1,55 | 35,33 | 11,31 | 51,80 |
| KK50-400-120 | 1,76 | 22,23 | 2,38 | 73,63 |
| KK65-400-120 | 1,78 | 28,08 | 6,99 | 63,15 |
| KK35-500-30 | 1,91 | 32,42 | 12,81 | 52,86 |
| KK50-500-30 | 2,28 | 26,08 | 9,00 | 62,64 |
| KK65-500-30 | 7,13 | 26,16 | 12,19 | 54,52 |
| KK35-500-60 | 6,53 | 33,43 | 6,90 | 53,15 |
| KK50-500-60 | 1,97 | 32,89 | 4,13 | 61,01 |
| KK65-500-60 | 2,87 | 22,66 | 9,47 | 64,99 |
| KK35-500-120 | 7,51 | 30,99 | 10,49 | 51,01 |
| KK50-500-120 | 7,43 | 23,86 | 10,89 | 57,81 |
| KK65-500-120 | 3,36 | 30,15 | 6,50 | 59,99 |
| KK35-600-30 | 2,02 | 26,71 | 5,88 | 65,39 |
| KK50-600-30 | 1,52 | 30,65 | 11,02 | 56,81 |
| KK65-600-30 | 2,22 | 23,81 | 13,99 | 59,98 |
| KK35-600-60 | 1,55 | 33,47 | 4,27 | 60,71 |
| KK50-600-60 | 2,89 | 23,56 | 12,17 | 61,37 |
| KK65-600-60 | 2,31 | 38,24 | 2,42 | 57,03 |
| KK35-600-120 | 2,49 | 22,87 | 8,10 | 66,53 |
| KK50-600-120 | 3,06 | 15,21 | 8,36 | 73,38 |
| KK65-600-120 | 2,82 | 34,16 | 2,21 | 60,82 |
| KK50-700-30 | 1,70 | 2,28 | 10,71 | 85,31 |
| KK50-800-30 | 0,35 | 19,10 | 6,87 | 73,68 |
| KK65-800-30 | 3,29 | 26,12 | 18,87 | 51,72 |
| KK65-700-30 | 1,69 | 23,52 | 4,98 | 69,80 |
| FINDIK | 5,29 | 70,65 | 1,02 | 23,04 |
| BS3-65-500-60 | 0,67 | 26,51 | 1,92 | 70,91 |
| BS5-65-500-60 | 4,61 | 16,81 | 1,60 | 76,99 |
| BS10-65-500-60 | 3,27 | 12,36 | 1,80 | 82,57 |

Çizelge 6.1 (Devam) Aktif karbon numunelerinin kısa analiz sonuçları.

| | | | | |
|---------------|------|-------|-------|-------|
| B3-65-500-60 | 0,97 | 27,74 | 11,36 | 59,93 |
| B5-65-500-60 | 0,86 | 17,26 | 6,40 | 75,48 |
| B10-65-500-60 | 0,61 | 21,23 | 13,94 | 64,23 |
| B3-65-600-30 | 0,94 | 8,63 | 8,32 | 82,11 |
| B5-65-600-30 | 1,08 | 8,48 | 16,05 | 74,39 |
| B10-65-600-30 | 0,65 | 12,49 | 11,52 | 75,34 |
| B3-35-500-60 | 2,75 | 15,11 | 2,49 | 79,64 |
| B5-35-500-60 | 0,48 | 15,99 | 1,83 | 81,70 |
| B10-35-500-60 | 0,02 | 34,08 | 7,62 | 58,28 |

Deneyleerde kullanılan fındık kabuğu yüksek uçucu madde ve düşük sabit karbon miktarına sahipken, aktivasyon ve karbonizasyon işleminden sonra elde edilen aktif karbonlar fındık kabuğuna göre daha düşük uçucu madde ve daha yüksek sabit karbon miktarına eriştiği tespit edilmiştir. Üretilen aktif karbonların kül içerikleri ise değişiklik göstermektedir. Karbonizasyon sıcaklığının artırılmasıyla elde edilen aktif karbon örneklerinin kül içeriğinde artış gözlenmiştir. Sıcaklığın artırılması ile fındık kabuklarından uzaklaşan uçucu bileşenlerin miktarının artması, külün karbonizasyon ürünü içerisindeki ağırlık fraksiyonunu arttırmaktadır. Karbonizasyon sonucu ortamdaki uzaklaştırılmayan asit miktarının da aktif karbonun kül içeriğini artırdığı belirtilmektedir (Laine et. al. 1989, Şen 2009). Bu durum SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyde bulunan fosfor artıkları ile açıklanabilmektedir. Karbonizasyon süresinin artırılması ile üretilen aktif karbonun kül içeriğinin önemli oranda değişmediği gözlenmiştir.

6.1.2 Aktif karbon numunelerinin karbonizasyon verimi

Deneyleer sonucu elde edilen aktif karbon numunelerinin karbonizasyon öncesi ve sonrası ağırlıkları ölçülerek karbonizasyon verimleri hesaplanmıştır.

Üretilen aktif karbon numunelerinin karbonizasyon süresi sabit tutulmak kaydıyla asit konsantrasyonuna ve karbonizasyon sıcaklığı değişimine göre karbon verimlerini incelediğinde (Şekil 6.1, Şekil 6.2, Şekil 6.3) asit konsantrasyonu artışı ile birlikte önce düşüş gösteren karbon verimleri %65 asit konsantrasyonuna doğru artış göstermektedir.

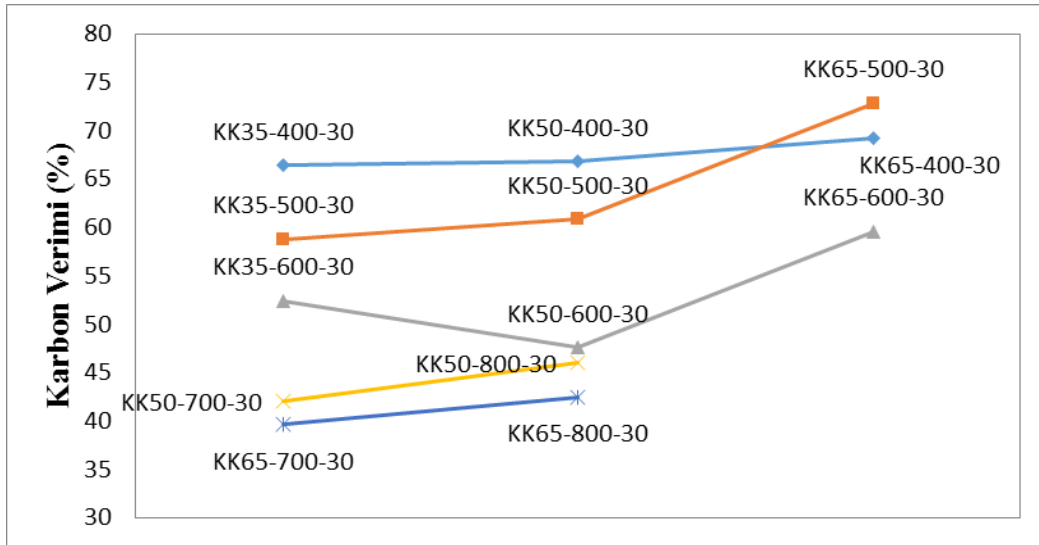
Ancak asit konsantrasyonunun etkisi, karbonizasyon sıcaklığına göre karbon verimi üzerinde daha az etkili olduğu görülmektedir. Karbonizasyon sıcaklığı artışıyla beraber karbon veriminin belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak fındık kabuğu bünyesinde bulunan lignoselülozik maddenin yapısındaki karbonun bozunması bunun yanında daha fazla uçucu maddenin uzaklaşması bu durumun oluşmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Şentorun - Shalaby vd. (2006) yaptıkları çalışmada, farklı aktivasyon sıcaklıklarının aktif karbon katı ürün verimini etkilediğini ve sıcaklık arttıkça aktif karbon veriminin azaldığını gözlemlemişlerdir. Sudaryanto vd. (2006) yaptıkları çalışmada benzer sonuçlar elde etmişler ve 923 K'in üzerindeki sıcaklıklarda, katı ürün veriminin, hammaddenin sabit karbon değerinin de altına düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Çalışmada, aktivasyon süresinin aktif karbon katı ürün verimine etkisini incelendiğinde süre artışına bağlı olarak bir miktar arttığı ancak 120 dk ya doğru lignoselülozik maddenin yapısındaki karbonun bozunması nedeniyle karbon verimleri göreceli olarak azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 6.4).

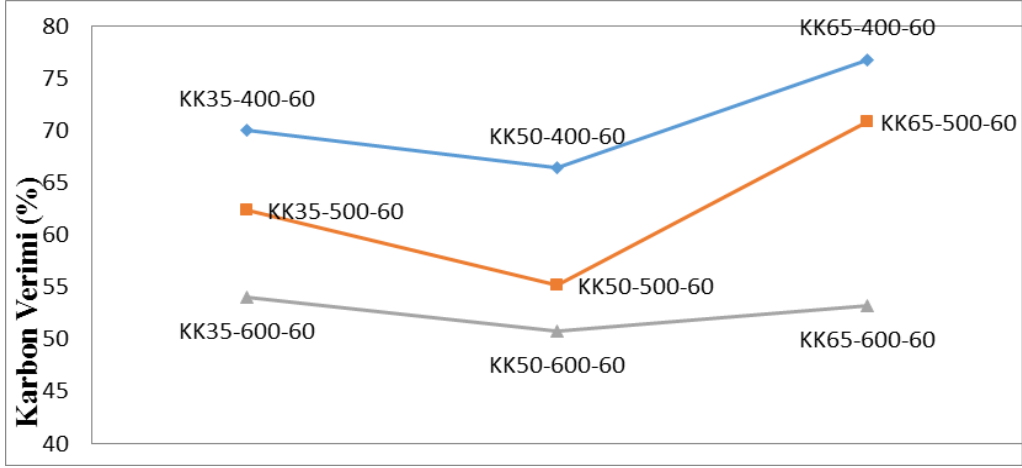
Haimour and Emeish (2006) hurma çekirdeklerinden aktif karbon ürettikleri çalışmalarında, aktivasyon süresinin (15-120 dakika) katı ürün verimi üzerine etkisini incelemişler ve süre arttıkça katı ürün veriminin azaldığını tespit etmişlerdir. Bunun nedenini de uçucu maddelerin ortamdan hızla uzaklaşarak, kararlı bileşikler oluşturma eğilimi ile açıklamışlardır. Kim vd. (2004), ceviz kabuklarından aktif karbon ürettikleri çalışmalarında, aktivasyon süresinin aktif karbon katı ürün verimine etkisini incelemişler ve artan aktivasyon süresiyle verimin azaldığını tespit etmişlerdir.

