

**BİTKİSEL ATIKLARDAN AKTİF KARBON  
ÜRETİMİNİN OPTİMİZASYONU VE  
ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN  
KARAKTERİZASYONU**

**Metin AÇIKYILDIZ**

**Doktora Tezi  
Kimya Anabilim Dalı  
Prof. Dr. Ahmet GÜRSES  
2011  
Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

BİTKİSEL ATIKLARDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİNİN  
OPTİMİZASYONU VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN  
KARAKTERİZASYONU

Metin AÇIKYILDIZ

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZURUM

2011

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Ahmet GÜRSES danışmanlığında, Metin AÇIKYILDIZ tarafından hazırlanan bu çalışma, 28/03/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mahir ALKAN

İmza : 

Üye : Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

İmza : 

Üye : Prof. Dr. Samih BAYRAKÇEKEN

İmza : 

Üye : Prof. Dr. Ümit DEMİR

İmza : 

Üye : Prof. Dr. Semra KARACA

İmza : 

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Prof. Dr. Ömer AKBULUT**

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Doktora Tezi

### BİTKİSEL ATIKLARDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİNİN OPTİMİZASYONU VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Metin AÇIKYILDIZ

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

Bu çalışmada, bitkisel atıklardan aktif karbon üretimi, üretilen aktif karbonun karakterizasyonu ve üretim şartlarının optimizasyonu amaçlanmıştır. Bunun için, kuşburnu, kızılıçık, iğde ve pamuk çekirdekleri ile çam talaşı gibi çeşitli üretim ve işleme aşamalarından sonra oluşan atıklar hammadde olarak kullanılmıştır. Fiziksel ve kimyasal özellikleri; termal, elementel, kısa ve FT-IR analiziyle belirlenen hammaddelerden aktif karbon üretiminde kimyasal aktivasyon tercih edilmiştir. Üretilen aktif karbonların yüzey alanı ve metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi üzerine; impregnant türü, impregnant oranı, impregnasyon süresi ve karbonizasyon sıcaklığı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.  $ZnCl_2$  ve  $K_2CO_3$  ile farklı oranlarda (0,5-2,0 w/w) ve farklı sürelerde impregne edilen (1-3 saat) hammaddeler azot atmosferinde,  $10^0C/dak.$  ısıtma hızında farklı karbonizasyon sıcaklıklarına ( $300-800^0C$ ) ısıtılmıştır. Üretilen örneklerin spesifik yüzey alanları gaz adsorpsiyonuyla, metilen mavisi indeksi ise sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuyla belirlenmiştir. Deneysel parametrelerin optimizasyonu MINITAB 15 paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

$ZnCl_2$  eşliğinde düşük sıcaklıklardaki karbonizasyon sonucu kuşburnu, kızılıçık, iğde, pamuk çekirdekleri ve çam talaşı ile sırasıyla 1408, 1549, 1813, 1372 ve 1825  $m^2/g$  yüzey alanına sahip aktif karbon örnekleri üretilmiştir. Ölçülen yüzey alanı değerlerinin,  $K_2CO_3$  ile yüksek sıcaklıklarda üretilen örneklerle kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. İmpregnant ve hammadde türü, impregnant oranı, impregnasyon süresi ve karbonizasyon sıcaklığı gibi proses parametrelerinin üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri üzerine önemli etkilerinin bulunduğu tespit edilmiştir.

**2011, 133 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Aktif karbon, adsorpsiyon, spesifik yüzey alanı, metilen mavisi indeksi, termal analiz, optimizasyon

## ABSTRACT

Ph.D. Thesis

### THE OPTIMIZATION OF THE PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM PLANT WASTES AND THE CHARACTERIZATION OF ADSORPTIVE PROPERTIES

Metin AÇIKYILDIZ

Atatürk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

In this study, the preparation of activated carbon from plant wastes, the characterization of produced activated carbon and the optimization of production conditions were aimed. For this, the rosehip seeds, cornelian cherry stones, oleaster seeds, cottonseeds and pine sawdust, which are formed from some of the process and producing stages, were used as raw materials. The chemical activation was preferred for the activation carbon from raw materials which are characterized by thermal, elemental, proximate and FT-IR analysis. The effect of impregnant and raw material type, impregnation ratio, impregnation time and carbonization temperature on the surface area and methylene blue sorption capacities of produced activated carbons were investigated. The raw materials impregnated with  $ZnCl_2$  and  $K_2CO_3$  in different ratio (0.5-2.0 w/w) and times (1-3 hours) were heated to different carbonization temperatures (300-800°C) under  $N_2$  atmosphere with constant heating rate (10°C/min). The specific surface area and methylene blue index of produced activated carbons were determined by gas adsorption and methylene blue adsorption from aqueous solution, respectively. The optimization of the experimental parameters was done by using MINITAB 15 software.

The activated carbon samples with 1408, 1549, 1813, 1372, and 1825 m<sup>2</sup>/g surface area were produced by using  $ZnCl_2$  at low temperatures for rosehip seeds, cornelian cherry stones, oleaster seeds, cottonseeds and pine sawdust, respectively. The experimental results show that surface area values of the samples in the  $ZnCl$  series are much higher than in the  $K_2CO_3$  series. It was determined that the process parameters such as impregnate type, impregnation ratio, impregnation time, and carbonization temperature have significant effect on the surface properties of produced activated carbons.

**2011, 133 pages**

**Keywords:** Activated carbon, adsorption, specific surface area, methylene blue index, thermal analysis, optimization

## TEŞEKKÜR

Bu araştırmayı yürütürken çalışmalarımada maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜRSES'e en içten şükranlarımı sunarım.

Çalışmanın her aşamasında desteklerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Semra KARACA'ya ve Sayın Doç. Dr. Çetin DOĞAR'a, değerli görüş ve katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Samih BAYRAKÇEKEN'e, Sayın Prof. Dr. Mahir ALKAN'a, Sayın Doç. Dr. Nurtaç CANPOLAT'a, analizler için yardımlarından dolayı Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER'e ve Sayın Dr. Jale SEZEK'e, Gıda Mühendisliği bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Nesimi AKTAŞ'a, Fen Fakültesi Kimya bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR'e ve Sayın Dr. Ebru METE'ye, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü uzmanlarından Sayın Evrim YAKUT'a, Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Mehmet DOĞAN ve ekibine, Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Vural BÜTÜN'e, katkılarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ, Sayın Nevin AYDUSLU'ya ve Sayın Ahmet ARSLAN'a teşekkür ederim.

Doktora öğrenimimi BİDEB (2211) yurtiçi doktora burs programıyla 2006 bursiyeri olarak ve çalışmayı 108T986 nolu hızlı destek projesi kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Desteklerini her zaman yanımda hissettiğim araştırma grubumuz üyelerine, aileme ve benimle her türlü zorluğu paylaşan eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Metin AÇIKYILDIZ

Mart 2011

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	ix
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
1.1. Çevre sorunları .....	1
1.2. Atık karakterizasyonu .....	3
1.3. Atıkların bertarafı .....	4
1.4. Adsorpsiyon .....	5
1.4.1. Adsorbentler .....	7
1.5. Aktif karbon ve özellikleri .....	8
1.6. Aktif karbon üretimi .....	11
1.6.1. Fiziksel aktivasyon .....	14
1.6.2. Kimyasal aktivasyon .....	15
1.7. Aktif karbonun poroz yapısı ve modeller .....	19
1.7.1. Matkap deliği modelleri .....	21
1.7.2. Dallanmış ağaç modeli .....	22
1.7.3. Norit modeli .....	23
1.7.4. Benzen hegzaklorit'ten üretilen karbon .....	24
1.7.5. Patates cipsi modelleri .....	25
1.7.6. Kaneko <i>et al.</i> (1992)'nin modelleri .....	26
1.8. Adsorpsiyon izotermi .....	28
1.8.1. Langmuir izoterm eşitliği .....	28
1.8.2. Brunauer, Emmet ve Teller (BET) izoterm eşitliği .....	30
1.8.3. Dubinin-Radushkevitch (D-R) izoterm eşitliği .....	31
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ</b> .....	33
<b>3. MATERYAL ve METOT</b> .....	51
3.1. Materyaller .....	51

3.1.1. Termal analiz.....	51
3.1.2 Elementel analiz .....	54
3.1.3. Kısa analiz .....	55
3.1.3.a. Nem tayini .....	55
3.1.3.b. Kül tayini.....	56
3.1.3.c. Uçucu madde tayini.....	56
3.1.3.d. Sabit karbon tayini.....	57
3.1.4. FT-IR analizi .....	58
3.2. Metot .....	61
3.2.1. Kimyasalla muamele (impregnasyon).....	61
3.2.2. Karbonizasyon aşaması .....	61
3.2.3. Boyar madde adsorpsiyon kapasitesi .....	63
3.2.4. Yüzey alanı.....	66
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>67</b>
4.1 İmpregnant Türünün Etkisi .....	67
4.1.1 Karbonize edilmiş örneklerin ZnCl <sub>2</sub> ile impregnasyonu.....	67
4.1.2. İmpregnasyon ve karbonizasyonun birlikte uygulanması .....	68
4.1.3. Örneklerin ZnCl <sub>2</sub> ile impregnasyon sonrası karbonizasyonu.....	69
4.1.4. Örneklerin K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile impregnasyon sonrası karbonizasyonu .....	70
4.2 Karbonizasyon Sıcaklığının Etkisi .....	70
4.3 İmpregnant Oranının Etkisi .....	84
4.4 İmpregnasyon Süresinin Etkisi.....	97
4.5. Tane Boyutunun Etkisi .....	100
4.6 Hazırlanan Aktif Karbon Örneklerinin Yüzey Özellikleri .....	101
4.7. Deneysel Verilerin Modellenmesi ve Optimizasyon.....	104
<b>5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>	<b>119</b>
KAYNAKLAR .....	125



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Dünya su kaynakları .....	1
Şekil 1.2. Karbonun allotropları.....	10
Şekil 1.3. Aktif karbondaki fonksiyonel gruplar.....	11
Şekil 1.4. Bitkilerde selüloz, lignin ve hemiselüloz kompoziti.....	17
Şekil 1.5. Selüloz'un moleküler yapısı .....	17
Şekil 1.6. Lignin polimerinde tekrarlanan birim ve polimerin küçük bir bölümü .....	18
Şekil 1.7. Hemiselüloz'un moleküler yapısı .....	18
Şekil 1.8. Karbon türevleri için lokal moleküler yönelme .....	19
Şekil 1.9. Porozite için önerilen modelde izometrik ve izometrik olmayan matkap delikleri .....	22
Şekil 1.10. Dallanmış ağaç modeli.....	23
Şekil 1.11. Aktif karbon yapısı için Norit modeli ve tabakaların uzaklaştırılmasını sağlayan aktivasyon prosesi .....	24
Şekil 1.12. Polifenilen modeli.....	24
Şekil 1.13. Aktif karbon yüzeyindeki grafen tabakalarını gösteren patates cipsi modeli ve muhtemel yarık tipi aktif merkezler .....	26
Şekil 1.14. Yüzey alanı hesabında kullanılan ve karbon poliheksagonlarından oluşmuş moleküller .....	27
Şekil 3.1. Çam talaşı için termal gravimetrik analiz sonuçları .....	51
Şekil 3.2. Kuşburnu çekirdekleri için termal analiz sonuçları .....	52
Şekil 3.3. Kızılılık çekirdekleri için termal analiz sonuçları .....	53
Şekil 3.4. Pamuk çekirdekleri için termal analiz sonuçları.....	53
Şekil 3.5. İğde çekirdekleri için termal analiz sonuçları .....	54
Şekil 3.6 Çam talaşına ait IR spektrumu.....	58
Şekil 3.7 Kuşburnu çekirdeklerine ait IR spektrumu .....	59
Şekil 3.8 Kızılılık çekirdeklerine ait IR spektrumu.....	59
Şekil 3.9 İğde çekirdeklerine ait IR spektrumu.....	60
Şekil 3.10 Pamuk çekirdeklerine ait IR spektrumu.....	60
Şekil 3.11. Aktif karbon üretiminde kullanılan düzenek .....	62
Şekil 3.12. Azot gazı akış hızı ve flowmetre bilye yüksekliği ilişkisi .....	63

Şekil 3.13. Metilen mavisinin molar adsorpsiyon katsayısının dalga boyuyla değişimi .....	64
Şekil 3.14. Metilen mavisi kalibrasyon eğrisi.....	65
Şekil 4.1. Karbonizasyon sıcaklığının 1,5:1 oranında $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine etkisi.....	74
Şekil 4.2 Karbonizasyon sıcaklığının 1,5:1 oranında $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanına etkisi .....	75
Şekil 4.3. Karbonizasyon sıcaklığının farklı oranlarda $ZnCl_2$ ile iğde çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine etkisi .....	76
Şekil 4.4. Karbonizasyon sıcaklığının farklı oranlarda $ZnCl_2$ ile pamuk çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine etkisi .....	77
Şekil 4.5. Karbonizasyon sıcaklığının farklı oranlarda $ZnCl_2$ ile iğde çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanına etkisi .....	78
Şekil 4.6. Karbonizasyon sıcaklığının farklı oranlarda $ZnCl_2$ ile pamuk çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanına etkisi .....	78
Şekil 4.7. Karbonizasyon sıcaklığının $K_2CO_3$ ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine etkisi .....	79
Şekil 4.8. Karbonizasyon sıcaklığının $K_2CO_3$ ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanına etkisi .....	80
Şekil 4.9. 400 $^{\circ}C$ 'de $K_2CO_3$ ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin yıkama sonrası süzüntüleri .....	81
Şekil 4.10. 400 $^{\circ}C$ 'de $K_2CO_3$ ile hazırlanan aktif karbon örneklerinden yıkama sonrası elde edilen çözünen bileşenlere ait FT-IR spektrumu.....	82
Şekil 4.11. İmpregnant oranının $ZnCl_2$ ile 400 $^{\circ}C$ 'de hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine etkisi .....	88
Şekil 4.12. İmpregnant oranının $ZnCl_2$ ile 400 $^{\circ}C$ 'de hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanlarına etkisi.....	88
Şekil 4.13. İmpregnant oranının farklı sıcaklıklarda $ZnCl_2$ ile iğde çekirdeklerinden hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine etkisi .....	89
Şekil 4.14. İmpregnant oranının farklı sıcaklıklarda $ZnCl_2$ ile iğde çekirdeklerinden hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanına etkisi .....	90
Şekil 4.15. İmpregnant oranının farklı sıcaklıklarda $ZnCl_2$ ile pamuk çekirdeklerinden hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine etkisi .....	91

Şekil 4.16. İmpregnant oranının farklı sıcaklıklarda $ZnCl_2$ ile pamuk çekirdeklerinden hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanına etkisi .....	91
Şekil 4.17. İmpregnant oranının farklı sıcaklıklarda $K_2CO_3$ ile kuşburnu çekirdeklerinden hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine etkisi .....	92
Şekil 4.18. İmpregnant oranının farklı sıcaklıklarda $K_2CO_3$ ile kuşburnu çekirdeklerinden hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanına etkisi .....	92
Şekil 4.19. İmpregnant oranının farklı sıcaklıklarda $K_2CO_3$ ile çam talaşından hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine etkisi .....	94
Şekil 4.20. İmpregnant oranının farklı sıcaklıklarda $K_2CO_3$ ile çam talaşından hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanına etkisi .....	94
Şekil 4.21. İmpregnant oranının farklı sıcaklıklarda $K_2CO_3$ ile kızılçık çekirdeklerinden hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine etkisi .....	95
Şekil 4.22. İmpregnant oranının farklı sıcaklıklarda $K_2CO_3$ ile kızılçık çekirdeklerinden hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanına etkisi .....	96
Şekil 4.23. İmpregnasyon süresinin aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine etkisi .....	99
Şekil 4.24. İmpregnasyon süresinin aktif karbon örneklerinin yüzey alanına etkisi .....	99
Şekil 4.25. $ZnCl_2$ ile impregne edilmiş çam talaşıyla $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ de hazırlanmış aktif karbon örneği için SEM görüntüleri.....	102
Şekil 4.26. $ZnCl_2$ ile impregne edilmiş kuşburnu çekirdekleriyle $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ de hazırlanmış aktif karbon örneği için SEM görüntüleri .....	102
Şekil 4.27. $ZnCl_2$ ile impregne edilmiş kızılçık çekirdekleriyle $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ de hazırlanmış aktif karbon örneği için SEM görüntüleri .....	103
Şekil 4.28. Kuşburnu çekirdeklerinden $ZnCl_2$ ile üretilen aktif karbon örnekleri için fonksiyonel yüzey analizi sonuçları .....	113
Şekil 4.29. Çam talaşından $ZnCl_2$ ile üretilen aktif karbon örnekleri için fonksiyonel yüzey analizi sonuçları.....	115
Şekil 4.30. Kızılçık çekirdeklerinden $ZnCl_2$ ile üretilen aktif karbon örnekleri için fonksiyonel yüzey analizi sonuçları .....	117

## ÇİZELGELER DİZİNİ

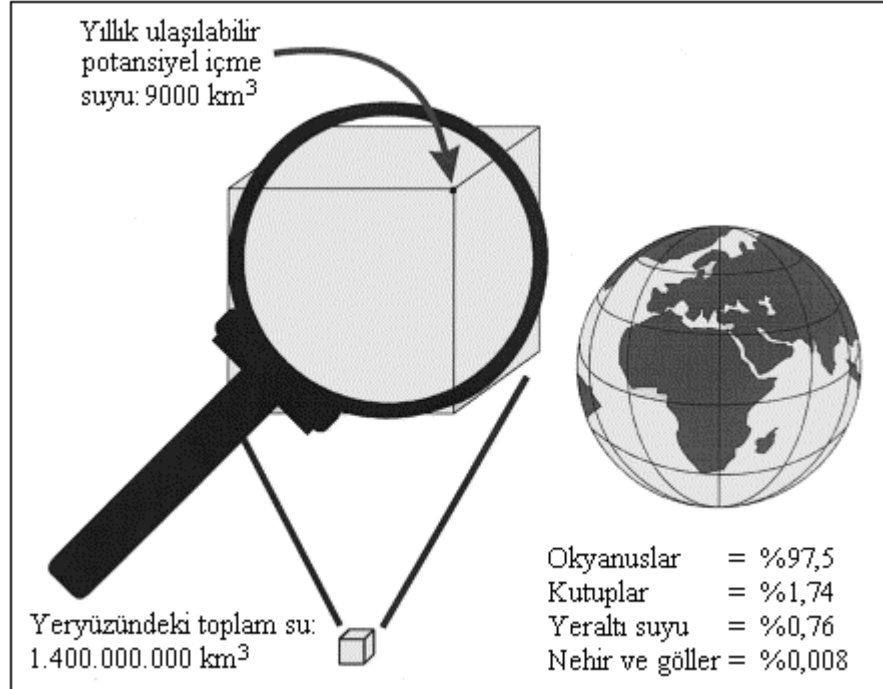
Çizelge 1.1. Temel endüstri grupları ve zehirli atıkları .....	2
Çizelge 1.2. Atık su arıtımında kullanılan çeşitli adsorbentler .....	7
Çizelge 1.3. Aktif karbon üretiminde kullanılan materyallerin özellikleri .....	13
Çizelge 1.4. Mikro poroz karbonların modellemede kullanılacak baskın özellikleri .....	21
Çizelge 2.1. Aktif karbon üretimine yönelik bazı çalışmalar ve elde edilen bulgular .....	34
Çizelge 3.1. Hammaddelerin elementel analiz sonuçları .....	55
Çizelge 3.2. Hammaddelerin kısa analiz sonuçları .....	57
Çizelge 4.1. Farklı hammaddelerle üretilen aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksleri, yüzey alanları ve verimleri .....	67
Çizelge 4.2. Farklı hammaddelerin sulu ortamda karbonizasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksleri, yüzey alanları ve verimleri .....	68
Çizelge 4.3. Farklı hammaddelerin $ZnCl_2$ ile impregnasyon sonrası karbonizasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksleri, yüzey alanları ve verimleri .....	69
Çizelge 4.4. Farklı hammaddelerin $K_2CO_3$ ile impregnasyon sonrası karbonizasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksleri, yüzey alanları ve verimleri .....	70
Çizelge 4.5. Karbonizasyon sıcaklığının aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indekslerine, yüzey alanlarına ve verimlerine etkisi .....	71
Çizelge 4.6. Karbonizasyon sıcaklığının $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin elementel kompozisyonuna etkisi .....	83
Çizelge 4.7. İmpregnant oranının aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indekslerine, yüzey alanlarına ve verimlerine etkisi .....	84
Çizelge 4.8. İmpregnant oranının $800^{\circ}C$ 'de $K_2CO_3$ ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin elementel kompozisyonuna etkisi .....	97
Çizelge 4.9. İmpregnasyon süresinin aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indekslerine, yüzey alanlarına ve verimlerine etkisi .....	98
Çizelge 4.10. Tane boyutunun aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indekslerine, yüzey alanlarına ve verimlerine etkisi .....	100

Çizelge 4.11. Kuşburnu çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisini indekslerinin sıcaklıkla değişimine ait eğri tahmini analiz sonuçları.....	105
Çizelge 4.12. Kuşburnu çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanlarının sıcaklıkla değişimine ait eğri tahmini analiz sonuçları .....	106
Çizelge 4.13. Çam talaşıyla hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisini indekslerinin sıcaklıkla değişimine ait eğri tahmini analiz sonuçları .....	107
Çizelge 4.14. Çam talaşıyla hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanlarının sıcaklıkla değişimine ait eğri tahmini analiz sonuçları .....	108
Çizelge 4.15. Kızılıcak çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisini indekslerinin sıcaklıkla değişimine ait eğri tahmini analiz sonuçları.....	109
Çizelge 4.16. Kızılıcak çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanlarının sıcaklıkla değişimine ait eğri tahmini analiz sonuçları .....	110
Çizelge 4.17. $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisini adsorpsiyon kapasiteleriyle karbonizasyon sıcaklığı arasındaki ilişki .....	111
Çizelge 4.18. $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanlarıyla karbonizasyon sıcaklığı arasındaki ilişki .....	112
Çizelge 4.19. Kuşburnu çekirdeklerinden üretilen aktif karbon örnekleri için deneysel sonuçlar .....	114
Çizelge 4.20. Çam talaşından üretilen aktif karbon örnekleri için deneysel sonuçlar .....	116
Çizelge 4.21. Kızılıcak çekirdeklerinden üretilen aktif karbon örnekleri için deneysel sonuçlar .....	118
Çizelge 5.1. Farklı hammaddeler ve imregnatlarla üretilen en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonların üretim şartları ve özellikleri .....	121
Çizelge 5.2. Benzer hammaddeler ve/veya impregnantlar kullanılarak üretilmiş aktif karbon örnekleri ve özellikleri .....	122
Çizelge 5.3. Çam talaşıyla üretilen aktif karbon örneği için maliyet analizi .....	123

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Çevre sorunları

Günümüz dünyasının en ciddi problemlerinin başında hiç kuşkusuz çevre sorunları gelmektedir. En önemli çevre sorunu ise temiz su kaynakları ve sağlıklı içme suyu sorunudur. Şekil 1.1'de gösterilen küp yeryüzünde mevcut su miktarını (okyanuslar, göller, nehirler, kutuplar, yeraltı suları, biyosfer ve atmosferdeki su), büyütülmüş küçük küp ise içme suyu miktarını temsil etmektedir. Bu şekilde yerküre ve küçük küp aynı ölçekte gösterilmiştir. Küçük küple gösterilen yaklaşık  $9000 \text{ km}^3$  hacmindeki yıllık potansiyel içme suyu miktarı temiz su kaynaklarının önemini açıkça ortaya koymaktadır (Bauer *et al.* 1999).



Şekil 1.1. Dünya su kaynakları

Temiz içme suyunun az ve pahalı olduğu Ortadoğu gibi çöl bölgelerinde işlenmiş (arıtılmış) suların hem tarımsal hem de evsel amaçlar için yeniden kullanımı ekonomik değer taşımaktadır. Bununla birlikte arıtılmış sular; organikler, çözünmüş katılar, amonyak, bor ve ağır metaller gibi kullanım öncesi işlem gerektiren çeşitli kirlilikler barındırmaktadır (Shpiner *et al.* 2009).

Endüstriyel üretim, tarımsal faaliyetler ve kentleşme sonucu büyük miktarlarda atık, katı, sıvı ya da gaz formunda çevreye salınmaktadır. Bu atıkların hatırı sayılır bir kısmını ise canlı yaşamını tehdit edecek nitelikte tehlikeli atıklar oluşturmaktadır. Bu atıkların kontrollü salınımı ve bunlara karşı alınacak önlemler pek çok araştırmayı da beraberinde getirir. Temel endüstri alanları ve bunların atıkları Çizelge 1.1'de gösterilmiştir.

**Çizelge 1.1.** Temel endüstri grupları ve zehirli atıkları

<b>Endüstri grubu</b>	<b>Üretilen potansiyel tehlikeli atıklar</b>
Plastik sanayi	Organik klor bileşikleri
Tarımsal ilaç sanayi	Organik klor bileşikleri, organik fosfat bileşikleri
İlaç sanayi	Organik çözücüler ve kalıntıları, çinko ve cıva gibi ağır metaller
Boya sanayi	Ağır metaller, pigmentler, çözücüler, organik kalıntılar
Petrol ve petrol ürünleri sanayi	Petrol, fenoller ve organik bileşikler, ağır metaller, amonyum bileşikleri, tuzlar, asitler ve bazlar
Metal sanayi	Ağır metaller, floritler, siyanitler, asidik ve bazik temizleme çözücüler, pigmentler, yağlar, fenoller, aşındırıcılar ve kaplama tuzları
Deri sanayi	Ağır metaller, organik çözücüler
Tekstil sanayi	Ağır metaller, boyalar, organik klor bileşikleri ve çözücüler

Ağır metal iyonları, aromatik bileşenler (fenolik türevler, polisiklik aromatik bileşenler gibi), ve boyalar yaygın endüstriyel kullanımlarından dolayı sıklıkla çevreye verilirler.

Bu türler, atık sulardaki yaygın kirleticiler olup pek çoğu kanserojen ve toksiktir. Örneğin cıva ve kadmiyum gibi çevresel zararı bilinen krom (VI); bakteriler, bitkiler, hayvanlar ve insanlar için de oldukça toksiktir. Ayrıca ağır metaller biyolojik olarak bozunmaz ve canlı organizmalarda birikerek çeşitli zararlara ve düzensizliklere yol açar. Bu nedenle bu tür atıkların çevrede özellikle sulardaki varlığı kontrol edilmelidir. Klorlü fenol bileşenleri düşük konsantrasyonlarda bile canlılara zararlı olmalarından dolayı öncelikli dikkate alınması gereken atıklardır. 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) bomba ve patlayıcıların yapımında kullanılan nitro-aromatik bir moleküldür. Bu bileşikler tedavilere cevap vermeyen nitelikte toksik ve çeşitli canlılar için genetik kusurlara neden olan türdedir. Tekstil ve kâğıt boyamada ve petrol ürünlerinde katkı maddesi olarak kullanılan pek çok sentetik boya, atık sulara şiddetli renk değişimine yol açan ve giderimi zor olan atıklardır (Crini 2005).

## **1.2. Atık Karakterizasyonu**

Etkili bir endüstriyel atık yönetim planı için atık karakterizasyonu önemli bir gerekliliktir. Atıkların işlenmesi ve kontrolü için stratejilerin uygulamaya konulmasından önce atıkların tehlikeli bileşenler içerip içermediğinin bilinmesi gereklidir. Endüstriyel atıkların karakterizasyonu için izlenen yollardan biri de, elektrolizle kaplama, petrol, tarım ilacı, kurşun-asit pil sanayi, deri sanayi gibi zararlı atık riski yüksek endüstrileri taramak ve aşağıdaki hususları dikkate alarak atıkların doğası hakkında bilgi toplamaktır.

- Atık karakterizasyonu sürecinde, uyumlu ve uyumsuz atıkları içeren atık sınıflandırması yapılmalı ve takip için her bir tür içindeki kritik kimyasallar belirlenmelidir.
- Karışımlardaki olası sonuçlarla birlikte potansiyel uyumsuz atıklar belirlenmelidir.
- Ayrıca birbiriyle uyumlu ve hatta çok benzer atıklar belirlenmelidir.



Atık belirleme işleminden sonra, zararlı atıklar taşıdıkları risklere dayalı olarak karakterize edilebilir. Bu tip atıklar üç kategoride incelenebilir.

1. Yüksek risk taşıyan atıklar: yüksek konsantrasyonda klorürlü çözücüler, siyanit atıkları, dioksin temelli atıklar, poliklorobifenil atıkları gibi oldukça toksik, hareketli, dirençli ve/veya canlı dokusunda biriken bileşenleri içeren atıklardır.
2. Orta derecede risk taşıyan atıklar: Bu atıklar, oldukça toksik ve yüksek risk grubunda olmasından dolayı krom (VI) dışındaki metal hidroksit çamurlarını içerirler. Nispeten düşük çözünürlüğe ve mobiliteye sahip toksik metaller bu gruptaki yer alır.
3. Düşük risk taşıyan atıklar: Bu grupta öncelikle daha az zararlı ve kendiliğinden bozunabilen atıklar yer alır (Misra and Pandey 2005).

### **1.3. Atıkların bertarafı**

Atık suların kirliliklerin uzaklaştırılması için geliştirilen metotlar, biyolojik, kimyasal ve fiziksel olmak üzere üç kategoride incelenebilir. Tüm bu metotlar çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Atıkların kompleks doğası gereği bir yöntemin tek başına etkili olması beklenemez. Pratikte, en ekonomik yolla istenen su kalitesine, sıklıkla farklı proseslerin kombinasyonu kullanılarak ulaşılabilmektedir.

Fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotlar aşağıdaki gibidir;

Fiziksel metotlar; eleme, parçalama, akış hızı dengeleme, sedimentasyon, flotasyon, filtrasyon, ters osmoz. Kimyasal metotlar; kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, dezenfeksiyon, klorlama, ozonlama, ileri yükseltgeme işlemi, koagülasyon. Biyolojik metotlar; aktif çamur prosesi, havalandırılmalı lagün, damlatılmalı filtreler, biyofilm, havuz stabilizasyonu, anaerobik arıtma, azot ve fosfor giderimi.

Çok sıkı yasal önlemlerin alınması ve atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılması için etkili teknolojilerin geliştirilmesi gerekmektedir. Endüstriyel atık sulardan metallerin ve organik bileşenlerin uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılan uygulamalar arasında; biyolojik işlemler, membran prosesleri, ileri oksidasyon prosesleri, kimyasal ve elektrokimyasal teknikler ve adsorpsiyon prosesleri yer almaktadır. Önerilen tüm bu işlemler içinde sorbentlerin kullanıldığı adsorpsiyon prosesi yüksek kalitede ürün (işlenmiş atık su) ortaya koymasından dolayı en popüler metotlardan biridir. Aynı zamanda bu metot analitik ayırma amacıyla ve su arıtımı için etkili, verimli ve ekonomik bir metottur.

#### **1.4. Adsorpsiyon**

Katıyı oluşturan tanecikleri bir arada tutan kuvvetlerin doğası ne olursa olsun her bir iyon, atom ya da molekülün etrafında bir çekim alanı oluşturduğu düşünülebilir. Katının yüzeyinde de bu böyle bir çekim alanının varlığından söz edilebilir. Yüzeydeki bu kuvvetlerden dolayı, katı temas halinde olduğu ortamdaki tanecikleri çekme eğilimindedir. Bu yüzden, katı yüzeyi bir gaz ya da sıvı ile temas halinde olduğu zaman gaz ya da sıvının katı yüzeyindeki derişimi her zaman bulk faza göre daha fazladır. Bu durum adsorpsiyon olarak adlandırılır. Gazın ya da sıvının katı yüzeyine adsorpsiyonu yoluyla denge kısmen sağlanmış olur. Yüzeye tutunan tür adsorbat, tutunmanın gerçekleştiği tür ise adsorbent olarak adlandırılır. Bir gazın katı ya da sıvı yüzeye adsorpsiyonu, sistemin serbest enerjisindeki azalmanın eşlik ettiği kendiliğinden gerçekleşen bir prosestir. Dahası, adsorplanmış gaz moleküllerinin serbestlik derecesi gaz haldeki moleküllere oranla daha düşüktür. Bu durum adsorpsiyon sırasında entropi de bir azalmaya yol açar.

Serbest enerji, entalpi ve entropi kavramları arasındaki termodinamik ilişki ve adsorpsiyon prosesinde etkin kuvvetlerin doğası gereği adsorpsiyon entalpisinin negatif yani adsorpsiyonun ekzotermik karakterde olması gerektiği söylenebilir. Ancak, hidrojenin cam, oksijenin gümüş ve hidrojenin demir üzerine adsorpsiyonunu konu alan çalışmaların sonuçlarında olduğu gibi endotermik yapıda olan adsorpsiyon bulguları da

literatürde yer almaktadır. Bu proseslerin endotermik karakter taşınması, adsorpsiyon sürecinde moleküllerin ayrılmasından dolayı adsorbatın veya adsorbentın entropisindeki artış ile açıklanabilir.

Adsorpsiyonda etkin kuvvetlerin doğasına bağlı olarak iki tür adsorpsiyondan bahsedilebilir. Bunlardan ilki fiziksel (van der Waals) adsorpsiyon ikincisi ise kimyasal adsorpsiyondur (kemisorpsiyon). Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat, yüzeye nispeten zayıf van der Waals kuvvetleriyle tutunur. Kemisorpsiyon adsorbat molekülleriyle katı yüzey arasında bir kimyasal reaksiyonla sonuçlanan elektron paylaşımını veya alışverişini gerektirir. Adsorbat ve adsorbent arasında oluşan bağ temel olarak kimyasal bağdır ve fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetlidir. İki adsorpsiyon türü arasındaki en yaygın fark adsorpsiyon entalpisinin büyüklüğüdür. Yoğunlaşmada olduğu gibi fiziksel adsorpsiyonda da entalpi değeri 10-20 kJ/mol'ün üzerine çıkmazken kimyasal adsorpsiyonda bu değer genellikle 40-400 kJ/mol aralığındadır. Bununla birlikte bazı durumlarda bu ayrımı yapmak pek mümkün olmayabilir. Ayrıca, fiziksel adsorpsiyon aktivasyon enerjisi gerektirmediği ve düşük sıcaklıklarda bile çok hızlı gerçekleştiği halde kemisorpsiyon aktivasyon enerjisi gerektirir ve hızı daha yavaştır. Bununla birlikte adsorbentın yüzeyi, ultra temiz karbon yüzeyinde olduğu gibi çok reaktif olduğu zaman düşük sıcaklıklarda bile kemisorpsiyon hızı çok hızlı olabilir. Benzer şekilde mikroporoz adsorbentlerde fiziksel adsorpsiyon, adsorbatın porlara yavaş difüzyonu ve aktivasyon enerjisi gerekmesinden dolayı çok çok yavaş gerçekleşebilir. Kemisorpsiyon spesifik olduğu halde fiziksel adsorpsiyon spesifik değildir ve herhangi bir adsorbat-adsorbent sisteminde gerçekleşebilir. Örneğin karbon monoksit 450<sup>0</sup>C'de bir demir katalizör tarafından kemisorpsiyonla tutunmadığı halde azot yaklaşık %50 oranında bir yüzey kaplamayla kemisorbe olabilir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki bir diğer farklılık da adsorplanmış fazın kalınlığıdır. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabildiği halde kemisorpsiyon tek tabaka halinde gerçekleşir. Bir adsorbat-adsorbent sisteminde gerçekleşen adsorpsiyonun türü yüzeyin reaktivitesine, adsorbatın ve adsorbentın doğasına ve sıcaklığa bağlıdır. Örneğin oksijenin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu -100<sup>0</sup>C'nin altındaki sıcaklıklarda büyük ölçüde fiziksel, oda sıcaklığında ve üzerinde kimyasaldır. Prosesin fiziksel ya da kimyasal olması durumu net olarak

ortaya konulamaması durumunda veya her iki ihtimalin de kabul edilebilir olması durumunda tercih edilebilecek yol sorpsiyon teriminin kullanılmasıdır (Bansal and Goyal 2005).

#### 1.4.1. Adsorbentler

Adsorbentler, mineral, organik ya da biyolojik orijinli olabilmektedir. Aktif karbonlar, zeolitler, killer, silika yataklar, tarımsal atıklar, endüstriyel yan ürünler, biyoküteller, polimerik materyaller (organik polimerik reçineler ve makroporoz çapraz bağlı polimerler) yaygın olarak kullanılan adsorbentlerdir. Atık su arıtımında kullanılan bazı adsorbentler Çizelge 1.2’de listelenmiştir (Crini 2005).

**Çizelge 1.2.** Atık su arıtımında kullanılan çeşitli adsorbentler.

<b>Adsorbent</b>	<b>Kirlilik</b>	<b>Kaynak</b>
<b>Aktif karbon</b>	Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cr (VI) Benzoik asit, p-nitrofenol Benzen-toluen Boyarmadde Fenolik bileşikler	[Rivera-Utrilla <i>et al.</i> 2003] [Barkat <i>et al.</i> 2009] [Chern and Chien 2003] [Lillo-Ródenas <i>et al.</i> 2006] [Rodríguez <i>et al.</i> 2009] [Karaca <i>et al.</i> 2008] [Jung <i>et al.</i> 2001] [Aber <i>et al.</i> 2009]
<b>Zeolitler</b>	Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	[Bosso and Enzweiler 2002] [Inglezakis <i>et al.</i> 2003] [Ören and Kaya 2006]
<b>Killer</b>	Mn <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> Cu <sup>2+</sup> Fenol Naftalin ve Fosfat Boyarmaddeler	[Abollino <i>et al.</i> 2003] [Jiang <i>et al.</i> 2010] [Alkan <i>et al.</i> 2008] [Alkaram <i>et al.</i> 2009] [Zhu <i>et al.</i> 2009] [Gürses <i>et al.</i> 2006 b] [Doğan <i>et al.</i> 2009]

**Çizelge 1.2. (devam)**

<b>Ucuz adsorbentler</b>		
Talaş	Boyarmadde	[Garg <i>et al.</i> 2003]
Metal hidroksit çamur	Boyarmadde	[Netpradit <i>et al.</i> 2003]
Şeker pancarı küspesi	Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	[Reddad <i>et al.</i> 2003]
Kâğıt fabrikası çamuru	Fenolik bileşikler	[Calace <i>et al.</i> 2002]
Mısır koçanı, arpa ve buğday kalıntıları	Boyarmadde	[Robinson <i>et al.</i> 2002]
Algal biokütle	Boyarmadde	[Doğar <i>et al.</i> 2010]
<b>Polimerik materyaller</b>		
Organik polimer reçineler	U(VI)	[Zhang <i>et al.</i> 2003]
	Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	[Atia <i>et al.</i> 2003]
Çapraz bağlı polimerler	Fenoller	[Pan <i>et al.</i> 2003]
	Anilin, benzen	[Azanova and Hradil 1999]

Çizelge 1.2’de yer alan adsorbentler içinde geniş yüzey alanları, mikroporoz yapıları, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve yüksek yüzey reaktivitelerinden dolayı yaygın kullanımıyla öne çıkan aktif karbonlar pek çok araştırmaya konu olmuştur.

### 1.5. Aktif karbon ve özellikleri

Aktif karbon yaygın anlamda geliştirilmiş tanecikler arası yüzey alanına ve yüksek derecede poroziteye sahip amorf yapılı karbon ağırlıklı materyallerin geniş bir aralığını içeren terimdir (Bansal and Goyal 2005).

Aktif karbon, bitkisel ve hayvansal kaynaklardan üretilen son derece geniş spesifik yüzey alanları ve mevcut fonksiyonel grupları (özellikle oksijen grupları) sayesinde yaygın olarak saflaştırma amaçlı kullanılan poroz yapılı ve karbon içerikli materyallerdir (Corcho-Corral *et al.* 2006; Karacan *et al.* 2007).

Poroz karbon materyallerle adsorpsiyon ilk olarak M.Ö. 1550 de antik Mısır papirüslerinde ve daha sonra Hipokrat ve Gaius Plinius Secundus'un metinlerinde (daha çok tıbbi amaçlarla kullanımı) yer almıştır. 18. yüzyılda bitki ve hayvanlardan üretilen karbonlar sıvıların arıtımı için kullanılmıştır. Bununla birlikte 1900'lü yıllara kadar ticari olarak üretilen ve satılan formu (toz) bulunmuyordu. 1900'lü yılların başında, şu anki aktif karbon üretiminin temelini oluşturan patentler yayınlanmıştır. 1920'li yıllarda suyu, koku ve tat yönünden arıtmak için ve İngiltere'de şeker endüstrisinde renk uzaklaştırmada kullanılmıştır. Su arıtımında olduğu kadar hava arıtımında da iyi sonuçlar veren aktif karbon (hindistan cevizinden üretilen) Amerika tarafından I. Dünya savaşı yıllarında askerleri, klor ( $Cl_2$ ), fosgen ( $COCl_2$ ) ve 1,1-tiobis(2-kloroetan)'dan ( $C_4H_8S_2Cl_2$ ) korumak için gaz maskelerinin üretiminde kullanılmıştır. Yine bu yıllarda toz yerine granül formunun geliştirildiğini görmekteyiz (Ray 1940; Bansal and Goyal 2005; Marsh and Rodriguez-Reinoso 2006; Zajac 2007; Uyanık 2007).

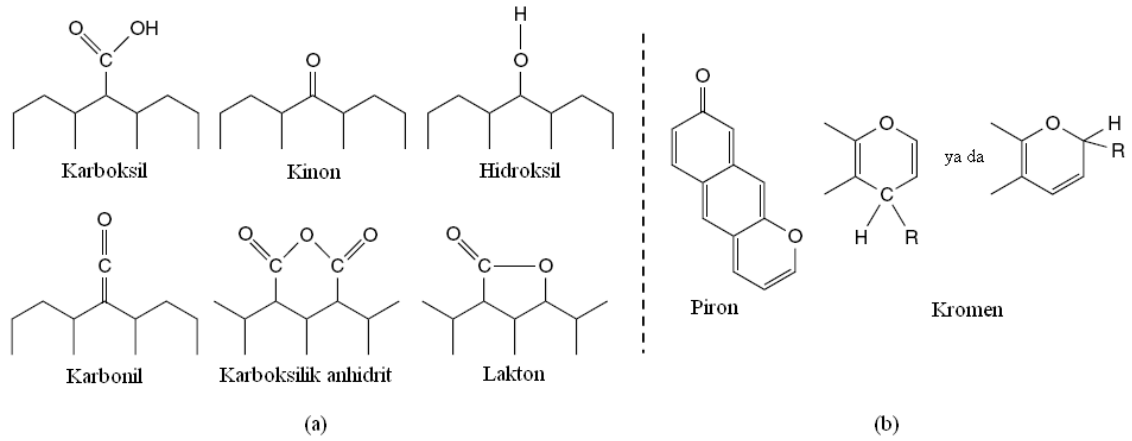
Aktif karbon, karbon siyahından nükleer grafit, karbon fiberlerden kompozit grafit elektrotlara kadar uzanan geniş karbon ailesinin bir üyesidir. Tüm bu üyeler, mevcut organik kaynaklardan farklı karbonizasyon ve üretim prosesleriyle elde edilir ve bir ailede olduğu gibi her bir üye diğerleriyle ilişkilidir (Marsh and Rodriguez-Reinoso 2006). Yüksek sıcaklık ve basınçta bile grafit dönüşümü oldukça zor olan amorf yapıdaki aktif karbonun da dahil olduğu karbon ailesi genel hatlarıyla Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



**Şekil 1.2.** Karbonun allotropları

Aktif karbon, yukarıda da bahsedilen yüksek porozite, geniş yüzey alanı ve yüksek yüzey reaktivite gibi kendine has üstün yüzey özellikleri sayesinde sadece adsorbent olarak değil aynı zamanda katalizör ve katalizör desteği olarak da kullanılır (Dias *et al.* 2007). Aktif karbonların elektrot, elektriksel çift tabaka kapasitörü ve karbon nanotüp kompozit olarak kullanımını amaçlayan çalışmalar son yıllarda yoğunlaşmıştır (Doughty and Eisenmann, 2001; Balathanigaimani *et al.* 2008). Gaz ve sıvı fazdan özellikle organik kirleticiler için adsorbent olarak kullanımının yaygın olmasına rağmen yüksek üretim giderlerinden dolayı diğer adsorbentlere oranla daha pahalıdır. Bu nedenle literatürde aktif karbona alternatif adsorbent geliştirilmesine ve/veya ucuz aktif karbon üretimine yönelik oldukça fazla çalışma bulunmaktadır (Ioannidou and Zabaniotou 2007; Hameed and El-Khaiary 2008). Ucuz aktif karbon üretimine yönelik çalışmalar atık materyallerin kullanımına ve düşük üretim maliyetlerinin sağlanabilmesi çabasına odaklıdır (Dias *et al.* 2007). Aktif karbon en eski adsorbentlerden biri olmasına rağmen endüstride yaygın olarak kullanılmakta, aktif karbon üretimi için uygun metotların geliştirilmesine ve poroz yapılarının anlaşılmasına yönelik çalışmalar hala devam etmektedir. Su arıtımında yaygın olarak kullanılmasına rağmen aktif karbon üzerine adsorpsiyon pahalı bir süreçtir ve bu nedenle ucuz aktif karbon üretimi hala güncelliğini korumaktadır (Li *et al.* 2008).

