

***Euphorbia rigida*'dan AKTİF KARBON ELDESİ VE MİKRO  
GÖZENEKLİ YAPININ OLUŞUMUNDA AKTİVASYON  
YÖNTEMİNİN ETKİSİ**

**Yeliz ERÜLKEN**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Şubat-2011**

**Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından desteklenmiştir. Proje No: 109M027**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

**Yeliz ERÜLKEN'in “*Euphorbia rigida*’dan Aktif karbon Eldesi ve Mikro Gözenekli Yapının Oluşumunda Aktivasyon Yönteminin Etkisi”** başlıklı **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalındaki Yüksek Lisans Tezi 20.01.2011 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Yard. Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL	.....
Üye : Prof. Dr. Ayşe EREN PÜTÜN	.....
Üye : Doç. Dr. Nurgül ÖZBAY	.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### ***Euphorbia rigida*'dan AKTİF KARBON ELDESİ VE MİKRO GÖZENEKLİ YAPININ OLUŞUMUNDA AKTİVASYON YÖNTEMİNİN ETKİSİ**

Yeliz ERÜLKEN

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL

2011, 100 sayfa

Bu çalışmada, önemli bir enerji bitkisi olan ve tarıma elverişli olmayan alanlarda kendiliğinden yetişen *Euphorbia rigida*'dan (sütleğen) piroliz yöntemiyle elde edilen katı ürünlerin aktif karbon olarak değerlendirilmesi araştırılmıştır. Piroliz deneyleri sonucunda katı ve sıvı ürün verimleri sırasıyla statik ortamda % 22,6 ve 22,5; azot ortamında % 23,1 ve 23,2; su buharı ortamında % 17,5 ve 28,6 olarak hesaplanmış olup, su buharı pirolizinden elde edilen sıvı ürünün karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Statik ortamda elde edilen katı ürün asidik (HCl), bazik (KOH) ve tuz ( $K_2CO_3$ ) özelliğine sahip kimyasallar ile farklı oranlarda doyurularak ikinci ısıl işlem uygulanmıştır. Katı ürün ve aktif karbonların karakterizasyonu için ön ve elementel analizler, FT-IR, SEM, EDX, XRD, yüzey alanı, iyot sayısı ve Boehm titrasyonu analizleri yapılmıştır. En yüksek yüzey alanına ( $1079m^2/g$ )  $K_2CO_3$  ile % 100 doyurma oranında ulaşılmış, bu aktif karbon ile sulu çözeltilerden çinko ve nikel adsorpsiyonu çalışılmıştır. Elde edilen izotermlerin Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin adsorpsiyon modellerine uygunluğu araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** *Euphorbia rigida*, Piroliz, Aktif Karbon, Adsorpsiyon

## ABSTRACT

Master of Science Thesis

### ACTIVATED CARBON PRODUCTION FROM *Euphorbia rigida*: THE EFFECT OF ACTIVATION METHOD ON MICRO POROUS STRUCTURE

Yeliz ERÜLKEN

Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Chemical Engineering Program

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Esin APAYDIN VAROL  
2011, 100 pages

In this study, producing activated carbon from *Euphorbia rigida* (spurge), a major energy plant which grows abundantly in arid lands, via pyrolysis was investigated. Experiments carried out in a fixed bed reactor yielded 22,6%, 23,1%, 17,5% solid product and 22,5%, 23,2%, 28,6% bio-oil for static, nitrogen and steam atmospheres. Maximum yield for liquid product was attained in water vapor atmosphere and its characterization was studied. Solid product obtained under static atmosphere was impregnated with three types of chemicals; HCl as an acid, KOH as a base and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as a salt, by using different impregnation ratios. Proximate and ultimate analysis, FT-IR, SEM, EDX, XRD, surface area, iodine number and Boehm titration analyses were applied to solid product and activated carbons for characterisation. Maximum surface area (1079m<sup>2</sup>/g) was attained with 100% impregnation ratio of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and this activated carbon was used for adsorption of zinc and nickel ions from aqueous solutions. Adsorption data was then analysed for their relevancy to Langmuir, Freundlich, D-R and Temkin models.