Çizelge 6.2 Aktif karbon numunelerinin karbon verimleri.

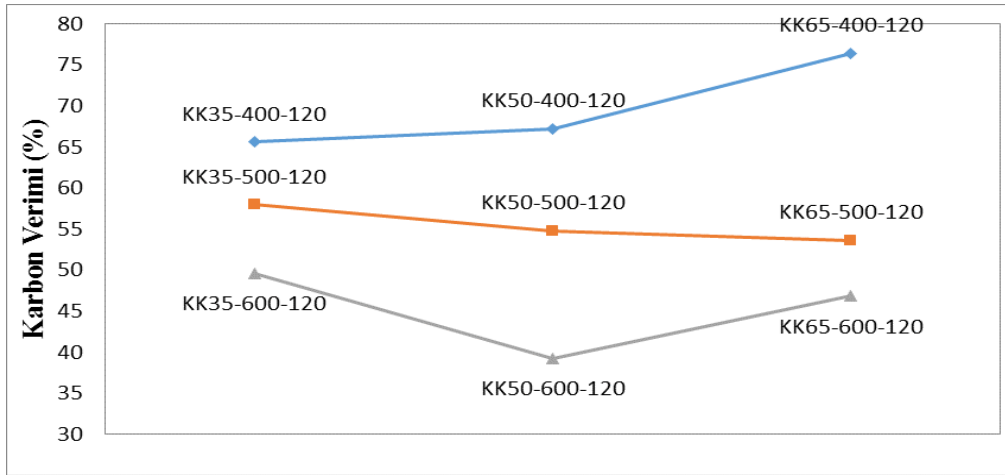
| Numune Kodu | Karbon Verimi (%) | Numune Kodu | Karbon Verimi (%) |
|--------------|-------------------|----------------|-------------------|
| KK35-400-30 | 66,4 | KK50-600-60 | 50,8 |
| KK50-400-30 | 66,8 | KK65-600-60 | 53,2 |
| KK65-400-30 | 69,2 | KK35-600-120 | 49,6 |
| KK35-400-60 | 70 | KK50-600-120 | 39,2 |
| KK50-400-60 | 66,4 | KK65-600-120 | 46,8 |
| KK65-400-60 | 76,8 | KK50-700-30 | 42 |
| KK35-400-120 | 65,6 | KK50-800-30 | 39,6 |
| KK50-400-120 | 67,2 | KK65-800-30 | 42,4 |
| KK65-400-120 | 76,4 | KK65-700-30 | 46 |
| KK35-500-30 | 58,8 | BS3-65-500-60 | 68,4 |
| KK50-500-30 | 60,8 | BS5-65-500-60 | 78 |
| KK65-500-30 | 72,8 | BS10-65-500-60 | 60,8 |
| KK35-500-60 | 62,4 | B3-65-500-60 | 44,8 |
| KK50-500-60 | 55,2 | B5-65-500-60 | 43,2 |
| KK65-500-60 | 70,8 | B10-65-500-60 | 52 |
| KK35-500-120 | 58 | B3-65-600-30 | 37,6 |
| KK50-500-120 | 54,8 | B5-65-600-30 | 40 |
| KK65-500-120 | 53,6 | B10-65-600-30 | 43,2 |
| KK35-600-30 | 52,4 | B3-35-500-60 | 39,2 |
| KK50-600-30 | 47,6 | B5-35-500-60 | 41,6 |
| KK65-600-30 | 59,6 | B10-35-500-60 | 47,6 |
| KK35-600-60 | 54 | | |



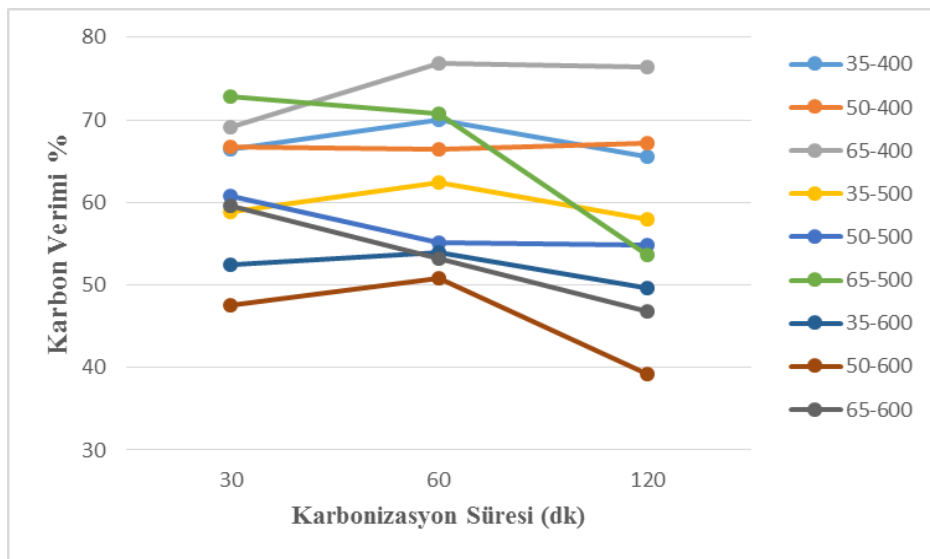
Şekil 6.1 30 dk karbonizasyon da sıcaklık - asit konsantrasyona bağlı verim grafiği.



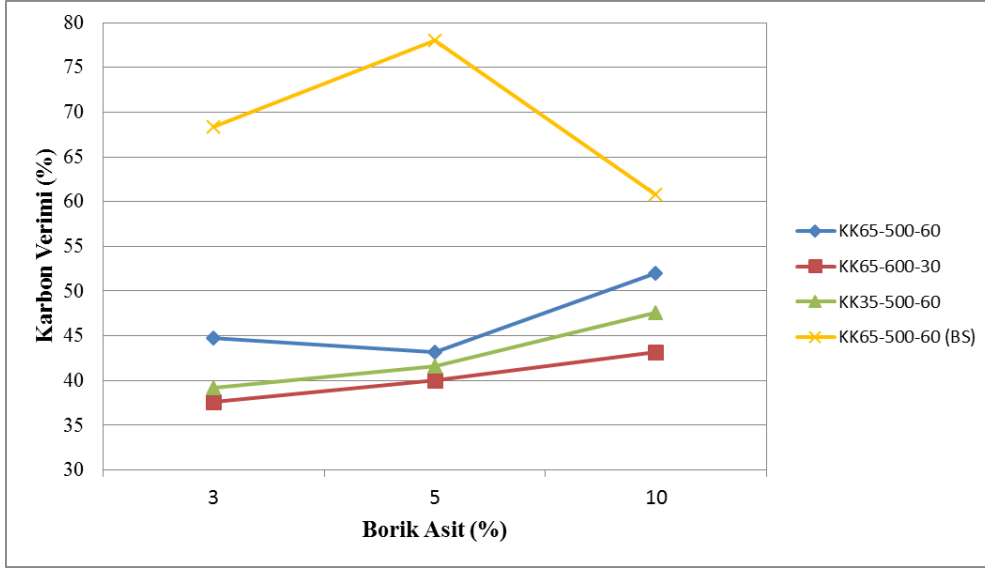
Şekil 6.2 60 dk karbonizasyon da sıcaklık - asit konsantrasyona bağlı verim grafiği.



Şekil 6.3 120 dk karbonizasyon da sıcaklık - asit konsantrasyona bağlı verim grafiği.



Şekil 6.4 Karbonizasyon süresine bağlı olarak karbonizasyon verimi.



Şekil 6.5 Borik asit konsantrasyonuna bağlı karbon verimleri.

KK65-500-60, KK65-600-30, KK35-500-60 kodlu numuneler ile bu numunelerin borik asit ile aktivasyonu sonucu elde edilen grafik incelendiğinde (Şekil 6.5) borik asidin karbon verimine düşürücü etki yaptığı görülmektedir. Bunun nedeninin ise borik asidin fındık kabuğunun lingoselülozik yapısını bozması sonucu daha fazla kütle kaybına neden olduğu düşünülmektedir. Ancak borik asit konsantrasyonunun artışına bağlı olarak karbon veriminde az da olsa bir iyileşme gözükmemektedir. Karbonizasyon sonrası borik asit ile muamele edilen numunelerin karbon verimleri fosforik asit ve fosforik asit + borik asit aktivasyonuna göre karbon verimleri daha yüksek çıkmıştır bunun da borik asidin aktif karbon yüzey ve gözeneklerine yerleşmiş olması düşünülmektedir.

6.1.3 Aktif karbon numunelerinin iyot sayısı ve BET analizi sonuçları

İyot sayısı aktif karbonların küçük molekülleri adsorplama yeteneği hakkında bize bilgi önemli testlerden birisidir. İyot sayısı aynı zamanda gözenekliliğin göstergesi olması sebebiyle bize yüzey alanı hakkında bilgi vermektedir.