Aktif karbonlar makropor-mikropor aralığında sahip oldukları iyi geliştirilmiş por yapıları, Şekil 1.3’de gösterilen asidik ve bazik fonksiyonel grupları ve de 400 m<sup>2</sup>/g’dan fazla iç yüzey alanlarından dolayı endüstriyel ölçekte; katalitik proseslerde katalizör ya da katalizör desteği olarak, elektrokimyasal araç ve proseslerde elektrot olarak, metal ekstraksiyonunda, savunma ve silah sanayisinde, gazların saflaştırılması, sudan organik kirleticilerin uzaklaştırılması gibi pek çok alanda kullanılırlar (Hayashi *et al.* 2002; Karacan *et al.* 2007; Dias *et al.* 2007; Li *et al.* 2008).



**Şekil 1.3.** Aktif karbondaki fonksiyonel gruplar  
\*(a) asidik, (b) bazik gruplar

Aktif karbon toz ve granül olmak üzere temel olarak iki formda bulunur. Toz aktif karbon 0,3 mm’den daha küçük boyutlarda öğütülmüş partiküllerden oluşurken granül formu daha büyük ve düzensiz şekilli tanecikleri ifade eder (Hung *et al.* 2006). Bu temel sınıflandırmanın dışında şekil ve üretim farklılıkları açısından lifli, pelet ve küresel formda aktif karbonların kullanımı da yaygındır.

## 1.6. Aktif karbon üretimi

Aktif karbon üretimi; başlangıç maddesi seçimi, saflık, maliyet, aktivasyon ve rejenerasyon potansiyeli ve sürdürülebilirlik gibi pek çok faktöre bağlıdır. Aktif karbonların adsorptif özellikleri, yoğun poroz yapıları ve geniş yüzey alanlarıyla



karakterize edilir. Literatürde adsorbent ya da aktif karbon üretimine yönelik olarak tarımsal atıkların kullanımını amaçlayan çok sayıda çalışmaya rastlanılmıştır. Bu hammaddeler; buğday, mısır (hububat) samanı, zeytin çekirdeği, küspe, huş ağacı, ayçiçeği kabuğu, çam kozalağı, kolza tohumu, pamuk kalıntıları, zeytin kalıntıları, şeker pancarı küspesi, badem kabukları, şeftali çekirdeği, üzüm çekirdekleri, saman, yulaf kepeği (kabuğu), mısır kalıntıları, kayısı çekirdeği, pamuk sapı, vişne çekirdeği, fıstık kabuğu, ceviz kabuğu, pirinç kabuğu, mısır koçanı, mısır kabuğu, fındık kabuğu, pirinç samanı ve kepeği (Ioannidou and Zabaniotou 2007) şeklindedir. Kimyasalların türüne ve aktivasyon koşullarına göre spesifik yüzey alanları ve adsorpsiyon kapasiteleri değişen hindistancevizi kabuğu, uçucu kül ve petrol artıklarının başlangıç maddesi olarak kullanıldığı aktif karbon üretimi ile ilgili çalışmalar da mevcuttur (Ahmadpour and Do 1996, 1997).

Aktif karbonun fizikokimyasal özellikleri başlangıç maddesine ve aktivasyon koşullarına önemli ölçüde bağlıdır. Düşük inorganik madde içeriği, aktivasyon kolaylığı, maliyeti ve depolama şartlarında kararlılığı, hammaddenin seçiminde önemli olan ölçütlerdir. Hammaddelerin özellikleriyle üretilen aktif karbonun özellikleri arasındaki ilişki Çizelge 1.3'de sunulmuştur.

Piroliz ya da gazlaştırma gibi termokimyasal prosesler biokütlelerin enerji içeriğinin kazanılmasında yaygın olarak kullanılan işlemlerdir. Piroliz katı, sıvı ve gaz ürün üretme potansiyeline sahip enerji geri kazanım formlarından biridir. Oluşan katı ürün termal işlemin uçucu maddeleri ve nemi uzaklaştırılmasından dolayı başlangıçtaki biokütleden farklı özellikler gösterir. Bu farklılıklardan bazıları; porozite, yüzey alanı, por yapısı (mikro, mezo ve makroporlar), kül içeriği, bileşim ve elementel analiz gibi fizikokimyasal özelliklerdir. Özelliklerdeki bu değişimler yüksek reaktiviteye yol açar ve böylece piroliz ürünü alternatif bir adsorbent materyal olarak kullanılabilir ve bu yüzden su arıtımında olduğu gibi hava kirliliğinin kontrolü için de faydalı bir sorbent olan aktif karbon üretimini içeren uygulamalarla cazip bir ürün haline gelir (Ioannidou and Zabaniotou 2007).

**Çizelge 1.3.** Aktif karbon üretiminde kullanılan materyallerin özellikleri (Dabrowski *et al.* 2005)

<b>Ham materyal</b>	<b>Karbon (%)</b>	<b>Uçucu madde (%)</b>	<b>Yoğunluk (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Kül (%)</b>	<b>Aktif karbonun yapısal özellikleri</b>
Yumuşak ağaç (İğne yapraklı)	40–45	55–60	0,4–0,5	0,3–1,1	Yumuşak, yüksek gözenek hacmi
Sert ağaç (Geniş yapraklı)	40–42	55–60	0,55–0,8	0,3–1,2	Yumuşak, yüksek gözenek hacmi
Lignin	35–40	58–60	0,3–0,4	–	Yumuşak, yüksek gözenek hacmi
Yemiş kabuğu	40–45	55–60	1,40	–	Sert, yüksek mikro-gözenek hacmi
Linyit	55–70	25–40	1,0–1,35	5–6	Sert, düşük gözenek hacmi
Yumuşak kömür (Bitümlü)	65–80	20–30	1,25–1,5	2–12	Orta sert, orta gözenek hacmi
Petrol koku	70–85	15–20	1,35	0,5–0,7	Orta sert, orta gözenek hacmi
Yarı sert kömür	70–75	10–15	1,45	5–15	Sert, yüksek gözenek hacmi
Sert kömür (Antrasit)	85–95	5–15	1,5–1,8	2–15	Sert, yüksek gözenek hacmi

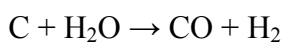
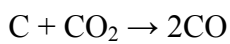
Piroliz ürünleri üzerine en geniş etkiye sahip parametreler; partikül büyüklüğü, sıcaklık ve ısıtma hızıdır. Proses şartları yakıt olarak potansiyel kullanıma sahip pirolitik katı, sıvı ya da gazın üretimini maksimize etmek üzere optimize edilebilir. Herhangi bir ucuz materyal, yüksek karbon içeriğine ve düşük inorganik madde içeriğine bağlı olarak aktif karbon üretimi için hammadde olarak kullanılabilir.

Zirai ürünler, düşük maliyetle erişim mümkün olduğundan, aktif karbon üretimi için hammadde olarak kullanım potansiyeline sahiptirler. Bu ürünler düşük kül içeriği, önemli ölçüde mekanik dirençleri ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleriyle aktif karbon üretiminde kullanılabilirler. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon mevcut doğal ya da sentetik organik materyalin aktif karbona dönüşümü ve dolayısıyla adsorpsiyon potansiyelini maksimize etmek için çok yaygın kabul gören proseslerdir.

### **1.6.1. Fiziksel aktivasyon**

Fiziksel aktivasyon iki adımda gerçekleşen bir prosestir. İlk adımda karbon içerikli materyalin karbonizasyonu gerçekleştirilirken ikinci adımda karbonizasyon sonucu oluşan ürünün yüksek sıcaklıklarda karbondioksit, su buharı, hava veya bunların karışımı gibi uygun yükseltgen gazların varlığında aktivasyonu gerçekleştirilir. Temiz ve güvenli oluşu, kolay kullanımı ve 800<sup>0</sup>C civarındaki sıcaklıklarda düşük reaksiyon hızından dolayı aktivasyon sürecinin kontrolüne imkân sağlaması gibi avantajlarından dolayı aktivasyon gazı olarak genellikle CO<sub>2</sub> ve su buharı kullanılır.

Karbondioksit ve su buharının tek başına ya da beraber kullanımı sonucu karbon kaynağının modifiye edildiği bu işlemde karbondioksit ve su buharı yapıdaki karbon atomları ile aşağıdaki stokiometrik eşitlikler uyarınca etkileşir ve karbon monoksit açığa çıkar.



Gazlaştırma reaksiyonlarında oksijen yerine karbondioksit ve su buharının tercih edilmesi yukarıdaki iki reaksiyonun kontrolü kolay endotermik reaksiyonlar olmalarından kaynaklanır.

Pirinç kabuğu, meşe, mısır koçanı, kabuğu, sapı ve yaprakları, pirinç sapı ve diğer atıkları, pekan cevizi kabukları, fıstık gövdesi ve badem kabukları bu metotla çalışılmış hammaddelerdir. Bu çalışmalarda karbonizasyon sıcaklığı nadiren 1000<sup>0</sup>C civarında ancak genellikle 400-850<sup>0</sup>C aralığında tutulmuştur. 600-900<sup>0</sup>C aralığında sıcaklıklar ise aktivasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte fiziksel aktivasyonla üretilen aktif karbonlar adsorbent ya da filtre olarak kullanım için uygun niteliklere sahip değildirler.

### **1.6.2. Kimyasal aktivasyon**

Kimyasal aktivasyon ise fosforik asit, çinko klorür, potasyum hidroksit ve potasyum karbonat gibi ilavelerle karbonizasyon prosesinin modifiye edilmesidir. Bu süreç eser miktarda kimyasalın nihai üründe kalması gibi bazı problemleri beraberinde getirebilir. Bu problemlere rağmen düşük sıcaklıklarda ve kısa sürede, yüksek karbonizasyon dönüşüm oranına ve yüksek yüzey alanına sahip aktive edilmiş ürüne erişilmesinden dolayı fiziksel aktivasyona tercih edilir.

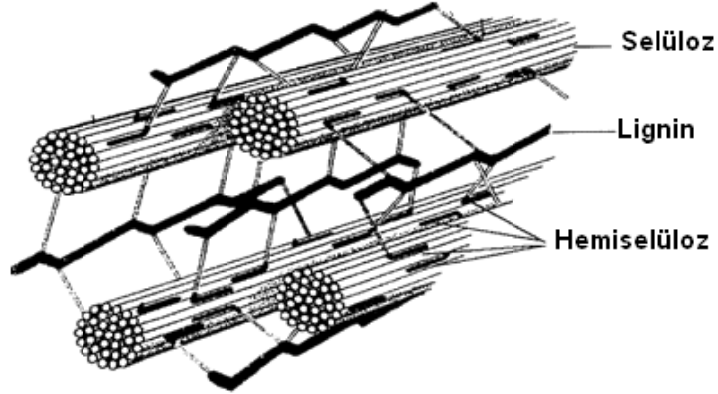
Kimyasal aktivasyon, fosforik asit, potasyum hidroksit ve çinko klorür gibi kimyasalların başlangıç maddesine impregnasyonunu içermektedir. Çevresel açıdan Fosforik asitin kullanımı daha uygun olmasına rağmen etkin aktivasyon kapasitesinden dolayı genellikle aktive edici kimyasal olarak çinko klorür yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kimyasal aktivasyonun derecesi üretilen aktif karbonun karakteristiğini önemli ölçüde etkilemekte olup mezo ve makropor dağılımlarını da belirler (Gonzalez-Serrano *et al.* 1997; Tsai *et al.* 1997, 1998; Khalili *et al.* 2000).

Aktivasyon işlemi sırasında çinko klorürün kullanıldığı pek çok çalışmaya rastlamak mümkündür (Hu *et al.* 2001). Bu çalışmalarda; zeytin çekirdekleri (Lopez-Gonzalez, *et al.* 1980), şeftali çekirdekleri (Caturla *et al.* 1991), kraft lignin (Gonzalez-Serrano *et al.* 1997), kömür (Almadpour and Do 1996; Teng and Yeh, 1998), atık su çamuru ve atık lastik (Rozada *et al.* 2005), hindistan cevizi lifi (Kadirvelu and Namasivayam 2003), yerfistiği kabuğu (Girgis *et al.* 2002), dikenli bir akasya türü (Kailappan 2000) ve mısır koçanı (Tsai *et al.* 1997) gibi maddeler aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılmıştır. Bu çalışmalarda genel olarak 500<sup>0</sup>C’de hazırlanan aktif karbonların 600 ve 700<sup>0</sup>C’deki ürünlere göre daha büyük yüzey alanına ve por hacmine sahip oldukları belirtilmiştir.

IUPAC’a göre poroz bir materyalin sahip olduğu gözenekler; mikropor ( $d < 2$  nm), mezopor ( $2 < d < 50$  nm) ve makropor ( $d > 50$  nm) olarak üç grupta sınıflandırılır. Çoğu ticari aktif karbon 800-1500 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahiptir. Hacimlerinin çaplarına karşı dağılım eğrisinin maksimumu mikropor aralığına düşer ve bu nedenle aktif karbonlar mikroporoz materyallerdir. Mezoporlar, adsorpsiyon prosesi için öneminin yanında adsorbatın taşınımı için arter görevi üstlenir. Bu nedenle mezoporoz karbon materyalleri özellikle katalitik destek, üreteç elektrotları, kapasitörler, gaz depolama ve biyomedikal gibi adsorpsiyonun yeni uygulama alanları açısından önemli rol oynar. Bu tür uygulamalarda sadece yüksek yüzey alanı değil aynı zamanda mikroporlara sığamayacak kadar büyük çaptaki molekül ve iyonun tutunması açısından yüksek mezopor oranı da gereklidir (Hu *et al.* 2001). Bazı adsorpsiyon prosesleri karbonun porozitesinin çok hassas ayarlanmasını gerektirir. Bu durumlarda istenen aktif karbonun hazırlanmasında fiziksel ve kimyasal aktivasyonun kombinasyonu mümkündür.

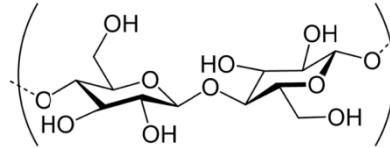
Çeşitli prosesler sonucu üretilen aktif karbonun özellikleri prosesin gerçekleştiği sıcaklığa, o sıcaklıkta hammaddelerin kalma sürelerine, aktivasyon şartlarına (kullanılan kimyasal, sıcaklık, süre) ve en önemlisi hammaddelerin kimyasal yapısına son derece bağlıdır.

Aktif karbon üretiminde çok yaygın kullanım oranına sahip bitkisel hammaddelerin türlerine bağlı olarak kuru ağırlıklarının yaklaşık %40-55'i selüloz, %15-35'i lignin ve %25-40'ı ise hemiselülozdür ve bitki hücre duvarı bu üç bileşenin bir kompozitidir (Meyers *et al.* 2008).



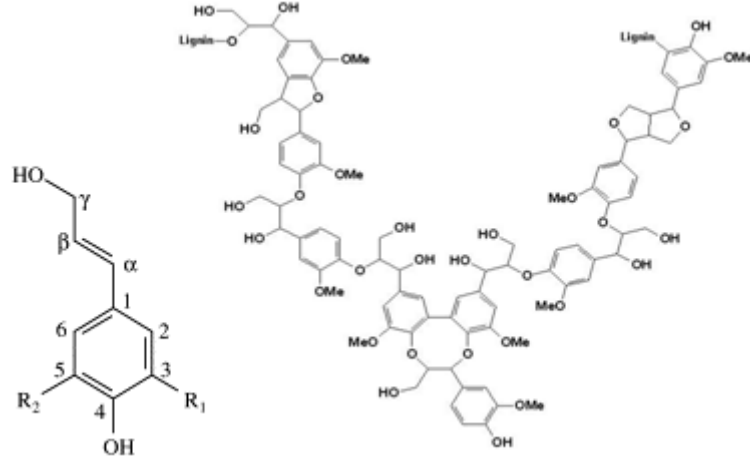
**Şekil 1.4.** Bitkilerde selüloz, lignin ve hemiselüloz kompoziti

Yeşil bitkilerdeki hücre duvarlarının birincil yapısal bileşeni olan selüloz en yaygın doğal düz zincirli polimerdir.



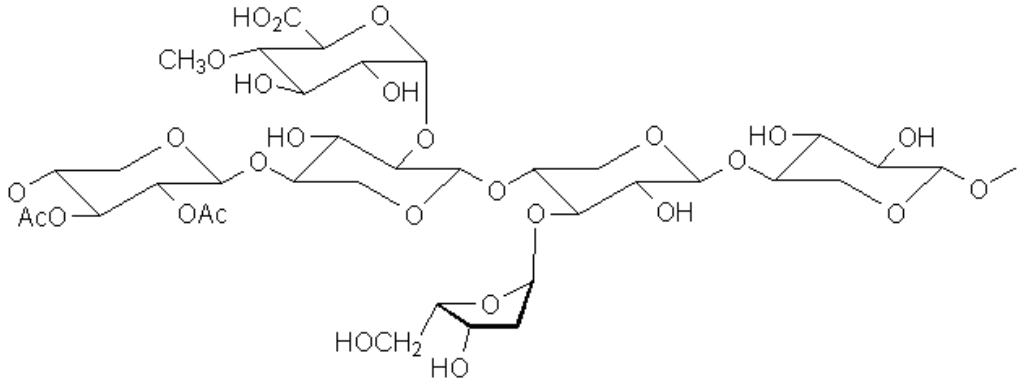
**Şekil 1.5.** Selüloz'un moleküler yapısı (Edwards *et al.* 1997).

Lignin ise selüloz'dan sonra yeryüzünde en çok bulunan doğal polimerdir. Lignindeki çapraz bağlanmalar yapısını oldukça karmaşık ve büyük hale getirir.



**Şekil 1.6.** Lignin polimerinde tekrarlanan birim ve polimerin küçük bir bölümü

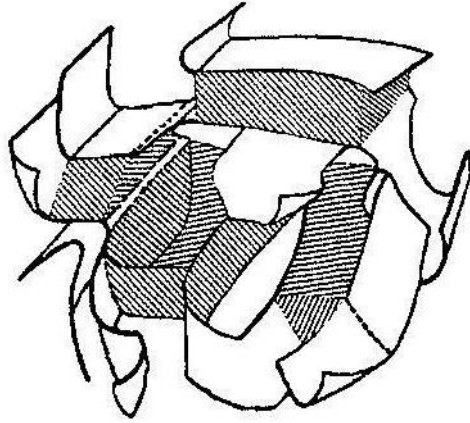
Selüloz dayanıklı ve hidrolize dirençli kristal yapıda olmasına rağmen hemiselüloz amorf yapıda dayanıksız bir yapıdadır. Yine selülozun aksine (sadece glikozdan oluşmuş polimer) farklı şeker monomerleri içerir.



**Şekil 1.7.** Hemiselülozun moleküler yapısı

Yukarıdaki bileşenlerde olduğu gibi periyodik tablodaki hiçbir element, doğada karbon elementi kadar farklı türde yapısal formda bulunmamaktadır. Bu yapısal formlar mekanik özellikleriyle olduğu kadar fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından da son derece önemli farklılıklar sergiler. Karbonun en kararlı formu (allotropu) hegzagonal grafitir. Karbonun tüm formları grafitleşme adı verilen süreçte ısıtıldıkları zaman bu minimum serbest enerjili ve kararlı hale geçme eğilimindedirler. Ancak bu süreçte mevcut materyalin tamamının kusursuz olarak dönüşümü mümkün olmamaktadır. Aktif

karbon üretimine yönelik sürecin ve ürünlerin deneysel olarak anlaşılması gayreti yoğun olmasına rağmen bu durum için temel kavramsal çabalar da mevcuttur. Ham materyalin karbonizasyonu sırasında karbon içerikli ürün polinükleer aromatik bileşenlerin kondenzasyonu ve yan zincir gruplarının kırılmasıyla oluşur. Bu arada öncü grafit yapısının gelişimini kısıtlayan çapraz bağlanma reaksiyonları gerçekleşir. Bu nedenle aktif karbon Şekil 1.2’de de belirtildiği üzere grafitleşemeyen karbon türevlerine örnek kabul edilebilir. Karbonizasyon önemli ölçüde poroz yapının oluşumunda tek başına yeterli olmadığı için gazlaştırma yoluyla aktivasyona ihtiyaç duyulmaktadır. Nihai ürün olan aktif karbonu tanımlamada çeşitli modeller kullanılır. Bu modellerden temsil kabiliyeti yüksek olanlardan biri de Şekil 1.8.’de görselleştirilen aktif karbonu, alifatik köprüleme gruplarıyla çapraz bağlı kusurlu hekzagonal karbon tabaka düzlemlerinin buruşturulmuş bir ağı olarak tanımlayan modeldir (Yang 2003).



**Şekil 1.8.** Karbon türevleri için lokal moleküler yönelme

### 1.7. Aktif karbonun poroz yapısı ve modeller

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



Ruthven (1984) aktif karbonu, “karbon içerikli materyallerin termal dekompozisyonu ve onu takip eden karbon dioksit ya da su buharı aktivasyonu ile üretilmiştir” şeklinde tarif etmiştir. Bu proste katran türevi kalıntıların uzaklaştırılmasıyla porların açıldığı ifade edilmiştir. Aktif karbonun rastgele istiflenmiş grafitin temel kristalitlerinden oluştuğu ve bu grafitik mikrokristalitler arasındaki boşlukların poroziteyi oluşturduğu söylenebilir. Öte yandan ASTM (American Society for Testing Materials) aktif karbonu, porozite geliştiren proseslerle üretilmiş karbon içerikli maddelerin bir üyesi olarak tanımlar (ASTM 2006). Ancak bu tanımlamada grafitik mikrokristallere ilişkin bir vurgu yapılmamıştır. Benzer bir yaklaşım Fitzer *et al.* (1995) tarafından IUPAC için benimsenmiştir. Bu tanımlamada ise, aktif karbon, adsorptif özelliklerini artırmak için, karbonizasyon öncesinde, sonrasında ya da sırasında çeşitli gazlarla ya da  $ZnCl_2$  gibi kimyasallarla reaksiyonu ile üretilmiş poroz karbon materyali olarak belirtilmiştir.

Porozite, karbon türlerinde temel olarak atom ya da molekül boyutunda boşluklardır. Özellikle; boyut, şekil ve adsorpsiyon kapasitesindeki heterojenlikler dikkate alındığında, poroziteyi bu anlamda tahayyül etmek, oldukça zordur. Yüzey kimyası açısından bakıldığında porozitedeki dispersiyon kuvvetleri en güçlüsüdür. Moleküler boşluklar, karbon atomları arasındaki ve karbon atomlarının ağ örgüsündeki boşluklardır. Aslında, bu moleküler boşluklar yüzeyi oluşturan birbirine bağlı karbon atomlarındaki poroziteyi tam olarak yansıtmalıdır. Karbon ağ yapısı için model oluşturulması öncelikli işlemdir, zaten poroz yapı bu modelden kendiliğinden ortaya çıkacaktır. Karbon içeriği yoğun materyallerle adsorpsiyon çalışan bir kimyacı, çalıştığı yüzeyin doğasını bilmek durumundadır. Porozite, birbirine son derece yakın karbon atomlarıyla oluşturulduğunda moleküler boşluklar olarak dikkate alınabilir. Porozite organik bir makro molekülün (lignin ve selüloz gibi) karbonizasyonu ile oluşturulur. Küçük moleküllerin (uçucular) uzaklaşması orijinal hammaddede yapısal değişikliklere/bozunmalara yol açar ve aynı zamanda hidrojen ve oksijen atomları da uzaklaşmış olur. Ürünün iskelet yapısı oldukça kararsız olup bu yapıdaki karbon atomları yakın komşu karbon atomlarıyla stereokimyanın izin verdiği ölçüde maksimum kararlılık oluşturacak (minimum enerji) pozisyonlarda bir araya gelecektir. Yapı,

karbonun ısıtılma sıcaklığının bir fonksiyonudur ve yarı-denge pozisyonlarını ifade eder.

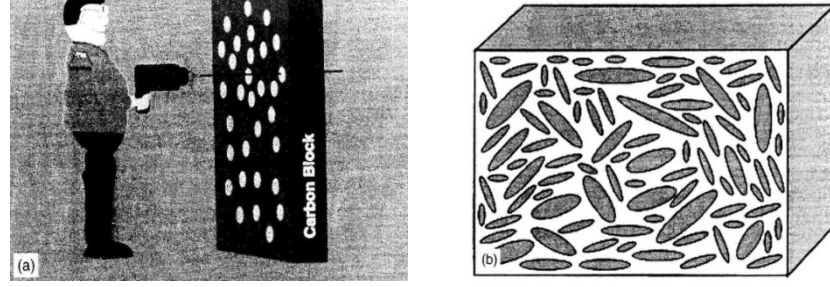
**Çizelge 1.4.** Mikro poroz karbonların modellemede kullanılacak baskın özellikleri

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

**1.7.1. Matkap deliği modelleri**

Şekil 1.9.'da gösterilen bu modeller bir elektrik matkabı kullanılarak oluşturulmuş çukurlarla dolu katı bir matris dikkate alınarak basitçe resimleştirilebilir. Bu çukurlar üç boyutlu ve birbiriyle kesişmiş olabilir. Bu çukurlar, yapısal bozuklukların ve

malzemenin iç bölgelerinin anlaşılması için fikir veren başlangıç noktası olarak dikkate alınabilir. Bununla birlikte bu modeller, çukurlarla oluşturulmuş porozitenin şekil ve yapısıyla katının yapısı arasındaki ilişkiyi yansıtmadığı için çeşitli sınırlılıklara sahiptir.

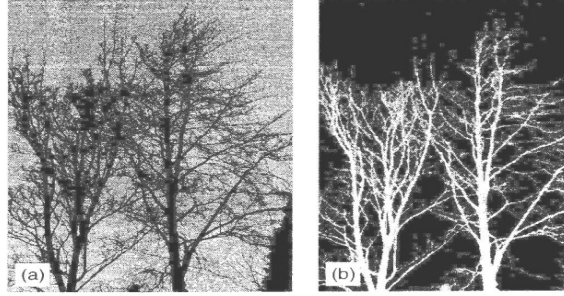


**Şekil 1.9.** Porozite için önerilen modelde izometrik ve izometrik olmayan matkap delikleri

Gerçekte gözeneklerin moleküler boyuta sahip olması gerekir. Aktif karbonda karbon atomlarının çoğu adsorpsiyon olgusuna katkıda bulunur. Bu model Çizelge 1.4'deki gerekleri yerine getirmekte başarısız olmasına rağmen katıdaki gözenek fikriyle ilgili bir başlangıç olarak kabul edilebilir.

### 1.7.2. Dallanmış ağaç modeli

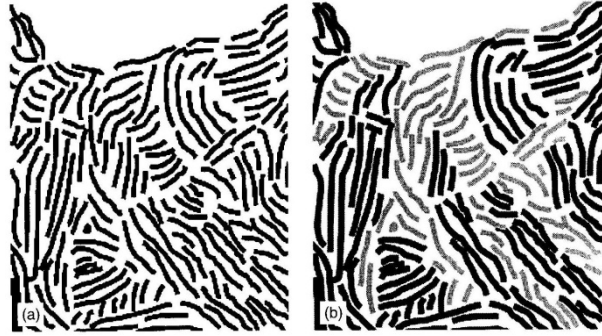
Daha ileri düzey nitelikler taşıyan bu model mikroporoziteden makroporoziteye kadar değişebilen por boyutu dağılımını yansıtır ve gaz haldeki bir absorbatın en geniş porlardan (ağaç gövdesi) en dar porlara (ağaç dalı) doğru taşınımı ihtimalini önerir. Bu model mezoporoziteden kaynaklanan mikroporoziteyi takip etmediği için çeşitli sınırlılıklara sahiptir. Bu durum karbon ağı ve moleküler boşlukların yapısıyla ilgili yanılgılara neden olur. Ayrıca bu modele göre poroz yapıya sahip olmayan karbon parçaları, dal içermeyen bölgeler olarak gösterilmiştir. Model tüm bu sınırlılıklar dikkate alındığında Çizelge 1.4'deki gerekleri yerine getirmede başarısız fakat taşınım ve ağ yapısı kavramlarını içermesi açısından önemli modellerden biridir.



**Şekil 1.10.** Dallanmış ağaç modeli

### 1.7.3. Norit Modeli

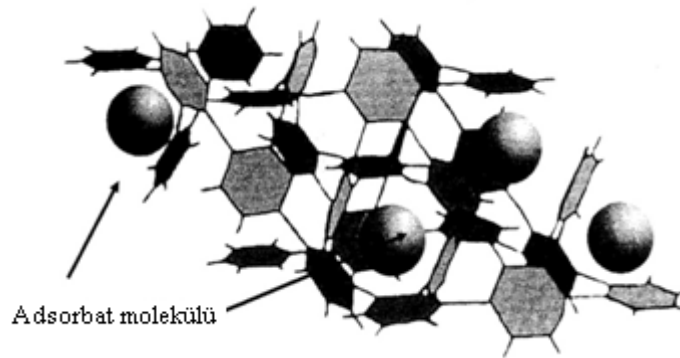
Bu modele göre poroz karbonlar oldukça düzlemsel izole tabakaların (belki de grafitik) sıkıca istiflenmesinden oluşmakta ve bu tabakalar arasındaki boşluk porozite olarak tanımlanmaktadır. Bu model fiziksel aktivasyon prosesini içerecek şekilde genişletilebilir. Buna göre bu tabakaların tamamının ya da bir kısmının uzaklaştırılması ve böylece mikroporozitenin kalan tabakalar arasındaki mezoporoziteye genişlemesi aktivasyon işlemini gösterir. Bu model tabakalar arasındaki karbon atomlarının dizilişi hakkında (kusurlar gibi) bilgi vermez. Tabakalar arasında çapraz bağlanma olup olmadığı konusunda bilgi vermezken moleküler boşluğun (porozite) boyutunun homojen olduğunu önerir. Tabakaların kusursuz düzlemselliği kavramı tamamen hatalıdır. Ayrıca bu model bir tabakanın kimyasal olarak diğer tabakalardan daha reaktif olmasını açıklamakta yeterli değildir ve herhangi bir difraksiyon tekniği kullanılarak elde edilmiş yapısal analitik veriler (Çizelge 1.4) bu kadar homojen mikrokristal yapıyı desteklemez.



**Şekil 1.11.** Aktif karbon yapısı için Norit modeli ve tabakaların uzaklaştırılmasını sağlayan aktivasyon prosesi

#### 1.7.4. Benzen Hegzaklorit'ten Üretilen Karbon

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



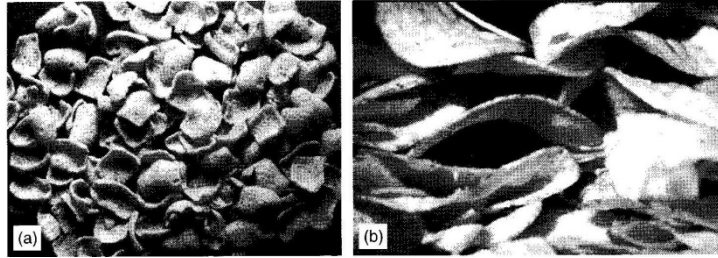
**Şekil 1.12.** Polifenilen modeli

Düşük yoğunluklu karbonlar için önerilen Şekil 1.12’de gösterilen model günümüzde kullanılan kafes tipi yapısına ilişkin anlayışları da taşımaktadır. Aynı zamanda model Çizelge 1.4’deki dokuzuncu özelliği de taşımaktadır. Bu model aynı zamanda karbon yapısı için yayınlanmış ve hatta yayınlanacak ilk modellerden biridir ve adsorptif molekülün bir yapıya giriş-çıkışını kullanmaksızın bir kafes yapıdaki aktif merkez kavramını oluşturmak için biraz yapıştırıcı, bir plastik materyalin yapraklarını ve küçük metal çubukları kullanır. Modelde öne sürülen karbon yapısı detaylarda hatalı olmasına rağmen temel kavram doğrudur. Gerçekte polifenilen birimi kusurlu mikro-grafen tabakasıyla yer değiştirirse bu model kabul edilebilir hale gelir.

### 1.7.5. Patates Cipsi Modelleri

Patates cipsleri arasındaki boşluğun (porozite) yapısını gösteren bu model patates cipslerinin (kusurlu grafen tabakaları) şeklinin doğrudan fonksiyonudur ve porozite katı fazın yapısına bağlıdır. Bu modelde bir patates cipsi ikinci bir cipsin aynısı olmadığı için her bir moleküler boşluk diğerlerinden farklı olmalıdır. Patates cipsinin düzlemsel olmayışı aslında her bir patates cipsinin yüzeyinin homojen olmadığı şeklinde gösterilmiştir. Patates cipslerinin düzensiz istiflenmesi, tabakalar arasındaki mesafenin farklılığından kaynaklanan mikroporozitenin görselleştirilmesine yardımcı olur. Yine bu modele göre farklı şekillerde ve boyutlarda farklı cins patates cipsleri kullanıldığında poroz karakteristikleri değişecek ve farklı mikroporoz karbonlar oluşacaktır. Bununla birlikte yapı ve porozite arasındaki ilişkiyi kapsayan prensipler değişecektir. Bu modelden ortaya çıkan diğer bir husus da bazı tabakaların yüzeylerinde diğerlerinde ise tabakaların kenarlarında kusurlu mikro-grafen tabakaların mevcudiyetidir. Bu modelle adsorpsiyon prosesi somutlaştırılabilir. Bir adsorbat molekülünün karbon yüzeyiyle yapacağı tüm çarpışmaların adsorpsiyonla sonuçlanmayacağı Şekil 1.13 (a)’dan görülebilir. Yüzeyde elastik çarpışmalar olabilir, bir por boşluğu bulununcaya kadar yüzeyde hareket gerçekleşebilir veya molekülün doğrudan bir gözeneğe nüfuzu gerçekleşebilir. Şekil 1.13 (b)’de ise modelin farklı bir perspektifi; şayet karbon atomları daha çok tabakalar halinde düzenlenirse bu durum yarık tipi porların oluşumuna neden olacağı yönündedir. Tüm modellerde olduğu gibi bu model de aktif

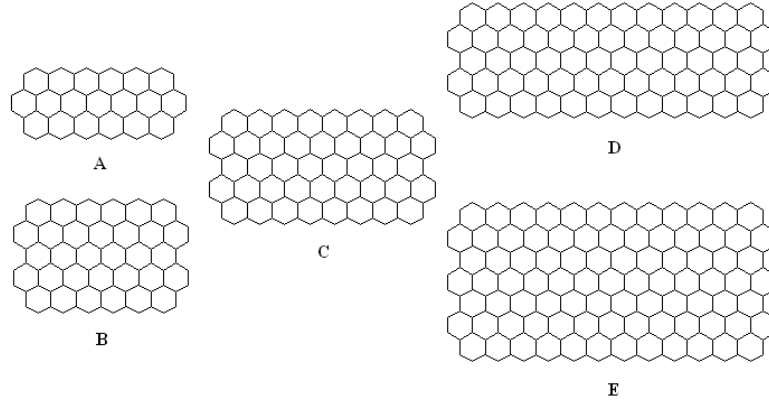
karbonun sadece bazı önemli özelliklerini dikkate aldığı için çeşitli sınırlılıklara sahiptir. Bu modelde fiziksel olarak sağlam bir materyal oluşturacak içsel bağlanmalara değinilmemiştir. Ayrıca patates cipslerinde muhtemelen çok fazla uniform yapı mevcuttur ve geliştirilmesi için farklı ebatlarda patates cipslerinin karıştırılması ya da bazılarının kırılması yoluyla farklı boyutlarda yapılar elde edilebilir. Modelde karbonların kimyasal özellikleri dikkate alınmamakla birlikte poroziteye ışık tutmaya çalışması dikkate değerdir.



**Şekil 1.13.** Aktif karbon yüzeyindeki grafen tabakalarını gösteren patates cipsi modeli ve muhtemel yarık tipi aktif merkezler

#### 1.7.6. Kaneko *et al.* (1992)'nin modelleri

Kaneko *et al.* (1992) yaptıkları çalışmada aktif karbonun bazı adsorpsiyon özelliklerini açıklamak için grafitik mikrokristal teoriyi kullanmışlardır. Bazı karbonlar  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ın üzerinde yüzey alanına sahiptir ve araştırmacılar yüzey alanı hesaplamalarını grafitik mikrokristal fikri üzerine inşa etmiştir. Şekil 1.14'de 56'dan 212 karbon atomuna kadar değişen boyut aralığında muhtemel grafitik düzenlemelere ilişkin yapısal gösterimler yer almaktadır. Her iki yüzeyden adsorplayan 56 karbon atomlu grafit kristalin tek bir molekülü için yüzey alanı  $5800 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak hesaplanmıştır (adsorpsiyon verilerine dayalı olmayan bu değerler teorik olarak hesaplanmıştır). Adsorpsiyon için sonsuz bir grafen tabakasına ait hesaplanan yüzey alanı değeri ise  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır.



**Şekil 1.14.** Yüzey alanı hesabında kullanılan ve karbon polihekzagonlarından oluşmuş moleküller (Kaneko *et al.* 1992)

Grafitik mikrokristalin boyutuyla yüzey alanını ilişkilendirmek için geliştirilen denklem Eşitlik 1.1’de gösterilmiştir.

$$a = \frac{\{nt+w(n-1)\}+4t}{\{nt+w(n-1)\}\rho t} \quad (1.1)$$

Bu denklemde, a: yüzey alanını, n: grafitik kristal sayısını, t: mikropor duvar kalınlığını, w: mikropor kalınlığını ve  $\rho$ : grafitik mikrokristal yoğunluğunu ifade etmektedir. Şekil 1.14 ve Eşitlik 1.1’deki hesaplamalara göre  $3600 \text{ m}^2/\text{g}$ ’ın üzerinde yüzey alanlarının mümkün olduğunu göstermektedir. Kaneko *et al.* (1992) çalışmalarında yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonları açıklamakta kullanılabilecek faktörleri ele alır. Bir B-tipi molekülün üç tabakalı yapısı,  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$  teorik sınıra sahip tek bir tabakanın aksine adsorpsiyon olgusunun yüzeyde olduğu kadar kenarlarda da gerçekleşeceği yönündeki abartılı bir varsayım ile  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ ’dan daha yüksek yüzey alanına sahip olabileceğini ifade etmektedir. Bu hesaplamalar ve kabuller bir yönüyle doğru görünmesine rağmen böyle yapıların karbon içerikli materyallerde olup olmadığı sorusu XRD gibi doğrudan kanıtların elde edilememiş olmasıyla cevap bulmaktadır.



## 1.8. Adsorpsiyon izotermi

Aktif karbon gibi adsorbentlerin yapısının açıklanması için ortaya konulan ve bir kısmı yukarıda belirtilen modellerin yanı sıra yüzey alanı, por hacmi, por boyut dağılımı gibi karakteristiklerinin ve adsorpsiyon entalpisi, entropisi gibi adsorpsiyon prosesine ilişkin termodinamik verilerin elde edilmesinde adsorpsiyon izotermi yaygın olarak kullanılır. Bu amaçla türetilen izoterm eşitliklerinden en yaygın olanları; Langmuir, Freundlich, Temkin, Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Dubinin eşitlikleridir. Bu eşitliklerden ilk üçü kemisorpsiyon için oldukça önemli olup Langmuir ve Freundlich'in fiziksel adsorpsiyon için de eşit önem taşıdığı söylenebilir. BET ve Dubinin eşitlikleri ise poroz yapıdaki karbon türevleri üzerine gazların fiziksel olarak adsorpsiyonunun analizi için en önemli eşitliklerdir. Adsorpsiyon izotermi türetilmesinde üç muhtemel teorik yaklaşımdan bahsedilebilir. Bunlar; kinetik, istatistik ve termodinamik yaklaşımlardır. Kinetik yaklaşıma göre, denge durumu adsorpsiyon hızının desorpsiyon hızına eşit olması anlamına gelir ki bu iki hız eşitlenerek izoterm eşitliği elde edilir. İstatistik yaklaşımda; denge sabiti, adsorpsiyon sonrası boş merkezlerin, adsorplanmış moleküllerin ve gaz fazdaki moleküllerin partiyon fonksiyonlarının oranı tarafından ifade edilir. İzoterm eşitliği, bu oranın ilgili konsantrasyonların oranına eşitlenmesiyle türetilir. Termodinamik yaklaşımda ise ya çok küçük miktarda gazın gaz fazından yüzeye transfer edilmesi durumunda iş yapılmadığı ya da Gibbs adsorpsiyon eşitliği koşullarını kullanarak izoterm eşitliği türetilir.

### 1.8.1. Langmuir izoterm eşitliği

Langmuir izoterm eşitliği teorik olarak geliştirilmiş ilk eşitlik olmasına rağmen kimyasal adsorpsiyonda olduğu kadar fiziksel adsorpsiyon için de önemini hala korumaktadır. Amerikan bilim adamı I. Langmuir tarafından türetilen bu eşitlik bazı kabullere dayalıdır. Bu kabullerin en önemlileri;

- Adsorpsiyon yüzeydeki belli merkezlerde gerçekleşir.

