

57082

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BATI KARADENİZ YÖRESİ FINDIK KABUKLARININ
AKTİF KARBON OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MURAT TUNA

57082

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

HAZİRAN-1996

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BATI KARADENİZ YÖRESİ FINDIK KABUKLARININ
AKTİF KARBON OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ**

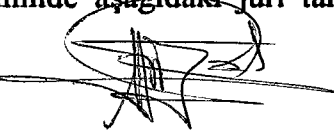
YÜKSEK LİSANS TEZİ


Murat TUNA

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 26 /07 / 1996 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Vahdettin SEVİNÇ


Yrd.Doç.Dr. Murat TEKER


Yrd.Doç.Dr. Sadettin GENÇ

Jüri Başkanı

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı büyük bir titizlikle yöneten, çalışma süresince her türlü yardımlarını esirgemeyen ve her zaman bilgi ve tecrübesinden istifade etmemi sağlayan çok kıymetli hocam Sayın Rektör Yardımcısı Prof. Vahdettin SEVİNÇ' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında çok kıymetli yardımlarını esirgemeyen ve elinden gelen bütün gayreti sarfeden değerli hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Murat TEKER'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında maddi ve manevi her türlü desteğini gördüğüm çok kıymetli meslektaşlarımdan, Sayın Araştırma Görevlisi Kubilay ÜLKÜ ve Sayın Araştırma Görevlisi Mustafa GÜLFEN'e de teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca teorik ve deneysel çalışmalarım esnasında büyük destek aldığım başta Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine, Araştırma Görevlileri ile Yüksek Lisans öğrencilerine ve Sakarya Üniversitesi'nin çeşitli bölümlerinde görev yapan çok değerli mesai arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans öğrenimim ve tez çalışmam sırasında her türlü desteği verdiklerinden dolayı aileme; sevgili nişanlım Yasemin BIÇAKÇI ve ailesine de teşekkürlerimi sunarım.

Saygılarımla.

Murat TUNA

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLOLAR LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
1.1. Ülkemizde Fındık Üretimi ve Değerlendirme Yolları.....	1
1.2. Bu Çalışmanın Amacı.....	2
BÖLÜM 2. FINDIK KABUĞUNUN FİZİKSEL ve KİMYASAL ÖZELLİKLERİ.....	4
2.1. Yoğunluk.....	4
2.2. Kimyasal Analiz.....	4
2.3. Yağ Miktarı.....	5
2.4. Lignin, Selüloz ve Hemiselüloz.....	5
BÖLÜM 3. AKTİF KARBON ve ADSORPSİYON.....	7
3.1. Aktif Karbon ve Adsorpsiyon Özellikleri.....	7
3.2. Endüstride Aktif Karbon Üretimi.....	9
3.3. Adsorpsiyon ve Katıların Adsorpsiyon Özellikleri.....	10
3.3.1. Adsorpsiyon izotermi.....	14
3.3.1.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	15

3.3.1.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	16
3.3.1.3. B.E.T. adsorpsiyon izotermi.....	20
3.4. Adsorbanın Yüzey Alanının Bulunması.....	21
3.5. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu.....	24
3.5.1. Yüzey gerilimindeki değişikliklerden ileri gelen adsorpsiyon.....	24
3.5.2. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon.....	25
3.6. Aktif Karbonun Tekrar Kullanılır Hale Getirilmesi.....	27
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	28
4.1. Genel Bilgiler.....	28
4.2. Numune Seçimi ve Temini.....	28
4.3. Kullanılan Cihazlar.....	29
4.3.1. Paslanmaz çelik karni.....	29
4.3.2. UV spektrofotometresi.....	29
4.3.3. Kül fırını.....	29
4.3.4. B.E.T. spesifik yüzey alanı tayin cihazı.....	30
4.3.5. Etüv.....	30
4.4. Kullanılan Maddeler.....	30
4.5. Fındık Kabuğu Üzerinde Yapılan Analiz	30
4.5.1. Nem oranı tayini.....	31
4.5.2. Kül miktarı tayini.....	31
4.5.3. Kalori değeri.....	31
4.6. Fındık Kabuklarından Aktif Karbon Yapımı.....	32
BÖLÜM 5. SONUÇLAR.....	37
BÖLÜM 6. TARTIŞMA ve ÖNERİLER.....	49
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	55

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

θ	: Bir maddenin adsorpladığı moleküller tarafından işgal edilen bölümü
Ψ	: Potansiyel değişme
δ	: Uzaklık
l/cm	: Dalga boyu
a	: Langmuir sabiti
Å	: Angstrom
b	: Langmuir sabiti
C	: Çözelti derişimi(konsantrasyon)
cal	: Kalori
cm	: Santimetre
g	: Gram
K	: Kelvin derece
k	: Freundlich adsorpsiyon sabiti
k_a	: Adsorpsiyon katsayısı
k_d	: Desorplama katsayısı
L	: Litre
m	: kütle (gram)
m^2	: Metrekare
mg	: mili gram
n	: Freundlich adsorpsiyon sabiti
N	: Avogadro sayısı
$^{\circ}C$: Santigrat derece
P	: Basınç
V	: Hacim
V_a	: Adsorpsiyon hızı
V_d	: Desorpsiyon hızı

X, (P/P°) : Bağıl basınç

Kısaltmalar

FKAK : Fındık kabuğundan yapılmış aktif karbon

M.M. : Metilen mavisi

MDF : Orta yoğunluklu odun



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 Hemiselüloz tayin düzeneği.....	6
Şekil 3.1 Aktif karbon kullanılan bir çözücü buharı geri kazanma tesis tipi şeması... 9	
Şekil 3.2 Çok tabakalı adsorpsiyon.....	12
Şekil 3.3 Çok tabakalı adsorpsiyon izotermi.....	12
Şekil 3.4 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi.....	13
Şekil 3.5 (a) Asetilen sıvı çözeltilisinin, (b) poröz silis camı üzerinde ve (c) palladyum kaplı poröz silis camı üzerinde adsorplanmış haldeki IR spektrumları.....	14
Şekil 3.6 Katılarda gazların adsorpsiyonunda karşılaşılan adsorpsiyon izotermi...15	
Şekil 3.7 Freunlich izoterminin pratik değerlendirilmesi.....	16
Şekil 3.8 Lagmuir izotermi (3.9) eşitliğine göre çizilen θ -P grafiği, b) (3.10) eşitliğine göre bazı gazların silika jel üzerinde adsorpsiyonuna ilişkin grafikler.....	19
Şekil 3.9 Azotun 77 K de silis jeli üzerinde adsorpsiyonu için B noktasının bulunması.....	22
Şekil 3.10 Çözelti içindeki elektriksel potansiyelin δ bağlı değişmesi.....	26
Şekil 4.1 Paslanmaz çelik karni.....	29
Şekil 4.2. Aktif karbon üretim ünitesi.....	34

Şekil 4.3 Sülfat asidi ile karıştırma düzeneği.....	34
Şekil 4.4 Metilen mavisinin sulu çözeltisinin konsantrasyon-absorbans standart eğrisi.....	35
Şekil 5.1 ZnCl ₂ emprenye edilmiş fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbonun sıcaklık-spesifik yüzey alanı eğrisi.....	37
Şekil 5.2 ZnCl ₂ emprenye edilmiş fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbonun sıcaklık- kütle kaybı eğrisi.....	38
Şekil 5.3 ZnCl ₂ emprenye edilmiş fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbonun kütle kaybı- spesifik yüzey alanı eğrisi.....	38
Şekil 5.4 Sülfat asidi ile aktifleştirilmiş fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbonun konsantrasyon-spesifik yüzey alanı eğrisi.....	39
Şekil 5.5 Sülfat asidi ile aktifleştirilmiş fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbonun konsantrasyon-kütle kaybı eğrisi.....	39
Şekil 5.6 Sülfat asidi ile aktifleştirilmiş fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbonun kütle kaybı-spesifik yüzey alanı eğrisi.....	40
Şekil 5.7 923 K'de elde edilmiş FKAK nun süre-%adsorpsiyon eğrisi.....	41
Şekil 5.8 923 K'de elde edilmiş FKAK nun süre-adsorpsiyon kapasitesi eğrisi.....	41
Şekil 5.9 973 K'de elde edilmiş FKAK nun süre-%adsorpsiyon eğrisi.....	42
Şekil 5.10 973 K'de elde edilmiş FKAK nun süre-adsorpsiyon kapasitesi eğrisi.....	42
Şekil 5.11 1023 K'de elde edilmiş FKAK nun süre-%adsorpsiyon eğrisi.....	43
Şekil 5.12 1023 K de elde edilmiş FKAK nun süre-adsorpsiyon kapasitesi eğrisi.....	43
Şekil 5.13 1073 K'de elde edilmiş FKAK nun süre-%adsorpsiyon eğrisi.....	44

Şekil 5.14 1073 K de elde edilmiş FKAK nın süre-adsorpsiyon kapasitesi eğrisi.....	44
Şekil 5.15 1103 K’de elde edilmiş FKAK nun süre-%adsorpsiyon eğrisi.....	45
Şekil 5.16 1103 K de elde edilmiş FKAK nın süre-adsorpsiyon kapasitesi eğrisi.....	45
Şekil 5.17 %50 lik sülfat asidi ile aktifleştirilmiş FKAK nin süre-%adsorpsiyon eğrisi.....	46
Şekil 5.18 %50 lik sülfat asidi ile aktifleştirilmiş FKAK nin süre-adsorpsiyon kapasitesi ilişkisi.....	46
Şekil 5.19 %60 lik sülfat asidi ile aktifleştirilmiş FKAK nin süre-%adsorpsiyon eğrisi.....	47
Şekil 5.20 %60 lik sülfat asidi ile aktifleştirilmiş FKAK nin süre-adsorpsiyon kapasitesi ilişkisi.....	47
Şekil 5.21 %70 lik sülfat asidi ile aktifleştirilmiş FKAK nin süre-%adsorpsiyon eğrisi.....	48
Şekil 5.22 %70 lik sülfat asidi ile aktifleştirilmiş FKAK nin süre-adsorpsiyon kapasitesi ilişkisi.....	48

TABLULARIN LİSTESİ

Tablo 1.1 Türkiye'nin yıllık fındık üretimi.....	1
Tablo 2.1 Fındık kabuklarının yoğunlukları.....	4
Tablo 2.2 Kimyasal analiz sonuçları.....	5
Tablo 3.1 Aktif karbonun uygulama alanları.....	8
Tablo 4.1 Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin konsantrasyon- absorban ilişkisi.....	35
Tablo 5.1 ZnCl ₂ emprenye edilmiş fındık kabuğunun sıcaklık-kütle kaybı-yüzey alanı ilişkisi.....	37
Tablo 5.2 Sülfat asidi çözeltisi ile aktifleştirilmiş fındık kabuğunun konsantrasyon-kütle kaybı-yüzey alan ilişkisi.....	39
Tablo 5.3 923 K'de fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbonun çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonunun zaman ilişkisi.....	40
Tablo 5.4 973 K'de fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbonun çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonunun zaman ilişkisi.....	42
Tablo 5.5 1023 K'de fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbonun çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonunun zaman ilişkisi.....	43
Tablo 5.6 1073 K'de fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbonun çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonunun zaman ilişkisi.....	44
Tablo 5.7 1103 K'de fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbonun çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonunun zaman ilişkisi.....	45

Tablo 5.8 %50 lik H_2SO_4 çözeltisi ile elde edilmiş FKAK'nın çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu-zaman ilişkisi.....	46
Tablo 5.9 %60 lık H_2SO_4 çözeltisi ile elde edilmiş FKAK'nın çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu-zaman ilişkisi.....	47
Tablo 5.10 %70 lik H_2SO_4 çözeltisi ile elde edilmiş FKAK'nın çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu-zaman ilişkisi.....	48



ÖZET

Anahtar kelimeler: Fındık kabuğu, karbonizasyon, aktif karbon, adsorpsiyon

Ülkemizin en önemli tarımsal sanayi ürünlerinden olan fındığın kabukları genellikle yakılarak tüketilmektedir. Çok az bir kısmı ise mobilya ve dekorasyon sektöründe kullanılan MDF üretiminde değerlendirilmektedir. Ancak fındık kabuğu gibi odunsu yapıya sahip materyaller aktif karbon üretiminde de kullanılabilir.

Bu çalışmada Batı Karadeniz yöresinden temin edilen fındık kabuklarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri tayin edildikten sonra belli tane büyüklüğündeki fındık kabuklarına $ZnCl_2$ emprenye edilmiştir. Daha sonra bu fındık kabukları 923 ile 1103 K arasında muhtelif sıcaklıklarda CO_2 gazı altında karbonizasyona tabi tutulmuştur. Elde edilen aktif karbonlar önce seyreltik HCl çözeltisi sonra da H_2O ile yıkanarak temizlenmiş ve 383 K'de kurutulmuştur.

Ayrıca ikinci bir yöntem olarak 10-25 mesh tane büyüklüğüne sahip fındık kabukları %50, %60 ve %70'lik H_2SO_4 çözeltisi ile kimyasal aktivasyona tabii tutulmuş ve elde edilen aktif karbonlar su ile yıkanarak 383 K'deki etüvde kurutulmuştur.

Her iki yoldan elde edilen FKAK örneklerinin spesifik yüzey alanı ve metilen mavisi adsorpsiyonu ile adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir.

SUMMARY

THE USAGE OF WEST KARADENİZ REGION HAZELNUT SHELLS AS ACTIVE CARBON

Key words: Hazelnut shell, carbonization, active carbon, adsorption

The shells of hazelnut which in one of the most important agricultural industry products, are used for heating. A small percent is used to produce MDF which is used in decoration and furniture sector. But wood-like materials as hazelnut shell can also be used to produce active carbon.

In this study, the physical and chemical specification of hazelnut shells which were obtained from West Karadeniz region, were examined. Then specific size of hazelnut shells were impregnated with $ZnCl_2$. After this step the shells were carbonized with CO_2 gas at various temperatures between 923 K and 1103 K. Active carbon yield were first washed with dilute-HCl solution and then washed with H_2O and dried at 383 K.

As a second procedure, hazelnut shells with have 10-25 mesh size were chemically activated with 50%, 60% and 70% H_2SO_4 and the products were washed with water and were dried at 383 K.

For both procedure, the specific surface area and adsorption capacity by using methylene blue were determined.

1.GİRİŞ

1.1. Ülkemizde Fındık Üretimi ve Değerlendirme Yolları

Türkiye'nin ve bölgemizin en önemli endüstriyel tarım ürünlerinden olan fındık sadece gıda sektöründe kullanılmaktadır. Ancak yılda ortalama 700.000 ton gerçekleştirilen fındık rekoltesinin yarısı yani 350.000 tonu kabuk olarak elde kalmaktadır. Elde kalan fındık kabukları eskiden sadece yakacak olarak kullanılmaktaydı. Ancak son on yılda bu fındık kabukları mobilya ve dekorasyon sektöründe kullanımı yaygınlaşan MDF üretiminde kullanılmaya başlandı. Fakat kullanılan bu miktar birkaç tonu geçmemektedir. Geriye kalan kısım yine yakacak ve gübre olarak kullanılmaktadır.

Türkiye'de yılda üretilen fındık miktarı Tablo 1.1'de gösterilmiştir. Bu tablodan da görüleceği gibi fındık üretimi dolayısıyla fındık kabuğu üretimi gittikçe artmaktadır. Bu da fındık kabuğunun endüstriyel bir hammadde haline getirilmesinin gereğini daha iyi ortaya koymaktadır.

Tablo 1.1 Türkiye' nin yıllık fındık üretimi

Yıl	Fındık üretimi(ton/yıl)
1965*	62.000
1975*	230.000
1985**	530.000
1995**	700.000

* : Karadeniz Bölgesi Fındık İhracatçıları Birliği rakamları

** : FİSKOBİRLİK rakamları

Fındık cinsleri arasında en kıymetli olanı latince Corylus Avellana olarak adlandırılan tombul fındıktır[1-11]. Fındık üretimi oldukça zahmetli bir iş olup bütün

bir yıl sürmektedir. Ancak mahsulün toplanması genellikle Ağustos-Eylül aylarında olmaktadır. Bu aylarda ağaçlarından toplanan fındık önce açık havada güneşin altında yeşil olan dış kabuğu tamamen kuruyana kadar kurutulur. Kuruyan bu kabuk özel olarak yapılmış harman makinaları yardımıyla çıkarılır. Daha sonra dış kabuğundan ayrılmış fındık güneşin altında birkaç gün daha bekletilir ve içinin kuruması sağlanır. Bu şekilde elde edilen fındığın sadece içi ihracatta ve gıda endüstrisinde kullanılmaktadır.

Ülkemizin toplam fındık üretiminin yaklaşık % 40'ını gerçekleştiren bölgemizde fındık endüstrisi son yıllarda oldukça gelişmektedir. Ancak daha önce de belirttiğimiz gibi bu sektörden arta kalan fındık kabukları değerlendirilmemektedir. Bu konuda ülkemizde daha önce çeşitli araştırmalar yapılmıştır[1-10]. Bu araştırmaların başında fındık kabuğundan furfurol eldesi gelmektedir. Ayrıca bu çalışmanın konusu olan aktif karbon eldesi de araştırılmıştır. Ancak ekonomik açıdan tatminkar sonuçlar elde edilememiştir. Dünyanın diğer ülkelerinde fındık üretimi çok az olduğundan ve genellikle iç fındık ithal ettiklerinden bu konuda yurtdışında fazla araştırma yapılmamıştır. Buna karşın literatürde ceviz kabuğu, hindistan cevizi kabuğu ve meyve çekirdekleri üzerine yapılan birçok araştırmayla karşılaşmaktadır[1].

1.2. Bu Çalışmanın Amacı

Fındık kabukları, daha önce de söylediğimiz gibi yakacak olarak değerlendirilmektedir. Ancak, bu durum ülke ekonomisinde önemli bir hammadde olabilecek bir materyalin karbondioksit ve suya dönüştürülerek yok olmasına neden olmaktadır. Bu şekilde atmosfere gönderdiğimiz fındık kabukları başka alanlarda da kullanılabilir. Bunların başında aktif karbon üretimi gelmektedir.

Aktif karbon, yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle, özellikle suların temizlenmesinde kullanımı gittikçe artan bir maddedir. Bu nedenle, fındık kabuğunun aktif karbon üretiminde kullanılmasının önemi de gittikçe artmaktadır.

