

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FINDIK KABUKLARINDAN AKTİF KARBON ELDE EDİLMESİ
VE KARAKTERİZASYONU**

Nihal ŞEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Ahmet ÖZER

**2009
ELAZIĞ**

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FINDIK KABUKLARINDAN AKTİF KARBON ELDE EDİLMESİ
VE KARAKTERİZASYONU

Nihal ŞEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez,/...../2009 tarihinde aşağıda belirtilen juri tarafından
oybirliği/oyçokluğu ile başarılı/başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Prof.Dr. Ahmet ÖZER Prof.Dr. Dursun ÖZER Doç. Dr. Mehmet ERDEM
(Danışman)

TEŞEKKÜR

Tez konumun seçiminde, deneysel çalışmalarım için gerekli olan cihaz ve kimyasalların temin edilmesinde ve tezimin yazılması aşamasında sabır ve deneyimlerini benden esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Ahmet ÖZER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca sağlanan uygun çalışma koşulları ve yardımları sebebiyle Kimya Mühendisliği Bölümü ve çalışanlarına da çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ŞEKİLLER LİSTESİ.....	III
TABLolar LİSTESİ.....	V
SİMGELER.....	VI
ÖZET.....	VII
ABSTRACT.....	IX
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Aktif Karbon ve Özellikleri	4
2.1.1 Aktif Karbonun Tanımı.....	4
2.1.2 Aktif Karbonun Tarihçesi.....	4
2.1.3.Karbon ve Aktif Karbonun Özellikleri.....	5
2.1.4. Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri	10
2.2. Aktif Karbon Üretimi.....	10
2.3.Aktif Karbonun Kullanım Alanları	12
2.4. Adsorpsiyon	14
2.4.1. Asorpsiyon Mekanizmaları	14
2.4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon (Van der Waals adsorpsiyonu)	15
2.4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	15
2.4.1.3. İyonik adsorpsiyon	15
2.4.2. Adsorpsiyon İzotermi.....	16
2.5. Aktif Karbon Hazırlanması İle İlgili Literatür Çalışması.....	22
3. MATERYAL VE METOD	26
3.1. Fındık Kabuklarının Temini ve Hazırlanması.....	26
3.2. Fındık Kabuklarının Aktifleştirilmesi	26
3.3. Fındık Kabuklarının Karbonizasyonu	26
3.4. Aktif Karbon Örneklerinin Bazı Karakteristiklerinin Belirlenmesi	28
3.4.1. Kül tayini.....	28
3.4.2. Karbon içeriği ve asitte çözünmeyen inorganik madde miktarı tayini	28
3.4.3. İyot sayısı tayini.....	29
3.4.4. Spesifik yüzey alanı tayini.....	31

3.4.5. Çözeltilerin hazırlanması	31
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	34
4.1. Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu.....	34
4.1.1. Karbonizasyon verimi ve kül içeriği	34
4.1.2. Karbon içeriği ve asitte çözünmeyen inorganik madde miktarı.....	35
4.1.3. İyot sayısı tayini.....	37
4.1.4. BET yüzey alanı tayini	38
5. SONUÇLAR	54
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ	63
EKLER.....	64

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Grafit kristallerinin yapısı	6
Şekil 2.2. Grafit ve aktif karbonun yapısı	7
Şekil 2.3. Aktif karbonun yüzey yapısı	8
Şekil 2.4. Aktif karbonun gözenek yapısı	9
Şekil 2.5. Aktif karbonda bulunan gözeneklerin hacim dağılımı	9
Şekil 2.6. Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar	10
Şekil 2.7. Kimyasal aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin akım şeması	13
Şekil 2.8. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi	16
Şekil 3.1. Karbonizasyon işleminin gerçekleştirildiği deney düzeneği.	27
Şekil 4.1. Elde edilen aktif karbon örneklerinin İyot sayılarının (IS) karbonizasyon sıcaklığı ile değişimi.	37
Şekil 4.2. Elde edilen aktif karbon örneklerinin İyot sayılarının (IS) karbonizasyon süresi ile değişimi.	38
Şekil 4.3. % 30'luk H_3PO_4 çözeltisi ile 24 saat süreyle aktifleştirilen fındık kabuklarının 2 saat boyunca farklı sıcaklıklarda karbonizasyonu sonucu elde edilen verilere ilişkin BET grafikleri.	40
Şekil 4.4. % 30'luk H_3PO_4 çözeltisi ile 24 saat süre ile aktifleştirilen ve farklı sıcaklıklarda 2 saat süreyle karbonize edilen örneklerin S_H ve S_T değerlerinin karbonizasyon sıcaklığı ile değişimi.	42
Şekil 4.5. % 30'luk H_3PO_4 çözeltisi ile 24 saat süreyle aktifleştirilen fındık kabuklarının 600 °C'de farklı sürelerde karbonizasyonu sonucu elde edilen verilere ilişkin BET grafikleri.	43
Şekil 4.6. % 30'luk H_3PO_4 çözeltisi ile 24 saat süre ile aktifleştirilen ve 600 °C'de farklı sürelerde karbonize edilen örneklerin S_H ve S_T değerlerinin karbonizasyon süresiyle değişimi.	45
Şekil 4.7. %30'luk H_3PO_4 çözeltisi ile farklı sürelerde aktifleştirilen fındık kabuklarının 600 °C sıcaklıkta 2 saat süresince karbonizasyonu sonucu elde edilen verilere ilişkin BET grafikleri.	46

Şekil 4.8. % 30'luk H_3PO_4 çözeltisi ile farklı sürelerde aktifleştirilen ve 600 °C'de 2 saat süre ile karbonize edilen örneklerin S_H ve S_T değerlerinin aktivasyon süresiyle değişimi.	48
Şekil 4.9. Farklı konsantrasyondaki H_3PO_4 çözeltisi ile 24 saat süre ile aktifleştirilen fındık kabuklarının 600 °C sıcaklıkta 2 saat süresince karbonizasyonu sonucu elde edilen verilere ilişkin BET izotermi.....	49
Şekil 4.10. Farklı konsantrasyondaki H_3PO_4 çözeltileri ile 24 saat süre ile aktifleştirilen ve 600 °C'de 2 saat süreyle karbonize edilen örneklerin S_H ve S_T değerlerinin asit konsantrasyonu ile değişimi.	50
Şekil 4.11. % 30'luk H_3PO_4 ile aktifleştirilen fındık kabuklarının farklı sıcaklıklarda 2 saat süre ile karbonizasyonu sonucu elde edilen aktif karbon örneklerinin azot gazı adsorpsiyonuna ilişkin (DRK) grafikleri.....	52

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Şekil 2.2' de Verilen Kristal Yapının Boyutları	7
Tablo 2.2. Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı.....	8
Tablo 2.3. Tipik Bir Aktif Karbondaki Gözenek Boyutları.....	9
Tablo 2.4. Aktif Karbon Üretimi İçin Kullanılan Bazı Hammaddeler	11
Tablo 4.1. Fosforik Asit Çözeltisi ile Aktifleştirilen Fındık Kabuklarının Değişik Şartlardaki Karbonizasyon Verimi ve Elde Edilen Aktif Karbonun Kül İçeriği.....	34
Tablo 4.2. Fosforik Asit Çözeltisi ile Aktifleştirilen Fındık Kabuklarının Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Karbonizasyonu Sonucu Elde Edilen Aktif Karbonun Karbon İçeriği ve Asitte Çözünmeyen İnorganik Madde Miktarları.....	36
Tablo 4.3. % 30'luk H_3PO_4 Çözeltisi ile 24 Saat Süre ile Aktifleştirilen Fındık Kabuklarının Farklı Sıcaklıklarda 2 Saat Süreyle Karbonizasyonu ile Elde Edilen Aktif Karbon Örneklerine ilişkin BET Denklemine ait Sabitler.....	41
Tablo 4.4. % 30'luk H_3PO_4 Çözeltisi ile 24 Saat Süre ile Aktifleştirilen Fındık Kabuklarının 600 °C'de Farklı Sürelerde Karbonizasyonu ile Elde Edilen Aktif Karbon Örneklerine ilişkin BET Denklemine ait Sabitler.....	44
Tablo 4.5. % 30'luk H_3PO_4 Çözeltisi ile Farklı Sürelerde Aktifleştirilen Fındık Kabuklarının 600 °C'de 2 saat Süreyle Karbonizasyonu ile Elde Edilen Aktif Karbon Örneklerine ilişkin BET Denklemine ait Sabitler.....	47
Tablo 4.6. Farklı Konsantrasyonlardaki H_3PO_4 Çözeltisi ile 24 Saat Süre ile Aktifleştirilen Fındık Kabuklarının 600 °C'de 2 saat Süreyle Karbonizasyonu ile Elde Edilen Aktif Karbon Örneklerine ilişkin BET Denklemine ait Sabitler.....	49
Tablo 4.7. %30'luk H_3PO_4 ile Aktifleştirilen Fındık Kabuklarından Elde Edilen Aktif Karbon Örneklerinin Bazı Yüzey Özellikleri.....	51

SİMGELER

\AA : Angstrom

x : Adsorplanan madde miktarı (mg)

m : Kullanılan adsorbentin kütlesi (g)

P_e : Denge durumunda adsorplanan gazın kısmi basıncı

C_e : Adsorplananın denge durumunda çözültideki konsantrasyonu (mg/l)

K_f : Sabit

θ : Kaplanmış yüzey kesri

K : Adsorpsiyon denge sabiti

q_{\max} : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

V : P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmi

P^o : T sıcaklığında adsorplanmış maddenin doymuş buhar basıncı

V_m : Yüzeyin tek bir tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın standart şartlardaki hacmi

C : Sabit

E_1 : Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı

E_2 : İkinci ve daha sonraki tabakaların adsorpsiyon ısısı

P/P^o : Bağıl denge basıncı

C/C^o : Bağıl denge konsantrasyonu

AÇM: Asitte çözünmeyen inorganik madde miktarı

S_H : Aktif karbon örneklerinin hesaplanan yüzey alanı verileri (m^2/g)

S_T : BET yüzey alanı ölçüm cihazından elde edilen yüzey alanları (m^2/g)

R^2 : Regresyon katsayısı

V_{mig} : Aktif karbon örneklerinin mikro gözenek hacimleri

V_s : Toplam gözenek hacmi

D_a : Gözeneklerin ortalama çapı

S_S : Tek boyutlu yüzey alanı (m^2/g)

V_{mi} : Normal şartlarda adsorplanan azot gazının hacmi

$V_{\text{mig,H}}$: Hesaplanan mikrogözenek hacmi (cm^3/g)

$V_{\text{mig,T}}$: BET yüzey alanı ölçüm cihazından elde edilen mikrogözenek hacimleri (cm^3/g)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FINDIK KABUKLARINDAN AKTİF KARBON ELDE EDİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Nihal ŞEN

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2009, Sayfa 70

Sulu ortamdaki mikrokirleticilerin adsorpsiyonla uzaklaştırılmasında kullanılan en genel adsorbentlerden biri aktif karbondur. Aktif karbon ticari olarak odun, antrasit, linyit ve bitümlü kömürler gibi karbon içeriği yüksek maddelerden üretilmekle birlikte, fındık ve hindistan cevizi kabukları, zeytin ve şeftali çekirdekleri ile şeker kamışı bagası gibi bazı tarımsal yan maddelerin de aktif karbon üretiminde kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Aktifleştirme işlemi genellikle karbonizasyon esnasında ortamdan su buharı veya karbon dioksit geçirilerek yapılabildiği gibi, kullanılan başlangıç maddelerinin uygun aktifleştirici maddelerle aktifleştirilmesini takiben uygulanacak karbonizasyonla da gerçekleştirilebilir.

Bu çalışmada, başlangıç maddesi olarak fındık kabukları kullanılarak aktif karbon elde edilmesi amaçlanmıştır. Aktifleştirme işlemi 50 g fındık kabuğu 24 ile 72 saat arasında değişen sürelerde 200 ml % 30'luk fosforik asit çözeltisi ile temas ettirilerek gerçekleştirilmiştir. Aktifleştirme işlemini takiben fındık kabukları, borusal

bir fırında değişik sıcaklık (350-650 °C) ve sürelerde azot gazı akımında karbonize edildi.

Üretilen aktif karbonun verimi büyük ölçüde karbonizasyon sıcaklığı ve süresine bağlıdır. Karbonizasyon sıcaklığı ve süresi ne kadar yüksekse üretilen aktif karbon miktarı da o kadar düşüktür. Aktif karbon örneklerinin kül içeriği % 5.32-39.00 arasında değişmektedir. Düşük sıcaklıklarda yapılan karbonizasyon işlemleriyle elde edilen aktif karbon örneklerinin karbon içeriği daha yüksektir. Ancak sıcaklık ve sürenin artırılması durumunda elde edilen aktif karbon örneklerinin karbon içeriği azalmaktadır. Aktif karbon örneklerinin asitte çözünmeyen inorganik madde miktarı, karbonizasyon şartlarına bağlı olarak değişmektedir. 2 saat süreyle 650 °C'de gerçekleştirilen karbonizasyon işlemiyle elde edilen aktif karbon örneğinin asitte çözünmeyen inorganik madde miktarı % 51.65 olarak tespit edilmiştir. Bu değer tayin edilen en yüksek değerdir. Hazırlanan aktif karbon örneklerinin iyot adsorplama kapasitesi oldukça yüksektir. Fındık kabuklarının 650 °C'de 2 saat süre ile karbonizasyonu ile elde edilen örneğin iyot sayısı (IS) 397.7 mg I₂/g olarak tayin edilmiştir. Aktif karbon örneklerinin yüzey alanları ise BET yöntemiyle tayin edilmiştir. Fındık kabuklarından elde edilen aktif karbon örneklerinden % 30'luk fosforik asit çözeltisi ile 72 saat boyunca aktifleştirilerek 600 °C'de 2 saat süreyle karbonize edilen örneğin BET yüzey alanı 362.8 m²/g olarak hesaplanmıştır. Yüzey alanı tayin cihazından bu değer 397.6 m²/g olarak tayin edilmiştir. Bu değer tayin edilebilen en yüksek değerdir.

Anahtar Kelimeler: Fındık kabuğu, Karbonizasyon, Aktif karbon, Fosforik asit.

ABSTRACT

Master Thesis

PRODUCTION OF ACTIVATED CARBONS FROM HAZELNUT SHELL AND ITS CHARACTERIZATION

Nihal ŞEN

University of Firat
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

2009, Page 70

Activated carbon is one of the most common adsorbents used in the removal of micropollutants from aqueous media by adsorption. Although activated carbons were commercially produced from wood, antrasit, lignite and bitumnious coal, some agricultural by-products such as almond, apricot, hazelnut and coconut shells, olive and grape stones and sugar cane bagasse have also been used in the studies related to the production of activated carbons. As activation procedure can be done by passing water vapour and carbon dioxide on the starting materials carbonized, it can be also carried out by a carbonization process followed by the activation of starting materials by means of activating agents.

In the study, the production of activated carbon was aimed from hazelnut shells as starting material. The activation procedure was carried out by contacting 50 g of hazelnut shells with 200 mL of phosphoric acid solutions with different concentrations at differemt contact times. After the activation, the hazelnut shells were carbonized by passing N₂ gas at a constan rate in an owen for times ranging from 1 to 4 hours at

different temperatures (350-650 °C).

The yield of the activated carbons is, to a large extent, dependent upon the temperature and time of carbonization. The higher the temperature and time of carbonization, the less amount of the activated carbon produced is. The ash content of the activated carbons was changed in the range of 5.32 % to 39.00 %. Carbon contents of activated carbons produced by carbonization carried out at lower temperatures for shorter period of carbonization time were higher. However, the carbon content of activated carbons decreased with increase in the temperature and the time of carbonization. The amounts of acid insoluble inorganic matter of activated carbons are varies depending upon the carbonization conditions. The amount of acid insoluble inorganic matter of sample obtained by carbonization at 650 °C for 2 hours was calculated as 51.65 %. This is the highest value determined. Iodine adsorption capacities of the activated carbons are quite high. Iodine number (IN) of the activated carbon obtained by carbonising hazelnut shells at 650 °C for 2 hours is determined as 397.7 mg I₂/g. Surface areas of the activated carbons were determined by BET method. The surface area of activated carbon sample prepared from hazelnut shells activated with % 30 phosphoric acid for 72 hours by carbonising at 600 °C for 2 hours was calculated as 362.83 m²/g. This value was determined as 397.63 m²/g from BET surface area analyser. This is the highest value determined at this study.

Key Words: Hazelnut shell, Carbonization, Activated carbon, Phosphoric acid.

1. GİRİŞ

Nüfus artışıyla birlikte artan ve çeşitlenen insan ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla gerçekleştirilen evsel ve endüstriyel faaliyetler sonucunda ortaya çıkan çevre kirlenmesi, günümüz itibarıyla karşılaşılan en önemli problemler arasında sayılmaktadır. Çevre kirlenmesi insanın temasta olduğu tüm ortamları içeren geniş kapsamlı bir kavramdır. Ancak çevre kirlenmesinin önemli bir şekli olan su kirlenmesi, kullanılabilir su kaynaklarının yetersizliği, mevcut su kaynaklarının dağılımının düzensizliği ve birçok kimyasalın üretim sürecinde suya ihtiyaç duyulması nedeniyle günlük yaşamda daha belirleyici olmaktadır. Evsel ve endüstriyel faaliyetlerin yoğunluğuna bağlı olarak su sistemlerindeki organik ve inorganik kirlilik potansiyeline sahip maddelerin konsantrasyonu her geçen gün daha da artmaktadır. Kirlilik potansiyeline sahip unsurların su sistemlerindeki varlığı belirli seviyelere kadar tolere edilebilmekle birlikte, konsantrasyonlarının standartlarla belirlenen seviyelerin üzerinde olması durumunda kirliliğe neden olan kirleticilerin uzaklaştırılabilmesi için su sistemlerinin bir arıtma işlemine tabi tutulması gerekir. Su sistemlerinde kirliliğe yol açan unsurların giderilmesinde başta kimyasal çöktürme, iyon değiştirme ve solvent ekstraksiyonu gibi konvansiyonel metodların yanında, adsorpsiyon prosesleri de yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Adsorpsiyon proseslerinde kullanılan adsorbentlerin giderme kapasitesi, üretim maliyeti, gözenek dağılımı ve yapısı, yüzey özellikleri ve rejenerasyonu gibi parametreler prosesin uygulanabilirliğini belirleyen önemli faktörlerdir. Adsorpsiyon proseslerinde alümina, kil, sentetik ve tabii zeolitler gibi inorganik yapıları maddeler yanında en çok kullanılan adsorbentlerden biri de aktif karbondur.

Aktif karbon üretiminde karbon içerikli birçok materyal kullanılmakla birlikte, ticari boyutlarda aktif karbon üretimi daha çok odun, petrol koku, kömür tozu, antrasit, karbon siyahı ve bitümlü kömürlerin pirolizini takiben aktifleştirilmesiyle gerçekleştirilir. Piroliz işlemi ile nem ve uçucu bileşenler biyokütleden uzaklaştırılmakta ve elde edilen ürünün gözenekliliği, yüzey alanı, gözenek yapısı ve dağılımı, reaktivitesi, elementel bileşimi ve kül içeriği gibi özellikleri başlangıç materyaline göre önemli değişiklikler göstermektedir. Karbonizasyon ürününün

özellikleri büyük ölçüde kullanılan başlangıç maddelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile piroliz şartlarına bağlıdır. Özellikle karbonizasyon ürününün gözenek dağılımı, partikül büyüklüğü ve spesifik yüzey alanı gibi yüzey özelliklerindeki artış, bu tür materyallerin adsorpsiyon kapasitesinde artışa yol açmaktadır. Bu şekilde elde edilen ürünün başka amaçlar için bir yan ürün olarak değerlendirilebilmesi yanında, atık suların arıtılması ve havadan ve gaz akımlarından belirli bileşenlerin kazanılması veya uzaklaştırılmasında genel bir adsorbent olarak kullanılan aktif karbona dönüştürülmesi de mümkündür (Fan ve diğ., 2004). Piroliz ile elde edilen karbonize ürünün yüzey özelliklerini daha da geliştirmek için, özellikle piroliz sırasında meydana gelen katranın oluşumunun engellenmesi veya oluşan katranın gözeneklerden uzaklaştırılması gerekir. Katran oluşumunun engellenmesi veya oluşan katranın uzaklaştırılması aktivasyon işleminin temel amaçlarından biridir. Bu sebeple, aktif karbon üretimi temel olarak; karbon içeriği yüksek ham maddelerin havasız ortamda 800 °C'nin üzerinde pirolizi ve elde edilen karbonize ürünün fiziksel veya kimyasal metotlarla aktifleştirilmesi olmak üzere iki basamaklı bir işlemdir (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007). Ancak karbonizasyona tabi tutulacak maddeler havasız ortamda ya su buharı veya karbon dioksit akımında doğrudan karbonize edilerek de aktifleştirilebilir. Kimyasal aktifleştirmede ise, başlangıç maddeleri uygun bir aktifleştirici ile muamele edilerek yine havasız ortamda pirolize tabi tutulur. Aktifleştirmede en çok kullanılan maddeler çinko klorür (Tsai ve diğ., 1997; Tsai ve diğ., 1998; Aygün ve diğ., 2003, Girgis ve diğ., 2002), potasyum hidroksit (Girgis ve diğ., 2002; Ahmadroup ve Do, 1997; Stavropoulos ve Zabaniotou 2005; Sudaryanto ve diğ., 2006) ve fosforik asittir (Girgis ve diğ., 2002; Ahmedna ve diğ., 2004; Özer ve Çam, 2002).