- Yüzeydeki bir merkeze sadece bir sorbat (atom, iyon ya da molekül) türü bağlanabilir.
- Adsorplanmış türlerin her birinin enerjisi, komşu merkezlerin boş ya da işgal edilmiş olmasından bağımsız olarak tüm merkezlerde aynıdır. Bu yüzden lokal model olarak da bilinen Langmuir modeli yüzeyin mükemmel düz ve homojen olduğunu ve adsorplanmış türler arasında yanıl etkileşimlerin ihmal edilebileceğini kabul eder.

$$\frac{p/p^0}{V} = \frac{1}{b.V_m} + \frac{p/p^0}{V_m} \quad (1.2)$$

bu eşitlikte  $p/p^0$ ; gazın kısmi basıncını,  $V$ ; adsorplanan miktarı (mol/g),  $V_m$ ; tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini (mol/g),  $b$ , adsorpsiyon serbest enerjisiyle ilgili Langmuir adsorpsiyon sabitini (L/mol) ifade etmektedir.

Çok sayıda araştırmacı tarafından Langmuir izoterm eşitliği deneysel verilere uygulanmış fakat sıklıkla bu modelden sapmalar gözlenmiştir. Langmuir izoterm eşitliğine göre  $p$ 'nin  $p/V$ 'ye karşı grafiğinin lineer olması ve  $V_m$ 'nin sıcaklıktan bağımsız olması gerekir. Ancak bu şartları sağlayan sınırlı sayıda deneysel veri bulunmaktadır. Langmuir'in  $CO_2$ ,  $O_2$  ve  $N_2$  adsorpsiyonuna ilişkin kendi verileri aslında lineer formda grafikler oluşturmasına rağmen elde edilen  $V_m$  değerleriyle diğer metotlarla ölçülen yüzey alanı değerleri %3-80 oranında farklıdır. Culver ve Health tarafından yapılan çalışmada adsorbent için Langmuir modeliyle hesaplanan yüzey alanı yaklaşık  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$  olup bu değer bir önceki bölümde belirtilen  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$  sınır değerinden yüksektir. Benzer şekilde bazı kemisorpsiyon sonuçlarının Langmuir modeliyle sınırlı şartlarda uyumlu olduğu ve modelin aksine  $V_m$  değerlerinin sıcaklıkla değiştiği bilinmektedir. Yukarıda belirtilen sapmalar Langmuir modelinin zayıf taraflarını oluşturmasına rağmen, modelin dinamik adsorpsiyon dengesini vurgulaması, daha karmaşık modellerin çıkarılması için temel teşkil etmesi gibi nedenlerden dolayı önemini hala korumaktadır (Bansal and Goyal 2005).

### 1.8.2. Brunauer, Emmet ve Teller (BET) izoterm eşitliği

Yoğunlaşma noktasına yakın sıcaklıklarda gazların adsorpsiyondan elde edilen izotermelerde pek çok adsorbent için iki farklı bölge bulunur. Düşük basınçlarda izotermeler konkav ve yüksek basınçlarda ise konvektir. Bazı araştırmacılar yüksek basınçlardaki konveks bölgesini kılcal yoğunlaşmaya bazı araştırmacılar ise çok tabakalı adsorpsiyon ile açıklamaktadırlar. Çoklu tabakanın oluşumu adsorbentten en üstteki tabakası tarafından indüklenmiş adsorbat dipollerinin oluşumu ve bunun ikinci ve daha sonraki tabakalar için de devam ettiği kabulüyle açıklanmıştır. Brunauer, Emmet ve Teller çok tabakalı adsorpsiyonda buharın yoğunlaşmasında rol oynayan kuvvetlerin etkin olduğunu öne sürmüş ve adsorbentten yüzeyi ile temasta bulunan ilk tabakanın adsorbent-adsorbat etkileşimine dayalı etkileşimlerle bağlandığını varsaymışlardır. Bu yüzden ikinci ve daha sonraki tabakalardaki moleküller ise sıvı halle aynı özelliklere sahiptir. Brunauer, Emmet ve Teller genel olarak Langmuir'in tek tabakalı adsorpsiyon için kullandığı metodu çok tabakalı adsorpsiyona ilişkin ve yaygın olarak BET (Brunauer, Emmet ve Teller) olarak bilinen eşitliği türetmekte kullanmışlardır. Bu eşitlik tutarlı  $n_m$  ve entalpi değerlerinin elde edilmesinde ve gerçek izoterm şeklini yansıttığından dolayı adsorpsiyon çalışmalarında önemli bir rol oynamıştır.

$$\frac{p}{n \cdot (p^0 - p)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \frac{(c-1) \cdot p}{n_m \cdot c \cdot p^0} \quad (1.3)$$

bu eşitlikte  $p/p^0$ ; gazın kısmi basıncını,  $n$ ; adsorplanan miktarı (mol/g),  $n_m$ ; tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini (mol/g),  $c$ , adsorpsiyon entalpisiyle ilgili BET sabitini ifade etmektedir.

Yukarıda gösterilen BET izoterm eşitliği makroporoz veya poroz olmayan yüzeylere adsorpsiyon verilerini açıklamakta çok faydalı iken mikroporoz adsorbentlere adsorpsiyon durumunda zaman zaman uygulanabilirliğini yitirir. Yapısal ve enerjistik açıdan homojen olmayan aktif karbonlar için BET modeline ait grafikler lineer formdan

saparlar. BET adsorpsiyon izotermi, düşük kısmi basınçlarda yüzey heterojenliği baskın olacağından ve daha yüksek kısmi basınçlarda ise gerçekleşen fiziksel adsorpsiyonun etkisindeki kılcal yoğunlaşmadan dolayı, genellikle 0,05-0,35 kısmi gaz basıncı aralığında lineerdir (Brunauer *et al.* 1938; Bansal and Goyal 2005).

### 1.8.3. Dubinin-Radushkevitch (D-R) izoterm eşitliği

Gazların ve buharın mikroporoz katılar tarafından adsorpsiyonuyla ilgili çok sayıda çalışma bulunmasına rağmen bu konuda cevaplanmamış pek çok soru bulunmaktadır. Bununla birlikte yaklaşık yarım yüzyıldır mikroporoz katılara gazların adsorpsiyonuna yönelik etkin bir tanımlama için D-R eşitliği kullanılmaktadır. Mikroporlara dolan hacim teorisi olarak da bilinen Dubinin-Polanyi teorisi adsorbatın porlardaki duvarlara tabaka tabaka kaplanmasından çok porların doldurulması esasına dayanır. Aslında, D-R eşitliği adsorpsiyon için Polanyi potansiyel teorisinin bir adaptasyonudur.

$$W = W_0 \cdot e^{[-B(\frac{T}{\beta} \log \frac{p}{p^0})^2]} \quad (1.4)$$

Bu denklemde  $W_0$  mikropor sisteminin toplam hacmini,  $W$  ise  $p/p^0$  kısmi basıncında doldurulmuş hacmi göstermektedir. Denklemde  $\beta$  ile ifade edilen benzerlik sabitinin değeri referans buhar için (genellikle benzen) 1'dir.

Eşitlikte ifade edilen  $B$ 'nin referans buhar için karakteristik adsorpsiyon enerjisini ifade eden  $E$  ile ilişkisi  $E_0 = 0,001915 \sqrt{\frac{1}{B}}$  şeklindedir.

Mikroporoz karbon içerikli katılar ya da aktif karbonlarla yürütülen adsorpsiyon çalışmalarında yaygın kullanıma sahip D-R eşitliği geniş bir mikropor dağılım gösteren mikroporoz katılardan çok homojen mikroporoz yapılar için çok daha fazla uygulanabilir bir eşitliktir. D-R izotermi düşük basınçlarda kaplanma kesri ( $\theta$ ) 0'a

yaklaşırken, termodinamik olarak tutarlı bir izotermin ulaşması gerektiği Henry kanuna indirgenmez. Bu durum D-R eşitliğinin prensip olarak kusuru kabul edilebilir. Bu durumun aşılması için kaplanma kesrinin 0,15'ten büyük olması gerekir (Hutson and Yang 1997).

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Sıvı ve gaz ortamlardan kirleticilerin uzaklaştırılması 20. yüzyıl boyunca büyük ilgi görmüş çalışma alanlarından biridir. Bununla birlikte bu ilgi sadece son yıllara özgü değildir. M.Ö. 1550'li yıllarda Mısırlılar odun kömürünü yağları saflaştırmakta kullanmış ve daha önceleri okyanuslarda seyahat eden gemiler içme sularını iç kısımları kömürleştirilmiş tahta fiçilerde depolamışlardır. Karbon ve odun kömürünün adsorptif gücünün kesin olarak belirlenmesi ise 1773'de Scheel'in gazlarla yaptığı deneylere dayanır. 1786'da Lowitz odun kömürü türevi ürünlerin çözültiden renk giderici etkisini belirlemiştir. Birkaç yıl sonra şeker kamışı saflaştırma işlemlerinde odun kömürü kullanılmıştır ve bu yöntem 1808'de gelişen şekerpancarı endüstrisinde kullanılmıştır. 19. yüzyılda diğer kaynak materyallerden renk giderici karbon türevlerinin üretimine yönelik çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bussy 1822'de kanı potasyum karbonatla ısıtmış ve kemiklerden üretilen karbon örneklerine göre renk giderimi 20-50 kat daha iyi bir karbon üretmiştir. 1854'de Stenhouse modern örneklerinin öncüsü sayılabilecek gaz maskesi üretimini gerçekleştirmiştir. 1865'de Hunter, Hindistan cevizinden üretilen karbon örneklerinin yüksek gaz adsorplama kapasitesine sahip olduğunu rapor etmiştir. Aynı yıl Stenhouse; un, katran ve magnezyum karbonat karışımını ısıtarak renk giderici karbon örneği hazırlamıştır. Karbon moleküler eleklerin özellikle oksijen ve azot gibi gazların ayrılması amacıyla kullanımı ise son on yılda sürekli gelişme gösteren bir çalışma alanı olmuştur. Bu ürünler, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve adsorbat molekülleri için aynı büyüklüklerde olması gereken mikropor boyutuyla karakterize edilir. Yine aktif karbon fiberlerin üretimi gaz filtrasyon işleminde tipik granüler aktif karbonlara kıyasla daha büyük adsorpsiyon hızı ve kapasitesine ulaşılmasını sağlamıştır (Allen *et al.* 1998). Yaklaşık son on yılda özellikle bitkisel hammaddelerden aktif karbon üretimine yönelik bazı çalışmalar; hammaddeler, aktivasyon işlemi ve ulaşılan sonuçlar açısından incelenmiş ve Çizelge 2.1'de özetlenmiştir.

**Çizelge 2.1.** Aktif karbon üretimine yönelik bazı çalışmalar ve elde edilen bulgular

<b>Hammadde</b>	<b>Aktivasyon İşlemi</b>	<b>Sonuçlar</b>	<b>Kaynak</b>
Hindistan cevizi kabuğu	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile farklı oranlarda (0,5-2,0) impregnasyon ve farklı sıcaklıklarda (600-1000 <sup>0</sup> C) 2 saat süreyle karbonizasyon	Yüzey alanı: 248-1170 m <sup>2</sup> /g Verim: %11,85-27,84	Adinata <i>et al.</i> 2007
Hurma ağacı	* 350–420 <sup>0</sup> C’de 3-6 saat piroliz * 519-806 <sup>0</sup> C’de 1,0-3,5 saat kireçtaşı yakılarak elde edilen CO <sub>2</sub> ve H <sub>2</sub> O piroliz ürünü aktivasyon için kullanılmış	Yüzey alanı: 1084 m <sup>2</sup> /g yüzey alanı Mikropor yüzey alanı: 931,6 m <sup>2</sup> /g Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi: 90,9 mg/g (max.)	Ahmad <i>et al.</i> 2007
Zirai atıklar: Şekerkamışı küspesi, pirinç kabukları ve samanı, ceviz kabuğu	1- Öğütüldükten sonra çeşitli bağlayıcılarla sıkıştırılan atık tozlarının, 750 <sup>0</sup> C de azot atmosferinde 1 saat pirolizi 2- 900 <sup>0</sup> C de %87 azot %13 karbondioksit atmosferinde aktivasyon 3- Ceviz kabuklarının 700-800 <sup>0</sup> C’de azot atmosferinde pirolizi veya fosforik asitle impregnasyonu ve bu örneklerin azot, karbondioksit ve hava ortamında 450-800 <sup>0</sup> C’de aktivasyonu	Yüzey alanı: 40-1250 m <sup>2</sup> /g Bulk yoğunluğu: 0,28-0,62 cm <sup>3</sup> /g	Ahmedna <i>et al.</i> 2000

**Çizelge 2.1. (devam)**

Hurma çekirdekleri	0,5:1 oranında ZnCl <sub>2</sub> ile impregnasyon ve 700 <sup>0</sup> C’de 3 saat karbonizasyon	Yüzey alanı: 951 m <sup>2</sup> /g Toplam por hacmi: 0,456 cm <sup>3</sup> /g	Alhamed 2009
Zeytin atıkları	Hammaddenin 946 <sup>0</sup> C’de azot atmosferinde 1 saat pirolizi ve 1296-1396 <sup>0</sup> C’de 30-70 dakika su buharıyla aktivasyonu	Yüzey alanı: 514-1271 m <sup>2</sup> /g Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi: 115-490 mg/g İyot indeksi: 741-1495 mg/g	Baçaoui <i>et al.</i> 2001
Asma Sürgünleri (Yıllık budama ürünü)	%60 lık H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile 25, 50 ve 85 <sup>0</sup> C de 2 saat impregnasyon, 150-550 <sup>0</sup> C’de karbonizasyon	Yüzey alanı: 804-1666 m <sup>2</sup> /g Orta sıcaklıklarda impregne ve karbonize ürünlerin yüzey alanları ve mezopor hacimleri daha yüksek bulunmuş	Corcho-Corral <i>et al</i> 2006
Pirinç kabuğu	%30-70 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile 80 <sup>0</sup> C de 1 saat karıştırma sonrası 1 gün boyunca impregnasyon ve sonrasında 10 <sup>0</sup> C/dakika ısıtma hızında 400-700 <sup>0</sup> C de 2,5 saat karbonizasyon	Yüzey alanı: 376 m <sup>2</sup> /g Hüyük asit adsorpsiyon kapasitesi: 45 mg/g	Daifullah <i>et al.</i> 2004



**Çizelge 2.1.** (devam)

Kızılıcık çekirdeği, kayısı çekirdeği ve badem kabukları	1:1 oranında derişik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile 24 saat impregnasyon ve 200 <sup>0</sup> C'de 24 saat ısıtım işlemi	Yüzey alanı: 369-449 m <sup>2</sup> /g İyot indeksi: 164-214 mg/g En yüksek Cr(VI) giderimi (%99,99) badem kabuklarından üretilen aktif karbon örnekleri ile sağlanmış	Demirbaş <i>et al.</i> 2004
Mısır koçanı	1- Hammaddenin 500 <sup>0</sup> C'ye kadar pirolizi ve bu sıcaklıkta 2 saat şoklanması, bu örneklerin 850 <sup>0</sup> C'de 1 saat N <sub>2</sub> /su buharı atmosferinde aktivasyonu 2- Hammaddenin %50'lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile (1:1) 80 <sup>0</sup> C'de impregnasyonu ve 500 <sup>0</sup> C'ye ısıtılması ve bu sıcaklıkta 2 saat karbonizasyonu	Yüzey alanı: 39-960 m <sup>2</sup> /g İyot indeksi: 1,079-2,598 mmol/g, Fenol indeksi: 1,01-1,89 mmol/g	El-Hendawy <i>et al.</i> 2001
Yulaf kabukları ve mısır koçanı	1- Piroliz sisteminde hammaddelerin azot atmosferinde 500 <sup>0</sup> C de karbonizasyonu 2- Azot atmosferinde 800 <sup>0</sup> C ye ısıtılan ürünün bu sıcaklıkta 0,5-2,0 saat su buharı ile aktivasyonu	Yüzey alanı: 4,8 m <sup>2</sup> /g (1), 349-625 m <sup>2</sup> /g (2)	Fan <i>et al.</i> 2004

**Çizelge 2.1. (devam)**

Şeker kamışı atıkları	%70'lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile impregnasyon ve 500 <sup>0</sup> C'de 80 dakika karbonizasyon	Yüzey alanı: 523 m <sup>2</sup> /g Metilen mavisi indeksi: 280 mg/g İyot indeksi: 740 mg/g Fenol indeksi: 150 mg Aktif karbonun adsorpsiyon özellikleri Rodamin-B ile incelenmiştir	Gad and El-Sayed 2009
Badem ağacı budama ürünleri	600 <sup>0</sup> C de N <sub>2</sub> atmosferinde hammaddelerin piroliz sonrasında; 1- 190-260 <sup>0</sup> C de katalitik olmayan gazlaştırma 2- HNO <sub>3</sub> ile oksidasyon sonrası Co ve K eşliğinde katalitik gazlaştırma	Yüzey alanı: 116-555 m <sup>2</sup> /g (1) Yüzey alanı: 315-959 m <sup>2</sup> /g (2)	Ganan <i>et al.</i> 2006a
Badem ağacı budama ürünleri	800 <sup>0</sup> C de N <sub>2</sub> atmosferinde hammaddelerin pirolizi sonrasında; 1- 1-12 saat süre ve 650-800 <sup>0</sup> C'de CO <sub>2</sub> atmosferinde katalitik olmayan gazlaştırma 2- 1-4 saat süreyle 450-600 <sup>0</sup> C'de CO <sub>2</sub> atmosferinde Co ve K ile katalitik gazlaştırma	Yüzey alanı: 193-840 m <sup>2</sup> /g (1), 442-652 m <sup>2</sup> /g (2) Verim: %6-69,5 (1), %10,6-27,9 (2)	Ganan <i>et al.</i> 2006b

**Çizelge 2.1.** (devam)

Sütleğen Bitkisi	%50 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile 24 saat impregnasyon ve 0,5 saat süreyle 850 <sup>0</sup> C'de karbonizasyon	Yüzey alanı: 741,2 mg/g Toplam por hacmi: 0,301 cm <sup>3</sup> /g Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi: 114,45 mg/g (40 <sup>0</sup> C)	Gerçel <i>et al.</i> 2007
Hurma çekirdeği	%30-70 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile 24 saat impregnasyon ve 300-700 <sup>0</sup> C de 2 saat süreyle piroliz.	Yüzey alanı: 28-945 m <sup>2</sup> /g İyot indeksi: 183-528 mg/g Fenol giderimi: 44-166 mg/g	Girgis and El-Hendawy 2002
Pamuk sapı	1- %20-85 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile impregnasyon 1046 <sup>0</sup> C'de 2 saat karbonizasyon 2- %40 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile impregnasyon ve 746 <sup>0</sup> C de 2 saat ve sonra 1046 <sup>0</sup> C de 2 saat karbonizasyon 3- %50 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile impregnasyon ve 946 <sup>0</sup> C de karbonizasyon	Yüzey alanı: 1032 m <sup>2</sup> /g (1), 639 m <sup>2</sup> /g (2), 747 m <sup>2</sup> /g (3) Por hacmi: 1,43 cm <sup>3</sup> /g (1), 0,75 cm <sup>3</sup> /g (2), 0,76 cm <sup>3</sup> /g (3)	Girgis and Ishak 1999

**Çizelge 2.1. (devam)**

Yerfıstığı kabuğu	* %50 ZnCl <sub>2</sub> ile impregnasyon, 300 <sup>0</sup> C' de 6 saat piroliz ve yıkama sonrası 750 <sup>0</sup> C' de 6 saat ikinci aktivasyon * 1:1 KOH ile impregnasyon ve 500-700 <sup>0</sup> C' de 3 saat piroliz * Farklı impregnasyon oranlarında %85'lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile impregnasyon ve 500 <sup>0</sup> C de 3 saat ısıtım işlemi * 1:1 oranında %41'lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile impregnasyon ve 500 <sup>0</sup> C' de 3-6 saat piroliz	Yüzey alanı: 80,8- 1177 m <sup>2</sup> /g, toplam por hacmi: 0,053-0,597 cm <sup>3</sup> /g ve metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi: 31,0-388,5 mg/g	Girgis <i>et al.</i> 2002
Kuşburnu çekirdekleri	3 M ZnCl <sub>2</sub> çözeltisiyle 500 <sup>0</sup> C'de kimyasal aktivasyon	Yüzey alanı: 800 m <sup>2</sup> /g, İyot indeksi: 495 mg/g ve Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi: 47,2 mg/g	Gürses <i>et al.</i> 2006a
Badem, Hindistan cevizi, palm yağı bitkisi meyve kabukları, fıstık ve ceviz kabukları	1:1 oranında K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile impregnasyon ve 1046-1446 <sup>0</sup> C'de 1 saat karbonizasyon	Yüzey alanı: 200-1800 m <sup>2</sup> /g	Hayashi <i>et al.</i> 2002

**Çizelge 2.1. (devam)**

Bambu ağacı	1- 0,5-2 oranında K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile impregnasyon ve 1046-1446 <sup>0</sup> C'de 1 saat karbonizasyon 2- 1446 <sup>0</sup> C'de karbonizasyon ve CO <sub>2</sub> ile fiziksel aktivasyon	Yüzey alanı: 631-2175 m <sup>2</sup> /g (1), 391-978 m <sup>2</sup> /g (2) Örneklerle farklı rölatif basınçlarda su buharı adsorpsiyonu incelenmiştir	Horikawa <i>et al.</i> 2010
Badem kabuğu	1- İlki yavaş (sekiz farklı son sıcaklığa erişilen, 250-425 <sup>0</sup> C) ikincisi hızlı ısıtmayı (850 <sup>0</sup> C son sıcaklığa erişilen) ve 60 dakika son sıcaklıklarda bekletilmeyi kapsayan karbonizasyon 2- Farklı ısıtma hızlarında 850 <sup>0</sup> C son sıcaklığa erişim ve bu sıcaklıkta 60 dakika süreyle karbonizasyon 3- Karbonizasyon ile elde edilen ürünlerin CO <sub>2</sub> ile 780 <sup>0</sup> C de 3,2-4,5 saat aktivasyonu	Yüzey alanı: 871-1059 m <sup>2</sup> /g	Iniesta <i>et al.</i> 2001
Tik ağacı talaşı	600 <sup>0</sup> C sıcaklığa ulaşarak vakum pirolizi ve 750-900 <sup>0</sup> C aralığında buhar aktivasyonu	Yüzey alanı: 1150 m <sup>2</sup> /g Por hacmi: 0,43 cm <sup>3</sup> Vakumla yapılan pirolizin atmosfer basıncında yapılandan daha etkili olduğu belirlenmiş	Ismadji <i>et al.</i> 2005

**Çizelge 2.1. (devam)**

Hindistan cevizi lifi	* 400-800 <sup>0</sup> C de karbonizasyon ve 700 <sup>0</sup> C de su buharı ile fiziksel aktivasyon ** ZnCl <sub>2</sub> (0,125-1 oranlarında), HCl, HNO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NH <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> gibi kimyasallarla kimyasal aktivasyon	*Karbonizasyon Yüzey alanı: 507 m <sup>2</sup> /g, iyot indeksi: 414 mg/g * ZnCl <sub>2</sub> ile aktivasyon Yüzey alanı: 752 m <sup>2</sup> /g, iyot indeksi: 768 mg/g * H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NH <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ile aktivasyon Yüzey alanı: 592 m <sup>2</sup> /g, iyot indeksi: 572 mg/g * Su buharı ile aktivasyon Yüzey alanı: 367 m <sup>2</sup> /g, iyot indeksi: 362 mg/g Cd (II) adsorpsiyon kapasitesi: 93,4 mg/g	Kadirvelu and Namasivayam 2003
Prosopis juliflora (dikenli bir akasya türü)	100-700 <sup>0</sup> C aralığında 1 saat piroliz ve %25-200 oranında ZnCl <sub>2</sub> ile 1-24 saat aktivasyon işlemi	Metilen mavisi giderimi: 23 ml (600 <sup>0</sup> C'de % 150 ZnCl <sub>2</sub> ile 30 dakika aktivasyon)	Kailappan 2000
Keten ve pamuk atıkları	1- 700 <sup>0</sup> C'de piroliz ve 850 <sup>0</sup> C'de su buharı aktivasyonu 2- %30'luk H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile impregnasyon ve 450 <sup>0</sup> C'de hava akışıyla karbonizasyon	Yüzey alanı: 726-923 m <sup>2</sup> /g (1), 530-674 m <sup>2</sup> /g (2) Üretim maliyeti: 1,50-8,90 \$/kg	Klasson <i>et al.</i> 2009 a

**Çizelge 2.1. (devam)**

Pekan cevizi kabukları,	%30'luk H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile impregnasyon ve 100-2000 ml/dakika hava akış hızında 450 <sup>0</sup> C'de karbonizasyon	Yüzey alanı: 864-915 m <sup>2</sup> /g Cu <sup>+2</sup> adsorpsiyon kapasitesi: 0,97-1,3 mmol/g	Klasson <i>et al.</i> 2009 b
Kauçuk Ağacı Talaşı	400 <sup>0</sup> C de kendi atmosferinde 1 saat karbonizasyon ve 600-750 <sup>0</sup> C de 1-4 saat buharla aktivasyon	Yüzey alanı: 1092 m <sup>2</sup> /g İyot indeksi 765 mg/g Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi: 255 mg/g Bismark brown adsorpsiyon kapasitesi: 1250 mg/g	Kumar <i>et al.</i> 2006
Meşe palamudu ve zeytin küspesi	%85 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile 2 gün impregnasyon ve 400- 800 <sup>0</sup> C'de 1 saat karbonizasyon	Optimum karbonizasyon sıcaklığı: 800 <sup>0</sup> C Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi: 127,5 mg/g (meşe palamudu), 112 mg/g (zeytin küspesi). Bulunan değerlerin ticari aktif karbona kıyasla daha yüksek olduğu belirtilmiş	Lafi 2000
Atıklardan oluşan karışım (%50 petrol atığı, %25 ayçiçeği kabuğu, %25kömür)	300 <sup>0</sup> C de 3 saat karbonizasyon ve takiben %5 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> katkısı ile 15 dakika 800 <sup>0</sup> C de buhar aktivasyonu	Yüzey alanı: 638 m <sup>2</sup> /g Toplam por hacmi: 0,32 cm <sup>3</sup> /g Cr (III) adsorpsiyon kapasitesi: 1,09 mmol/g	Lyubchik <i>et al.</i> 2004

**Çizelge 2.1. (devam)**

Zeytin çekirdekleri ve ceviz kabuğu	600 <sup>0</sup> C'de 1 saat karbonizasyon ve 1:1 oranında % 50 ve % 75'lik KOH çözeltisi ile impregnasyon sonrası 300 <sup>0</sup> C'de 3 saat dehidratasyonu takiben 900 <sup>0</sup> C'de kimyasal aktivasyon	İyot indeksi: 300-400 mg/g Verim: %9,63-20,21 (zeytin çekirdekleri ve %75'lik KOH çözeltisi için yüksek)	Martinez <i>et al.</i> 2006
Lignin	Farklı (1-1,75) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /lignin oranlarında impregnasyon işleminden sonra 150-750 <sup>0</sup> C aralığında üç farklı adımda azot atmosferinde piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir	*Karbon içeriği ile ilgili dönüşümler termal analizler yardımıyla belirlenmiş ve reaksiyona ilişkin model tahmini yapılmış *Ligninin pirolizinin pseudo-first order bir modelle tanımlandığına vurgu yapılmış	Montane <i>et al.</i> 2005
Çam Talaşı	0,5-8 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ve 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ile 1,5 katı/sıvı oranında impregnasyon ve 450-800 <sup>0</sup> C'de karbonizasyon	Yüzey alanı: 600 m <sup>2</sup> /g (borik asit), 1770 m <sup>2</sup> /g (fosforik asit)	Munoz <i>et al.</i> 2003
Bira imalatı atıklarından elde edilen lignin	1:1-3:1 oranında H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile impregnasyon ve 300-600 <sup>0</sup> C'de karbonizasyon	Yüzey alanı: 33-692 m <sup>2</sup> /g Verim: 3,8-70,2 Örneklerin fenolik bileşikler ve bazı metal iyonları için adsorpsiyon kapasitelerinin ticari aktif karbonlardan yüksek olduğu belirlenmiş.	Mussatto <i>et al.</i> 2010



**Çizelge 2.1. (devam)**

Hindistancevizi lifleri	1- 400-800 <sup>0</sup> C'de 1 saat karbonizasyon 2- 700 <sup>0</sup> C'de 1 saat su buharı ile fiziksel aktivasyon 3- 0,125-1 oranında ZnCl <sub>2</sub> ile impregnasyon ve 700 <sup>0</sup> C de 1 saat ısıtım işlemi 4- H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl, HNO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ve H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ile 80 <sup>0</sup> C de 12 saat kimyasal işlem	Yüzey alanı: 346-507 m <sup>2</sup> /g (1), 312-367 m <sup>2</sup> /g (2), 492-752 m <sup>2</sup> /g (3), 276-592 m <sup>2</sup> /g (4) İyot indeksi: 267-414 mg/g (1), 310-386 mg/g (2), 251-768 mg/g (3), 292-572 mg/g (4)	Namasivayam and Kadirvelu 1997a
Hindistancevizi lifleri	Hammaddenin derişik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ve amonyum persülfatla (1:1-8:0,1) oranında karışımı hazırlanmış ve 80 <sup>0</sup> C'de 12 saat bekletilmiş. Sodyum bikarbonatla serbest asit giderilerek yıkanmış ve 80 <sup>0</sup> C'de kurutulmuş. 250-500 µ partikül büyüklüğü elde edilecek şekilde öğütülmüş	Yüzey alanı: 592 m <sup>2</sup> /g İyot indeksi: 572 mg/g Hg(II) adsorpsiyon kapasitesi: 154 mg/g Cu(II) adsorpsiyon kapasitesi: 39,7 mg/g	Namasivayam and Kadirvelu 1997b, 1999
Çam talaşı	CO <sub>2</sub> ile 800 <sup>0</sup> C'de 0,5-2 saat süreyle fiziksel aktivasyon	Yüzey alanı: 140-352 m <sup>2</sup> /g Örneklerin gaz adsorpsiyon özellikleri NO <sub>2</sub> ile belirlenmiştir.	Nowicki and Pietrzak 2010

**Çizelge 2.1. (devam)**

Pirinç samanı	1- 4:1 KOH ile impregnasyon ve 500-900 <sup>0</sup> C de 1 saat ısıtım işlem 2- 700 ve 1000 <sup>0</sup> C de 1 saat karbonizasyon, 4:1 KOH ile impregnasyon ve 600-950 <sup>0</sup> C de aktivasyon 3- 0,5-8 KOH oranında 700 <sup>0</sup> C de karbonizasyon ve 800 <sup>0</sup> C de aktivasyon	Yüzey alanı: 1- 370-900 m <sup>2</sup> /g (1), 490-2410 m <sup>2</sup> /g (2), 975-2200 m <sup>2</sup> /g (3) Metilen mavisi indeksi: 70-500 mg/g (1) 400-820 mg/g (2), İyot indeksi: 220-920 mg/g (1), 400-1720 mg/g (2)	Oh and Park 2002
Hint keneviri ve Hindistan cevizi lifleri	1- Ham liflerin 950 <sup>0</sup> C de N <sub>2</sub> atmosferinde 30 dakika karbonizasyonu ve aynı sıcaklıkta CO <sub>2</sub> ile 30 dakika fiziksel aktivasyonu, 2- 4:1 oranında H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile impregnasyonu ve 900 <sup>0</sup> C de 2 saat kimyasal aktivasyonu	Yüzey alanı: 912-1088 m <sup>2</sup> /g (1), 959-1303 m <sup>2</sup> /g (2) Fenol adsorpsiyon kapasitesi: 75-182 mg/g Asit Red 27 adsorpsiyon kapasitesi: 43-62 mg/g Cu <sup>+2</sup> adsorpsiyon kapasitesi: 8-58 mg/g	Phan <i>et al.</i> 2006
Metan üretim atığı sığır gübresi	0,25-2,50 oranında ZnCl <sub>2</sub> ile impregnasyon ve 400-900 <sup>0</sup> C’de 0,5-5 saat piroliz	Yüzey alanı: 2170 m <sup>2</sup> /g Toplam por hacmi: 1,70 cm <sup>3</sup> /g Fenol adsorpsiyon kapasitesi: 150-350 mg/g	Qian <i>et al.</i> 2007

**Çizelge 2.1.** (devam)

Mobilya, Lastik, Saman ve lağım atığı	500-770 <sup>0</sup> C aralığında karbonizasyon ve 850-1000 <sup>0</sup> C aralığında CO <sub>2</sub> ile fiziksel aktivasyon işlemi yürütülmüş	Yüzey alanı: 855 m <sup>2</sup> /g Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi: 1,05 g/g (850 <sup>0</sup> C de aktivasyon)	Sainz-Diaz and Griffiths 2000
Pirinç samanı, buğday samanı ve peleti, zeytin çekirdeği, fıstık ve ceviz kabuğu, kayın ağacı ve kömürü	500-600 <sup>0</sup> C piroliz ve 800-900 <sup>0</sup> C aralığında buharla fiziksel aktivasyon	Yüzey alanı: 800-1300 m <sup>2</sup> /g	Schröder <i>et al.</i> 2007
Su kamışı	%40'lık H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile 2,2-2,8 oranında 6-12 saat impregnasyon 400-500 <sup>0</sup> C'de 40-80 dakika karbonizasyon	Yüzey alanı: 419-1182 m <sup>2</sup> /g, 1279 m <sup>2</sup> /g (optimizasyon sonrası) Nötral Red adsorpsiyon kapasitesi: 192,3 mg/g Malahit green adsorpsiyon kapasitesi: 196,1 mg/g	Shi <i>et al.</i> 2010
Kauçuk ağacı atıkları	%60 lık H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile impregnasyondan sonra, 950 <sup>0</sup> C de karbonizasyon işlemi yürütülmüş	Yüzey alanı: 1492 m <sup>2</sup> /g İyot indeksi:1096 mg/g	Srinivasakannan and Bakar 2004

**Çizelge 2.1. (devam)**

Zeytin çekirdeği	800 <sup>0</sup> C de 1 saat piroliz ve KOH ile 800-900 <sup>0</sup> C 1-4 saat kimyasal aktivasyon	Yüzey alanı: 3049 m <sup>2</sup> /g, toplam por hacmi: 1,52 cm <sup>3</sup> /g, metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi: 190-263 mg/g. Örneklerle ilgili olarak süper aktif karbon kavramından bahsedilmiştir.	Stavropoulos and Zabaniotou 2005
Manyok kabuğu	Ham materyalin 50 <sup>0</sup> C de 3 saat (kütlece 1/2-5/2 oranında) KOH ile impregnasyonu ve 450-750 <sup>0</sup> C de 1-3 saat karbonizasyonu	Yüzey alanı: 972-1605 m <sup>2</sup> /g	Sudaryanto <i>et al.</i> 2006
Pirinç Kepeği	850 <sup>0</sup> C'de 1 saat karbonizasyon ve aynı sıcaklıkta 40-120 dak. süreyle CO <sub>2</sub> akışında aktivasyon 1:1 oranında 150 <sup>0</sup> C'de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile impregnasyon ve aynı şartlarda aktivasyon	Yüzey alanı: 652 m <sup>2</sup> /g (asitli), 260 m <sup>2</sup> /g (asitsiz), por hacmi: 0,137 cm <sup>3</sup> /g (asitli), 0,025 cm <sup>3</sup> /g (asitsiz), mezopor oranı: %55, İyot indeksi: 134-220 mg/g	Suzuki <i>et al.</i> 2007
Mısır koçanı	0,2-2,0 oranında ZnCl <sub>2</sub> ile 85 <sup>0</sup> C de 2 saat impregnasyon ve 400-800 <sup>0</sup> C de 0,5-4 saat azot atmosferinde pirolizi	Yüzey alanı: 535-1563 m <sup>2</sup> /g	Tsai <i>et al.</i> 1997
Mısır koçanı	KOH ve K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> gibi potasyum tuzları ile 80 <sup>0</sup> C de 2 saat kimyasal ve CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ile 500 <sup>0</sup> C de 1 saat fiziksel aktivasyon	Yüzey alanı: 1682 m <sup>2</sup> /g (KOH), 1266 m <sup>2</sup> /g (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ), 437 m <sup>2</sup> /g (fiziksel)	Tsai <i>et al.</i> 2001

**Çizelge 2.1. (devam)**

1- Kızılılık 2- İğde çekirdekleri	700-800 <sup>0</sup> C'de 4 saat süreyle su buharı aktivasyonu	Yüzey alanı: 766 m <sup>2</sup> /g (1), 662 m <sup>2</sup> /g (2) İyot indeksi:799 mg/g (1) ve 652 mg/g (2) Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi: 416 mg/g (1), 145 (2)	Uçak and Eser, 1997
Ateş ağacı kozası	500 <sup>0</sup> C'de 1,5 saat karbonizasyon ve 1-3 oranında NaOH ile impregnasyon sonrası 600-800 <sup>0</sup> C'de 1-2 saat aktivasyon	Yüzey alanı: 306-3124 m <sup>2</sup> /g Mikropor hacmi: 0,16-1,53 cm <sup>3</sup> /g Verim: % 9-21	Vargas <i>et al.</i> 2010
Paulownia ağacı	0,5-4 oranında ZnCl <sub>2</sub> ile 7 saat impregnasyon ve 400-700 <sup>0</sup> C'de 1 saat karbonizasyon	Yüzey alanı: 424-2736 m <sup>2</sup> /g Toplam por hacmi: 0,52-1,39 cm <sup>3</sup> /g	Yorgun <i>et al.</i> 2009
Pirinç samanı	N <sub>2</sub> ve CO <sub>2</sub> atmosferinde 700-900 <sup>0</sup> C de karbonizasyon işlemiyle aktif karbon üretiminde önışlemin etkisi incelenmiştir	Yüzey alanı: 280-790 m <sup>2</sup> /g	Yun <i>et al.</i> 2001
Zeytin Çekirdeği	1- Laboratuvar şartlarında KOH ile aktivasyon (270-600 <sup>0</sup> C) 2- Endüstriyel ölçek ve H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> ile fiziksel aktivasyon (800 <sup>0</sup> C, 45 dak)	Yüzey alanı: 3049 m <sup>2</sup> /g (1), 1000-1200 m <sup>2</sup> /g (2) Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi: 190-263 mg/L	Zabaniotou <i>et al.</i> 2008

Çizelge 2.1’de özetlenen çalışmalar ışığında; badem ağacı sürgünlerinin ve badem kabuklarının, fıstık ve ceviz kabuklarının, Hindistan cevizi kabuğu ve liflerinin, hurma çekirdeklerinin, mısır koçanı ve saplarının, pirinç kabuğu ve samanının ve zeytin çekirdeklerinin ve küspesinin aktif karbon üretiminde en çok kullanılan hammaddeler olduğu söylenebilir. Bunun yanında aktif karbon üretiminin amaçlandığı çalışmalarda genel olarak otsu ve odunsu bitkilerin gövdelerinin ve meyve çekirdeklerinin yaygın olarak kullanıldığı tespit edilmiştir.

Yine bu çizelgeden çalışmalarda; %52 oranında kimyasal aktivasyonun, %33 oranında fiziksel aktivasyonun ve %15 oranında da hem fiziksel hem de kimyasal aktivasyonun birlikte kullanıldığı üretim şeklinin tercih edildiği belirlenmiştir. Kimyasal aktivasyonda tek başına veya birlikte kullanılan impregnantlar ise  $H_3PO_4$  (%36),  $ZnCl_2$  (%22),  $H_2SO_4$  (%16),  $K_2CO_3$  (%9),  $KOH$  (%9) ve  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $NaOH$  ve  $Na_2CO_3$  gibi diğer kimyasallar (%8) şeklindedir. Fiziksel aktivasyonda  $CO_2$  (%48) ve su buharı (%52) aktivasyonunun kullanım oranları ise yaklaşık olarak birbirine eşittir.

Bu çalışmalarda öne çıkan tespitler ise şu şekilde özetlenebilir:

- Benzer şartlarda üretilen aktif karbonların fiziksel ve kimyasal özellikleri hammaddenin yapısına ve bileşimine son derece duyarlıdır ve bu durum piroliz ve aktivasyon reaksiyonlarındaki davranışları üzerinde baskın rol oynar.
- Piroliz şartlarındaki değişiklikler ürünün karakteristiğini önemli ölçüde etkiler. Sıcaklık arttıkça değişen elementel kompozisyonla beraber ürün aromatikliği, yüzey alanı ve toplam por hacmi artar ve yaklaşık  $500^0C$ ’de bir maksimuma ulaştıktan sonra azalmaya başlar.
- Kimyasal aktivasyonda impregnasyon süresi karbonizasyon sıcaklığı ve süresine göre daha küçük bir etkiye sahiptir.

- Kimyasal aktivasyon için  $ZnCl_2$  ve  $H_3PO_4$  diğer kimyasallara oranla daha etkili impregnantlardır.

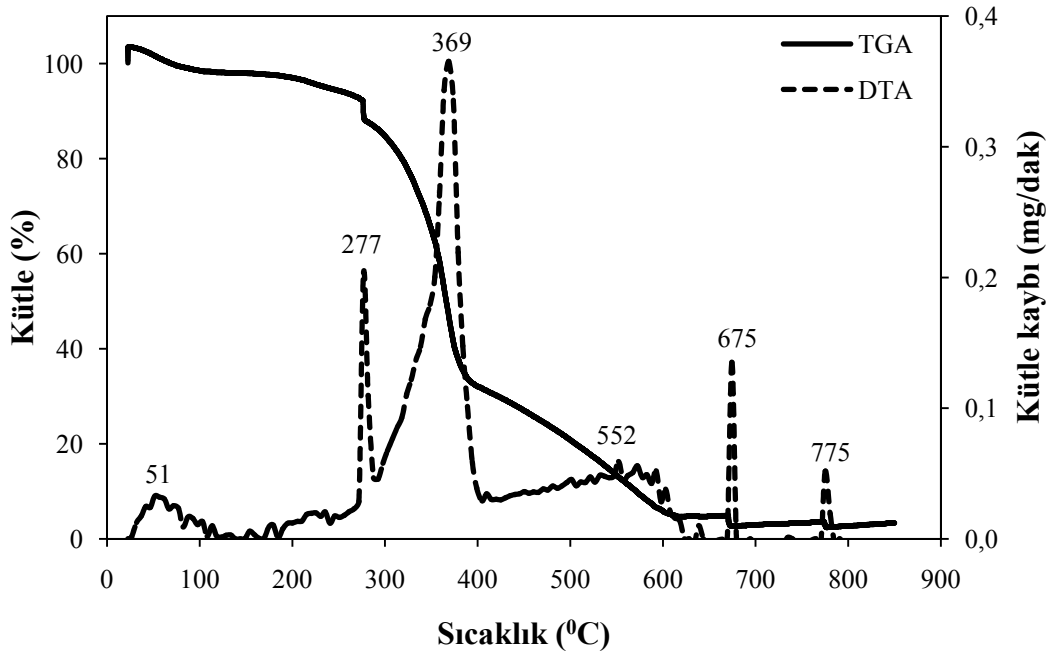
### 3. MATERYAL ve METOT

#### 3.1. Materyaller

Bitkisel atıklardan aktif karbon üretiminin optimizasyonunun ve adsorpsiyon özelliklerinin karakterizasyonunun amaçlandığı çalışmada hammadde olarak; çam (*pinus sylvestris*) talaşı, kuşburnu (*rosa canina*), kızılçık (*cornus mas*), iğde (*elaegnus angustifolia*) ve pamuk (*gossypium hirsutum*) çekirdekleri kullanılmıştır. Hammaddelerin çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleriyle tanımlanmaya çalışılmış ve bu amaçla; termal, elementel, kısa analizleri ve FT-IR analizleri yapılmıştır.