Bu çalışmada, fındık kabuklarının diğer değerlendirme yöntemlerini araştırma alanımızın içine almadık, bunun nedeni çalışmanın amacı olan aktif karbon üretimi konusundan uzaklaşmamak istememizdir.

Sonuç olarak, bu çalışmanın amacı, küçümsenemeyecek miktarlarda elde ettiğimiz endüstriyel bir artık olan fındık kabuğunun aktif karbona dönüştürülerek adsorpsiyon maddesi üretiminde kullanımının incelenmesidir.



2. FINDIK KABUĞUNUN FİZİKSEL ve KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Fındık kabukları diğer kabuklu bitkilerde olduğu gibi saf bir madde veya homojen bir yapıya sahip değildir. Bu sebeble fındık kabuğunun fiziksel ve kimyasal özelliklerini ortaya koymak istediğimizde ortalama değerleri kullanmamız gerekecektir.

2.1. Yoğunluk

Fındık kabuklarının yoğunluğunun tayini amacıyla 10-25 mesh arası parĐa bÜyÜklÜĞüne sahip fındık kabukları üzerinde seri çalışmalar yapılmıştır. Aşağıda verilen değerler bu çalışmaların ortalama değerleridir. Bu nedenle bazı hallerde farklı sonuçların çıkması normaldir.

Tablo 2.1.Fındık kabuklarının yoğunlukları

Tane bÜyÜklÜĞü	10-25 mesh
Görünür yoğunluk	0.32 g/cm ³
Spesifik hacim	3.10 g/cm ³
Gerçek yoğunluk	1.01 g/cm ³

2.2. Kimyasal Analizi

Doğu Karadeniz yöresi fındık kabuklarının elementel analizi yapılmış ve aşağıdaki değerler elde edilmiştir[1]. Ancak bizim kullandığımız fındık kabuklarında %nem ve % kül oranı farklıdır.

Tablo 2.2 Kimyasal analiz sonuçları

Analizi yapılan element	Yüzdesi
Karbon	45,94
Hidrojen	4,59
Azot	eser
Kükürt	-----
Nem	10,07
Kül	1,26
Oksijen	38,14
Toplam	100.00

2.3. Yağ Miktarı

Doğu Karadeniz bölgesi fındık kabuklarında eter ile yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen yağın miktarı % 1,45 dir. Aşağıda görüldüğü gibi kabuktan elde edilen yağın iç fındıktan elde edilen yağa göre farklı olup olmadığı kırılma indisi tayini ile gerçekleştirilmiştir. Aşağıdaki değerlerdende anlaşılacağı gibi bu iki yağın birbirinden çok farklı olduğu anlaşılmıştır[1].

	Kırılma İndisi
Fındık Kabuğu Yağı :	1,4615
Fındık İç Yağı :	1,4676

2.4. Lignin, Selüloz ve Hemiselüloz

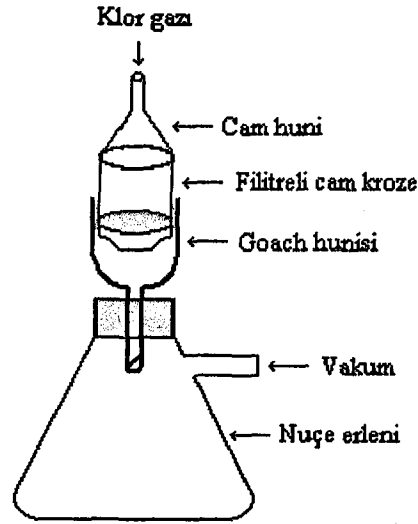
Fındık kabuğu odun yapısında bir maddedir ve bu tip yapıya sahip maddeler kuvvetli asitlerle muamele edildikleri takdirde yapılarındaki karbohidratlar hidrolize uğrarlar ve lignin haline gelirler. Ancak bu işlem sırasında yağlar, vakslar ve reçine gibi maddeler ligninle birlikte kaldıkları için bu maddelerin analizi bozmasını engellemek amacıyla fındık kabukları 1:2 oranında etilalkol:benzen karışımında ekstrakte edilir[1].

Ekstraksiyondan kalan maddeden alınan 1 gram kuru örnek önce 15 ml %72'lik H₂SO₄ çözeltisi ile bir balon içerisinde karıştırılarak iki saat bekletilir. Daha sonra üzerine saf su ilave edilerek H₂SO₄ derişimi % 3 olacak şekilde ayarlanır. Bu karışım 4 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Bu sayede dekstrin yapısında benzer yapıdaki karbohidratlar hidrolize uğrayarak çözümler. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım daha önce sabit tartıma getirilmiş ve darası alınmış olan bir cam krozede süzülür ve lignin çözeltisi nötr hale gelene kadar saf su ile iyice yıkanır. 378 K de kurutularak lignin miktarı tartılır[1-2].

$$\% \text{ Lignin} = \frac{\text{lignin miktarı (g)}}{\text{numune miktarı (g)}} \times 100$$

Selüloz tayini ise lignini uzaklaştırılmış kısımda yapılır. Bu kısımdan alınan örnek 293 K lik bir ortamda önce % 8,3 lük NaOH çözeltisi ile karıştırılır. Bu işlem bittikten sonra 1:9 oranındaki CH₃COOH : H₂O çözeltisi ile muamele edilir. Bu sayede geriye sadece saf selüloz kalır. Kalan bu selüloz önce süzülür, sonra saf su ile yıkanır, 378 K deki etüvde kurutulur, tartılır ve % selüloz miktarı hesaplanır[1].

Holyselüloz miktarı; hemiselüloz ve selülozun toplamıdır. Bunun tayini de lignin ve selüloz gibi etilalkol:benzen karışımı ile ekstrakte edilmiş ve kurutulmuş örnek üzerinden yapılır. Bu örnekten alınan yaklaşık 2 gram numune önce bir cam krozede soğuk saf su ile hafifçe nemlendirilir ve nemin fazlası bir süzgeç kağıdı yardımıyla alınır. Kroze Şekil 2.1 de görülen düzeneğe yerleştirilir[1].



Şekil 2.1 Hemiselüloz tayin düzeneği

Nemlendirilmiş örnek üzerinden düzenekte görüldüğü gibi klor gazı geçilir. Alkol ilavesiyle kalan klor ve oluşan HCl çözülür, emilerek giderilir. Kalan kısım, etilalkol (%95) : monoetanolamin (97:3) karışımı ile muamele edilir, emilir ve tekrar % 95 lik etilalkolle yıkanır. İşlem, kalan bölüm beyaz olana kadar tekrarlanır. Böylece örnekteki lignin klorlanarak giderilmiş olur. Geriye kalan holoselüloz kolay kuruması amacıyla eterle yıkanır ve kurutulup tartılır[1].

Doğu Karadeniz bölgesinde üretilen fındık kabukları üzerinde yukarıda anlatılan şekilde yapılan analiz sonuçları;

Lignin	: % 36,80
Selüloz	: % 22,30
Holoselüloz	: % 46,90
Hemiselüloz	: % 24,60

şeklindedir[1].

3. AKTİF KARBON ve ADSORPSİYON

3.1. Aktif Karbon ve Adsorpsiyon Özellikleri

Aktif karbona, aktif kömür, aktifleştirilmiş karbon veya aktifleştirilmiş kömür denmektedir. Aktif kömürler büyük adsorpsiyon özellikleri dolayısıyla endüstride renk giderici, gaz ve buhar tutucu, kataliz dayanağı ve vasıtası olarak çok kullanılır. Amorf karbon oranları yönünden bazı farklılıklar göstermekle beraber, yüksek bir gözenekliliğe ve çok büyük bir yüzeye sahiptirler. Sıvıların renklerinin giderilmelerinde, saflaştırılmalarında toz veya pul halinde, gaz adsorpsiyonu için de granül halinde kullanılan bazı aktif karbonlar 1000 m²/g veya daha fazla aktif yüzeye sahiptirler.

Aktif karbon, daha önceleri doğrudan doğruya kemiklerin yakılmasıyla elde edilirdi. Günümüzde ise bazı selülozik maddelerin veya kömürlerin karbonizasyonu ile elde edilmektedir.

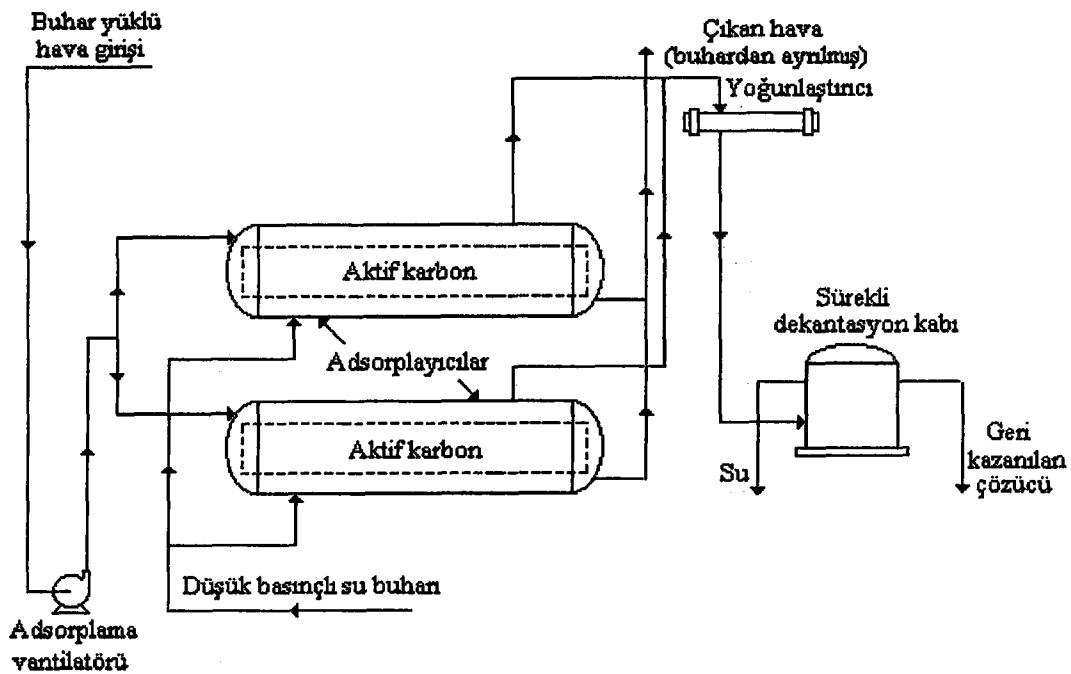
Aktif karbonun en çok kullanıldığı yer çözeltilerin temizlenmesidir(pancar, karnış şekeri çözeltilerinin temizlenmeleri, suların, bitkisel ve hayvansal yağların, alkollü içkilerin tat ve kokularının giderilmesi; kimyasal maddelerin ve tıbbi ilaçların saflaştırılması gibi). Buhar adsorplayabilen aktif karbonlar, belirli zehirli gazları adsorplayabilme özelliklerinden dolayı ilk olarak askeri gaz maskelerinde kullanılmışlardır. Ancak günümüzde hem askeri hemde endüstriyel gaz maskelerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu tip aktif karbonların çok önemli bir uygulama alanı da endüstriyel proseslerdeki buharın geri kazanılmasıdır(Şekil 3.1). Bu buharın geri kazanılmasıyla her yıl milyonlarca ton çözücü elde edilmektedir. Aktif karbon birçok organik çözücü buharını 313 K de adsorplar ve 393 K veya daha yüksek sıcaklıklarda geri verir. Aktif karbon üretiminde son zamanlarda kalıp halinde aktif

karbon üretimi mümkün olmaktadır. Bu şekilde üretilen aktif karbonun buhar adsorplanmasında havaya karşı direnişi, heterojen halindeki toz aktif karbondan yaklaşık %50 daha azdır. Öğütülmüş veya toz bir aktif karbon içindeki basınç düşmesi ilk başta ortalama tanecik büyüklüğüne bağlıdır. Öğütülmüş (tanelenmiş) aktif karbonlar daha düzgün bir doldurma ve dolayısıyla daha değişmez bir hava akımı sağlar.

Aktif karbonun uygulama alanlarından önemli olan bazıları Tablo 3.1 de verilmiştir[4].

Tablo 3.1. Aktif karbonun uygulama alanları

A. GAZ VEYA BUHARIN ADSORPLANMASI (Gaz adsorplayıcı aktif karbonlar)	B. SIVILARDA RENK GİDERİLMESİ VE SAFLAŞTIRMA (Renk giderici aktif karbonlar)	C. KATALİZÖR VE KATALİZÖR TAŞIYICISI (Gaz adsorplayıcı aktif karbonlar)
1.Gaz maskeleri veya diğer aparatlarda adsorplayıcı 2.Doğal gazlardan benzinin geri kazanılması 3.Koklaşma gaz karışımından benzolün geri kazanılması 4.Endüstriyel proseslerdeki buharlaşmış çözücülerin geri kazanımı 5.Hidrojen, azot, helyum, asetilen, amonyak, karbondioksit ve karbonmonoksit gibi gazlardan safsızlıkların giderilmesi 6.Hava gazı, kok fırını gazlarından ve sentez gazlarından organik kükürtlü bileşikleri, kükürtlü hidrojeni ve diğer safsızlıkları giderme. 7.Havadaki kokuları giderme.	1.Pancar şekeri, kamış şekeri, glikoz ve diğer şurupların temizlenmesi 2.Bitkisel, hayvansal yağların temizlenmesi 3.Besin maddelerinden safsızlıkların giderilmesi 4.Tıpta kullanılan ve diğer kimyasal ürünlerin (asitler dahil) safsızlıklarının giderilmesi 5.Sulardan tat, koku ve renk giderilmesi 6.Kullanılmış yağlardan, kuru temizleme çözücülerinden, elektro-kaplama çözeltilerinden, şuruplardan v.b. bulunan safsızlıkların giderilmesi 7.Sulu çözeltilerden metallerin giderilmesi	1. Vinil klorür yapımı için HgCl ₂ katalizörü taşıyıcısı 2. Vinil asetat yapımında çinko asetat katalizörü taşıyıcısı 3. Fosgen yapımı 4.Hidrojenasyon katalizörleri için taşıyıcı v.b.



Şekil 3.1. Aktif karbon kullanılan bir çözücü buharı geri kazanma tesis tipi şeması

3.2. Endüstride Aktif Karbon Üretimi

Karbon içeren birçok hammaddeler (petrol koku, odun talaşı, linyit kömürü, turba, odun, odun kömürü, fındık, ceviz kabukları ve meyve çekirdekleri gibi) aktif karbon yapımı için kullanılabilirler. Elde edilen aktif kömürün özellikleri, yalnızca kullanılan ham materyalin yanında uygulanan aktifleştirme metoduna da bağlıdır.

Renk giderici aktif karbonlar genellikle toz halinde kullanılırlar dolayısıyla bu tip karbonlar için hammaddeler strüktürsüz veya gevşek strüktürlü olanlardan seçilir; bu tip aktif karbonların üretiminde genellikle odun talaşı ve linyit kullanılır. Buhar adsorplayıcı aktif karbonlar ise sert taneler şeklinde kullanılırlar ve genellikle hindistan cevizi kabuğu, meyve çekirdekleri, briketlenmiş kömür ve odun kömüründen yapılır.

Aktifleştirme fiziksel bir değişikliktir; bu işlem ile, nispeten inert olan karbon yüzeylerinden hidrokarbonların giderilmesi suretiyle karbon yüzeyleri çok fazla bir miktarda genişletilmiş bu da elde edilen aktif karbona çok büyük bir adsorplama özelliği kazandırılmıştır. Bu aktifleştirme için çeşitli metodlar vardır. Genellikle iki ana metod kullanılır.

1) Gazlarla oksidasyon yoluyla yapılan aktifleşme işleminde, antrasit, briket kömür, hindistan cevizi kabuğu, fındık kabuğu vb gibi ham materyaller önce, uçucu konstituentlerinin çoğunu giderecek yeterlilikte yüksek bir sıcaklıkta (773-1173 K) karbonize edilir. Bundan sonra karbonize edilmiş maddelerden 1073-1273 K de subuharı veya karbondioksit geçirilir. Şartlar işlem sonunda karbonize edilmiş maddenin gözeneklerinde ve yüzeylerinde absorplanmış hidrokarbonların bütünü ve hatta karbonun da bir kısmı giderilerek uygun bir aktifleştirme derecesine varılacak şekilde (genellikle % 30-70 lik bir ağırlık kaybına kadar) ayarlanır ve kontrol edilir. Böylece kömürdeki aktif yüzey alanının artması sağlanmış olur.

2) Kimyasal maddelerle aktifleştirme işleminde ise, hammaddeye, çinko klorür veya fosfat asidi gibi aktifleştirici kimyasal çözeltiler emprenye edilir ve materyal inert bir gaz atmosferinde 873 ila 1123 K de karbonize edilir; soğutulan katı kalıntı, su veya asit çözeltilerinde ekstrakte edilir, kurutulur ve böylece, kömürün iç ve dış yüzey alanı arttırılmış olur. Kimyasal emprenye maddeleri kullanılarak uygulanan karbonizasyon işleminde karbon gözeneklerinde hidrokarbonların birikmesi, yığılması önlenmiş olur. Hammadde olan odun talaşı veya turb kömürü, çinko klorür çözeltisi ile veya fosfat asidi çözeltisiyle karıştırılır. Daha sonra hamur haline gelmiş çözelti genellikle birgün boyunca bekletilir ve kurutulur. Kurutulan hammadde 1123 K e kadar olan sıcaklıklarda karbonize edilir. İşlem tamamlandıktan sonra soğutulur ve kömürdeki çinko tuzları veya metafosfat asidi gibi emprenye maddeleri ve kalıntılarının giderilmesi için su ile bir yıkama yapılır. Bu yöntemle elde edilen ürün bazen, daha önceki yöntemdeki gibi, ayrıca subuharı ile daha fazla aktifleştirilir ve kömüre bazı ek özellikler kazandırılmış olur. Kimyasal emprenye ile yapılan aktifleştirmenin avantajı materyale doğrudan uygulanmasıdır. Halbuki subuharıyla yapılan aktifleştirmede bir önkarbonizasyon işlemi gerekmektedir. Her iki yöntemde de amaç, kömürün iç ve dış aktif yüzey alanını arttırmaktır[4].