**Keywords:** *Euphorbia rigida*, Pyrolysis, Activated Carbon, Adsorption

## TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen ve yüksek lisans çalışmalarım süresince beni yönlendiren, zamanını ve ilgisini benden esirgemeyen değerli hocam Yard. Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL'a,

Çalışmamın gerçekleşmesinde 109M027 no'lu proje aracılığı ile maddi katkı sağlayan TÜBİTAK'a,

Çalışmamın karakterizasyon aşamalarında SEM-EDX, XRD cihazlarının kullanımında gerekli izini ve desteği veren Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölüm Başkanlığına,

Tezimin deneysel kısımlarında; nükleer manyetik rezonans analizlerinin gerçekleştirilmesinde yardımcı olan Anadolu Üniversitesi BİBAM'a,

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Murat KILIÇ'a,

Yaşamım boyunca bana her konuda en büyük desteği veren, sevgi ve ilgilerini esirgemeyen aileme,

Hayatıma yön veren, en büyük manevi destekçim Mustafa IŞIK'a içtenlikle teşekkür ederim.

Yeliz Erülken

Şubat, 2011

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. BİYOKÜTLE</b> .....	<b>3</b>
2.1. Biyokütlenin Yapısı ve Özellikleri .....	3
2.2. Biyokütle Kaynakları .....	5
2.3. <i>Euphorbia rigida</i> .....	5
<b>3. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ</b> .....	<b>7</b>
3.1. Piroliz .....	9
<b>4. AKTİVASYON VE AKTİF KARBON</b> .....	<b>11</b>
4.1. Aktivasyon .....	11
4.1.1. Fiziksel aktivasyon .....	11
4.1.2. Kimyasal aktivasyon .....	12
4.2. Aktif Karbon .....	13
4.2.1. Fiziksel özellikler .....	13
4.2.2. Kimyasal özellikler .....	14
<b>5. ADSORPSİYON</b> .....	<b>15</b>
5.1. Ağır Metal Giderimi .....	17
5.1.1. Nikel giderimi .....	18

5.1.2. Çinko giderimi .....	19
5.2. Adsorpsiyon İzotermi .....	20
5.2.1. Langmuir izoterm modeli.....	20
5.2.2. Freundlich izoterm modeli .....	22
5.2.3. Temkin izoterm modeli .....	23
5.2.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli.....	23
<b>6. KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR</b>	<b>25</b>
<b>7. DENEYSEL YÖNTEMLER</b>	<b>29</b>
7.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler.....	29
7.2. Piroliz ve Aktivasyon .....	30
7.2.1. Piroliz .....	30
7.2.2. Aktivasyon .....	31
7.3. Karakterizasyon .....	32
7.3.1. Piroliz sıvı ürününün karakterizasyonu.....	32
7.3.2. Piroliz katı ürünlerinin ve aktif karbonların karakterizasyonu .....	33
<b>8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b>	<b>37</b>
8.1. Hammaddenin Özellikleri.....	37
8.1.1. Hammaddenin TGA analizi .....	38
8.1.2. Hammaddenin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	39
8.1.3. Hammaddenin FT-IR spektrumu .....	40
8.1.4. Hammaddenin SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları.....	42
8.1.5. Hammadde ve külünün XRD analizi .....	43
8.2. Piroliz Sonuçları .....	44
8.3. Piroliz Sıvı Ürününün İncelenmesi.....	45
8.3.1. Piroliz sıvı ürününün <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumları .....	46
8.3.2. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması .....	47
8.3.3. Piroliz sıvı ürününün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları .....	48
8.3.4. Piroliz sıvı ürününün GC-MS kromatogramı.....	50
8.3.5. Piroliz sıvı ürünü alifatik alt fraksiyonunun GC/MS kromatogramı ...	52