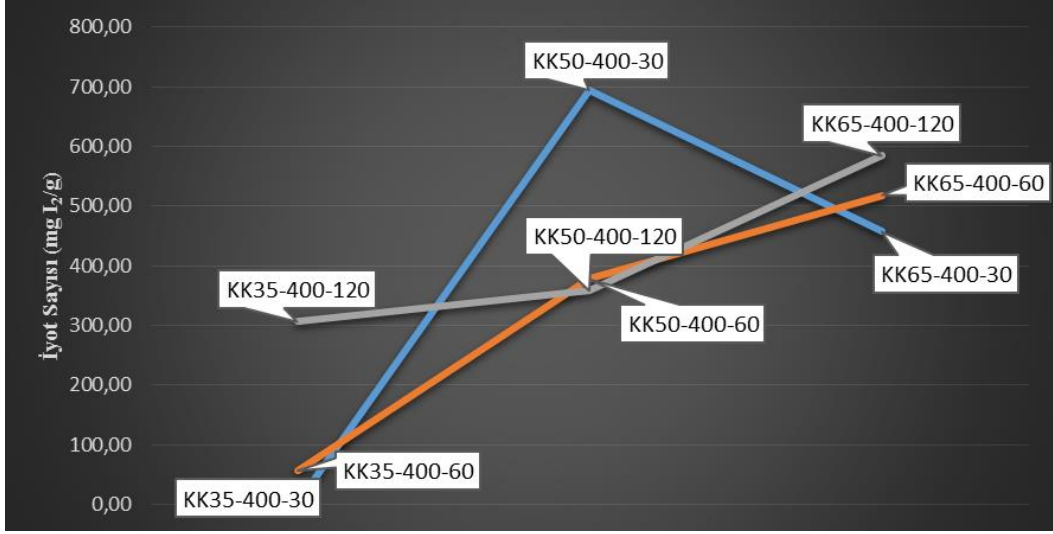
Özçimen (2007), fındık kabuğu, kestane kabuğu, kayısı ve üzüm çekirdeği kullanarak ürettiği aktif karbonların iyot sayısı ölçümlerini gerçekleştirmiş ve iyot sayısı değerlerinin, BET yüzey alanı ölçümleriyle paralellik gösterdiğini bulmuştur. En yüksek iyot sayısı değerine (785 mg/g), yüzey alanı (1319 m²/g) en büyük olan kestane kabuğundan üretilen hammadde ile ulaşıldığını bildirmiştir. Köseoğlu (2005) da,

portakal kabuğundan farklı kimyasallar kullanarak aktif karbon üretimi yaptığı çalışmada, BET yüzey alanının artışı ile iyot sayısı değerlerinin arttığını tespit etmiştir. Döşemen (2009), kestane kabuğundan üretilen aktif karbon numunesinin iyot sayısı ve BET yüzey alanı ölçümlerini gerçekleştirmiş. İyot sayısını 917 mg/g ve yüzey alanını 1823 m²/g olarak hesaplanmıştır.

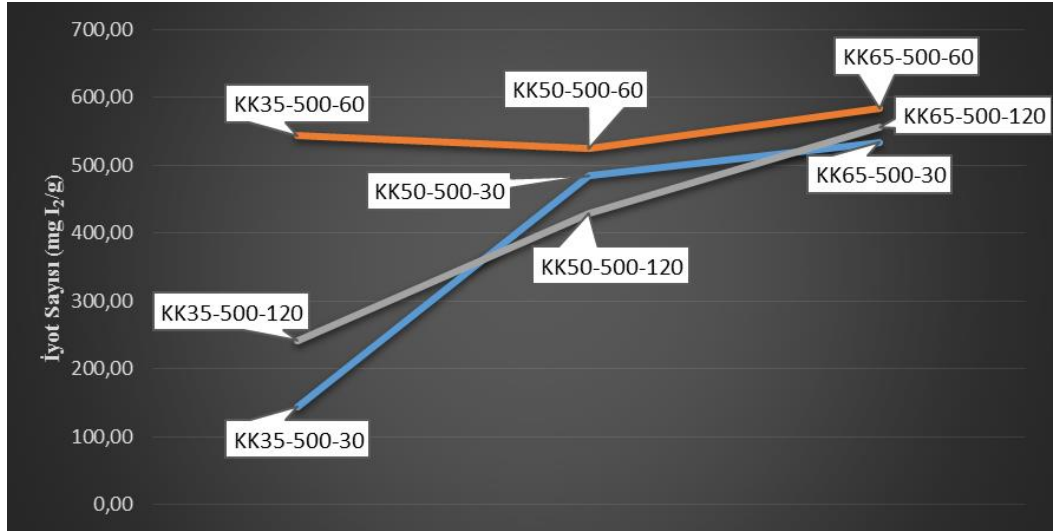
Çizelge 6.3’de görüldüğü gibi en yüksek iyot sayısı ve yüzey alanı BS5-65-500-60 kodlu numune de elde edilmiştir. Şekil 6.4, 6.5, 6.6’da görüldüğü gibi asit konsantrasyonu artışına bağlı olarak iyot sayılarında artış gözlemlenmiştir. Çizelge 6.4’deki por çapı ve por hacmi değerleri de bu sonuçları desteklemektedir.

Çizelge 6.3 Aktif karbon numunelerinin iyot sayıları.

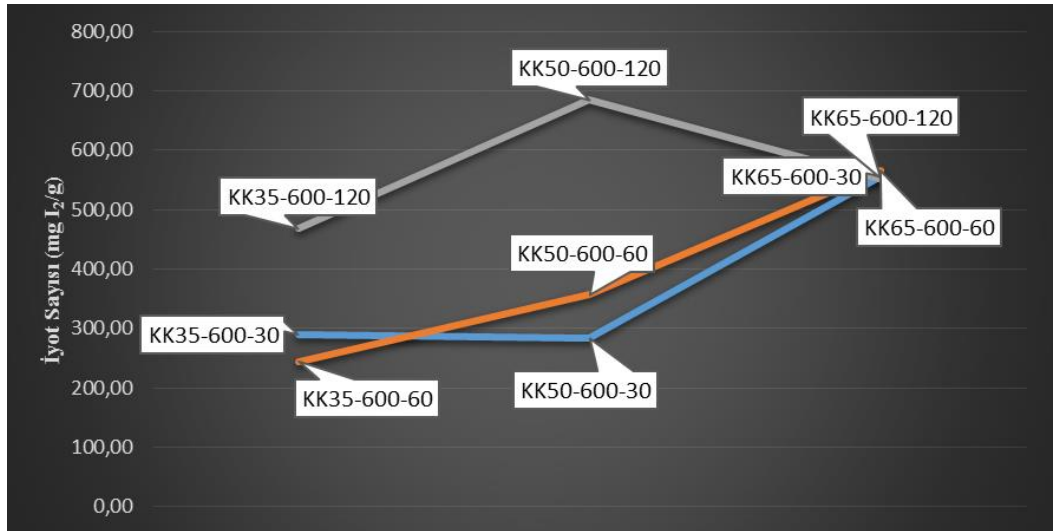
| Numune Kodu | İyot Sayıları (mg I₂/g) | Numune Kodu | İyot Sayıları (mg I₂/g) |
|--------------------|-----------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------------|
| KK35-400-30 | 2,26 | KK50-600-60 | 356,74 |
| KK50-400-30 | 695,50 | KK65-600-60 | 565,66 |
| KK65-400-30 | 457,50 | KK35-600-120 | 468,63 |
| KK35-400-60 | 57,52 | KK50-600-120 | 685,19 |
| KK50-400-60 | 377,64 | KK65-600-120 | 552,74 |
| KK65-400-60 | 518,48 | KK50-700-30 | 181,82 |
| KK35-400-120 | 306,96 | KK50-800-30 | 308,40 |
| KK50-400-120 | 358,15 | KK65-800-30 | 433,89 |
| KK65-400-120 | 584,81 | KK65-700-30 | 345,67 |
| KK35-500-30 | 143,87 | BS3-65-500-60 | 792,12 |
| KK50-500-30 | 484,32 | BS5-65-500-60 | 948,20 |
| KK65-500-30 | 534,03 | BS10-65-500-60 | 582,30 |
| KK35-500-60 | 543,52 | B3-65-500-60 | 168,56 |
| KK50-500-60 | 524,02 | B5-65-500-60 | 116,76 |
| KK65-500-60 | 583,32 | B10-65-500-60 | 191,60 |
| KK35-500-120 | 241,13 | B3-65-600-30 | 136,25 |
| KK50-500-120 | 428,86 | B5-65-600-30 | 132,57 |
| KK65-500-120 | 556,52 | B10-65-600-30 | 100,10 |
| KK35-600-30 | 289,56 | B3-35-500-60 | 160,92 |
| KK50-600-30 | 283,58 | B5-35-500-60 | 138,41 |
| KK65-600-30 | 556,71 | B10-35-500-60 | 109,06 |
| KK35-600-60 | 245,06 | | |



Şekil 6.6 400°C sıcaklıkta asit konsantrasyonu ve süreye bağlı iyot sayısı grafiği.



Şekil 6.7 500°C sıcaklıkta asit konsantrasyonu ve süreye bağlı iyot sayısı grafiği.