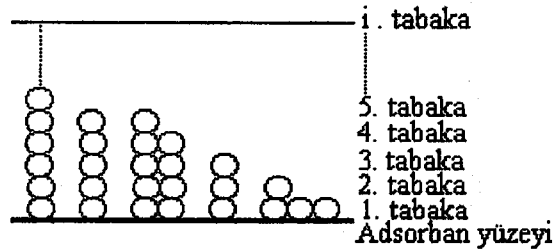
3.3. Adsorpsiyon ve Katıların Adsorpsiyon Özellikleri

İyice öğütülerek toz haline getirilmiş bir katı seyreltik bir boya çözeltisine katılıp iyice karıştırılırsa, çözeltinin renginin açıldığı görülür. Benzer şekilde toz halindeki bir katı

kapalı bir kapta düşük basınçtaki bir gazla birlikte bırakılırsa gaz basıncının dikkate değer oranda azaldığı gözlenir. Bu iki denemede de boya veya gazın katı yüzeyinde adsorbe edildiği söylenir. Genel olarak ifade etmek gerekirse; gaz veya sıvı fazında veya herhangi bir çözeltilde bulunan çözülmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların katı bir maddenin yüzeyinde tutulması olayına adsorpsiyon adı verilir. Adsorpsiyonun büyüklüğü sıcaklığa, adsorplanan maddenin tabiatına, bulunduğu ortamdaki derşimine(adsorplanan gaz ise basıncına), adsorbe eden maddenin (adsorbanın) tabiatına ve aktif yüzey alanına bağlıdır. Adsorpsiyonda özellikle adsorbanın yüzey genişliği çok önemlidir. Bunun için katı haldeki adsorbanın mümkün olduğu kadar yüzeyini genişletmek amacıyla katı taneciklerin boyutu küçültülür.

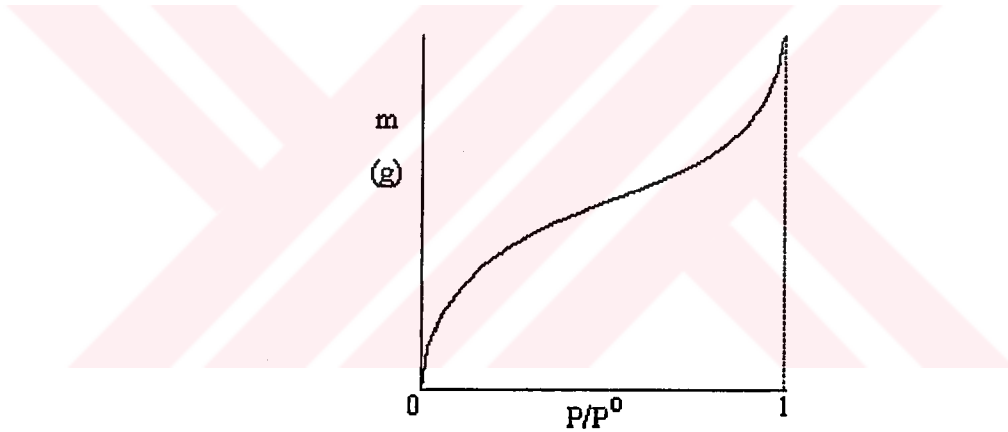
Moleküllerin bir katının yüzeyine tutulması değişik bağlarla gerçekleşir. Adsorplanan maddenin tanecikleri ile adsorban yüzeyindeki tanecikler arasında sadece Van der Waals çekim kuvvetlerine dayanan bir bağlanma oluyorsa bu tip adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküller yüzeye son derece zayıf olarak bağlanmıştır, adsorpsiyon ısıları çok düşük olup ençok birkaç kilokalori civarındadır. Adsorpsiyon ısısı adsorplanan maddenin buharlaşma ısısıyla kıyaslanabilir bir değerdedir. Adsorpsiyon sıcaklıkla ters orantılıdır yani sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon miktarı önemli ölçüde azalır[3]. Bu tip adsorpsiyonlar az seçimlidir ve katının bütün yüzeyi ile ilgilidir[5].

Van der Waals kuvvetleri büyüklük olarak sıvılaşmayı meydana getiren kuvvetlerle aynı olduğundan gaz halindeki adsorplanan maddenin kritik sıcaklığının çok üzerindeki sıcaklıklarda adsorpsiyon meydana gelmez. Gazların adsorpsiyonu gazların kısmi basıncına bağlıdır. Gaz basıncı arttıkça adsorpsiyon da artar. Adsorplanan gaz basıncı adsorplanan maddenin denge buhar basıncına yakın değerde ise, bu durumda çok fazla miktarda adsorpsiyon meydana gelir. Bu şekilde meydana gelen adsorpsiyon, çok tabanlı adsorpsiyon veya çok tabakalı adsorpsiyon olarak adlandırılır(Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Çok tabakalı adsorpsiyon

Bu bakımdan adsorpsiyon iki şekilde ele alınır. Adsorplanan madde adsorbanın üzerinde tek moleküllü tabaka oluşturacak şekilde tutulmuş ise buna tek moleküllü adsorpsiyon veya tek tabaka adsorpsiyonu, madde çok moleküllü tabaka oluşturacak şekilde tutulmuş ise buna çok moleküllü adsorpsiyon veya çok tabaka adsorpsiyonu adı verilir. Şekil 3.3 de çok tabanlı bir adsorpsiyon için çizilen izoterm görülmektedir.



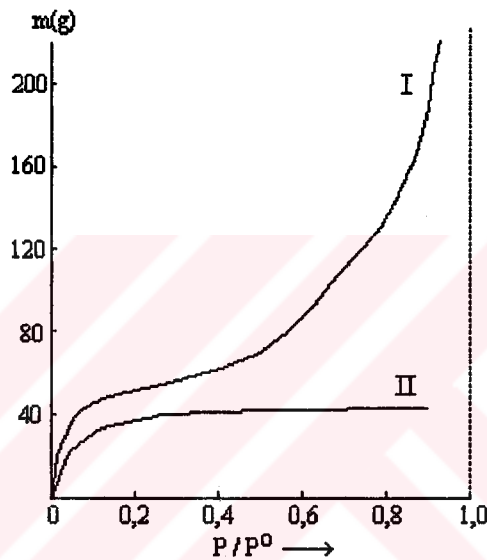
Şekil 3.3 Çok tabakalı adsorpsiyon izotermi, m gram olarak adsorplanan madde miktarı, P/P° bağıl basınçtır

Bir adsorpsiyon izotermi, adsorplanan madde miktarının (m) bağıl basınca (P/P°) göre değişimini göstermektedir. P° izotermi çizildiği sıcaklıkta adsorplanan saf maddenin buhar basıncını göstermektedir. Şekil 3.3 de görüldüğü gibi bağıl basıncın 1 e yakın olduğu yerlerde çok fazla gaz adsorplanmaktadır. Bu da daha önce söylediğimiz sonucu doğrulamaktadır.

Eğer adsorplanan moleküller adsorbanın yüzeyi ile kimyasal reaksiyona giriyorsa yani kimyasal bağlar oluşturuyorsa bu tür adsorpsiyona kimyasal adsorpsiyon veya kemisorpsiyon adı verilir. Kimyasal adsorpsiyonda bazı kimyasal bağlar kopar ve bazı yeni bağlar oluşur. Bu nedenle adsorpsiyon ısısı kimyasal reaksiyonların ısısı ile

kıyaslanmayacak bir büyüklüktedir. Genelde bir kaç kilokaloriden 100 kilokaloriye kadar olabilir. Kimyasal adsorpsiyon katı yüzeyinde tek tabakalı adsorpsiyon şeklinde meydana gelir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki fark adsorpsiyon izotermiyle açıkça görülebilir. 77 K de N_2 un silikajel üzerindeki adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyona, oksijenin 150 K de aktif kömür üzerindeki adsorpsiyonu ise kimyasal adsorpsiyona tipik birer örnektir. Şekil 3.4 de bu adsorpsiyonlara ait izotermeler görülmektedir.

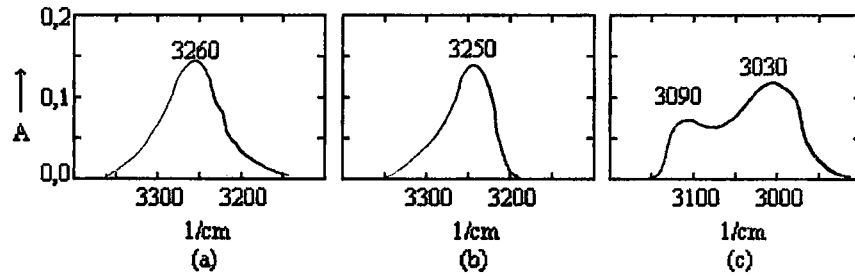


Şekil 3.4 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi. I nolu izoterm fiziksel adsorpsiyon örneği olan N_2 un 77 K de silika jel üzerindeki adsorpsiyonu, II nolu izoterm ise bir kimyasal adsorpsiyon örneği olan O_2 nin 150 K de kömür üzerindeki adsorpsiyonunu göstermektedir

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farkı karakterize eden örneklerden biri de demir üzerinde N_2 un adsorpsiyonudur. 83 K de N_2 un demir üzerinde adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Sıcaklık yükseldikçe adsorplanan azot miktarı hızla azalır. Oda sıcaklığında demir, N_2 'u hiç adsorplamaz, ancak yaklaşık 800 K gibi bir yüksek sıcaklığa ulaşıldığında N_2 , demir üzerinde demir nitür meydana getirerek kimyasal olarak adsorplanır.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmenin en iyi yolu adsorplanan moleküllerin IR spektrumlarının incelenmesidir. Gazın fiziksel adsorpsiyona uğradığı bir sıvı çözeltilisindeki IR spektrumu ile, katı yüzeyinde adsorpsiyonu sonucunda verdiği IR

spektrumları karşılaştırılır. Spektrumun dalga boyunda herhangi bir değişiklik yoksa kimyasal bir değişme yoktur. Yani adsorpsiyon fiziksel bir adsorpsiyondur.



Şekil 3.5 a) Asetilenin sıvı çözeltisinin,
b) poröz silis camı üzerinde,
c) palladyum kaplı poröz silis camı üzerinde adsorplanmış haldeki IR spektrumları

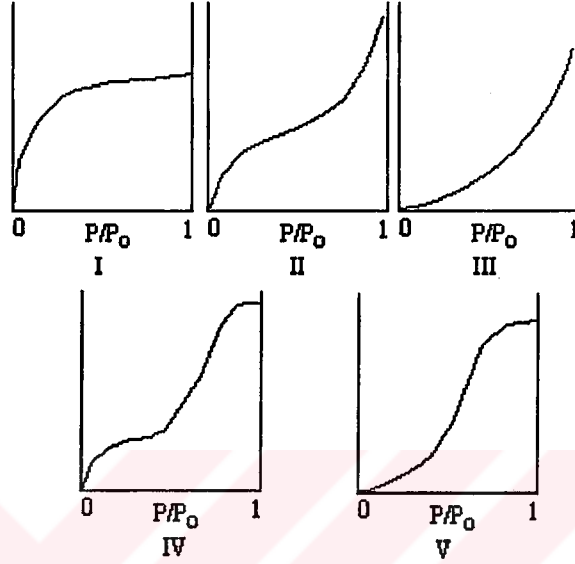
Farklı dalga boylarında yeni pikler elde edilmişse bu yeni kimyasal bağların meydana geldiğini gösterir. Bu durumda adsorpsiyonun kimyasal bir adsorpsiyon olduğu sonucuna varılır. Şekil 3.5 de asetilenin fiziksel adsorpsiyona uğradığı bir sıvı çözeltideki IR spektrumu ile poröz silis camı ve palladyum kaplı poröz silis camı üzerinde adsorbe olduktan sonraki IR spektrumları görülmektedir[3].

Adsorplanan maddeler adsorbanın türüne göre farklı şiddetlerde adsorplanır, bazen bir katı, bir madde için çok iyi bir adsorban olduğu halde bir başka madde için iyi bir adsorban olmayabilir. Bu da bazı katı maddelerin seçimli adsorpsiyon özelliği olduğunu gösterir. Adsorpsiyonun seçimli olması bir çok konuda uygulama alanı bulmuştur. Örnek olarak; kimyada önemli analiz yöntemlerinden biri olan kromatografi seçimli adsorpsiyon özelliğine dayanır ve birçok organik ve anorganik maddelerin birbirinden ayrılması ve saflaştırılmasında kullanılır. İkinci bir kullanım alanı da genellikle polar moleküllerden oluşan zehirli gazların adsorbanı olarak aktif karbonun kullanıldığı gaz maskeleridir[4].

3.3.1. Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişim arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir.

Gazların katılar tarafından adsorplanmasına ait beş genel izoterm tipi bulunmuştur. Bu izotermier Şekil 3.6 da verilmiştir. Bu beş tip izotermden birincisine kimyasal adsorpsiyonda rastlanır, oysa fiziksel adsorpsiyonda bu beş tip izotermin hepsine rastlanabilir[14].



Şekil 3.6. Katılarda gazların adsorpsiyonunda karşılaşılan adsorpsiyon izotermier

3.3.1.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Bir maddenin katı yüzeyinde adsorbe olan miktarını ifade etmek amacıyla değişik bağıntılar ileri sürülmüştür. Bunlardan ilki Freundlich izotermidir. Freundlich izotermi, deneysel olarak bulunmuş olup, katı yüzeyinde adsorplanan madde miktarını çözeltideki madde derişimine göre veren bir bağıntı olarak;

$$m = k.C^{1/n} \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Bu bağıntıda; m, 1 gram katı adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı; C, çözeltinin derişimini gösterir, k ve n ise birer sabittir. Adsorplanan madde gaz halinde ise bu bağıntı;

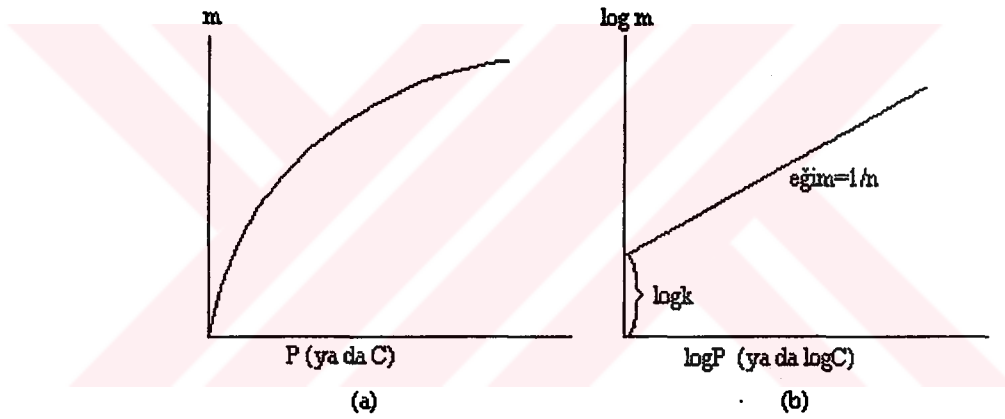
$$m = k.P^{1/n} \quad (3.2)$$

şeklinde yazılır. P adsorplanan gazın bulunduğu gaz karışımındaki kısmi basıncıdır, adsorplanan tek bir gaz ise P gazın basıncıdır. Her iki bağıntının logaritması alınırsa sırasıyla;

$$\log m = \frac{1}{n} \log C + \log k \quad (3.3)$$

$$\log m = \frac{1}{n} \log P + \log k \quad (3.4)$$

bağıntıları elde edilir. $\log m$ ile $\log C$ (veya $\log P$) arasında grafik çizilerek k ve n sabitleri bulunur(Şekil 3.7).



Şekil 3.7 Freundlich izoterminin grafik değerlendirmesi

3.3.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Gazların katı yüzeyinde adsorpsiyonu ile ilgili ilk kantitatif teorik bağıntı Langmuir tarafından verilmiştir. Langmuir'in bu teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayandırılmıştır.

1) Katı yüzeyi belli sayıda adsorpsiyon merkezi ihtiva eder. Herhangi bir sıcaklık ve basınçta dengede bu adsorpsiyon bölgelerinin θ gibi bir kesri adsorplanan moleküller tarafından işgal edilmiştir, $(1-\theta)$ gibi bir kesri ise işgal edilmemiş durumdadır. Buna göre yüzeyin örtülü kesri θ ve örtülü olmayan kesri ise $(1-\theta)$ olarak gösterilebilir.

2) Her bir adsorpsiyon merkezinde ancak bir molekül tutulabilir.

3) Adsorpsiyon ısısı bütün adsorpsiyon merkezleri için aynıdır ve yüzeyin örtülü kesrine yani θ ya bağlı değildir.

4) Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur. Bir molekülün işgal edilmemiş bir merkeze bağlanması veya işgal ettiği bir noktayı terketme şansı komşu adsorpsiyon merkezinin dolu olup olmasına bağlı değildir.

Bu kabullerden sonra Langmuir adsorpsiyon izotermi gaz moleküllerinin yüzeyde adsorplanma ve desorplanma hızları dikkate alınarak türetilir. Herhangi bir anda yüzeyin adsorplanan moleküller tarafından örtülü kesri θ ise yüzeyin örtülü olmayan kesri $(1-\theta)$ olur. Gaz moleküllerinin yüzeye adsorplanma hızı, yüzeyin örtülü olmayan kesri ve gaz basıncı, P , ile orantılıdır. Buna göre k_a , T sıcaklığındaki adsorplanma katsayısı olmak üzere V_a , adsorpsiyon hızı;

$$V_a = k_a P(1-\theta) \quad (3.5)$$

bağıntısı ile verilir. Desorplama hızı ise yüzeyin örtülü kesri, θ , ile orantılıdır. Buna göre k_d , T sıcaklığındaki desorplama katsayısı olmak üzere V_d , desorpsiyon (yüzeyden uzaklaşma) hızı;

$$V_d = k_d \theta \quad (3.6)$$

bağıntısı ile verilir. Dinamik denge halinde adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit, $V_a=V_d$, olur.

$$k_d \theta = k_a P(1-\theta) \quad (3.7)$$

eşitliğinden yüzeyin örtülü kesri, θ hesaplanırsa;

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P} \quad (3.8)$$

elde edilir. Bu eşitliğin pay ve paydası k_d ye bölünürse $k_a/k_d=b$ olmak üzere,

$$\theta = \frac{b P}{1 + b P} \quad (3.9)$$

bağıntısı elde edilir. Bu eşitlikte b adsorpsiyon katsayısı olarak adlandırılır. Son elde edilen (3.9) eşitliğe göre θ ile P arasında grafik çizilirse Şekil 3.8 görülen eğri elde edilir. Şekil.3.8 deki gibi lineer olarak değişen eğrilerin değerlendirilmesini daha kolay hale getirmek için yukarıdaki eşitlik;

$$\frac{1}{\theta} = 1 + \frac{1}{b P} \quad (3.10)$$

şeklinde düzenlenebilir. Şekil 3.8 (b) bazı gazların silikajel üzerinde adsorpsiyonuna ait eğriler görülmektedir. Eğrilerin lineer olması adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu göstermektedir.