Ticari ölçekli olmamakla birlikte yukarıda zikredilen başlangıç maddelerinin dışında bilimsel çalışmalara konu olan ve ekonomik değeri olmayan birçok tarımsal artığın aktif karbon üretiminde kullanıldığı çalışmaların sayısı oldukça fazladır. Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmalarda en çok kullanılan maddeler arasında badem çekirdeklerinin kabuğunu (Aygün ve diğ., 2003; Ahmedna ve diğ., 2004; Marcilla ve diğ., 2000; Ulltrilla ve diğ., 1991; Güzel ve Tez, 1993; Merchant ve Petrich, 1992; Sayılkan ve Çetinkaya, 1993), fındık kabuğunu (Aygün ve diğ., 2003; Güzel ve Tez, 1993; Balcı ve diğ.; 1994; Christopher ve diğ., 1999), kayısı çekirdeklerinin kabuğunu

(Aygün ve diğ., 2003; Sayılkan ve Çetinkaya, 1993; Savova ve diğ., 2001; Gergova ve diğ.,1992), zeytin çekirdeklerini (Stavropoulos ve Zabaniotou 2005; Ulltrilla ve diğ., 1991; Gonzales ve diğ., 1980), hindistan cevizi kabuğunu (Laine ve diğ., 1989), şeftali çekirdeklerini (Gergova ve diğ.,1992; Garcia ve diğ.,1988), ceviz kabuğunu (Christopher ve diğ., 1999), şeker kamışı bagasını (Cetin ve diğ., 2004; Ahmedna ve diğ., 2000; Girgis ve diğ.,1994), pirinç kabuğu (Malik, 2003; Yalçın ve Sevinç, 2000) ve samanını (Ahmedna ve diğ., 2000; Oh ve Park, 2002) saymak mümkündür. Elde edilen aktif karbonun yapısal özellikleri büyük ölçüde aktif karbonun hazırlandığı başlangıç maddelerinin bileşimine, piroliz ve aktifleştirme işlemlerinin gerçekleştirildiği sıcaklığa ve süreye bağlıdır.

Bu çalışmada aktifleştirme ajanı olarak fosforik asit kullanılarak fındık kabuklarından aktif karbon elde edilmeye çalışılmıştır. Değişik oranlarda fosforik asitle muamele edilen -50 mesh boyutundaki fındık kabukları belirli sıcaklık ve sürede azot gazı akımında karbonize edilmiştir.

Bileşimi itibariyle yukarıda sayılan organik maddelerden farklı olmaması ve ayrıca aktif karbon üretiminde kullanılan materyallerin uygunluk sıralamasında en başta fındık kabuğunun yer alması sebebiyle (Aygün ve diğ., 2003), bu çalışmada fındık kabuklarının fosforik asit ile aktifleştirilerek karbonizasyonu ile aktif karbona dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Fındık kabukları uygun tane boyutuna getirildikten sonra çeşitli konsantrasyonlardaki fosforik asit çözeltileri ile muamele edilerek ardından azot gazı akımında belirli sıcaklıklarda karbonize edilmiştir. Elde edilen karbonize ürünün (aktif karbon) bazı yüzey özellikleri BET cihazı ile tayin edilmiştir. Fındık kabuklarının karbonizasyon verimi üzerine sıcaklığın etkisi incelenerek, elde edilen örneklerin kül içeriği, iyot sayısı, karbon içeriği, asitte çözünmeyen inorganik madde miktarı, yüzey alanı, mikro gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapına ilişkin sonuçların elde edilmesine ve değerlendirilmesine çalışılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Aktif Karbon ve Özellikleri

2.1.1 Aktif karbonun tanımı

Aktif karbon, endüstride, çevre kirliliğinin kontrolünde, ağartmada, koku giderme işlemlerinde en yaygın kullanılan adsorbentler arasında sayılmaktadır. Kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbentler ailesini tanımlamada kullanılan aktif karbon, insan sağlığına zarar vermeyen ve çeşitli kullanım alanları olan bir üründür.

Ticari olarak aktif karbon, odun, turba, linyit, kömür, kemik, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu gibi selülozik ürünlerin karbonizasyonunu takiben uygulanan aktifleştirme işlemleri ile üretilmektedir.

2.1.2 Aktif karbonun tarihçesi

Adsorbent olarak birçok kullanım alanı bulunan aktif karbon yüzyıllardan beri yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk defa karbonize edilmiş odunlardan üretilen aktif karbon ilaç sanayinde ağartıcı olarak ve daha sonraki dönemlerde Hindistan'da içme suyunun arıtılmasında kullanılmıştır. Endüstriyel alandaki üretimine ise, 1900-1901 yılları arasında şeker rafinasyonunda renk gidermek amacıyla kullanılmasıyla başlamıştır.

1915'te 1. Dünya Savaşı sırasında Almanlar klor gazını silah olarak kullanmışlardır. Bu gaz insanların nefes almalarını engelleyip, boğulmalarına sebep olmaktaydı. Rüzgarla dağılan bu gaza karşı her iki taraf da korunma yolunu bilmiyordu. Bu durum, zaman zaman Alman askerlerinin de ölmesine neden olmaktaydı. Almanların bu gaza karşı korunmak için aktif karbon içeren gaz maskeleri kullanmaya başlaması, aktif karbonun ilk olarak savunma amaçlı kullanımını gündeme getirmiştir.

Aktif karbonun en önemli uygulama alanları arasında sudan tat, koku, renk verici ve istenmeyen organik kirlileticilerin uzaklaştırılması işlemleri sayılabilir. Son yıllarda aktif karbonun hidrometalurji alanında altın, gümüş ve molibdenin geri kazanılması ile ilgili proseslerde kullanımı giderek artmaktadır. Günümüzde aktif karbon doğrudan veya dolaylı yollarla da olsa gündelik hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir.

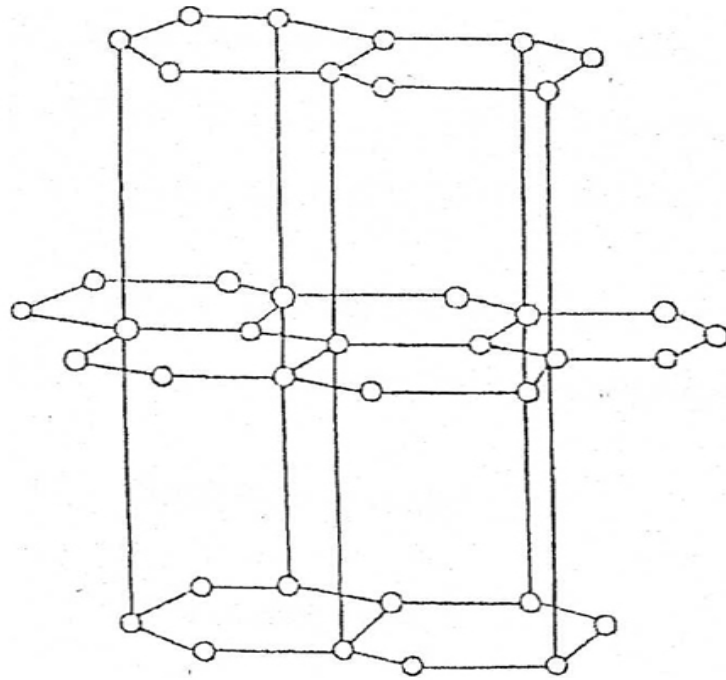
Aktif karbonun, dünyadaki çevresel uygulama ve su temizleme alanlarındaki kullanımı, yıllık 300 milyon kg olup, bu değer her yıl % 7 oranında artış göstermektedir (Lussier ve diğ., 1994).

2.1.3.Karbon ve aktif karbonun özellikleri

Karbon doğada çok az bulunmasına rağmen canlı bünyesinde en çok bulunan elementlerden biridir. Doğada bulunan karbonun üç izotopu (^{11}C , ^{12}C , ^{13}C) vardır. Karbonun izotropik yapısı dışında, fiziksel özellikleri farklılık gösteren allotropik şekilleri de vardır. Bunlardan elmas ve grafit kristal örgü yapısında, kömür, kok ve odun kömürü gibi şekilleri ise amorf yapıdadır. Grafitle elmas arasındaki temel fark, elmasa her karbon atomuna en yakın komşu atom sayısı dört, grafitte ise üç olmasıdır. Grafit, tabaka yapısında moleküllerden meydana gelmektedir. Tabakalar arasındaki uzaklık 3.4 Å' dur. Grafiti oluşturan tabakalarda, her bir karbon atomu üç ayrı karbon atomuna kovalent bağlı olup, bu bağların uzunluğu 1.41 Å'dur. Bu bağ uzunluğu C=C çift bağ uzunluğu (1.32 Å) ile C-C tek bağ uzunluğu (1.54 Å) arasında bir değerdir. Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron ise bağ yapıları arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çift bağ oluşumunu sağlamaktadır. Grafit kristalleri birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3.354 Å uzaklıkta zayıf Van der Waals kuvvetleriyle bağlanmaktadır (Şekil 2.1). Karbon atomları arasında zayıf bir bağın bulunması ve tabakaların birbiri üzerinden kolayca kayabilmesi sebebiyle grafit, yumuşak bir maddedir (Demir ve diğ., 1997).

Aktif karbonun yapısı, grafitteki gibi tabakalar halindedir ve tabakalar arası uzaklık 3.0- 3.5 Å kadardır. X-ışını ile yapılan incelemelerde aktif karbondaki kristal

yapıların, altıgen olarak bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristallerden oluşmuş düzlemlerden ibaret olduğu gösterilmiştir. Düzlemlerin yarıçapı 150 Å'dur. Mikrokristaller arasındaki uzaklık 20-50 Å'dır (Cheremisinoff ve diğ., 1978). Ancak düzlemler grafitteki gibi düzenli olmayıp gelişigüzel yönelmiştir. Bu düzensiz yapıdan dolayı oluşan boşluklar adsorpsiyon proseslerinde büyük bir öneme sahip olan gözenekleri meydana getirmektedir. Gözeneklerin varlığı ve gözenek boyutları aktif karbona geniş bir yüzey alanı sağlamaktadır (Kırk-Othmer, 1971; Henning ve Degel,1990).

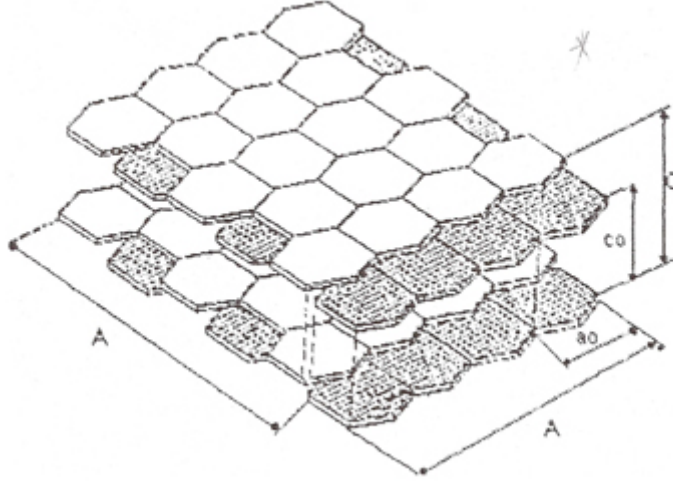


Şekil 2.1. Grafit kristallerinin yapısı (Cheremisinoff ve diğ., 1978)

Şekil 2.2' de aktif karbon ve grafitin kristal yapısı ve Tablo 2.1'de ise bu kristal yapının boyutları görülmektedir. Aktif karbonların gözeneklerinin hacmi $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan ve yüzey alanı genellikle $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan daha fazladır (Arol ve Yalçın, 1993).

BET (Branauer-Emmett-Teller) yöntemiyle ölçüm yapıldığında gözeneklerin boyutu 3 Å' dan birkaç bin Å'a varmaktadır. Aktif karbona yüksek adsorplama özelliği veren küçük boyutlu mikro gözeneklerdir. Elektron mikroskobunda tespit edilmiş aktif karbon yüzeyinin yapısı Şekil 2.3' de görülmektedir (Henning ve Degel, 1990).

Literatürde aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler Tablo 2.2’de verilmiştir (Kırk Othmer, 1971).

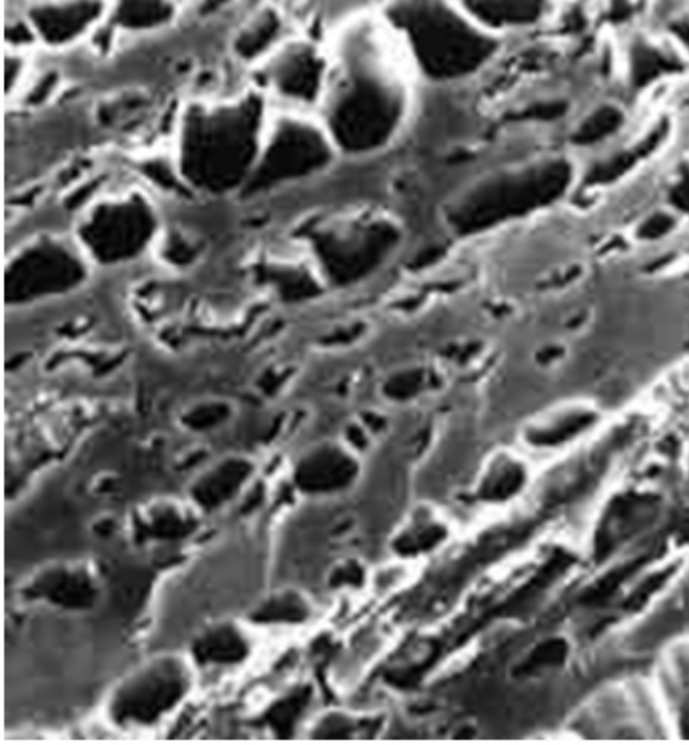


Şekil 2.2. Grafit ve aktif karbonun yapısı (Snell ve Ettore, 1973)

Aktif karbon son derece karmaşık ağ şeklindeki iç gözenekleri sayesinde oldukça geniş yüzey alanına sahiptir. Bir katının yüzeyine maksimum ölçüde madde adsorplanabilmesi için, maksimum gözenekliliğe sahip olması gerekmektedir. Aktif karbon da çok fazla gözenek içeren adsorbentlerin başında gelmektedir. Aktif karbondaki bulunan gözenekler; mikro gözenekler, mezo gözenekler (geçiş gözenekleri) ve makro gözenekler olarak üçe ayrılır. Aktif karbon için gözenek boyut dağılımı ve toplam gözenek hacmi, genellikle karbonizasyon ve aktivasyon şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Tipik bir aktif karbondaki bulunan gözeneklerin boyut aralıkları Tablo 2.3’de verilmiştir (Henning ve Degel, 1990). Bu gözeneklerin yapısı ve hacim dağılımı ise sırasıyla Şekil 2.4 ve 2.5’de görülmektedir (Henning ve Degel, 1990).

Tablo 2.1. Şekil 2.2’de Verilen Kristal Yapının Boyutları (Snell ve Ettore, 1973)

	ao (Å)	co(Å)	A (Å)	C(Å)
Aktif Karbon	2.45	7.02-7.70	27-38	9.5-11
Grafit	2.456	6.708	>1000	>10000



Şekil 2.3. Aktif karbonun yüzey yapısı (Henning ve Degel, 1990)

Tablo 2.2. Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı.

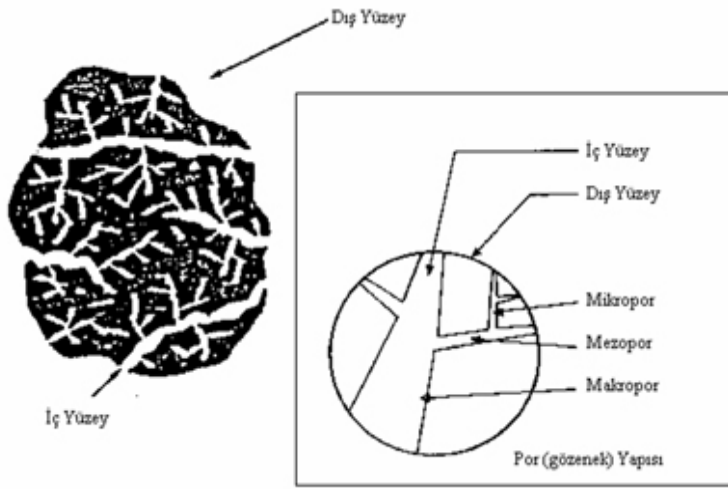
Yüzey alanı	400-1600 m ² /g (BET N ₂)
Gözenek hacmi	>30 m ³ /100g
Gözenek genişliği	0,3 nm-1000 nm

Adsorpsiyon işlemlerinde büyük öneme sahip olan mikro gözenekler, toplam yüzey alanının % 95' ini oluşturmakla beraber mikrokristal düzlemlerin karbonizasyon sırasında kısmen yanmasıyla oluşmaktadır. Çapları 18-20 Å'dan daha küçük olan mikro gözeneklerin hacimleri de 0.15-0.50 cm³/g arasında değişmektedir. Orta büyüklükteki moleküllerin adsorpsiyonunda rol oynayan mezo gözenekler, kapiler kondenzasyonun meydana geldiği gözeneklerdir. Bu gözeneklerin çapları 20-500 Å arasında değişmekte ve toplam yüzey alanının % 5'ini oluşturmaktadır. Mezo gözeneklerin yüzey alanı 10-100 m²/g arasında değişmekle birlikte bazı aktif karbon örneklerinde bu değer 200 m²/g' a kadar çıkabilmektedir. Etkin çapları 5000-20.000 Å olup hacimleri ise genellikle 0.2-0.5 cm³/g arasında değişmektedir. Makro gözenekler büyük boşluklara sahip olduğundan dolayı difüzyonu kolaylaştırır ve adsorplanacak

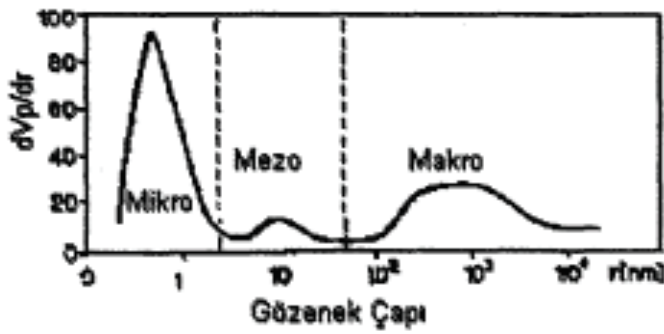
maddenin, kristal yapının mikro ve mezo gözeneklere ulaşmasını sağlar. Aktif karbondaki makro gözeneklerin, büyük moleküllerin adsorpsiyonu dışında önemli bir görevi yoktur.

Tablo 2.3. Tipik Bir Aktif Karbondaki Gözenek Boyutları (Henning ve Degel, 1990)

	Mikro gözenek	Mezo gözenek	Makro gözenek
Çap, (Å)	< 20	20 -500	> 500
Gözenek hacmi, (cm ³ /g)	0.15-0.5	0.02-0.1	0.2-0.5
Yüzey alanı, (m ² /g)	100-1000	10-100	0.5-2.0



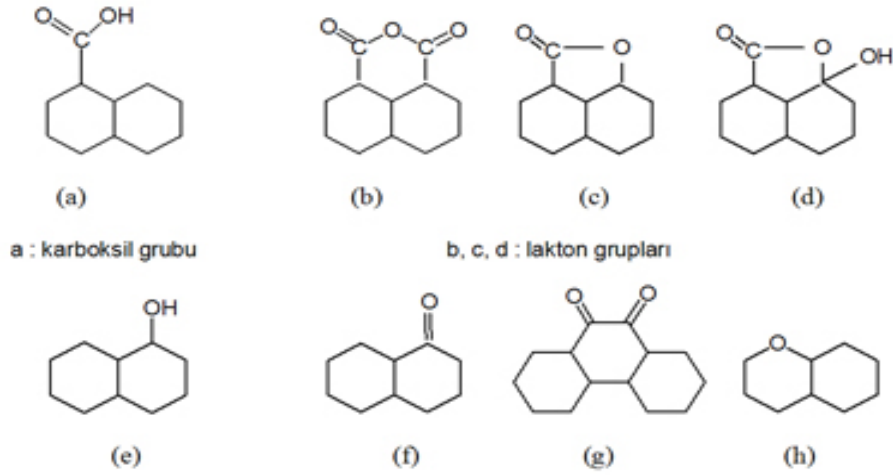
Şekil 2.4. Aktif karbonun gözenek yapısı (Henning ve Degel, 1990)



Şekil 2.5. Aktif karbonda bulunan gözeneklerin hacim dağılımı (Henning ve Degel, 1990)

2.1.4. Aktif karbonun kimyasal özellikleri

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi sadece gözenek yapısına bağlı olmayıp, aktif karbonun yüzey özellikleri ile de yakın yakından ilişkilidir. Aktif karbonun yapısındaki grafit kristallerinin kenar bölgelerinde, oksijen içerikli doymamış karbon grupları vardır. Bu gruplar hem önemli reaksiyon merkezleri görevi yapmakta ve hem de aktif karbona polar bir takım özellikler kazandırmaktadır. Bu yüzey oksitleri arasında en sık rastlananlar karboksil grupları, fenolik gruplar, lakton halkaları, kinon türünden yapılar, siklik peroksitler ve karboksilik asit anhidritleridir. Aktif karbondaki bulunan başlıca fonksiyonel gruplar Şekil 2.6'de gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar (Strelko ve diğ., 1999)

2.2. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon kemik, bitkisel orjinli maddeler, sert ve yumuşak odunlar, kahve taneleri, pirinç kabuğu, meyve çekirdekleri ve bitkisel atıklar gibi karbon içeriği yüksek olan materyallerin genellikle CO₂, CO, O₂, H₂O buharı, hava ya da diğer seçilmiş gazlardan oluşan atmosferde, 300 °C ile 1100 °C arasındaki sıcaklıklarda yapılan aktifleştirme işlemiyle elde edilir. Aktif karbon üretiminde kullanılan başlıca ham maddeler Tablo 2.4.'de verilmiştir. Yüksek karbon içeriğine sahip maddelerden aktif karbon hazırlayabilmek için, bu maddelerde bulunan karbon dışı safsızlıkların uzaklaştırılması gerekmektedir. Başlangıç maddeleri havasız ortamda karbonize edilince

Tablo 2.4. Aktif Karbon Üretimi İçin Kullanılan Bazı Hammaddeler (Keirsse ve diğ., 1986)

Ay çekirdeği kabuğu	Karbonhidrat	Pamuk çekirdeği kabuğu
Baca tozları	Kakao kabuğu	Pirinç kabuğu
Badem kabuğu	Kauçuk atıkları	Petrol asidi çamuru
Deniz yosunu	Kemik	Şist yağı
Deri atıkları	Kömür	Şeftali çekirdeği
Fındık kabuğu	Küspe	Şehirsal katı atıklar
Grafit	Lastik atıkları	Odun parçaları
Hindistan cevizi	Melas	Üzüm ve pancar posası
Hububat atıkları	Meyve çekirdeği	Yapraklar
Kan	Mısır koçanı	Tarımsal atıklar

karbon dışındaki elementlerin büyük bir kısmı (H, N, O ve S) uçucu bileşikleri halinde ayrılmış olur. Bunun için karbon içeriği yüksek maddeler havasız ortamda karbonize edilerek ilk olarak düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşikler ardından hafif aromatikler ortamdaki uzaklaştırılarak yüksek gözenekli bir karbonizasyon ürünü elde edilir. Ancak piroliz esnasında oluşan katran gözeneklere dolarak aktif karbonun etkin yüzey alanını azaltır. Bu istenmeyen bir durumdur. Bunu önleyebilmek amacıyla akifleştirme işlemi uygulanır. Genellikle efektif adsorbentler fiziksel veya kimyasal aktifleştirme yöntemlerinden biri kullanılarak hazırlanmaktadır (Yang ve Lua, 2003).