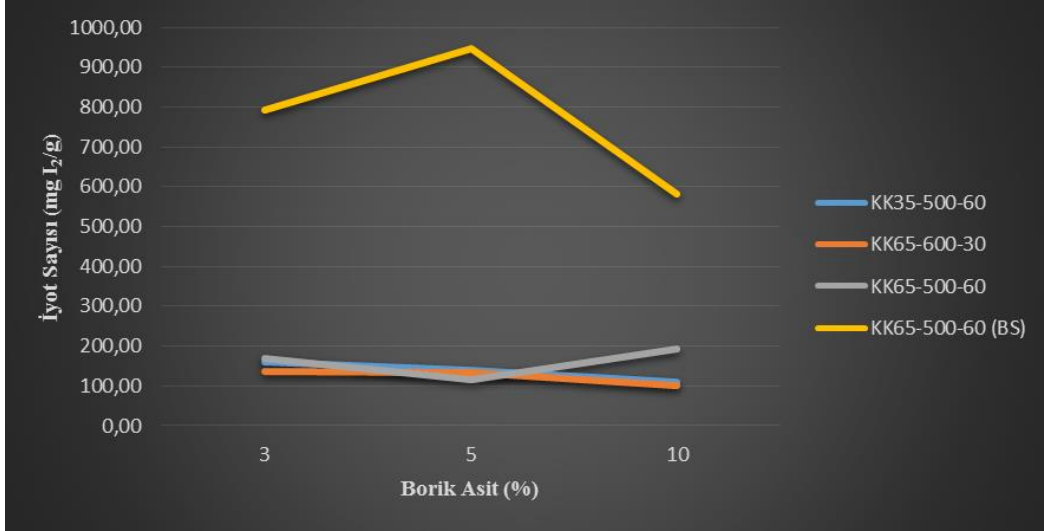


Şekil 6.8 600°C sıcaklıkta asit konsantrasyonu ve süreye bağlı iyot sayısı grafiği.

İyot sayısının yüzey alanıyla paralellik göstermesi sebebiyle önce iyot sayıları deneylerle tespit edilmiştir. Deneyler sonucu elde edilen numunelerden yüksek iyot sayısına sahip numunelerin yüzey alanı ölçümleri BET analiz yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanı analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM merkezinde yapılmıştır. Yüzey alanı sonuçlarının yanı sıra aktif karbon numunelerinin por çapı, por hacmi ve por yüzey alanı gibi değerleri de hesaplanmıştır (Çizelge 6.4).

Çizelge 6.4 Aktif karbon numunelerinin yüzey alanı, por yüzey alanı, por hacmi ve por çapları.

| Numune Kodu | Kümülatif Por Yüzey Alanı (m²/g) | Kümülatif Por Hacmi (cm³/g) | Ortalama Por Çapı (nm) | Yüzey Alanı (m²/g) |
|--------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| KK50-400-30 | 74,774 | 0,052867 | 2,828 | 743,733 |
| KK50-500-30 | 52,549 | 0,037578 | 2,860 | 593,617 |
| KK50-600-30 | 42,614 | 0,031570 | 2,963 | 444,974 |
| KK50-700-30 | 10,473 | 0,008692 | 3,319 | 95,452 |
| KK50-800-30 | 30,282 | 0,021348 | 2,819 | 293,476 |
| KK35-500-60 | 76,859 | 0,052856 | 2,750 | 935,420 |
| KK50-600-60 | 44,005 | 0,030134 | 2,739 | 441,811 |
| KK65-500-120 | 49,036 | 0,033650 | 2,744 | 448,479 |
| KK65-600-120 | 66,884 | 0,042951 | 2,568 | 508,126 |
| KK65-500-30 | 27,313 | 0,020838 | 3,051 | 332,323 |
| KK50-600-120 | 98,561 | 0,065896 | 2,674 | 866,536 |
| KK50-500-60 | 49,726 | 0,034481 | 2,773 | 509,683 |
| KK65-600-60 | 76,333 | 0,049503 | 2,594 | 607,983 |
| KK65-600-30 | 86,132 | 0,057988 | 2,693 | 913,320 |
| KK65-500-60 | 136,491 | 0,090075 | 2,639 | 1071,291 |
| B3-65-500-60 | 16,543 | 0,011766 | 2,845 | 170,325 |
| B5-65-500-60 | | 0,045210 | | 129,068 |
| B10-65-500-60 | 3,992 | 0,004267 | 4,274 | 8,848 |
| BS3-65-500-60 | 214,738 | 0,118603 | 2,209 | 1022,884 |
| BS5-65-500-60 | 210,930 | 0,134072 | 2,542 | 1220,920 |
| BS10-65-500-60 | 62,992 | 0,043830 | 2,783 | 644,586 |



Şekil 6.9 Borik asit konsantrasyonuna bağlı iyot sayısı grafiği.

Borik asidin aktif karbon numuneleri üzerine etkilerini incelediğimizde KK65-500-60 aktif karbon numunesinin yüzey alanı 1071,29 m²/g iken aynı numunenin çeşitli konsantrasyonlarda borik asitle aktivasyonu sonucu elde edilen B3-65-500-60, B5-65-500-60, B10-65-500-60 kodlu numunelerde yüzey alanlarının sırasıyla 170,33 m²/g, 129,07 m²/g, 8,85 m²/g olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre borik asidin fosforik asidi takiben kullanılması ile aktif karbonlarda yüzey alanını düşürücü etki yaptığı görülmüştür. Ayrıca bu numunelerin por çaplarının büyüklüğü ve por hacminin küçüklüğü de bu sonucu desteklemektedir. Yüzey alanının borik asit aktivasyonu ile düşmesine borik asidin fındık kabuğunu daha kırılğan yapması sonucu karbonizasyon sırasında oluşan gözenek yapılarının çökmesi ve bu gözeneklerde çeşitli materyallerin kalmasının neden olduğu düşünülmektedir.

Karbonizasyon sonrası oluşan ürünün, borik asitle muamele edilmesiyle elde edilen BS3-65-500-60, BS5-65-500-60, BS10-65-500-60 kodlu numuneleri incelediğimizde yüksek yüzey alanı, yüksek iyot sayısı ve düşük por çapları elde edildiği görülmektedir (Şekil 6.7). Ancak borik asit konsantrasyonunun artışına bağlı olarak önce yüzey alanı artarken daha sonra tekrar düşüş gözlemlenmiştir. Aktif karbon numunelerinde yüzey alanının yüksek çıkması, borik asidin aktif karbon numunelerinin gözeneklerinde bulunan materyalleri temizlemesi ile açıklanabilir. Ancak %10 konsantrasyonda yüzey alanı düşük çıkmaktadır bu durum borik asit konsantrasyonunun yüksek olması nedeniyle numune gözeneklerinde birikmesinin etkili olduğu düşünülmektedir.

6.1.4 Cıva porozimetre analizleri

Cıva porozimetresi analizi sonucu KK65-500-60 kodlu numunenin gözeneklilik değeri %31,05 iken BS5-65-500-60 kodlu numunenin gözeneklilik değeri %36,51 olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre borik asidin aktif karbon gözeneklerindeki safsızlıkları temizleyerek yüksek yüzey alanı elde edilmesinde etkili olduğu görülmüştür. Numunelerin yüzey alanı değerleride bu sonuçları desteklemektedir. Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.6'da numunelere ait analiz sonuçları incelendiğinde ise borik asit ilavesi ile yapılan çalışmanın toplam gözenek alanı açısından daha iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir.

Çizelge 6.5 BS5-65-500-60 kodlu numunenin cıva porozimetresi analiz sonuçları.

| Parametre | Değerler |
|---------------------------------|---------------------------|
| Toplam hacme sızma | 0,5442 mL/g |
| Toplam gözenek alanı | 150,102 m ² /g |
| Orta değer gözenek çapı (birim) | 895,7 nm |
| Orta değer gözenek çapı (alan) | 4,7 nm |
| Ortalama gözenek çapı (4V/A) | 14,5 nm |
| Yığın yoğunluğu 0,52 psia | 0,6709 g/mL |
| Belirgin (iskelet)yoğunluğu | 1,0568 g/mL |
| Porozite | %36,51 |
| Kullanılan kök hacmi | %29 |

Çizelge 6.6 KK65-500-60 kodlu numunenin cıva porozimetresi analiz sonuçları.

| Parametre | Değerler |
|---------------------------------|--------------------------|
| Toplam hacme sızma | 0,3331 mL/g |
| Toplam gözenek alanı | 79,457 m ² /g |
| Orta değer gözenek çapı (birim) | 1111,2 nm |
| Orta değer gözenek çapı (alan) | 4,7 nm |
| Ortalama gözenek çapı (4V/A) | 16,8 nm |
| Yığın yoğunluğu 0,52 psia | 0,9322 g/mL |
| Belirgin (iskelet)yoğunluğu | 1,3521 g/mL |
| Porozite | %31,05 |
| Kullanılan kök hacmi | %23 |