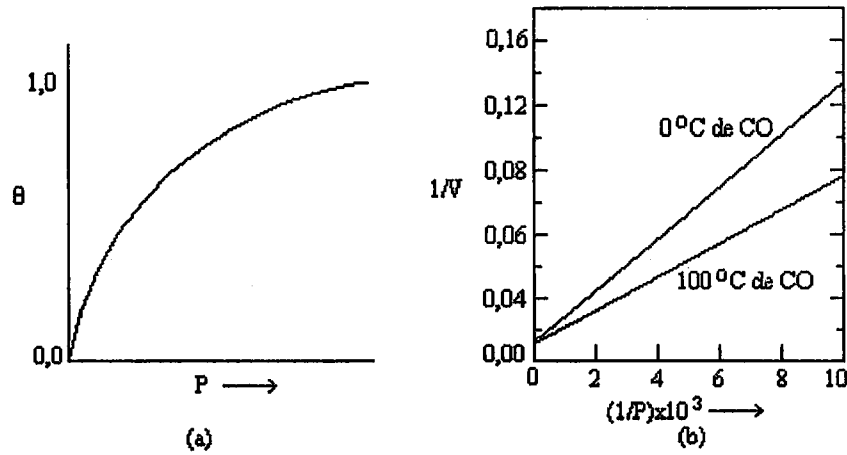
P çok düşük veya adsorpsiyon katsayısı(b) çok küçük olduğu zaman $bP \ll 1$ olur. Bu durumda (3.9) eşitliği

$$\theta = b P \quad (3.11)$$

şeklinde yazılabilir. Bu durum Şekil 3.8 (a) daki adsorpsiyon eğrisinde basıncın düşük olduğu bölgede görülür. Basıncın yüksek olduğu yada özellikle adsorpsiyonun çok kuvvetli olduğu durumlarda $bP \gg 1$ olur. Bu durumda (3.9) eşitliğine göre $\theta = 1$ yazılabilir. Bu da yüzeyin tamamen adsorplanan tarafından örtüldüğü anlamına gelir. Daha düşük basınçlarda ise Langmuir izotermi

$$1 - \theta = \frac{1}{b \cdot P} \quad (3.12)$$

şekline indirgenebilir.



Şekil 3.8 a) Langmuir izotermi (3.9) eşitliğine göre çizilen θ -P grafiği,

b) (3.10) eşitliğine göre bazı gazların silika üzerinde adsorpsiyonuna ilişkin grafikler.

1 gram adsorban tarafından adsorplanan gaz hacmi, $V(\text{cm}^3)$, θ ile orantılıdır. P 'nin birimi mmHg dir

Bir gram adsorban tarafından adsorbe edilen gaz miktarı (m) yüzeyin örtülü kesri ile orantılı olacağından k bir orantı sabiti olmak üzere; $m = k\theta$ yazılır. θ 'nın (3,9) eşitliğinden değerini alarak;

$$m = k\theta = \frac{k b P}{1 + b P} \quad (3.13)$$

bağıntısı elde edilir. k ve b sabit olduğundan, a bir sabit olmak üzere $kb = a$ alınarak

$$m = \frac{a P}{1 + b P} \quad (3.14)$$

eşitliği elde edilir. a ve b sabitleri sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanana bağlı sabitlerdir. (3,14) eşitliğinin her iki tarafı P ye bölünürse;

$$\frac{m}{P} = \frac{a}{1 + b P} \quad (3.15)$$

elde edilir. Bu eşitlik ters çevrilerek;

$$\frac{P}{m} = \frac{1 + bP}{a} \quad (3.16)$$

ya da

$$\frac{P}{m} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} P \quad (3.17)$$

bağıntısı elde edilir. Bu eşitliği grafik olarak değerlendirmek için P/m ile P arasında grafik çizilir. Elde edilen doğrunun eğimi, b/a ve P/m eksenini kestiği noktasından, 1/a, a ve b sabitleri tayin edilir. Çözeltilerdeki adsorpsiyona uygulanması halinde bu eşitliklerde basınç(P) yerine derişim(C) alınır. Bu durumda (3.17) eşitliği;

$$\frac{C}{m} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} C \quad (3.18)$$

şekilde yazılır.

3.3.3. B.E.T. adsorpsiyon izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi için verilen kabullerden de anlaşılacağı gibi bu izoterm tek tabaka adsorpsiyonu için verilmiştir. Tek tabaka izotermi Brunauer, Emmett ve Teller tarafından genişletilerek çok tabaka adsorpsiyonuna uygulanmıştır ve B.E.T. izotermi olarak bilinen;

$$V = \frac{V_m c P}{(P_o - P) \left[1 + (c-1) \left[\frac{P}{P_o} \right] \right]} \quad (3.19)$$

bağıntısı ile verilmektedir. Bu bağıntıda c ; karakteristik bir sabit, P_0 ; ise deney şartlarında gazın denge buhar basıncı, V ; 273,2 K ve 1 atm basınçta adsorbe edilmiş gazın hacmini göstermektedir. V_m ; teorik olarak 1 gram adsorbanın 273,2 K ve 1 atm basınçta yüzeyin tek tabaka halinde örtmeye yetecek miktardaki gazın hacmidir. (3.19) eşitliği grafik olarak değerlendirmeye uygun şekilde düzenlenerek;

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P_0} \quad (3.20)$$

eşitliği yazılır. Bu eşitlikteki P/P_0 basınç oranı gazın bağıl basıncı olarak adlandırılır. Bağıl basınç X olarak alınırsa (3.20) eşitliği;

$$\frac{X}{V(1-X)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)X}{V_m c} \quad (3.21)$$

şeklinde gösterilir. Bu eşitliğe göre $X/V(1-X)$ ile X arasında grafik çizilerek V_m ve c hesaplanır. Bulunan V_m değerinden adsorbanın yüzey alanının hesaplanmasında faydalanılır[3].

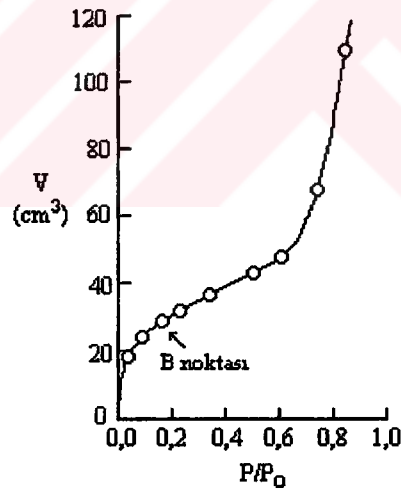
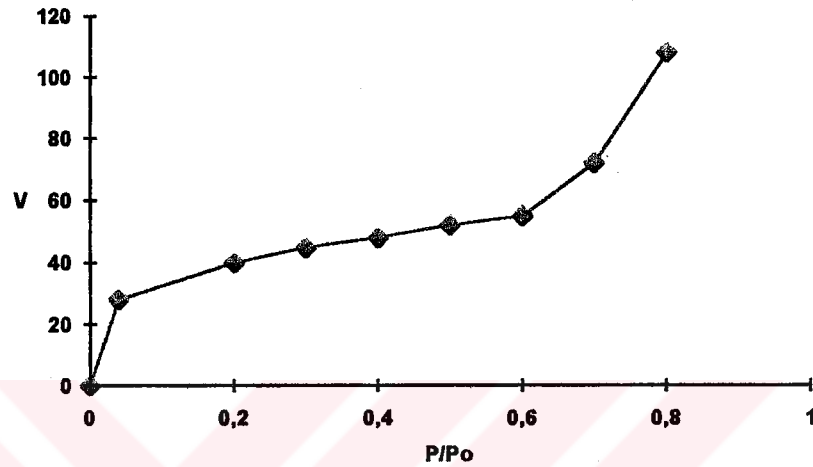
3.4. Adsorbanın Yüzey Alanının Bulunması

Toz halinde katıların yüzey alanı problemi yalnız adsorpsiyon bakımından değil heterojen katalizör ve başka bakımlardan çok önemlidir. Brunauer, Emmett ve Teller; bu gibi cisimler tarafından gaz adsorpsiyonu ile yüzey alanının bulunabileceğini ortaya koymuştur[14-6].

İkinci tip adsorpsiyon izoterminde B noktası (Şekil 3.9), yüzeyde monomoleküler bir tabaka vermek için gerekli gaz hacmini verir. Bu hacim (3.21) eşitliğinde V_m ye eşittir[14-7]. Bu durumda katının birim kütlesi için alan ;

$$\text{Alan} = \left(\frac{P_0 V_B}{R T_0} \right) N S \quad (3.22)$$

bağıntısı ile verilmiştir. Bu denklemde alan, \AA^2 cinsindedir; $P_0 = 1 \text{ atm}$; $T_0 = 273,2 \text{ K}$; V_B de B noktasına karşılık gelen hacim; N avogadro sayısı ve S de bir tek molekül tarafından kaplanan alandır. Genelde alan gram başına m^2 olarak alınır.



Şekil 3.9 Azotun 77 K de silis jeli üzerinde adsorpsiyonu için B noktasının bulunması

Yüzey alanının tayini için genellikle kullanılan gaz kaynama noktasında azot gazı ya da likid havadır. Bu sıcaklıkta azot molekülünün alanı genellikle $16,2 \text{ \AA}^2$ olarak alınır.

Katının yüzey alanını bulmak için başka bir yöntem Harkins ve Jura tarafından önerilmiştir[8]. Bu yöntemin esası $\log P/P_0$ ın $1/V^2$ ye eğrisinin çizilip bu eğrinin doğru parçasının eğiminin bulunmasına dayanır. A, eğim ise;

$$\text{Alan} = k \sqrt{-A} \quad (3.23)$$

dir; burada k, verilen bir gaz ve sıcaklık için sabit bir sayıdır. Bu yöntem B.E.T. yönteminin verdiği ile uyum göstermektedir. Grafiğin doğru parçasının denklemi,

$$\log \frac{P}{P_0} = B - \frac{c}{V^2} \quad (3.24)$$

ile verilmiştir; B ve c sabit sayılardır. Maron, Bobalek ve Fok; karbon siyahının yüzey alanını tayin etmek için sulu çözeltilerden sabunun adsorpsiyonundan yararlanmak suretiyle yeni bir yöntem vermişlerdir. Bu yöntem, karbon siyahının birim kütesinin yüzünü monomoleküler ve bir sabun molekülünün kapladığı yüzey alanının bilinmesine dayanır. Buradan karbon siyahının yüzey alanı hesaplanır[14-9].

Adsorbanın yüzey alanını hesaplamaya yarayan başka bir yöntem daha vardır. Eğer ince dağılmış kurşun sülfat tozu toryum B gibi radyoaktif bir izotop içeren bir çözelti ile çalkalanırsa, izotop atomlar arasında alış-veriş meydana gelir ve dengede katıdaki iki izotop oranı, çözeltidekinin aynısı olur. Pratikte dengeye çabuk varılır. Bundan dolayı değiştirmenin yüzey atomları ile olması daha olasıdır. Çünkü kristal örgüsüne girebilmek için yeterli zaman yoktur. Böylece dengeye, çözeltideki kurşunun toryum B ye oranı, kurşun sülfat tozu yüzeyindeki oranına eşittir. Çözeltideki kurşun miktarı analitik olarak bulunabilir. Çözeltideki toryum B miktarı ve katıdaki miktar radyoaktif özelliklerinin kullanılabilirdiği bir yöntem ile tayin edilebilir. Bundan sonra kurşun atomlarının sayısını ve buradan belirli ağırlıkta bir kurşun sülfat tozunun yüzeyindeki kurşun sülfat moleküllerinin sayısını hesaplamak olanağı vardır. Bu kurşun sülfat moleküllerinin yaklaşık olarak boyutlarını bilmekle etki altında kalan alan bulunabilir. Aynı yöntem çözünmeyen diğer kurşun tuzları ve kalsiyum, baryum, stronsiyum sülfatları içinde uygulanabilir. Yapay radyoelementlerde aynı amaçla kullanılabilir[14].

3.5. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu

Bir çözeltilerde çözünmüş madde ve çözücü, katı tarafından adsorplanabilir. Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu iki farklı şekilde gerçekleşir ve bu nedenle iki ayrı başlık altında toplanabilir. Bunlar; yüzey gerilimindeki değişikten ileri gelen adsorpsiyon ve elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyondur[14].

3.5.1. Yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon

Bir çözeltilerde çözünmüş bir cisim, yüzey tabaka ve likidin içinde farklı bir dağılıma sahiptir. W.Giggs'e göre yüzey gerilimini azaltan cisimlerin sınır yüzeyindeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla; yüzey gerilimini arttıran cisimlerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir. Aynı olay iki sıvının ve bir katı ile bir sıvının temas yüzeyinde de kendini gösterir. O halde eğer çözünmüş madde, örneğin kömür ile su arasındaki yüzey gerilimi düşünülürse, çözünmüş madde kömür-su sınırında toplanmış bulunur ve pozitif adsorpsiyon kendini gösterir. Bu tipe giren adsorpsiyon şu genel özellikleri gösterir.

- 1) Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı çözünmüş maddenin derişimine bağlıdır. Adsorban doyduğunda adsorpsiyon durur.
- 2) Adsorpsiyon iki yönlüdür. Ancak adsorpsiyon sonucunda bir kimyasal olay gerçekleşirse olay tek yöne iner. Örneğin kömürün adsorpladığı yumurta albumini pıhtılaşır ve sadece çözeltilinin seyreltilmesiyle geri alınamaz.
- 3) Adsorpsiyon izotermi olarak, gaz adsorpsiyonunkine benzer şekilde bağıntılar kullanılabilir. Ancak kullanılan bu bağıntılarda gazın kısmi basıncı yerine çözünmüş maddenin derişimi yer alır. Buna göre;

$$\frac{x}{m} = y = kC^n$$

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log C \quad (3.25)$$

$$\frac{C}{y} = \frac{1}{a} + \left(\frac{b}{a}\right) C \quad (3.26)$$

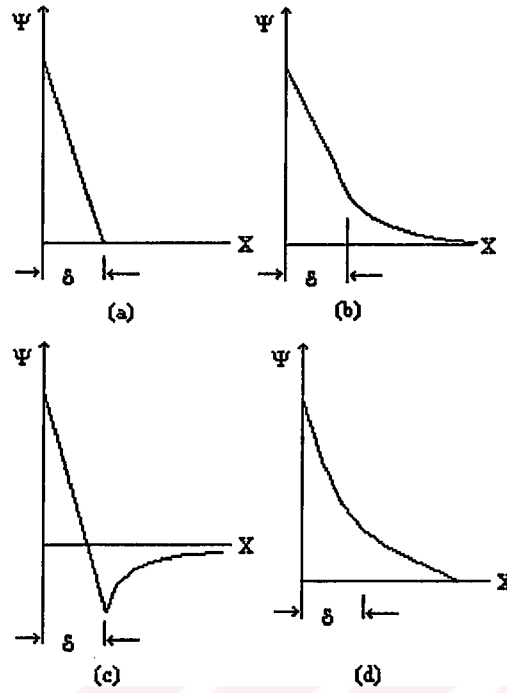
bağıntıları yazılabilir.

4) Bir cisim, yüksek yüzey gerilimli bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha şiddetle adsorplanır. Örneğin, pikrik asit kömür tarafından sulu çözeltide alkol çözeltisine oranla daha şiddetle adsorplanır. Buna göre, adsorplanmış olan pikrik asiti adsorbandan almak için kömürü alkolle yıkamak gerekir. Bu şekilde adsorplanmış bir maddenin alınmasına elüsyon adı verilir.

5) Adsorplanmış bir cisim, kendisine oranla daha şiddetli adsorplanan başka bir cisim tarafından adsorban yüzeyinden alınabilir. Bu elüsyon için başka bir yoldur. Örneğin, B₁ vitaminini doğal kaynaklardan ayırmak için, vitamin asit çözeltisinden kil tarafından adsorplanmıştır. Sonra kil bir kinin sülfat çözeltisinde süspansiyon haline getirilmiştir. Kinin sülfat şiddetle adsorlandığından vitaminin elüsyonuna sebep olmuştur.

3.5.2. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon

Eğer farklı kimyasal yapıda iki faz birbiri ile temasta bulunursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu fark, arayüzeyin bir tarafını pozitif, diğer tarafını negatif yükleyerek yük ayırması yapar. Eğer fazın birisi katı diğeri bir elektrolit çözelti ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Katı yüzeyinin pozitif yüklendiğini varsayarsak elektrolit çözelti negatif yüke sahip olur. Burada iki olasılık meydana gelebilir. Bunlardan birincisi negatif yük katı yüzeyden kısa bir δ uzaklığında yer alır. Çözelti içindeki elektriksel potansiyel değişmesi Ψ , Şekil 3.10 (a) da, katı yüzeyden uzaklığı gösteren x in fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Bu sabit çift tabaka veya "Helmholtz çift tabakası" ismini alır.



Şekil 3.10 Çözelti içindeki elektriksel potansiyelin δ bağılı değişmesi

İkinci olasılık ise, δ uzaklığında negatif yüklü sabit tabakadır. Bu katı yüzeyindeki pozitif yük ile yeterli derecede dengede değildir ve geriye kalan negatif yük difüzyonla dağılır. Bu şekilde çift tabakanın difüzyonlanan kısmına “Gouy tabakası” denir. Sonunda, sabit tabaka katı yüzeyindeki pozitif yükle denge değerini aşar ve daha fazla negatif olur. Bu durumda Gouy tabakası pozitif yüklenir. Bu potansiyel dağılım Şekil 3.10(c) de gösterilmiştir. Sabit ve difüzyonlanan tabakalar birlikte “Stern çift tabakası” adını alır. Son olarak çözeltide yükün dağılımı tamamıyla difüzyonlanarak bir saf Gouy tabakası oluşturur. Şekil 3.10(d) de buna ait potansiyel dağılım gösterilmiştir.