##### 3.1.1. Termal analiz

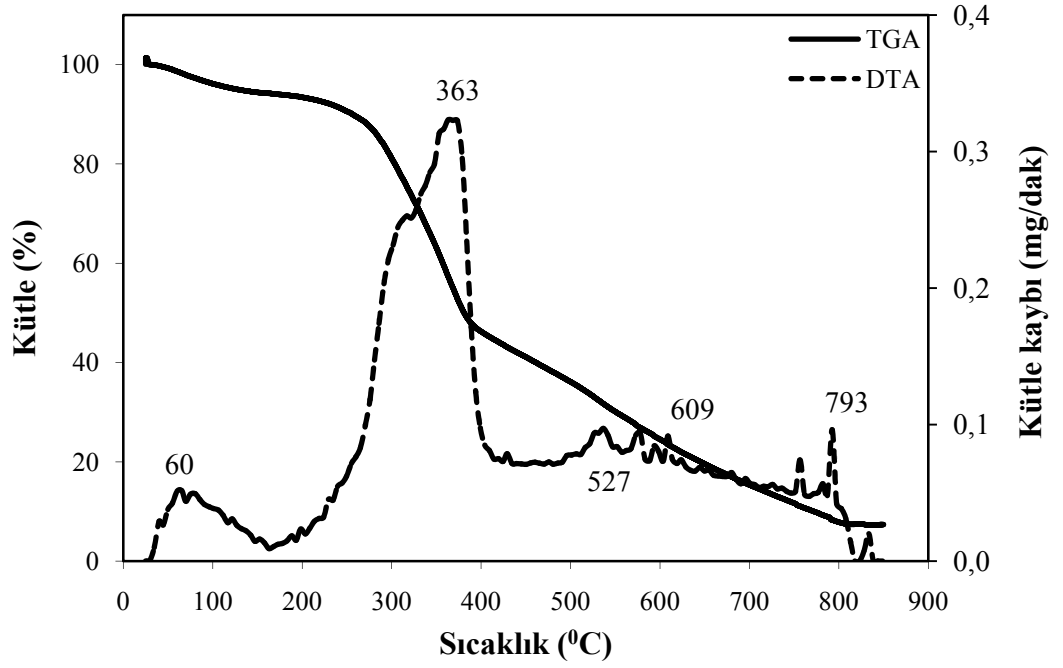
Hammaddelerin termal davranışları TGA-50 (Schimadzu Corporation, Japonya) cihazı kullanılarak 5<sup>0</sup>C/dakika ısıtma hızında ve 20 mL/dakika azot akışıyla 850<sup>0</sup>C ye kadar belirlenmeye çalışılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.1-3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Çam talaşı için termal gravimetrik analiz sonuçları

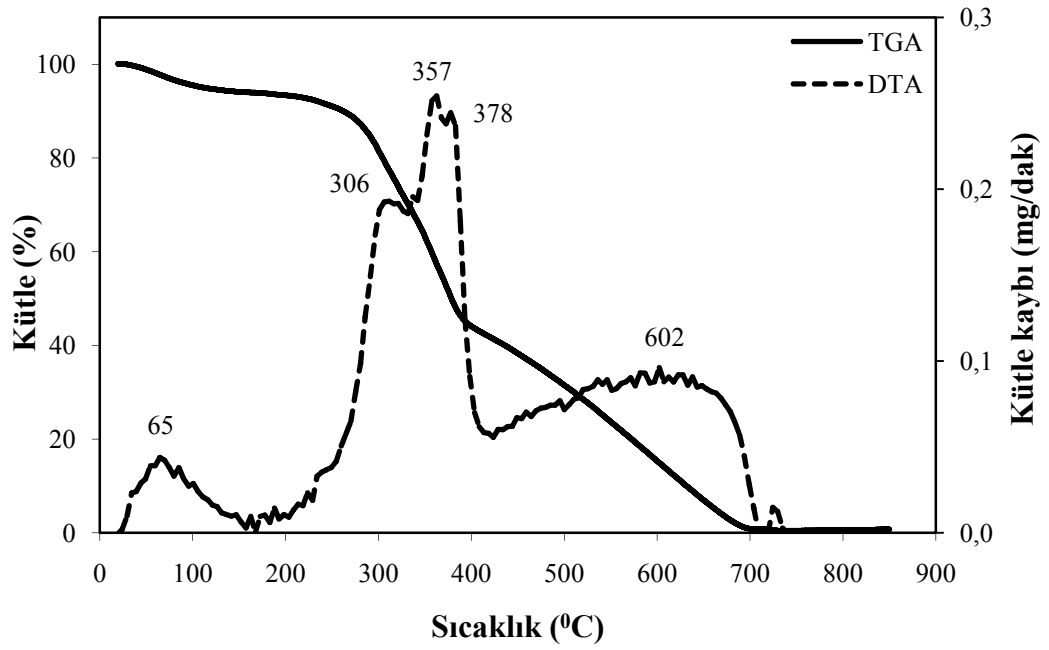


Çam talaşı örneklerine ait termal analiz sonuçlarından 150-275<sup>0</sup>C aralığında %7,5 oranında, 275-385<sup>0</sup>C sıcaklık aralığında %55 oranında ve 385-600<sup>0</sup>C aralığında ise %30 oranında bir kütle kaybı tespit edilmiştir.



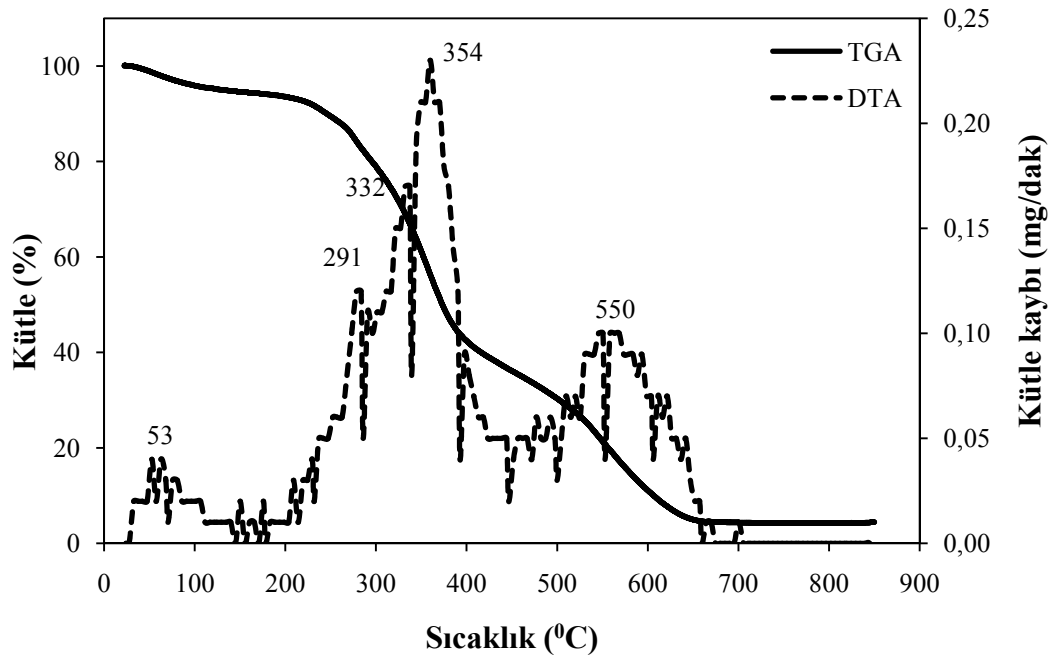
**Şekil 3.2.** Kuşburnu çekirdekleri için termal analiz sonuçları

Kuşburnu çekirdeklerine ait termal analiz sonuçlarına göre 25-150<sup>0</sup>C aralığında %5,6 oranında, 150-380<sup>0</sup>C sıcaklık aralığında %44,4 oranında ve 380-800<sup>0</sup>C aralığında ise %42 oranında bir kütle kaybının olduğu belirlenmiştir.



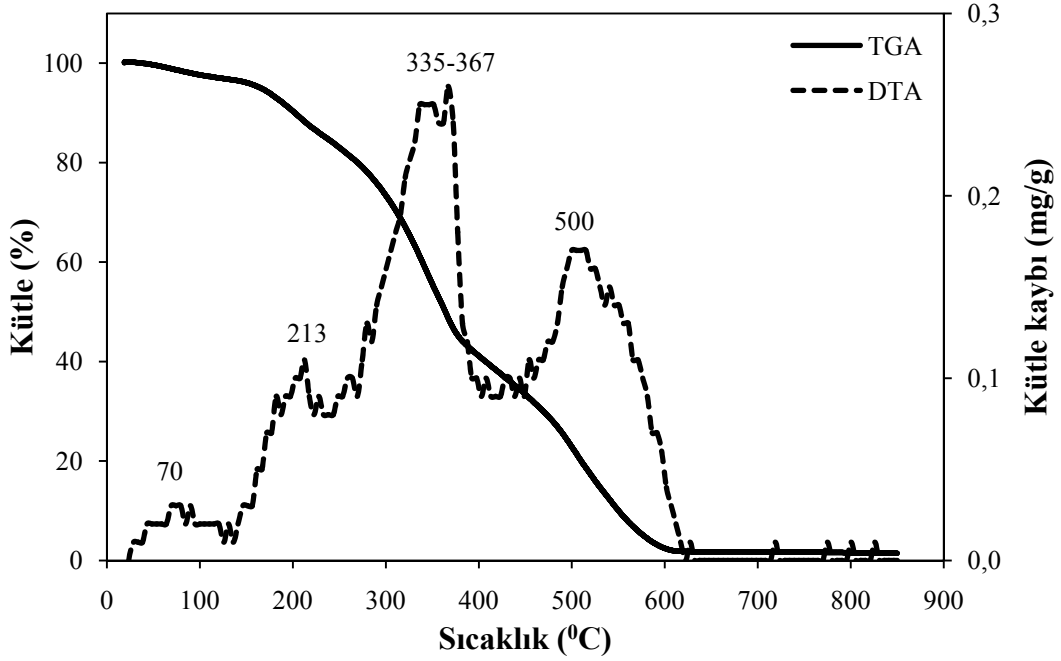
Şekil 3.3. Kızılıcık Çekirdekleri için termal analiz sonuçları

Kızılıcık çekirdeklerine ait termal analiz sonuçları, 20-150<sup>0</sup>C aralığında %6 oranında, 150-380<sup>0</sup>C sıcaklık aralığında %45 oranında ve 380-700<sup>0</sup>C aralığında ise %47 oranında bir kütle kaybı olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 3.4. Pamuk Çekirdekleri için termal analiz sonuçları

Pamuk çekirdeklerine ait termal analiz sonuçları, 20-200<sup>0</sup>C aralığında %6,5 oranında, 200-380<sup>0</sup>C sıcaklık aralığında %46,8 oranında ve 380-630<sup>0</sup>C aralığında ise %40 oranında bir kütle kaybının olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.5. İğde Çekirdekleri için termal analiz sonuçları

İğde Çekirdeklerine ait termal analiz sonuçlarından 20-155<sup>0</sup>C aralığında %4,3 oranında, 155-370<sup>0</sup>C sıcaklık aralığında %48,6 oranında ve 370-575<sup>0</sup>C aralığında ise %42 oranında bir kütle kaybının olduğu tespit edilmiştir.

### 3.1.2 Elementel analiz

Hammaddelerin elementel analizleri, CHNS-932 (LECO Corporation, USA) elementel analiz cihazıyla yapılmış ve sonuçlar Çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Çizelgede sunulan oksijen miktarları farktan hesaplanmıştır.

**Çizelge 3.1.** Hammaddelerin elementel analiz sonuçları

Ham materyal	Elementel kompozisyon (wt. %)				
	C	H	N	S	O
Kuşburnu çekirdekleri	41,36	6,03	1,20	0,10	51,31
Çam talaşı	46,41	6,27	0,06	0,03	47,23
Kızılcık çekirdekleri	43,67	6,43	0,40	-	49,50
İğde çekirdekleri	41,05	6,69	2,31	0,11	49,84
Pamuk çekirdekleri	47,63	7,09	2,09	0,16	43,04

Çizelge 3.1 incelendiğinde karbon içeriğinin en fazla pamuk çekirdeklerinde ve çam talaşında olduğu ve kuşburnu, kıızılcık ve iğde çekirdeklerinin ise benzer karakterde hammaddeler olduğu görülmektedir. Yine bu tablodan azot ve kükürt içeriğinin hemen hemen tüm hammaddelerde düşük olduğu görülmektedir.

### 3.1.3. Kısa analiz

#### 3.1.3.a. Nem tayini

Hammaddelerin nem içeriği, ksilol su tayin cihazı kullanılarak damıtma yöntemiyle belirlenmiştir. Bu amaçla her iki hammaddeden 50 g'lık örnek cihazın balonuna konularak üzerine su ile doyurulmuş 100 mL ksilol ilave edilmiştir. Geri soğutucu altında üç saat ısıtılarak ölçeklendirilmiş bölmede toplanan su miktarı okunmuştur. Toplanan suyun üzerindeki ksilol baskısından ileri gelen okuma hatası düzeltilerek suyun gerçek hacmi ve buradan da ağırlığı bulunmuştur. Örneklerin nem yüzdesi aşağıdaki Eşitlik (3.1) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Nem miktarı (\%)} = \frac{b}{a} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Bu eşitlikteki b, örnekteki suyun, a ise örneğin gram olarak miktarıdır.

### 3.1.3.b. Kül tayini

Hammaddelerin kül içeriği, ASTM standart yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla sabit tartıma getirilmiş porselen kapsüllere 1'er g'lık örnekler konularak bu örnekler ince bir şekilde yayılmıştır. Kapsüller içeriği ile birlikte 3 bölge programlanabilir Protherm PZF 12/75/700 (Alser Teknik, Türkiye) tüp fırına yerleştirilmiştir. Fırın 1 saat içinde 500<sup>0</sup>C ve 2 saat içinde 750<sup>0</sup>C'ye ulaşacak şekilde programlanmış ve bu sıcaklıkta sabit tartıma gelen örnekler fırından çıkarılarak bir desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Örneklerdeki kül miktarı aşağıdaki Eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Kül miktarı (\%)} = \frac{b}{a} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Bu eşitlikteki a, örneklerin yakılmadan önceki, b ise yakıldıktan sonraki miktarıdır.

### 3.1.3.c. Uçucu madde tayini

Hammaddelerin uçucu madde içerikleri, ASTM standart yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla porselen kapsüllere 1'er g'lık örnekler konularak kapsüller içeriği ile birlikte 950<sup>0</sup>C'deki tüp fırında azot atmosferinde 10 dakika tutulmuştur. Örnekler fırından çıkarılarak bir desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Örneklerin ağırlıklarındaki azalma yüzdesi;

$$\text{A. azalması (\%)} = \frac{(a-b)}{a} \cdot 100 \quad (3.3)$$

eşitliğine göre hesaplanmıştır. Bu eşitlikteki a, örneğin ısıtılmadan önceki b ise ısıtıldıktan sonraki gram miktarıdır. Örneklerin bu eşitlikten bulunan ağırlık azalması yüzdelerinden nem yüzdeleri çıkarılarak uçucu madde yüzdesi bulunmuştur.

### 3.1.3.d. Sabit karbon tayini

Hammaddelerin yüzde olarak sabit karbon miktarları;

$$\text{Sabit Karbon (\%)} = 100 - a - b \quad (3.4)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitlikteki a, örneklerin kül yüzdesini, b ise ağırlarındaki azalma yüzdesini (uçucu madde + nem) göstermektedir.

Hammaddelerin nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon analizleriyle ilgili elde edilen sonuçlar Çizelge 3.2’de sunulmuştur.

**Çizelge 3.2.** Hammaddelerin kısa analiz sonuçları

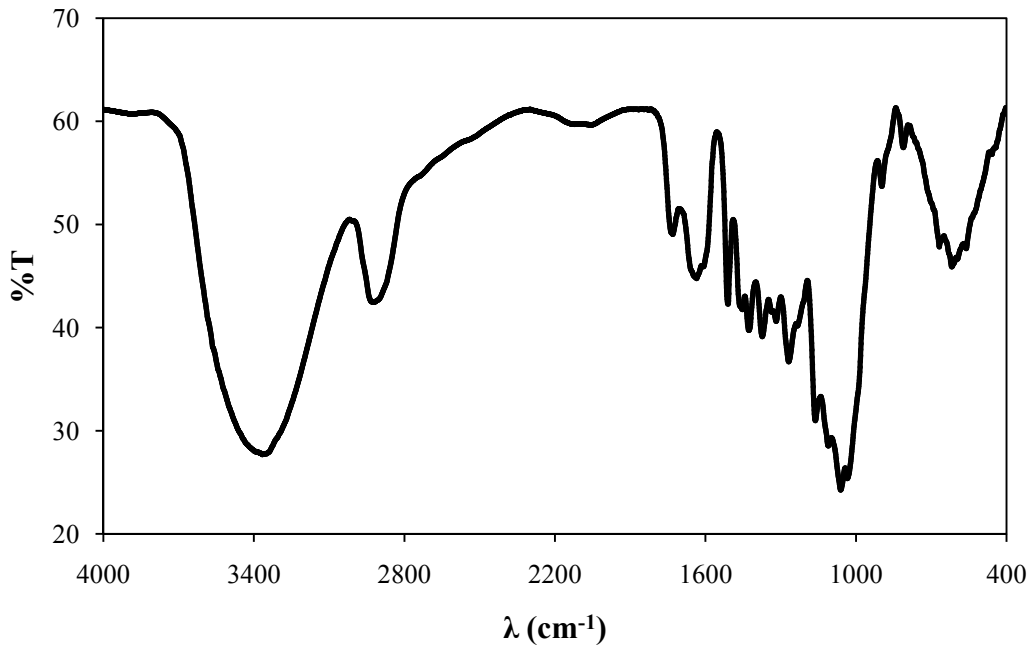
Ham materyal	Kül (%)	Nem (%)	Uçucu madde (%)	Sabit karbon (%)
Kuşburnu çekirdekleri	2,79	5,50	66,34	25,37
Çam talaşı	0,45	6,02	72,23	21,30
Kızılcık çekirdekleri	2,59	5,40	64,67	27,34
İğde çekirdekleri	1,08	8,22	58,55	32,15
Pamuk çekirdekleri	3,40	5,16	72,46	18,98

Çizelge 3.2’den çam talaşının oldukça düşük kül içeriğine ve pamuk çekirdekleriyle birlikte diğer hammaddelere göre kısmen daha yüksek uçucu madde ve daha düşük sabit

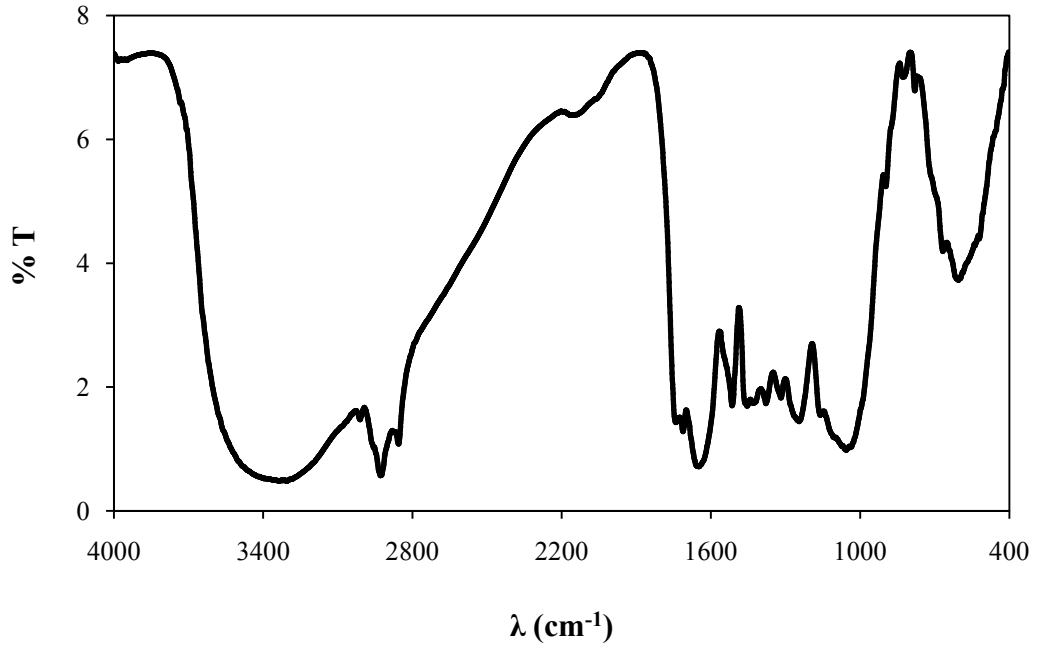
karbon oranına sahip olduğu görülmektedir. İğde çekirdeklerinin, sabit karbon miktarı en yüksek ve uçucu madde miktarı en düşük hammadde olduğu görülmektedir.

### 3.1.4. FT-IR analizi

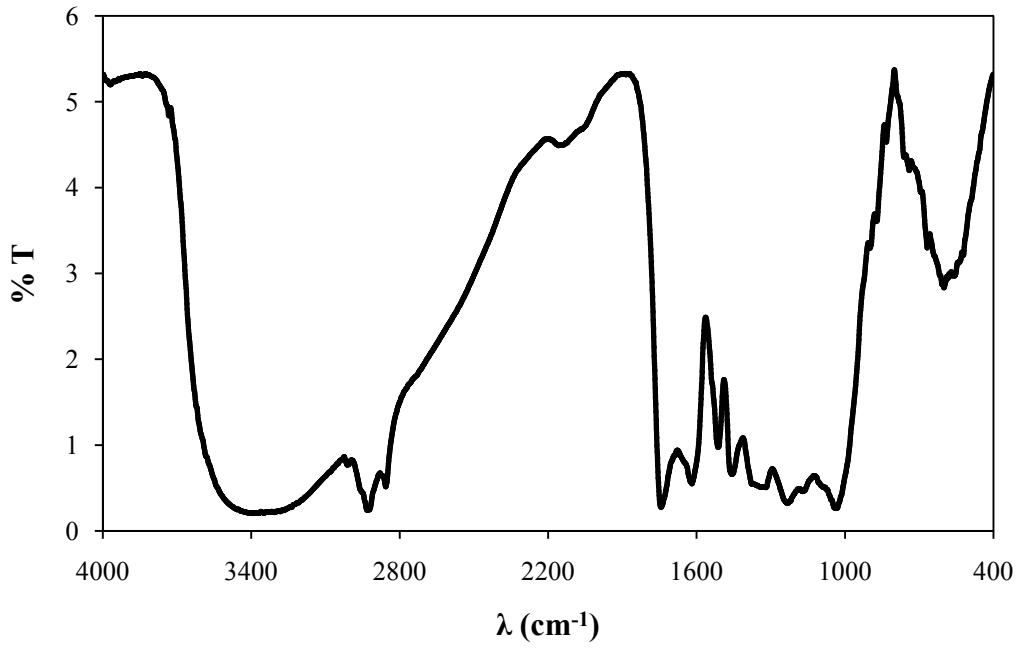
Hammaddelerin fonksiyonel grup analizleri için hammaddeler kütle oranı 1/200 olacak şekilde potasyum bromürle karıştırılarak tablet haline getirilmiştir. Hazırlanan tabletler Perkin Elmer 1600 cihazında saf potasyum bromür referans alınarak 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil 3.6-3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6 Çam talaşına ait IR spektrumu

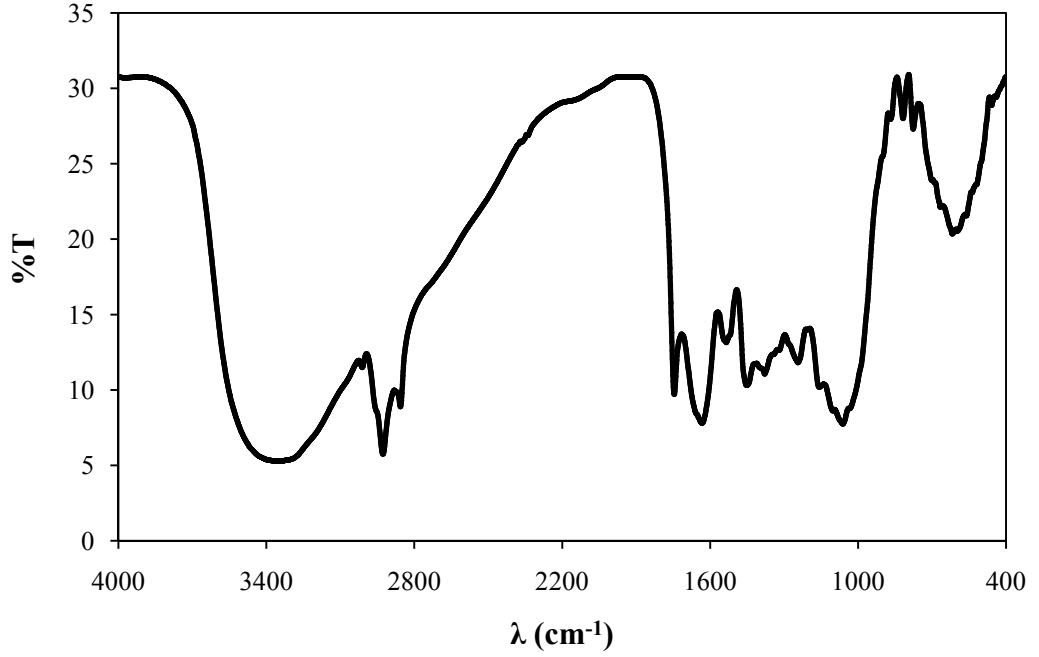


Şekil 3.7 Kuşburnu çekirdeklerine ait IR spektrumu

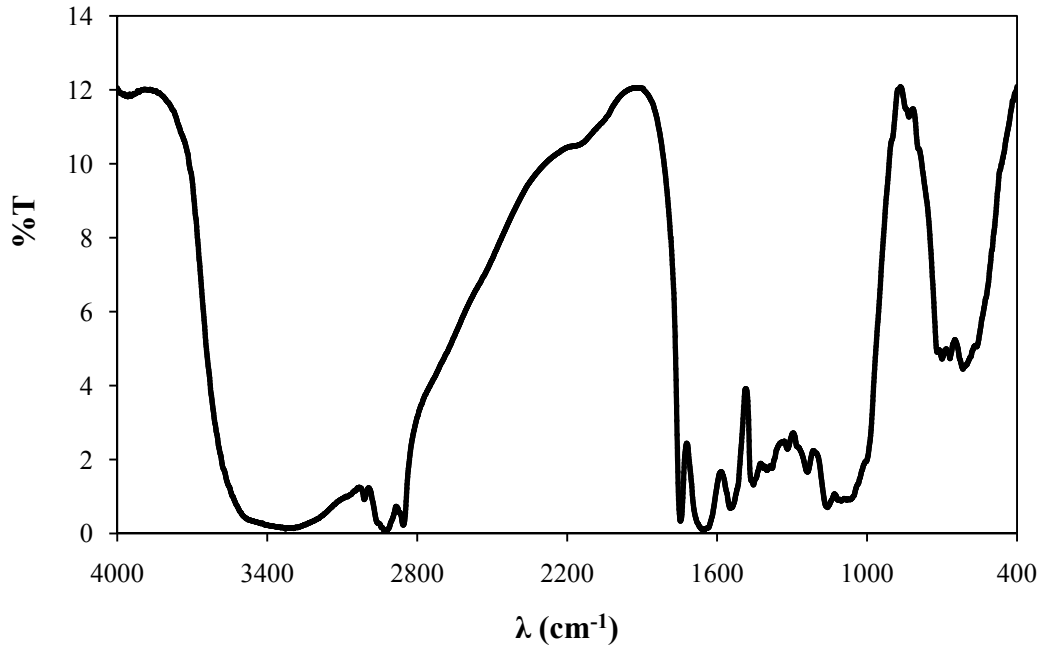


Şekil 3.8 Kızılcık çekirdeklerine ait IR spektrumu





Şekil 3.9 İğde çekirdeklerine ait IR spektrumu



Şekil 3.10 Pamuk çekirdeklerine ait IR spektrumu

Şekil 3.6-3.10'daki spektrumlar incelendiğinde tüm hammaddelerin benzer karakterde olduğu ve benzer fonksiyonel gruplar içerdikleri söylenebilir. 3300-3400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen pik yoğun olarak  $-\text{OH}$  grubunun varlığına, 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$

aralığında gözlenen pik metil ve metilen gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerine, 1735  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik karbonil C=O gerilme titreşimlerine, 1600-1640  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen pik alkenlerdeki C=C gerilimlerine, 1425-1462 aralığında gözlenen pik ise selüloz ve lignindeki  $\text{CH}_2$  varlığına, 1384  $\text{cm}^{-1}$  aromatik CH ve karboksil-karbonat yapılarına, 1056-1115  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pik ise C-OH gerilmelerine atfedilebilir.

### 3.2. Metot

#### 3.2.1. Kimyasalla muamele (impregnasyon)

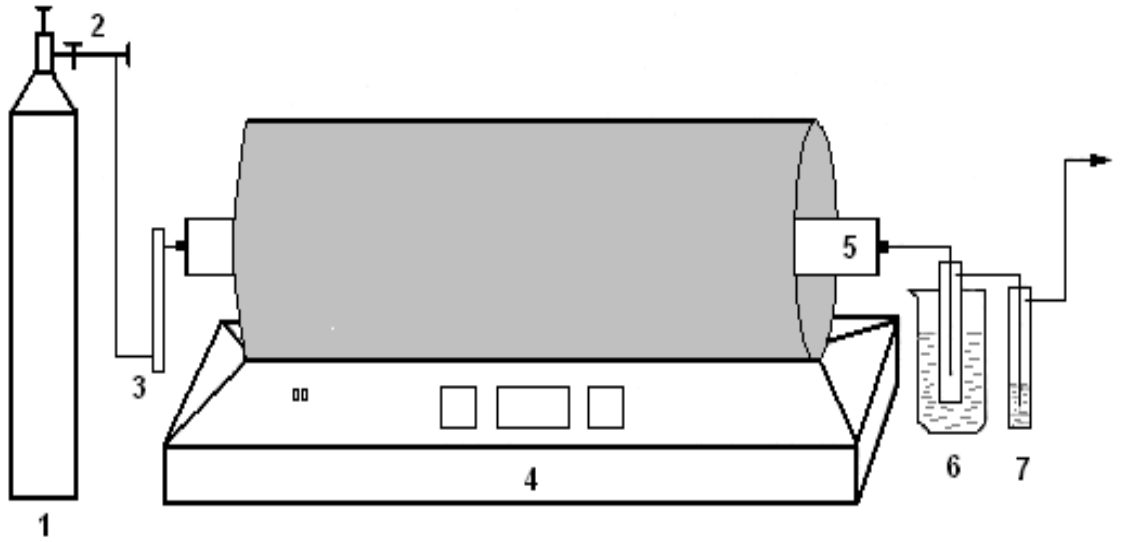
Bu işlemde hammaddeler farklı oranlarda (w/w) impregnantla 150 mL suyla belli sıcaklıklarda ( $\text{ZnCl}_2$  ile  $85^\circ\text{C}$  ve  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ile  $65^\circ\text{C}$ 'de) manyetik karıştırıcıda farklı sürelerle (1-3 saat) karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım mevcut suyun uzaklaştırılması için etüvde  $110^\circ\text{C}$  de 24 saat süreyle kurutulmuş ve tartılan ürünler desikatörde karbonizasyon işlemi için saklanmıştır.

$$\text{İmpregnant oranı} = \frac{m_{\text{impregnant}}}{m_{\text{hammadde}}} \quad (3.5)$$

#### 3.2.2. Karbonizasyon aşaması

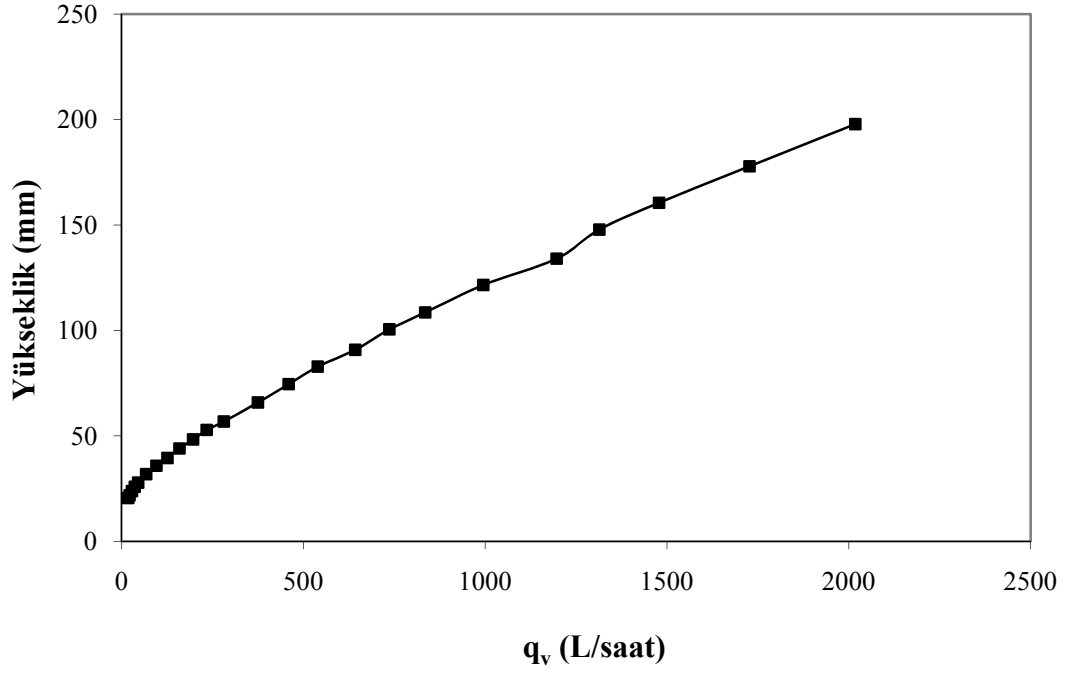
Aktif karbon üretimi için en önemli aşamalardan biri olan karbonizasyon işlemi Şekil 3.11'de gösterilen düzenek kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hammadde ya da daha önce impregne edilmiş ürünler krozelere konularak merkezde olacak şekilde üç bölge programlanabilir Protherm PZF 12/75/700 (Alser Teknik, Türkiye) tüp fırına yerleştirilmiştir. Fırına sabit azot gazı akışının sağlanması için, Rota 63/2400 flowmetre kullanılmış ve Şekil 3.12.'de gösterilen akış hızı-bilye yüksekliği ilişkisinden yararlanılmıştır. Bu yolla 58 L/saat sabit  $\text{N}_2$  gazı akışında,  $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$  ısıtma hızıyla istenen sıcaklığa erişilmiştir. Bu sıcaklıkta 1 saat süreyle karbonize edilen ürünler azot gazı ortamındaki desikatörlere alınıp oda sıcaklığına soğutulduktan sonra tartılmıştır.

Karbonizasyon sonrası özellikle impregnant kalıntılarının ve çözünen bileşenlerin uzaklaştırılması için yıkama işlemine geçilmiştir.  $ZnCl_2$  ile impregne edilmiş karbonizasyon ürünleri 3 M HCl çözeltisinin 100 mL'siyle  $80^{\circ}C$ 'de manyetik karıştırıcıda 30 dakika süreyle karıştırılmıştır. Karışım süzölmüş ve granül karbon örnekleri süzöntü nötral pH'a erişinceye kadar saf suyla yıkanmıştır.  $K_2CO_3$  ile impregne edilmiş karbonizasyon ürünleri ise önce sıcak saf su ile daha sonra da süzöntü nötral pH'a erişinceye kadar saf su ile yıkanmıştır. Nihai ürünler  $110^{\circ}C$ 'de 4 saat süreyle kurutulduktan sonra öğütölerek tartılmış ve sonraki deneyler için kapalı cam kaplarda saklanmıştır (Qian *et al.* 2007).



**Şekil 3.11.** Aktif karbon üretiminde kullanılan düzenek

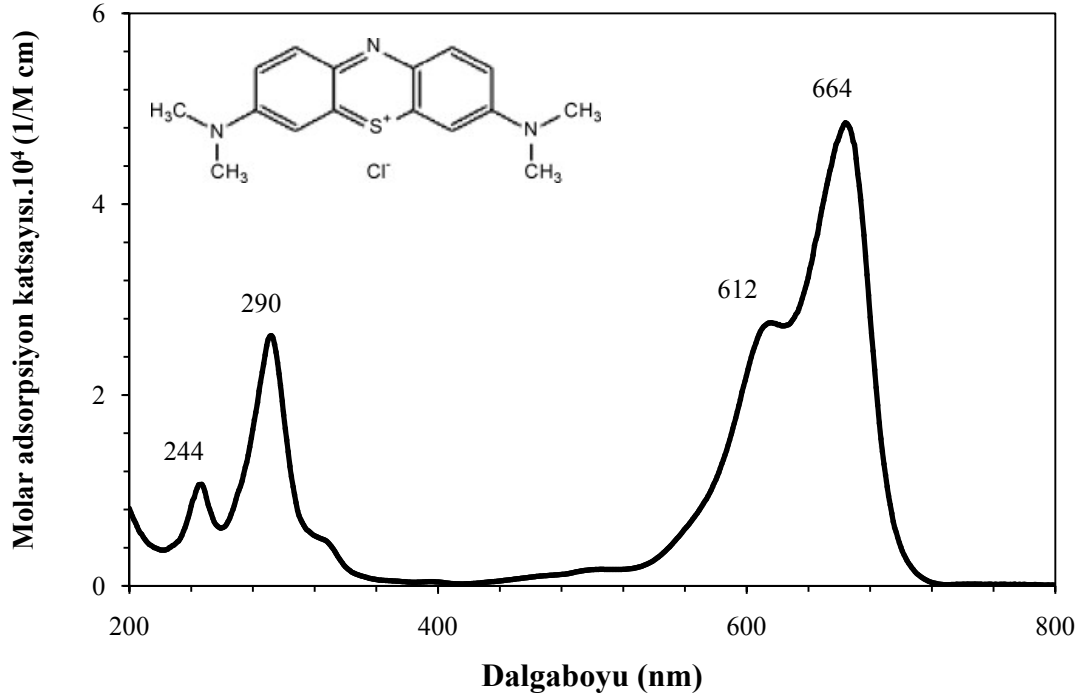
\*1. N<sub>2</sub> tüpü, 2. Vana, 3. Flowmetre, 4. Fırın, 5. Quartz tüp, 6. Soğutma banyosu, 7. Çıkış gazı temizleme ünitesi



Şekil 3.12. Azot gazı akış hızı ve flowmetre bilye yüksekliği ilişkisi

### 3.2.3. Boyar madde adsorpsiyon kapasitesi

Üretilen aktif karbon örneklerinin sulu ortamdan boyarmadde adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla metilen mavisi ( $C_{16}H_{18}N_3SCl$ ;  $M_w$ : 319.85 g/mol, CI: 52015) kullanılmıştır. Metilen mavisinin molekül formülü ve molar adsorpsiyon katsayısının dalga boyuyla değişimi Şekil 3.13’de gösterilmiştir.

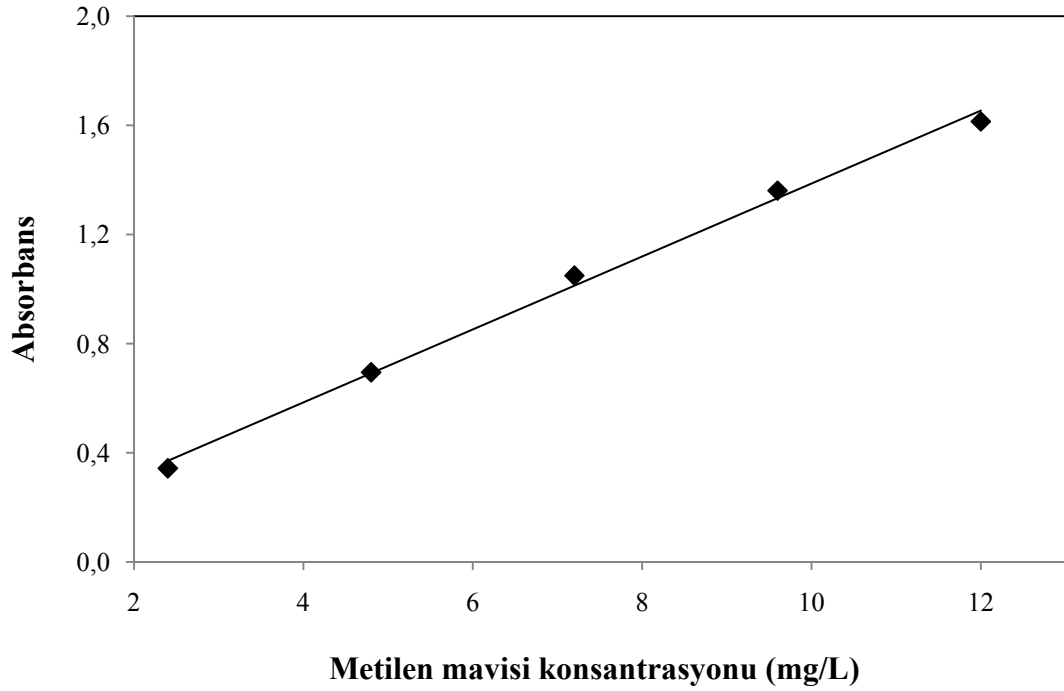


**Şekil 3.13.** Metilen mavisinin molar adsorpsiyon katsayısının dalga boyuyla değişimi

Metilen mavisi katyonik bir boyarmadde olup 90 nm çapında büyük bir moleküldür. Bu nedenle ancak mezo ve makro porlar tarafından adsorplanabilir. Bu boyayla yapılan adsorpsiyon çalışmaları, kullanılan adsorbentin karakterizasyonu açısından literatürde kabul görmüş önemli bir testtir (Karagöz *et al.* 2008). Bu indeksin esası bir katı-sıvı arayüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna ve katının adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesine dayanır. Bu indeksin belirlenmesi için 0,1 g aktif karbon örneği 50 ml'lik balonlara konularak üzerine 25 ml 1200 mg/L metilen mavisi (%5'lik asetik asit içinde) eklenmiş ve termostatik çalkalayıcıda 24 saat süreyle adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır (Valdes *et al.* 2002). Adsorpsiyon süresinin sonunda 10 ml'lik süpernatant örneği 3750 devir/dakika hızla 3 dakika santrifüj edildikten sonra çözültideki metilen mavisi konsantrasyonu Varian Cary 50 UV-visible spektrofotometre kullanılarak 664 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Spektrofotometreden okunan absorbans değerlerinin karşılık geldiği denge konsantrasyonları, Şekil 3.14'de gösterilen kalibrasyon grafiğinden elde edilen ve eşitlik 3.6 da gösterilen doğru denklemi ( $r^2=0,996$ ) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$A = 0,134.C + 0,050 \quad (3.6)$$

Bu denklemde A, spektrofotometreden okunan absorbands değeri ve C ise boya konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.



**Şekil 3.14.** Metilen mavisi kalibrasyon eğrisi

Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boya konsantrasyonları ve başlangıç boya konsantrasyonu kullanılarak eşitlik 3.7 uyarınca aktif karbon örneklerinin adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(C_b - C_d) \cdot V}{m} \quad (3.7)$$

Bu eşitlikte; q (mg/g) adsorpsiyon kapasitesini,  $C_b$  (mg/L) başlangıç boya konsantrasyonunu,  $C_d$  (mg/L) süre sonunda adsorplanmadan kalan boya konsantrasyonunu, V (L) kullanılan boyanın hacmini, m (g) ise kullanılan örneğin kütlesini ifade etmektedir.