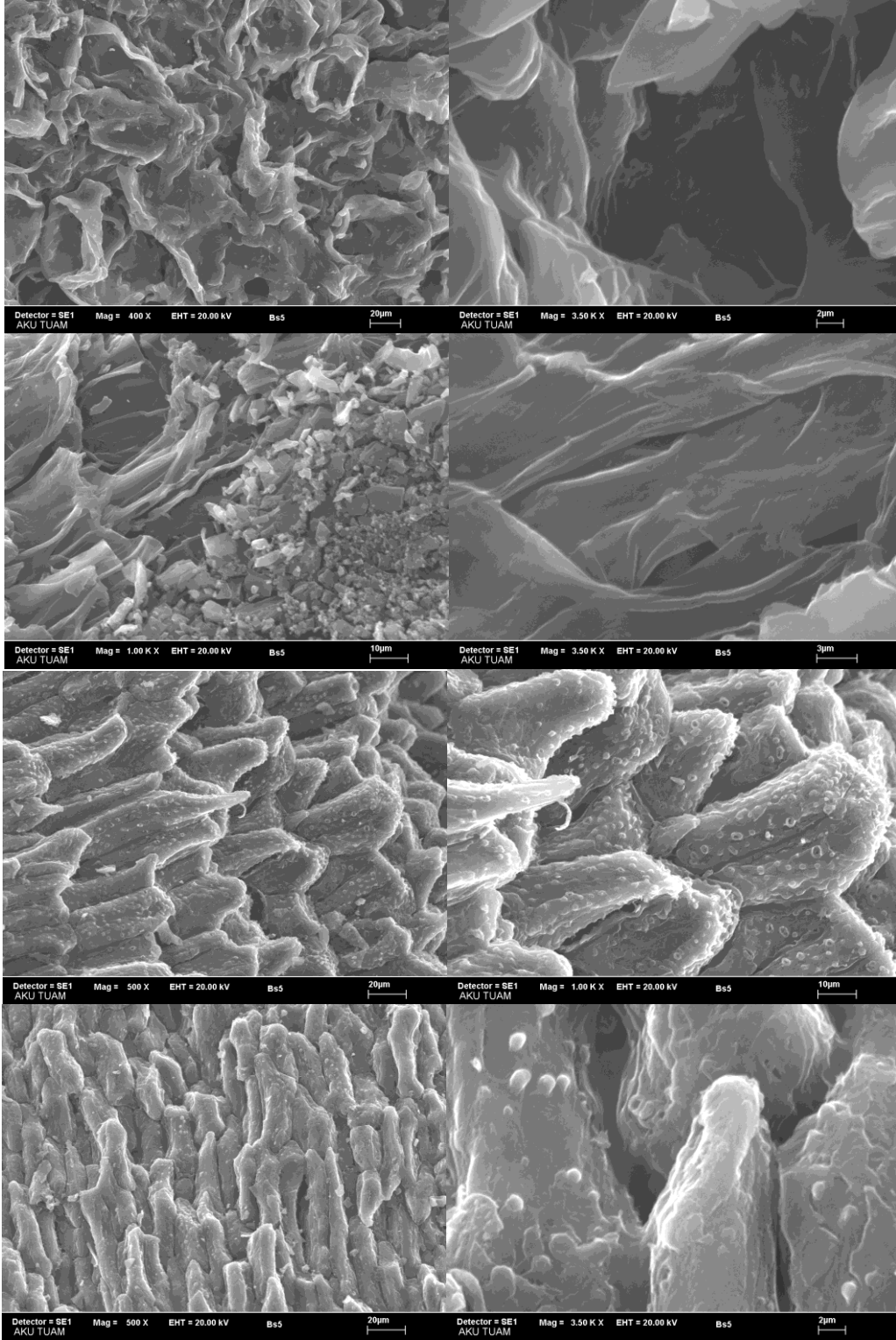
6.1.5 SEM analizi

Kimyasal aktivasyon yöntemi uygulanarak optimum koşullarda üretilen KK65-500-60 (Şekil 6.10) ve BS5-65-500-60 (Şekil 6.11) kodlu aktif karbon numunelerinin SEM görüntüleri 400 ile 3500 arasında değişen çeşitli büyütme oranları için LEO 1430 VP

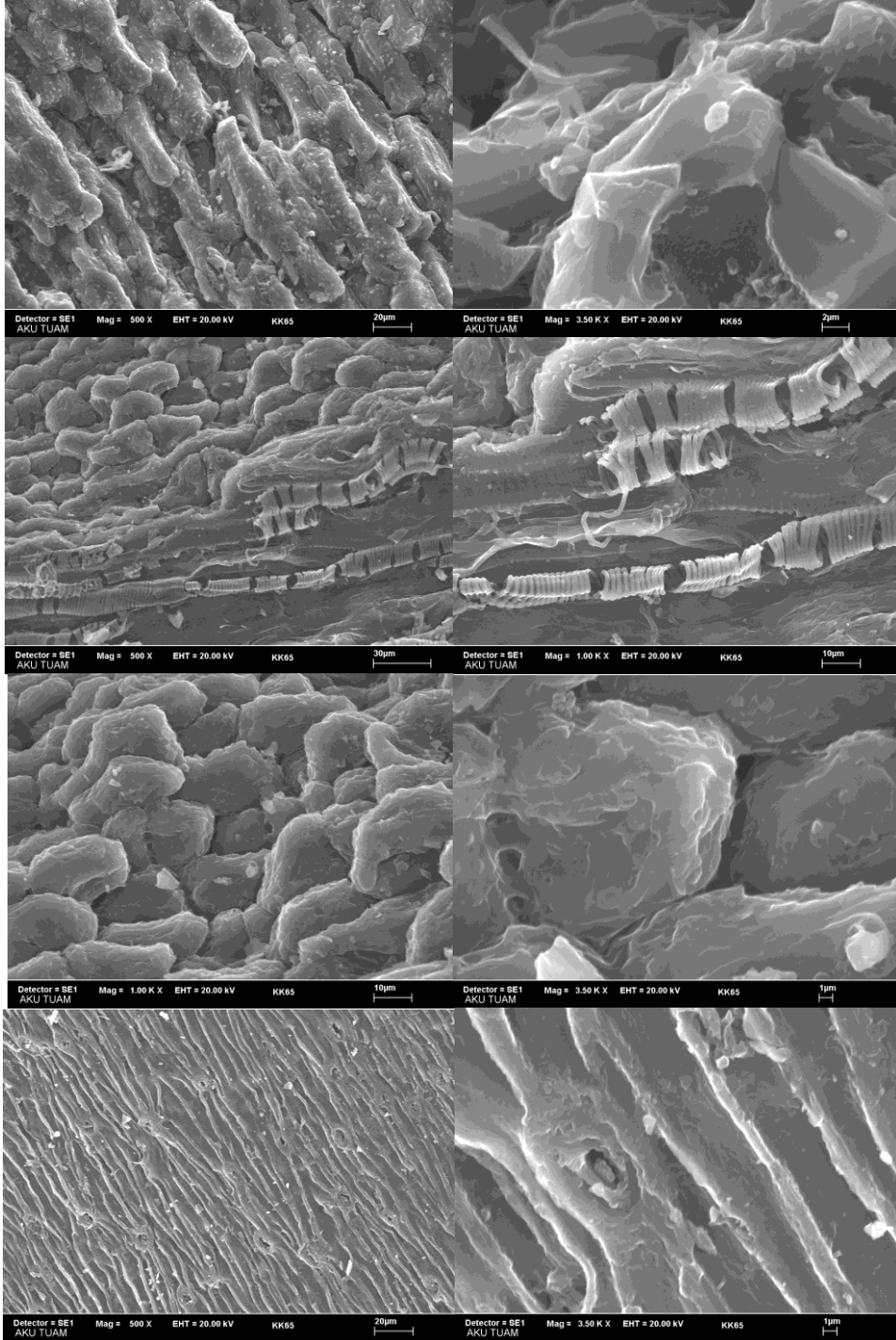
model cihaz kullanılarak belirlenmiş ve meydana gelen gözenek yapıları görüntülü olarak elde edilmiştir.

KK65-500-60, BS5-65-500-60 kodlu aktif karbon numunelerinin görüntülerini incelediğimizde yüzey görüntüsü net bir şekilde gözenekliliği göstermemektedir. Bu da oluşan gözenekliliğin makro boyutlu olmaması nedeniyle, dış yüzeyde değil önemli ölçüde numunenin iç kısımlarında geliştiğini göstermektedir. Yüksek büyütme oranlarında numuneler incelendiğinde ise numunelerin gözenek yapısı daha net şekilde görülmektedir. Bu da oluşan gözenek yapısının makro gözenekten ziyade mezo ve mikro gözenekten oluştuğunu göstermektedir.

Aktif karbon numunelerinin yüksek büyütme oranlarında numunenin yapısında değişik maddelere rastlanmıştır. Aktif karbonların yüzeyinde görülen yabancı maddelerin EDX analizi yapılmış ve yüzeyde fosfor olduğu tespit edilmiştir. Numunelerin yüzeyinde bulunan fosforun aktivasyon işlemi sırasında aktif karbonların bünyesinde kalan ve yıkama ile uzaklaştırılamayan fosforik asit kalıntılarında geldiği tespit edilmiştir. Yüzeyde bulunan fosforun aktif karbonun yapısında kalıp belirli safsızlıklara yol açtığı görülmüştür.



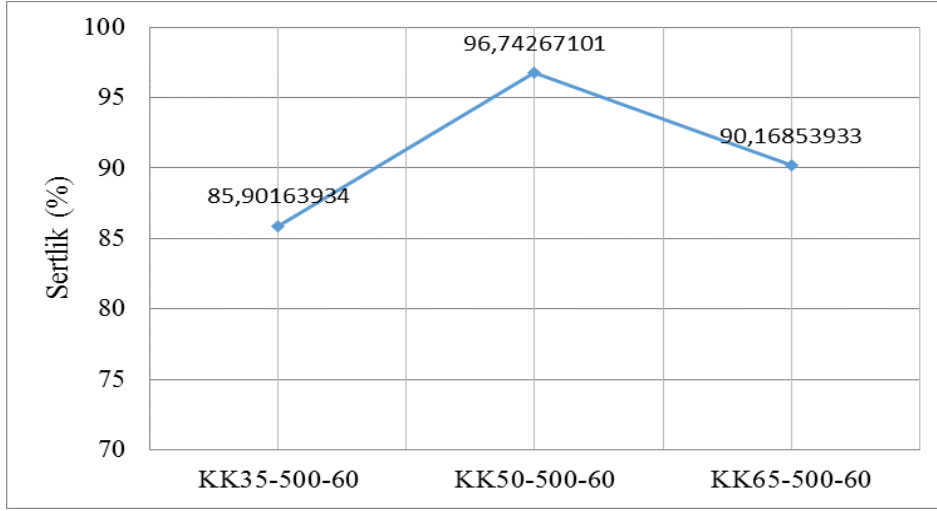
Şekil 6.10 KK65-500-60 kodlu numunenin SEM görüntüleri.