Çözelti içinde iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel şekilde yapısını tayin eder. Eğer negatif iyonlar, pozitif katı üzerinde özel bir şekilde adsorbe olmamışsa çift tabaka tamamıyla difüzyonlanır(d). Eğer negatif iyonlar hafif bir özel adsorpsiyonu varsa bir miktar negatif iyon δ uzaklığında(yaklaşık olarak bir molekül çapına eşit) yerleşecek ve Şekil 3.10(b) oluşacaktır. Bu özel olarak adsorbe olan iyonlara ters iyonlar veya karşı iyonlar denir. Eğer negatif iyonlar kuvvetle adsorbe olursa birçok negatif iyon δ düzleminde yer alacak ve (c) durumu meydana gelecektir. Yüzeydeki adsorpsiyon miktarı elektrolitin derişimine bağılı olduğundan,

bazı hallerde, yüzeyde pozitif iyonlarla dengeye gelmek için yeterli miktarda negatif iyon adsorbe olsun diye derişimi ayarlama olanağı vardır. Bu durum da Şekil 3.10 (a) daki grafiğe karşılık gelir.

Sonuç olarak birçok katı su ile temas ettiğinde bir elektriksel yük kazanılır. Örneğin su-silis temasında silis (-), su (+) olarak yüklenir. Böylece yüzeydeki bu elektriksel yük, suda bulunan zıt işaretli iyonları adsorplar. Örneğin, kırmızı renkli $FeCl_3$ çözeltisine bir miktar silis tozu ilave edilip karıştırılır ve süzülürse, çözeltinin rensizleştiği görülür. Burada Fe^{3+} iyonları adsorplanmış olur[14].

3.6. Aktif Karbonun Tekrar Kullanılır Hale Getirilmesi

Aktif karbon, çözücü buharıyla doymuş bir hale geldikten sonra çözücü buharı, su buharı vasıtasıyla gazlardan aktif kömür yardımıyla çözücü eldesi tesis şemasında görüldüğü gibi (bkz. Şekil 3.1) aktif kömürden çıkarılarak yoğunlaştırılır ve geri kazanılır.

Eğer aktif karbon, adsorpladığı renkli maddelerle doymuş bir hale gelmiş ise, bu renklilikde yok edilebilir ve aktif karbon tekrar kullanılabilir hale getirilebilir. Bu işleme ait en eski bir örnek olarak “hayvan kömürü veya kemik siyahı” adları ile bilinen kömürün tuttuğu renkli maddelerin giderilmesi işlemi verilebilir. Hayvan kömürü, yağlarından temizlenmiş hayvan kemiklerinin kapalı retortlarda 823-1223 K lerdeki karbonizasyonu ile yapılır; bu, bir trikalsiyum fosfat iskeleti üzerinde % 10 kadar karbondan ibaret, odun kömürü veya kok kömürü görünümünde olan bir üründür. Hayvan kömürünün büyük bir kısmı şeker endüstrisinde kullanılır. Safsızlıkları tutarak doymuş bir hale gelen hayvan kömürü, yıkanır, şeker artıklarından temizlenir ve 673 K civarında, safsızlıkları yok edecek ve kömürün adsorpsiyon özelliklerini yeniden oluşturacak sınırlı oksidleme şartları altında tekrar kalsine edilerek yeniden kullanılır hale getirilir[4].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Genel Bilgiler

Fındık kabuğu gibi karbonca zengin olan maddelerin karbonizasyonunda oksijen, hidrojen ve azot gibi karbondan başka maddeler prolitik bozunma ile gaz halinde başlangıç maddesini terk ederler ve serbest kalan karbon atomları, kristalografik olarak şekillenirler. Bu da, grafitik kristalit olarak bilinir. Kristalitler düzensiz olduklarından bunların arasındaki boşluklar, katranlı maddeler ile bunların bozunma ürünlerinin birikmesi sonucu dolar. Bu yüzden ele geçen ürünlerin adsorpsiyon kapasitesi çok düşüktür. Kömürleştirme, daha düşük sıcaklıkta olursa grafitik kristaller arasındaki boşluklarda daha fazla miktarda katranlı madde kalacaktır. Karbonizasyon sıcaklığının yüksek olması sonucunda bu katranlı maddelerin bir kısmının termal krakinge uğracağı aşikardır.

Adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için ele geçen kömürdeki grafitik kristalitler arasındaki katranlı maddelerin giderilmesinin gerekli olduğu anlaşılmaktadır. Bunun içinde kömürleştirme ürünü üzerinden sıcak su buharı, hava, karbondioksit gibi gazlar geçirilir. Başka bir yöntem ise, kömürleştirme prosesi esnasında katranın oluşumunun önlenmesidir. Böyle bir işlemde başlangıç maddesine bir katkı maddesi katılması zorunludur[1].

4.2. Numune Seçimi ve Temini

Bölgemizde Karasu başta olmak üzere Hendek, Akyazı, Düzce, Akçakoca ve Kocaali ilçelerinde fındık üretimi yoğun bir şekilde gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle 1990,1991 ve 1992 mahsulü fındık kabukları bu bölgelerde faaliyet gösteren Fiskobirlik şubelerinden temin edilerek harmanlandı ve bu numene üzerinde çalışmalar

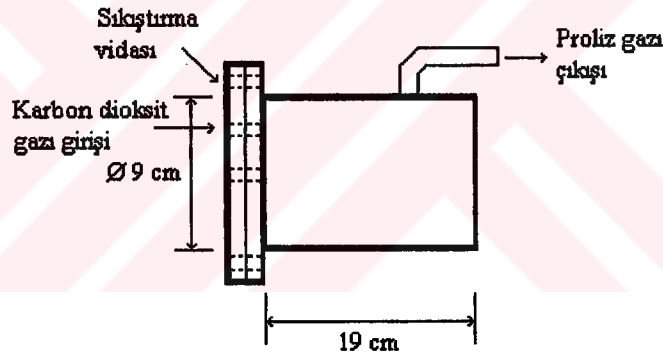
gerçekleştirildi. Burada yıllara göre bir numune ayrımı yapılmadı bunun nedeni ortalama değerlerin elde edilmesinin amaçlanmış olmasıdır.

4.3. Kullanılan Cihazlar

Fındık kabuğundan aktif karbon üretimi çalışmaları sırasında aşağıda belirtilmiş cihazlar kullanılmıştır.

4.3.1. Paslanmaz çelik karni

Birinci yöntemin uygulanmasında Şekil 4.1 de görülen paslanmaz çelikten yapılmış karni kullanılmıştır. Bu karni fırın içine yerleştirilmiş ve karbondioksit gazı girişinden gaz verilmiştir.



Şekil 4.1 Paslanmaz çelik karni

4.3.2. UV spektrofotometresi

Deneyde metilen mavisi adsorbans değerlerinin ölçülmesi amacıyla Shimadzu marka Double-BEM spectrophotometer UV-150-02 model; UV spektrofotometresi kullanılmıştır.

4.3.3. Kül fırını

Karbonizasyon işlemini gerçekleştirmek amacıyla NÜVE marka MF100 model kül fırını kullanılmıştır. Bu fırın 673-1173 K arasında ve ± 2 K hassasiyetinde

çalışmaktadır. Bu fırının kapağı blok halindedir. Ancak içine yerleştirilecek olan paslanmaz çelik karninin içine karbondioksit gazı verilmesinin sağlanması amacıyla kapağında bulunan ısı tuğlası çıkarılarak bir delik açılmış ve ısı kaybını önlemek amacıyla tuğla yerine cam yünü yerleştirilmiştir.

4.3.4. B.E.T. spesifik yüzey alanı tayin cihazı

Elde edilen fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbon örnekleri TÜBİTAK MAM tarafından Micrometric-FlowSorb II 2300 model B.E.T. sistemi kullanılarak yapılmıştır.

4.3.5. Etüv

Deneyde MİDO/2/AL model etüv kullanılmıştır.

4.4. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deney esnasında kullanılan kimyasal maddeler ve Merck karşılıkları aşağıda sıralanmıştır.

- Susuz çinko klorür Meck-8815
- Sülfat asidi(%98) Meck-713
- Hidroklorik asit(%37) Meck-317
- Gümüş nitrat Meck-1510
- Metilen mavisi Meck-6045
- Baryum klorür Meck-1717

4.5. Fındık Kabuğu Üzerinde Yapılan Analizler

Aktif karbon üretiminde kullanılmak amacıyla yukarıda anlatılan şekilde temin edilen fındık kabukları üzerinde aşağıdaki analizler yapılmıştır.

4.5.1. Nem oranı tayini

Örnekleredeki nem miktarı ksilol ile nem tayini metodu ile ve etüvde kurutma yöntemiyle yapılmış ve her ikisinin sonuçlarından da fındık kabuğu örneklerinde yaklaşık olarak %11,02 oranında su olduğu ortaya çıkmıştır. Ancak bu değer sabit bir değer olmayıp analizin şekline, zamanına ve örneğin özelliklerine bağlı olarak değişik değerler elde edilebilir.

4.5.2. Kül miktarı tayini

Yakma işleminde yanmayan kısım olarak kabul edilen kül miktarının analizi yapılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

% 1.23	(873 K de)
% 0,75	(1098 K de)

4.5.3. Kalori değeri

1 gram yakıtın yanmasıyla açığa çıkan ısı miktarına o yakıtın kalori değeri veya ısı değeri denir. Eğer yakıt kapalı bir yerde yakılırsa, bünyesindeki hidrojenin yanmasıyla oluşan su ile içerdiği nem, ısı etkisiyle önce gaz haline geçer. Daha sonra oluşan su buharı yakma kabı içinde yoğunlaşarak, yoğunlaşma ısısını kaba verir. Yakıt açıkta yakılacak olursa, oluşan su buharı uzaklaşır gider. Bu nedenle yakıtın ısı değeri az bulunur. Yakıtın kapalı kaptaki yakıldığında elde edilen kalori(ısı) değerine “ üst kalori(ısı) değeri” denir ve H_u ile gösterilir[16].

İnce toz haline getirilmiş fındık kabuğu örneği kalorimetre bombasında yakılmasıyla elde edilen üst kalori değeri aşağıdaki gibidir.

$$H_u = 4320 \text{ cal/g}$$

Daha önce belirtildiği gibi yakıtın normal yani açıkta yakılması durumunda yukarıda elde edilen kalori değeri elde edilemez, H_a ile gösterilen ve H_u dan da düşük olan alt kalori değerinde ısı elde edilir. Bu alt kalori değeri ise;

$$H_a = H_u - 6,19 (9 \cdot H + W) \quad (4.1)$$

formülü ile hesaplanır. Burada;

- H_a : Alt kalori değeri
- H_u : Üst kalori değeri
- H : Örnekteki elementel hidrojen yüzdesi
- W : Örnekteki nem yüzdesi

Fındık kabuğu üzerinde yapılan elementel analiz ve nem miktarı tayinleri sonucu elde edilen % H = 4,59 ve % nem = 11,02 (4.1) denkleminde yerine konursa alt kalori değeri;

$$H_a = 4320 - 6,19 (9 \times 4,59 + 11,02) \quad (4.2)$$

$$H_a = 3996,077 \text{ cal/g}$$

olarak bulunur.

4.6. Fındık Kabuklarından Aktif Karbon Yapımı

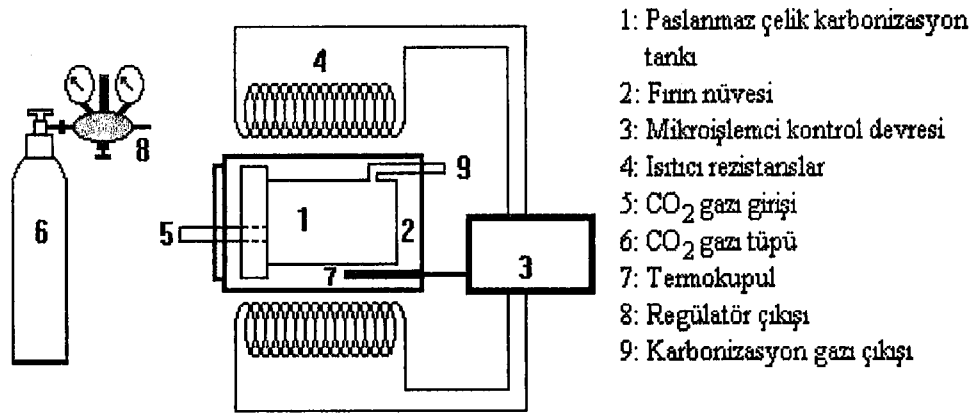
Bu çalışmada iki ayrı aktifleştirme yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemlerden birincisi $ZnCl_2$ çözeltisi ile yapılan kimyasal aktifleştirmeye mutakip gerçekleştirilen termal karbonizasyon ile yapılan fiziksel aktifleştirme işlemidir. İkinci yöntem ise sülfat asidi ile yapılan kimyasal aktifleştirme işlemleridir. Bu yöntemlerle elde edilen aktif karbonlara bundan sonra fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbon anlamına gelen FKAK olarak gösterilecektir.

Orjinal fındık kabuklarından 10-25 mesh parça büyüklüğüne sahip fındık kabukları 1100 g $ZnCl_2$ /1000 ml su derişimine sahip çözelti ile 1:2 oranında karıştırıldıktan sonra 24 saat boyunca zaman zaman karıştırılarak emprenye işlemine tabi tutulmuştur. $ZnCl_2$ emdirilmiş fındık kabukları bu çözülden alındıktan sonra 24 saat boyunca 378 K sabit sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Kurutulan fındık kabukları Şekil 4.2 de görülen düzenekte karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Karbonizasyon işlem sırasında reaksiyon ortamına oksijenin veya havanın girmemesi ve inert bir ortamın sağlanması gerektiği dikkate alınmış ve Şekil 4.1 de görülen paslanmaz çelikten karbonizasyon tankı yapılmıştır. Şekil 4.2 görülen düzenek kurulduktan sonra havasız ortamın sağlanması amacıyla karbonizasyon tankı içine karbondioksit gazı verilmiştir. Verilen karbondioksit miktarı 3 litre/saat hızındadır. Bu miktar karbonizasyon işleminin gerçekleştirildiği paslanmaz çelik karni içinde inert gaz ortamın sağlanması için yeterlidir.

Karbonizasyon işleminin beş farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde farklı sıcaklıklarda deneme yapılmasının amaçlarından birisi en fazla verimin hangi sıcaklıklarda gerçekleşeceğini tespitidir. İkinci ise bu elde edilen aktif karbonlardan hangisinin adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğunu anlaşılmasıdır. Çalışılacak olan beş sıcaklık 923 K, 973 K, 1023 K, 1073 K, 1103 K olarak tespit edilmiştir.

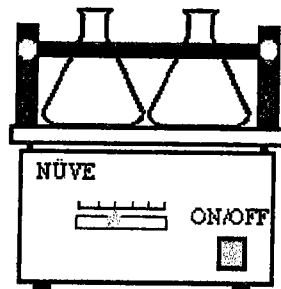
Elde edilen aktif karbonlardan $ZnCl_2$ uzaklaştırılması için kömürler önce 1:3 oranında hazırlanan HCl:saf su çözeltisi ile 2 saat süreyle kaynatılarak muamele edilmiştir. Sonra aktif karbonlar üzerinde hiç klor kalmayınca kadar saf su ile yıkanmış ve yıkamanın kontrolü $AgNO_3$ çözeltisi ile yapılmıştır. Böylece karbon molekülleri arasındaki boşluklara girmiş bulunan $ZnCl_2$ molekülleri ile klor iyonları ve diğer katransı maddeler çıkarılmış olur. Ancak burada kullanılan saf suyun deiyonize halde olmasına özenle dikkat edilmiştir.



Şekil 4.2. Aktif karbon üretim ünitesi

İkinci bir aktifleştirme yöntemi olarak sülfat asidi ile aktifleştirme yapılmıştır. Bu aktifleştirmenin yapılmasının amacı ise diğer yolla yapılan aktifleştirmenin mukayesesinin yapılmasıdır. Bu amaçla yine 10 ile 25 mesh arasında tane büyüklüğüne sahip orjinal fındık kabukları %50, %60 ve %70 derişimdeki sülfat asidi çözeltileri içinde 3 saat süre ile Şekil 4.3 de görülen düzenekte 150 rpm hızındaki karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Daha sonra bu çözeltilerden süzölen sülfat asidi ile karbonize edilmiş fındık kabukları süzölmüş ve 24 saat boyunca devamlı su akımında yıkanmıştır. Yıkamanın tamamlanması amacıyla elde edilen madde deiyonize su ile saflaştırılmıştır. Saflaştırma işlemine süzöntünün BaCl₂ çözeltili ile çökelek vermeyecek hale gelene kadar devam edilmiştir.



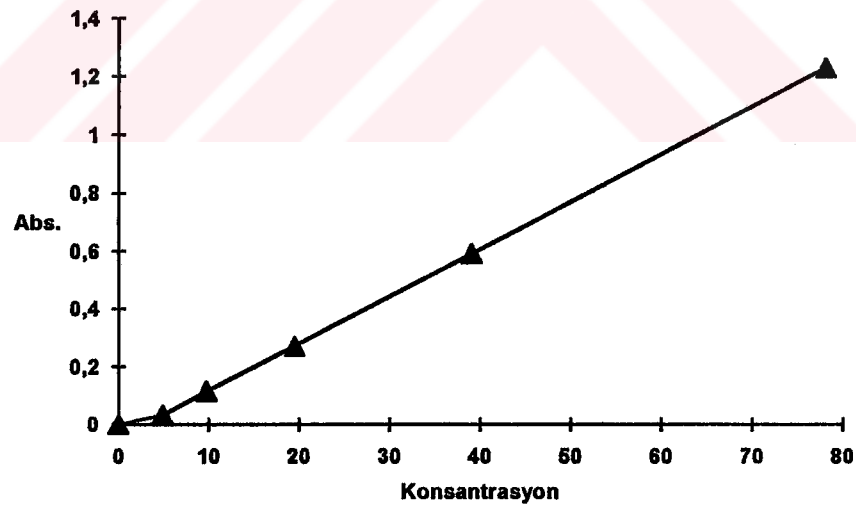
Şekil 4.3 Sülfat asidi ile karıştırma düzeneği

Yapılan çalışmalarda aktivasyon-yüzey alanı ilişkisi-kütle kaybı ilişkisi ile sıcaklık ve asit konsantrasyonuna bağlı aktivasyonun; sulu çözeltiden metilen mavisi(M.M.) adsorpsiyonuna etkisi göz önüne alınarak incelenmiştir.