### 3.2.4. Yüzey alanı

Üretilen aktif karbon örnekleri için en önemli parametrelerden biri örneklerin yüzey alanıdır. Yüzey alanının ölçülmesi için sıvı azot sıcaklığında ( $-196^{\circ}\text{C}$ ), 0,05-1 rölatif basınç ( $P/P_0$ ) aralığında elde edilen  $\text{N}_2$  adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi kullanılır. Eşitlik 1.3'den yararlanılarak oluşturulan izotermden sağlanan tek tabaka kapasitesi ve eşitlik 3.8'den aktif karbonların yüzey alanları hesaplanmıştır.

$$S_{\text{BET}} = a_m \cdot N \cdot n_m \cdot 10^{-18} \quad (3.8)$$

Bu eşitlikte  $S_{\text{BET}}$ , spesifik yüzey alanını ( $\text{m}^2/\text{g}$ );  $a_m$ , azot molekülünün alanını ( $77 \text{ K}$ 'de  $0,162 \text{ nm}^2$ );  $N$ , avagadro sabitini,  $n_m$ , tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini ( $\text{mol/g}$ ) ifade etmektedir. Örneklerin yüzey alanı 1. bölümde yapılan tartışmalar ışığında  $0.355$  rölatif basınçta Micromeritics Gemini V cihazıyla  $-196^{\circ}\text{C}$ 'de ölçülmüştür.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu bölümde, çam talaşı, kuşburnu, kızılıcık, iğde ve pamuk çekirdeklerinin çeşitli oranlarda (0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5 ve 2,0) impregnant ( $ZnCl_2$  ve  $K_2CO_3$ ) kullanılarak çeşitli sürelerde impregnasyonunu (1, 2 ve 3 saat) ve farklı sıcaklıklarda karbonizasyonunu (300, 400, 500, 600, 700 ve  $800^{\circ}C$ ) içeren ve aktif karbon üretimini amaçlayan deneylerden elde edilen bulgular sunulmuştur.

##### 4.1 İmpregnant türünün etkisi

###### 4.1.1 Karbonize edilmiş örneklerin $ZnCl_2$ ile impregnasyonu

Hammaddeler (çam talaşı, kuşburnu ve kızılıcık çekirdekleri)  $400^{\circ}C$ 'de 1 saat süreyle karbonize edildikten sonra impregnant oranı 1:1 (w/w) olacak şekilde 2 saat  $ZnCl_2$  ile impregne edilmiş ve  $400^{\circ}C$ 'de 1 saat süreyle tekrar karbonize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1.'de sunulmuştur.

**Çizelge 4.1.** Farklı hammaddelerle üretilen aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksleri, yüzey alanları ve verimleri

<b>Hammadde</b>	<b>q (mg/g)</b>	<b>S (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Verim (%)</b>
Kuşburnu	47,02	2,85	37,75
Talaş	25,33	3,25	26,42
Kızılıcık	57,67	14,83	24,90

Karbonizasyonu takiben impregnasyon ve daha sonra tekrar karbonizasyonu içeren deneylerden elde edilen sonuçlara göre, adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey alanı değerleri oldukça düşüktür. Bu sonuçlardan ilk karbonizasyon işleminin önemli bir kütle kaybına ve böylece porozitenin dönüşümsüz olarak ortadan kalkmasına neden olduğu



düşünülebilir. Çizelge 4.1.'de kızılçık çekirdekleri için gözlenen sapmalar hammaddenin kompozisyonuna bağlı olarak termal davranışlarıyla ilişkilendirilebilir. Literatürde lignin içeriğinin 350-400<sup>0</sup>C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bozunduğu rapor edilmektedir (Hayashi *et al.* 2002; Horikawa *et al.* 2010). Lignoselülozik materyallerin karbona dönüşümü O ve H atomlarının H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, aldehitler şeklinde uzaklaşmasını ya da katranın destilasyonunu gerektirir. Karbonizasyon verimi O ve H atomlarına bağlanarak uzaklaşan karbon miktarına bağlıdır. ZnCl<sub>2</sub> impregnasyonu olmaksızın yürütülen deneylerde verimin düşük olması büyük miktarlarda karbonun O ve H atomlarıyla birleşerek CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve katran şeklinde uzaklaşmasının bir sonucudur.

#### 4.1.2. İmpregnasyon ve karbonizasyonun birlikte uygulanması

Hammaddelerin (çam talaşı, kuşburnu ve kızılçık çekirdekleri) impregnant oranı 1:1 (w/w) olacak şekilde ZnCl<sub>2</sub> ile sulu süspansiyonları hazırlanmış ve bu örnekler 400<sup>0</sup>C'de 1 saat süreyle karbonize edilmiştir, elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2.'de sunulmuştur.

**Çizelge 4.2.** Farklı hammaddelerin sulu ortamda karbonizasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksleri, yüzey alanları ve verimleri

<b>Hammadde</b>	<b>q (mg/g)</b>	<b>S (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Verim (%)</b>
Kuşburnu	170,93	601,63	43,95
Talaş	296,27	1172,05	44,50
Kızılçık	211,65	358,77	47,29

Hammaddelerin sulu ortamda karbonizasyonu ile üretilen aktif karbon örnekleri için adsorpsiyon kapasitesi, yüzey alanı ve verim değerleri karbonize edilen örneklerin impregnasyonunu takiben yürütülen karbonizasyon aşamasıyla üretilen aktif karbonlara oranla önemli ölçüde yükselmiştir. Bu durum çinko türevlerinin daha fazla matrikste

tutunarak gözenek oluşumuna yol açtığı ve bu arada karbonun yükseltgenerek CO/CO<sub>2</sub>/aldehitler şeklinde uzaklaşması ihtimalini azalttığı söylenebilir.

#### 4.1.3. Örneklerin ZnCl<sub>2</sub> ile impregnasyon sonrası karbonizasyonu

Hammaddeler impregnant oranı 1:1 (w/w) olacak şekilde 2 saat ZnCl<sub>2</sub> ile impregne edildikten sonra 400<sup>0</sup>C'de 1 saat süreyle karbonize edilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3.'de sunulmuştur.

**Çizelge 4.3.** Farklı hammaddelerin ZnCl<sub>2</sub> ile impregnasyon sonrası karbonizasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksleri, yüzey alanları ve verimleri

<b>Hammadde</b>	<b>q (mg/g)</b>	<b>S (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Verim (%)</b>
Kuşburnu	272,19	856,70	50,04
Talaş	298,62	1297,39	49,83
Kızılcık	292,37	729,08	52,20
İğde	252,14	873,82	70,97
Pamuk	228,11	956,26	42,97

Çizelge 4.3.'den ZnCl<sub>2</sub> ile impregnasyonunu takip eden karbonizasyonla üretilen aktif karbon örneklerinin adsorpsiyon kapasitesi, yüzey alanı ve verimlerinde önemli artışların gerçekleştiği ve adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin 270-300 mg/g, yüzey alanlarının 700-1300 m<sup>2</sup>/g verimlerinin ise %50-52 aralığına ulaştığı görülmektedir. Aktif karbon örnekleri için önemli göstergeler olan adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey alanı değerlerindeki bu artışlar, impregnasyon işlemi sonucu ZnCl<sub>2</sub>'ün karbon matriksinde daha fazla tutunması ve böylece karbon içeriğinin uzaklaşmasının engellenmesine ve porozitenin geliştirilmesine yardımcı olmasına atfedilebilir. İmpregnant varlığında verimin yüksek olması ise ZnCl<sub>2</sub>'ün spesifik olarak H ve O atomlarının hidrokarbonlar yerine H<sub>2</sub>O ve H<sub>2</sub> şeklinde uzaklaşmasını sağladığını gösterir (Qian *et al.* 2007). Yukarıdaki bulgular ışığında aktif karbon üretimine yönelik

yürütülen sonraki deneylerde, hammaddelerin impregnasyonu sonrası karbonizasyonunu içeren deneysel yol izlenmiştir.

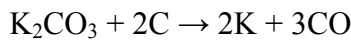
#### 4.1.4. Örneklerin K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile impregnasyon sonrası karbonizasyonu

Hammaddeler (çam talaşı, kuşburnu ve kızılıcık çekirdekleri) impregnant oranı 1:1 (w/w) olacak şekilde K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile impregne edildikten sonra 400<sup>0</sup>C'de 1 saat süreyle karbonize edilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4.'de sunulmuştur.

**Çizelge 4.4.** Farklı hammaddelerin K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile impregnasyon sonrası karbonizasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksleri, yüzey alanları ve verimleri

Hammadde	q (mg/g)	S (m <sup>2</sup> /g)	Verim (%)
Kuşburnu	159,77	8,76	32,05
Talaş	62,47	14,49	31,36
Kızılıcık	99,24	8,99	55,95

Çizelge 4.3. ve 4.4.'deki veriler incelendiğinde elde edilen sonuçların ZnCl<sub>2</sub> ile üretilen aktif karbon örneklerine kıyasla önemli ölçüde düşük olduğu, adsorpsiyon kapasitelerinin 60-160 mg/g, yüzey alanı değerlerinin 8-15 m<sup>2</sup>/g ve verimlerinin de %30-56 aralığında kaldığı görülmektedir. Bu durum literatürde (Hayashi *et al.* 2002; Adinata *et al.* 2007) önerilen ve aşağıda belirtilen aktivasyon mekanizmasının ancak yüksek karbonizasyon sıcaklıklarında örneklerin özelliklerini iyileştireceği ihtimalini desteklemektedir.



#### 4.2 Karbonizasyon sıcaklığının etkisi

Karbonizasyon sıcaklığının üretilen aktif karbon örneklerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisinin incelenmesi amacıyla farklı impregnantlar (ZnCl<sub>2</sub> ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

kullanılarak çeşitli oranlarda hammaddelerin impregnasyonu sağlanmış ve bu ürünler farklı sıcaklıklarda (300, 400, 500, 600, 700 ve 800<sup>0</sup>C) 1 saat süreyle sabit hızda N<sub>2</sub> gazı akışında karbonize edilmiştir. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar topluca Çizelge 4.5.'de sunulmuştur.

**Çizelge 4.5.** Karbonizasyon sıcaklığının aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indekslerine, yüzey alanlarına ve verimlerine etkisi

İmpregnant	Hammadde	İmpregnant Oranı	Sıcaklık (°C)	q (mg/g)	S (m <sup>2</sup> /g)	Verim (%)
ZnCl <sub>2</sub>	Kuşburnu	1,50	300	122,68	18,41	51,94
		1,50	400	294,19	824,56	48,26
		1,50	500	291,76	1238,49	41,45
		1,50	600	291,96	1044,52	40,43
		1,50	700	282,54	1047,55	38,61
		1,50	800	292,46	986,93	38,13
	Talaş	1,50	300	181,78	4,47	53,41
		1,50	400	299,41	1824,71	45,57
		1,50	500	299,32	1677,67	46,09
		1,50	600	298,86	1603,75	40,63
		1,50	700	298,94	1313,09	38,51
		1,50	800	299,93	1344,52	39,09
	Kızılcık	1,50	300	155,00	12,10	55,71
		1,50	400	296,03	845,51	50,40
		1,50	500	297,13	1355,09	42,96
		1,50	600	285,29	1044,80	42,30
		1,50	700	275,24	964,67	42,38
		1,50	800	298,55	1238,44	40,76

Çizelge 4.5. (devam)

İmpregnant	Hammadde	İmpregnant Oranı	Sıcaklık (°C)	q (mg/g)	S (m <sup>2</sup> /g)	Verim (%)
ZnCl <sub>2</sub>	İğde	0,50	400	129,01	743,90	61,17
		0,50	500	228,37	962,82	50,65
		0,50	600	234,60	836,76	46,25
		0,50	700	195,11	759,17	43,67
		0,75	400	296,26	1136,37	43,23
		0,75	500	297,39	1217,37	41,10
		0,75	600	297,51	1128,30	37,28
		0,75	700	292,06	961,15	39,93
		1,00	400	252,14	873,82	70,97
		1,00	500	296,34	1385,57	42,96
		1,00	600	297,09	1186,41	50,25
		1,00	700	276,31	580,10	48,02
		1,50	400	299,55	1258,63	43,35
		1,50	500	299,19	1715,18	37,50
		1,50	600	299,38	1613,56	38,66
		1,50	700	298,46	1376,86	34,81
		2,00	400	299,49	1374,06	41,32
		2,00	500	299,68	1813,19	46,10
		2,00	600	299,78	1633,75	33,81
		2,00	700	299,37	1487,97	33,06
	Pamuk	0,50	400	77,50	436,17	48,86
		0,50	500	137,69	604,88	46,54
		0,50	600	153,64	719,56	42,23
		0,50	700	76,44	564,36	41,41
		0,75	400	218,02	453,22	39,67
		0,75	500	252,58	1036,89	35,62
		0,75	600	264,48	954,23	35,69
		0,75	700	227,90	844,99	37,25
		1,00	400	228,11	956,26	42,97
		1,00	500	216,94	848,94	45,51
		1,00	600	256,79	958,65	39,11
		1,00	700	189,29	665,98	40,31
		1,50	400	168,88	537,51	47,01
		1,50	500	265,67	1372,14	39,47
		1,50	600	239,88	827,72	44,73
		1,50	700	216,04	731,68	41,54
		2,00	400	278,17	655,2	32,97
		2,00	500	285,87	1179,56	34,63
		2,00	600	288,19	1056,33	30,40
		2,00	700	263,88	785,05	33,77

Çizelge 4.5. (devam)

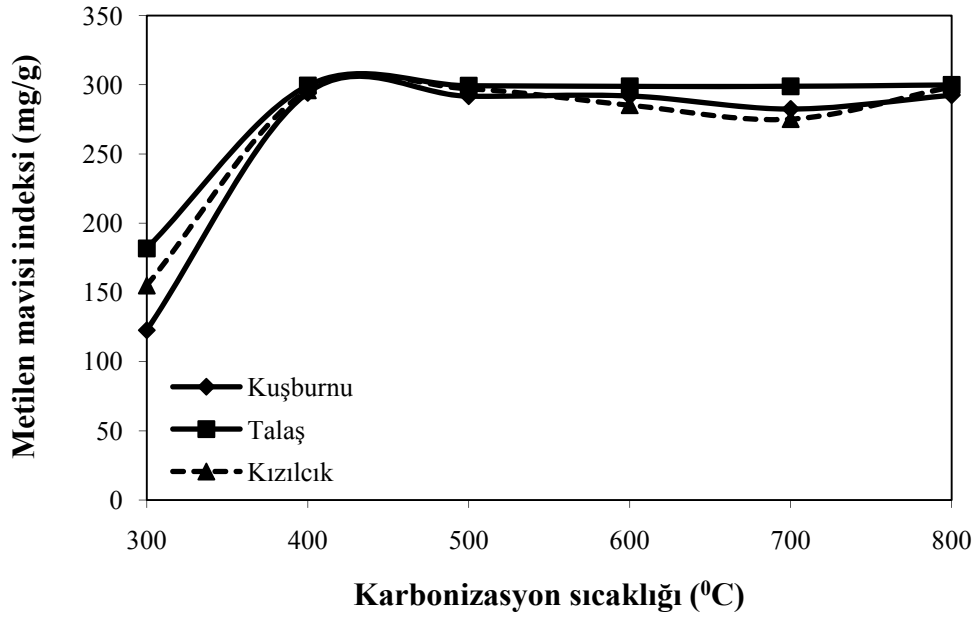
İmpregnant	Hammadde	İmpregnant Oranı	Sıcaklık (°C)	q (mg/g)	S (m <sup>2</sup> /g)	Verim (%)
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kuşburnu	1,00	300	196,00	-	3,82
		1,00	400	159,77	8,76	32,05
		1,00	500	9,13	11,20	35,75
		1,00	600	42,60	249,69	28,07
		1,00	700	76,85	491,56	30,08
		1,00	800	300,00	655,80	24,70
	Talaş	0,50	300	279,91	-	9,43
		0,50	400	171,92	2,86	31,19
		0,50	500	2,63	3,08	34,97
		0,50	600	28,79	6,32	31,17
		0,50	700	42,45	441,58	36,09
		0,50	800	300,00	873,82	19,13
	Kızılıcık	0,50	300	220,02	-	34,12
		0,50	400	155,20	11,57	42,34
		0,50	500	1,05	6,40	37,45
		0,50	600	23,69	2,59	34,89
		0,50	700	50,35	197,19	36,34
		0,50	800	199,61	417,72	31,19

ZnCl<sub>2</sub> ile 1,5:1 oranında impregne edilen Kuşburnu çekirdekleri, çam talaşı ve kızılıcık çekirdeklerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine ve yüzey alanlarına karbonizasyon sıcaklığının etkisi sırasıyla Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.

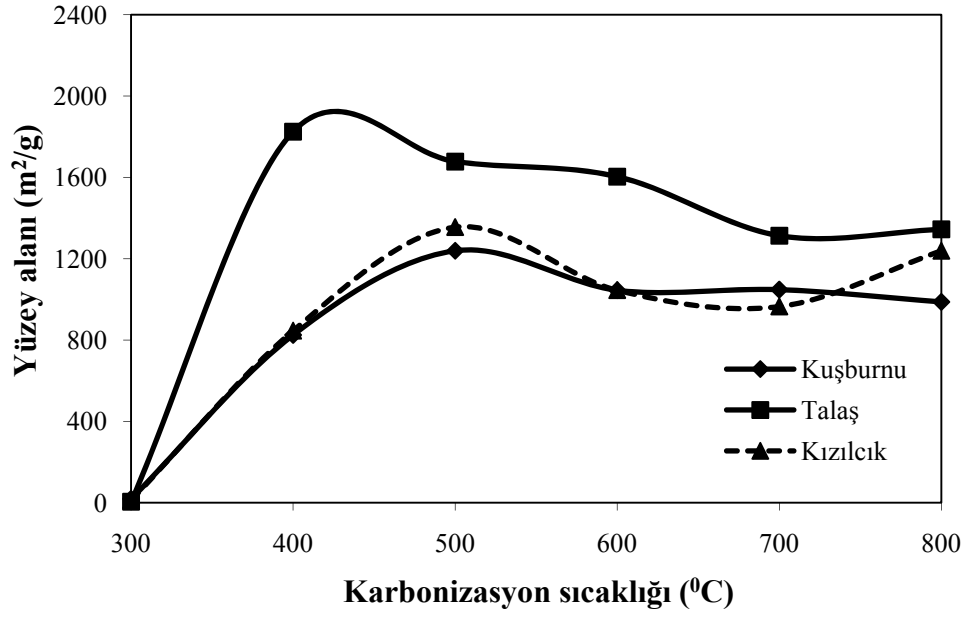
Çizelge 4.5., Şekil 4.1. ve 4.2.'de sunulan verilerden tüm hammaddeler için sıcaklığın 400<sup>0</sup>C'ye çıkmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin sınır değere yaklaştığı ve daha sonra sıcaklık arttıkça hemen hemen sabit kaldığı gözlenmektedir. Verim ise beklenildiği gibi sıcaklık arttıkça tedrici olarak azalmıştır. Şekil 4.2. ve Çizelge 4.5.'deki yüzey alanlarının sıcaklıkla değişimi eğilimi incelendiğinde çam talaşından 400<sup>0</sup>C'de üretilen aktif karbon örneklerinin 1824,71 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip olduğu ve bu sıcaklıktan sonra yüzey alanı değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Kuşburnu ve kızılıcık çekirdeklerinden hazırlanan aktif karbon örneklerinde ise 500<sup>0</sup>C'de gözlenen 1250-1350 m<sup>2</sup>/g aralığında bir maksimum ve daha sonra çam talaşı örneklerinde olduğu gibi

azalma gözlenmiştir. Hammaddelerden gazlaşma reaksiyonları sonucu aktif karbon oluşumu ve por gelişimi için üç farklı mekanizmadan bahsetmek mümkündür. Bunlar mevcut porların genişlemesi, belli yapısal bileşenlerin seçimli gazlaştırılmasıyla yeni porların açılması ve başlangıçta erişilemeyen porların açılması şeklindedir (Rodrigues-Reinoso 1991).

Çizelge 4.5.'deki yüzey alanlarının ve verimlerin sıcaklıkla değişimi incelendiğinde, özellikle yüzey alanlarında bir maksimumun elde edildiği sıcaklığa kadar; başlangıçta erişilemeyen porların açılması ve yeni porların açılmasının baskın olduğu ancak bu sıcaklıktan sonra ise genellikle porların genişlemesinin baskın olduğu söylenebilir.



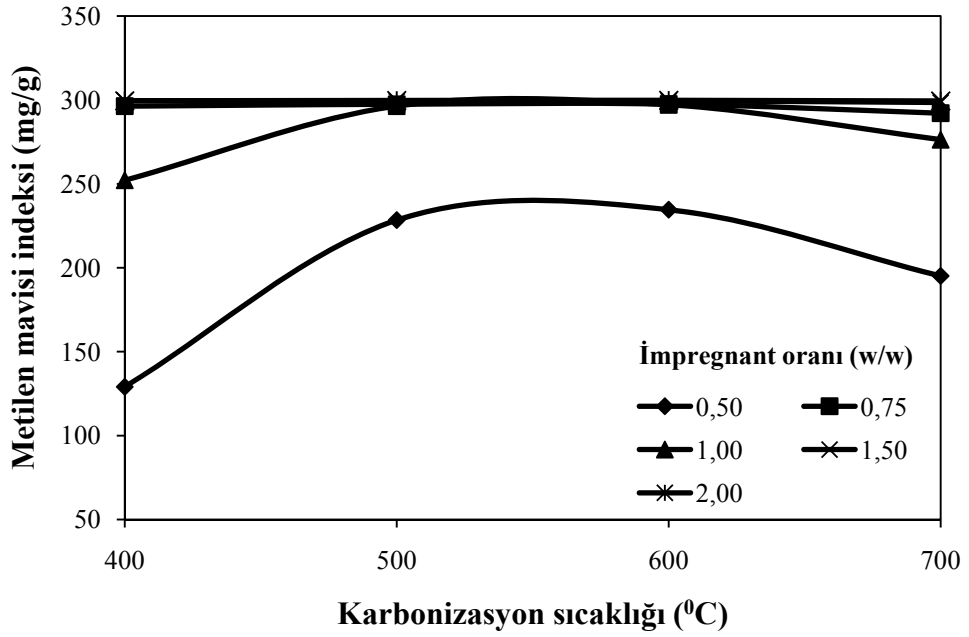
**Şekil 4.1.** Karbonizasyon sıcaklığının 1,5:1 oranında  $ZnCl_2$  ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine etkisi



**Şekil 4.2.** Karbonizasyon sıcaklığının 1,5:1 oranında  $ZnCl_2$  ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanına etkisi

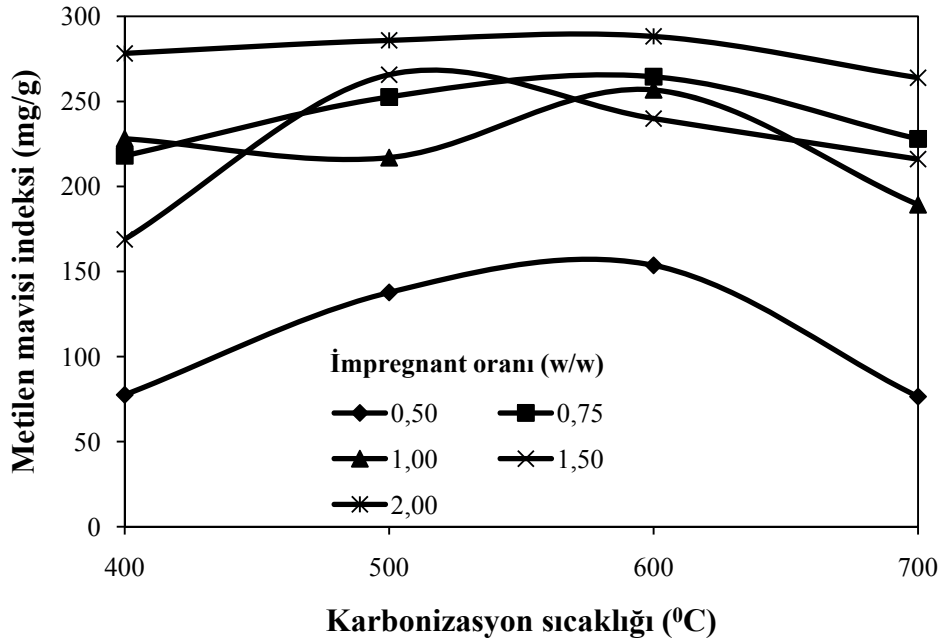
Karbonizasyon sıcaklığının  $ZnCl_2$  ile farklı oranlarda (0,5, 0,75, 1,0, 1,5 ve 2,0) impregne edilen iğde ve pamuk çekirdeklerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indekslerine etkisi sırasıyla Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.'de, yüzey alanlarına etkisi ise sırasıyla Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'da gösterilmiştir.





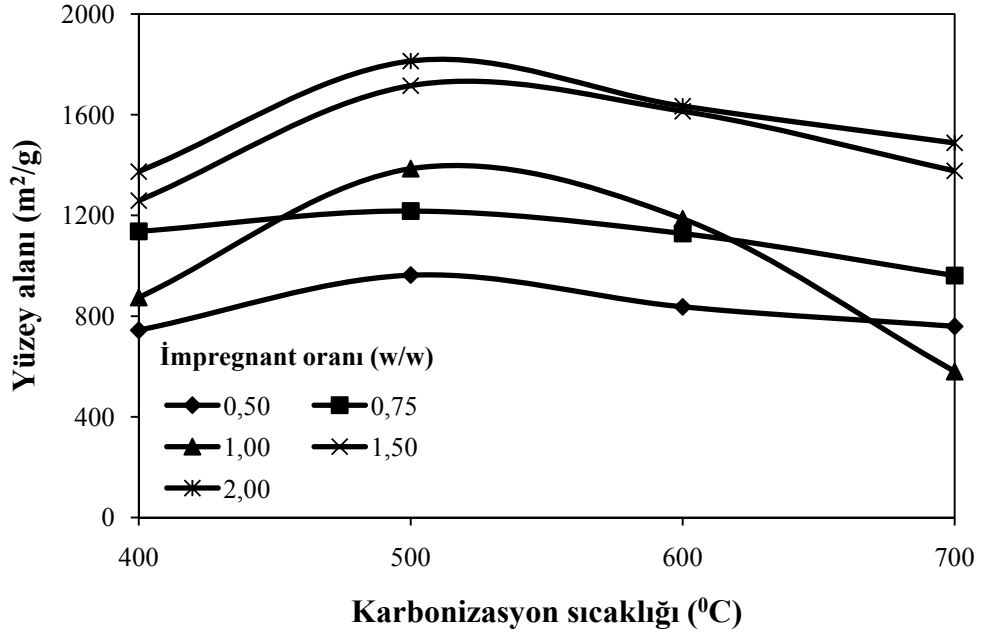
**Şekil 4.3.** Karbonizasyon sıcaklığının farklı oranlarda  $ZnCl_2$  ile iğde çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine etkisi

Şekil 4.3.'den özellikle yüksek  $ZnCl_2$  oranlarında metilen mavisi indeksinin sıcaklıkla önemli ölçüde değişmediği, düşük ve orta  $ZnCl_2$  oranında düşük ( $400^{\circ}C$ ) ve yüksek ( $700^{\circ}C$ ) sıcaklıklarda metilen mavisi indeksinin azaldığı,  $500-600^{\circ}C$  aralığında ise maksimum adsorpsiyon kapasitelerine ulaştığı görülmektedir. Bu durum, düşük sıcaklıklarda yeterli por oluşumunun sağlanmadığı, yüksek sıcaklıklarda ise oluşan porların bozulması ve/veya genişlemesiyle açıklanabilir. Yüksek oranlarda tüm sıcaklıklar için hemen hemen sabit adsorpsiyon kapasitesi değerleri ise sıcaklık faktörü etkisinin impregnant oranı ile dengelenmesine ve  $400-700^{\circ}C$  aralığındaki sıcaklıklarda yüksek mezoporoz karakterin varlığına işaret eder.

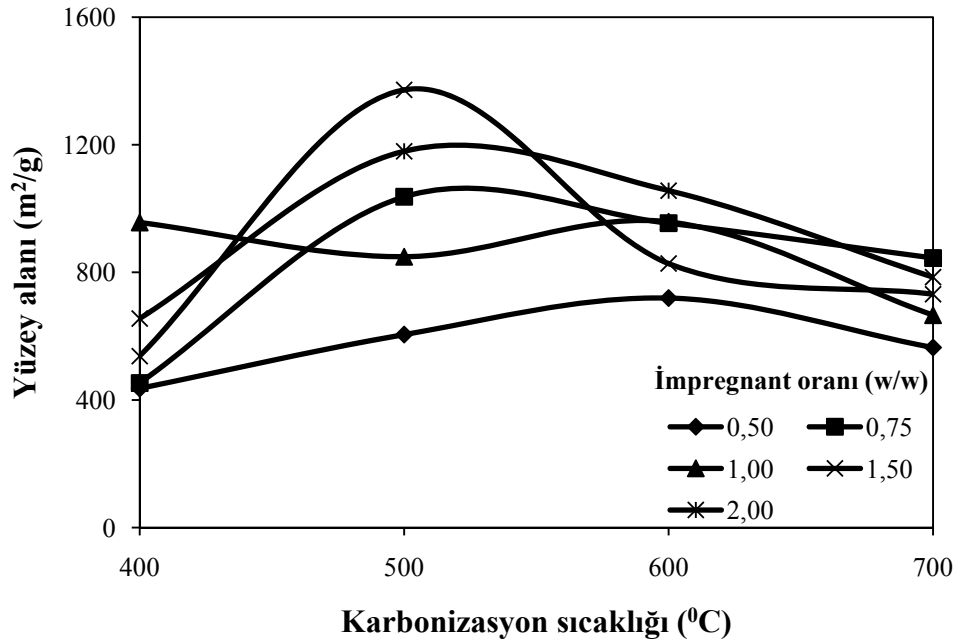


**Şekil 4.4.** Karbonizasyon sıcaklığının farklı oranlarda  $ZnCl_2$  ile pamuk çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine etkisi

Pamuk çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinde metilen mavisi indeksinin düşük ve orta  $ZnCl_2$  oranlarında  $600^{\circ}C$ 'de bir maksimuma ulaşacak şekilde eğilim sergilediği, yüksek  $ZnCl_2$  oranında ise  $500^{\circ}C$ 'de maksimuma ulaştığı Şekil 4.4.'den görülmektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin orta sıcaklıklar olan  $500-600^{\circ}C$  civarında gözlenmesi, düşük ve yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitelerinin düşmesi kuşburnu, kızılıcık ve iğde çekirdeklerinden elde edilen bulgularla uyumludur. Şekil 4.5, incelendiğinde ise iğde çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanlarının tüm impregnant oranlarında  $500^{\circ}C$ 'de maksimumdan geçecek şekilde önce arttığı ve daha sonra kısmen azaldığı görülmektedir. Bu durum, diğer örneklerde olduğu gibi  $500^{\circ}C$ 'nin altındaki karbonizasyon sıcaklıklarında por oluşumunun yeteri kadar sağlanamaması, ancak  $500^{\circ}C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise mevcut porların genişlemesi ya da çökmesinin kısmi yüzey alanı kaybına yol açmasıyla açıklanabilir.



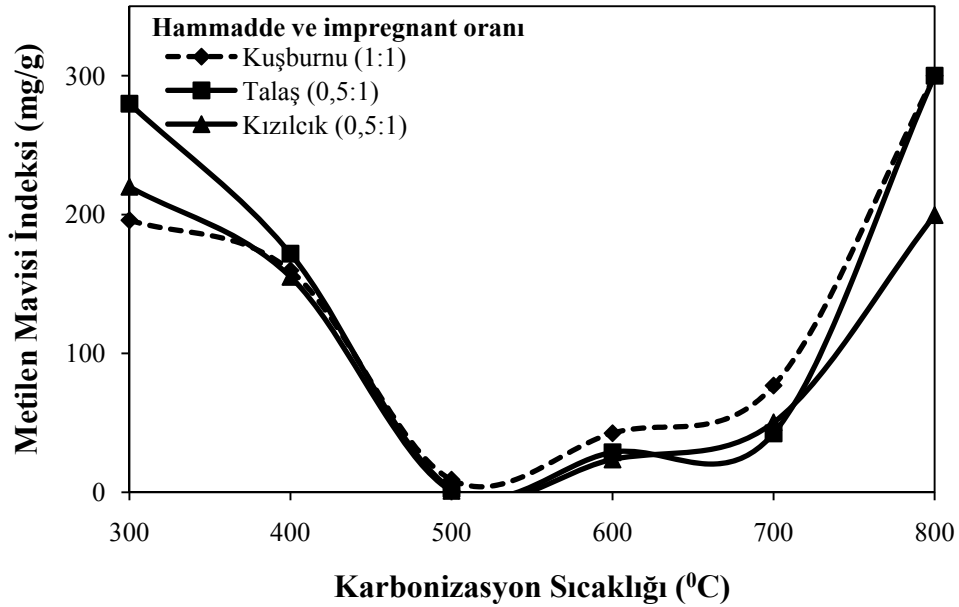
Şekil 4.5. Karbonizasyon sıcaklığının farklı oranlarda  $ZnCl_2$  ile iğde çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanına etkisi



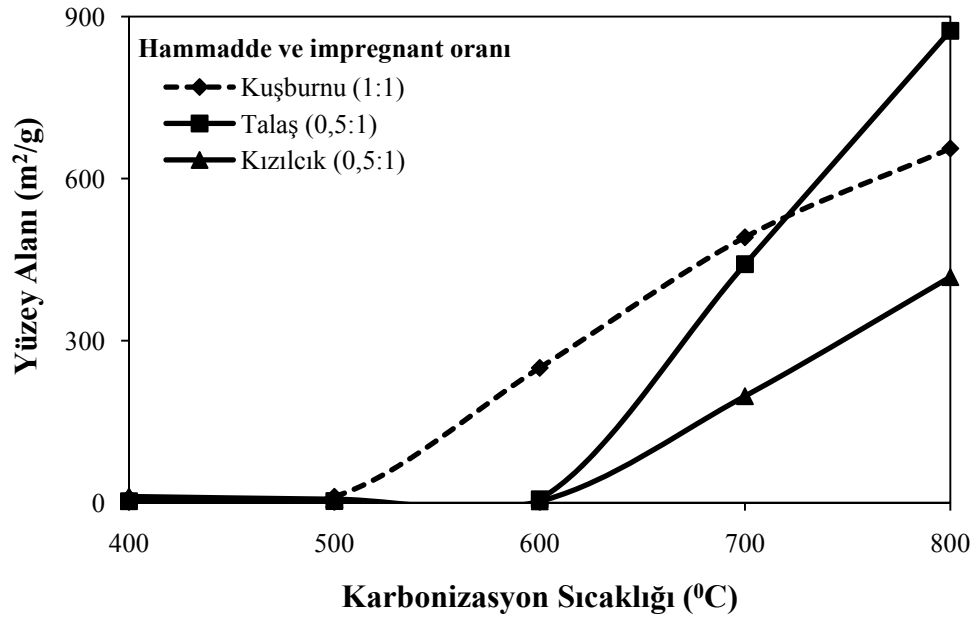
Şekil 4.6. Karbonizasyon sıcaklığının farklı oranlarda  $ZnCl_2$  ile pamuk çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanına etkisi

Şekil 4.6. incelendiğinde pamuk çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanlarının, metilen mavisi adsorpsiyon kapasitelerinde olduğu gibi, düşük ve orta impregnant oranlarında  $600^{\circ}\text{C}$ 'de, yüksek impregnant oranında ise  $500^{\circ}\text{C}$ 'de maksimumdan geçecek şekilde önce arttığı ve daha sonra kısmen azaldığı görülmektedir. Bu durum yüksek impregnant oranlarında uygun por gelişimi için  $500^{\circ}\text{C}$ 'nin ideal karbonizasyon sıcaklığı olduğunu ve daha düşük yüzey alanı değerleriyle benzer eğilimin yakalanması için düşük ve orta impregnant oranlarında  $600^{\circ}\text{C}$ 'lik karbonizasyon sıcaklığına ulaşılması gerektiğini ifade eder. Yine bu sonuçlara göre impregnant oranındaki değişimin, ürünlerin özellikleri açısından karbonizasyon sıcaklığına göre kısmen daha önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir.

$\text{K}_2\text{CO}_3$  ile belirli oranlarda impregne edilen kuşburnu çekirdekleri (1:1), çam talaşı (0,5:1) ve kızılçık çekirdeklerinden (0,5:1) elde edilen aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine ve yüzey alanlarına karbonizasyon sıcaklığının etkisi sırasıyla Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.7.** Karbonizasyon sıcaklığının  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine etkisi

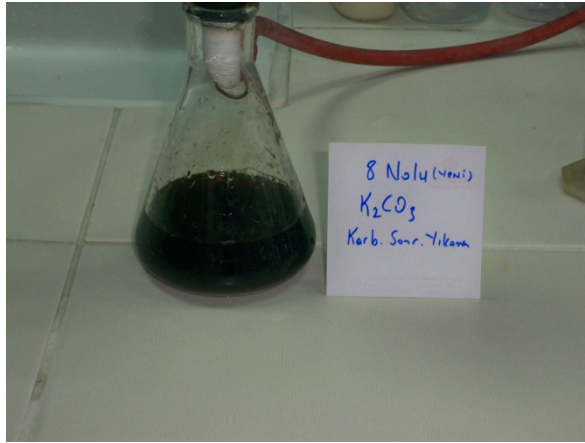


**Şekil 4.8.** Karbonizasyon sıcaklığının  $K_2CO_3$  ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanına etkisi

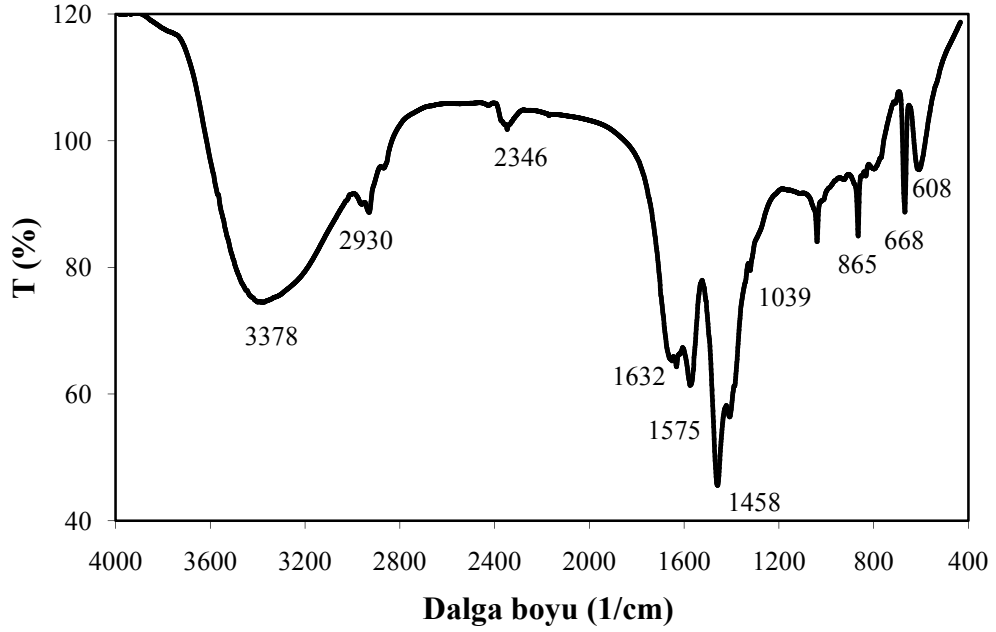
Karbonizasyon sıcaklığının hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indekslerine etkisinin incelendiği deneylerden elde sonuçların yer aldığı Şekil 4.7. incelendiğinde; tüm hammaddeler için metilen mavisi indeksi değerlerinde 400-700°C aralığında ve özellikle 500°C’de bir minimum görülmektedir. Bu deneylerde en yüksek değerler ise 800°C’de elde edilmiştir. Bu durum literatürde yer alan benzer çalışmalarla uyumludur (Hayashi *et al.* 2002; Adinata *et al.* 2007). Şekil 4.8. incelendiğinde ise hazırlanan aktif karbonların yüzey alanlarının kuşburnu çekirdekleri için 500°C’ye kızılcık çekirdekleri ve çam talaşı içinse 600°C’ye kadar oldukça düşük ve hemen hemen değişmediği bu sıcaklıklardan sonra ise artma eğilimi gösterdiği görülmektedir. Bu durum  $K_2CO_3$  ile impregne edilen hammaddelerin belli sıcaklık değerlerine kadar por oluşumuna neden olmayan dönüşümler geçirdiği ve ancak yüksek sıcaklıklarda yeni porların oluşmaya başladığı söylenebilir.

Bu konuda önerilen ve bölüm 3.1.4’de gösterilen mekanizmaya göre  $K_2CO_3$ -C reaksiyonu yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bu durum 800°C’de elde edilen yüksek metilen mavisi indekslerini desteklemektedir. 500-700°C’de gözlenen düşük

değerler bu sıcaklıklarda aktivasyonun gerçekleşmediği ve karbon yüzeyinde gözenek oluşumuna neden olmayan dönüşümlerin gerçekleştiği ihtimaline işaret eder.  $500^{\circ}\text{C}$ 'nin altındaki sıcaklık değerlerinde gözlenen nispi yüksek metilen mavisini giderimleri bu sıcaklıklarda metilen mavisinin hammaddelerde yapısal bileşenlerin uzaklaşması ile ortaya çıkan fonksiyonel gruplara ilgisiyle açıklanabilir. Bu durum yüzey alanı artışına neden olmazken adsorpsiyon kapasitesini kısmen artırmaktadır. Deneyler sırasında yıkama süzöntüleriyle yapılan gözlemler ve Şekil 4.7. ve 4.8.'de sunulan bulgular eşliğinde sözü edilen bozunmaların  $500-700^{\circ}\text{C}$  aralığında gerçekleşmediği söylenebilir. Numuneler hazırlanırken dikkati çeken husus özellikle düşük sıcaklıklarda kuşburnu ve kıızılcık çekirdeklerinin karbonizasyonu sonucu oluşan nihai ürünler yıkanırken süzöntünün  $\text{ZnCl}_2$  deneylerinin aksine berrak değil koyu kahverengi olmasıdır. Bu durum Şekil 4.9.'da görülmektedir. Kuşburnu çekirdeklerinden  $400^{\circ}\text{C}$ 'de hazırlanan örnek yıkanırken elde edilen süzöntü  $110^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulduktan sonra FT-IR analizi yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.10.'da verilmiştir.



**Şekil 4.9.**  $400^{\circ}\text{C}$ 'de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin yıkama sonrası süzöntüleri



**Şekil 4.10.** 400<sup>0</sup>C'de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile hazırlanan aktif karbon örneklerinden yıkama sonrası elde edilen çözünen bileşenlere ait FT-IR spektrumu

Şekil 4.10.'da sunulan spektrum incelendiğinde 3300-3400 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik -OH gerilimlerine, 2800-3000 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenen pik metil ve metilen gruplarındaki C-H gerilimlerine, 1618-1640 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenen pik aklenlerdeki C=C gerilimlerine, 1425-1462 aralığında gözlenen pik ise selüloz ve lignindeki CH<sub>2</sub> varlığına atfedilebilir. Düşük sıcaklıklarda karbonizasyon sonrası gözlenen ve suda çözünen bileşenlerin uzaklaşmasıyla sonuçlanan durum hammaddelerdeki hemiselüloz'un bazik hidrolizi ile de açıklanabilir.