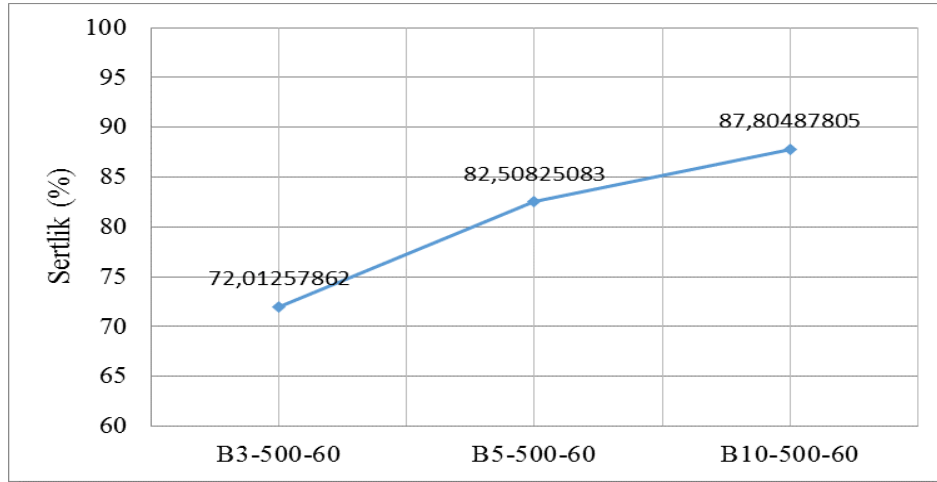
Şekil 6.11 BS5-65-500-60 kodlu numunenin SEM görüntüleri.

6.1.6 Sertlik analizi

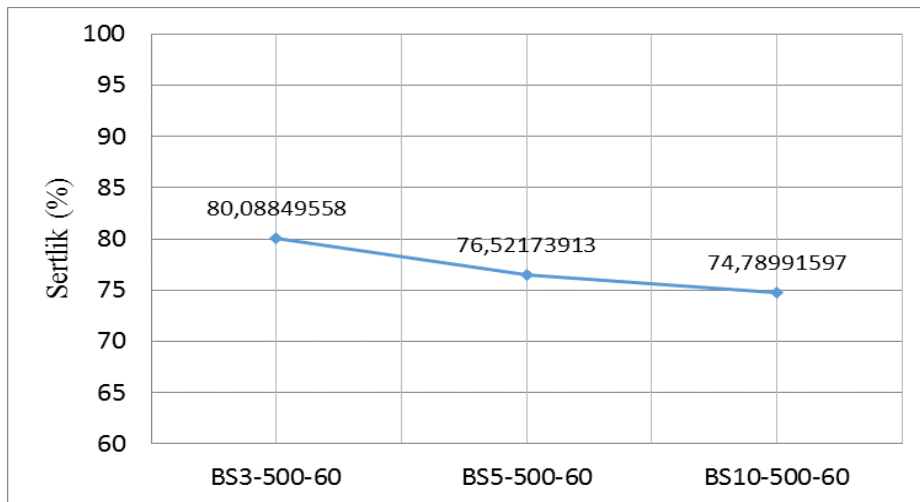
Üretilen aktif karbon numunelerinin bir kısmı ASTM standardına uygun olarak sertlik analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.12, Şekil 6.13 ve Şekil 6.14'de verilmiştir.



Şekil 6.12 Fosforik asit ile üretilen aktif karbon numunelerinin sertliği.



Şekil 6.13 Fosforik asit +borikasit ile üretilen aktif karbon numunelerinin sertliği.



Şekil 6.14 Aktif karbon + borik asit ile üretilen aktif karbon numunelerinin sertliği.

Üretilen aktif karbonların sertliğine fosforik asit ve borik asidin etkisine baktığımızda fosforik asit aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbon numunelerinin sertliğinin fosforik asit + borik asit aktivasyonu ve aktif karbonun borik asit ile muamelesine göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

Fosforik asit konsantrasyonunun %35 asit konsantrasyonunda en düşük iken %50 asit konsantrasyonunda en yüksek seviyeye çıkmaktadır. %65 asit konsantrasyonda sertlikte düşüş gözlemlense de %35 asit konsantrasyondan daha yüksek seviyededir. Asit konsantrasyonu sertlik üzerinde olumlu etki yaptığı düşünülmele birlikte asit konsantrasyonun fazla artışıyla aktif karbonlarda aşınma direnci düşmekte ve sertlikleri düşmektedir. Bu nedenle sertlik için optimum fosforik asit konsantrasyonu %50 olarak belirlenmiştir.

6.1.7 Adsorpsiyon Sonuçları

Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen veriler incelendiğinde Cr(VI) iyonunu artışına bağlı olarak 3 numuneninde giderim oranının düştüğü görülmektedir. Fındık kabuğundan üretilen aktif karbonlar incelendiğinde ise daha yüksek yüzey alanına sahip BS5 65-500-60 kodlu numunenin Cr(VI) giderim oranının daha yüksek olduğu görülmektedir. Burada yüksek yüzey alanı ve borik asitin Cr(VI) iyonu gidermede olumlu etki yaptığı söylenebilir.

Adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde ise borik asit ile üretilen numunenin diğerlerine göre daha fazla adsorpsiyon kapasitine sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçta borik asitin adsorpsiyona etkisi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 6.7 ECS aktif karbonun adsorpsiyon sonuçları.

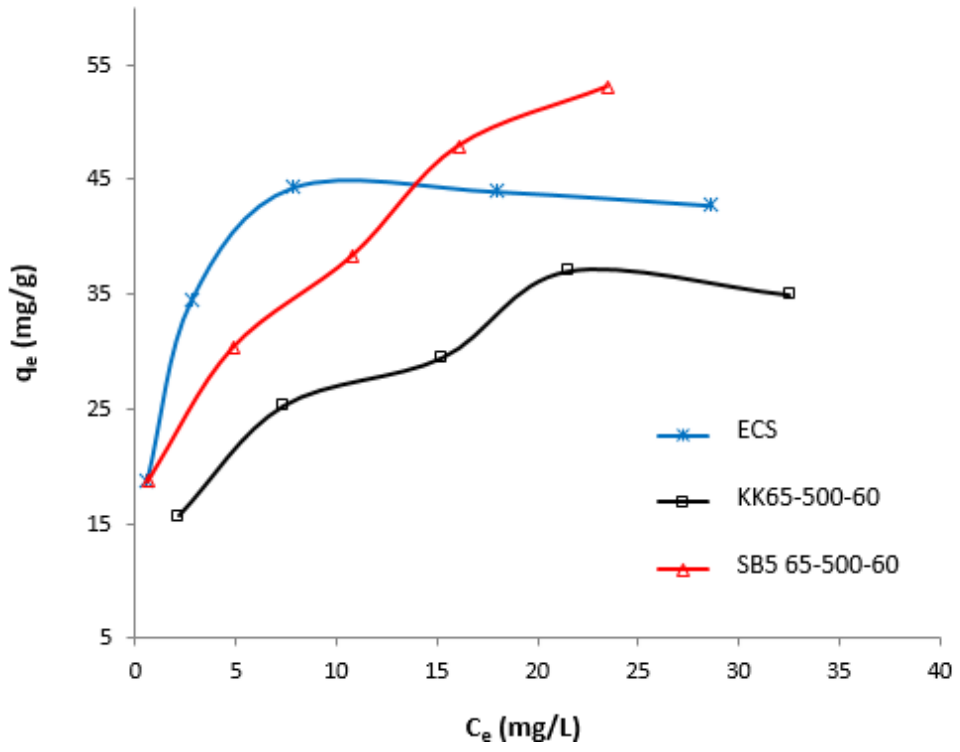
| ECS | | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| C_i (mg/L) | q_e (mg/g) | C_e (mg/L) | Giderim (%) |
| 10 | 18,82 | 0,59 | 94,1 |
| 20 | 34,46 | 2,77 | 86,15 |
| 30 | 44,34 | 7,83 | 73,9 |
| 40 | 43,96 | 18,02 | 54,95 |
| 50 | 42,76 | 28,62 | 42,76 |

Çizelge 6.8 KK65-500-60 kodlu numunenin adsorpsiyon sonuçları.

| KK65-500-60 | | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| C_i (mg/L) | q_e (mg/g) | C_e (mg/L) | Giderim (%) |
| 10 | 15,68 | 2,16 | 78,4 |
| 20 | 25,28 | 7,36 | 63,2 |
| 30 | 29,48 | 15,26 | 49,13 |
| 40 | 37,04 | 21,48 | 46,3 |
| 50 | 34,98 | 32,51 | 34,98 |

Çizelge 6.9 BS5 65-500-60 kodlu numunenin adsorpsiyon sonuçları.

| BS5 65-500-60 | | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| C_i (mg/L) | q_e (mg/g) | C_e (mg/L) | Giderim (%) |
| 10 | 18,7 | 0,65 | 93,5 |
| 20 | 30,3 | 4,85 | 75,75 |
| 30 | 38,36 | 10,82 | 63,93 |
| 40 | 47,88 | 16,06 | 59,85 |
| 50 | 53,06 | 23 | 53,06 |



Şekil 6.15 Aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon kapasiteleri.

7. SONUÇ ve ÖNERİLER

Fındık kabuğundan farklı koşullarda aktif karbon üretiminin gerçekleştirildiği bu çalışmada, aşağıda özetlenen sonuçlar elde edilmiştir:

1) Fındık kabuğunun kısa analizi neticesinde, düşük kül (%1), yüksek uçucu madde (%70,64) ve sabit karbon (%23,04) içeriği nedeniyle, aktif karbon üretimi için uygun bir hammadde olduğu tespit edilmiştir.

2) Farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen (400°C, 500°C, 600°C, 700°C ve 800°C) kimyasal aktivasyon deneylerinin sonucunda; sıcaklığın artması ile karbonizasyon veriminin düştüğü saptanmıştır. Ayrıca asit konsantrasyonunun, karbonizasyon sıcaklığına göre karbon verimi üzerinde daha az etkili olduğu görülmüştür.