Her iki yoldan elde edilen FKAK örnekleri metilen mavisi adsorpsiyonu ile adsorpsiyon kapasiteleri ölçülmüştür. Bu amaçla hazırlanan metilen mavisi çözeltisine ait standart absorbans eğrisine ait tablo ve grafik Tablo 4.1 ve Şekil 4.4 de verilmiştir. Bu analizler yapılırken UV spektrofotometrenin dalga boyu 663 nm ye ayarlanmıştır.

Tablo 4.1 Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin konsantrasyon- absorbans ilişkisi

Konsantrasyon, (g/L) 10^{-3}	Absorbans
78.125	1.229
39.062	0.592
19.531	0.272
9.765	0.115
4.883	0.033



Şekil 4.4 Metilen mavisinin sulu çözeltisinin konsantrasyon-absorbans standart eğrisi

Şekil 4.3 de elde edilen standart eğrinin regresyon katsayısı $r^2 = 0.9999958$ olarak bulunmuştur. Aynı eğrinin denklemini ise; $y = -0.0458 + 16.319x$ olarak bulunmuştur. Buradan $a = -0.0458$ ve $b = 16.319$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen konsantrasyon-

absorbans eğrisi yardımıyla hassasiyetin alt sınırı olarak $2,81 \times 10^{-3}$ g/L konsantrasyonu belirlenmiştir.

Yukarıda belirtilen şekilde elde edilen FKAK örnekleri $78.125 \text{ g/L} \times 10^{-3}$ konsantrasyonundaki metilen mavisi çözeltisi içine atılarak orta devirli bir magnetik karıştırıcıda karıştırılarak 0, 5, 10, 15 ve 20 dakikadaki absorbans değerleri ölçülmüştür ve bu çalışmalardan elde edilen veriler Sonuçlar bölümünde gösterilmiştir.



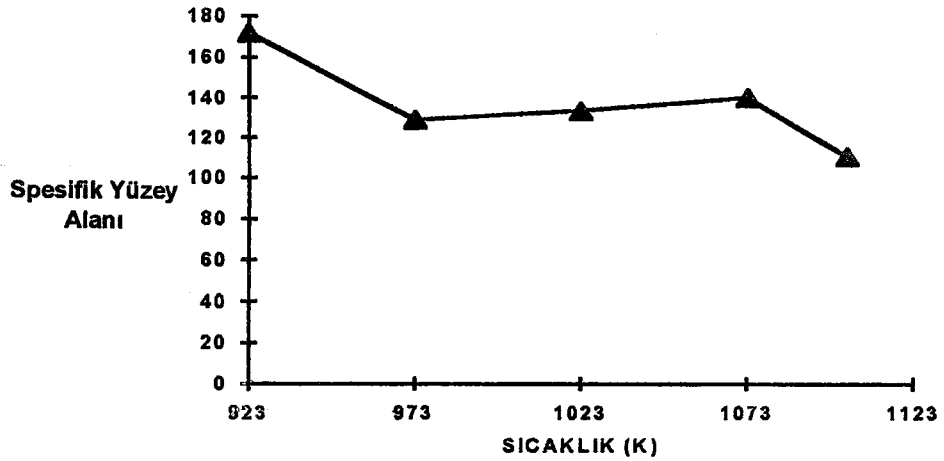
5. SONUÇLAR

Yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıdaki tablolarda ve grafiklerde verilmiştir.

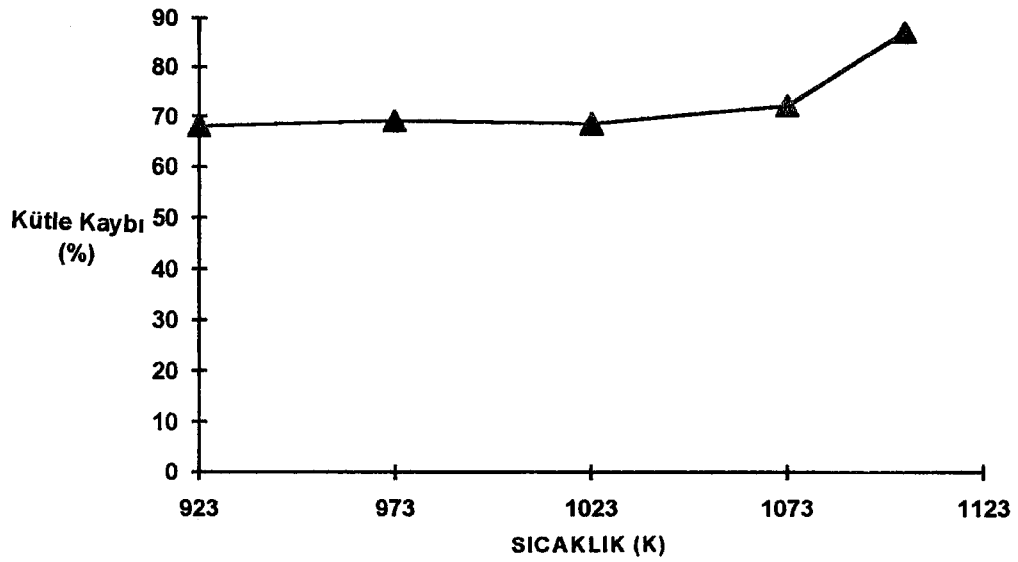
ZnCl₂ çözeltisi emprenye edilmiş fındık kabukları 923 ile 1103 K arasında muhtelif sıcaklıklarda aktifleştirilerek FKAK elde edilmiştir. Bu şekilde elde edilen FKAK'lara ait spesifik yüzey alanı ve kütle kaybına ait sonuçlar Tablo 5.1 ve Şekil 5.1, Şekil 5.2 ve Şekil 5.3 de verilmiştir. Tablo ve grafiklerin değerlendirilmesi Tartışma ve Öneriler bölümünde irdelenmiştir.

Tablo 5.1 ZnCl₂ emprenye edilmiş fındık kabuğunun sıcaklık-kütle kaybı-yüzey alanı ilişkisi

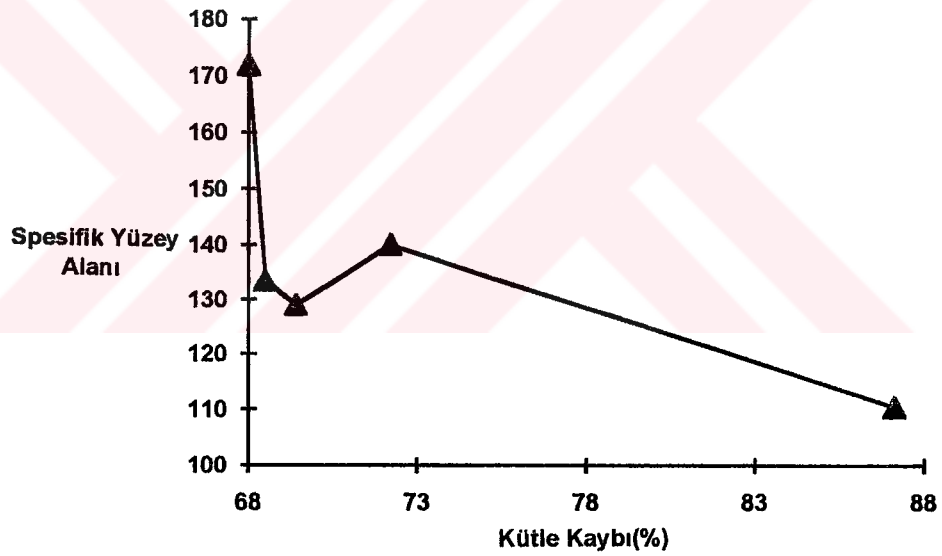
Numune	Aktivasyon sıcaklığı (K)	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	Kütle Kaybı (%m)
A	923	172.0	68.0
B	973	129.0	69.4
C	1023	133.5	68.5
D	1073	140.0	72.2
E	1103	110.5	87.1



Şekil 5.1 ZnCl₂ emprenye edilmiş fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbonun sıcaklık-spesifik yüzey alanı eğrisi



Şekil 5.2 ZnCl₂ emprenye edilmiş fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbonun sıcaklık-kütle kaybı eğrisi

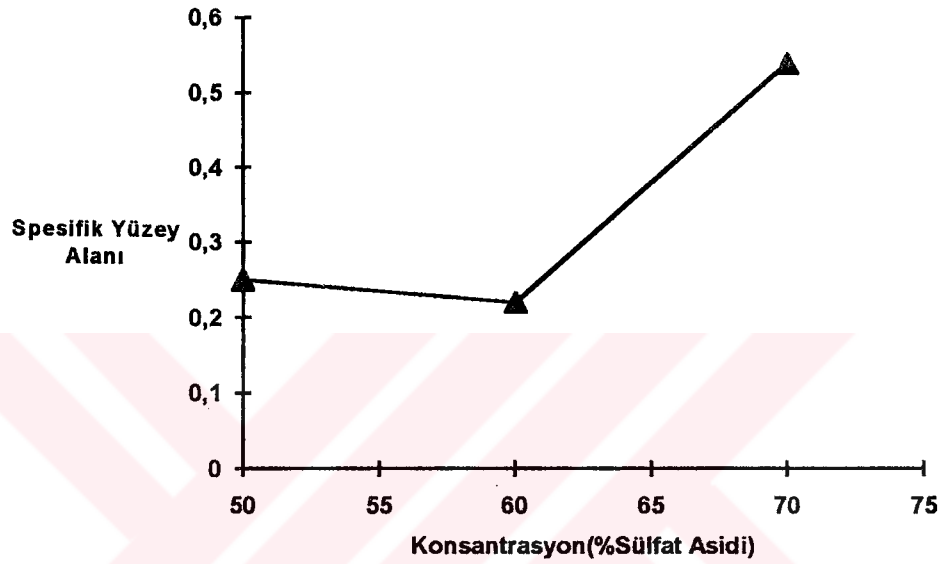


Şekil 5.3 ZnCl₂ emprenye edilmiş fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbonun kütle kaybı- spesifik yüzey alanı eğrisi

İkinci yöntem olarak uygulanan sülfat asidi ile kimyasal aktifleştirme ile değişik konsantrasyonlarda elde edilen FKAK örnekleri üzerinde konsantrasyon-spesifik yüzey alanı ve konsantrasyon-kütle kaybı analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.2 ile Şekil 5.4, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6 da verilmiştir. Bu verilerden varılan bulgular da Tartışma ve Öneriler bölümünde verilmiştir.

Tablo 5.2 Sülfat asidi çözeltisi ile aktifleştirilmiş fındık kabuğunun konsantrasyon-kütle kaybı-yüzey alan ilişkisi

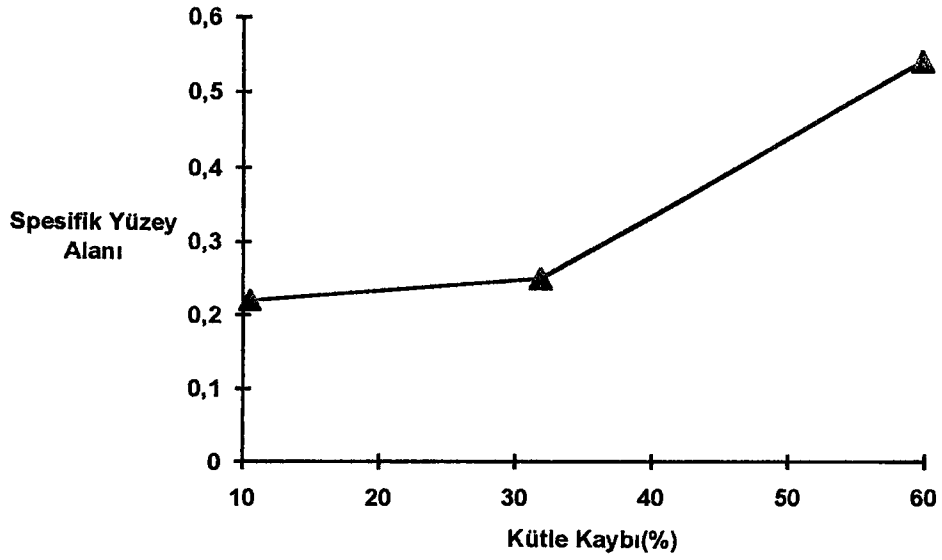
Numune	Aktivasyon konsantrasyonu(%)	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	Kütle Kaybı (%m)
F	50	0.25	31.8
G	60	0.22	10.5
H	70	0.54	59.8



Şekil 5.4 Sülfat asidi ile aktifleştirilmiş fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbonun konsantrasyon-spesifik yüzey alanı eğrisi



Şekil 5.5 Sülfat asidi ile aktifleştirilmiş fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbonun konsantrasyon-kütle kaybı eğrisi

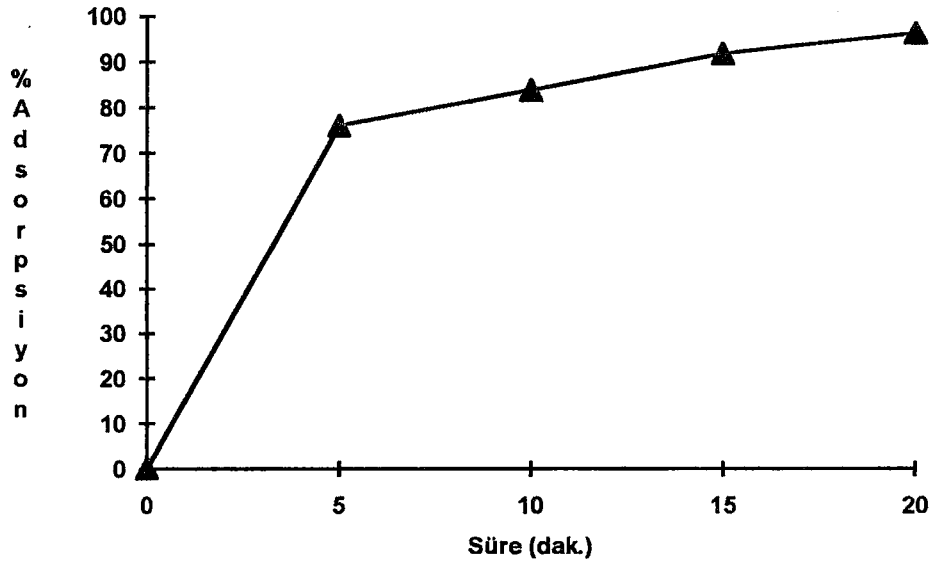


Şekil 5.6 Sülfat asidi ile aktiveştirilmiş fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbonun kütle kaybı-
spesifik yüzey alanı eğrisi

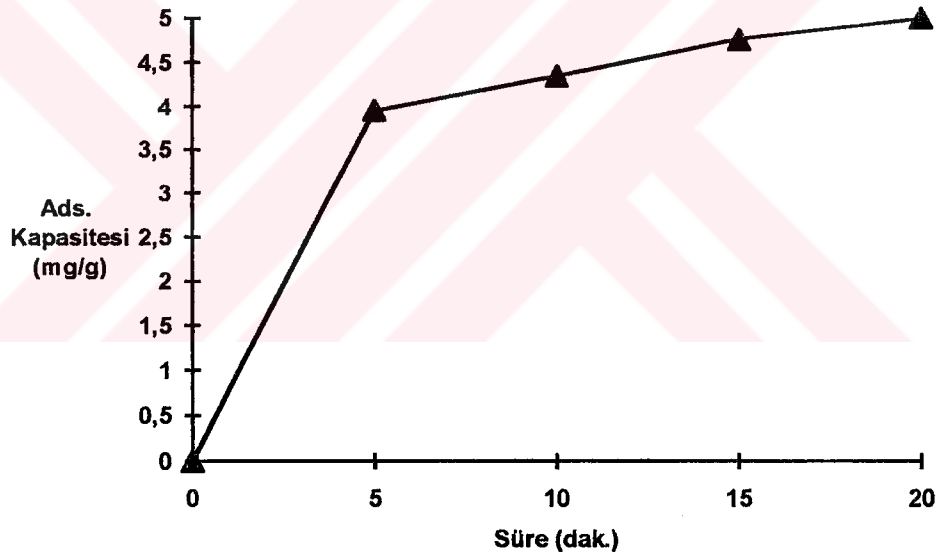
923 K de yapılan aktiveştirme sonunda elde edilen FKAK'nun metilen mavisi adsorpsiyonuna ait veriler Tablo 5.3 de ve Şekil 5.7 ile Şekil 5.8 verilmiştir.