Kuşburnu çekirdekleri, çam talaşı ve kızılıcık çekirdekleriyle ZnCl<sub>2</sub> (1,5:1 w/w) kullanılarak farklı sıcaklıklarda (400, 500, 600, 700 ve 800<sup>0</sup>C) hazırlanan aktif karbon örneklerinin elementel analizleri yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.6.'da verilmiştir. Bu çizelgeden özellikle düşük sıcaklıklarda tüm hammaddeler için karbon oranının önemli ölçüde arttığı ve diğer elementlerin oranında ise önemli azalmaların gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum aktif karbon üretimi sırasında yapıdaki oksijenin de kullanıldığı yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği ve yapıda porozitenin ortaya çıktığı yönündeki mekanizma ihtimalini güçlendirmektedir. Ancak çam talaşı için 600

ve 700<sup>0</sup>C'de Kuşburnu çekirdekleri için 700 ve 800<sup>0</sup>C'de ve kızılçık çekirdekleri için 800<sup>0</sup>C'de hazırlanan örneklerde karbon oranının oldukça düştüğü görülmektedir. Bu durum yukarıda bahsedilen reaksiyonun gerçekleşmesi sırasında sıcaklık faktörünün negatif katkı sağladığını ya da örneklerin hazırlanması ve/veya soğutulması esnasında oksitlendiği yönündeki ihtimali ortaya koymaktadır.

**Çizelge 4.6.** Karbonizasyon sıcaklığının ZnCl<sub>2</sub> ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin elementel kompozisyonuna etkisi

Örnek	Sıcaklık (°C)	C	H	N	S	O
Kuşburnu çekirdekleri	İşlenmemiş	41,36	6,03	1,20	0,10	51,31
	400	73,85	3,05	1,29	0,12	21,69
	500	84,03	2,69	1,12	0,01	12,16
	600	74,28	1,96	1,29	0,04	22,44
	700	59,40	1,44	1,29	0,03	37,85
	800	48,30	0,99	0,95	0,06	49,70
Çam talaşı	İşlenmemiş	46,41	6,27	0,06	0,03	47,23
	400	70,86	2,52	0,04	0,02	26,57
	500	78,15	2,07	0,04	0,00	19,74
	600	27,87	1,36	0,01	0,00	70,76
	700	40,10	0,96	0,00	0,03	58,91
	800	71,30	0,92	0,01	0,03	27,75
Kızılçık çekirdekleri	İşlenmemiş	43,67	6,43	0,40	-	49,50
	400	74,29	3,08	0,39	0,04	22,19
	500	74,32	2,42	0,32	0,04	22,90
	600	73,72	1,82	0,43	0,00	24,02
	700	70,02	1,37	0,17	0,02	28,42
	800	50,78	0,86	0,13	0,05	48,19



### 4.3 İmpregnant oranının etkisi

İmpregnant oranının üretilen aktif karbon örneklerinin özelliklerine etkisinin incelenmesi amacıyla  $ZnCl_2$  ile kuşburnu çekirdekleri, çam talaşı ve kızılçık çekirdekleri çeşitli oranlarda (0,5, 0,75, 1,0, 1,5 ve 2,0) 2 saat süreyle impregne edilmiş ve daha sonra  $400^{\circ}C$ 'de 1 saat süreyle karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Aynı amaçla iğde ve pamuk çekirdekleri  $ZnCl_2$  ile aynı oranlarda 2 saat süreyle impregne edilmiş ve örneklerin farklı sıcaklıklarda ( $400$ ,  $500$ ,  $600$  ve  $700^{\circ}C$ ) 1 saat süreyle karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. İmpregnant olarak  $K_2CO_3$  ve hammadde olarak kuşburnu çekirdekleri, çam talaşı ve kızılçık çekirdekleri kullanılarak yürütülen deneylerde ise  $400^{\circ}C$ 'de karbonize edilen örnekler 0,25, 0,5, 0,75, 1,0 ve 1,5 oranlarında,  $600$  ve  $800^{\circ}C$ 'de karbonize edilen örnekler ise 0,5, 1,0 ve 1,5 oranında impregne edilerek hazırlanmıştır. İmpregnant oranının farklı şartlarda hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksleri, yüzey alanı ve verimlerine etkisi Çizelge 4.7.'de verilmiştir.

**Çizelge 4.7.** İmpregnant oranının aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indekslerine, yüzey alanlarına ve verimlerine etkisi

İmpregnant	Hammadde	Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )	İmpregnant oranı	q (mg/g)	S ( $m^2/g$ )	Verim (%)
$ZnCl_2$	Kuşburnu	400	0,50	149,34	522,46	48,11
		400	0,75	236,40	500,24	52,30
		400	1,00	272,19	856,70	50,04
		400	1,50	294,19	824,56	48,26
		400	2,00	295,77	1057,98	44,77
	Talaş	400	0,50	179,79	721,76	49,60
		400	0,75	292,05	782,36	48,38
		400	1,00	298,62	1297,39	49,83
		400	1,50	299,41	1824,71	45,57
		400	2,00	299,47	1004,89	46,67
	Kızılçık	400	0,50	238,91	477,70	54,01
		400	0,75	185,76	533,99	59,25
		400	1,00	292,37	729,08	52,20
		400	1,50	296,03	845,51	50,40
		400	2,00	294,34	779,12	42,68

Çizelge 4.7. (devam)

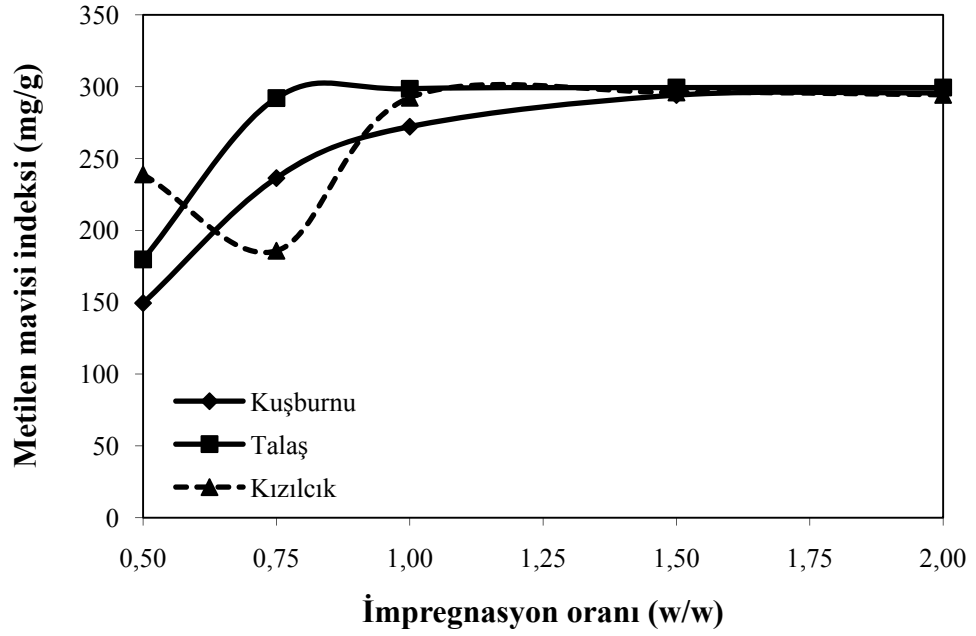
İmpregnant	Hammadde	Sıcaklık (°C)	İmpregnant oranı	q (mg/g)	S (m <sup>2</sup> /g)	Verim (%)
ZnCl <sub>2</sub>	İğde	400	0,50	129,01	743,90	61,17
		400	0,75	296,26	1136,37	43,23
		400	1,00	252,14	873,82	70,97
		400	1,50	299,55	1258,63	43,35
		400	2,00	299,49	1374,06	41,32
		500	0,50	228,37	962,82	50,65
		500	0,75	297,39	1217,37	41,10
		500	1,00	296,34	1385,57	42,96
		500	1,50	299,19	1715,18	37,50
		500	2,00	299,68	1813,19	37,17
		600	0,50	234,60	836,76	46,25
		600	0,75	297,51	1128,30	37,28
		600	1,00	297,09	1186,41	50,25
		600	1,50	299,38	1613,56	38,66
		600	2,00	299,78	1633,75	33,81
	700	0,50	195,11	759,17	43,67	
	700	0,75	292,06	961,15	39,93	
	700	1,00	276,31	580,10	48,02	
	700	1,50	298,46	1376,86	34,81	
	700	2,00	299,37	1487,97	33,06	
	Pamuk	400	0,50	77,50	436,17	48,86
		400	0,75	218,02	453,22	39,67
		400	1,00	228,11	956,26	42,97
		400	1,50	168,88	537,51	47,01
		400	2,00	278,17	655,20	32,97
		500	0,50	137,69	604,88	46,54
		500	0,75	252,58	1036,89	35,62
		500	1,00	216,94	848,94	45,51
		500	1,50	265,67	1372,14	39,47
		500	2,00	285,87	1179,56	34,63
		600	0,50	153,64	719,56	42,23
		600	0,75	264,48	954,23	35,69
		600	1,00	256,79	958,65	39,11
		600	1,50	239,88	827,72	44,73
		600	2,00	288,19	1056,33	30,40
700		0,50	76,44	564,36	41,41	
700		0,75	227,90	844,99	37,25	
700		1,00	189,29	665,98	40,31	
700		1,50	216,04	731,68	41,54	
700		2,00	263,88	785,05	33,77	

Çizelge 4.7. (devam)

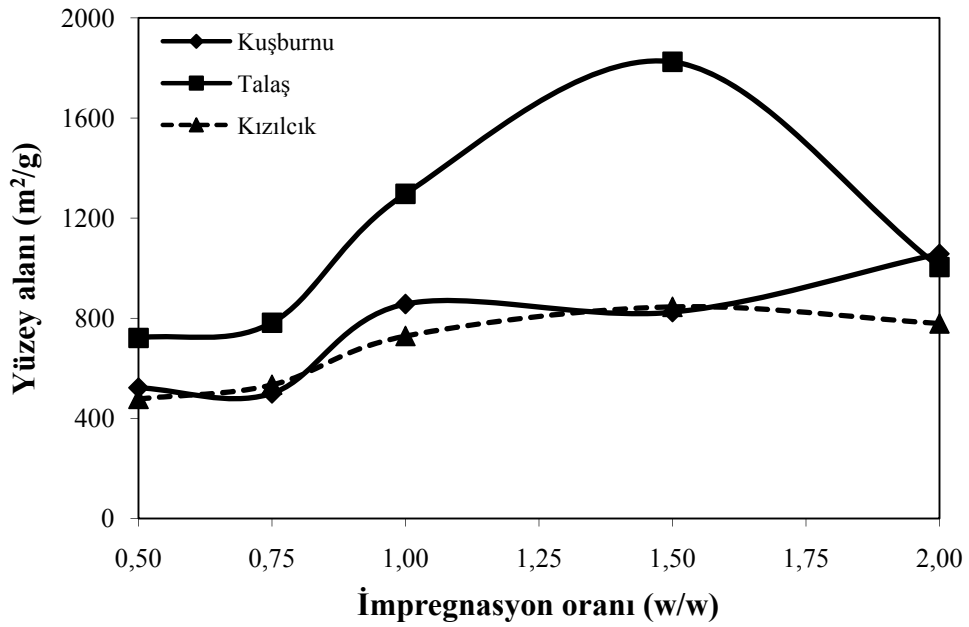
İmpregnant	Hammadde	Sıcaklık ( <sup>0</sup> C)	İmpregnant oranı	q (mg/g)	S (m <sup>2</sup> /g)	Verim (%)	
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kızılıcık	400	0,25	64,43	-	38,24	
		400	0,50	155,20	11,57	42,34	
		400	0,75	105,83	-	38,91	
		400	1,00	99,24	8,99	55,95	
		400	1,50	78,02	5,24	34,20	
		600	0,50	23,69	2,59	34,89	
		600	1,00	46,13	73,73	34,06	
		600	1,50	41,78	128,96	28,71	
		800	0,50	199,61	417,72	31,19	
		800	1,00	226,32	588,14	34,88	
		800	1,50	254,37	609,14	32,23	
		Kuşburnu	400	0,25	65,00	-	36,80
			400	0,50	102,38	5,01	37,40
			400	0,75	141,77	-	32,78
			400	1,00	159,77	8,76	32,05
	400		1,50	160,40	11,09	30,10	
	600		0,50	24,75	15,46	31,25	
	600		1,00	42,60	249,69	28,07	
	600		1,50	48,21	317,19	30,44	
	800		0,50	184,14	460,16	32,23	
	800		1,00	300,00	655,80	24,70	
800	1,50		300,00	807,69	19,87		
Talaş	400		0,25	59,60	-	33,52	
	400		0,50	171,92	2,86	31,19	
	400		0,75	114,29	-	29,46	
	400		1,00	62,47	14,49	31,36	
	400	1,50	157,33	13,56	29,98		
	600	0,50	28,79	6,32	31,17		
	600	1,00	46,80	269,25	30,82		
	600	1,50	45,18	499,00	25,66		
	800	0,50	300,00	873,82	19,13		
	800	1,00	299,97	1070,06	30,14		
	800	1,50	298,26	673,38	35,53		

İmpregnant oranının ZnCl<sub>2</sub> ile impregne edilen kuşburnu çekirdekleri, çam talaşı ve kızılıcık çekirdeklerinin 400<sup>0</sup>C'de karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indekslerine etkisi Şekil 4.11.'de, yüzey alanlarına etkisi ise Şekil 4.12.'de sunulmuştur.

Bu verilerden hemen hemen tüm hammaddeler için 1:1 kimyasal oranına kadar adsorpsiyon kapasitesi arttığı ve daha sonra sabit kalma eğilimi gösterdiği karbonizasyon veriminin ise impregnant oranı arttıkça kısmen azaldığı görülmektedir.  $ZnCl_2$  gibi kimyasallar karbon matriksinde tutunarak oluşturduğu çapraz bağlar sayesinde kontrolsüz karbon uzaklaşmasını engellerken diğer taraftan da porların oluşmasını ya da mevcut porların genişlemesini sağlamaktadır. Bu nedenle impregnant oranı arttıkça birbiriyle yarışan bu iki etkinin yeni porların açılması ve/veya genişlemesi lehine hareket ettiği söylenebilir. Yine  $ZnCl_2$ 'ün Scholl kondensasyon (polimerizasyon) reaksiyonuna olumlu etki ettiği bilinmektedir. Aromatik hidrokarbonlar ve katran türevi bileşenler arasında gerçekleşen bu reaksiyonlar daha büyük (polisiklik aromatikler) moleküllerin oluşumuyla sonuçlanır ve bu durumda verim beklenenden daha yüksek çıkabilir (Ahmadpour and Do 1997). İmpregnant oranı arttıkça tüm hammaddeler için adsorpsiyon kapasitesinin sınır değer olan 300 mg/g civarına yaklaşması bu durumu desteklemektedir. Benzer sonuçlarından elde edildiği çalışmalarda impregnant oranındaki artışın etkisi öncelikle engellenen uçucu bileşen uzaklaşmasının verim ve adsorpsiyon kapasitesinin artmasına yol açtığı ve impregnant oranındaki devam eden artışın ise porları kapatabilecek katran ve benzeri sıvıların oluşumunun engellenmesi sonucu uçucu bileşenlerin porlar boyunca serbest hareketiyle örneklerin verim ve adsorpsiyon kapasitelerinde düşüşe yol açtığı şeklinde yorumlanmıştır (Guo and Lua 2000; Lua and Yang 2005; Deng *et al.* 2009). Özellikle kuşburnu çekirdeklerinde 1:1 kimyasal oranından sonra adsorpsiyon kapasitesi artarken yüzey alanı azalmış ancak diğer hammaddelerde adsorpsiyon kapasitesi sınır değer civarında sabit kalma eğilimi göstermiştir. Bu durum kuşburnu çekirdekleri için bu sıcaklıkta 1:1 kimyasal oranından sonra mikroporların genişlemesine ve böylece yüzey alanının azalmasına ve azota göre daha büyük bir adsorbat olan metilen mavisinin adsorpsiyon kapasitesinin ise artmasına yol açtığı söylenebilir. Kimyasal oranındaki artışın çam talaşı ve kızılçık çekirdeklerinde ise yarışan etkilerden yeni porların açılması yönünde hareket ettiği sonucu çıkarılabilir.

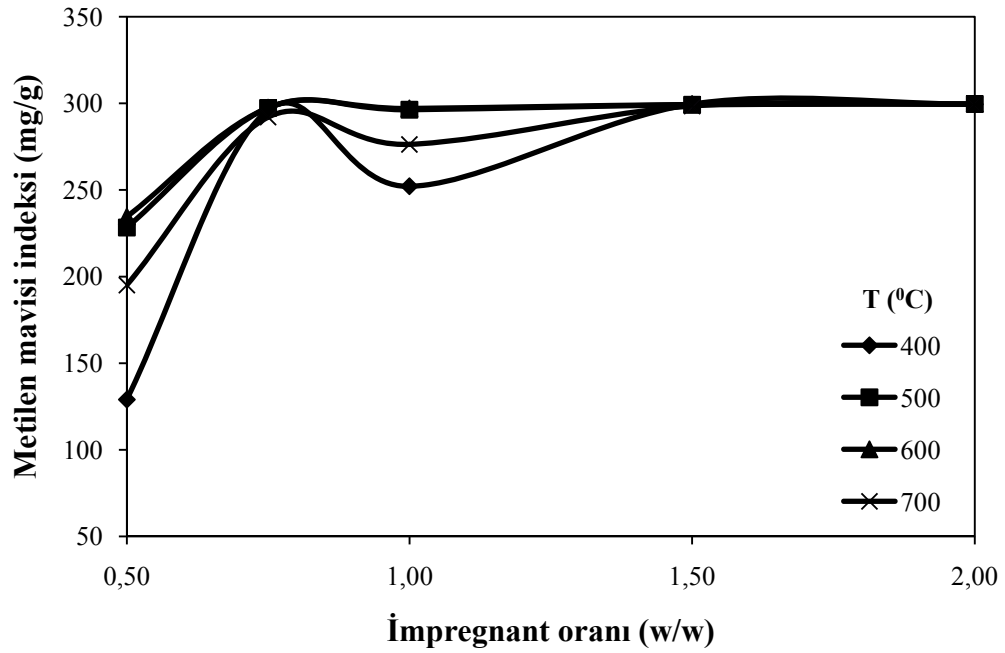


**Şekil 4.11.** İmpregnant oranının  $ZnCl_2$  ile  $400^{\circ}C$ 'de hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine etkisi



**Şekil 4.12.** İmpregnant oranının  $ZnCl_2$  ile  $400^{\circ}C$ 'de hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanlarına etkisi

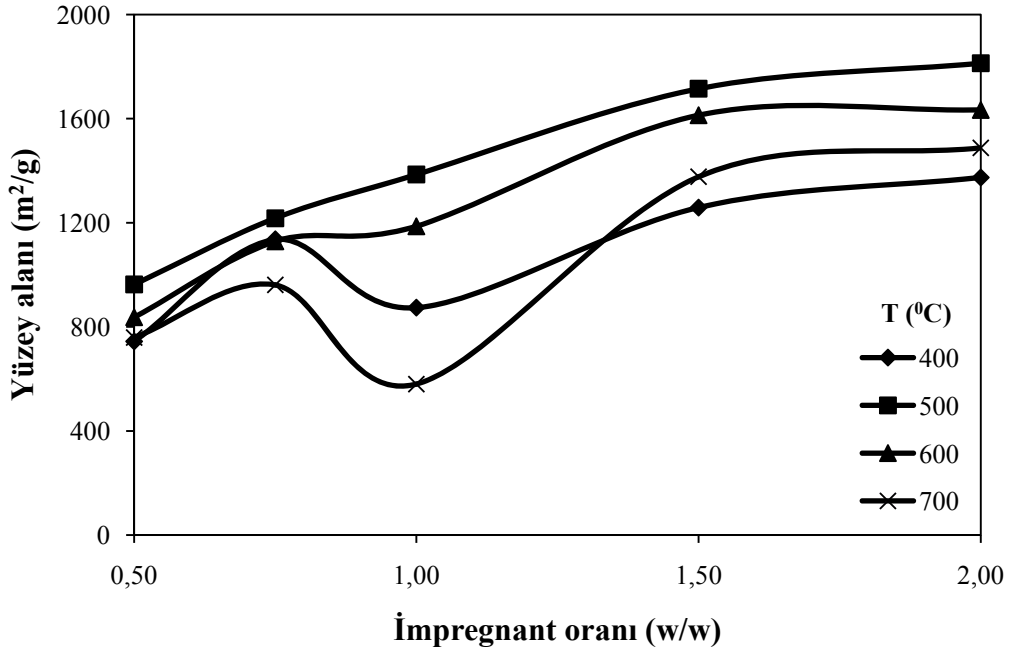
İmpregnant oranının  $ZnCl_2$  ile impregne edilen iğde çekirdeklerinin farklı sıcaklıklarda (400, 500, 600 ve 700<sup>0</sup>C) karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indekslerine etkisi Şekil 4.13.'de, yüzey alanlarına etkisi ise Şekil 4.14.'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.13.** İmpregnant oranının farklı sıcaklıklarda  $ZnCl_2$  ile iğde çekirdeklerinden hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine etkisi

Şekil 4.13. incelendiğinde tüm sıcaklıklar için iğde çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksi değerlerinin 0,75:1 oranına kadar önemli ölçüde arttığı ve bu orandan sonra ise hemen hemen sabit kalma eğilimi sergilediği görülmektedir.  $ZnCl_2$  oranı 1,5:1'e çıkarıldığında tüm sıcaklıklar için maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı ve bu oranın adsorpsiyon kapasitesi açısından sıcaklıktan kaynaklanan negatif etkinin ortadan kalktığı oran olduğu tespit edilmiştir.

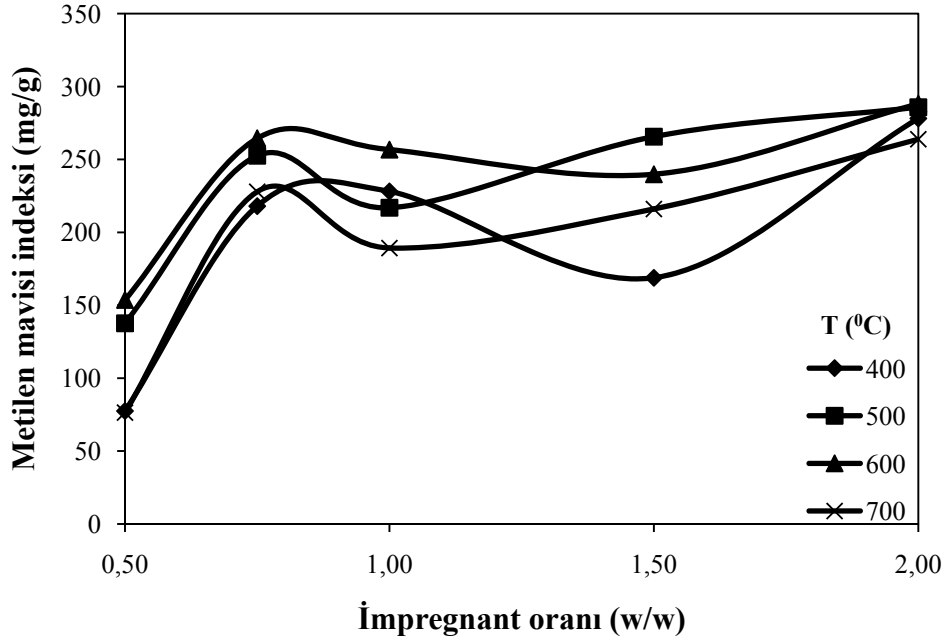
İmpregnant oranının, farklı sıcaklıklarda iğde çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanlarına etkisini gösteren Şekil 4.14. incelendiğinde tüm sıcaklıklar için 1,5:1 oranına kadar yüzey alanının arttığı ve bu orandan sonra artış eğiliminin azaldığı veya hemen hemen sabit kaldığı söylenebilir.



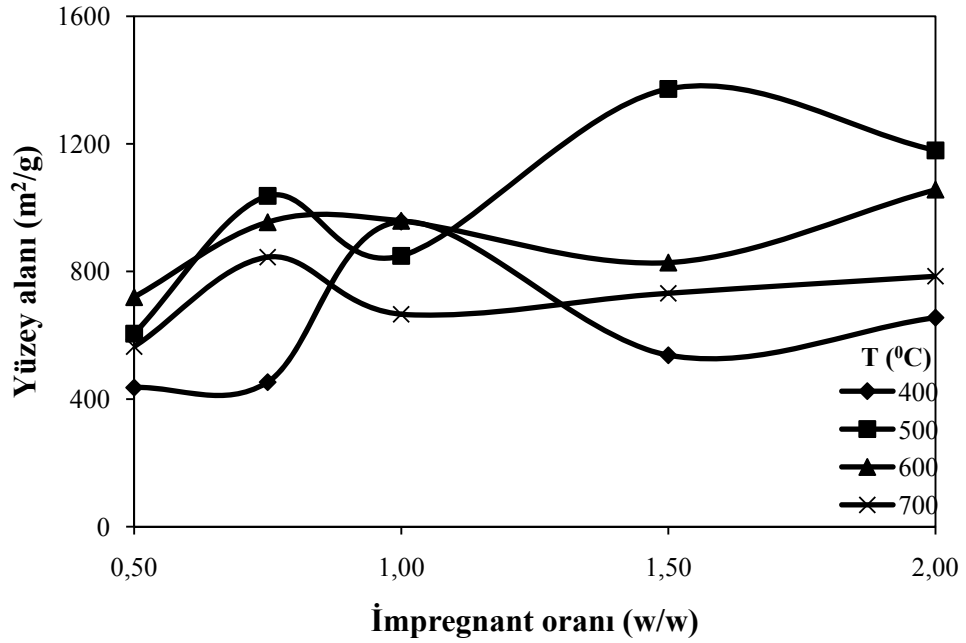
**Şekil 4.14.** İmpregnant oranının farklı sıcaklıklarda  $ZnCl_2$  ile iğde çekirdeklerinden hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanına etkisi

İmpregnant oranının  $ZnCl_2$  ile impregne edilen pamuk çekirdeklerinin farklı sıcaklıklarda (400, 500, 600 ve 700°C) karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indekslerine etkisi Şekil 4.15.'de, yüzey alanlarına etkisi ise Şekil 4.16.'da gösterilmiştir.

Şekil 4.15.'deki ve Çizelge 4.7.'deki veriler incelendiğinde 400 ve 600°C'de üretilen aktif karbon örneklerinin benzer eğilim gösterdiği ve adsorpsiyon kapasitesi açısından orta ve yüksek impregnant oranlarında maksimuma ulaşacak şekilde davranış sergilediği, 500 ve 700°C'de üretilen örneklerin adsorpsiyon kapasitelerinin ise artan impregnant oranıyla genellikle artma eğilimi taşıdığı görülmektedir.

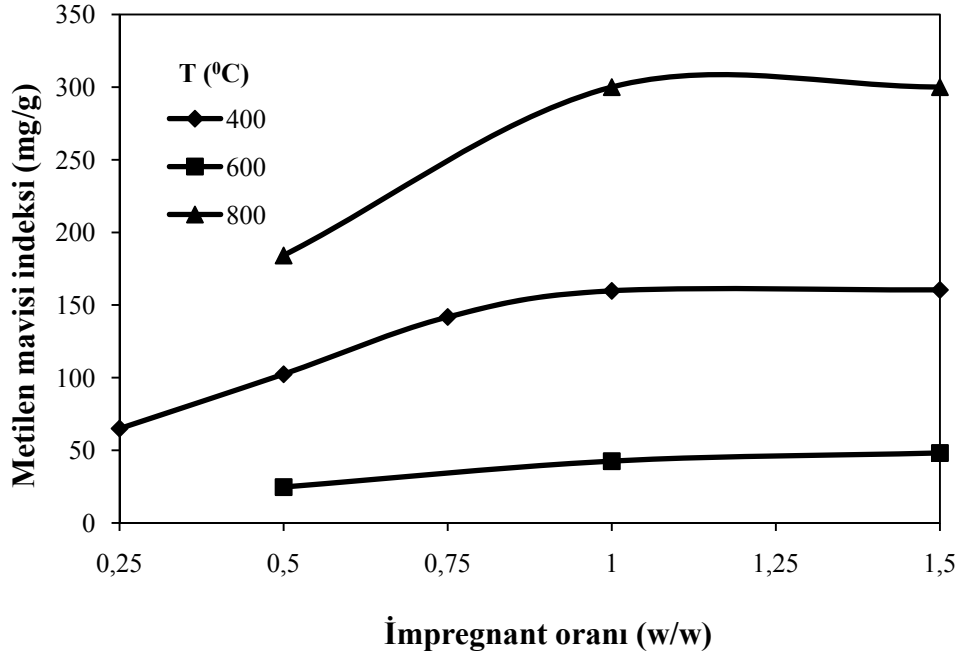


Şekil 4.15. İmpregnant oranının farklı sıcaklıklarda  $ZnCl_2$  ile pamuk çekirdeklerinden hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine etkisi

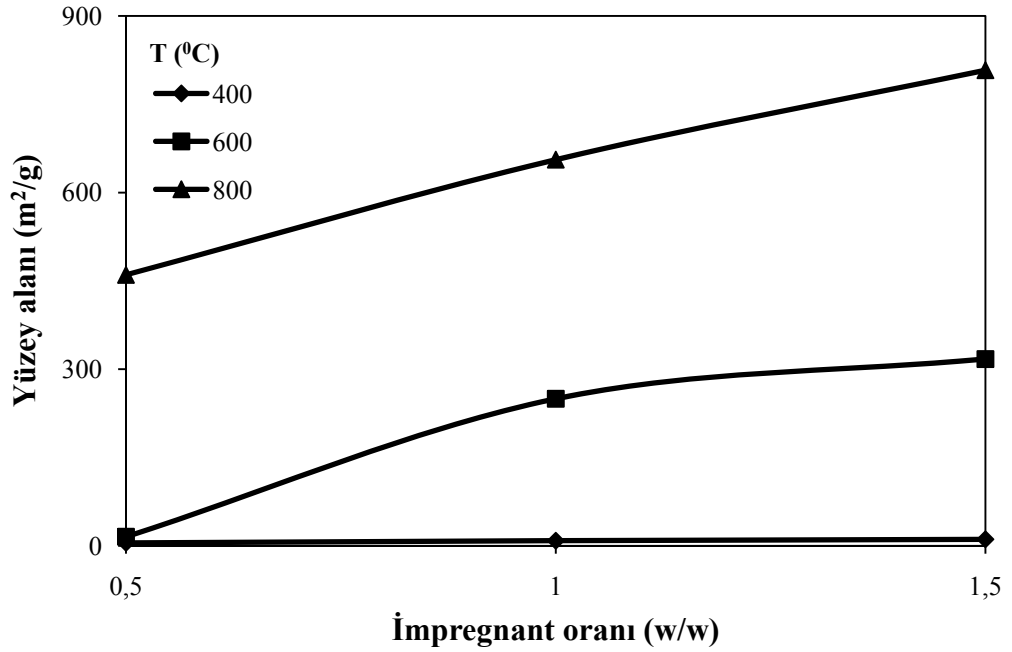


Şekil 4.16. İmpregnant oranının farklı sıcaklıklarda  $ZnCl_2$  ile pamuk çekirdeklerinden hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanına etkisi





Şekil 4.17. İmpregnant oranının farklı sıcaklıklarda  $K_2CO_3$  ile kuşburnu çekirdeklerinden hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine etkisi

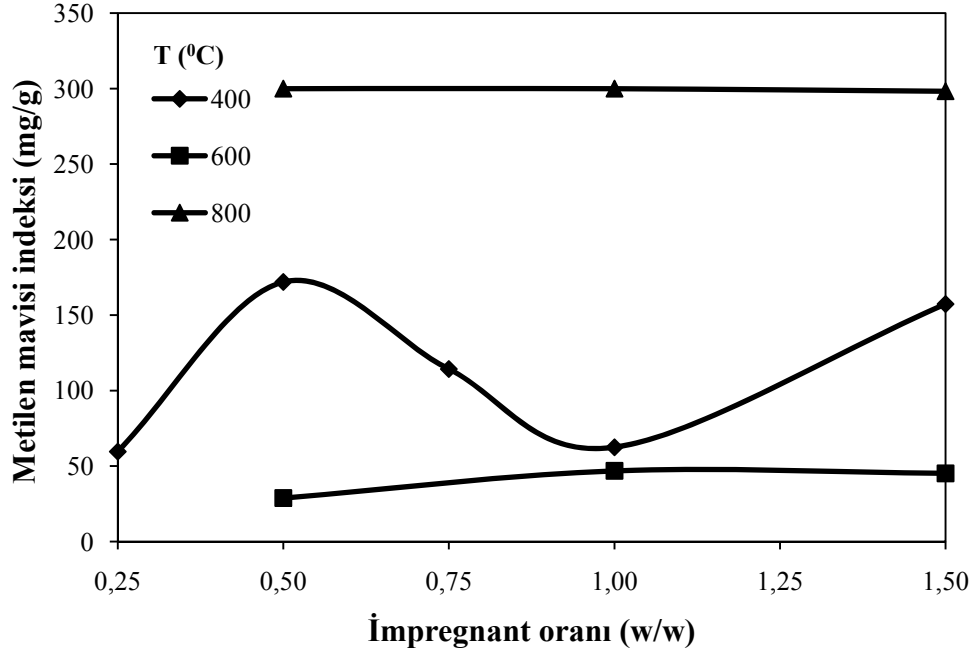


Şekil 4.18. İmpregnant oranının farklı sıcaklıklarda  $K_2CO_3$  ile kuşburnu çekirdeklerinden hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanına etkisi

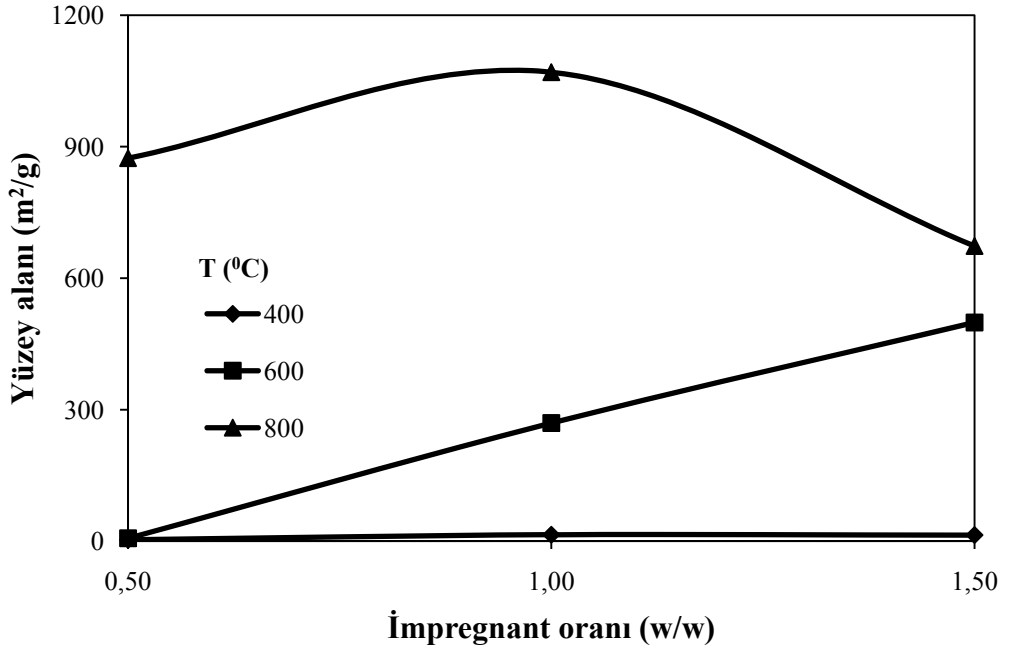
İmpregnant oranının,  $K_2CO_3$  ile impregne edilen kuşburnu çekirdeklerinin farklı sıcaklıklarda (400, 600 ve  $800^{\circ}C$ ) karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indekslerine etkisi Şekil 4.17.'de, yüzey alanlarına etkisi ise Şekil 4.18.'de gösterilmiştir.

Çeşitli impregnant oranlarında 400 ve  $800^{\circ}C$  karbonizasyon sıcaklığında kuşburnu çekirdekleri ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indekslerindeki değişim incelendiğinde 1:1 oranına kadar düzgün bir artış olduğu ve bu orandan sonra ise önemli bir değişimin olmadığı Şekil 4.17.'den görülmektedir.  $600^{\circ}C$ 'de gerçekleştirilen deneylerde ise adsorpsiyon kapasitesi değerleri tüm oranlar için oldukça düşük olduğu için impregnant oranındaki değişime duyarlı gözükmemekle birlikte diğer sıcaklıklardaki benzer eğilimi sergilediği söylenebilir. Yüzey alanı değerlerinin ise  $800^{\circ}C$ 'de artan impregnant oranıyla sürekli artma eğilimi, 400 ve  $600^{\circ}C$ 'de ise 1:1 oranından sonra daha düşük eğimle artma eğilimi gösterdiği Şekil 4.18. ve Çizelge 4.7.'den görülmektedir. İmpregnasyon sonucu yapıya dâhil olan  $K_2CO_3$ , çapraz bağlanmalar yoluyla asetik asit ve metanol gibi diğer sıvıların yanında katran oluşumunu kısıtlar ve belli hacimleri işgal ettiği için yapısal çökmelere engel olur ve böylece yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen indirgenme reaksiyonları sonucu yüzey alanı artar (Adinata *et al.* 2007).  $400^{\circ}C$ 'de üretilen aktif karbon örneklerinin  $600^{\circ}C$ 'ye kıyasla düşük yüzey alanına ve yüksek metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesine sahip olması ise metilen mavisinin  $400^{\circ}C$ 'de hammaddelerde yapısal bileşenlerin uzaklaşması ile ortaya çıkan fonksiyonel gruplara ilgisiyle açıklanabilir. Bu durum yüzey alanı artışına neden olmazken adsorpsiyon kapasitesini kısmen artırmaktadır.

İmpregnant oranının,  $K_2CO_3$  ile impregne edilen çam talaşının farklı sıcaklıklarda (400, 600 ve  $800^{\circ}C$ ) karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indekslerine etkisi Şekil 4.19.'da, yüzey alanlarına etkisi ise Şekil 4.20.'de gösterilmiştir.

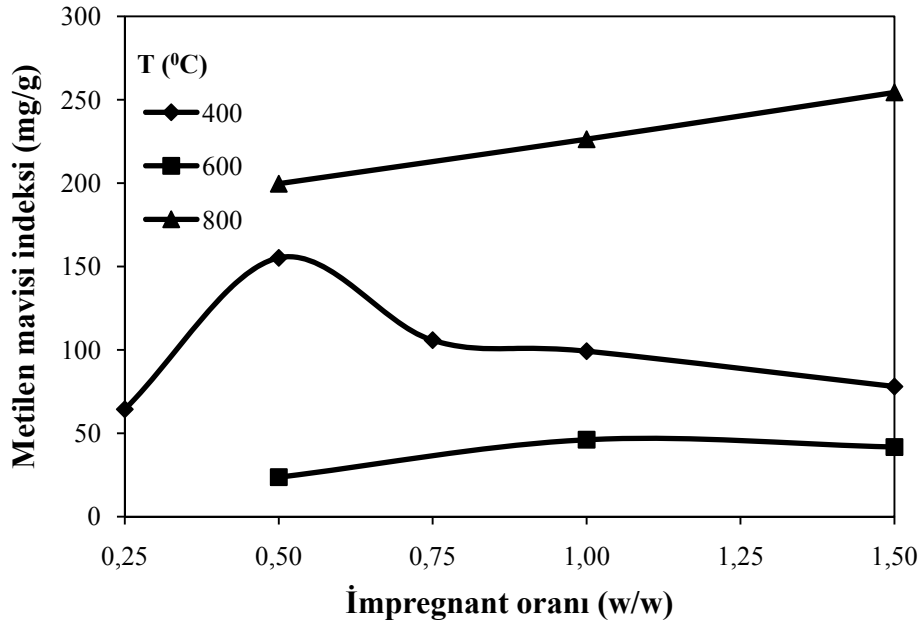


Şekil 4.19. İmpregnant oranının farklı sıcaklıklarda  $K_2CO_3$  ile çam talaşından hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine etkisi

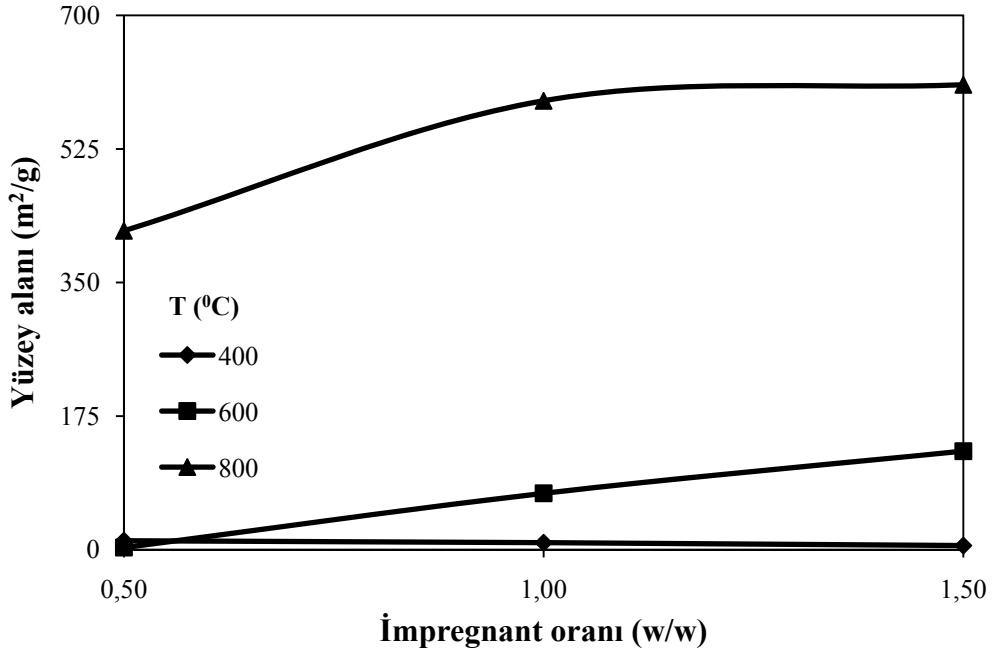


Şekil 4.20. İmpregnant oranının farklı sıcaklıklarda  $K_2CO_3$  ile çam talaşından hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanına etkisi

Şekil 4.19.'dan farklı impregnasyon oranlarında 400<sup>0</sup>C karbonizasyon sıcaklığında kuşburnu çekirdekleri ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indekslerindeki değişim incelendiğinde 0,5:1 oranına bir artış olduğu ve bu orandan sonra ise 1:1 oranında minimumdan geçecek şekilde önce azaldığı ve daha sonra tekrar artma eğilimi taşıdığı görülmektedir. 600<sup>0</sup>C'de gerçekleştirilen deneylerde ise adsorpsiyon kapasitesi değerleri tüm oranlar için en düşük değerler olup impregnant oranındaki artmayla kısmen artmış ve 1:1 oranından sonra ise hemen hemen sabit kalmıştır. Adsorpsiyon kapasitelerinin en yüksek olduğu 800<sup>0</sup>C'de ise adsorpsiyon kapasiteleri sınır değer olan 300 mg/g civarında sabit kalmış ve sıcaklıktaki bu artış impregnant oranının etkisine baskın gelmiştir. Yüzey alanı değerlerinin ise 600<sup>0</sup>C'de artan impregnant oranıyla sürekli artma eğilimi, 400 ve 800<sup>0</sup>C'de ise 1:1 oranına kadar artma ve daha sonra azalma eğilimi gösterdiği Şekil 4.20. ve Çizelge 4.7.'den gözükmektedir.