Isısal aktifleştirme de denilen fiziksel aktifleştirme yönteminde ilk işlem hammaddenin karbonizasyonudur. İşlem genellikle 700 °C'yi geçmeyen sıcaklıklarda ve havasız ortamda gerçekleştirilir (Arol ve Yalçın, 1993). Karbonize edilen madde daha yüksek sıcaklıklarda (800-1000 °C) çeşitli gazlarla aktifleştirilerek, yüksek yüzey alanına sahip, gözenekli aktif karbona dönüştürülür. Aktifleştirmede aktifleştirici olarak CO₂, su buharı ve hava kullanılmaktadır. Bu aktifleştiricilerden en çok kullanılanı su buharıdır. Su buharı ile gerçekleştirilen aktifleştirme işlemlerinde karbon-buhar reaksiyonları meydana gelerek karbon oksitleri ve hidrojen gazı açığa çıkar. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen bu yöntemle karbonizasyona tabi tutulan üründe oluşan gözenekler sayesinde geniş yüzey alanı oluşur (Arol ve Yalçın, 1993).

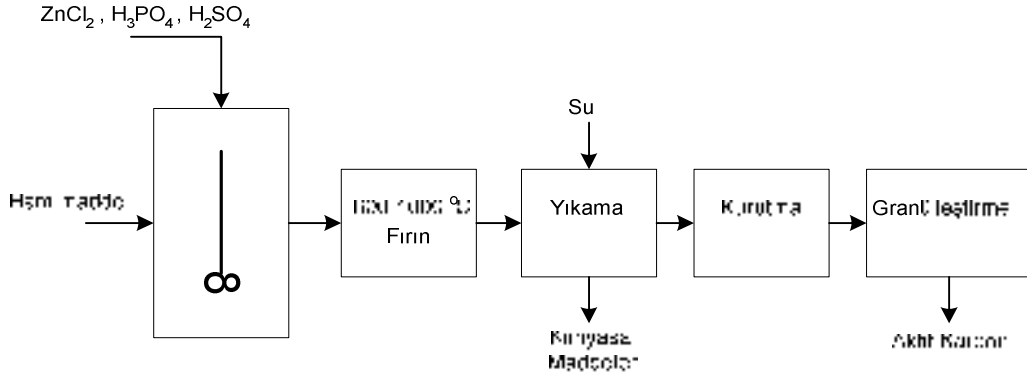
H₂ ve CO₂ ile yapılan aktifleştirme karşılaştırıldığında, CO₂ ile yapılan aktifleştirme daha az enerjili bir reaksiyondur ve bunun için daha yüksek sıcaklık gereklidir. CO₂ ile yapılan aktivasyonda yüzeysel oksidasyon meydana gelmekte ve geniş gözenekler daha da genişlemektedir (Bansal ve diğ., 1988). Ayrıca CO₂ molekülünün daha büyük boyutta olması nedeniyle aktif karbon gözenek sistemine daha yavaş nüfuz ederek mikro gözenek oluşumunu hızlandırır (Kestioğlu, 1990).

Kimyasal aktifleştirmede, hammadde çeşitli aktifleştirici kimyasallar kullanılarak doyurulur ve böylelikle karbonizasyon esnasında uçucu maddelerin ayrılması sağlanarak katran oluşumu minimum seviyede tutulur. Bu işlem için en çok kullanılan kimyasal aktifleştiriciler ZnCl₂, H₃PO₄, H₂SO₄, KOH ve K₂S'dir. Kimyasal aktifleştirme işleminde ilk olarak karbonize edilecek madde, uygun bir aktifleştirici ile değişik oranlarda doyurulur ve daha sonra karbonizasyon işlemine tabi tutulur. Elde edilen ürün yıkanarak kimyasal maddelerin uzaklaştırılması sağlanır. Elde edilen aktif karbon kurutulduktan sonra kullanım amacına göre toz, pellet ya da granüle hale getirilebilir (Şekil 2.7).

2.3. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Aktif karbon yüksek adsorplama kapasitesinden dolayı adsorpsiyon proseslerinde en çok kullanılan materyaldir. Başlıca kullanım alanları şu şekildedir:

1. Gazlardan SO_x ve NO_x 'lerin uzaklaştırılması,
2. Gaz maskelerinin yapımı,
3. Çözeltilerde renk giderilmesinde,
4. Gaz tepkimelerinin katalizinde,
5. Renk ve koku gibi istenmeyen maddelerin içme suyundan uzaklaştırılmasında,
6. Atık suların arıtılmasında,
7. Çözücülerin geri kazanılmasında,
8. Sulu çözeltilerin renk ve kokularının giderilmesinde,
9. Çözücü buharlarının elde edilmesinde,
10. Tıp ve eczacılık alanında,
11. Hidrometalurjide.



Şekil 2.7. Kimyasal aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin akım şeması (Hassler, 1974)

Ticari aktif karbonlar, gaz ve sıvı fazda kullanılanlar olmak üzere iki kısma ayrılırlar. Gaz fazda kullanılan aktif karbonlar, endüstriyel atık gazların arıtılmasında önemli bir yer tutmaktadır. Endüstriyel atık gazların atmosfere emisyonu ile meydana gelen zararlı etkileri minimum seviyeye indirmek için kullanılan aktif karbonla, atık gazlardan kükürdioksit (SO_2), hidrojen Sülfür (H_2S) ve karbonsülfür (CS_2) gibi Sülfürlü gazların uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Ayrıca aktif karbon, gaz karışımlarından tek bir gazın veya gaz gruplarının ayrıştırılmasında yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Örnek olarak propan ve bütanın doğal gazdan ayrıştırılması verilebilir.

Sıvı fazda kullanılan aktif karbonlar ise, içilebilir ve endüstriyel boyuttaki atık sular ile, gıda, eczacılık ve tıp alanındaki çeşitli sıvıların arıtılmasında kullanılmaktadır. İçme sularında kötü tat ve kokuya sebep olan klorun uzaklaştırılmasında aktif karbon filtreleri kullanılırken, evsel ve endüstriyel boyuttaki atık sulardan deterjanlar, boyalar, aromatik hidrokarbonlar, pestisitler, fenoller, fosfatlar ve ağır metal iyonlarının giderilmesinde de yine aktif karbondan faydalanılmaktadır. Gıda sektöründe şekerin renginin giderilmesinde, alkollü içeceklerin üretiminde farklı aşamalarda içeceklerin tat, renk, koku ve diğer istenmeyen özelliklerini iyileştirmek için istenmeyen bileşenlerin uzaklaştırılmasında, tıp alanında birçok sindirim rahatsızlıklarının tedavisinde, mantar, fenol, fosfor vb. zehirlenmelerde, kimya endüstrisinde enzimler ve fosforik asit gibi organik ve inorganik asit konsantrelerinin arıtılmasında ve daha pek çok alanda yine aktif karbondan faydalanılmaktadır.

2.4. Adsorpsiyon

Atom, iyon yada moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorbent), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorben) adı verilir (Sarıkaya, 1993).

Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleştiği için, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan, gaz yada sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi de daima negatif işaretlidir.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri yapay katılar ise aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir.

Çözültiden bir katıya adsorpsiyon, belirli bir çözücüde çözünen katı sistemi için iki belirgin özelliğin birinin ya da ikisinin sonucu olarak oluşur. Bunlar;

1. Adsorpsiyon için ana sürücü güç, çözücüye göre çözünenin hidrofobik özelliği

2. Katı için çözünenin yüksek bir ilgiye sahip olmasıdır.

Adsorpsiyona etki eden bu iki ana nedenin her biri değişen derecelerde etkili olabilir. Adsorpsiyonda ana sürücü güç katı maddenin çözünece karşı ilgisinden kaynaklanır. Bu yüzey olayı, çözünenin adsorbente elektriksel çekilmesinden, Van der Waals çekiminden ya da kimyasal yapıdan kaynaklanır.

2.4.1. Adsorpsiyon mekanizmaları

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

2.4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon (Van der Waals adsorpsiyonu)

Fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunmayı sağlayan, zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Bu adsorpsiyon türü, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin etkisiyle gerçekleşir. Adsorbent katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez fakat yüzeyi tamamen kaplar. Düşük sıcaklık aralığında oluşabildiği gibi çok tabakalı ve rejenerasyonu kolay bir adsorpsiyon türüdür. Adsorpsiyon sonucu, ekzotermik olarak yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Aktivasyon enerjisi düşük, bağlar tersinir ve zayıftır.

2.4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan madde ve katı yüzey arasında kimyasal bağ oluşumu sonucu görülen adsorpsiyon tipidir. Kimyasal adsorpsiyon, tersinmez ve tek tabakalı olup genellikle yüksek sıcaklık aralığında gerçekleşir, ayrıca rejenerasyonu da oldukça zordur. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha büyüktür ve aktivasyon enerjisi de yüksektir.

2.4.1.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbatların tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri ve molekülerin büyüklükleri önemlidir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, üçü aynı anda veya ardarda görülebilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha karmaşık olsa da, genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir (Özer, 1994).

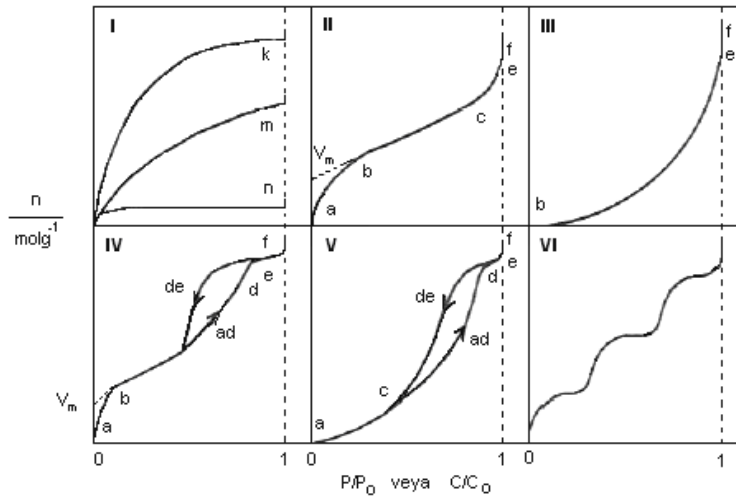
Adsorpsiyonu pH, sıcaklık, yüzey alanı, çözünen maddenin cinsi ve özellikleri gibi parametreler etkilemektedir. Adsorpsiyon işlemi amacıyla en yaygın olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon granül veya toz olarak kullanılabilir. Genel olarak aktif karbon kolonlara doldurulur ve atık su bu kolonlardan geçirilir. Doğal olarak bir müddet sonra aktif karbonun yüzeyi dolacağı için verimi düşer. Bu durumda

aktif karbonun rejenere edilmesi gerekir. Aktif karbonun temel olarak rejenere edilmesi sırasında rejenerasyon sıcaklığı bu bileşiklerin nihai arıtımını sağlar.

Literatürde değişik kaynaklı aktif karbonla fenol ve organik madde adsorpsiyonu üzerinde birçok çalışma mevcuttur. Fındık kabuklarından üretilen aktif karbonun atık su arıtımında kullanılabileceği bir araştırma raporunda gösterilmiştir. Uçucu kül, bentonit, kömür, silika, kil, şeker kamışı posası, mısır bitkisi, pirinç, kitin gibi bir takım ucuz adsorbentler adsorpsiyonda başarıyla kullanılmaktadır.

2.4.2. Adsorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri, adsorbant üzerinde adsorplanan madde miktarı ile sıvı içerisinde çözülmüş halde bulunan madde miktarı arasındaki ilişkinin açıklanmasında kullanılırlar. Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon olayının incelenmesi için çeşitli izotermeler geliştirilmiştir. Bu izotermelerin türetilmesinde adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon dengesi ve termodinamiğinden faydalanılır. Deneysel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermeleri Şekil 2.8'de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine benzemektedir.



Şekil 2.8. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi

Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermilerin bazıları çözültiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki P/P^0 bağıl denge basıncını, C/C^0 ise bağıl denge konsantrasyonunu göstermektedir. Aynı izotermiler P/P^0 yerine P denge basıncı, C/C^0 yerine C denge konsantrasyonu alınarak da çizilebilir. Şekildeki $P/P^0 = 1$ ya da $C/C^0 = 1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına geldiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir. Şekildeki izoterm eğrileri aşağıdaki gibi incelenebilir.

I. Tip: Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makro gözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle, mikro- ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi aralarındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözültülerden adsorpsiyon izotermi k , n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

II. Tip: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzoterm ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzoterm b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından V_m tek tabaka kapasitesi ve buna bağlı olarak adsorbent yüzey alanı bulunur.

III. Tip: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

IV. Tip: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemesine “adsorpsiyon histerezisi” denir. Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro- ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermden de V_m tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmaktadır.

V. Tip: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplanma gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

VI. Tip: Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir (Sarıkaya, 1993).

DeneySEL yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı daha uygun olmaktadır. Adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak ifade eden en önemli modeller Langmuir, Freundlich ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermidir.

Freundlich İzotermi: I.tip izotermde belli bir miktardaki adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı (x/m), başlangıçta basınçla veya konsantrasyonla hızla artar ve daha sonra katı yüzeyinin dolmasıyla daha yavaş bir artış gösterir. (x/m)’in basınçla

veya konsantrasyonla değişimi Freundlich eşitliği olarak bilinen aşağıdaki eşitliklerle ifade edilir.

$$(x/m) = K_f P_e^{1/n} \quad (2.1)$$

$$(x/m) = K_f C_e^{1/n} \quad (2.2)$$

Burada; x , adsorplanan madde miktarını (mg); m , kullanılan adsorbentin kütlesini (g); P_e , denge durumunda adsorplanan gazın kısmi basıncını; C_e , ise adsorplananın denge durumunda çözeltideki konsantrasyonunu (mg/l) gösterir. K_f ve $1/n$ sabitler olup şu şekilde tayin edilebilirler. (2.2) nolu eşitliğin logaritması alınırsa;

$$\ln(x/m) = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (2.3)$$

eşitliği elde edilir. $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln(x/m)$ 'in grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ 'i, kayması da $\ln K_f$ 'yi verir. Freundlich izotermi hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyona uygulanabilir, ancak bu uygulama dar bir aralık için geçerlidir (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya,1993).

Langmiur İzotermi: Adsorbent tarafından adsorplanan miktar belli bir doğgunluğa ulaştığında x/m oranı bir limite erişir. Bu tüm katı yüzeyini kapsayan adsorplanan maddenin bir monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılıktır. Ancak Freundlich ifadesi bu sonucu açıklayamamaktadır. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmiur, teorik dūřüncelerden hareketle Langmiur izotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Langmiur bu bağıntıyı kurarken aşağıdaki hususları kabul etmiştir:

1. Adsorplanan tabaka monomoleküler bir tabakadır.
2. Adsorpsiyon dengesi dinamiktir, yani bir dt zaman aralığında adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyinden ayrılan gaz miktarına eşittir.
3. Adsorpsiyon hızı gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile, desorpsiyon hızı ise daha önce monomoleküler tabaka tarafından örtölmüş yüzeyle orantılıdır.

Bu kabullere göre adsorpsiyondaki denge hali adsorpsiyon hızı ile desorpsiyon hızının eşit olduğu düşünülerek açıklanabilir. θ kaplanmış yüzey kesrini göstermek üzere;

$$\text{Adsorpsiyon hızı, } r_a = k_a P(1 - \theta) \quad (2.4)$$

$$\text{Desorpsiyon hızı, } r_d = k_d \theta \quad (2.5)$$

$$\text{Denge halinde } r_a = r_d \quad (2.6)$$

olduğundan,

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = \frac{k_a}{k_d} P \quad (2.7)$$

$k_a / k_d = K$ yazılabilir. Bu durumda son eşitlik;

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = KP \quad (2.8)$$

olarak yazılabilir. Bu eşitlikte K adsorpsiyon denge sabitidir. Eğer birim gram adsorbentın tek tabaka kapasitesi q_{\max} ise, $\theta = q / q_{\max}$ yazılabilir. Bu durumda (2.8) nolu denklem yeniden düzenlenirse;

$$\theta = \frac{q}{q_{\max}} = \frac{KP}{(1 + KP)} \quad (2.9)$$

veya

$$\frac{P}{q} = \frac{1}{q_{\max} K} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2.10)$$

eşitliği elde edilebilir. (2.10) denkleminin çözümlerinden adsorpsiyon için kullanılabilmesi için P yerine C_e (mg/l) denge konsantrasyonunun yazılması gerekir. q yerine de x/m yazılır ve yeniden düzenlenirse;

$$\frac{C_e}{(x/m)} = \frac{1}{q_{\max} K} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2.11)$$

eşitliği elde edilir. Burada; q_{\max} , maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g); K , adsorpsiyon denge sabitidir (l/mg). x , m ve C_e Freundlich eşitliğindekilerle aynı anlamı ifade etmektedir.

Bu ifade de C_e 'ye karşı $C_e/(x/m)$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından q_{\max} ve K değerleri hesaplanır.

Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi: Bir adsorbentın karakterizasyonunda kullanılan önemli parametrelerden biri adsorbentın yüzey alanıdır. İlk defa Brunauer-Emmett-Teller çok tabakalı adsorpsiyon için bir izoterm denklemini geliştirdiler. BET izotermi ile gözenekli bir katının spesifik yüzey alanını tayin etmek mümkündür. Bu BET izoterminin esas uygulamasını oluşturmaktadır (Berkem ve Baykut,1980).

BET izoterminin çıkış noktası şu varsayımlara dayanmaktadır:

1. Adsorbentın yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım multimoleküler tabakalar oluşur.
2. Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelir.
3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, E_1 , sabittir. İkinci ve daha sonraki tabakaların adsorpsiyon ısısı, E_2 , adsorplananın yoğunlaşma gizli ısısına eşit kabul edilir.

Bu varsayımlardan hareketle BET izotermi olarak bilinen aşağıdaki eşitlik türetilmiştir.

$$\frac{P/P^o}{V(1-P/P^o)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P^o} \quad (2.12)$$

Bu eşitlikte V , P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmini; P^o , T sıcaklığında adsorplanmış maddenin doymuş buhar basıncını; V_m , yüzeyin tek bir tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın standart şartlardaki hacmini gösterir. C ise verilen sıcaklıkta bir sabit olup, adsorplanmış moleküller arasındaki kuvvetlerle, adsorplayıcı ve adsorplanan moleküller arasındaki kuvvetlerin relatif büyüklüğünün ölçüsünü ifade eder ve şu şekilde tayin edilir.

$$C = e^{(E_1 - E_2) / RT} \quad (2.13)$$

Bağıl denge basıncı P/P^0 yerine bağıl denge konsantrasyonu C/C^0 alınarak (2.13) eşitliği çözümlerden adsorpsiyon için de kullanılabilir (Sarıkaya, 1993). BET izotermi olarak bilinen matematiksel ifadenin (2.12) sağ tarafının pay ve paydası P/P^0 'a bölünürse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{1}{V[(P^0/P)-1]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C P^0} \quad (2.14)$$

$1/V[(P^0/P)-1]$ değerlerine karşı P/P^0 değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından V_m ve C sabiti bulunur. V_m tek tabaka kapasitesi bulunduktan sonra adsorbentın spesifik yüzey alanı hesaplanabilir.

2.5. Aktif Karbon Hazırlanması İle İlgili Literatür Çalışması

Yapılan literatür araştırmasında adsorpsiyon proseslerinde çok değişik yapıda adsorbentlerin kullanıldığı dikkat çekmektedir. Ancak kullanılan adsorbentler arasında daha ucuz kaynaklardan örneğin, ekonomik değeri olmayan tarımsal atıklar ve yan ürünlerden elde edilen aktif karbonlar önemli bir yer tutmaktadır. Bu konu ile ilgili çalışmaları aşağıdaki şekilde özetlemek mümkündür:

Marin ve diğ., (2005a) tarafından yapılan bir çalışmada, kiraz çekirdekleri $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon işlemine tabi tutularak aktif karbon elde edilmiştir. Çalışmada proses değişkenleri olarak karbonizasyon sıcaklığı ve $ZnCl_2$ / kiraz çekirdeği oranı gibi parametrelerin elde edilen ürünün yapısal ve kimyasal yüzey özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Hammade olarak kullanılan kiraz çekirdekleri belirli boyutlara (1- 2 mm) getirildikten sonra seyreltik H_2SO_4 çözeltisinde 24 saat süre ile bekletilerek ardından, süzüntünün pH'sı 6.0 olana kadar saf su ile yıkanmıştır ve ağırlıkça $ZnCl_2$ /çekirdek oranı 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 olacak şekilde 100 ml $ZnCl_2$ çözeltisi uygun miktarda asitle muamele edilmiş çekirdekle 85 °C'de 7 saat boyunca temas ettirilmiştir. Bu işlemin ardından katı faz süzüntüden ayrılarak 120 °C'de 24 saat süreyle

kurutulmuştur ve ardından N₂ gazı ortamında (N₂ akış hızı 100 mL/dk) 400-800 °C sıcaklıkları arasında 2 saat süre ile karbonize edilmiştir. Sonuç olarak ZnCl₂/çekirdek 4:1 olan örneğin 500 °C'de karbonizasyonundan elde edilen aktif karbonun spesifik yüzey alanı 1971 m²/g olarak belirlenmiştir.

Yüksek karbon içeriği ve düşük kül miktarı sebebiyle genellikle yakıt olarak kullanılan pistachio fındığının kabuklarından aktif karbon elde edilmiştir (Yang ve Lua, 2003). Yapılan çalışmada fındık kabuğu, nem içeriğini azaltmak için 110 °C'de 12 saat kurutulup ardından eleme işlemine tabi tutulmuştur. Kurutulmuş örnek 500 °C'de 2 saat süre ile N₂ gazı atmosferinde karbonize edilmiştir. Karbonize ürün KOH ile 1:1 ve 1:4 oranında KOH çözeltisi ile karıştırılarak 120 °C'de bir gece bekletildikten sonra farklı sıcaklıklarda (500-900) azot gazı akımında termal aktivasyona tabi tutulmuştur. KOH çözeltisinde 3 saat bekletilip 700 °C'de karbonize edilen örneklerden üretilen aktif karbon örneklerinin mikro gözenek hacmi 0,744 cm³/g, BET yüzey alanı 1931,8 m²/g ve total gözenek hacmi 0,933 cm³/g olarak hesaplanmıştır.