Tablo 5.3 923 K'de fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbonun çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonunun zaman ilişkisi

Süre (dak.)	Absorbans	Konsantrasyon (g/L) $\times 10^{-3}$	Adsorpsiyon (%)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mgM.M./g FKAK)
0	1.229	78.12	0	0
5	0.260	18.70	76.06	3.95
10	0.160	12.61	83.86	4.35
15	0.060	6.490	91.70	4.76
20	0.000	2.800	96.42	4.99



Şekil 5.7 923 K'de elde edilmiş FKAK nun süre-% adsorpsiyon eğrisi

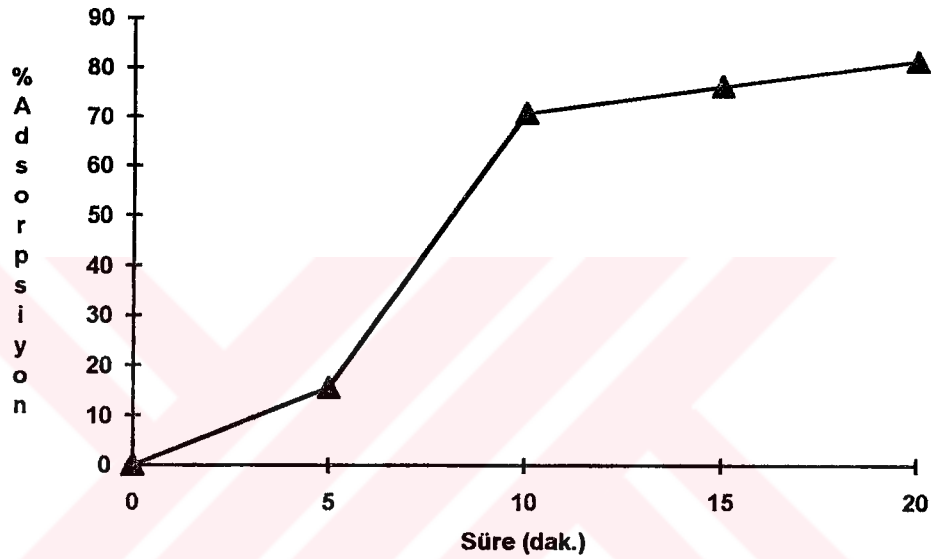


Şekil 5.8 923 K de elde edilmiş FKAK nın süre-adsorpsiyon kapasitesi eğrisi

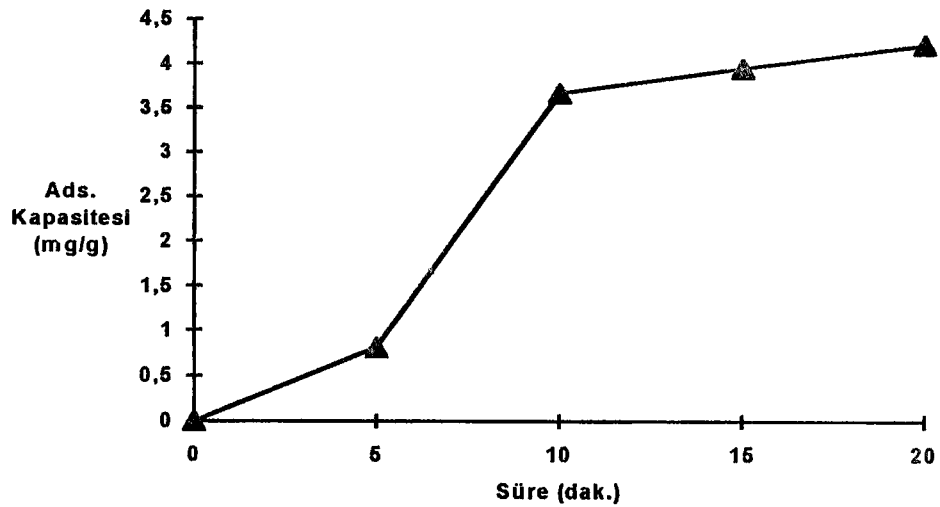
973 K de yapılan aktifleştirme sonunda elde edilen FKAK'nun metilen mavisi adsorpsiyonuna ait veriler Tablo 5.4 de ve Şekil 5.9 ile Şekil 5.10 verilmiştir.

Tablo 5.4 973 K'de fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbonun çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonunun zaman ilişkisi

Süre (dak.)	Absorbans	Konsantrasyon (g/L) $\times 10^{-3}$	Adsorpsiyon (%)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mgM.M./g FKAK)
0	1.229	78.12	0	0
5	1.030	65.90	15.65	0.81
10	0.330	23.00	70.56	3.67
15	0.260	18.74	76.01	3.95
20	0.190	14.70	81.20	4.22



Şekil 5.9 973 K de elde edilmiş FKAK nun süre-% adsorpsiyon eğrisi

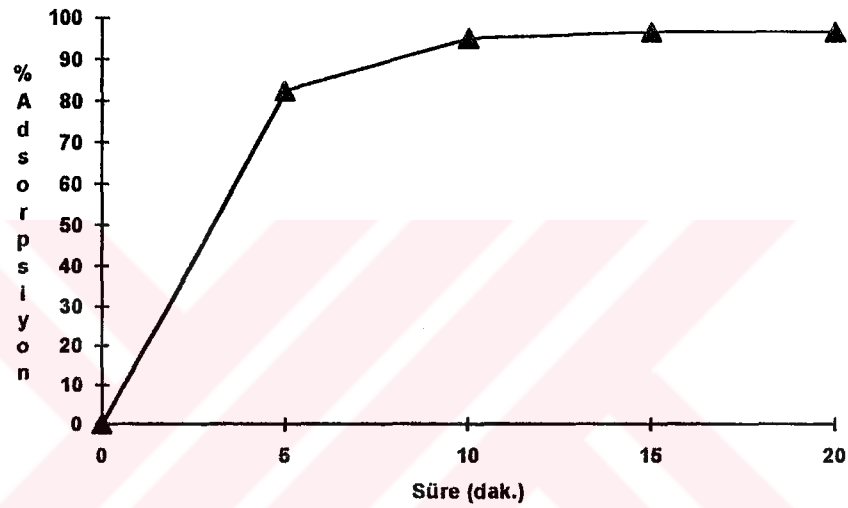


Şekil 5.10 973 K de elde edilmiş FKAK nun süre-adsorpsiyon kapasitesi eğrisi

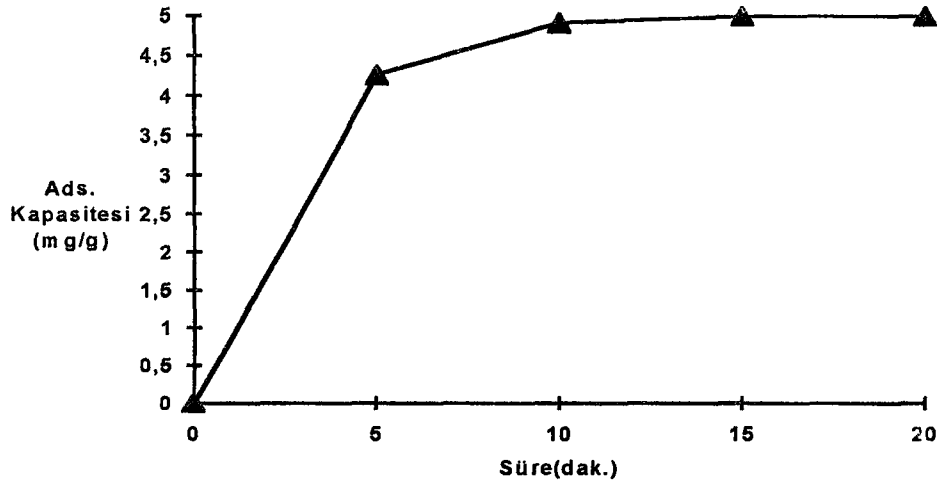
1023 K de yapılan aktifleştirme sonunda elde edilen FKAK'nun metilen mavisi adsorpsiyonuna ait veriler Tablo 5.5 de ve Şekil 5.11 ile Şekil 5.12 verilmiştir.

Tablo 5.5 1023 K'de fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbonun çözeltilen metilen mavisi adsorpsiyonunun zaman ilişkisi

Süre (dak.)	Absorbans	Konsantrasyon (g/L)x10 ⁻³	Adsorpsiyon (%)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mgM.M./g FKAK)
0	1.229	78.12	0	0
5	0.180	13.84	82.28	4.26
10	0.020	4.034	94.84	4.91
15	0.000	2.800	96.42	4.99
20	0.000	2.800	96.42	4.99



Şekil 5.11 1023 K de elde edilmiş FKAK nun süre-% adsorpsiyon eğrisi

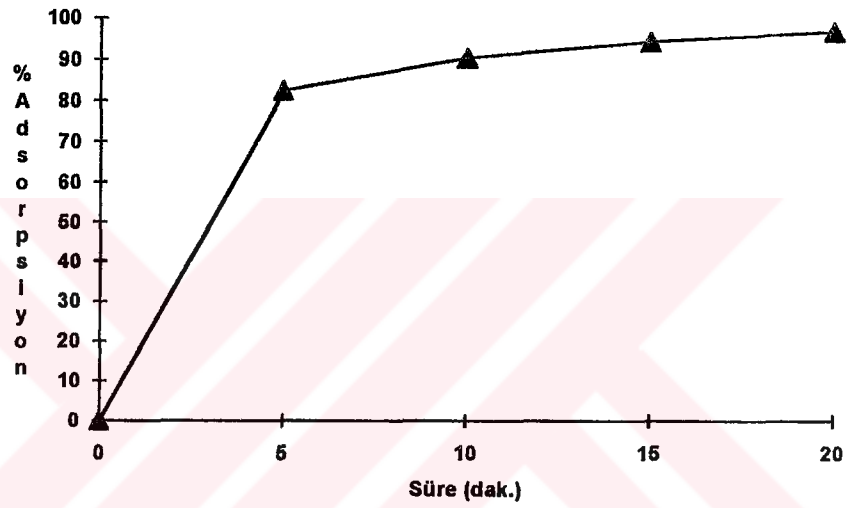


Şekil 5.12 1023 K de elde edilmiş FKAK nın süre-adsorpsiyon kapasitesi eğrisi

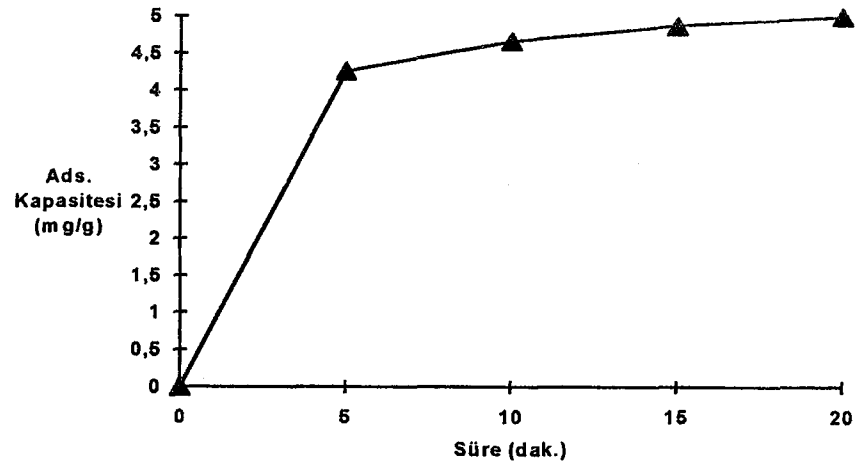
1073 K de yapılan aktifleştirme sonunda elde edilen FKAK'nun metilen mavisi adsorpsiyonuna ait veriler Tablo 5.6 de ve Şekil 5.13 ile Şekil 5.14 de verilmiştir.

Tablo 5.6 1073 K'de fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbonun çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonunun zaman ilişkisi

Süre (dak.)	Absorbans	Konsantrasyon (g/L)x10 ⁻³	Adsorpsiyon (%)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mgM.M./g FKAK)
0	1.229	78.12	0	0
5	0.180	13.84	82.28	4.26
10	0.080	7.710	90.13	4.66
15	0.030	4.647	94.05	4.87
20	0.000	2.800	96.42	4.99



Şekil 5.13 1073 K de elde edilmiş FKAK'nın süre-% adsorpsiyon eğrisi

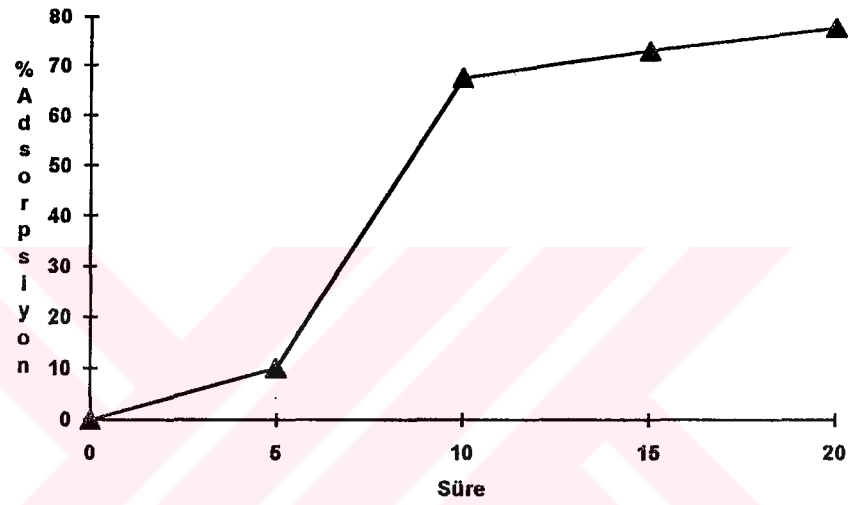


Şekil 5.14 1073 K de elde edilmiş FKAK'nın zaman-adsorpsiyon kapasitesi eğrisi

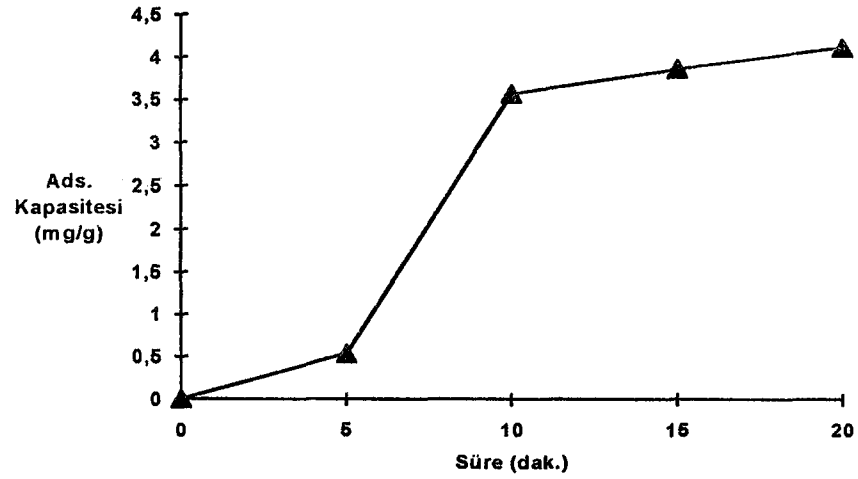
1103 K de yapılan aktifleştirme sonunda elde edilen FKAK'nun metilen mavisi adsorpsiyonuna ait veriler Tablo 5.7 de ve Şekil 5.15 ile Şekil 5.16 de verilmiştir.

Tablo 5.7 1103 K'de fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbonun çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonunun zaman ilişkisi

Süre (dak.)	Absorbans	Konsantrasyon (g/L)x10 ⁻³	Adsorpsiyon (%)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mgM.M./g FKAK)
0	1.229	78.12	0	0
5	1.100	70.20	10.14	0.54
10	0.370	25.50	67.36	3.57
15	0.300	21.20	72.86	3.86
20	0.240	17.50	77.60	4.11



Şekil 5.15 1103 K de elde edilmiş FKAK nın süre-% adsorpsiyon eğrisi

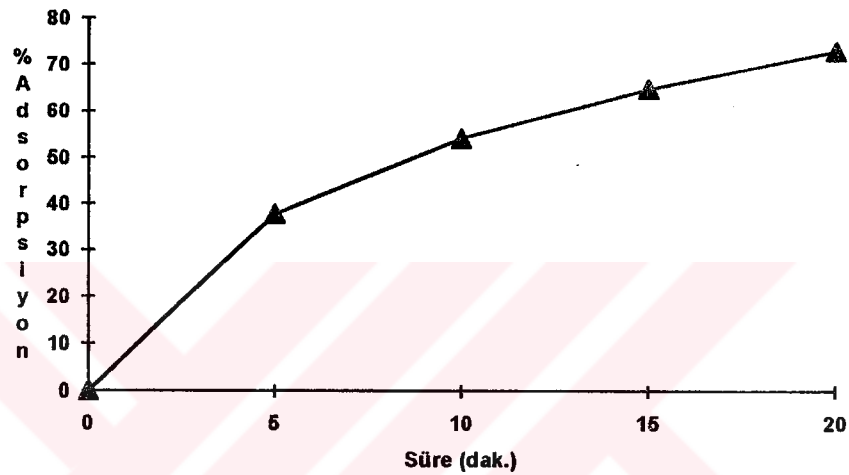


Şekil 5.16 1103 K de elde edilmiş FKAK nın süre-adsorpsiyon kapasitesi eğrisi

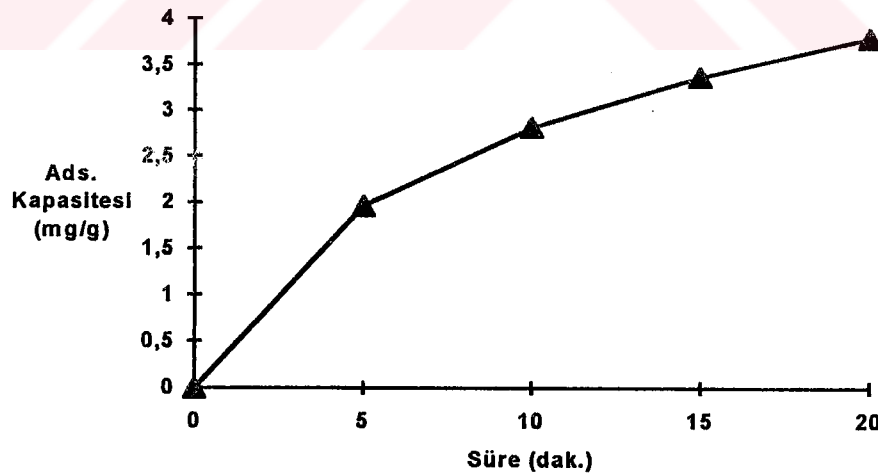
%50 lik sülfat asidi çözeltisi ile yapılan aktifleştirme ile elde edilen FKAK nun metilen mavisi adsorpsiyonuna ait veriler Tablo 5.8 ve Şekil 17 ile Şekil 5.18 de verilmiştir.