3) Çalışmada, aktivasyon süresinin aktif karbon katı ürün verimine etkisini incelendiğinde süre artışına bağlı olarak bir miktar arttığı ancak 120 dk ya doğru karbon verimleri göreceli olarak azaldığı tespit edilmiştir.

4) Üretilen aktif karbonlara yapılan iyot sayısı deneyi sonucunda en yüksek iyot sayısına sahip numunenin 948,19 mg I₂/g ile BS5-65-500-60 kodlu numune olduğu tespit edilmiştir. Bu değerle paralel olarak en yüksek yüzey alanına sahip olan numune de 1220,919 m²/g ile BS5-65-500-60 olduğu görülmüştür. Ayrıca KK65-500-60 kodlu numuneninde yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür.

5) Belirlenen aktif karbon numunelerine yapılan sertlik analizi sonucunda en iyi sonucu %96'lık sertlik ile KK50-500-60 kodlu numune tespit edilmiştir. Borik asidin sertliğe etkisi incelenmiş ve borik asidin sertliğe negatif etki yaptığı tespit edilmiştir.

6) Yapılan deneyler sonucunda elde edilen aktif karbonlar içerisinden, en yüksek BET yüzey alanına ve uygun sertliğe sahip aktif karbonun üretimi için asit konsantrasyonunun %35, ısıtma hızının 10°C/dakika, karbonizasyon sıcaklığının 500°C ve karbonizasyon süresinin 60 dakika olduğu aktivasyon koşulları optimum deney

parametreleri olarak seçilmiştir. Seçilen numunenin sertliği %90 olarak hesaplanmış, BET yüzey alanı ise 1071,290 m²/g ölçülmüştür.

7) Optimum aktif karbon numunelerinin SEM görüntüleri incelenmiş ve aktif karbon numunelerinin mezo ve mikro gözeneğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca numunelerin yüzeyinde bulunan maddelerin EDX analizi yapılmış ve yüzeyde bulunan maddelerin yıkama sonucunda yüzeyden uzaklaştırılmayan fosforik asit kalıntıları olduğu tespit edilmiştir.

8) Civa porozimetresi analizi sonucu KK65-500-60 kodlu numunenin gözeneklilik miktarı %31,04 iken BS5-65-500-60 kodlu numunenin gözeneklilik miktarı %36,51 olarak belirlenmiştir.

9) Üretilen aktif karbonlarından belirlenen numunelere adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve yapılan deneyler sonucunda BS5-65-500-60 kodlu numunenin adsorpsiyon kapasitesinin KK65-500-60 kodlu numuneye göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu değerlere bakılarak borik asidin adsorpsiyona olumlu etki yaptığı tespit edilmiştir.

10) Yapılan çalışmalar sonucunda; fındık kabuğunun aktif karbon üretiminde kullanılabilecek potansiyel bir hammadde kaynağı olduğu tespit edilmiştir.

8. KAYNAKLAR

- Abak, H. (2008). Sulu çözeltilerden metilen mavisinin fındık kabuğu yüzeyine adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiği. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Açıkyıldız, M. (2011). Bitkisel Atıklardan Aktif Karbon Üretiminin Optimizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Addoun, A., Dentzer, J., Ehrburger, P. (2002). porosity of carbons obtained by chemical activation: effect of the nature of the alkaline carbonates. *Carbon*. **40**: 1140-1143
- Akyıldız, H. (2007). H₃PO₄ Aktivasyonu ile Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Alvim Feraz, M.C.M., Cabral Monteiro, J.L. (2000). Impegnated Activa Carbons Produce With Almond Shells-Influnce Of Impregnation Methodology. *Fuel*, **79**: 645-650.
- Altun, T. (2009). Düşük Maliyetli Bazı Doğal Adsorbanlar Kullanılarak Ağır Metallerin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonu. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- ASTM 2866-94 (2004). Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. American Society for Testing and Materials.
- ASTM D5832-98 (2003). Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples. American Society for Testing and Materials.
- ASTM D3802-79 (1999). Standard Test Method for Ball-Pan Hardness of Activated Carbon. American Society for Testing and Materials.
- Attia, A.A., Girgis, B.S. ve Fathy, N.A. (2008). Removal of Methylene Blue by Carbons Derived from Peach Stones by H₃PO₄ Activation: Batch and Column Studies. *Dyes and Pigments*, **76**: 282-289.
- Avcı Ö. A. (2008). Kayısı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon ile Çözeltilerden

- Krom (VI) Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aygün, A. (2002). Yerli Doğal Hammaddelerden Aktif Karbon Üretimi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Balcı, S. (1992). Kinetics of Activated Carbon Production From Almond Shell, Hazelnut Shell, and Beech Wood and Characterization of Products. A Ph.D Thesis, Chemical Engineering, Middle East Technical University, Ankara.
- Balık, H. (2007). Ordu'nun Ünye İlçesinde Palaz Fındık Çeşidi Klon Seleksiyonu. Yüksek Lisans Tezi, OMU Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Baloğlu, E. S. (2002). Aktifleştirilmemiş Fındık (*Corylus Avellena*) Kabuklarının Krom İyonlarının Arıtımında Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Bansal, R.C., Donnet J.B. and Stoeckli F. (1988). Active Carbon, *Marcel Dekker*, New York.
- Bandosz, T.J. (1999). Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide, *Carbon*, **37**: 483–491.
- Baquero, M.C., Giraldo L., Moreno J. C., Suarez-Garcia F., Martinez- Alonso A., Tascon J. M. D. (2003). Activated carbons pyrolysis of bean husks in presence of phosphoric acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **70**: 779-784.
- Baştuğ, F. (2008). Palmiye Kabuğu Kökenli Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Ağır Metal Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta
- Baykan, A. (2011). Düşey Boru Fırında Biyokütlenin Termal Davranımlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bennaddi H., Legras D., Rouzaud J. N., Begun F. (1998). Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood by phosphoric acid.
- Benaddi, H., Bandosz, T.J., Jagiello, J., Schwarz, J.A., Rouzaud, J.N., Legras, D.,

- Beguin, F. (2000). Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. *Carbon*, **38**: 669-674.
- Budinova, T., Ekinçi E., Yardım F., Grimm A., Björnbom E., Minkova V., Goranova M. (2006). Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation, *Fuel Processing Technology*.
- Berker, R. H., Hendrix, J. E. (1979). Cotton and other cellulosic polymers. *Flame Retardancy of Polymeric Materials*, **5**: 35-65
- Beton, İ. (2011). Zeytin Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbona CO₂ Adsorpsiyonun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- Boehm, H. P. (1966). Advances in Catalyst. *Academic Press*, New York.
- Boehm, H.P. (2002). Surface Oxides on Carbon and Their Analysis: A Critical Assessment. *Carbon*, **40**:145-149.
- Cimino, G., Passerini, A. and Toscano, G. (2000). Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell, *Water Research*, **34(11)**: 2955-2962.
- Crittenden, B., Thomas, W.J. (1998). Adsorption Technology & Design, 1. Baskı, Butterworth-Heineman yayınevi, Oxford.
- Corcho-Corral B., Olivares-Martin M., Fernandez-Gonzalez C., Gomez- Serrano V., Marcias-Garcia A. (2005). Preparation and characterisation of activated carbon from vine shoots by H₃PO₄ chemical activation, *Applied Surface Science*. **252**: 5961-5966.
- Çalışkan, T. (1995). Fındık Çeşit Kataloğu, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, TÜGEM, Ankara.
- Çetiner, E. (1990). “Doğu Karadeniz Bölgesi'nde Fındık Üretiminin Sorunları ve Verimliliği Arttırma Yönünde Alınması Gerekli Önlemler”, *Doğu Karadeniz Bölgesi'nde Tarımsal Üretim Verimlilik Sorunları Sempozyumu*, Ankara.
- Demir, C. (2006). Bor Minerallerinin Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Demir, T. ve Beyhan, N. (2000). Samsun İlinde Yetiştirilen Fındıkların Seleksiyonu Üzerine Bir Araştırma, *Türk. J. Agri. For*, **24**: 173-183.

- Demirbaş, A. (1996). Yields of oil products from thermochemical biomass conversion processes. *Energy Conversion and Management*, **39**: 685-690.
- Demirbaş, A. (1998). Kinetics for non-isothermal flash pyrolysis of hazelnut shell. *Bioresource Technology*, **66**: 247-252.
- Demirbaş, A. (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues, *Journal of a Analytical and applied Pyrolysis*, **72**: 243-248.
- Dertli, H. (2004). Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Aktif Karbon Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Diaz-Diaz M.A., Gomez-Serrano V., Fernandez Gonzalez C., Cuerda- Correa E.M., Marcias-Garcia A. (2004). Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of woods, *Applied Surface Science*, **238**: 309-313.
- Dietz, V.R. and Blachly, C.H. (1977). U.S. Patent, No: 40408029.
- Dikmen, O. (1990). Türkiye'nin Fındık Üretim ve Tüketim Dengesi, Türkiye'de Fındık Üretim-Tüketim Dengesi Semineri, Ankara.
- Döşemen, Y. (2009). Kestane Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ekici, H. S. (2007). Kayısı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonla Sulardan Fosfat ve Bakır(II) Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Erdoğan, V. (2001). Amerika Birleşik Devletlerinde Fındık Yetiştiriciliğinin Durumu. *Türk-Koop Ekin Dergisi*, **5(18)**: 70-76.
- Fennimore, J., Ruder, G. and Simmonite, D. (1978). U.S. Paten, No: 4076892.
- Fitzer, E., Kochling K.H., Boehm H. P. and Marsh H. (1995). Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995). *Pure and Applied Chemistry*, **67 (3)**: 473 – 506.
- Fierro V., Torne-Fernandez V., Celzard A. (2006). Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterisation. *Microporous and Mesoporous Materials*, **92**:

243-250.