% 30'luk H₃PO₄ çözeltisi ile aktifleştirilen pıkan cevizi kabuklarından elde edilen aktif karbon örneklerinin gözenek yapısı ile asidik yüzey grupları, N₂ adsorpsiyonu, Boehm titrasyonu ve FTIR teknikleri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, aktif karbonun gözenek yapısı 250 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda gelişme gösterdiği ve 500 °C'de BET yüzey alanı 1130 m²/g, gözenek hacmi ise 0,34 m³/g olarak hesaplandığı ifade edilmiştir (Guo ve Rockstraw, 2006).

Fındık kabuğu, ceviz kabuğu, kayısı çekirdeği ve badem kabuklarının aktif karbon elde etmek amacıyla kullanıldıkları bir çalışmada, aktifleştirme ajanı olarak % 30'luk ZnCl₂ çözeltisi kullanılmıştır (Aygün ve diğ., 2003). Aktifleştirilen materyaller N₂ gazı atmosferinde 750-800-850 °C'de 2 saat süre ile karbonize edilmiştir. Fındık, ceviz ve badem kabuklarından elde edilen aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanları sırasıyla 793, 774 ve 736 m²/g ve kayısı çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı ise 783 m²/g olarak tayin edilmiştir.

Pistachio fındık kabuklarından aktif karbonun elde edildiği bir çalışmada, piroliz şartlarının optimize etmek amacıyla piroliz sıcaklığı, piroliz süresi, N₂ gaz akış hızı ve ısıtma hızı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Optimum piroliz şartları olarak N₂ gazı hız 150 cm³/dk, piroliz sıcaklığı 500 °C, piroliz süresi 2 saat ve ısıtma hızı 10 °C/dk olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı 778 m²/g olarak hesaplanmıştır (Lua ve diğ., 2004).

Girgis vd. (2002) aktif karbon elde etmek amacıyla yer fıstığı kabuklarını hem fiziksel hem de kimyasal olarak aktifleştirmeye tabi tutmuşlardır. Fiziksel aktifleştirme işlemi buhar akımında, kimyasal aktifleştirme ise H₃PO₄, ZnCl₂ ve KOH gibi kimyasal ajanlarla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada en yüksek BET yüzey alanına sahip aktif karbon örneğinin, % 85' lik H₃PO₄ çözeltisi ile 1:1 oranında muamele edilen yer fıstığı kabuklarının 500 °C'de 3 saat süre ile karbonizasyonu sonucu elde edilen aktif karbon olduğu belirlenmiştir.

Jackfruit kabukları ile gerçekleştirilen bir başka çalışmada aktifleştirme ajanı olarak H₃PO₄ çözeltisi kullanılarak, aktif karbonun gözenek yapısı ile yüzey kimyasını etkileyebilecek parametrelerin (aktivasyon sıcaklığı, doyurma oranı gibi) belirlenmesi amaçlanmıştır. Aktivasyon sıcaklığının 450 °C ile 500 °C olarak uygulandığı örneklerde mikro gözenek hacminde bir artış meydana geldiği ve bu sıcaklıklardaki BET yüzey alanı değerlerinin sırasıyla 907 ve 1260 m²/g olduğu belirtilmiştir (Prahas ve diğ., 2007).

Kiraz çekirdekleri kullanılarak gerçekleştirilen bir çalışmada aktifleştirme ajanı olarak KOH kullanılmış ve örnekler 400-900 °C aralığındaki sıcaklıklarda N₂ gazı akımında karbonize edilmiştir. 900 °C' de gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu elde edilen aktif karbon örneğinin BET yüzey alanının 1624 m²/g, mikro gözenek hacminin 0,67 cm³/g, mezo gözenek hacminin 0,28 m³/g ve makro gözenek hacminin ise 1,84 cm³/g olduğu saptanmıştır (Marin ve diğ., 2005b).

Laine ve diğ. (1989), fosforik asit ile doyurulan Hindistan cevizi kabuklarından elde edilen aktif karbonların karakterizasyonunu araştırmışlardır. En yüksek yüzey alanı

için optimum aktifleştirme sıcaklığı 450 °C olarak bulunmuştur. Yüzey alanının aktifleştirmede kullanılan fosforik asit konsantrasyonunun artırılmasıyla arttığı belirtilmiştir.

Merchant ve Petrich (1992), badem kabukları, kömür ve lastik atıklarından elde edilen aktif karbonların karakterizasyonunu araştırmışlardır. Yukarıda zikredilen başlangıç maddeleri karbonize edilmiş ve takiben de buharla kısmi bir gazlaşmaya tabi tutulmuştur. Elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının 120 m²/g'dan daha büyük olduğu ifade edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Fındık Kabuklarının Temini ve Hazırlanması

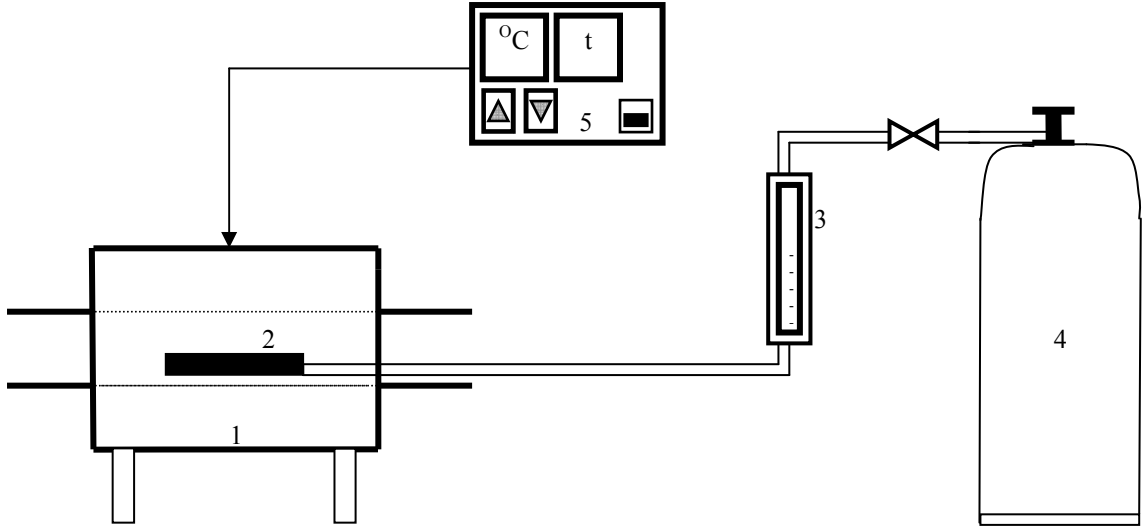
Elazığ'dan temin edilen fındıklar önce kırılarak kabuklarından ayrıldı. Ayrılan kabuklar kapalı bir odada birkaç gün muhafaza edildikten sonra 90 °C sıcaklıktaki bir etüvde 24 saat süre ile kurutuldu. Kurutulmuş kabuklar bilyalı bir değirmende öğütülerek bir elek serisinden geçirildi. 50 mesh'lik elekten geçen fındık kabukları fraksiyonu fosforik asitle aktifleştirilmek ve takiben karbonizasyon işlemlerinde kullanılmak üzere ağzı kapalı cam kaplarda muhafaza edildi.

3.2. Fındık Kabuklarının Aktifleştirilmesi

Aktifleştirme işlemi değişik şartlarda farklı reaktiflerle gerçekleştirilebilmesine rağmen, bu çalışmada kullanılan fındık kabuklarının aktifleştirilmesi fosforik asit çözeltisi ile gerçekleştirildi. Aktifleştirme işlemi, içerisinde 50 g kuru fındık kabuğu (- 50 mesh) bulunan 1 litrelik bir erlene 200 ml % 30'luk fosforik asit çözeltisi ilave edilerek gerçekleştirildi. Fındık kabuğu ile asit çözeltisinin birbiri ile iyi bir şekilde temasını sağlamak ve fındık kabuklarının asit çözeltisi ile iyi bir şekilde ıslanması sağlamak için erlen içeriği başlangıçta sık sık karıştırıldı. Karıştırma işlemi takiben karışım bir çeker ocak içerisinde 24 saat süreyle bekletildi. Bu süre sonunda karışım adı süzgeç kağıdı kullanılarak su trompu yardımı ile süzüldü. Asit fazlasını uzaklaştırmak için süzme işlemi sırasında her örnek, üzerinden 500 ml saf su geçirilerek yıkandı ve süzüldü. Bu şekilde hazırlanan fosforik asitle aktifleştirilmiş fındık kabukları tekrar kurutulduktan sonra karbonizasyon işlemine tabi tutuldu.

3.3. Fındık Kabuklarının Karbonizasyonu

Fosforik asitle aktifleştirilen fındık kabuklarının karbonizasyonu seramik malzemedan yapılmış iç çapı 14 cm ve uzunluğu 52 cm olan borsal bir fırında gerçekleştirildi. Karbonizasyon amacıyla kullanılan düzenek Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1. Karbonizasyon işleminin gerçekleştirildiği deney düzeneği.
1-Borusal fırın , 2-Numune yastığı, 3- N₂ akış ölçeri 4- N₂ tüpü, 5-Varyak

Her defasında 10'ar gramlık öğütülmüş fındık kabukları borusal fırına yerleştirilerek karbonizasyon işlemi gerçekleştirildi. Borusal fırının her iki tarafı açık olduğu için, karbonizasyon sırasında fındık kabuklarının yanmasını önlemek amacıyla, karbonizasyona tabi tutulacak fındık kabukları örnekleri alüminyum folyodan hazırlanmış yastıklara doldurularak fırına yerleştirildi. Alüminyum folyodan yapılmış yastığın bir tarafı azot gazının girişini sağlamak için gazı taşıyan bakır bir boru ile irtibatlandırılırken, yastığın diğer tarafı karbonizasyon sırasında çıkan gazların tahliyesini temin etmek için açık bırakıldı. Fırındaki sıcaklığı kontrol edebilmek için fırın bir varyak (kademersiz gerilim ayarı yapan transformator) ile teçhiz edilmiştir. Borusal fırının istenen sıcaklığa ısıtılması, fırının dış yüzeyine sarılan rezistanslara uygulanan gerilimin varyak ile kontrol edilmesi ile sağlandı. Ayrıca varyak üzerinde bulunan dijital termometre yardımı ile fırının ısıtılacağı sıcaklık önceden ayarlandı. Fosforik asitle aktive edilen fındık kabuklarının karbonizasyonu, fırın öngörülen sıcaklığa ısıtıldıktan sonra yukarıda izah edildiği şekilde hazırlanan örnekler N₂ gazı akımında (2.5 L/dk.) sabit sıcaklıkta belli bir süre tutularak gerçekleştirildi. Karbonizasyon işlemi 350-650 °C sıcaklıkları aralığında ve 1- 4 saat arasında değişen sürelerde yapıldı. Öngörülen karbonizasyon süresinin sonunda borusal fırın soğumaya bırakıldı. Fırın, azot gazı akımında yeteri kadar soğuduktan sonra içindeki

karbonizasyon ürünü boşaltıldı. Bu şekilde elde edilen aktif karbon, tamamı 50 mesh'lik bir elekten geçene kadar öğütüldü ve kapaklı polietilen kaplarda muhafaza edildi.

3.4. Aktif Karbon Örneklerinin Bazı Karakteristiklerinin Belirlenmesi

3.4.1. Kül tayini

Değişik şartlarda elde edilen aktif karbon örneklerinin kül içeriğini tayin etmeden önce, örnekler bir porselen içerisinde 105 °C sıcaklıktaki bir etüvde 2 saat bekletilerek sabit tartıma getirildi ve nem içeriği belirlendi. Nem içeriği belirlenen örneklerden belirli bir miktar (yaklaşık 2 gram) tartılarak, 600 °C'de sabit tartıma getirilmiş porselen krozelerde sabit tartıma gelene kadar (yaklaşık 2 saat) yakıldı. Yakma işlemi sonunda kalan miktar tartılarak aktif karbon örneğinin içerdiği kül miktarı (% olarak) aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı (Phatak ve diğ., 1988). Bu eşitlikle hesaplanan kül içeriği kuru temel üzerinden örneğin kül içeriğini vermektedir.

$$\% \text{ Kül} = m_2(100/m_1)[100/(100-N)] \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte,

m_1 : Aktif karbon örneğinin başlangıçtaki ağırlığı, (g)

m_2 : Külün ağırlığı, (g)

N : % nemdir.

3.4.2. Karbon içeriği ve asitte çözünmeyen inorganik madde miktarı tayini

Yaklaşık 2 gram ağırlığındaki aktif karbon örneğinin üzerine 50 ml distile su ve 10 ml derişik HCl ilave edilerek hazırlanan süspansiyon geri soğutucu altında 15 dakika süre boyunca kaynatıldı. Kaynatma işlemi sonrasında karışım mavi bantlı süzgeç kağıdı yardımıyla süzüldü. Klor iyonlarının tamamen uzaklaştığından emin olmak için süzüntü 0.1 N AgNO₃ çözeltisi ile çökelti vermeyinceye kadar yıkama işlemine devam edildi. Yıkama işleminden sonra örnek bir gece 50 °C'de bekletilerek kurutuldu. Süzgeç

kâğıdının üzerinde kalan kütle 105 °C’de sabit tartıma getirilerek ağırlığı belirlendi. Daha sonra örnek sabit tartıma getirilmiş porselen kroze içerisinde 600 °C’de yakılarak kül miktarı belirlendi (Snell ve Etre, 1973). Bu işlemlere tabi tutulan aktif karbon örneklerinin karbon içeriği ve asitte çözünmeyen inorganik madde miktarı sırasıyla aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplandı.

$$\% \text{ Karbon} = [(m_1 - m_2) / m_0] 100 \quad (3.2)$$

$$\% \text{ Asitte Çözünmeyen İnor. Madde Miktarı} = (m_2 / m_1) 100 \quad (3.3)$$

Bu eşitliklerde,

m_0 : Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

m_1 : Örneğin 105 °C sıcaklıkta kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

m_2 : 600 °C’de yakma sonucu geride kalan miktarı, (g) ifade etmektedir.

3.4.3. İyot sayısı tayini

İyot sayısı bir adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsüdür. İyot sayısı tayini, başta aktif karbon örnekleri olmak üzere katı adsorbentlerinin 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 2.7 gram I_2 çözündürülerek hazırlanan stok iyot çözeltisinin 100 ml’inde bulunan iyodun 0.5 gram aktif karbon tarafından adsorplanan miktarı belirlenerek tayin edildi (Snell ve Etre, 1973). Stok iyot çözeltilerinin ayarlanmasında, yeni hazırlanan ve daha önceden ayarı yapılmış olan tiyosülfat çözeltisi kullanıldı.

Aktif karbon örneklerinin iyot giderme kapasitelerini belirlemek amacıyla, 0.5 gram aktif karbon 250 ml’lik bir erlen içerisinde, 10 ml % 5’lik HCl çözeltisi ile ıslatıldıktan sonra üzerine 100 ml stok iyot çözeltisi ilave edilerek, 60 dakika süresince 500 salınım/dk hız ile çalkalandı. Çalkalama amacıyla Stuart Scientific (SF1 model) marka bir erlen çalkalayıcı kullanıldı. Çalkalama işlemini takiben uygulanan süzme işlemi ile elde edilen süzütünün 50 ml’si önceden ayarı yapılmış olan tiyosülfat

çözeltisi ile titre edildi. Titrasyon işleminde dönüm noktasının tespiti için indikatör olarak nişasta çözeltisi kullanıldı. Dönüm noktasına kadar harcanan tiyosülfat hacmi büretten okunarak kaydedildi ve tiyosülfat ile iyot arasında meydana gelen aşağıdaki reaksiyon da dikkate alınarak süzüntüdeki iyot miktarı hesaplandı. İyodun başlangıç ve son konsantrasyonları arasındaki farktan 0.5 gram 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.

$$N_{iyot(stok)} V_{iyot} = N_{tiyosülfat} V_{tiyosülfat}$$

$$N_{iyot(filtrat)} V_{iyot} = N_{tiyosülfat} V_{tiyosülfat}$$

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

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

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

$$IS = a_{iyot(adsorplanan)} \times 1000 / 0.5$$

Burada verilen eşitliklerde kullanılan terimler aşağıda açıklanmıştır.

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

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

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

V_{iyot} : Titrasyonda kullanılan iyot çözeltisinin hacmi, 50 ml

$V_{tiyosülfat}$: Harcanan ayarlı tiyosülfat çözeltisinin 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

MA : İyodun molekül ağırlığı, 253.8 g/mol

TD : İyodun tesir değerliliği, 2

IS : İyot sayısı, mg I_2 /g aktif karbon

3.4.4. Spesifik yüzey alanı tayini

Hazırlanan aktif karbon örneklerinin spesifik yüzey alanlarının tayini N₂-BET yöntemi ile 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 denkleminde 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.

Farklı şartlarda elde edilen aktif karbon örneklerinin spesifik yüzey alanları Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarında mevcut olan Micromeritics-ASAP 2020 model yüzey alanı tayin cihazı ile gerçekleştirildi. Bu cihaz ile aynı zamanda aktif karbon örneklerinin ortalama gözenek çapları, toplam gözenek hacmi ve mikrogözenek hacimleri de hesaplanabilmektedir.

BET yüzey alanı tayin cihazında analizlerin gerçekleştirilebilmesi için cihaza özel olan ekipmanlar ilk olarak temiz bir şekilde yıkanarak saf sudan geçirildi. Ardından aseton ile yıkanarak etüvde 50 °C'de 3 saat boyunca kurutuldu. Daha önceden değişik şartlarda hazırlanmış olan aktif karbon numuneleri, cihaza ait olan numune kaplarına belirli oranlarda tartılarak konuldu ve tartımlar kaydedildi. Aktif karbon numunelerinde mevcut olabilecek uçucu bileşenler, ölçümlerde yanıltıcı sonuçlar verebileceğinden, numuneler ilk olarak degas işlemine tabi tutuldu. Degas işleminin ardından numuneler esas ölçüm için tekrar tartılarak cihaza yerleştirildi. Cihazın ölçümleri gerçekleştirebilmesi için gerekli datalar bilgisayara girilerek program çalıştırıldı ve elde edilen sonuçlar kaydedildi.

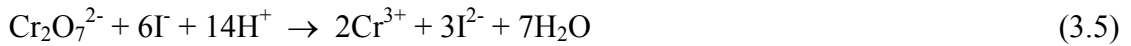
3.4.5. Çözeltilerin hazırlanması

İyot çözeltisi: İyot suda az çözüldüğünden, doğrudan iyodun sudaki çözeltisini hazırlamak mümkün değildir. Bu nedenle iyodun KI'deki çözeltisi hazırlanarak deneylerde kullanılmıştır. Bunun için 4.1 g KI 1000 ml'lik bir balon jodede bir miktar distile suda çözüldürüldükten sonra üzerine 2.7 g I₂ ilave edildi ve distile su ile 1000

ml'ye tamamlandı. Karanlık bir ortamda ağzı kapalı olarak bir gece bekletildikten sonra mavi süzgeç kağıdı ile süzülerek elde edilen iyot çözeltisi ayarlı tiyosülfat çözeltisi ile titre edilerek ayarlandı. Deneylede tiyosülfat çözeltisi ile ayarlanmış iyot çözeltisi kullanıldı.

Tiyosülfat çözeltisi: Deneylede kullanılan tiyosülfat çözeltisi, yaklaşık 25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bir litrelik bir balon jodede bir miktar distile su ile çözündürüldükten sonra litreye tamamlanarak hazırlandı. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kolay su kaybedebilen ve bakteriyolojik faaliyetlerin meydana gelmesi açısından elverişli bir yapıya sahip olduğundan, hazırlanan tiyosülfat çözeltisinin ayarlanarak kullanılması gerekmektedir.

Tiyosülfat çözeltisini ayarlamak için 250 ml' lik bir erlene dördüncü basamağına kadar dikkatle tartılmış ve önceden 105°C 'de 2 saat süre ile kurutulmuş 0.2 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ alınarak üzerine 50 ml kaynatılmış saf su ilave edildi. Çözündürülmüş $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çözeltisinin üzerine 2 g KI ve derişik HCl'den 10 defa seyreltilerek hazırlanmış çözeltiden 80 ml ilave edilerek karıştırıldı. 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 çözeltisinden 3 ml kadar ilave edildi ve koyu mavi renk yeşile dönene kadar titrasyona devam edildi (Gündüz, 1993). Titrasyon esnasında aşağıdaki reaksiyon meydana gelmektedir.



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

$$N = \frac{m}{(\text{meg})(V)} \quad (3.6)$$

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

V : Dönüm noktasına kadar harcanan tiyosülfat çözeltisinin hacmi, (ml)

N : Tiyosülfat çözeltisinin normalitesi

meg : $K_2Cr_2O_7$ 'ın miliekivalent gramı, (294.19/6000)

Nişasta çözeltisi: İndikatör olarak kullanılan nişasta çözeltisini hazırlamak için, 100 ml'lik bir erlene bir miktar distile su ve 1 gram nişasta ilave edilerek karıştırıldı. Daha sonra karışım kaynatılmış olan distile su ile 100 ml' ye tamamlanarak kapaklı bir balon jodede muhafaza edildi. Bu şekilde hazırlanan nişasta çözeltisi, tiyosülfat çözeltisinin ayarlanması sırasında indikatör olarak kullanıldı.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu

4.1.1. Karbonizasyon verimi ve kül içeriği

50 mesh'in altındaki tane boyutuna sahip 50 gram kurutulmuş fındık kabukları ağırlıkça % 30'luk H_3PO_4 çözeltisinin 200 ml'si ile 24 saat süre ile temas ettirildikten sonra süzülüp 500 ml saf su ile yıkanarak tekrar kurutuldu. Kurutulmuş örneklerden 10'ar gram alınarak alüminyum folyodan yapılmış bir yastığa yerleştirilerek değişik sıcaklık ve sürelerde azot gazı akımında karbonizasyon işlemine tabi tutuldu. Değişik sıcaklık ve sürelerde karbonize edilen örneklerin, karbonizasyon verimi ve kül içeriği hesaplanarak Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Fosforik Asit Çözeltisi ile Aktifleştirilen Fındık Kabuklarının Değişik Şartlardaki Karbonizasyon Verimi ve Elde Edilen Aktif Karbonun Kül İçeriği.

Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	Karbonizasyon Süresi (saat)	Karbonizasyon Verimi (%)	Kül İçeriği (%)
350	2	44.22	5.32
400	2	40.63	10.74
450	2	38.81	27.63
500	2	35.82	33.33
550	2	33.91	35.12
600	1	32.52	37.01
	2	32.23	37.47
	3	32.03	37.55
	4	31.90	38.14
650	2	31.60	39.00

Tablodan da görüldüğü gibi karbonizasyon sıcaklığı arttıkça üretilen aktif karbonun miktarı azalmaktadır. Sıcaklık sabit kalmak şartıyla, karbonizasyon süresinin artırılmasına bağlı olarak üretilen aktif karbon miktarında, fazla bir değişiklik olmamakla birlikte, bir azalmanın olduğu gözlenmiştir. Ancak karbonizasyon veriminin sıcaklıkla değişimi daha belirgindir. En yüksek verim fındık kabuklarının 350 °C'de 2 saat süre ile karbonizasyonundan elde edilmiştir. Bu değer 650 °C'de karbonize edilen fındık kabukları için % 31.6 olarak belirlenmiştir. Karbonizasyon verimi büyük ölçüde fındık kabuklarını oluşturan organik grupların karbonizasyon esnasında daha küçük moleküllere parçalanarak ortamdaki ayrılmasına bağlıdır. Karbonizasyon süresi ve

sıcaklığı arttıkça karbon dışındaki elementler (H,N,O ve S) ile uçucu moleküllerin bir kısmının ayrılması mümkün olmakta ve geriye karbon içeriği yüksek bir ürün kalmaktadır (Pollard ve diğ., 1992). Karbonizasyon veriminin sıcaklık ve süreye bağlı olarak azalması beklenen bir sonuçtur. Ancak, aktifleştirmede kullanılan fosforik asit çözeltisinin tamamını yıkama ile uzaklaştırmak mümkün olmadığından son elde edilen üründe fosforik asitin de bulunması ihtimal dahilindedir.

Karbonizasyon sıcaklığının artırılmasıyla elde edilen aktif karbon örneklerinin kül içeriğinde hızlı bir artış gözlenmiştir. Sıcaklığın artırılması ile fındık kabuklarından uzaklaşan uçucu bileşenlerin miktarının artması, külün karbonizasyon ürünü içerisindeki ağırlık fraksiyonunu arttırmaktadır. Karbonizasyon verimi büyük ölçüde sıcaklığa bağlı olduğu için, son elde edilen ürünlerde kül miktarı sıcaklığın artırılması ile artmaktadır. Örneğin, 350 °C’de 2 saat karbonize edilen örneğin kül içeriği % 5.32 iken 650 °C’ de bu oran % 39.00 olarak tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklardaki karbonizasyon sonucu elde edilen ürünlerde kül içeriğinin yüksek olması elde edilen aktif karbonun endüstriyel kullanımı açısından bir dezavantaj olarak değerlendirilebilir. Karbonizasyon sıcaklığı ile kül içeriğinin artması, sıcaklıkla fındık kabuklarında aşırı bir termal bozunmanın meydana geldiğini göstermektedir. Diğer taraftan karbonizasyon sonucu ortamdaki uzaklaştırılmayan asit miktarının da aktif karbonun kül içeriğini artırdığı belirtilmektedir (Laine ve diğ., 1989). Karbonizasyon süresinin artırılması ile üretilen aktif karbonun kül içeriğinin önemli oranda değişmediği gözlenmiştir.

4.1.2. Karbon içeriği ve asitte çözünmeyen inorganik madde miktarı

Elde edilen aktif karbon örneklerinin karbon içeriği ve asitte çözünmeyen inorganik madde miktarı, aktif karbonların bazı özelliklerini belirlemede kullanılan önemli parametrelerden birisidir. Bu testler hemen hemen sadece aktif karbonlara ve kemik kömürüne uygulanmaktadır (Snell ve Etre, 1973).

Fındık kabuklarından farklı karbonizasyon şartlarında elde edilen aktif karbon örneklerinin karbon içeriği ve asitte çözünmeyen inorganik madde miktarları Tablo 4.2.’de verilmektedir. Karbonizasyon sıcaklığı arttıkça aktif karbon örneklerinin karbon

içeriği azalmaktadır. Tablodan da görüldüğü gibi sabit sıcaklıkta yapılan karbonizasyon işlemlerinde, karbonizasyon süresinin artırılması ile de karbon içeriğinde bir azalma gözlenmektedir. 600 °C'de 1 ve 4 saat süre ile uygulanan karbonizasyon sonucu elde edilen aktif karbon örneklerinin karbon içeriği % 58.10 ve % 48.61 olarak belirlenmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı ve süresinin arttırılmasıyla karbon içeriğinin azalması, karbonizasyon işlemi boyunca ortamın inert tutulması amacıyla fındık kabukları üzerinden geçirilen azot gazının oksijen içermesinden kaynaklanmaktadır. Fındık kabuklarının içerdiği karbonun belirli bir kısmı oksijenle yanarak, karbonun son kütledeki kesrinin azalmasına neden olmaktadır. Fındık kabuklarının karbonizasyon derecesi doğrudan karbonizasyon sıcaklığı ve süresine bağlıdır. Sıcaklık ne kadar yüksek sürede ne kadar uzun tutulursa, fındık kabuklarının karbonizasyon derecesi de o ölçüde artacaktır.

Değişik karbonizasyon şartlarında elde edilen aktif karbon örneklerinin asitte çözünmeyen inorganik madde miktarı (AÇM) ise, tabloda görüldüğü gibi karbonizasyon şartlarına bağlı olarak % 29.73 ile % 51.65 arasında değişmektedir. Asitte çözünmeyen madde miktarındaki artış büyük ölçüde karbonizasyon sıcaklığının artışı ile meydana gelmektedir. Karbonizasyon şartlarında fındık kabuklarının içerdiği organik maddelerin bozunmasıyla kütlede bir azalma meydana gelirken, inorganik maddelerin kütlesi sabit kalmaktadır. Bunun sonucu olarak inorganik maddelerin son kütle içerisindeki miktarı artmaktadır.

Tablo 4.2. Fosforik Asit Çözeltisi ile Aktifleştirilen Fındık Kabuklarının Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Karbonizasyonu Sonucu Elde Edilen Aktif Karbonun Karbon İçeriği ve Asitte Çözünmeyen İnorganik Madde Miktarları

Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	Karbonizasyon Süresi (saat)	Karbon İçeriği (%)	AÇM (%)
350	2	67.07	29.73
400	2	65.36	30.72
450	2	61.94	31.11
500	2	62.07	32.81
550	2	61.27	35.88
600	1	58.10	38.38
	2	55.14	42.50
	3	52.74	45.09
	4	48.61	49.58
650	2	46.23	51.65

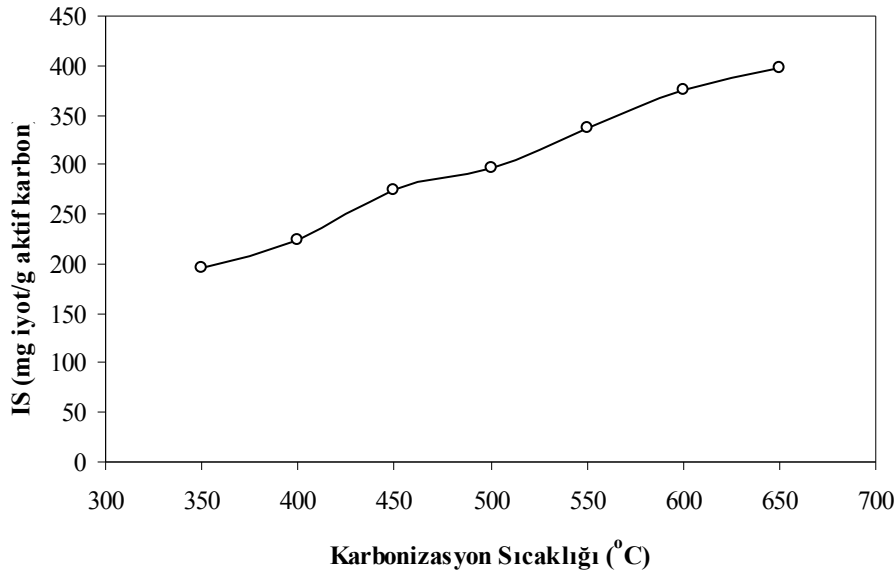
(AÇM: Asitte çözünmeyen inorganik madde miktarı)

4.1.3. İyot sayısı tayini

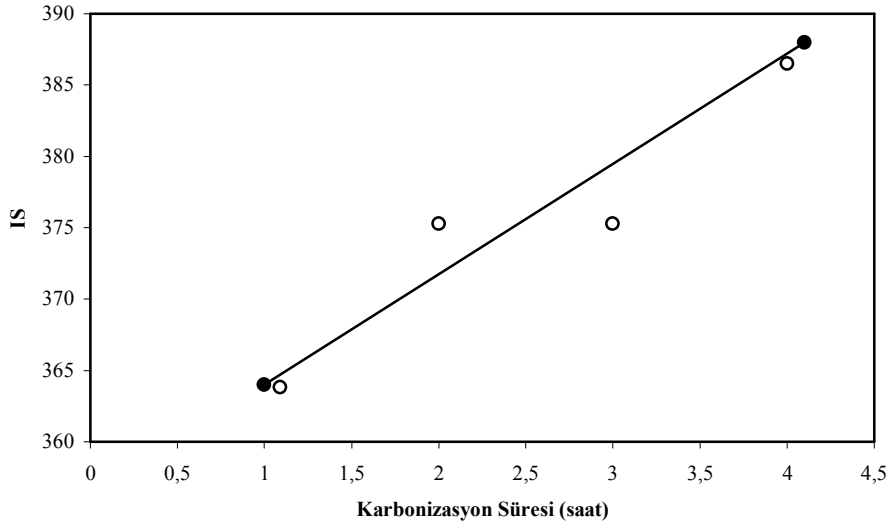
Renk giderme kapasitesinin bir ölçüsü olarak kabul edilen iyot sayısı tayini, aktif karbon örneklerinin adsorpsiyon özelliklerini belirlemede kullanılan standart testlerden biridir.

Fosforik asit çözeltisi ile aktifleştirilen fındık kabuklarının farklı karbonizasyon şartlarında karbonize edilmesiyle elde edilen aktif karbon örneklerinin iyot sayısı (IS), litresinde 2.7 g-I₂ çözündürülerek hazırlanan ayarlı iyot çözeltisinin 100 ml' si ile 0.5 g aktif karbon 60 dakika süreyle temas ettirilerek belirlendi. Deneylede kullanılan iyot çözeltisinin ayarlanması ayarlı tiosülfat çözeltisi ile gerçekleştirildi. İyot sayılarının hesaplanması ile ilgili örnek bir hesaplama Ek 1'de verilmiştir. Ekte belirtilen şekilde hesaplanan iyot sayılarının karbonizasyon sıcaklığına ve karbonizasyon süresine bağlı olarak değişimi Şekil 4.1'de ve Şekil 4.2'de verilmiştir.

Aktif karbon örneklerinin iyot moleküllerini adsorplama kapasitesi hem karbonizasyon sıcaklığına hem de karbonizasyon süresine bağlı olarak değişmektedir. Şekil 4.1.'de görüldüğü elde edilen aktif karbon örneklerinin iyot sayısı sıcaklıkla düzenli bir artış göstermektedir.



Şekil 4.1. Elde edilen aktif karbon örneklerinin İyot sayılarının (IS) karbonizasyon sıcaklığı ile değişimi.



Şekil 4.2. Elde edilen aktif karbon örneklerinin İyot sayılarının (IS) karbonizasyon süresi ile değişimi.

350 °C’de elde edilen aktif karbonun iyot sayısı 195.8 mg/g olarak belirlenirken, 650 °C ‘de elde edilen aktif karbonun iyot sayısı 397.7 mg/g olarak tayin edilmiştir. Diğer sıcaklıklarda elde edilen aktif karbon örneklerinin iyot sayısı bu iki değer arasında değişmektedir. İyot sayısının karbonizasyon süresi ile değişiminin görüldüğü Şekil 4.2’de, karbonizasyon süresi ile iyot sayısının etkin bir şekilde değiştiği görülmektedir. İyot moleküllerinin aktif karbon tarafından adsorpsiyonu, iyot moleküllerinin karbonizasyon süresince oluşan gözeneklere fiziksel olarak bağlanmasıyla izah edilebilir. Meydana gelen gözeneklerin hacmi ve sayısı karbonizasyon sıcaklığına ve süresine bağlıdır. Sıcaklığın artırılması ile aktif karbonun örneklerinin gözenek sayısında ve boyutunda bir artış meydana gelmektedir ve bu da aktif karbon örneklerinin iyot moleküllerini fiziksel olarak adsorplama kapasitesinin artmasına sebep olmaktadır.

4.1.4. BET yüzey alanı tayini

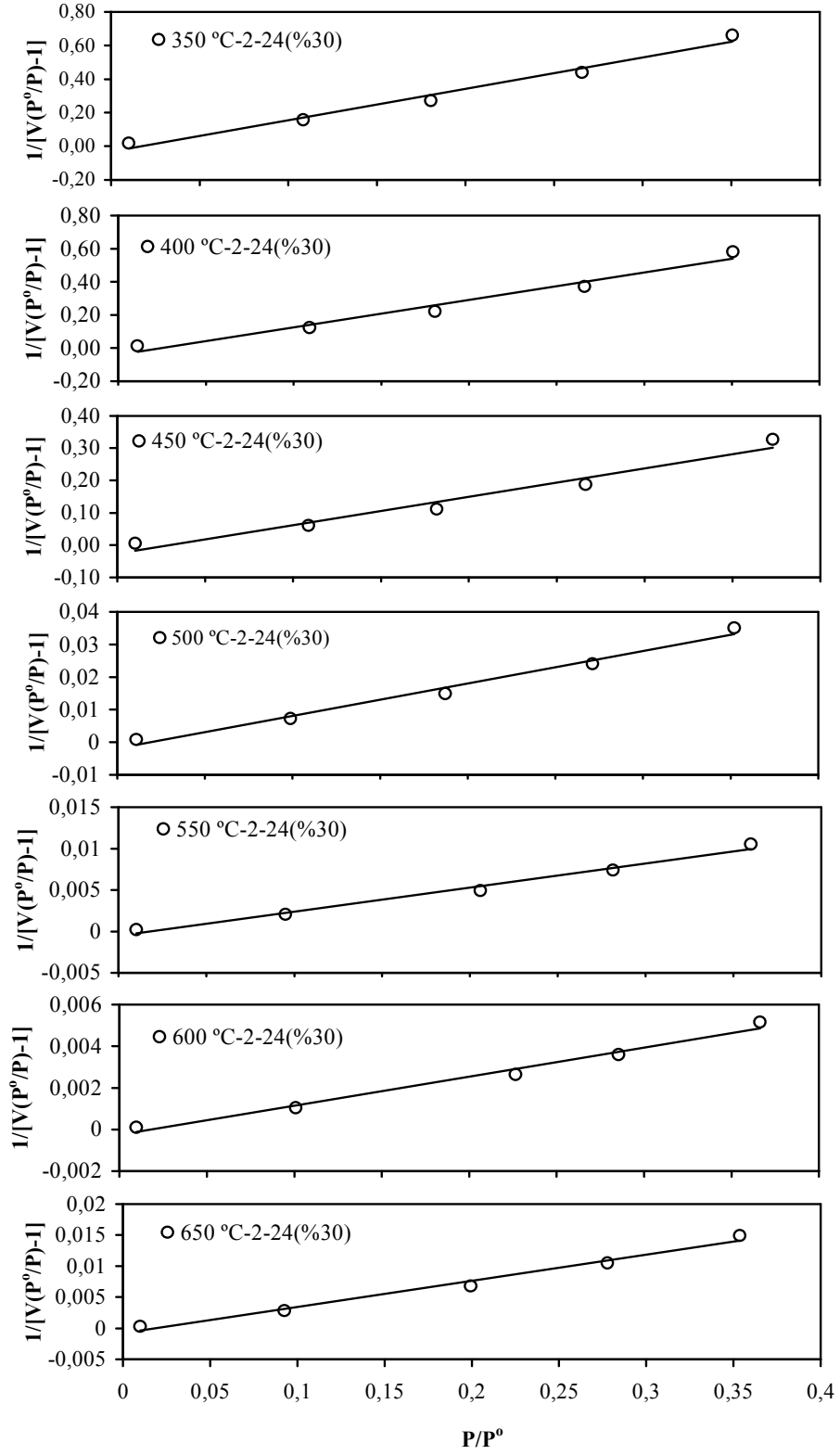
Farklı P/P^0 bağıl denge basınç değerlerine karşılık adsorplanan azot gazının normal şartlardaki hacmi (V) belirlenerek, elde edilen verilerden BET eşitliği (eşitlik 2.14) yardımıyla fındık kabuklarının yüzey alanı tayin edildi. Bunun için % 30’luk H_3PO_4 çözeltisi ile 24 saat süre ile aktifleştirilen ve farklı sıcaklıklarda 2 saat süre ile karbonize edilen her örnek için $1/[V(P^0/P)-1]$ değerlerine karşılık P/P^0 değerleri grafiğe

geçirildi (Şekil 4.3). P/P^0 'ın 0.05 ile 0.35 aralığındaki $y=ax+b$ gibi bir doğru verdiğinden, bu doğrunun eğim ve kayması sırasıyla $a=(C-1)/V_m C$ ve $b=1/V_m C$ 'ye eşitlenerek iki denklemin ortak çözümünden tek tabaka kapasitesi V_m (cm^3/g) ve C sabiti bulunur. Her bir örnek için hesaplanan tek tabaka kapasitesi, azot gazının enine kesit alanı 0.162 nm^2 (Sarıkaya, 1993) alınarak aşağıdaki eşitlikten aktif karbonun birim gramının özgül yüzey alanına dönüştürüldü.

$$S_H=4.354V_m \quad (4.1)$$

Karbonizasyon sıcaklığının değişimine bağlı olarak, farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbon örneklerinin hesaplanan yüzey alanı verileri (S_H) Tablo 4.3'te verilmiştir. Aynı tabloda BET denklemi ve bu denkleme ait olan sabitler (V_m ve C) ve elde edilen verilerin BET denklemine uygulanabilirliğinin bir ölçüsü olarak kabul edilen regresyon katsayıları da (R^2) verilmiştir. Diğer taraftan BET denklemine ilişkin deneylerin gerçekleştirildiği ASAP 2020 model BET yüzey alanı tayin cihazı ile doğrudan hesaplanan yüzey alanı değerleri (S_T) aynı tabloda gösterilmiştir. P/P^0 değerlerinin 0.05 ile 0.35 arasında olduğu değerler için, BET izotermine ilişkin verilerin BET eşitliğine uygulanabilirliği regresyon katsayılarından da (R^2) kolayca anlaşılabilir. Farklı sıcaklıklar için hesaplanan R^2 değerleri 0.9659 ile 0.9860 arasında değişmektedir.

Tablo 4.3'de de görüldüğü gibi, üretilen aktif karbon örneklerinin spesifik yüzey alanı değerleri büyük ölçüde karbonizasyon sıcaklığına bağlıdır. Karbonizasyon sıcaklığı arttıkça yüzey alanı değerlerinde bir artış gözlenmektedir. Karbonizasyon sıcaklığı $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de spesifik yüzey alanı verileri $2.37 \text{ m}^2/\text{g}$ ile $5.11 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenirken, sıcaklık $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye arttırıldığında bu değer $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye oranla yaklaşık 8.7 kat artarak $44.57 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır. Düşük sıcaklıklarda karbonizasyon sonucu elde edilen aktif karbon örneklerinin spesifik yüzey alanının çok düşük olması, düşük sıcaklıklarda karbonizasyonun henüz başlamadığı şeklinde yorumlanabilir. En yüksek spesifik yüzey alanı ise $317.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ile $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süre ile karbonize edilen aktif karbona aittir.

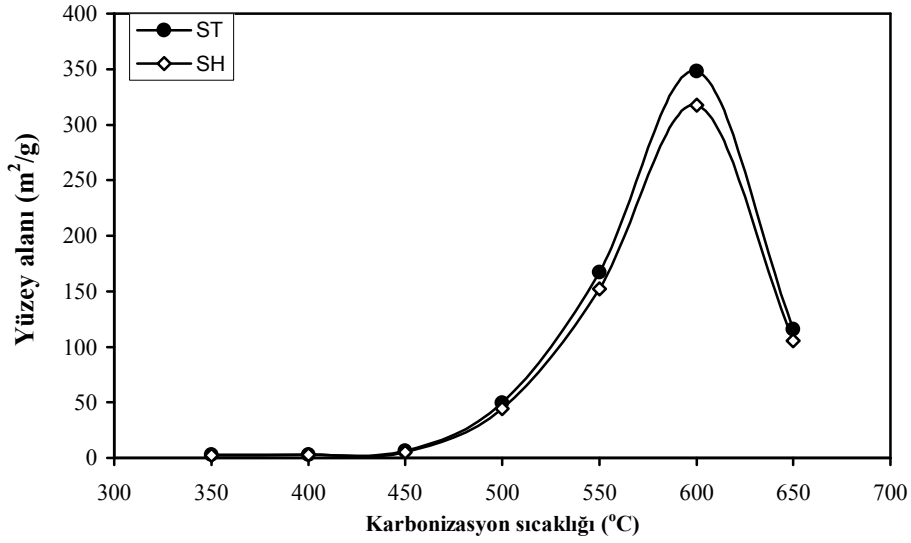


Şekil 4.3. % 30'luk H_3PO_4 çözeltisi ile 24 saat süreyle aktifleştirilen fındık kabuklarının 2 saat boyunca farklı sıcaklıklarda karbonizasyonu sonucu elde edilen verilere ilişkin BET grafikleri.