Tablo 5.8 %50 lik H_2SO_4 çözeltisi ile elde edilmiş FKAK'nın çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu-zaman ilişkisi

Süre (dak.)	Absorbans	Konsantrasyon (g/L) $\times 10^{-3}$	Adsorpsiyon (%)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mgM.M./g FKAK)
0	1.229	78.12	0	0
5	0.747	48.58	37.82	1.96
10	0.539	35.83	54.14	2.81
15	0.404	27.56	64.72	3.36
20	0.299	21.13	72.95	3.79



Şekil 5.17 %50 lik sülfat asidi ile aktifleştirilmiş FKAK nin süre-% adsorpsiyon eğrisi

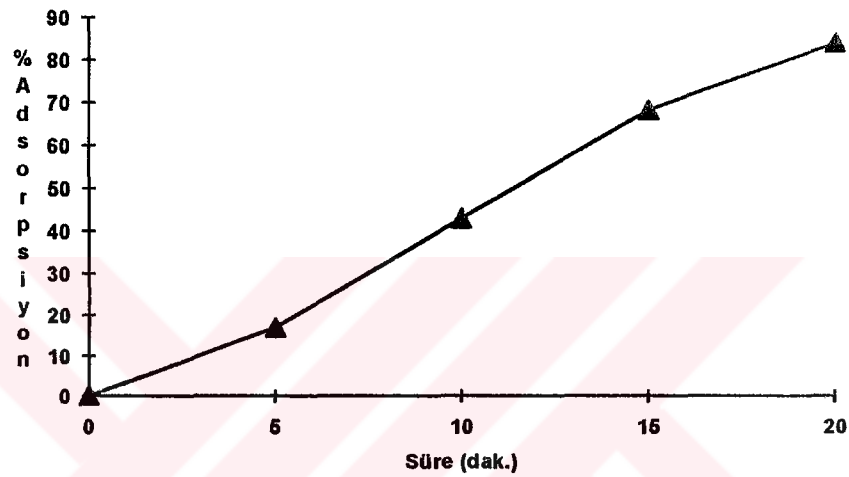


Şekil 5.18 %50 lik sülfat asidi ile aktifleştirilmiş FKAK nin süre-adsorpsiyon kapasitesi ilişkisi

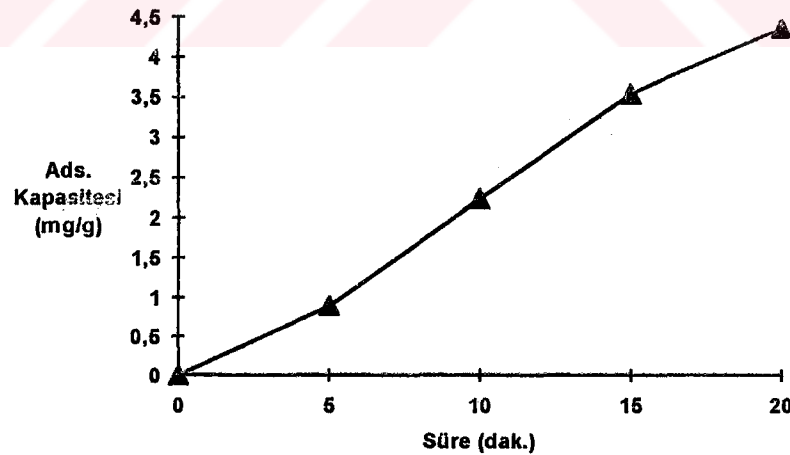
%60 lik sülfat asidi çözeltisi ile yapılan aktifleştirme ile elde edilen FKAK nun metilen mavisi adsorpsiyonuna ait veriler Tablo 5.9 ve Şekil 19 ile Şekil 5.20 de verilmiştir.

Tablo 5.9 %60 lik H_2SO_4 çözeltisi ile elde edilmiş FKAK'nun çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu-zaman ilişkisi

Süre (dak.)	Absorbans	Konsantrasyon (g/L) $\times 10^{-3}$	Adsorpsiyon (%)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mgM.M./g FKAK)
0	1.229	78.12	0	0
5	1.010	64.70	17.18	0.89
10	0.680	44.48	43.07	2.24
15	0.360	24.87	68.17	3.54
20	0.160	12.61	83.86	4.36



Şekil 5.19 %60 lik sülfat asidi ile aktifleştirilmiş FKAK nin süre-% adsorpsiyon eğrisi

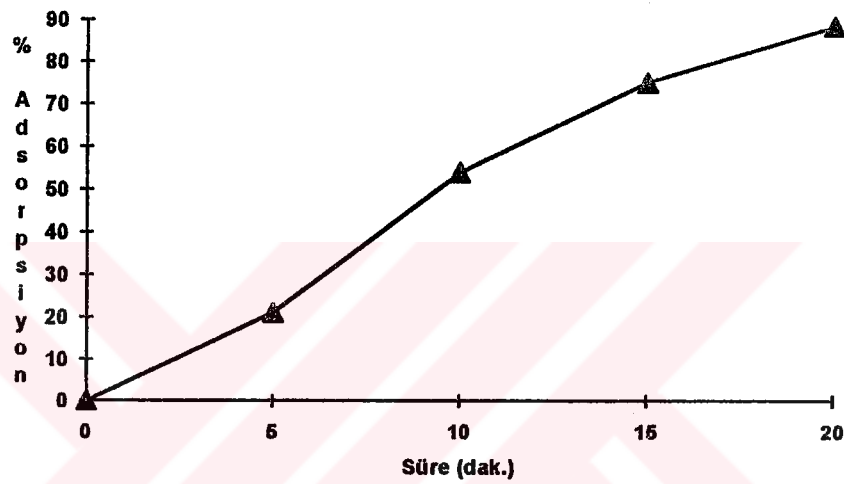


Şekil 5.20 %60 lik sülfat asidi ile aktifleştirilmiş FKAK nin süre-adsorpsiyon kapasitesi ilişkisi

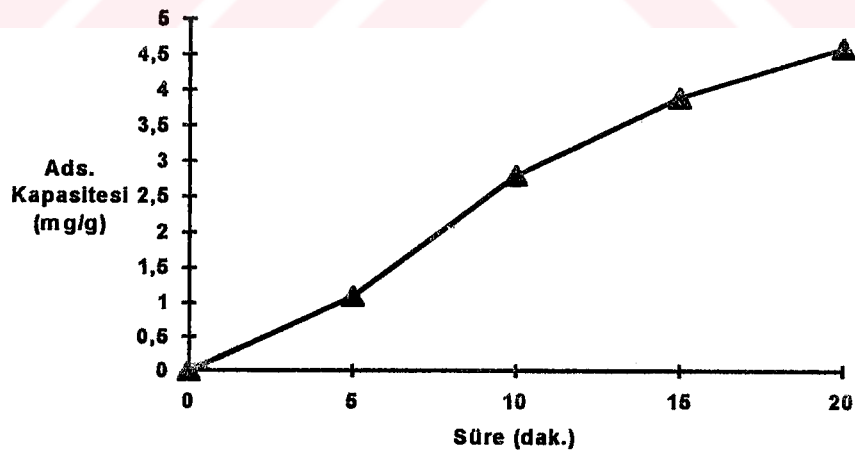
%70 lik sülfat asidi çözeltisi ile yapılan aktifleştirme ile elde edilen FKAK nun metilen mavisi adsorpsiyonuna ait veriler Tablo 5.10 ve Şekil 5.21 ile Şekil 5.22 de verilmiştir.

Tablo 5.10 %70 lik H_2SO_4 çözeltisi ile elde edilmiş FKAK'nın çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu-zaman ilişkisi

Süre (dak.)	Absorbans	Konsantrasyon (g/L) $\times 10^{-3}$	Adsorpsiyon (%)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mgM.M./g FKAK)
0	1.229	78.12	0	0
5	0.960	61.63	21.10	1.09
10	0.540	35.90	54.04	2.80
15	0.270	19.35	75.23	3.90
20	0.100	8.936	88.59	4.59



Şekil 5.21 %70 lik sülfat asidi ile aktifleştirilmiş FKAK nin süre-% adsorpsiyon eğrisi



Şekil 5.22 %70 lik sülfat asidi ile aktifleştirilmiş FKAK nin süre-adsorpsiyon kapasitesi ilişkisi

6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Orjinal fındık kabukları üzerinde yapılan analizler sonucunda elde edilen veriler Batı Karadeniz bölgesinde üretilen fındığın Doğu Karadeniz bölgesinde üretilen fındıktan farklı olduğunu ortaya koymaktadır.

Doğu Karadeniz yöresi fındık kabuklarında nem oranı %10,07 iken Batı Karadeniz yöresinde üretilen fındık kabuklarında bu oran %11,02 dir. Benzer şekilde Doğu Karadeniz yöresi fındık kabuklarının alt kalori değeri 4100 cal/g civarında iken Batı Karadeniz yöresi fındık kabuklarının alt kalori değeri 3996 cal/g dir. Kül oranı analizinde ise Doğu Karadeniz yöresi fındık kabuklarında %1,26; Batı Karadeniz yöresi fındık kabuklarında %1,23 değerleri elde edilmiştir.

Batı Karadeniz yöresi fındık kabuklarından elde edilen aktif karbon numuneleri üzerinde yapılan metilen mavisi adsorpsiyonu ve spesifik yüzey alanı analiz sonuçları Bölüm 5. de tablo ve grafik halinde sunulmuştur. Bu verilerden elde edilen bulgular aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

Fındık kabuğundan yapılmış aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonunda cihazın ölçüm hassasiyeti ve ölçümün alt sınırını tespit etmek için standart eğri verileri bir doğru denklemine uygulandı ve elde edilen doğru denklemi $y = -0,0458 + 16,319 x$ olarak katsayıları hesaplandı. Regrasyon katsayısı $r^2 = 0,9999958$ olarak bulundu. Bu denklem yardımıyla bulunan UV spektrofotometresinin ölçüm alt sınır konsantrasyon değeri $2,81 \times 10^{-3}$ g/L dir. Bu konsantrasyonda yapılan ölçümlerde cihazın gösterdiği absorbans değeri 0,000 dir. $2,8 \times 10^{-3}$ g/L konsantrasyonunda hazırlanan çözelti ile yapılan okuma aynı sonucu vermiştir. Yapılan çalışmalar da bu durum göz önüne alınmıştır.

Çinko klorür ile emprenye edilerek 923 K ile 1103 K arasındaki belirli sıcaklıklarda, fındık kabuğunun aktif karbon haline getirilmesinde, spesifik yüzeyin sıcaklık artışı ile azaldığı görülmektedir(bkz. Şekil 5.1). Buna karşın sıcaklık artışı ile kütle kaybı fazla değişmemektedir(bkz. Şekil 5.2). 1103 K de spesifik yüzey alanı küçülürken kütle kaybıda artmaktadır. Bu durum kütle kaybının artışı sırasında gözenek büyüklüğünün hızla artması sonucunda, spesifik yüzey alanın küçülmesine sebep olduğu şeklinde açıklanabilir(bkz. Şekil 5.3). Bu grafikten de görüldüğü gibi 923 K deki aktivasyon işleminde gözeneklilik yavaş yavaş artarken kütle kaybı da az olmaktadır. Dolayısıyla gözeneklilik artışının yavaş olması gerekir. Aksi takdirde sıcaklık artışı ile moleküler parçalanmalar(kraking) sonucunda kütle kaybı hızla artar ve gözeneklilikde hızlı bir şekilde büyür.

Sülfat asidi ile yapılan aktifleştirme işleminde kütle kaybındaki artış spesifik yüzey alanı artışına sebep olmakta ve kütle kaybı da direkt olarak sülfat asidi konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir(bkz. Şekil 5.4, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6). Dolayısıyla spesifik yüzeyin artması adsorpsiyon kapasitesinin artışına yol açacaktır. Bu nedenle sülfat asidi konsantrasyonundaki artışla yapılan aktivasyon işlemi spesifik yüzeyin büyümesine neden olmaktadır. Çalışmada beklenen spesifik yüzey alanı büyümesi gerçekleşmemiştir. Sülfat asidinin yüzde konsantrasyonu artırılarak ve işlem süresi uzatılarak istenilen spesifik yüzey alanı değerine erişilebilir. Ayrıca işlemde sıcaklık etkisi göz önüne alındığında bu değişime katkısı incelenebilir.

Sülfat asidi ile yapılan aktifleştirme işleminde kütle kaybı artışının spesifik yüzey alanının artışına sebep oluşu (bkz. Şekil 5.4, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6) ve sıcaklıkla yapılan aktivasyonla (bkz. Şekil 5.1, Şekil 5.2. ve Şekil 5.3) ile ilgili olarak 923 K de yapılan aktivasyon çalışmasındaki durumu yansıtmaktadır. Yani kütle kaybının yavaş, gözenek büyümesinin kontrollü ve parçalanmaların düzenli olması halinde yüzey alanı büyür.

923 K, 1023 K ve 1073 K de aktifleştirilen fındık kabuklarından yapılmış aktif karbonla yapılan metilen mavisi adsorpsiyonunda ilk 5 dakikada yüksek adsorpsiyona erişilmektedir(bkz. Şekil 5.7, Şekil 5.8, Şekil 5.11, Şekil 5.12, Şekil 5.13 ve Şekil

5.14). 5 inci dakikadan sonra adsorpsiyon yavaşlamakta hemen hemen 15 inci dakikada yüksek bir sınara erişmektedir. Ortalama olarak adsorpsiyon kapasiteleri 4,99 mg M.M./g FKAK civarındadır.

973 K ve 1103 K de elde edilen aktif karbon, metilen mavisini 10 uncu dakikada yüksek bir değere erişerek adsorplamaktadır(bkz. Şekil 5.9, Şekil 5.10, Şekil 5.15 ve Şekil 5.16). Bu sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla 4,22 mg M.M./g FKAK ve 4,11 mg M.M./g FKAK dur.

973 K ve 1103 K de elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasitelerinin 923 K, 1023 K ve 1073 K de elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasitelerinden az olduğu görülmektedir. 973 K ve 1103 K de elde edilen aktif karbonların spesifik yüzey alanları da diğerlerine göre daha düşüktür. Bu durumda adsorpsiyon kapasitelerinin diğer sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonlara nazaran daha az olduğu da açıklanmaktadır(Bkz. Tablo 5.1).

1103 K de elde edilen aktif karbon, yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi en düşük olan FKAK dır(bkz. Tablo 5.1, Tablo 5.2, Tablo 5.4, Tablo5.5, Tablo 5.6 ve Tablo 5.7). Bundan dolayı elde edilen sonuçlar uyumluluk göstermektedir.

973 K de elde edilen aktif karbona ait verilerin 923 K, 1023 K ve 1073 K de elde edilen aktif karbonlardan farklılaşması, aktifleştirme işlemi sırasında deneysel çalışmalardan kaynaklandığı düşünülse bile yüzey alan miktarı olarak çok büyük bir fark yoktur. Adsorpsiyon kapasitesi ile spesifik yüzey alanı değerleri kıyaslandığında birbirleriyle uyumluluk göstermektedir(bkz. Tablo 5.1 ve Tablo 5.4).

% 50 lik sülfat asidi çözeltisi ile yapılan aktivasyon çalışması sonucunda elde edilen aktif karbonun adsorpsiyonu bir eğri şeklinde ve limit bir değere ulaşmış gibi adsorpsiyon zamanla yavaşlamıştır(bkz. Tablo 5.8 ile Şekil 5.17 ve Şekil 5.18).

% 60 ve % 70 lik sülfat asidi zltisi ile yapılan aktifleştirme çalışmalarında ise sulu zltiden metilen mavisi adsorpsiyonu doğrusal bir artış göstermektedir(bkz. Tablo 5.9, Tablo 5.10 ile Şekil 5.19, Şekil 20, Şekil 5.21 ve Şekil 5.22).

Sülfat asidi konsantrasyonuna bağlı olarak meydana gelen yüzey alan büyümesi dikkate alınacak değerde değildir. Fakat asit konsantrasyonu artışı, metilen mavisi adsorpsiyonunun artmasına sebep olmaktadır. Asit konsantrasyonu, aktivasyon süresi ve sıcaklık arttırılırsa spesifik yüzey alanının büyümesi beklenebilir.



KAYNAKLAR

- [1] AÇIK, M., "Fındık Kabuklarının Değerlendirilmesi", Doktora Tezi, İTÜ Kimya Müh. Böl., İstanbul, 1977.
- [2] TORUL, O., SERİN, S., ASLAN, R., "Organik Endüstriyel Laboratuvarı Notları" K.T.Ü. Yayınları, s.137-139, s. 141-143, TRABZON, 1984.
- [3] YILDIZ, S., "Fizikokimya-I", Cilt 1, s. 297-307, KONYA, 1995.
- [4] SANIGÖK, Ü., "Anorganik Endüstriyel Kimya", İ.Ü. Yayınları, s. 82-86, İstanbul, 1987.
- [5] BERKEM, A.R., BAYKUT, S., BERKEM, M. L., "Fizikokimya", Cilt I, İ.Ü. Yayınları, s. 109, İSTANBUL, 1994.
- [6] BRUNAUER, EMMETT, TELLER, "J. Chem Soc.", 57, 1754(1935);-59, 1559(1937); 59, 2582(1937).
- [7] HALSEY, G.D., "Disc. Faraday Soc.", 8, 54, 1950.
- [8] HARKINS ve JURA; "J. Am. Chem. Soc.", 66, 1366, 1944.
- [9] MARON, BOBALEK, FOK, "J.Colloid Sci.", 11, 21, 1956.
- [10] ÖNOL, N., "Fındık Kabuklarından Aktif Kömür Eldesi Hakkında Araştırma", İ.T.Ü. Dergisi, Cilt 30, Sayı 4, s. 20-25, İSTANBUL, 1972.
- [11] ÇAKMAN, A., "Fındık Bibliyografyası", Türdok Yayınları, Bibliyografya Serisi, No 12, ANKARA, 1972.
- [12] SMİSEK, M., Cerny, S., "Active Carbon", 1970.

[13] HOUGHTON, P.R., WILDMAN, J., "Chem. Process Eng.", 52, 61-64, 1971.

[14] BERKEM, A.R., BAYKUT, S., BERKEM, M. L., "Fizikokimya", Cilt II, İ.Ü. Yayınları, s. 831-858, İSTANBUL, 1994.

[15]SCHANZ, J. J. Jr., PARRY, R. H., "Ind. Eng. Chem.", 45, 24, 1963.

[16] GÜLTEKİN, N., TORUL, O., SERİN, S., "Endüstriyel Kimya-I Laboratuvar Notları", K.T.Ü. Yayınları, s. 36-40, TRABZON, 1986.



ÖZGEÇMİŞ

Murat TUNA 1970 yılında Hendek'te doğdu. İlk ve ortaokul tahsilini Hendek'te tamamladı. 1987 yılında Adapazarı II. Endüstri Meslek Lisesi Elektronik Bölümü'nden mezun oldu. 1988 yılında kayıt olduğu Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 1992 yılında bitirdi. 1992-1993 öğretim yılında Hendek ilçesi Ortaköy İlköğretim Okulu'nda vekil öğretmen olarak görev yaptı. 1994 yılında SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 1993 yılında atandığı Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Görevlisi görevine halen devam etmektedir.