- Galiatsatou, P., Metaxas, M. ve Kasselouri-Rigopoulou, V. (2001). Mesoporous Activated Carbon from Agricultural Byproducts. *Mikrochimica Acta*, **136**: 147-152.
- Gergova, K., Eser, S., 1996, Effects of activation method the pore structure of activated carbons from apricot stone. *Carbon*, **34**: 879-888
- Girgis, B.S., Attia, A.A. ve Fathy, N.A. (2007). Modification in Adsorption Characteristics of Activated Carbon Produced by H₃PO₄ Under Flowing Gases. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, **299**: 79–87.
- Gomez-Serrano V., Cuerda-Correa E.M., Fernandez-Gonzalez M.C., Alexandre-Franco M.F., Macias-Garcı A. (2005). Preparation of activated carbons from chestnut wood by phosphoricacid-chemical activation. Study of microporosity and fractal dimension. *Materials Letters*, **59**: 846– 853.
- Guo Y., Rockstrow D. A. (2007). Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation, *Bioresource Technology*. **98**: 1513-1521.
- Gülbayır, D. D. (2008). Şeftali Çekirdeği ve Polimer Esaslı Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Krom (IV) Giderimi. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gülensoy, H., Şengil, A. (1981). Aktif Karbon ve Üretimi. *Sakarya Devlet Mühendis ve Mimarlık Akademisi Dergisi*, **11**: 77- 90.
- Gündoğdu, A. (2010). Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon
- Gürten, İ.I. (2008). Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Haimour, N. M. and Emeish, S., (2006). Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid , *Waste Manangement*, **26**: 651-660.
- Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K. and Watkinson, A. P., (2000). Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, *Carbon*, **38**: 1873-1878.

- Hassler, J. (1967). Activated Carbon. *Chemical Publishing Co.*, London.
- Hendawy, A.N. (2003). Influence Of HNO₃ Oxidation On The Structure And Adsorptive Properties Of Corncob-Based Activated Carbon. *Carbon*, **41**: 713-722.
- Issabayeva, G., Aroua, M.K., Sulaiman, N.M. (2005). Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon. *Bioresource Technology*. **97**: 2350–2355.
- Jagtoyen, M., Derbyshire, F., (1998). Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ Activation. *Carbon*, **36**: 1085-1097.
- Jankowska, H., Swiatkowski, A., Choma, J. (1991). Active Carbon. *Ed. Ellis Horwood*, New York
- Kayalak, S. (2009). Türkiye Fındık Piyasasındaki Ekonomik Değişkenlerin Yapısal Değişimi ve Zaman Serisi Analizi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Katori, K., Nagai, H. and Shūki, Z. (1977). U.S. Patent, No: 4045368.
- 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.
- Köseoğlu, E. (2005). Tarımsal Yan Ürünlerden Kimyasal Aktivasyon ile Aktif Karbon Eldesi: Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Katyon Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Kulaç, A. (1997). Türk Fındık Piyasası ve Türk Fındığının Dış Talebinin Tahmini. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Trabzon.
- Küçükgül, E. Y. (2004). Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, **6**: 41-56
- Kyonati T. (1999). Control of pore structure in carbon. *Carbon*, **38**: 269-286
- Laine, J., Calafat, A. and Labady, M., (1989). Preparation and Characterization of Activated Carbons from Coconut Shell Impregnated with Phosphoric Acid. *Carbon*, **27(2)**: 191-195.

- Lillo-Rodenas, M.A. (2002). Understanding Chemical Reactions Between Carbons and NaOH and KOH an Insight Into the Chemical Activation Mechanism. *Carbon*, **41**: 267-275.
- Linsen, J.H. (1970). Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, *Academic Press*, London.
- Lussier, M.G., Shull, J.C. and Miller, D.J. (1994). Activated carbon from cherry stones, *Carbon*, **32**: 1493-1498.
- Lyons, J. W. (1970) Mechanism of fire retardation with phosphorus compounds: some speculation. *J.Fire and Flammability*, **1**: 302
- Marsh, H. and Rodriguez-Reinoso F. (2006). Activated Carbon. *First edition, Elsevier*, Oxford.
- Martinez, M. L., Torres M. M., Guzman C. A., Maestri D.M. (2006) Preparation and characteristics of activated carbon from olive Stones and walnut shells. *Industrial Crops and Products*, **23**: 23–28.
- Mattson, J.S., ve Mark, H.B. Jr. (1971). Activated Carbon. *Marcel Dekker*, New York.
- Mc Dougall, G.J.and Handcock, R.D. (1980)."Activated Carbons and Gold-A Literature Survey", *Minerals Science Engineering.*, 85-99
- Merameri, N., Aiouèche, F., Belhocine, D., Grib, H., Lounici, H., Piron, D.L., Yahiat, Y. (2000). Preparation of activated carbon from olive mill solid residue. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **75**: 625-631.
- Meteoğlu, M. (2006). Çeşitli Biyokütle Numunelerinin Yanma Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Nagai, H., Katori, K., Shūki, Z. and Amagi, Y. (1975). U.S. Patent, No:3909449.
- Nevskaia, D.M., Lopez, P.A., Lopez, G.J., Jerez, A. (2000). Preparation Of Activated Carbon From Sisal By Chemical Activation, 1 St Carbon Conference On Carbon, Vol II, Berlin Germany
- Newcombe, G. ve Dixon, D. (2006). Interface Science in Drinking Water Treatment, *Elsevier*, NSW Australia.

- Norit, N. V. (1983): “Activated Carbon” main grades of norit activated carbon and their applications, *Amersfoort*, The Netherlands.
- Orbak, İ. (2002). Tunçbilek Linyitinden Kimyasal Aktivasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Othmer, K. (1992). Encyclopedia of Chemical Technology, *John Wiley&Sons*. **4**: 1015-1035.
- Ozmak, M. (2010). Biyokütle Atıklardan Aktif Karbon Üretimi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Özçimen, D. (2007). Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Park, S.J., Jung, W.Y. (2002). Preparation Of Activated Carbons Derived From KOH Impregnated Resin. *Carbon*, **40**: 2021-2022.
- Patrick, J. W. (1995). Porosity in Carbons, Edward Arnold(eds), *Halsted Pres*, London.
- Piccione, S. and Urbanic, J.E. (1966). U.S. Patent, No: 329457227.
- Pollard, S. J. T., Fowler, G. D., Sollars, C. J. and Perry, R. (1992). Low-cost Adsorbents for Waste and Wastewater Treatment: A Review. *The Science of the Environment*, **116**: 31-52.
- Ruthven, D.M. (1984). Principles of adsorption and adsorption processes. *John Wiley&Sons Inc.*, New York.
- Selomulya, C., Meeyoo, V. ve Amal, R. (1999). Mechanisms of Cr(VI) Removal from Water by Various Types of Activated Carbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. **74**: 111-122.
- Suzuki, M. (1990). Adsorption Engineering, *Elsevier*, Tokyo.
- Sezer, K. (2010). Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Atıksulardaki 2,4-D ve Metribuzin Pestisitlerinin Adsorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Smisek, M. and Cerny, S. (1970). Active Carbon Manufacture, Properties and

- Application. *Elsevier Publishing Company*, New York.
- Strelko, V. (1999). Selective Removal of Heavy Metals Using Novel Active Carbons. Doktora Tezi, Loughborough Üniversitesi, İngiltere.
- Sterp, K., Wirth, H., Rottinger, G. and Hohmann, V. (1978). U. S. Patent 4, No: 07528221.
- Şen, N. (2009). Fındık Kabuklarından Aktif Karbon Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tez, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Şencan, S. (2001). Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel İyonu Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- Tekir, O. (2006). Fındık Zurufundan Aktif Karbon Eldesi ve Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Tuna, M. (1996). Batı Karadeniz Yöresi Fındık Kabuklarının Aktif Karbon Olarak Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Türkyılmaz, A. (2011). Bazı Bitkisel Atıklardan Aktif Karbon eldesi ve Yüzey Özellikleri. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Tüzün, C. (1999). Organik Kimya. Palme Yayınları, Ankara.
- Urbanic, J.E. and Sutt, R.F. (1973). U.S. Patent, No: 396244111.
- Uzun, I. (2008). Kavak Ağacı Artıklarından Aktif Karbon Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Yalçın, M. ve Arol, A.İ. (1993). Altın Metalürjisi İçin Yerli Kaynaklardan Aktif Karbon Üretimi. Türkiye XIII Madencilik Kongresi, Ankara.
- Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion & Management*, **45**: 651-671.
- Yang, T. Y. (2003), Adsorbents: Fundamentals And Applications. *A John Wiley&Sons Inc Publications*, New Jersey

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee D.H. and Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, **86**: 1781-1788.

Zall, D.M. (1975). U.S. Patent, No: 387 4518.

Weber, Jr., W.J. (1972). Physicochemical Processes for Water Quality Control, *John Wiley & Sons*, USA

Qiao, Z.A., Wang, Y., Gao, Y., Li, H., Dai, T., Liu, Y. and Huo, Q. (2010). Commercial activated carbons as the sources for producing multicolor photoluminescent carbon dots by chemical oxidation. *The Royal Society of Chemistry*, **46**(46): 8812-4.

Anonim, 2001. VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı (2001-2005). Gıda Sanayi ve Rekabet Edebilirlik Fındık İşleme Sanayi Özel İhtisas Alt Komisyonu Raporu.Yayın No: 2634, Ankara.

İnternet Kaynakları

1- http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001 Erişim Tarihi: 24.06.2015

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Cavit KUMAŞ
Doğum Yeri ve Tarihi : Altındağ /03.07.1989
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 05364021167/ cavitkumas89@hotmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Abidinpaşa YDAL, 2007
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, 2012
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, 2015

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl :Gümüşhane Üniversitesi Mühendislik Ve Doğa Bilimleri Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü
Araştırma Görevlisi (2015- Devam ediyor).