Doğrudan BET cihazından hesaplanan değer 348.1 m²/g'dır. Ancak sıcaklığın 600 °C'nin üzerine çıkarılması ile aktif karbonun yüzey alanında belirgin bir azalma meydana gelmektedir. 650 °C'de aynı süre ile karbonizasyon sonucu elde edilen aktif karbonun yüzey alanı 105.4 m²/g olarak tespit edilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı ile üretilen aktif karbon örneklerinin spesifik yüzey alanı değişimi Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi aktif karbon örneklerinin yüzey alanı karbonizasyon sıcaklığı ile artarak bir maksimumdan geçmekte ve ardından tekrar düşmektedir. Literatürde buna benzer durumlarla karşılaşılmaktadır. Karbonizasyon sıcaklığı ile aktif karbonun yüzey alanının belirli bir sıcaklıktan sonra düşmesi; yüksek sıcaklıklarda aktif karbonun gözeneklerinin iç içe çökmesi ile veya gözenekleri oluşturan çeperlerin (veya duvarların) kırılması ile mikro gözeneklerin sayısında bir azalmanın meydana gelmesi ile izah edilmektedir (Jagtoyen ve Derbyshire, 1998; Jagtoyen ve Derbyshire,1993; Marin ve diğ., 2005b). Girgis ve diğ. (2002) tarafından yer fıstığı kabuklarından aktif karbon üretimi ile ilgili yapılan bir çalışmada, yüksek sıcaklıklarda mikrogözenek duvarlarının yanarak makro gözeneklere dönüştüğü ve bu durum sonucunda yüzey alanında bir azalmanın meydana geldiği belirtilmiştir.

Tablo 4.3. % 30'luk H₃PO₄ Çözeltisi ile 24 Saat Süre ile Aktifleştirilen Fındık Kabuklarının Farklı Sıcaklıklarda 2 Saat Süreyle Karbonizasyonu ile Elde Edilen Aktif Karbon Örneklerine ilişkin BET Denklemine ait Sabitler.

Karb. Sıcaklığı (°C)	BET Denklemi	R ²	V _m (cm ³ /g)	S _H (m ² /g)	S _T (m ² /g)	C (sabit)
350	$\frac{1}{V[(P^o/P)-1]} = -0.0332 + 1.8712 \frac{P}{P^o}$	0.9825	0.544	2.37	2.67	-55.36
400	$\frac{1}{V[(P^o/P)-1]} = -0.0412 + 1.6546 \frac{P}{P^o}$	0.9717	0.620	2.70	3.15	-39.16
450	$\frac{1}{V[(P^o/P)-1]} = -0.0263 + 0.8778 \frac{P}{P^o}$	0.9659	1.174	5.11	6.23	-32.38
500	$\frac{1}{V[(P^o/P)-1]} = -0.0019 + 0.0996 \frac{P}{P^o}$	0.9847	10.23	44.57	49.46	-51.42
550	$\frac{1}{V[(P^o/P)-1]} = -0.0005 + 0.0291 \frac{P}{P^o}$	0.9860	34.96	152.2	167.3	-57.20
600	$\frac{1}{V[(P^o/P)-1]} = -0.0003 + 0.014 \frac{P}{P^o}$	0.9851	72.98	317.8	348.1	-45.67
650	$\frac{1}{V[(P^o/P)-1]} = -0.0008 + 0.0421 \frac{P}{P^o}$	0.9854	24.21	105.4	115.9	-51.63

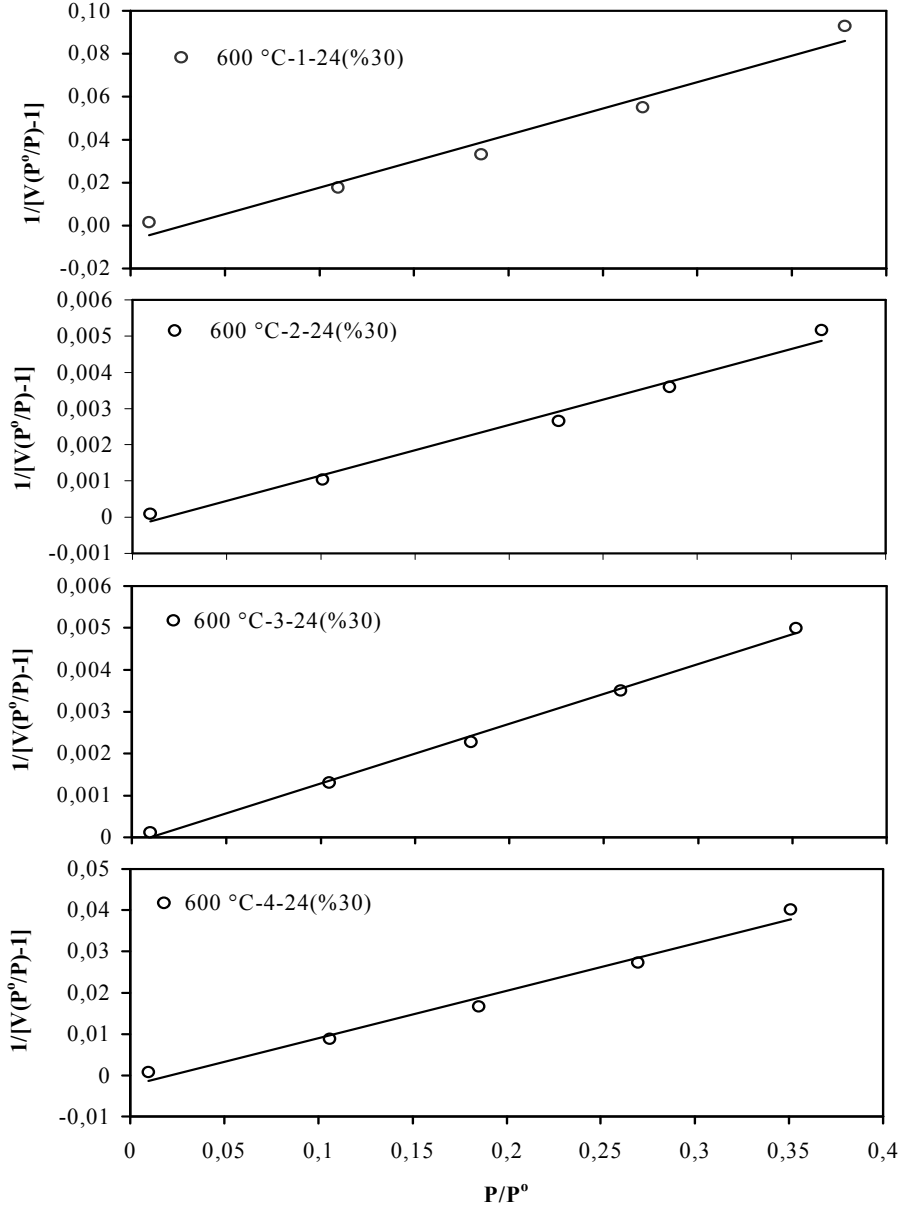


Şekil 4.4. % 30'luk H_3PO_4 çözeltisi ile 24 saat süre ile aktifleştirilen ve farklı sıcaklıklarda 2 saat süreyle karbonize edilen örneklerin S_H ve S_T değerlerinin karbonizasyon sıcaklığı ile değişimi.

Diğer taraftan yüksek sıcaklıklarda bazı uçucu bileşenlerin bozunması ile oluşan ürünlerin aktif karbonun yapısındaki gözenekleri kısmen tıkadığı ifade edilmektedir (Lua ve diğ., 2004). Fosforik asitle yapılan aktivasyon işlemlerinde, uzaklaştırılmayan fosforik asit kalıntılarının daha yüksek sıcaklıklarda organik gruplarla fosfat ve polifosfat köprüleri oluşturarak karbonize materyalin yapısında büzölmelere yol açarak yüzey alanını düşürdüğü belirtilmektedir (Suarez-Garcia ve diğ., 2002). Yapılan literatür araştırmasında, aktifleştirme işleminin fosforik asitle gerçekleştirildiği çalışmalarda Guo ve Rockstraw (2006) pekan cevizi kabuklarının BET yüzey alanı $1130 \text{ m}^2/\text{g}$, Girgis ve diğ. (2002) yerfıstığı kabuklarının BET yüzey alanını $1177 \text{ m}^2/\text{g}$, Özer ve Çam (2002) ise şeker pancarı küspesinin BET yüzey alanını $658 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlemişlerdir. Bu değerlerle kıyaslandığında, bu çalışmada elde edilen aktif karbon örneklerinin vasat bir adsorbent olduğu söylenebilir.

Karbonizasyon süresinin etkisinin incelendiği deneyler, % 30'luk H_3PO_4 çözeltisi ile 24 saat süreyle aktifleştirilen fındık kabuklarının $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de farklı sürelerde karbonize edilmesiyle gerçekleştirildi. Karbonizasyon süresinin etkisinin incelendiği verilerin BET denkleminde uygulanması Şekil 4.5'te görülmektedir. Bu grafiklerden

BET denkleminin ilişkin hesaplanan sabitler Tablo 4.4'te verilmiştir. İki saat süre ile karbonize edilen örneklerin spesifik yüzey alanı S_H 317.8 m²/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.5. % 30'luk H₃PO₄ çözeltisi ile 24 saat süreyle aktifleştirilen fındık kabuklarının 600 °C'de farklı sürelerde karbonizasyonu sonucu elde edilen verilere ilişkin BET grafikleri.

Aynı şartlarda doğrudan BET cihazından hesaplanan spesifik yüzey alanı S_T 348.1 m²/g olarak belirlenmiştir. Deneysel verilerin belirli bir P/P° aralığında BET denkleminin uygulanması sonucu hesaplanan spesifik yüzey alanının (S_H), S_T 'ye göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum 3 saat süre ile karbonize edilen aktif karbon örnekleri

için de söz konusudur, ancak bu şartlardaki S_H değeri S_T değerinden daha yüksek olarak belirlenmiştir. Buradaki uyumsuzluk, muhtemelen deneysel verilerin grafiğe

Tablo 4.4. % 30'luk H_3PO_4 Çözeltisi ile 24 Saat Süre ile Aktifleştirilen Fındık Kabuklarının 600 °C'de Farklı Sürelerde Karbonizasyonu ile Elde Edilen Aktif Karbon Örneklerine ilişkin BET Denklemine ait Sabitler.

Karb. Süresi (saat)	BET Denklemi	R ²	V _m (cm ³ /g)	S _H (m ² /g)	S _T (m ² /g)	C (sabit)
1	$\frac{1}{V[(P^o/P)-1]} = -0.0069 + 0.246 \frac{P}{P^o}$	0.9719	4.18	18.21	21.65	-34.66
2	$\frac{1}{V[(P^o/P)-1]} = -0.0003 + 0.014 \frac{P}{P^o}$	0.9851	72.98	317.8	348.1	-45.67
3	$\frac{1}{V[(P^o/P)-1]} = -0.0001 + 0.0143 \frac{P}{P^o}$	0.9964	70.42	306.6	216.8	-46.87
4	$\frac{1}{V[(P^o/P)-1]} = -0.0024 + 0.1146 \frac{P}{P^o}$	0.9822	8.91	38.80	43.45	-46.75

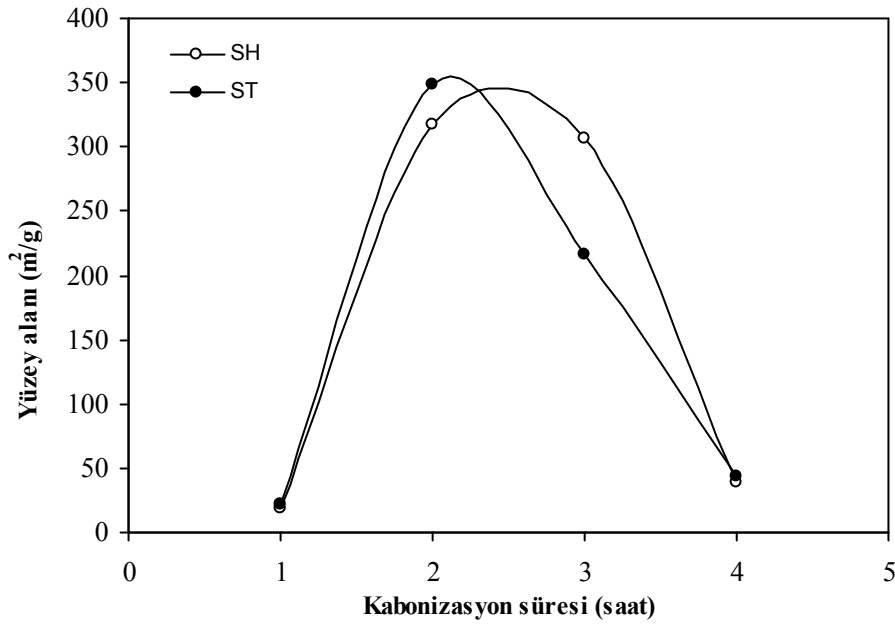
geçirilmesi sırasında yapılan hatalardan kaynaklanmaktadır. Deneyleerin gerçekleştirilmesi sırasında üretilen veriler, tam bir optimizasyon sağlandıktan sonra cihaz tarafından gerekli hesaplamalar yapılmaktadır. En ideal durum tabii ki cihazdan hesaplanan S_T değerleri ile grafiklerden elde edilen S_H değerlerinin mümkün olduğu kadar bir birine yakın olmasıdır.

Aktif karbon örneklerinin yüzey alanındaki değişim karbonizasyon süresi ile 2 saate kadar artmakta ve ardından azalmaktadır. Bu eğilim hem BET denkleminden hesaplan değerler hem de cihazdan hesaplanan değerler için söz konusudur. Her bir örnek için hesaplanan tek tabaka kapasitesinin karbonizasyon süresi ile değişiminde de yüzey alanındaki gibi bir davranış gözlenmektedir. 600 °C'de 2 saat süre ile karbonize edilen örneğin tek tabaka kapasitesi 72.98 cm³/g iken, 1, 3 ve 4 saat süre ile karbonize edilen örneklerin tek tabaka kapasitesi sırası ile 4.18, 70.42 ve 8.91 cm³/g olarak belirlenmiştir.

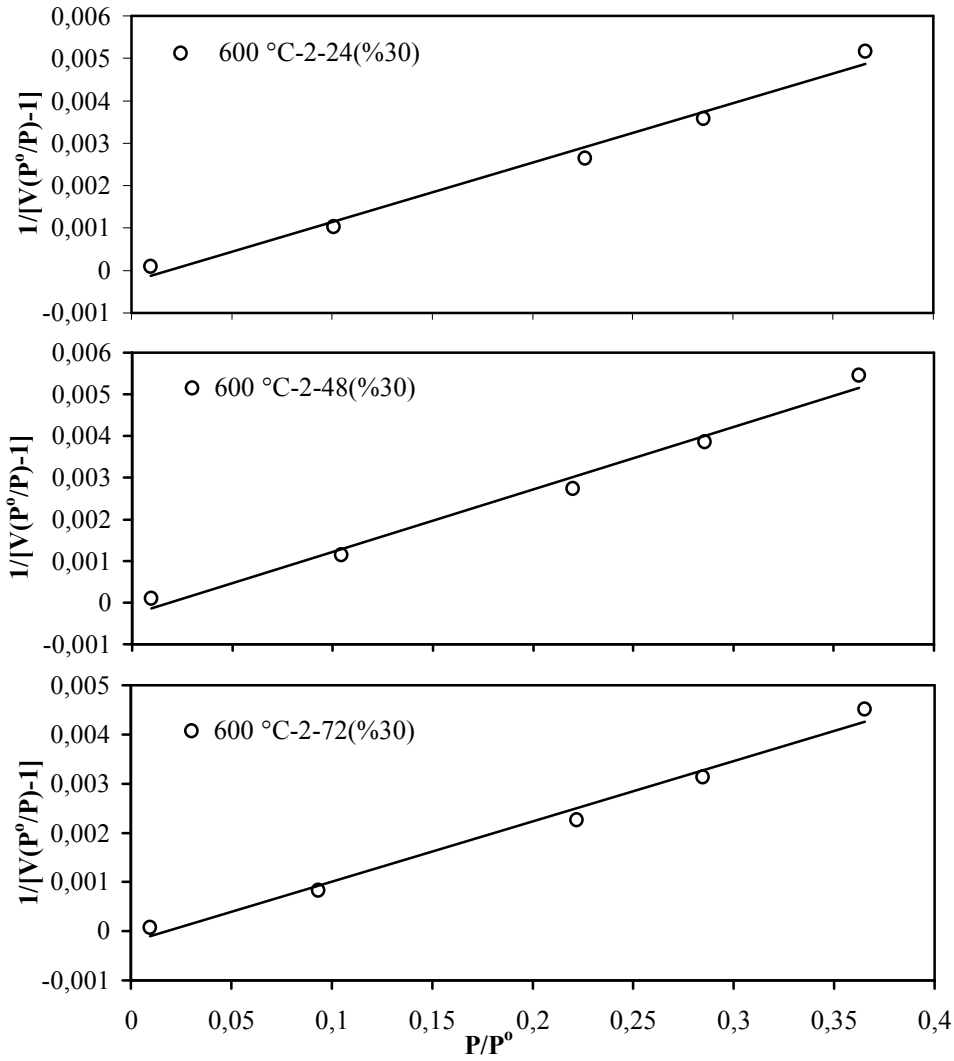
Karbonizasyon sırasında fındık kabuklarının içerdiği uçucu bileşenlerin ortamı terk etme hızı büyük ölçüde sıcaklığın ve karbonizasyon süresinin bir fonksiyonudur. Sabit sıcaklıkta karbonizasyon süresinin arttırılmasıyla düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerin ayrılması ve fındık kabuğunun esas yapısını oluşturan selüloz ve türevleri

ile ligninde bulunan bazı fonksiyonel grupların parçalanması ile daha gözenekli bir karbonizasyon ürününün elde edilmesi muhtemeldir. Ancak karbonizasyon süresinin 4 saate çıkarılması ile tek tabaka kapasitesinin ve buna bağlı olarak yüzey alanın azaldığı görülmektedir. Buradan daha uzun süreli karbonizasyonun, oluşan aktif karbonun gözeneklerinin yapısında ve boyutlarında tahribata sebep olabileceği sonucu çıkarılabilir. Yüzey alanının karbonizasyon süresi ile değişimini grafiksel olarak gösterebilmek için, BET grafiklerinden hesaplanan yüzey alanı değerleri ile (S_H) ve cihazın hesapladığı yüzey alanı (S_T) değerleri karbonizasyon süresine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.6).

% 30'luk H_3PO_4 çözeltisi ile 24, 48 ve 72 saat süre ile aktifleştirilen fındık kabuklarının 600 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile karbonize edilmesiyle elde edilen verilerin BET denkleminin uygulanmasına ilişkin grafikler Şekil 4.7'de görülmektedir. H_3PO_4 ile aktifleştirme süresinin etkisi ile ilgili olarak Şekil 4.7'den BET denklemi ve denkleme ilişkin hesaplanan parametreler Tablo 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.6. % 30'luk H_3PO_4 çözeltisi ile 24 saat süre ile aktifleştirilen ve ve 600 °C'de farklı sürelerde karbonize edilen örneklerin S_H ve S_T değerlerinin karbonizasyon süresiyle değişimi.



Şekil 4.7. %30'luk H_3PO_4 çözeltisi ile farklı sürelerde aktifleştirilen fındık kabuklarının 600 °C sıcaklıkta 2 saat süresince karbonizasyonu sonucu elde edilen verilere ilişkin BET grafikleri.

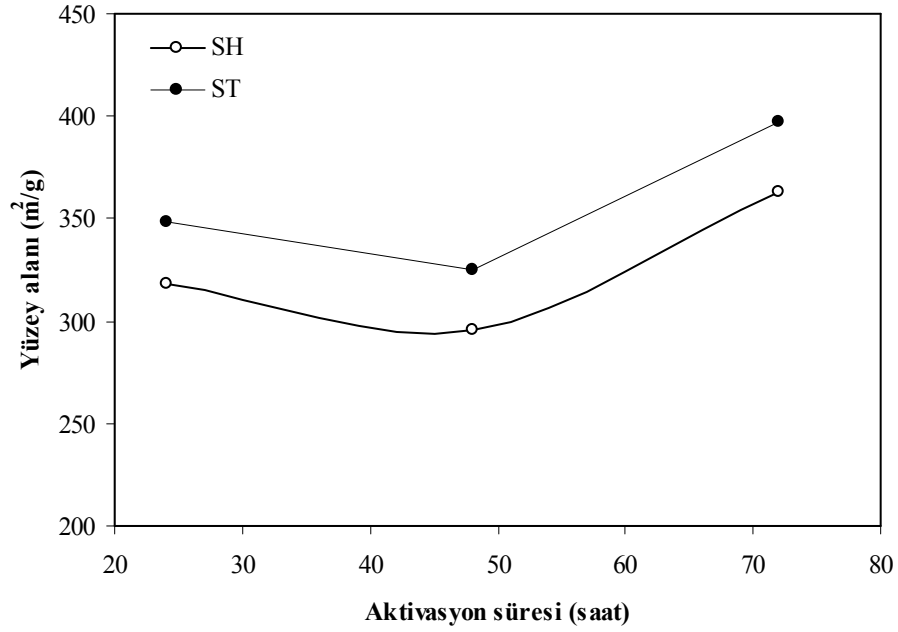
Tablodan da görüldüğü gibi 24, 48 ve 72 saat süreyle fosforik asitle temas ettirilen fındık kabuklarının karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbon örneklerinin BET grafiklerinden (Şekil 4.7) hesaplanan yüzey alanı (S_H) değerleri sırasıyla 317.8, 296.2 ve 362.8 m^2/g olarak belirlenmiştir. Aynı örnekler için doğrudan BET cihazından okunan değerler sırasıyla 348.1, 324.9 ve 397.6 m^2/g 'dir. Bu değerler aktifleştirme süresinin fonksiyonu olarak Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Her iki durum için de 48 saatlik aktifleştirme sonucunda elde edilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanında bir azalmanın olduğu gözlenmektedir. Diğer taraftan 72 saatlik aktifleştirme sonucu elde

edilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanı 24 saatlik aktifleştirme süresi sonucunda elde edilen aktif karbona göre daha yüksek olmakla birlikte, iki değer arasında çok önemli bir fark bulunmamaktadır. Bu sonuçlara göre fosforik asitle aktifleştirme süresinin üretilen aktif karbon örneklerinin yüzey özellikleri üzerinde çok fazla bir etkisinin olmadığı sonucu çıkarılabilir.