**Şekil 4.21.** İmpregnant oranının farklı sıcaklıklarda K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile kızılçık çekirdeklerinden hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine etkisi



**Şekil 4.22.** İmpregnant oranının farklı sıcaklıklarda  $K_2CO_3$  ile kızılçık çekirdeklerinden hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanına etkisi

Kızılçık çekirdeklerinden hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indekslerine impregnant oranının etkisini gösteren Şekil 4.21. incelendiğinde verilerin çam talaşı örnekleriyle benzerlik taşıdığı görülebilir. Ancak, dikkati çeken önemli bir farklılık  $800^{\circ}C$ 'de impregnant oranının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin sürekli olarak arttığı ve  $400^{\circ}C$ 'de hazırlanan aktif karbon örnekleri içinse 0,5:1 oranındaki maksimumdan sonra sürekli olarak adsorpsiyon kapasitelerinin azaldığı yönündedir. Yüzey alanı değerlerinin ise  $400^{\circ}C$ 'de artan impregnant oranıyla azaldığı, 600 ve  $800^{\circ}C$ 'de ise orandaki artışla sürekli arttığı Şekil 4.22. ve Çizelge 4.7.'den görülmektedir.

Farklı oranlarda (0,5, 1,0 ve 1,5)  $K_2CO_3$  ile impregne edilen kuşburnu çekirdekleri, çam talaşı ve kızılçık çekirdeklerinin  $800^{\circ}C$ 'de karbonizasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin elementel analizleri yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.8.'de gösterilmiştir. Bu verilere dayalı olarak özellikle C ve O miktarları açısından aktif karbon örnekleri hammaddelerle kıyaslandığında, tüm aktif karbon örneklerinde C miktarının hammaddelere göre yüksek H, N, S ve O miktarlarının ise düşük olduğu görülmektedir.

Kuşburnu ve kızılıcık çekirdeklerinden hazırlanan örnekler için 1:1 oranına kadar, çam talaşıyla hazırlanan örnekler için 0,5:1 oranına kadar C miktarı artmış ve bu oranlardan sonra ise kısmen azalmıştır.

**Çizelge 4.8.** İmpregnant oranının 800<sup>0</sup>C’de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin elementel kompozisyonuna etkisi

Hammadde	İmpregnant oranı	C	H	N	S	O
Kuşburnu	İşlenmemiş	41,36	6,03	1,20	0,10	51,31
	0,5	63,92	2,30	0,46	0,00	33,32
	1,0	70,68	1,91	0,56	0,03	26,82
	1,5	66,99	2,50	0,28	0,01	30,22
Çam talaşı	İşlenmemiş	46,41	6,27	0,06	0,03	47,23
	0,5	74,07	2,13	0,34	0,03	23,43
	1,0	64,88	2,73	0,33	0,00	32,06
	1,5	53,43	2,27	0,23	0,01	44,06
Kızılıcık	İşlenmemiş	43,67	6,43	0,40	-	49,50
	0,5	64,64	2,09	0,26	0,01	33,00
	1,0	71,04	1,90	0,19	0,01	26,86
	1,5	70,80	2,22	0,19	0,02	26,77

#### 4.4 İmpregnasyon süresinin etkisi

1,5:1 oranında ZnCl<sub>2</sub> kullanılarak çeşitli sürelerde (1, 2 ve 3 saat) impregne edilen kuşburnu çekirdekleri, çam talaşı ve kızılıcık çekirdekleri 500<sup>0</sup>C’de karbonize edilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9., Şekil 4.23. ve Şekil 4.24.’de gösterilmiştir.

Bu verilerden hammaddelerin impregnasyon süresine farklı tepkiler gösterdiği görülmektedir. Çam talaşıyla hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin impregnasyon süresiyle önemli ölçüde değişmediği ancak yüzey alanlarının artan süreyle arttığı, kızılıcık çekirdeklerinin ise artan impregnasyon

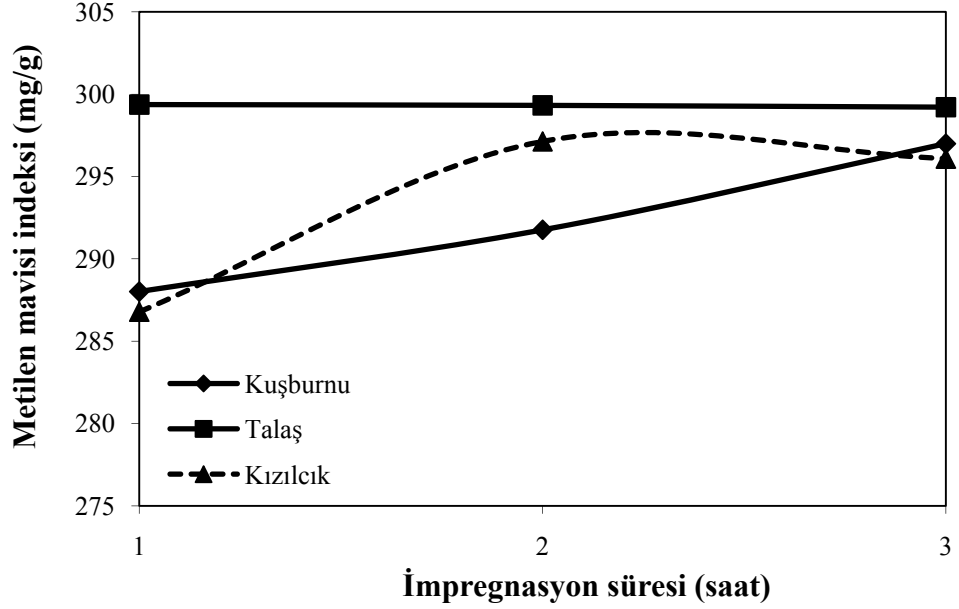
süresiyle 2 saate kadar metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin ve yüzey alanının arttığı ve daha sonra kısmen azaldığı, kuşburnu çekirdeklerinin adsorpsiyon kapasitesinin ise artan impregnasyon süresiyle sürekli olarak artma eğilimi gösterdiği, yüzey alanının ise azaldığı görülmektedir.

**Çizelge 4.9.** İmpregnasyon süresinin aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indekslerine, yüzey alanlarına ve verimlerine etkisi

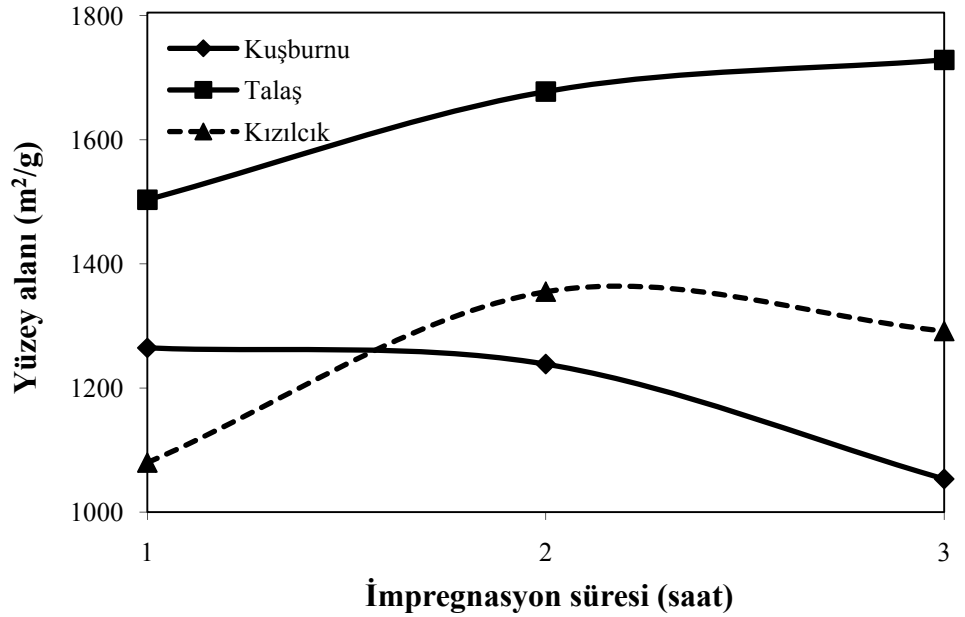
Hammadde	İmp. süresi (saat)	q (mg/g)	S (m <sup>2</sup> /g)	Verim (%)
Kuşburnu	1	288,01	1264,63	42,57
	2	291,76	1238,49	41,45
	3	296,99	1053,24	44,46
Talaş	1	299,37	1503,32	45,64
	2	299,32	1677,67	46,09
	3	299,21	1728,69	41,59
Kızılılık	1	286,78	1079,75	51,91
	2	297,13	1355,09	42,96
	3	296,08	1291,67	47,72

Talaş için karbonizasyon veriminin 2 saate kadar artan impregnasyon süresiyle hemen hemen değişmediği ve daha sonra azaldığı, kızılılık çekirdeklerinin veriminde önce bir azalma sonra bir artma meydana geldiği ve kuşburnu çekirdeklerinin karbonizasyon veriminin ise önce nispeten azaldığı ve sonra da arttığı görülmektedir. Bu verilerden talaş için impregnasyon süresinin artmasının impregnantın hammaddenin iç bölgelerine kadar ulaşmasında etkili olduğu (Teng *et al.* 1998) ve böylece düşük sürelerde oluşanlara ilave olarak yeni mikroporların oluşmasına neden olduğu, kızılılık için 2 saatlik impregnasyon süresinin önemli bir kütle kaybıyla beraber porozitenin artmasına yol açtığı ve 3 saatlik impregnasyon süresiyle ise ZnCl<sub>2</sub>'nin bağlayıcı etkisinin artması sonucu verimin kısmen artması ve adsorpsiyon kapasitesinin hemen hemen aynı kalmasına yol açtığı, kuşburnu için impregnasyon süresi artıkça mezopor oluşumunun mikropor oluşumuna baskın olduğu ve böylece metilen mavisi adsorpsiyon

kapasitesinin arttığı ve yüzey alanı değerlerinin ise azaldığı söylenebilir. Bu verilerden impregnantın difüzyonunun süreye bağımlılığının özellikle çam talaşı ve kızılçık çekirdeklerinde daha yüksek olduğu sonucu çıkarılabilir.



Şekil 4.23. İmpregnasyon süresinin aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksine etkisi



Şekil 4.24. İmpregnasyon süresinin aktif karbon örneklerinin yüzey alanına etkisi



#### 4.5. Tane boyutunun etkisi

Tane boyutunun, üretilen aktif karbonların özelliklerine etkisinin incelendiği deneylerde, Kuşburnu ve Kızılcık çekirdekleri çeşitli sürelerde ve oranlarda  $ZnCl_2$  ile impregne edilmiş ve 400 ve 500<sup>0</sup>C’de karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbonların özellikleri Çizelge 4.10.’da verilmiştir.

**Çizelge 4.10.** Tane boyutunun aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indekslerine ve yüzey alanlarına etkisi

Hammadde	Sıcaklık (°C)	İmpregnant oranı	İmp. süresi	Tane boyutu (mm)	q (mg/g)	S (m <sup>2</sup> /g)	Verim (%)
Kuşburnu	400	1,5	2	>1,7	294,19	824,56	48,26
	400	1,5	2	<1,7	295,06	887,26	38,73
	500	1,0	1	>1,7	277,50	1408,00	45,03
	500	1,0	1	<1,7	291,82	1129,66	48,90
Kızılcık	400	1,0	2	>1,7	272,19	856,70	52,20
	400	1,0	2	<1,7	297,25	1221,02	47,92
	500	1,5	2	>1,7	297,13	1355,09	42,96
	500	1,5	2	<1,7	295,50	1548,80	47,49

Bu çizelgeden, hazırlanan aktif karbon örneklerinin özellikleri üzerine, sıcaklığın etkisinin impregnant oranı ve impregnasyon süresindeki değişime kıyasla çok daha büyük olduğu söylenebilir.

Kuşburnu çekirdekleriyle 400<sup>0</sup>C’de gerçekleştirilen deneylerden tane boyutu 1,7 mm’nin altındaki örneklerin adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzey alanları tane boyutu 1,7 mm’den büyük örneklerden kısmen daha büyüktür. Bu durum termal işlemin por gelişiminde önemli bir etkiye sahip olduğu ve tane boyutu küçüldükçe bu etkinin olumlu sonuçlar ortaya koyduğunu göstermektedir. 500<sup>0</sup>C’de gerçekleştirilen işlemlerde ise tane boyutu küçüldükçe termal katkının porlar için yıkıcı etkisi ortaya çıkmakta ve

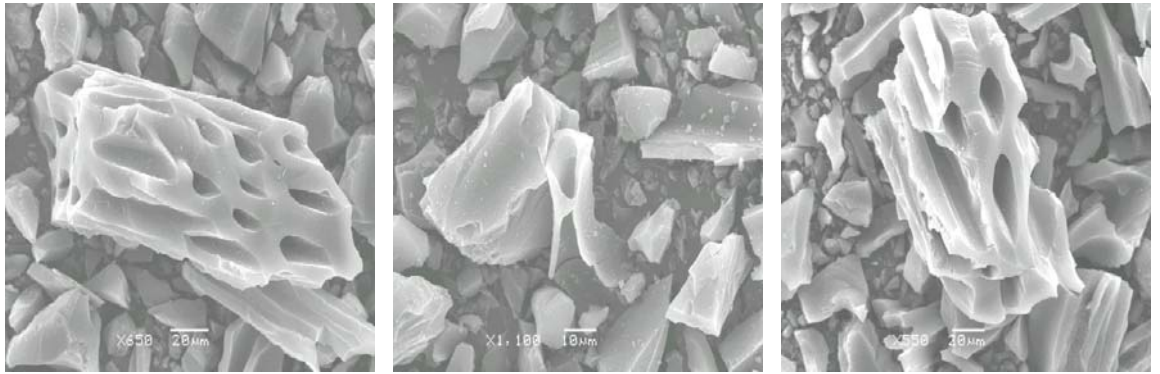
tane boyutu 1,7 mm'den büyük taneciklerin yüzey alanlarının küçük tane boyutuna sahip örneklerden önemli ölçüde farklı ve daha büyük olduğu Çizelge 4.10'dan görülmektedir. Bu durumda daha küçük tane boyutuna sahip örnekler ısıtılırken tanecikler arasında sıcaklık farkının azalması sonucu homojen ısınmanın gerçekleştiği ve böylece bozunma hızının azaldığı ve daha sonra hemiselüloz ve selülozun bozunmasından oluşan su miktarının arttığı söylenebilir. Yine bu yolla uçucu bileşenlerin ani uzaklaşması sonucu porların genişlemesi veya çökmesi sonucu yüzey alanının azaldığı buna karşılık yapıdan uzaklaşan uçucuların muhtemel ikinci bir reaksiyonuyla yüzeyde ilave karbon içerikli ürünlerin ortaya çıkmasıyla verimde kısmi bir artışın gerçekleştiği düşünülebilir (Mui 2009).

Kızılçık çekirdekleriyle 400<sup>0</sup>C'de gerçekleştirilen deneylerden tane boyutu 1,7 mm'nin altındaki örneklerin adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzey alanları tane boyutu 1,7 mm'den büyük örneklerden oldukça büyüktür. Bu durumda termal işlemin por gelişimine etkisinin küçük tane boyutuna sahip örneklerde daha etkili olduğu söylenebilir. 500<sup>0</sup>C'de gerçekleştirilen işlemlerde ise kuşburnu çekirdekleriyle hazırlanan örneklerin aksine tane boyutu küçüldükçe termal katkının porlar için yıkıcı etkisi, yüksek impregnant oranından dolayı por gelişiminin sürmesiyle ortadan kalkmakta ve mikroporların oluşumuyla tane boyutu 1,7 mm'den küçük tanecikler için yüzey alanları artmaktadır. Bu sıcaklıkta ürün veriminin de nispeten yüksek çıkması ise yukarıda bahsedilen ikincil reaksiyonlarla açıklanabilir.

#### **4.6 Üretilen aktif karbon örneklerinin yüzey özellikleri**

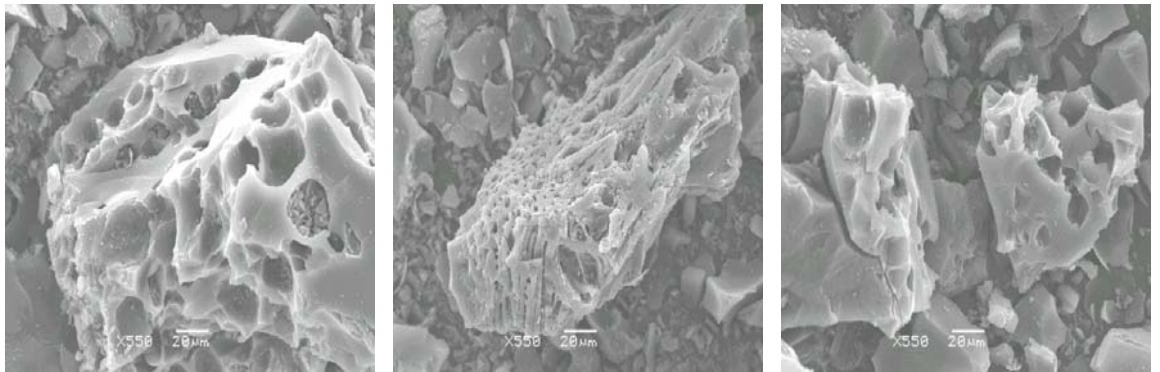
Üretilen üç farklı örnek için alınan SEM görüntüleri Şekil 4.25.- 4.27.'de gösterilmiştir. Şekil 4.25.'de çam talaşıyla 400<sup>0</sup>C'de ZnCl<sub>2</sub> (1:1,5 w/w) ile hazırlanan 1824,71 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına ve 299,41 mg/g metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesine sahip aktif karbon örneğine ait farklı SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerden örneklerin yaklaşık 10µm çapında silindirik gözeneklere sahip olduğu görülmektedir. Bu, hammaddenin doğası dikkate alındığında beklenen bir sonuç olup sahip olduğu yüzey alanıyla hem gaz fazından hem de sıvı fazdan adsorpsiyon çalışmaları için önemli bir

adsorbent niteliği taşıdığı söylenebilir.  $500^{\circ}\text{C}$ 'de ve aynı şartlarda yürütülen deneylerden üretilen aktif karbon örneklerinin  $1677,67 \text{ m}^2/\text{g}$  yüzey alanına ve  $299,32 \text{ mg/g}$  metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu bulgular ışığında sıcaklıkla por boyutundaki kısmi artışın yüzey alanında yaklaşık  $150 \text{ m}^2$ 'lik bir azalmaya ve metilen mavisi gideriminde mezoporoz karakterin kısmen ortaya çıkmasından dolayı da önemli bir değişikliğin olmamasına yol açtığı söylenebilir.



**Şekil 4.25.**  $\text{ZnCl}_2$  ile impregne edilmiş çam talaşıyla  $400^{\circ}\text{C}$ 'de hazırlanmış aktif karbon örneği için SEM görüntüleri

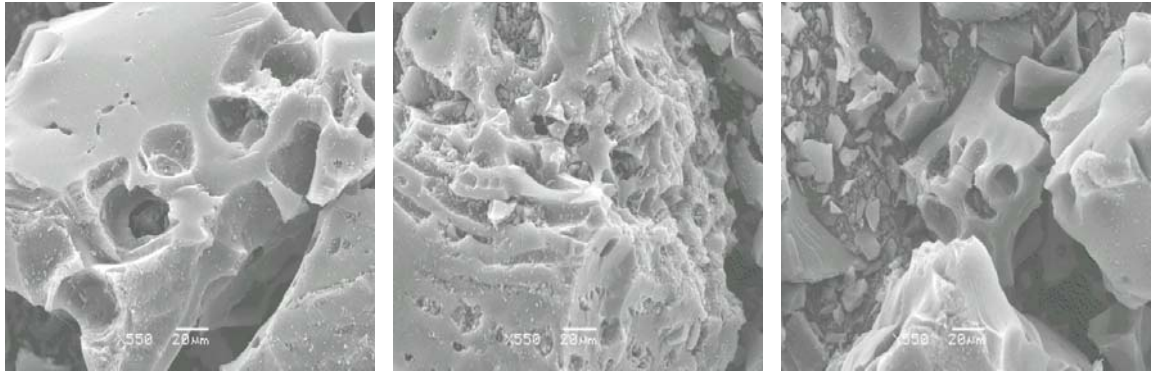
Şekil 4.26.'da kuşburnu çekirdekleriyle  $500^{\circ}\text{C}$ 'de  $\text{ZnCl}_2$  (1:1,5 w/w) ile hazırlanan ve yüzey alanı  $1238,49 \text{ m}^2/\text{g}$ , metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi ise  $291,76 \text{ mg/g}$  olarak ölçülmüş aktif karbon örneğine ait farklı SEM görüntüleri verilmiştir.



**Şekil 4.26.**  $\text{ZnCl}_2$  ile impregne edilmiş kuşburnu çekirdekleriyle  $500^{\circ}\text{C}$ 'de hazırlanmış aktif karbon örneği için SEM görüntüleri

Bu görüntülerden örneklerin yaklaşık 20  $\mu\text{m}$  çapında yoğun küresel gözeneklere ve yaklaşık 5  $\mu\text{m}$ 'den küçük çapta ve karbon matrisinin içlerine uzanan silindirik gözeneklere sahip olduğu görülmektedir. 400<sup>0</sup>C'de aynı şartlarda yürütülen deneylerde 824,56 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına, 294,19 mg/g metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesine sahip örneklerle karşılaştırıldığında 500<sup>0</sup>C'de daha küçük ve yeni porların açıldığı ve böylece yüzey alanında yaklaşık 400 m<sup>2</sup>/g'lık bir artışın ve metilen mavisi gideriminde, oluşması muhtemel mikroporların varlığıyla kısmen bir azalma olduğu söylenebilir. 500<sup>0</sup>C'de hazırlanan örneklerin sahip olduğu yüzey alanıyla hem gaz fazından hem de sıvı fazdan adsorpsiyon çalışmaları için önemli bir adsorbent niteliği taşıdığı söylenebilir.

Şekil 4.27.'de kızılılık çekirdekleriyle 500<sup>0</sup>C'de ZnCl<sub>2</sub> (1:1,5 w/w) ile hazırlanan 1355,09 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına ve 297,13 mg/g metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesine sahip aktif karbon örneğine ait farklı SEM görüntüleri verilmiştir.



**Şekil 4.27.** ZnCl<sub>2</sub> ile impregne edilmiş kızılılık çekirdekleriyle 500<sup>0</sup>C'de hazırlanmış aktif karbon örneği için SEM görüntüleri

Şekil 4.27.'deki SEM görüntülerinden hazırlanan aktif karbon örneklerinin yaklaşık 20  $\mu\text{m}$  çapında yoğun küresel gözeneklere sahip olduğu görülmektedir. 400<sup>0</sup>C'de aynı şartlarda yürütülen deneylerde 845,51 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına 296,03 mg/g metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi ve 600<sup>0</sup>C'de aynı şartlarda yürütülen deneylerde 1044,80 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına 285,29 mg/g metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesine sahip örneklerle karşılaştırıldığında 500<sup>0</sup>C'ye kadar sıcaklık artışının yeni porların açılması ile

sonuçlandığı ve bu sıcaklıktan sonra ise mevcut porlarda genişleme ve/veya çökmelerle birlikte bazı değişiklikler meydana geldiği söylenebilir. Bu nedenle 500<sup>0</sup>C’de hazırlanan örneklerin sahip olduğu yüzey alanıyla hem gaz fazından hem de sıvı fazdan adsorpsiyon çalışmaları için önemli bir adsorbent niteliği taşıdığı söylenebilir.

#### **4.7. Deneysel verilerin modellenmesi ve optimizasyon**

Kuşburnu çekirdekleri, çam talaşı ve kızılçık çekirdeklerinin 2 saat süreyle 1,5:1 oranında ZnCl<sub>2</sub> ile impregnasyonu sonucu farklı sıcaklıklarda (300, 400, 500, 600, 700 ve 800<sup>0</sup>C) hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzey alanlarına ait sonuçlar, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak, SPSS 12.0 paket programı yardımıyla, analiz edilmiştir. Analizlerde öncelikle çeşitli matematiksel ifadelerin verileri tahmin yeteneği değerlendirilmiş, elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11.-4.16.’da gösterilmiştir. Bu analizlerde en yüksek r<sup>2</sup> değerine sahip matematiksel ifade ilave terimler kullanılarak non-lineer regresyon analiziyle yeniden değerlendirilmiştir. Metilen mavisi indeksi için nihai sonuçlar Çizelge 4.17.’de, yüzey alanı içinse 4.18.’de sunulmuştur. Bu şekillerden ve analiz sonucu bulunan regresyon katsayılarından elde edilen denklemlerin örneklerin metilen mavisi indekslerini tahmin yeteneğinin yüksek olduğu sonucu çıkarılabilir.

**Çizelge 4.11.** Kuşburnu çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indekslerinin sıcaklıkla değişimine ait eğri tahmini analiz sonuçları

Matematiksel ifade	r <sup>2</sup>	df	F	Sig f
$y = b_0 + (b_1 \cdot x)$	0,402	4	2,68	0,177
$y = b_0 + [b_1 \cdot \ln(x)]$	0,521	4	4,35	0,105
$y = b_0 + \left(\frac{b_1}{x}\right)$	0,645	4	7,26	0,054
$y = b_0 + (b_1 \cdot x) + (b_2 \cdot x^2)$	0,754	3	4,61	0,122
$y = b_0 + (b_1 \cdot x) + (b_2 \cdot x^2) + (b_3 \cdot x^3)$	0,958	2	15,24	0,062
$y = b_0 \cdot x^{b_1}$	0,531	4	4,53	0,100
$y = b_0 \cdot (b_1^x)$	0,411	4	2,79	0,170
$y = e^{\left(b_0 + \frac{b_1}{x}\right)}$	0,655	4	7,59	0,051
$y = \frac{1}{\left[\frac{1}{u} + b_0 \cdot (b_1^x)\right]}$	0,411	4	2,79	0,170
$y = e^{b_0 + (b_1 \cdot x)}$	0,411	4	2,79	0,170
$y = b_0 \cdot e^{(b_1 \cdot x)}$	0,411	4	2,79	0,170

Çizelge 4.11.'den üçüncü dereceden bir denklemin kuşburnu çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksinin karbonizasyon sıcaklığıyla değişimini tahmin etmede kullanılacak en uygun denklem olduğu ( $r^2=0,958$ ) sonucu çıkarılabilir.

**Çizelge 4.12.** Kuşburnu çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanlarının sıcaklıkla değişimine ait eğri tahmini analiz sonuçları

Matematiksel ifade	$r^2$	df	F	Sig f
$y = b_0 + (b_1 \cdot x)$	0,431	4	3,02	0,157
$y = b_0 + [b_1 \cdot \ln(x)]$	0,564	4	5,18	0,085
$y = b_0 + \left(\frac{b_1}{x}\right)$	0,695	4	9,11	0,039
$y = b_0 + (b_1 \cdot x) + (b_2 \cdot x^2)$	0,884	3	11,43	0,040
$y = b_0 + (b_1 \cdot x) + (b_2 \cdot x^2) + (b_3 \cdot x^3)$	0,982	2	35,40	0,028
$y = b_0 \cdot x^{b_1}$	0,570	4	5,30	0,083
$y = b_0 \cdot (b_1^x)$	0,442	4	3,17	0,149
$y = e^{\left(b_0 + \frac{b_1}{x}\right)}$	0,698	4	9,23	0,038
$y = \frac{1}{\left[\frac{1}{u} + b_0 \cdot (b_1^x)\right]}$	0,442	4	3,17	0,149
$y = e^{b_0 + (b_1 \cdot x)}$	0,442	4	3,17	0,149
$y = b_0 \cdot e^{(b_1 \cdot x)}$	0,442	4	3,17	0,149

Çizelge 4.12'den üçüncü dereceden bir denklemin kuşburnu çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanlarının karbonizasyon sıcaklığıyla değişimini tahmin etmede kullanılacak en uygun denklem olduğu ( $r^2=0,982$ ) söylenebilir.

**Çizelge 4.13.** Çam talaşıyla hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indekslerinin sıcaklıkla değişimine ait eğri tahmini analiz sonuçları

Matematiksel ifade	$r^2$	df	F	Sig f
$y = b_0 + (b_1 \cdot x)$	0,430	4	3,02	0,157
$y = b_0 + [b_1 \cdot \ln(x)]$	0,552	4	4,92	0,091
$y = b_0 + \left(\frac{b_1}{x}\right)$	0,675	4	8,32	0,045
$y = b_0 + (b_1 \cdot x) + (b_2 \cdot x^2)$	0,781	3	5,36	0,102
$y = b_0 + (b_1 \cdot x) + (b_2 \cdot x^2) + (b_3 \cdot x^3)$	0,953	2	13,49	0,070
$y = b_0 \cdot x^{b_1}$	0,552	4	4,92	0,091
$y = b_0 \cdot (b_1^x)$	0,430	4	3,02	0,157
$y = e^{\left(b_0 + \frac{b_1}{x}\right)}$	0,675	4	8,31	0,045
$y = \frac{1}{\left[\frac{1}{u} + b_0 \cdot (b_1^x)\right]}$	0,430	4	3,02	0,157
$y = e^{b_0 + (b_1 \cdot x)}$	0,430	4	3,02	0,157
$y = b_0 \cdot e^{(b_1 \cdot x)}$	0,430	4	3,02	0,157

Çizelge 4.13.'den üçüncü dereceden bir denklemin çam talaşıyla hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksinin karbonizasyon sıcaklığıyla değişimini tahmin etmede kullanılacak en uygun denklem olarak ( $r^2=0,953$ ) düşünülebilir.



**Çizelge 4.14.** Çam talaşıyla hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanlarının sıcaklıkla değişimine ait eğri tahmini analiz sonuçları

Matematiksel ifade	r <sup>2</sup>	df	F	Sig f
$y = b_0 + (b_1 \cdot x)$	0,169	4	0,81	0,418
$y = b_0 + [b_1 \cdot \ln(x)]$	0,269	4	1,47	0,292
$y = b_0 + \left(\frac{b_1}{x}\right)$	0,390	4	2,55	0,185
$y = b_0 + (b_1 \cdot x) + (b_2 \cdot x^2)$	0,661	3	2,93	0,197
$y = b_0 + (b_1 \cdot x) + (b_2 \cdot x^2) + (b_3 \cdot x^3)$	0,945	2	11,49	0,081
$y = b_0 \cdot x^{b_1}$	0,500	4	4,00	0,116
$y = b_0 \cdot (b_1^x)$	0,379	4	2,44	0,193
$y = e^{\left(b_0 + \frac{b_1}{x}\right)}$	0,627	4	6,72	0,061
$y = \frac{1}{\left[\frac{1}{u} + b_0 \cdot (b_1^x)\right]}$	0,379	4	2,44	0,193
$y = e^{b_0 + (b_1 \cdot x)}$	0,379	4	2,44	0,193
$y = b_0 \cdot e^{(b_1 \cdot x)}$	0,379	4	2,44	0,193

Çizelge 4.14.'den üçüncü dereceden bir denklemin çam talaşıyla hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanlarının karbonizasyon sıcaklığıyla değişimini tahmin etmekte kullanılacak en uygun denklem olduğu ( $r^2=0,945$ ) sonucu çıkarılabilir.

**Çizelge 4.15.** Kızılılık çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indekslerinin sıcaklıkla değişimine ait eğri tahmini analiz sonuçları

Matematiksel ifade	$r^2$	df	F	Sig f
$y = b_0 + (b_1 \cdot x)$	0,377	4	2,42	0,195
$y = b_0 + [b_1 \cdot \ln(x)]$	0,488	4	3,81	0,123
$y = b_0 + \left(\frac{b_1}{x}\right)$	0,605	4	6,14	0,068
$y = b_0 + (b_1 \cdot x) + (b_2 \cdot x^2)$	0,681	3	3,21	0,180
$y = b_0 + (b_1 \cdot x) + (b_2 \cdot x^2) + (b_3 \cdot x^3)$	0,975	2	26,06	0,037
$y = b_0 \cdot x^{b_1}$	0,505	4	4,08	0,114
$y = b_0 \cdot (b_1^x)$	0,391	4	2,57	0,184
$y = e^{\left(b_0 + \frac{b_1}{x}\right)}$	0,625	4	6,66	0,061
$y = \frac{1}{\left[\frac{1}{u} + b_0 \cdot (b_1^x)\right]}$	0,391	4	2,57	0,184
$y = e^{b_0 + (b_1 \cdot x)}$	0,391	4	2,57	0,184
$y = b_0 \cdot e^{(b_1 \cdot x)}$	0,391	4	2,57	0,184

Çizelge 4.15.'den üçüncü dereceden denklem, kızılılık çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi indeksinin karbonizasyon sıcaklığıyla değişimini tahmin etmede kullanılacak en uygun denklem olarak ( $r^2=0,975$ ) görülebilir.

**Çizelge 4.16.** Kızılılık çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanlarının sıcaklıkla değişimine ait eğri tahmini analiz sonuçları

Matematiksel ifade	$r^2$	df	F	Sig f
$y = b_0 + (b_1 \cdot x)$	0,479	4	3,68	0,127
$y = b_0 + [b_1 \cdot \ln(x)]$	0,592	4	5,81	0,074
$y = b_0 + \left(\frac{b_1}{x}\right)$	0,701	4	9,36	0,038
$y = b_0 + (b_1 \cdot x) + (b_2 \cdot x^2)$	0,758	3	4,69	0,119
$y = b_0 + (b_1 \cdot x) + (b_2 \cdot x^2) + (b_3 \cdot x^3)$	0,967	2	19,30	0,050
$y = b_0 \cdot x^{b_1}$	0,581	4	5,55	0,078
$y = b_0 \cdot (b_1^x)$	0,458	4	3,37	0,140
$y = e^{\left(b_0 + \frac{b_1}{x}\right)}$	0,705	4	9,56	0,037
$y = \frac{1}{\left[\frac{1}{u} + b_0 \cdot (b_1^x)\right]}$	0,458	4	3,37	0,140
$y = e^{b_0 + (b_1 \cdot x)}$	0,458	4	3,37	0,140
$y = b_0 \cdot e^{(b_1 \cdot x)}$	0,458	4	3,37	0,140

Çizelge 4.16.'dan üçüncü dereceden bir denklem kızılılık çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanlarının karbonizasyon sıcaklığıyla değişimini tahmin etmekte kullanılacak en uygun denklem olarak ( $r^2=0,967$ ) değerlendirilebilir.

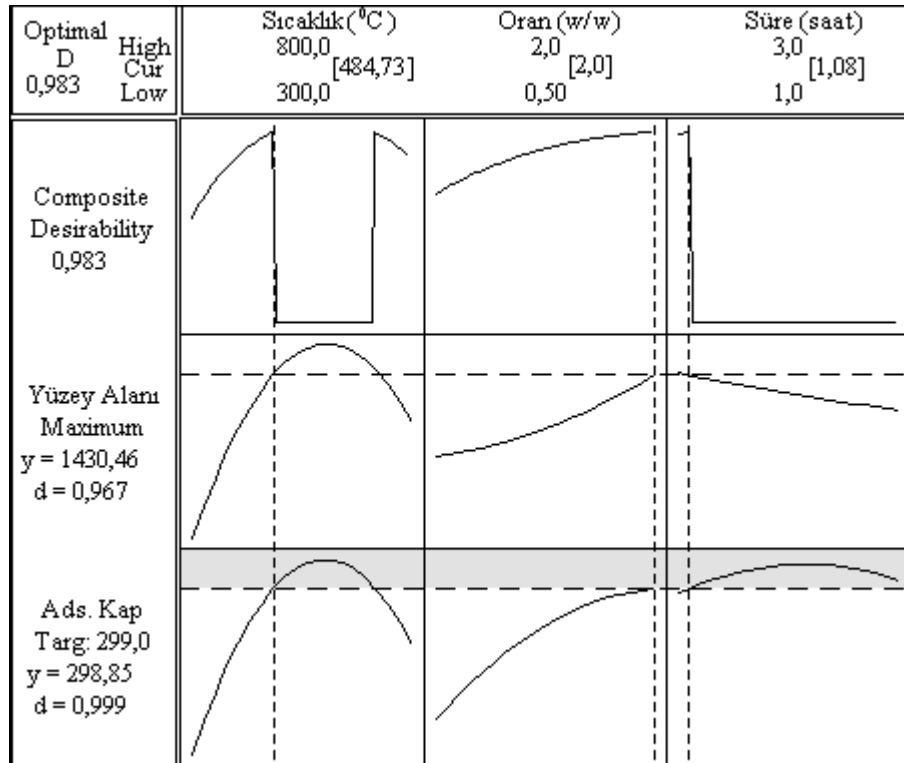
**Çizelge 4.17.** ZnCl<sub>2</sub> ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleriyle karbonizasyon sıcaklığı arasındaki ilişki (impregnant oranı: 1,5:1, impregnasyon süresi: 2 saat)

Hammadde	Matematiksel ifade	r <sup>2</sup>
Kuşburnu	$q = -5,67 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 0,0136 \cdot T^2 - 11,3 \cdot T + 3,73 \cdot 10^3 - \frac{11,5 \cdot 10^7}{T^2}$	0,996
Çam talaşı	$q = -5,45 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 0,0124 \cdot T^2 - 9,78 \cdot T + 3,13 \cdot 10^3 - \frac{8,8 \cdot 10^7}{T^2}$	0,999
Kızılıcık	$q = -6,99 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 0,0037 \cdot T^2 - 4,51 \cdot T + 2,01 \cdot 10^3 - \frac{7,36 \cdot 10^7}{T^2}$	0,999

**Çizelge 4.18.** ZnCl<sub>2</sub> ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanlarıyla karbonizasyon sıcaklığı arasındaki ilişki (impregnant oranı: 1,5:1, impregnasyon süresi: 2 saat)

Hammadde	Matematiksel ifade	r <sup>2</sup>
Kuşburnu	$S = 3,76 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 0,073 \cdot T^2 + 45,46 \cdot T - 8,1 \cdot 10^3$	0,982
Çam talaşı	$S = -5,17 \cdot 10^6 T^3 + 0,129 \cdot T^2 - 1,12 \cdot 10^2 \cdot T + 3,67 \cdot 10^4 - \frac{1,21 \cdot 10^9}{T^2}$	0,990
Kızılcık	$S = 1,28 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 - 0,248 \cdot T^2 + 1,62 \cdot 10^2 \cdot T - 3,57 \cdot 10^4 + \frac{5,48 \cdot 10^8}{T^2}$	0,985

Kuşburnu çekirdekleri, çam talaşı ve kızılıcık çekirdeklerinin çeşitli sürelerle (1,2 ve 3 saat) farklı oranlarda (0,5; 0,75; 1; 1,5 ve 2)  $ZnCl_2$  ile impregnasyonu sonucu farklı sıcaklıklarda (300, 400, 500, 600, 700 ve  $800^{\circ}C$ ) üretilen aktif karbon örneklerinin metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzey alanlarına ait sonuçlar için optimum şartlar analiz edilmiştir. Üretilen aktif karbon örneklerinin metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzey alanları Minitab 15.0 istatistik yazılımı kullanılarak değerlendirilmiş ve bu değerlendirmede Fonksiyonel Yüzey Analizi (Response Surface Analysis) yapılmıştır. Kuşburnu, çam talaşı ve kızılıcık çekirdeklerinden üretilen aktif karbon örnekleri için fonksiyonel yüzey analizine ait teorik bulgular Şekil 4.28.- 4.30.'da bu analize kaynak teşkil eden deneysel bulgular ise Çizelge 4.19-4.21.'de sunulmuştur.

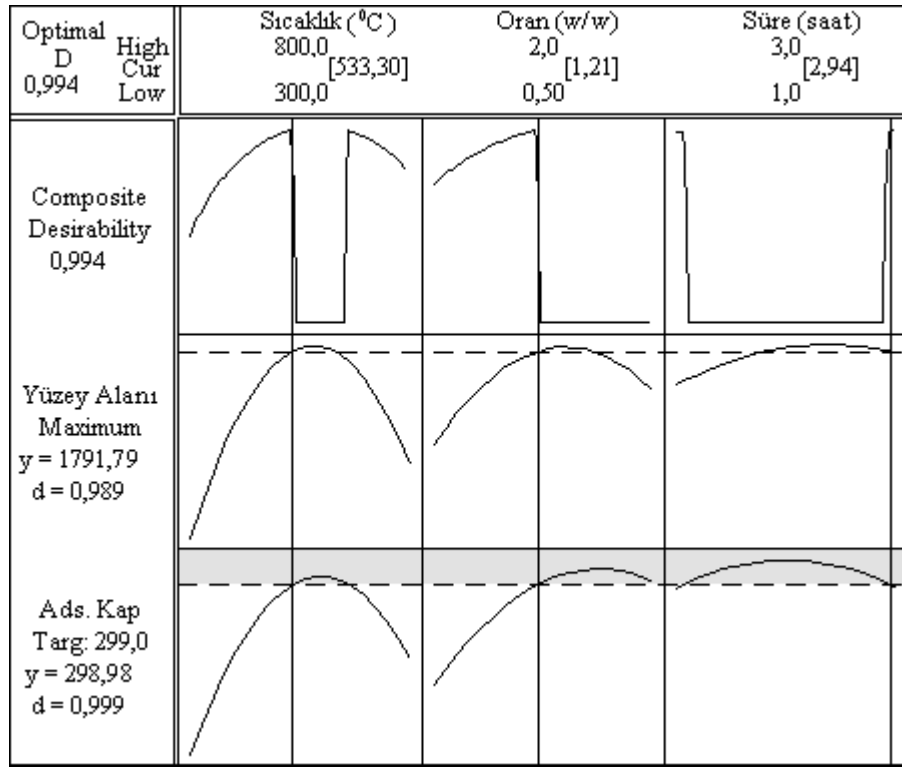


**Şekil 4.28.** Kuşburnu çekirdeklerinden  $ZnCl_2$  ile üretilen aktif karbon örnekleri için fonksiyonel yüzey analizi sonuçları

**Çizelge 4.19.** Kuşburnu çekirdeklerinden üretilen aktif karbon örnekleri için deneysel sonuçlar

Sıcaklık ( <sup>0</sup> C)	İmp. oranı (w/w)	İmp. süresi (saat)	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)
300	1,50	2	122,68	18,41
400	1,50	2	294,19	824,56
500	1,50	2	291,76	1238,49
600	1,50	2	291,96	1044,52
700	1,50	2	282,54	1047,55
800	1,50	2	292,46	986,93
400	0,50	2	149,34	522,46
400	0,75	2	236,40	500,24
400	1,00	2	272,19	856,70
400	1,50	2	294,19	824,56
400	2,00	2	295,77	1057,98
500	1,50	1	288,01	1264,63
500	1,50	2	291,76	1238,49
500	1,50	3	296,99	1053,24

Şekil 4.28. ve Çizelge 4.19. incelendiğinde kuşburnu çekirdeklerinden üretilen aktif karbon örnekleri için teorik ve deneysel sonuçların son derece uyumlu oldukları görülmektedir. Fonksiyonel yüzey analizi sonucu, karbonizasyon sıcaklığı, impregnant oranı ve impregnasyon süresi için optimum değerler, sırasıyla 485<sup>0</sup>C, 2 (w/w) ve 1,08 saat olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlar incelendiğinde ise bu değerler sırasıyla 500<sup>0</sup>C, 2 (w/w) ve 1 saat olarak belirlenmiştir. Fonksiyonel yüzey analizi sonucu 1'e yaklaşması istenen d değeri ise 0,983 olarak belirlenmiştir.