Literatür bazında H₃PO₄'ün aktifleştirme ajanı olarak kullanıldığı birçok çalışma mevcuttur. H₃PO₄'in aktifleştirme prosesindeki rolü ile ilgili mekanizma hakkında kesin ve net bilgiler bulunmamakla birlikte, kullanılan fosforik asidin karbonizasyon yüzeyde gözenekli bir karbon birikintisine neden olduğu belirtilmektedir (Girgis ve diğ. 1994; Laine ve diğ., 1989). Aktif karbonun yüzey alanı teşekkül eden mikro gözeneklerin sayısı ile doğru orantılıdır. Ayrıca aktifleştirmede kullanılan fosforik asidin karbonize edilecek materyaldeki selüloz ve lignin yapısındaki bağların kırılmasını hızlandırdığı ve çapraz bağlı yeni ürünlerin oluşumuna katkı sağladığı ifade edilmektedir (Jagtoyen ve diğ., 1998). Bu gerekçelerle, çalışmanın bu aşamasında fosforik asit konsantrasyonunun üretilen aktif karbonun yüzey özellikleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla fosforik asit konsantrasyonu % 30'dan % 50'ye değiştirilerek bir seri deney yapıldı. Bu deney serisinde, karbonizasyon sıcaklığı 600 °C ve karbonizasyon süresi 2 saat olarak uygulandı. Her bir örnek için elde edilen veriler BET denkleminde uygulanarak çizilen grafikler Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Söz konusu şekilden hesaplan BET izotermine ilişkin parametreler Tablo 4.6'da verilmiştir. Her bir örnek için BET denkleminde ilişkin regresyon katsayılarının 0.98'den daha büyük olması, elde edilen verilerin BET

Tablo 4.5. % 30'luk H₃PO₄ Çözeltisi ile Farklı Sürelerde Aktifleştirilen Fındık Kabuklarının 600 °C'de 2 saat Süreyle Karbonizasyonu ile Elde Edilen Aktif Karbon Örneklerine ilişkin BET Denklemine ait Sabitler.

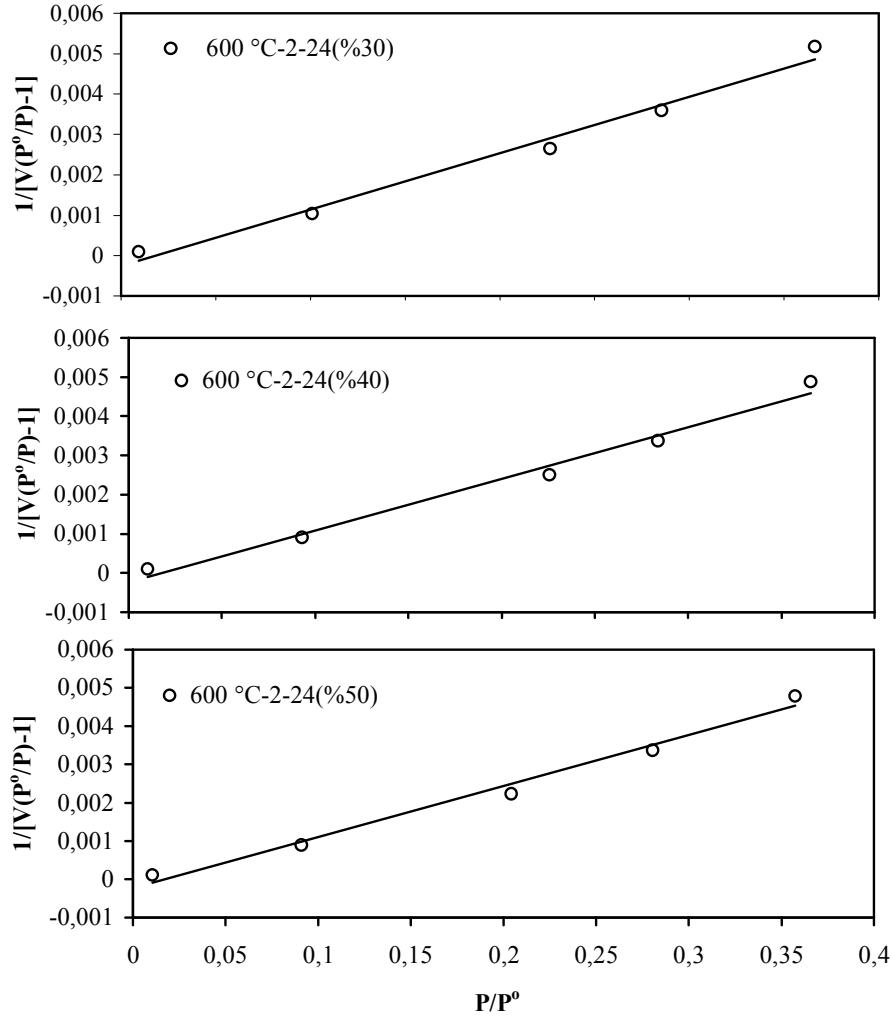
Aktivasyon Süresi (saat)	BET Denklemi	R ²	V _m (cm ³ /g)	S _H (m ² /g)	S _T (m ² /g)	C (sabit)
24	$\frac{1}{V[(P^o/P)-1]} = -0.0003 + 0.014 \frac{P}{P^o}$	0.9851	72.98	317.8	348.1	-45.67
48	$\frac{1}{V[(P^o/P)-1]} = -0.0003 + 0.015 \frac{P}{P^o}$	0.9852	68.03	296.2	324.9	-49.00
72	$\frac{1}{V[(P^o/P)-1]} = -0.0002 + 0.0122 \frac{P}{P^o}$	0.9856	83.30	362.8	397.6	-60.02



Şekil 4.8. % 30'luk H_3PO_4 çözeltisi ile farklı sürelerde aktifleştirilen ve $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süre ile karbonize edilen örneklerin S_H ve S_T değerlerinin aktivasyon süresiyle değişimi.

izotermine uygun olduğunu göstermektedir. Üretilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanı ile asit konsantrasyonu arasında lineer bir ilişkinin olmadığı görülmektedir.

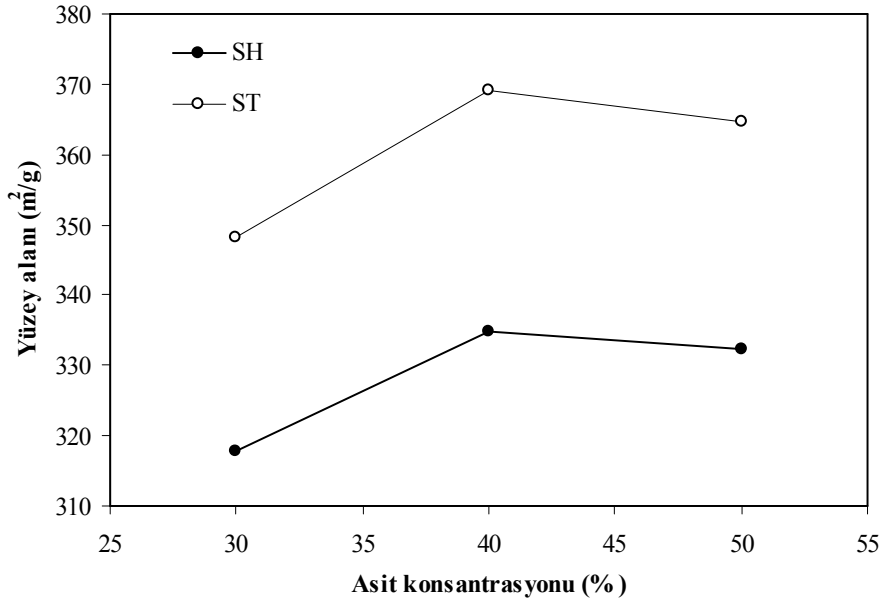
Tablodan da görüldüğü gibi % 30, % 40 ve % 50 konsantrasyondaki fosforik asit çözeltisi ile 24 saat süreyle aktifleştirilen fındık kabuklarının karbonizasyonu ile elde edilen örneklerin yüzey alanı (S_H) sırasıyla, 317.8, 334.9 ve 332.4 m^2/g olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan yüzey alanı tayin cihazından aynı örnekler için doğrudan okunan yüzey alanı değerleri (S_T) sırasıyla 348.1, 369.0 ve 364.7 m^2/g 'dır. Bu verilerden görülmektedir ki, en yüksek alanlı aktif karbon örneği % 40'luk fosforik asit çözeltisi ile aktifleştirilen fındık kabuklarından elde edilmiştir. Asit konsantrasyonu ile elde edilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanının değişimini daha kolay görebilmek için, S_H ve S_T değerleri asit konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.10). S_H ve S_T değerlerinin asit konsantrasyonu ile değişimi biri birine paralel bir eğilim göstermektedir. S_T değerleri S_H değerlerine göre daha yüksektir. Ancak biri birine paralel olan değerler arasında yaklaşık 30 birim bir fark vardır.



Şekil 4.9. Farklı konsantrasyondaki H₃PO₄ çözeltisi ile 24 saat süre ile aktifleştirilen fındık kabuklarının 600 °C sıcaklıkta 2 saat süresince karbonizasyonu sonucu elde edilen verilere ilişkin BET izotermi.

Tablo 4.6. Farklı Konsantrasyonlardaki H₃PO₄ Çözeltisi ile 24 Saat Süre ile Aktifleştirilen Fındık Kabuklarının 600 °C'de 2 saat Süreyle Karbonizasyonu ile Elde Edilen Aktif Karbon Örneklerine İlişkin BET Denklemine ait Sabitler.

Asit Kons. (%)	BET Denklemi	R ²	V _m (cm ³ /g)	S _H (m ² /g)	S _T (m ² /g)	C (sabit)
30	$\frac{1}{V[(P^{\circ}/P)-1]} = -0.0003 + 0.014 \frac{P}{P^{\circ}}$	0.9851	72.99	317.8	348.1	-45.67
40	$\frac{1}{V[(P^{\circ}/P)-1]} = -0.0002 + 0.0132 \frac{P}{P^{\circ}}$	0.9856	76.92	334.9	369.0	-65.00
50	$\frac{1}{V[(P^{\circ}/P)-1]} = -0.0002 + 0.0133 \frac{P}{P^{\circ}}$	0.9863	76.34	332.4	364.7	-65.50



Şekil 4.10. Farklı konsantrasyondaki H₃PO₄ çözeltileri ile 24 saat süre ile aktifleştirilen ve 600 °C'de 2 saat süreyle karbonize edilen örneklerin S_H ve S_T değerlerinin asit konsantrasyonu ile değişimi

Bir adsorbentin karakterizasyonunda kullanılan en önemli parametrelerden biri olan özgül yüzey alanı, büyük ölçüde aktif karbonun üretim şartlarına bağlıdır. Üretim sırasında teşekkül eden mikro, mezo ve makro gözeneklerin sayısı doğrudan aktif karbonun yüzey alanını etkilemektedir.

Farklı şartlarda üretilen aktif karbon örneklerinin mikro gözenek hacimleri, V_{mig,T} aktif karbon örneklerinin doğrudan BET cihazı ile karakterizasyonu sırasında cihazdan okunarak Tablo 4.7'de verilmiştir. Aynı tabloda her bir aktif karbon örneği için cihazdan okunan toplam gözenek hacmi V_s (cm³/g) ve teşekkül eden gözeneklerin ortalama çapı D_a ve tek boyutlu yüzey alanı S_s (m²/g) değerleri de verilmiştir. Farklı sıcaklıkta üretilen aktif karbon örneklerinin mikro gözenek hacimleri, aşağıda matematiksel ifadesi verilen Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK) denklemi kullanılarak (Sarıkaya, 1993; Güzel ve Tez, 1993) yeniden hesaplanmıştır.

$$\log V = \log V_{mi} - k \log^2(P^0/P) \quad (4.2)$$

Buradaki V_{mi} (cm³/g) özgül mikrogözenek hacmi, k ise adsorplanan madde, adsorplayıcı ve sıcaklığa bağlı bir sabittir. Eşitlik 4.2.'deki logV'ye karşılık log²(P⁰/P)

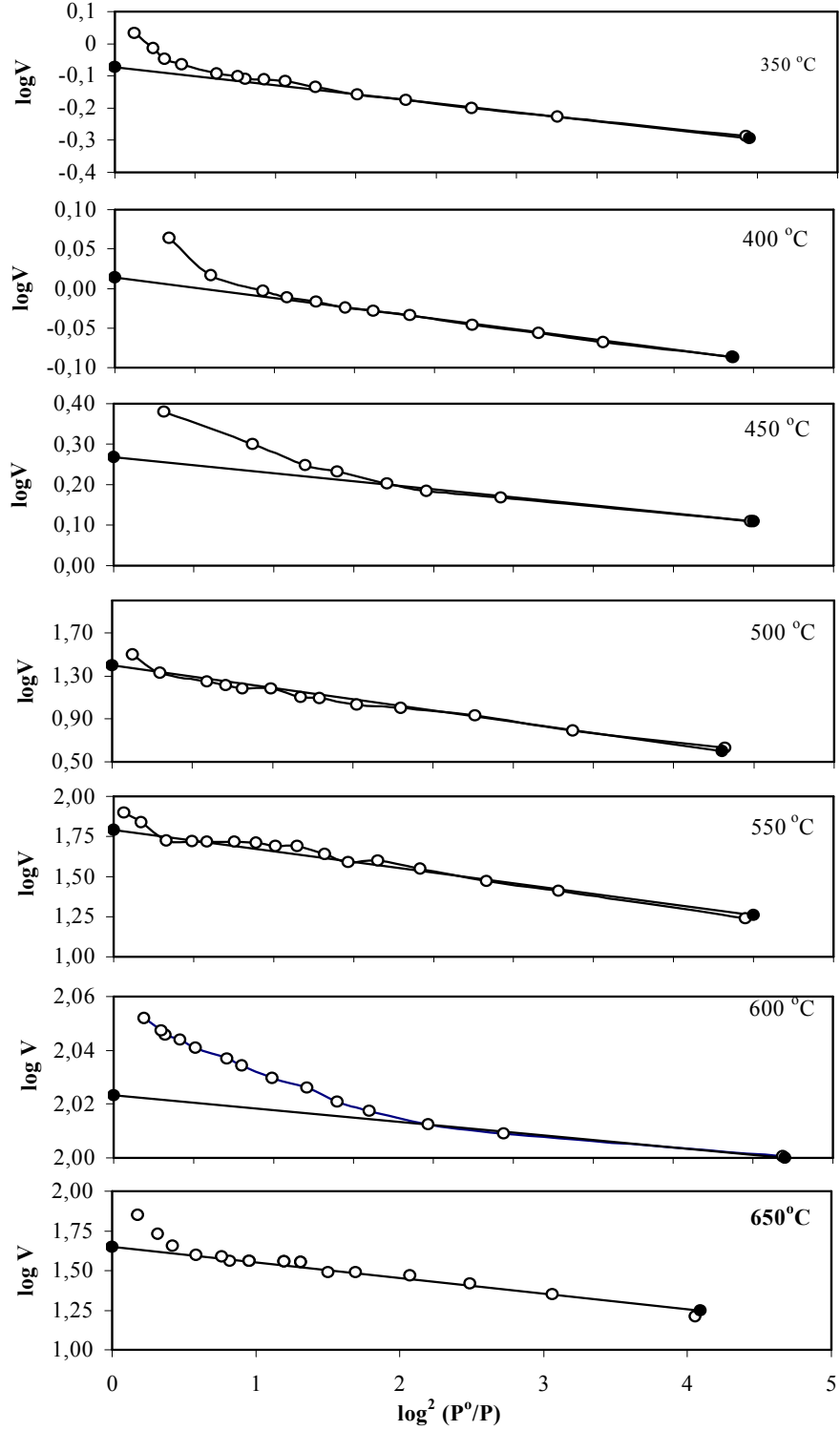
Tablo 4.7. %30'luk H₃PO₄ ile Aktifleştirilen Fındık Kabuklarından Elde Edilen Aktif Karbon Örneklerinin Bazı Yüzey Özellikleri.

Karbon Sıcaklığı (°C)	logV _{mi}	V _{mi} (cm ³ /g)	V _{mi,g,H} (cm ³ /g)	V _{mi,g,T} (cm ³ /g)	V _s (cm ³ /g)	D _a (Å)	S _s (m ² /g)
350	-0.047	0.897	0.00138	0.00097	0.001264	18.93	2.63
400	0.014	1.033	0.00159	0.00166	0.001435	18.19	3.12
450	0.268	1.854	0.00286	0.00352	0.002812	18.05	6.17
500	1.40	25.120	0.03885	0.02212	0.023982	19.39	49.12
550	1.79	61.660	0.09538	0.07146	0.082631	19.76	166.08
600	2.027	106.341	0.16449	0.15344	0.173010	19.88	345.93
650	1.65	44.670	0.06909	0.05367	0.056710	19.56	115.18

değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen eğrinin doğrusal kısımlarının uzatılmasıyla elde edilen doğrunun ordinatı kestiği nokta logV_{mi}'yi vermektedir (Şekil 4.11). logV_{mi} değerlerinden V_{mi} değerlerine geçilmektedir. V_{mi} normal şartlarda adsorplanan azot gazının hacmini vermektedir. V_{mi} değerleri, sıvı azotun molar hacmi 34.65 cm³/mol (Sarıkaya, 2004) alınarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla mikro gözenek hacmi V_{mi,g,H} (cm³/g) hesaplanabilir.

$$V_{mi,g,H} = V_{mi} \cdot 34.65 / 22400 \quad (4.3)$$

DRK denklemi yardımı ile hesaplanan V_{mi,g,H} değerleri de Tablo 4.7'de verilmiştir. Bir adsorbentte mevcut gözeneklerden adsorpsiyon kabiliyeti en yüksek olan mikro gözeneklerdir. Bu nedenle mikro gözeneklerin tayin edilmesi adsorbentlerin karakterizasyonunda önemli yer tutar. Tabloda verilen V_{mi,g,H} ve V_{mi,g,T} değerlerinin birbirine eşit veya aralarında çok fazla bir farkın bulunmaması gerekir. Ancak tablodan da görüleceği gibi özellikle düşük sıcaklıklarda elde edilen aktif karbon örnekleri için iki değer arasında önemli bir farkın olduğu görülmektedir. Aslında 350, 400 ve 450 °C sıcaklıklarında elde edilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanı değerleri son derece düşük olduğundan, bu örnekler için mikro gözenek hacminin hesaplanmasının çok anlamlı olmadığı söylenebilir. Buna rağmen mikro gözenek hacimlerinin sıcaklıkla 600 °C'ye kadar arttığı ve ardından tekrar düştüğü görülmektedir. Bu durumu ilgili aktif karbon örnekleri için hesaplanan yüzey alanı değerlerinde de görülmektedir. Zira teşekkül eden mikro gözeneklerin hacmi ile yüzey alanı arasında doğrudan bir ilişki vardır. Diğer taraftan aynı aktif karbon örnekleri için Tablo 4.7'de verilen toplam gözenek hacmi (V_s) değerlerinin V_{mi,g,T} değerlerinden daha yüksek olması gerekir.



Şekil 4.11. % 30'luk H_3PO_4 ile aktifleştirilen fındık kabuklarının farklı sıcaklıklarda 2 saat süre ile karbonizasyonu sonucu elde edilen aktif karbon örneklerinin azot gazı adsorpsiyonuna ilişkin (DRK) grafikleri.

400 ve 450 °C sıcaklıklarında elde edilen aktif karbon örneklerinin $V_{mig,T}$ değerleri V_s değerlerinden daha yüksek çıkmıştır. Buradaki çelişkili durumun muhtemelen, söz konusu sıcaklıklarda fındık kabuklarının karbonizasyonu sırasında anlamlı ölçüde gözeneklerin teşekkül etmemesinden kaynaklandığı ifade edilebilir.

5. SONUÇLAR

Fosforik asitle aktifleştirilen fındık kabuklarının farklı sıcaklık ve sürelerde karbonizasyonu sonucu elde edilen aktif karbon örneklerinin bazı karakteristiklerinin belirlendiği bu çalışmada bulunan genel sonuçları aşağıdaki şekilde özetlemek mümkündür.

Fosforik asitle aktifleştirilen fındık kabuklarının karbonizasyon verimi, karbonizasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak azalmaktadır. Karbonizasyon verimi 350 °C’de % 44.22 iken 650 °C’de % 31.60 olarak bulunmuştur.

Karbonizasyon şartlarına bağlı olarak elde edilen aktif karbon örneklerinin kül içeriği % 5.32 ile % 39.00 arasında değişmektedir. Karbonizasyon sıcaklığı ve süresinin arttırılmasıyla kül içeriği de artmaktadır. Kül miktarının yüksek olması fındık kabuğunun içerdiği inorganik bileşikler ve aktifleştirmede kullanılan fosforik asitten kaynaklanmaktadır.

Farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen karbonizasyon işlemleri ile elde edilen aktif karbon örneklerinin karbon içeriği, düşük sıcaklıklarda daha yüksek yüzdelere sahiptir. Karbonizasyon süresinin ve sıcaklığının arttırılmasıyla aktif karbon örneklerinin karbon içeriğinde bir azalma meydana geldiği gözlenmiştir. 350 °C’de 2 saat karbonize edilen örneğin karbon içeriği % 67.07 iken 650 °C’de aynı sürede karbonize edilen örneğin % 46.23 olarak bulunmuştur. Bu azalmanın ortamı inert tutmak için karbonizasyon işlemi boyunca yataktan geçirilen azot gazının oksijen içermesinden kaynaklandığı düşünülebilir.

Aktif karbon numunelerinin asitte çözünmeyen inorganik madde miktarı karbonizasyon sıcaklığı ile artmaktadır. Değişik şartlarda elde edilen örneklerin asitte çözünmeyen inorganik madde miktarı, karbonizasyon süresi ve sıcaklığına bağlı olarak % 29.73 ile % 51.65 arasında değişmektedir.

Elde edilen aktif karbon örneklerinin iyot adsorplama kapasiteleri karbonizasyon sıcaklığı ile artmaktadır. Diğer taraftan sabit sıcaklıkta karbonize edilen örneklerin iyot sayısı karbonizasyon süresi ile artmakla birlikte, buradaki artış çok belirgin değildir.

Fındık kabuklarının değişik şartlarda karbonizasyonu sonucu elde edilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanı BET yöntemi ile tayin edildi. Ayrıca BET cihazından elde edilen veriler doğrudan BET denklemine uygulanarak aktif karbon örneklerine ilişkin bazı parametreler yeniden belirlendi. Bu parametrelerle ilgili olarak aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur.