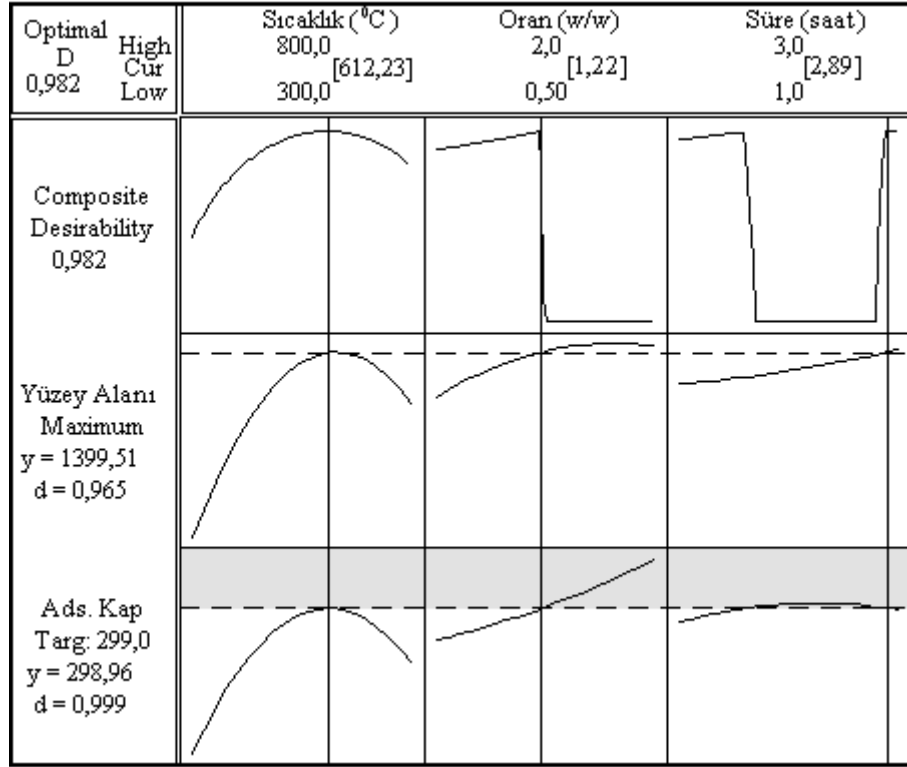
**Şekil 4.29.** Çam talaşından  $ZnCl_2$  ile üretilen aktif karbon örnekleri için fonksiyonel yüzey analizi sonuçları

Şekil 4.29. ve Çizelge 4.20. incelendiğinde çam talaşından elde edilen aktif karbon örnekleri için teorik ve deneysel sonuçlar arasındaki uyumun kuşburnu çekirdeklerine göre daha az olduğu görülmektedir. Fonksiyonel yüzey analizi sonucu, karbonizasyon sıcaklığı, impregnant oranı ve impregnasyon süresi için optimum değerler, sırasıyla  $533^{\circ}C$ , 1,2 (w/w) ve 2,94 saat olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlar incelendiğinde  $1718,89 \text{ m}^2/\text{g}$  yüzey alanına karşılık gelen bu değerler sırasıyla  $400^{\circ}C$ , 1,5 (w/w) ve 3 saat olarak belirlenmiştir. Fonksiyonel yüzey analizi sonucu d değeri 0,994 olarak belirlenmiştir. Teorik optimum değerler için sıcaklıktaki artış, impregnant oranındaki azalmayla karşılanmış, impregnasyon süresi ise deneysel bulgularla uyumlu olarak yüksek çıkmıştır.



**Çizelge 4.20.** Çam talaşından üretilen aktif karbon örnekleri için deneysel sonuçlar

Sıcaklık (°C)	İmp. oranı (w/w)	İmp. süresi (saat)	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)
300	1,50	2	181,78	4,47
400	1,50	2	299,41	1824,71
500	1,50	2	299,32	1677,67
600	1,50	2	298,86	1603,75
700	1,50	2	298,94	1313,09
800	1,50	2	299,93	1344,52
400	0,50	2	179,79	721,76
400	0,75	2	292,05	782,36
400	1,00	2	298,62	1297,39
400	1,50	2	299,41	1824,71
400	2,00	2	299,47	1004,89
500	1,50	1	299,37	1503,32
500	1,50	2	299,32	1677,67
500	1,50	3	299,21	1728,69



**Şekil 4.30.** Kızılılık çekirdeklerinden  $\text{ZnCl}_2$  ile üretilen aktif karbon örnekleri için fonksiyonel yüzey analizi sonuçları

Şekil 4.30. ve Çizelge 4.21. incelendiğinde kızılılık çekirdeklerinden elde edilen aktif karbon örnekleri için teorik ve deneysel sonuçlar arasındaki uyumun yine kuşburnu çekirdeklerine göre daha az olduğu görülmektedir. Fonksiyonel yüzey analizi sonucu, karbonizasyon sıcaklığı, impregnant oranı ve impregnasyon süresi için optimum değerler, sırasıyla  $612^{\circ}\text{C}$ , 1,2 (w/w) ve 2,89 saat olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlar incelendiğinde ise bu değerler sırasıyla  $500^{\circ}\text{C}$ , 1,5 (w/w) ve 2 saat olarak belirlenmiştir. Fonksiyonel yüzey analizi sonucu d değeri 0,982 olarak belirlenmiştir. Teorik optimum değerler için sıcaklıktaki artış, impregnant oranındaki azalmayla karşılanmış, impregnasyon süresi ise deneysel bulgularla uyumlu olarak yüksek olmuştur.

**Çizelge 4.21.** Kızılılık çekirdeklerinden üretilen aktif karbon örnekleri için deneysel sonuçlar

Sıcaklık (°C)	İmp. oranı (w/w)	İmp. süresi (saat)	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)
300	1,50	2	155,00	12,10
400	1,50	2	296,03	845,51
500	1,50	2	297,13	1355,09
600	1,50	2	285,29	1044,80
700	1,50	2	275,24	964,67
800	1,50	2	298,55	1238,44
400	0,50	2	238,91	477,70
400	0,75	2	185,76	533,99
400	1,00	2	292,37	729,08
400	1,50	2	296,03	845,51
400	2,00	2	294,34	779,12
500	1,50	1	286,78	1079,75
500	1,50	2	297,13	1355,09
500	1,50	3	296,08	1291,67

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Farklı bitkisel hammaddelerden aktif karbon örneklerinin üretildiği; impregnant türü ve oranı, impregnasyon süresi, karbonizasyon sıcaklığı ve tane boyutu gibi parametrelerin örneklerin bazı özellikleri üzerine etkisinin incelendiği ve bu parametrelerin optimize edildiği çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Hammaddelerin kimyasallarla impregnasyonu sonrası karbonizasyonuyla üretilen aktif karbon örneklerinin metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzey alanlarının, impregnasyon ve karbonizasyonun birlikte yürütüldüğü deneylerden ve karbonize edilmiş hammaddelerin impregnasyonuyla elde edilen örneklere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.
- Hammaddelerin  $ZnCl_2$  impregnasyonu sonrası karbonizasyonuyla üretilen aktif karbon örneklerinin metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzey alanlarının  $K_2CO_3$  ile üretilen aktif karbon örneklerine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
- 1,5:1 oranında  $ZnCl_2$  ile kimyasal aktivasyon yoluyla aktif karbon üretimi için karbonizasyon sıcaklığındaki artışın örneklerin yüzey alanlarını belli sıcaklık değerlerine (Talaş için  $400^{\circ}C$ , kuşburnu, kızılıçık, iğde ve pamuk çekirdekleri için  $500^{\circ}C$ ) kadar artırdığı daha sonra ise azalttığı, metilen mavisi adsorpsiyon kapasitelerini ise yüzey alanlarında maksimumun elde edildiği sıcaklıklara kadar artırdığı ve daha sonra hemen hemen değiştirmedeği belirlenmiştir.  $K_2CO_3$  ile üretilen aktif karbonların yüzey alanlarının artan karbonizasyon sıcaklığıyla arttığı, metilen mavisi adsorpsiyon kapasitelerinin ise düşük ve yüksek karbonizasyon sıcaklıklarında yüksek, orta sıcaklıklarda ise oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir.
- İmpregnant oranındaki artışın,  $ZnCl_2$  ile kimyasal aktivasyon yoluyla aktif karbon üretimi için örneklerin yüzey alanlarını kuşburnu ve iğde çekirdekleri için sürekli

artırdığını ancak çam talaşı ve kızılçık çekirdekleri için 1,5:1 oranına kadar artırdığı daha sonra ise azalttığı, metilen mavisi adsorpsiyon kapasitelerini ise genellikle artırdığı belirlenmiştir.  $K_2CO_3$  ile üretilen aktif karbonların yüzey alanlarının artan impregnant oranıyla özellikle yüksek karbonizasyon sıcaklıklarında arttığı ve bu örneklerin metilen mavisi adsorpsiyon kapasitelerinin ise düşük ve yüksek karbonizasyon sıcaklıklarında yüksek, orta sıcaklıklarda ise oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir.

- İmpregnasyon süresindeki artışın,  $ZnCl_2$  ile kimyasal aktivasyon yoluyla aktif karbon üretimi için örneklerin yüzey alanlarını; çam talaşı için sürekli artırdığını ancak kuşburnu çekirdekleri için azalttığı ve kızılçık çekirdekleri içinse 2 saate kadar artırdığı daha sonra ise azalttığı, metilen mavisi adsorpsiyon kapasitelerinin ise yüzey alanlarındaki eğilime paralel olarak değiştiği belirlenmiştir.
- Tane boyutundaki değişimin, kuşburnu ve kızılçık çekirdekleriyle hazırlanan aktif karbon örnekleri için farklı etkilere sahip olduğu ve kuşburnu çekirdekleri için yüksek sıcaklık, düşük impregnant oranı ve 1,7 mm'den büyük boyutların, kızılçık çekirdekleri içinse yine yüksek sıcaklık, yüksek impregnant oranı ve 1,7 mm'den küçük boyutların yüksek yüzey alanlarına yol açtığı tespit edilmiştir.
- $ZnCl_2$  ile impregne edilen hammaddelerle hazırlanan örnekler için karbonizasyon sıcaklığı ile metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzey alanları arasındaki ilişkinin 3. dereceden bir denklemlerle ifade edilebileceği belirlenmiştir.
- Kuşburnu çekirdeklerinden üretilen aktif karbon örnekleri için optimum değerler, sırasıyla karbonizasyon sıcaklığı, impregnant oranı ve impregnasyon süresi için  $485^{\circ}C$ , 2 w/w ve 1,08 saat olarak bulunmuştur. Bu değerler çam talaşı için  $533^{\circ}C$ , 1,2 (w/w) ve 2,94 saat ve kızılçık çekirdekleri içinse sırasıyla  $612^{\circ}C$ , 1,2 (w/w) ve 2,89 saat olarak bulunmuştur.

Çalışmada farklı hammaddeler ve impregnantlarla üretilen en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonların üretim şartları ve özellikleri Çizelge 5.1.'de sunulmuştur.

**Çizelge 5.1.** Farklı hammaddeler ve imregnatlarla üretilen en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonların üretim şartları ve özellikleri

<b>İmpregnant: ZnCl<sub>2</sub></b>							
<b>Hammadde</b>	<b>İmp. Oranı (w/w)</b>	<b>İmp. Süresi (saat)</b>	<b>Karb. Sıcaklığı (°C)</b>	<b>S (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>q (mg/g)</b>	<b>V<sub>1</sub> (%)</b>	<b>V<sub>2</sub> (%)</b>
Kuşburnu	1,0	1	500	1408,00	277,50	82,26	45,03
Kızılcık <sup>a</sup>	1,5	2	500	1548,80	295,50	82,03	47,49
Talaş	1,5	2	400	1824,71	299,41	98,39	45,57
İğde	2,0	2	500	1813,19	299,68	87,33	37,17
Pamuk	1,5	2	500	1372,14	265,67	61,10	39,47
<b>İmpregnant: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>							
Kuşburnu	1,5	2	800	807,69	300,00	90,76	19,87
Kızılcık	1,5	2	800	609,14	254,37	71,25	32,63
Talaş	1,5	2	800	1070,06	299,97	66,51	35,53

<sup>a</sup> Tane boyutu < 1,7 mm, V<sub>1</sub>: Kimyasal geri kazanım oranı, V<sub>2</sub>: verim

Çizelge 5.1.'den ZnCl<sub>2</sub> ile hem yüzey alanı hem de metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi gibi yüzey özellikleri açısından istenilen niteliklere sahip aktif karbon örneklerinin üretildiği K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile üretilen aktif karbon örneklerinin ise mezoporoz yapılarının bir sonucu olarak kısmen düşük yüzey alanına ancak yüksek boya adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir.

Üretilen örneklerin özellikleriyle, literatürde yer alan benzer hammaddeler ve kimyasallarla üretilmiş aktif karbonların özellikleri karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.2.'de sunulmuştur.

**Çizelge 5.2.** Benzer hammaddeler ve/veya impregnantlar kullanılarak üretilmiş aktif karbon örnekleri ve özellikleri

Hammadde	DeneySEL Şartlar	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Kaynak
Kuşburnu	3 M ZnCl <sub>2</sub> çözeltisiyle 500 <sup>0</sup> C'de kimyasal aktivasyon	800	Gürses <i>et al.</i> 2006
Kızılıcak	700-800 <sup>0</sup> C'de 4 saat süreyle su buharı aktivasyonu	766	Uçak and Eser 1997
İğde	700-800 <sup>0</sup> C'de 4 saat süreyle su buharı aktivasyonu	662	Uçak and Eser 1997
Kızılıcak	1:1 oranında derişik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile impregnasyon ve 200 <sup>0</sup> C'de karbonizasyon	449	Demirbaş <i>et al.</i> 2004
Çam talaşı	1:1,5 oranında 8 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile impregnasyon ve 450 <sup>0</sup> C'de karbonizasyon	1767	Munoz <i>et al.</i> 2003
Çam talaşı	CO <sub>2</sub> ile 800 <sup>0</sup> C'de 2 saat süreyle fiziksel aktivasyon	352	Nowicki and Pietrzak 2010
Hurma çekirdekleri	0,5:1 oranında ZnCl <sub>2</sub> ile impregnasyon ve 700 <sup>0</sup> C'de 3 saat karbonizasyon	951	Alhamed 2009
Hindistancevizi lifleri	1:1 oranında ZnCl <sub>2</sub> ile impregnasyon ve 700 <sup>0</sup> C de 1 saat karbonizasyon	752	Namasivayam and Kadirvelu 1997a
Metan üretim atığı sığırgübre	1,5:1 oranında ZnCl <sub>2</sub> ile impregnasyon ve 400 <sup>0</sup> C de 0,5 saat karbonizasyon	2170	Qian <i>et al.</i> 2007
Mısır koçanı	2:1 oranında ZnCl <sub>2</sub> ile impregnasyon ve 500 <sup>0</sup> C de 1 saat karbonizasyon	1563	Tsai <i>et al.</i> 1997
Paulownia ağacı	4:1 oranında ZnCl <sub>2</sub> ile 7 saat impregnasyon ve 400 <sup>0</sup> C de 1 saat karbonizasyon	2736	Yorgun <i>et al.</i> 2009
Hindistan cevizi kabuğu	1:1 oranında K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile impregnasyon ve 800 <sup>0</sup> C'de 2 saat karbonizasyon	1170	Adinata <i>et al.</i> 2007
Fıstık kabuğu	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile impregnasyon ve 1346 <sup>0</sup> C'de karbonizasyon	≈1800	Hayashi <i>et al.</i> 2002

Bu çalışmada üretilen örneklerin yüzey alanları açısından, benzer hammaddelerin kullanıldığı çalışmalardan elde edilen ürünlere kıyasla daha üstün özelliklere sahip oldukları ve bu özelliklerin benzer yöntem ve impregnatların kullanıldığı çalışmalardan elde edilen sonuçlarla da kıyaslanabilir olduğu Çizelge 5.2.'den görülmektedir.

Aktif karbonların sahip oldukları yüzey özellikleri sayesinde sıvı ve gaz ortamlardan kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılan en önemli adsorbentler oldukları uzun yıllardır bilinmektedir. Aktif karbon kullanımındaki en büyük sorunlardan birisi üretim maliyetidir. İhracat gelirleri açısından son derece kısıtlı olanaklara sahip ülkemizde, dövizle ithal edilen bir ürünün ülkemiz kaynakları ile daha ucuz maliyetle üretim şartlarının belirlenmesi bu çalışmada ikincil bir hedef olarak belirlenmiştir. Türkiye istatistik kurumu verilerine göre 2007 yılında ithal edilen yaklaşık 3000 ton aktif karbonun ülkeye maliyeti yaklaşık 5,7 milyon \$'dır (TUİK 2008). Atık değerlendirmeye önemli bir alternatif ve potansiyel bir çözüm sunan bir ürünün üretiminin söz konusu olduğu çalışmada çam talaşıyla 1,5:1 oranında  $ZnCl_2$  ile  $400^{\circ}C$ 'de üretilen ve yaklaşık  $1800 \text{ m}^2/g$  yüzey alanına sahip örnek için yapılan maliyet analizi Çizelge 5.3.'de sunulmuştur. Bu çizelgede sunulan maliyet hesapları, Çizelge 5.1.'de gösterilen kimyasal ( $ZnCl_2$ ) geri kazanım oranları dikkate alınarak düzeltilmiştir.

**Çizelge 5.3.** Çam talaşıyla üretilen aktif karbon örneği için maliyet analizi

Üretim Kalemleri	Maliyet (lira/kg)	Düzeltilmiş Maliyet (lira/kg)
Hammadde	0,64	0,64
Kimyasallar ( $ZnCl_2$ , HCl ve $N_2$ )	181,03	34,03
Su	4,00	4,00
Elektrik	22,72	22,72
<b>Toplam</b>	<b>208,39</b>	<b>61,39</b>

Üretilen örneğin toplam maliyetinin, kilogramı yaklaşık 280 liraya ihale edilen ve  $1150 \text{ m}^2/g$  yüzey alanına sahip NORIT- SA 4 kodlu ticari aktif karbondan çok daha düşük olduğu Çizelge 5.3.'den görülmektedir (<http://www.kimyaborsasi.com>).



Sonuç olarak, özellikle  $ZnCl_2$  ile yürütülen çalışmalardan elde edilen bulgular ışığında düşük sıcaklıklarda üstün yüzey özelliklerine sahip ucuz aktif karbon örneklerinin üretildiği ve araştırma hedeflerinin önemli ölçüde başarıldığı söylenebilir.

Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar ışığında;

- Kullanılan hammaddelerin  $H_3PO_4$  ve  $H_2SO_4$  ile kimyasal veya  $CO_2$  ve su buharıyla fiziksel aktivasyonunun içeren çalışmaların yürütülmesi,
- $ZnCl_2$  ile elde edilen sonuçların farklı bitkisel ve polimerik atık hammaddelere uyarlanması,
- Çalışmadan elde edilen sonuçlar, aktif karbon üretimine yönelik yürütülecek çalışmaların hammaddenin doğasına son derece bağlı olduğunu bir kez daha ortaya koymuştur. Bu nedenle, bu kapsamda yürütülecek çalışmalar öncesinde hammaddelerin fiziksel ve kimyasal davranışlarının detaylı olarak belirlenmesi, önerilmektedir.

**KAYNAKLAR**

- Aber, S., Khataee A., Sheydaei M., 2009. Optimization of activated carbon fiber preparation from Kenaf using  $K_2HPO_4$  as chemical activator for adsorption of phenolic compounds. *Bioresource Technology*, 100 (24), 6586-6591.
- Abollino, O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C. and Mentasti E., 2003. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite: Effect of pH and organic substances. *Water Research*, 37 (7), 1619–1627.
- Adinata, D., Daud W.M.A.W. and Aroua M.K., 2007. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with  $K_2CO_3$ . *Bioresource Technology*, 98 (1), 145-149.
- Ahmad, A.L., Loh M.M. and Aziz J.A., 2007. Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on Methylene blue adsorption. *Dyes and Pigments*, 75 (2), 263-272.
- Ahmadpour, A. and Do D.D., 1996. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*, 34 (4), 471–479.
- Ahmadpour, A. and Do D.D., 1997. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon*, 35 (12), 1723–1732.
- Ahmedna, M., Marshall W.E. and Rao R.M., 2000. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Bioresouce Technology*, 71 (2), 113-123.
- Alhamed, Y.A., 2009. Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones. *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2-3), 763–770.
- Alkan, M., Kalay B., Dogan M., and Demirbaş Ö., 2008. Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design. *Journal of Hazardous Materials*, 153 (1-2), 867-876.
- Alkaram, U. F., Mukhlis A.A., and Al-Dujaili A. H., 2009. The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*, 169 (1-3), 324-332.
- Allen, S. J., Whitten L., and McKay G., 1998. The production and characterization of activated carbons: a review. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, 6 (5), 231-261.
- ASTM D2652, 2006. Standard terminology relating to activated carbon, ASTM International, West Conshohocken, PA, [www.astm.org](http://www.astm.org).
- Atia, A.A., Donia A.M, Abou-El-Enein S.A, Yousif A.M., 2003. Studies on uptake behaviour of copper (II) and lead (II) by amine chelating resins with different textural properties. *Separation and Purification Technology*, 33 (3), 295–301.
- Azanova, V.V., Hradil J., 1999. Sorption properties of macroporous and hypercrosslinked copolymers. *Reactive and Functional Polymers*, 41(1-3), 163–175.
- Bacaoui, A., Yaacoubi A., Dahbi A., Bennouna C., Phan Tan Luu, R., Maldonado-Hodar, F.J., Rivera-Utrilla, J. and Moreno-Castilla C., 2001. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon*, 39 (3), 425-432.

- Balathanigaimani, M.S., Shim W-G., Lee M-J., Kim C., Lee, J-W., Moon H., 2008. Highly porous electrodes from novel corn grains-based activated carbons for electrical double layer capacitors. *Electrochemistry Communications*, 10 (6), 868-871.
- Bansal, R.C. and Goyal M., 2005. *Activated carbon adsorption*. CRC press, Taylor&Francis, Boca Raton.
- Barkat, M., Nibou D., Chegrouche S., Mellah A., 2009. Kinetics and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48 (1), 38-47.
- Bauer, R., Waldner, G., Fallmann, H., Hager, S., Klare, M. Krutzler, T. Malato S. and Maletzky P., 1999. The photo-fenton reaction and the TiO<sub>2</sub>/UV process for waste water treatment-novel developments. *Catalysis Today*, 53 (1), 131-144.
- Bosso, S.T and Enzweiler J., 2002. Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite. *Water Research*, 36 (19), 4795-4800.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of American Chemical Society*, 60 (2), 309-319.
- Calace, N., Nardi E., Petronio B.M., and Pietroletti M., 2002. Adsorption of phenols by papermill sludges. *Environmental Pollution*, 118 (3), 315-319.
- Caturla, F., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., 1991. Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>. *Carbon*, 29 (7), 999-1007.
- Chern, J-M, Chien Y-W., 2003. Competitive adsorption of benzoic acid and p-nitrophenol onto activated carbon: isotherm and breakthrough curves. *Water Research*, 37 (10), 2347-2356.
- Corcho-Corral B., Olivares-Marín M., Fernández-González C., Gómez-Serrano V. and Macías-García A., 2006. Preparation and textural characterisation of activated carbon from vine shoots (*Vitis vinifera*) by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Chemical activation. *Applied Surface Science*, 252 (17), 5961-5966.
- Crini, G., 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30 (1), 38-70.
- Dabrowski, A., Podkościelny P., Hubicki Z., Barczak M., 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review. *Chemosphere*, 58 (8), 1049-1070.
- Daifullah, A.A.M, Girgis B.S. and Gad H.M.H, 2004. A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 235 (1-3), 1-10.
- Demirbas, E., Kobya M., Senturk E., and Ozkan T., 2004. Adsorption kinetics for removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water SA*, 30 (4), 533-539.
- Deng, H., Yang L., Tao G., Dai J., 2009. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation-Application in methylene blue adsorption from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2-3), 1514-1521.
- Dias, J.M., Alvim-Ferraz M.C.M., Almeida M.F., Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polo M., 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, 85, 833-846.

- Doğan, M., Karaoğlu M.H., Alkan M., 2009. Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*, 165 (1-3), 1142-1151.
- Doğar, Ç., Gürses A., Açıkyıldız M., and Özkan E., 2010. Thermodynamics and kinetic studies of biosorption of a basic dye from aqueous solution using green algae *Ulothrix* sp. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76 (1), 279-285.
- Doughty, D. H. and Eisenmann, E.T., 2001. Carbon activation process for increased surface accessibility in electrochemical capacitors, United States Patent: 6299850.
- Edwards, H.G.M., Farwell D.W. and Webster D., 1997. FT Raman microscopy of untreated natural plant fibres. *Spectrochimica Acta Part A*, 53 (13), 2383–2392.
- El-Hendawy, A.-N. A., Samra S.E. and Girgis B.S., 2001. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 180 (3), 209-221.
- Fan, M., Marshall W., Daugaard D. and Brown R.C., 2004. Steam activation of chars produced from oat hulls and corn stover. *Bioresouce Technology*, 93 (1), 103-107.
- Fitzer, E., Kochling K.H., Boehm H. P. and Marsh H., 1995. Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995). *Pure and Applied Chemistry*, 67 (3), 473 – 506.
- Gad, H.M.H. and El-Sayed A.A., 2009. Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2-3), 1070–1081
- Gañán, J., González J.F., González-García C.M., Ramiro A., Sabio E. and Román S., 2006 a. Air-activated carbons from almond tree pruning: Preparation and characterization. *Applied Surface Science*, 252 (17), 5988–5992.
- Gañán, J., González J.F., González-García C.M., Ramiro A., Sabio E. and Román S., 2006 b. Carbon dioxide-activated carbons from almond tree pruning: Preparation and characterization. *Applied Surface Science*, 252 (17), 5993-5998.
- Garg, V.K, Gupta R, Yadav A.B, Kumar R., 2003. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource Technology*, 89 (2), 121–124.
- Gerçel, Ö., Özcan A., Özcan A.S. and Gerçel H.F, 2007. Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. *Applied Surface Science*, 253 (11), 4843-4852.
- Girgis, B.S. and Ishak M.F., 1999. Activated carbon from cotton stalks by impregnation with phosphoric acid. *Materials Letters*, 39 (2), 107-114.
- Girgis, B.S. and El-Hendawy, A-N.A., 2002. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous and Mesoporous Materials*, 52 (2), 105-117.
- Girgis, B.S., Yunis S.S. and Soliman A.M., 2002. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. *Materials Letters*, 57 (1), 164-172.
- Gonzalez-Serrano, E., Cardero T., Rodriguez-Mirasol J., Rodriguez J.J., 1997. Development of Porosity upon Chemical Activation of Kraft Lignin with ZnCl<sub>2</sub>. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (11), 4832-4838.

- Guo, J., Lua A.C., 2000. Textural characterization of activated carbons prepared from oil-palm stones pre-treated with various impregnating agents. *Journal of Porous Materials*, 7 (4), 491–497.
- Gürses, A., Doğar Ç., Karaca S., Açıkyıldız M. and Bayrak R., 2006 a. Production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. seeds and its adsorption characteristics for dye. *Journal of Hazardous Materials*, 131 (1-3), 254-259.
- Gürses, A., Doğar Ç., Yalçın M., Açıkyıldız M., Bayrak R., Karaca S., 2006 b. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials*, 131 (1-3), 217-228.
- Hameed, B.H. and El-Khaiary M.I., 2008. Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: Broad bean peels. *Journal of Hazardous Materials*, 154 (1-3), 639-648.
- Hayashi, J., Horikawa T., Takeda I., Muroyama K. and Ani F.N., 2002. Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with  $K_2CO_3$ . *Carbon*, 40 (13), 2381-2386.
- Horikawa, T., Kitakaze, Y., Sekida, T., Hayashi, J., Katoh, M., 2010. Characteristics and humidity control capacity of activated carbon from bamboo, *Bioresource Technology*, 101, 3964–3969.
- Hu, Z., Srinivasan M.P., and Ni Y., 2001. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon*, 39 (6), 877-886.
- Hung, Y-T., Lo H.H., Wang L.K., Taricska J.R. and Li K.H., 2006. Powdered Activated Carbon Adsorption. *Handbook of Environmental Engineering, Volume 4, Advanced Physicochemical Treatment Processes*, Eds: Wang L. K., Hung Y-T. and Shamma N. K. Humana Press, Totowa, New Jersey, 123-153.
- Hutson, N.D., and Yang, R.T., 1997. Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation. *Adsorption*, 3 (3), 189-195.
- Inglezakis, V.J., Loizidou M.D., and Grigoropoulou H.P., 2003. Ion exchange of  $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ , and  $Cr^{+3}$  on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake. *Journal of Colloid and Interface Science*, 261 (1), 49–54.
- Iniesta, E., Sánchez F., García A.N. and Marcilla A., 2001. Influence of the holding temperature of the first heating step in a two-heating step carbonisation process on the properties of chars and activated carbons from almond shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59, 967-981.
- Ioannidou, O. and Zabaniotou A., 2007. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (9), 1966–2005.
- Ismadji, S., Sudaryanto Y., Hartono S.B., Setiawan L.E.K. and Ayucitra A., 2005. Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: pore structure development and characterization. *Bioresource Technology*, 96 (12), 1364-1369.
- Jiang, M-Q, Jin X-Y, Lu X-Q, and Chen Z-L., 2010. Adsorption of  $Pb(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Ni(II)$  and  $Cu(II)$  onto natural kaolinite clay. *Desalination*, 252 (1-3), 33-39.
- Jung, M-W., Ahn K-H., Lee Y., Kim K-P., Rhee J-S., Park J.T. and Paeng K-J., 2001. Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC). *Microchemical Journal*, 70 (2), 123-131.

- Kadirvelu, K. and Namasivayam C., 2003. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd (II) from aqueous solution. *Advances in Environmental Research*, 7 (2), 471-478.
- Kailappan, R., Gothandapani L. and Viswanathan R., 2000. Production of activated carbon from prosopis (*Prosopis juliflora*). *Bioresource Technology*, 75 (3), 241-243.
- Kaneko, K., Ishii C., Ruike M., Kuwabara H., 1992. Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons. *Carbon*, 30 (7), 1075–1088.
- Karaca, S., Gürses A., Açıkyıldız M., Ejder (Korucu) M., 2008. Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115 (3), 376-382.
- Karacan, F., Ozden U. and Karacan S., 2007. Optimization of manufacturing conditions for activated carbon from Turkish lignite by chemical activation using response surface methodology. *Applied Thermal Engineering*, 27 (7), 1212-1218.
- Karagöz, S., Tay, T., Ucar, S., and Erdem, M., 2008. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology*, 99 (14), 6214-6222.
- Khalili, N.R., Campbell M., Sandi G. and Gola J., 2000. Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: I. Effect of zinc chloride activation. *Carbon*, 38 (14), 1905–1915.
- Kimya Borsası, 2011. <http://www.kimyaborsasi.com> (28.01.2011)
- Klasson, K.T., Wartelle L.H., Lima I.M., Marshall W.E., Akin D.E., 2009 a. Activated carbons from flax shive and cotton gin waste as environmental adsorbents for the chlorinated hydrocarbon trichloroethylene. *Bioresource Technology*, 100 (21), 5045–5050.
- Klasson, K.T., Wartelle L.H., Rodgers J.E., Lima I.M., 2009 b. Copper (II) adsorption by activated carbons from pecan shells: Effect of oxygen level during activation. *Industrial Crops and Products*, 30 (1), 72–77.
- Kumar, B.G.P., Shivakamy K., Miranda L.R. and Velan M., 2006. Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) and its adsorption kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 136 (3), 922-929.
- Lafi, W.K., 2001. Production of activated carbon from acorns and olive seeds. *Biomass and Bioenergy*, 20 (1), 57-62.
- Li, W., Zhang L., Peng J., Li N. and Zhu X., 2008. Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with  $K_2CO_3$  activation using microwave radiation. *Industrial Crops and Products*, 27 (3), 341-347.
- Lillo-Ródenas, M.A., Fletcher A.J., Thomas K.M., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., 2006. Competitive adsorption of a benzene–toluene mixture on activated carbons at low concentration. *Carbon*, 44 (8), 1455-1463
- Lopez-Gonzalez, J.D., Martinez-Vilchez F., Rodriguez-Reinoso F., 1980. Preparation and characterization of active carbons from olive stones. *Carbon*, 18 (6), 413-418.
- Lua, A.C., Yang T., 2005. Characteristics of activated carbon prepared from pistachionut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290 (2), 505–513.

- Lyubchik, S.I., Lyubchik A.I., Galushko O.L., Tikhonova L.P., Vital J., Fonseca I.M. and Lyubchik S.B., 2004. Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 242 (1-3), 151-158.
- Marsh, H. and Rodriguez-Reinoso F., 2006. *Activated Carbon*. First edition, Elsevier Ltd. Oxford, UK.
- Martínez, M.L., Torres M.M., Guzmán C.A. and Maestri D.M., 2006. Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Industrial Crops and Products*, 23 (1), 23-28.
- Meyers, M.A., Chen P.Y., Lin A.Y.M. and Seki Y., 2008. Biological materials: Structure and mechanical properties. *Progress in Materials Science*, 53 (1), 1-206.
- Misra, V. and Pandey, S.D., 2005. Hazardous waste, impact on health and environment for development of better waste management strategies in future in India. *Environment International*, 31 (3), 417-431.
- Montané, D., Torné-Fernández V. and Fierro V., 2005. Activated carbons from lignin: kinetic modeling of the pyrolysis of Kraft lignin activated with phosphoric acid. *Chemical Engineering Journal*, 106 (1), 1-12.
- Mui, L. K., 2009. *Production of Activated Carbons from Waste Tyres and Bamboo Scaffolding for the Removal of Pollutants from Effluents*. Ph Thesis, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong.
- Munoz, Y., Arriagada R., Soto-Garrido G., and Garcia R., 2003. Phosphoric and boric acid activation of pine sawdust. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78 (12), 1252–1258.
- Mussatto, S.I., Fernandes M., Rocha G.J.M., Órfão J.J.M., Teixeira J.A., Roberto I.C., 2010. Production, characterization and application of activated carbon from brewer's spent grain lignin. *Bioresource Technology*, 101 (7), 2450–2457
- Namasivayam, C. and Kadirvelu K., 1997a. Activated carbons prepared from coir pith by physical and chemical activation methods. *Bioresource Technology*, 62 (3), 123-127.
- Namasivayam C. and Kadirvelu K., 1997b. Agricultural solid wasters for removal of heavy metal: Adsorption of Cu (II) by coir pith carbon. *Chemosphere*, 34, 377–399.
- Namasivayam, C. and Kadirvelu K., 1999. Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith. *Carbon*, 37 (1), 79-84.
- Netpradit, S, Thiravetyan P, and Towprayoon S., 2003. Application of 'waste' metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes. *Water Research*, 37 (4), 763-772.
- Nowicki, P. and Pietrzak R., 2010. Carbonaceous adsorbents prepared by physical activation of pine sawdust and their application for removal of NO<sub>2</sub> in dry and wet conditions. *Bioresource Technology*, 101 (15), 5802–5807.
- Oh, G.H. and Park C.R., 2002. Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons with high adsorption capacity. *Fuel*, 81 (3), 327-336.
- Ören, A.H., and Kaya A., 2006. Factors affecting adsorption characteristics of Zn<sup>2+</sup> on two natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 131 (1-3), 59-65.

- Pan, B.C, Xiong Y., Su Q., Li A.M., Chen J.L., Zhang Q.X., 2003. Role of amination of a polymeric adsorbent on phenol adsorption from aqueous solution. *Chemosphere*, 51 (9), 953–962.
- Phan. N.H., Rio S., Faur C., Coq L.L., Cloirec P.L. and Nguyen T.H., 2006. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon*, 44 (12), 2569-2577.
- Qian. Q., Machida M. and Tatsumoto H., 2007. Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation. *Bioresource Technology*, 98 (2), 353-360.
- Ray, A. B., 1940. Activated carbon. *Industrial and Engineering Chemistry*, 32 (9), 1166-1167.
- Reddad, Z, Gerente C., Andres Y., Thibault J-F., and Le Cloirec P., 2003. Cadmium and lead adsorption by a natural polysaccharide in MF membrane reactor: experimental analysis and modeling. *Water Research*, 37 (16), 3983–3991.
- Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo I., Ferro-Garcia M.A., Moreno-Castilla C., 2003. Bioadsorption of Pb (II), Cd (II), and Cr (VI) on activated carbon from aqueous solutions. *Carbon*, 41 (2), 323–330.
- Robinson, T., Chandran B., and Nigam P., 2002. Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. *Bioresource Technology*, 85 (2), 119-124.
- Rodriguez-Reinoso, F., 1991. Controlled gasification of carbon and pore structure development. In: Lahaye, J. and Ehiburger, P., Editors. *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Rodríguez, A., García J., Ovejero G., Mestanza M., 2009. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2-3), 1311-1320.
- Rozada, F., Otero M., Morán A. and García A.I., 2005. Activated carbons from sewage sludge and discarded tyres: Production and optimization. *Journal of Hazardous Materials*, 124 (1-3), 181-191.
- Ruthven, D.M., 1984. *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley&Sons Inc., New York, USA.
- Sainz-Diaz, C.I. and Griffiths A.J., 2000. Activated carbon from solid wastes using a pilot-scale batch flaming pyrolyser. *Fuel*, 79 (15), 1863-1871.
- Schröder, E., Thomauske K., Weber C., Hornung A. and Tumiatti V., 2007. Experiments on the generation of activated carbon from biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79 (1-2), 106-111.
- Shi, Q., Zhang J., Zhang C., Li C., Zhang B., Hu W., Xu J., Zhao R., 2010. Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal. *Journal of Environmental Sciences*, 22 (1), 91–97.
- Shpiner, R., Liu G. and Stuckey D.C., 2009. Treatment of oilfield produced water by waste stabilization ponds: Biodegradation of petroleum-derived materials. *Bioresource Technology*, 100 (24), 6229-6235.
- Srinivasakannan, C. and Bakar M.Z.A., 2004. Production of activated carbon from rubber wood sawdust. *Biomass and Bioenergy*, 27 (1), 89-96.



- Stavropoulos, G.G. and Zabaniotou A.A., 2005. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82 (1-2), 79-85.
- Sudaryanto, Y., Hartono S.B., Irawaty W., Hindarso H. and Ismadji S., 2006. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *Bioresouce Technology*, 97 (5), 734-739.
- Suzuki, R.M., Andrade A.D., Sousa J.C. and Rollemberg M.C., 2007. Preparation and characterization of activated carbon from rice bran. *Bioresource Technology*, 98 (10), 1985-1991.
- Teng, H., and Yeh T-S., 1998. Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coals with Zinc Chloride Activation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(1), 58-65.
- Teng, H., Yeh T-S., and Hsu L-Y., 1998. Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation. *Carbon*, 36 (9), 1387-1395.
- Tsai, W.T., Chang C.Y., Lee S.L., 1997. Preparation and characterization of activated carbons from corncob. *Carbon*, 35 (8), 1198-1200.
- Tsai, W.T., Chang C.Y., Lee, S.L., 1998. A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation. *Bioresource Technology*, 64 (3), 211-217.
- Tsai, W.T., Chang C.Y., Wang S.Y., Chang C.F., Chien S.F. and Sun H.F., 2001. Preparation of activated carbons from corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gasification with CO<sub>2</sub>. *Bioresource Technology*, 78 (2), 203-208.
- TUIK, 2008. Türkiye İstatistik Kurumu, 380210 nolu tarife için 2006-2007 ithalat bilgileri.
- Ucak, M.G. and Eser S., 1997. One-Step Pyrolysis/Activation of Cornelian Cherry and Oleaster Stones, 23rd Conference on Carbon, University Park, PA, 498-499.
- Uyanık, A., 2007. Aktif karbon nedir, [www.kimyaevi.org/merak.asp](http://www.kimyaevi.org/merak.asp) (29.03.2007).
- Vargas, A.M.M., Garcia, C.A., Reis, E.M., Lenzi, E., Costa, W.F., and Almeida, V.C., 2010. NaOH-activated carbon from flamboyant (*Delonix regia*) pods: Optimization of preparation conditions using central composite rotatable design. *Chemical Engineering Journal*, 162 (1), 43-50.
- Valdes, H., Sanchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., and Zaror, C.A., 2002. Effect of Ozone Treatment on Surface Properties of Activated Carbon. *Langmuir*, 18 (6), 2111-2116.
- Yang, R.T., 2003. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 403 p, Hoboken, New Jersey.
- Yorgun, S., Vural N., and Demiral H., 2009. Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 122 (1-3), 189-194.
- Yun, C.H., Park Y.H. and Park C.R., 2001. Effects of pre-carbonization on porosity development of activated carbons from rice straw. *Carbon*, 39 (4), 559-567.
- Zabaniotou, A., Stavropoulos G. and Skoulou V., 2008. Activated carbon from olive kernels in a two-stage process: Industrial improvement. *Bioresource Technology*, 99 (2), 320-326.
- Zajac, T., 2007. Activated Carbon in Home and Room Air Purifiers, [www.airpurifiers.com/technology/activatedcarbon.htm](http://www.airpurifiers.com/technology/activatedcarbon.htm) (28.03.2007).

- Zhang, A, Asakura T, Uchiyama G., 2003. The adsorption mechanism of uranium (VI) from seawater on a macroporous fibrous polymeric adsorbent containing amidoxime chelating functional group. *Reactive and Functional Polymers*, 57 (1), 67–76.
- Zhu R., Zhu L., Zhu J., Ge F., Wang T., 2009. Sorption of naphthalene and phosphate to the CTMAB–Al<sub>13</sub> intercalated bentonites. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2-3), 1590-1594.

## ÖZGEÇMİŞ

Kırşehir’de 1976 yılında doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini Kırşehir’de tamamladı. 1993 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü’nden 1997 yılında mezun oldu.

1998-2003 yılları arasında Milli Eğitim Bakanlığına bağlı ilk ve orta dereceli okullarda Fen Bilgisi ve Kimya öğretmenliği yaptı. 2001 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Eğitimi Anabilim Dalı’nda başladığı Yüksek Lisans öğrenimini “Probleme Dayalı Öğrenmenin Fizikokimya Laboratuvarı Deneylerinde Etkililiğinin İncelenmesi” başlıklı tez ile 2004 yılında tamamladı. Ağustos 2004 tarihinde aynı bölümde doktora programına giren araştırmacı, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Haziran 2003 tarihinden itibaren Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.