350-650 °C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, karbonizasyon sıcaklığı ile yüzey alanı değerleri arasında doğrusal bir ilişkinin olmadığı tespit edilmiştir. En düşük yüzey alanına (2.37 m²/g) sahip numune 350 °C’de elde edilirken, en yüksek yüzey alanı 317.8 m²/g ile 600 °C’de karbonize edilen aktif karbon örneğine ait olduğu belirlenmiştir. Aynı şartlarda BET cihazından tayin edilen değerler 2.67 ve 348.1 m²/g’dir. 650 °C’de karbonize edilen aktif karbonun yüzey alanı 105.4 m²/g olarak hesaplanmıştır. Elde edilen aktif karbon örneklerinin mikro gözenek hacimleri Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK) denklemi kullanılarak hesaplanıp, BET cihazından elde edilen değerlerle kıyaslanmıştır. 600 °C’de karbonize edilen aktif karbon örneğinin en yüksek mikro gözenek hacmine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Karbonizasyon süresinin yüzey alanına etkisinin incelendiği deneylerde, 600 °C sabit sıcaklıkta en yüksek yüzey alanı 2 saat süre ile karbonize edilen aktif karbon örneğinin en yüksek yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir.

Fındık kabuklarının aktivasyonu için kullanılan fosforik asidin aktivasyon süresinin yüzey alanı ve BET denklemine ilişkin sabitler üzerine etkisinin incelendiği deneyler sonucunda en etkin aktifleştirme süresinin 72 saat olduğu belirlenmiştir. Ancak aktifleştirme süresinin elde edilen aktif karbon örneklerinin yüzey özellikleri üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Fosforik asit konsantrasyonunu değiştirilerek yapılan çalışmalarda, aktif karbon örneklerinin yüzey özelliklerinin çok fazla değişmediği gözlenmiştir.

Sonuç olarak fosforik asitle aktifleştirilen fındık kabuklarından farklı Şartlarda elde edilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanı, mikro gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı gibi yüzey özellikleri dikkate alındığında, üretilen aktif karbon örneklerinin vasat bir adsorbent olarak değerlendirilebileceği ifade edilebilir.

KAYNAKLAR

Ahmedna, M., Marshall, W.E. and Rao, R.M., 2000, Production of granular activated carbons from select agricultural byproducts and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Bioresource Technol.*, 71,113–123.

Ahmedna, M., Marshall, W.E., Hussein, A.A., Rao, R.M. and Göktepe, I., 2004, The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals. *Water Res.*, 38, 1062-1068.

Ahmadrup, A. and Do, D.D., 1997, The preparation of activated carbon from Macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon*, 35, 1723–1732.

Arol, A.İ. ve Yalçın M., 1993, Altın Metalurjisi için Yerli Kaynaklardan Aktif Karbon Üretimi , Türkiye 13. Madencilik Kongresi,İstanbul, s 413-426.

Aygün, A., Yenisoay-Karakaş, S., and Duman, I., 2003, Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Micropor Mesopor Mater.*, 66,189–195.

Balcı, S., Doğu, T. and Yucel, H., 1994, Characterization of Activated Carbon Produced from Almond Shell and Hazelnut Shell, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 60, 419-496.

Bansal, R.C., Donnet, J.B. and Stoeckli, F., 1988, *Active Carbon*, New York, 479 pp.

Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1980, *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, No: 2735, 787-815.

Çetin, E., Moghtaderi, B., Gupta, R. and Wall, T.F., 2004, Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. *Fuel*, 83, 2139–2150.

Cheremisinoff, P.N., Ellerbusch, F., 1978, *Carbon Adsorption Handbook*, Ann Arbor Science Publishers, Endland.

Christopher, A.T., Marshall, W.E. and Johns, M.M., 1999, Surface Functional Groups on Acid-Activated Nutshell Carbons, *Carbon*, 37, 1207-1214.

Demir, M., Demirci, Ş., Usanmaz, A., 1997, *Anorganik Kimya ve Uygulaması*, 4. Baskı, Milli Eğitim Basımevi, İstanbul.

Fan, M., Marshall, W., Daugaard, D. and Brown, R.C., 2004, Steam activation of chars from oat hulls and corn stover, *Bioresource Technol.*, 93, 103-107.

Garcia, M.A.F., Ultrilla, J.R., Gordillo, J.R. and Toledo, I.B., 1988, Adsorption of Zinc, Cadmium and Copper on Activated Carbons Obtained from Agricultural By-Products, *Carbon*, 26,3, 363-373.

Gergova, K., Galushko, A., Petrov, N. and Minkova, V., 1992, Investigation of Pores Structure of Activated Carbons Prepared by Pyrolysis of Agricultural by-Products in Stream of Water Vapour, *Carbon*, 30,721-727.

Girgis, B.S., Khali, L.B. and Tawfik, T.A.M., 1994, Activated Carbon from Sugar Cane Bagasse by Carbonization Presence of Inorganic Acids, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 61, 87-92.

Girgis, B.S., Yunis, S.S. and Soliman, A.M., 2002, Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. *Mater Lett.*, 57,164–172.

Gonzales, L.J De D., Calhorro, V.C., Guijoso, N.A. and Serrona, V.G., 1980, Preparation and Characterisation of Activated Carbons from Olive Stones, *Carbon*, 18, 423-418.

Guo, Y., Rockstraw, D.A., 2006, Physicochemical Properties of Carbons Prepared from Pecan Shell by Phosphoric Acid Activation, *Bioresource Technol.* 98, 1513-1521.

Gündüz, T., 1993, *Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı*, 135-159, Bilge Yayıncılık, Ankara.

Güzel, F. and Tez, Z., 1993, The Characterization of Micropore Structure of Activated Carbon of Plant Origin By N₂ and CO₂ Adsorption, Separation Sciences and Technology, 28, 1609-1627.

Hassler, J.W., 1974 Purification with Activated Carbon, 169-205, New York.

Henning, K.D. and Degel J., 1990, Activated Carbon for Solvent Recovery, At of the Meeting the European Rotogravure Association Engineers Group Mulhouse, France.

Ioannidou, O. and Zabaniotou, A., 2007, Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 11, 1966-2005.

Jagtoyen, M., Derbyshire, F., 1993, Some Considerations of The Origins of Porosity In Carbons from Chemically Activated Wood, Carbon, 31, 1185-1192.

Jagtoyen, M., Derbyshire, F., 1998, Activated Carbons from Yellow Poplar and White Oak by H₃PO₄ Activation, Carbon, 36, 1085-1097.

Keirsse, H., Vanhoof, F., Jansens, J., and Buekens, A., 1986, Water Treatment By Means of Activated Carbon, Prepared from Locally Available Waste Materials (II). Wat. Sci.Tech. 18, 55-66.

Kestioğlu, K., 1990, Fındık Kabuğundan Üretilen Aktif Karbonun Atık Su Arıtımına Uygulanması, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir, 356s.

Kirk-Othmer, 1971, Encyclopedia of Chemical Technology, 2 th. Ed. Interscience Publishers. 19, 407-420 and 8. 139-160, Johan Wiley, New York.

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.

Lua, A.C., Yang, T., Guo, J., 2004, Effects of Pyrolysis Conditions on The Properties of Activated Carbons Prepared from Pistachio-nut Shells, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* ,72,279-287.

Lussier, M.G., Shull, C.J., Miller, D.J., 1994, Activated Carbon From Cherry Stones, *Carbon*, 32,8,1493-1498.

Malik, P.K., 2003, Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. *Dyes Pigments*, 56,239–249.

Marcilla, A., Garcia, S., Asensio, M. and Conesa, J.A., 2000, Influence of thermal treatment regime on the density and reactivity of activated carbons from almond shells. *Carbon*, 38,429-440.

Marin, M.O., Gonzalez, C.F., Garcia, A.M. and Serrano, V.G., 2005a, Preparation of Activated Carbon from Cherry Stones by Chemical Activation with ZnCl₂, *Applied Surface Science* 252 (2006) 5967-5971.

Marin, M.O., Gonzalez, C.F., Garcia, A.M. and Serrano, V.G., 2005b, Preparation of Activated Carbon from Cherry Stones by Activation with Potassium Hydroxide , *Applied Surface Science* 252 , 5980-5983.

Merchant, A. and Petrich, A.M.C., 1992, Preparation and Characterisation of Activated Carbons from Scrap Tires, Almond Shells and Illinois Coal, *Chem. Eng. Comm.*, 188, 251-263.

Oh, G.H. and Park, C.R., 2002, Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons with high adsorption capacity. *Fuel*, 81,327–336.

Özer, A., 1994, Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının Rhizopus arrhizus ve Schizomeris leibleinii kültürüne Adsorpsiyonun Farklı Reaktör Tiplerinde İncelenmesi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yayınlanmamış Doktora Tezi.

- Özer, A, ve ÇAM, G., 2002, Fosforik asitle aktifleştirilen şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun karakterizasyonu, F.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14,181-190.
- 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.
- Phatak, L., Chang, K, G. and Brown, G., 1988, Isolation and Characterization of Pectin of Sugar- beet Pulp, Journal of Environmental Engineering., 113, 352-365.
- Prahas, D., Kartıka, Y., Indraswati, N. and İsmadji, S., 2007, Activated Carbon from Jackfruit Peel Waste by H₃PO₄ Chemical Activation: Pore Structure and Surface Chemistry Characterization, Chemical Engineering Journal, 140,32-42.
- Sarıkaya, Y., 1993, Fizikokimya, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 633-659.
- Savova, D., Apak, E., Ekinci, E., Yardım, F., Petrova, N., Budinova, T., 2001, Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. Biomass Bioenergy, 21, 133–142.
- Sayılkan, H. and Cetinkaya, B., 1993, Investigation on Adsorption Characteristic of Activated Carbons from Different Fruit Seed Hulls, Chimica Acta Turcica, 19, 257-260.
- Snell, D.F. and Etre, K., 1973, Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, vol 17 pp. 25-48, John Wiley and Sons, New York.
- Suarez-Garcia, F., Martinez-Alonso, A., Tascon, J.M.D., 2001, Pyrolysis of Apple Pulp: Chemical Activation With Phosphoric Acid, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 63, 283- 301.
- Sudaryanto, Y., Hartono, S.B., Irawaty, W., Hindarso, H. and İsmadji, S., 2006, High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. Bioresource Technol., 97, 734–739.

Stavropoulos, G.G. and Zabaniotou, A.A., 2005, Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Micropor Mesopor Mater.*, 82, 79–85.

Strelko, V.J., Streat, M., Kozynchenko, O., 1999, Preparation, Characterisation and Sorptive Properties of Polymer Based Phosphorous- Containing Carbon, *Reactive and Functional Polymers*, 41, 1-3, 245-253.

Tsai, W.T., Chang, C.Y. and Lee, S.L., 1997, Preparation and characterization of activated carbons from corn cob. *Carbon*, 35, 1198–1200.

Tsai, W.T., Chang, C.Y. and Lee, S.L., 1998, A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation. *Bioresource Technol.*, 64, 211–217.

Ulltrilla, J.R., Hidalgo, E.U., Garcia, M.A.F. and Castilla, C.M., 1991, Comparison of Activated Carbons Prepared from Agricultural Raw Materials and Spanish Lignites When Removing Chlorophenols from Aqueous Solutions, *Carbon*, 25, 613-619.

Yalçın, N., Sevinç, V., 2000, Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husks, *Carbon*, 38, 1943–1945.

Yang, T., Lua, A.C., 2003, Characteristics of Activated Carbons Prepared from Pistachio-nut Shells by Potassium Hydroxide Activation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 63, 113-124

ÖZGEÇMİŞ

Nihal Şen 31.12.1979 yılında Eskişehir’de doğdu. İlköğrenimini Eskişehir’de ortaöğrenimini Kütahya’da ve lise öğrenimini de kurumlararası parasız yatılı sınavını kazanarak 1994-1999 yılları arasında Ankara Anadolu Sağlık Meslek Lisesi’nde tamamlayarak hemşire ünvanı ile mezun oldu. 1999- 2000 eğitim-öğretim yılında Ege Üniversitesi’nde 1 sene süreyle İngilizce hazırlık eğitimi aldı. 2002-2006 yılları arasında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünü bitirdi. 2006 yılında mezun olduğu üniversitede yüksek lisans eğitimine başladı ve şu an halen eğitimine devam ederek aynı zamanda bir kamu kurumunda hemşire olarak görev almaktadır.

EKLER

EK 1. % 30'luk H_3PO_4 çözeltisi ile aktifleştirilen fındık kabuklarının 600 °C'de 2 saat süre ile karbonizasyonu sonucu elde edilen aktif karbon numunesi için iyot sayısının (IS) belirlenmesi için örnek hesaplama

Deney Verileri:

Stok iyot çözeltisi için

$N_{\text{tiyosülfat}} : 0.100451 \text{ N}$

$V_{\text{iyot (stok)}} : 10 \text{ ml}$

$V_{\text{tiyosülfat}} : 2 \text{ ml}$

Süzüntüdeki iyot çözeltisi için

$N_{\text{tiyosülfat}} : 0.100451 \text{ N}$

$V_{\text{tiyosülfat}} : 2 \text{ ml}$

$V_{\text{iyot}} : 50 \text{ ml}$

$MA_{\text{iyot}} : 253.8 \text{ g/gmol}$

$TD_{\text{iyot}} : 2$

$V : 110 \text{ ml (iyot çözeltisi+seyreltik HCl)}$

Yapılan hesaplama:

Stok iyot çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu : $0.100451 \times 2 / 10 = 0.02009 \text{ N}$

Süzüntüdeki iyodun konsantrasyonu: $0.100451 \times 2 / 50 = 0.004018 \text{ N}$

Ayarlanan stok iyot çözeltisindeki iyot miktarı :

$(0.02009 \times 253.8 \times 110 / (2 \times 1.1)) / 1000 = 0.254942 \text{ g}$

Süzüntüdeki iyot miktarı : $(0.004018 \times 253.8 \times 110 / 2) / 1000 = 0.056088 \text{ g}$

Adsorplanan iyot miktarı : $0.254942 - 0.056088 = 0.198854 \text{ g iyot}$

IS : $0.198854 \times 1000 / 0.5 = 397.708 \text{ mg iyot/g aktif karbon}$

EK 2. Deneý Sonuçlarına ait Sayısal Deęerler

Tablo E1. İyot sayılarının (IS) karbonizasyon sıcaklığı ile değişimi

Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	IS (mg iyot/g aktif karbon)
350	195.7922
400	223.8361
450	274.3152
500	296.7503
550	336.0118
600	375.2732
650	397.7084

Tablo E2. İyot sayılarının karbonizasyon sürelerine bağlı olarak değişimi (600 °C)

Karbonizasyon Süresi (saat)	IS (mg iyot/g aktif karbon)
1	364.0557
2	375.2732
3	375.2732
4	386.4908

Tablo E3. %30'luk H₃PO₄ çözeltisi ile 24 saat süresince aktifleştirilen fındık kabuklarının 2 saat boyunca farklı sıcaklıklarda karbonizasyonu sonucu elde edilen verilere ilişkin BET izotermeleri verileri

Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	P/P°	1/[V(P°/P)-1]
350	0.009987	0.017674
	0.108482	0.156368
	0.180544	0.271332
	0.265744	0.440012
	0.350663	0.661597
400	0.010927	0.013571
	0.109089	0.123116
	0.180646	0.220735
	0.265901	0.371730
	0.350594	0.582297
450	0.010268	0.005837
	0.108763	0.060912
	0.181663	0.111677
	0.266390	0.188147
	0.372840	0.327166
500	0.010894	0.000831
	0.098872	0.007224
	0.187147	0.014943
	0.271232	0.024052
	0.352179	0.035085
550	0.010045	0.000222
	0.094975	0.002045
	0.205973	0.004935
	0.281417	0.007380
	0.359910	0.010532
600	0.009595	0.000095
	0.100877	0.001037
	0.226476	0.002650
	0.285378	0.003593
	0.366212	0.005169
650	0.009917	0.000305
	0.092510	0.002822
	0.199337	0.006818
	0.277756	0.010507
	0.353604	0.014930

Tablo E4. % 30'luk H₃PO₄ süre ile aktifleştirilen ve farklı sıcaklıklarda 2 saat süreyle karbonize edilen örneklerin S_H ve S_T verileri

Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	S _H (m ² /g)	S _T (m ² /g)
350	2.36	2.67
400	2.70	3.15
450	5.11	6.23
500	44.57	49.46
550	152.24	167.31
600	317.78	348.11
650	105.42	115.95

Tablo E5. %30'luk H₃PO₄ çözeltisi ile 24 saat süresince aktifleştirilen fındık kabuklarının 600 °C sıcaklıkta farklı sürelerde karbonizasyonu sonucu elde edilen verilere ilişkin BET izotermi verileri

Karbonizasyon Süresi (saat)	P/P ^o	1/[V(P ^o /P)-1]
1	0.00964	0.001489
	0.10993	0.017745
	0.18570	0.033100
	0.27132	0.055066
	0.37811	0.092805
2	0.00960	0.000091
	0.10088	0.001037
	0.22648	0.002650
	0.28538	0.003593
	0.36621	0.005169
3	0.00976	0.000118
	0.10443	0.001305
	0.17986	0.002277
	0.25898	0.003509
	0.35209	0.004995
4	0.00987	0.000784
	0.10617	0.008724
	0.18527	0.016680
	0.26977	0.027235
	0.35081	0.040145

Tablo E6. % 30'luk H₃PO₄ çözeltisi ile 24 saat süre ile aktifleştirilen ve 600 °C'de farklı sürelerde karbonize edilen örneklerin S_H ve S_T verileri

Karbonizasyon Süresi (saat)	S _H (m ² /g)	S _T (m ² /g)
1	18.21	21.65
2	317.78	348.10
3	297.00	216.75
4	38.80	43.45

Tablo E7. %30'luk H₃PO₄ çözeltisi ile farklı sürelerde aktifleştirilen fındık kabuklarının 600 °C sıcaklıkta 2 saat süresince karbonizasyonu sonucu elde edilen verilere ilişkin BET izotermleri verileri

Aktivasyon Süresi (saat)	P/P°	1/[V(P°/P)-1]
24	0.00960	0.00009
	0.10088	0.00103
	0.22648	0.00265
	0.28538	0.00359
	0.36621	0.00516
48	0.00951	0.00010
	0.10444	0.00115
	0.22006	0.00273
	0.28582	0.00386
72	0.36268	0.00546
	0.00963	0.00008
	0.09337	0.00083
	0.22187	0.00226
	0.28479	0.00313
	0.36543	0.00451

Tablo E8. % 30'luk H₃PO₄ çözeltisi ile farklı sürelerde aktifleştirilen ve 600 °C'de 2 saat süreyle karbonize edilen örneklerin S_H ve S_T verileri

Aktivasyon Süresi (saat)	S_H (m²/g)	S_T (m²/g)
24	317.78	348.109
48	296.19	324.873
72	362.83	397.627

Tablo E9. Farklı konsantrasyonlarda H₃PO₄ çözeltisi ile 24 saat süre ile aktifleştirilen fındık kabuklarının 600 °C sıcaklıkta 2 saat süresince karbonizasyonu sonucu elde edilen verilere ilişkin BET izotermleri verileri

Asit kons. (%)	P/P ⁰	1/[V(P ⁰ /P)-1]
30	0.00960	0.00009
	0.10088	0.00103
	0.22648	0.00265
	0.28538	0.00359
	0.36621	0.00516
40	0.01037	0.00009
	0.09300	0.00089
	0.22583	0.00249
	0.28387	0.00336
	0.36580	0.00487
50	0.01053	0.00010
	0.09099	0.00088
	0.20421	0.00223
	0.28051	0.00337
	0.35745	0.00478

Tablo E10. Farklı konsantrasyonlarda H₃PO₄ çözeltisi ile 24 saat süre ile aktifleştirilen ve 600 °C'de 2 saat süreyle karbonize edilen örneklerin S_H ve S_T verileri

Asit kons. (%)	S _H (m ² /g)	S _T (m ² /g)
30	317.78	348.109
40	334.92	369.044
50	332.37	364.668

Tablo E11. % 30'luk H₃PO₄ ile aktifleştirilen fındık kabuklarının farklı sıcaklıklarda 2 saat süre ile karbonizasyonu sonucu elde edilen aktif karbon örneklerinin azot gazı adsorpsiyonuna ilişkin (DRK) grafikleri verileri

Karb.Sıc. (°C)	log ² (P°/P)	logV	Karb.Sıc. (°C)	log ² (P°/P)	logV
350	3.9322	-0.287	550	3.9488	1.240
	2.7541	-0.227		2.7807	1.410
	2.2225	-0.200		2.3300	1.470
	1.8138	-0.176		1.9156	1.550
	1.5108	-0.158		1.6500	1.676
	1.2513	-0.135		1.4651	1.597
	1.0621	-0.117		1.3182	1.646
	0.9281	-0.111		1.1461	1.694
	0.8100	-0.112		1.0132	1.697
	0.7671	-0.100		0.8900	1.712
	0.6343	-0.092		0.7557	1.716
	0.4180	-0.064		0.5813	1.716
	0.3090	-0.047		0.4901	1.721
	0.2400	-0.014		0.3300	1.723
	0.1200	0.033		0.1720	1.840
		0.0630	1.900		
400	3.8674	-0.086	600	4.1851	2.001
	3.0580	-0.068		2.4406	2.009
	2.6534	-0.056		1.9665	2.012
	2.2386	-0.046		1.6007	2.018
	1.8456	-0.034		1.4000	2.021
	1.6192	-0.028		1.2100	2.026
	1.4416	-0.024		0.9922	2.030
	1.2616	-0.017		0.8000	2.034
	1.0777	-0.011		0.7100	2.037
	0.9281	-0.003		0.5100	2.041
	0.6000	0.017		0.4167	2.044
	0.3400	0.064		0.3226	2.046
				0.2978	2.047
		0.1903	2.052		
450	3.9828	0.110	650	4.0530	1.210
	2.4210	0.168		3.0610	1.350
	1.9542	0.184		2.4861	1.420
	1.7090	0.203		2.0704	1.470
	1.3982	0.232		1.6950	1.498
	1.1985	0.248		1.5036	1.497
	0.8700	0.299		1.3112	1.554
	0.3140	0.380		1.1949	1.557
500	3.8208	0.630		0.9524	1.560
	2.8718	0.790		0.7631	1.562
	2.2634	0.930		0.4855	1.562
	1.8000	1.000		0.3192	1.730
	1.5254	1.030		1.3112	1.554
	1.2940	1.090		1.1949	1.557
	1.1764	1.100		0.9524	1.560
	0.9900	1.182		0.7631	1.620
	0.8124	1.185	0.4855	1.629	
	0.7090	1.210	0.1800	1.859	
	0.5910	1.250			
	0.3000	1.330			
0.1270	1.500				