8.4. Piroliz Katı Ürününün İncelenmesi .....	52
8.4.1. Katı ürünlerin FT-IR spektrumları .....	54
8.4.2. Katı ürün yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi.....	56
8.4.2. Katı ürünlerin yüzey alanları ve iyot sayıları.....	56
8.4.3. Katı ürünün SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	57
8.4.4. Piroliz katı ürünü ve katı ürünün külüne ait XRD spektrumları .....	58
8.5. Piroliz Katı Ürününün Kimyasal Aktivasyonu.....	59
8.5.1. Aktif karbonların özellikleri.....	59
8.5.2. Aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	60
8.5.3. Aktif karbonların yüzey alanları .....	64
8.5.4. Aktif karbon yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi .....	66
8.5.5. Aktif karbonların SEM görüntüleri ve EDX analizleri.....	67
8.5.5. Aktif karbon ve külünün XRD analizi .....	71
8.6. Aktif Karbonun Adsorban Olarak Değerlendirilmesi.....	72
8.6.1. Nikel giderimi .....	72
8.6.2. Çinko giderimi .....	75
8.6.3. Çinko-Nikel ikili karışımlarından çinko ve nikelin giderilmesi .....	77
8.6.4. Sanayi atık suyundan çinko-nikel giderimi.....	81
8.6.5. Aktif karbonların adsorpsiyon sonrası FT-IR spektrumları .....	82
8.6.6. Aktif karbonların adsorpsiyon sonrası SEM ve EDX analizleri .....	82
8.7. Sonuçlar ve Öneriler .....	84
8.7.1. Genel sonuçlar.....	84
8.7.2. Öneriler .....	87

**KAYNAKLAR** **88**

**EK 1- Ticari Aktif Karbonların Özellikleri** **95**



## ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Doğal biyokütle çevrimi.....	3
2.2. <i>Euphorbia rigida</i> .....	6
5.1. Nikel giderimi üzerine pH'ın etkisi.....	19
5.2. Çinko adsorpsiyonu üzerine pH'ın etkisi .....	19
5.3. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	22
5.4. Freundlich adsorpsiyon izotermi .....	23
7.1. Sabit yataklı piroliz deney düzeneği .....	32
8.1. <i>Euphorbia rigida</i> TG-DTG eğrileri.....	39
8.2. <i>Euphorbia rigida</i> <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	40
8.3. <i>Euphorbia rigida</i> FT-IR spektrumu .....	41
8.4. <i>Euphorbia rigida</i> SEM görüntüsü ve EDX analizi .....	42
8.5. <i>Euphorbia rigida</i> XRD spektrumu.....	44
8.6. <i>Euphorbia rigida</i> külü XRD spektrumu.....	44
8.7. Piroliz sıvı ürünü <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	46
8.8. Piroliz sıvı ürünü <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	47
8.9. Sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR spektrumları.....	49
8.10. Sıvı ürün GC/MS kromatogramı .....	50
8.11. Sıvı ürün alifatik alt fraksiyonu GC/MS kromatogramı.....	52
8.12. Katı ürünlerin FT-IR spektrumları .....	55
8.13. Piroliz katı ürünü SEM görüntüsü ve EDX analizi .....	57
8.14. Piroliz katı ürünü XRD spektrumu.....	58
8.15. Piroliz katı ürünü külü XRD spektrumu.....	58
8.16. Piroliz katı ürününün HCl ile farklı oranlarda kimyasal aktivasyonundan elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	61
8.17. Piroliz katı ürününün KOH ile farklı oranlarda kimyasal aktivasyonundan elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	62
8.18. Piroliz katı ürününün K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile farklı oranlarda kimyasal aktivasyonundan elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	63
8.19. Piroliz katı ürününün K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile %100 oranında doyurulması ile elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi .....	66
8.20. Piroliz katı ürününün HCl ile doyurulmasından elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları.....	68

8.21. Piroliz katı ürününün KOH ile doyurulmasından elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları .....	69
8.22. Piroliz katı ürününün $K_2CO_3$ ile doyurulmasından elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları .....	70
8.23. Aktif karbon XRD analizi .....	71
8.24. Aktif karbon külü XRD analizi .....	73
8.26. Nikel giderimi için a) Langmuir, b) Freundlich, c) Temkin, d) D-R izoterm eğrileri .....	74
8.27. Aktif karbonun sulu çözeltilerden çinko giderimine a) başlangıç derişiminin, b) bekleme süresinin etkisi .....	75
8.28. Çinko giderimi için a) Langmuir, b) Freundlich, c) Temkin, d) D-R izoterm eğrileri .....	76
8.29. Nikelin çinko-nikel karışımındaki giderimine a) başlangıç derişiminin, b) bekleme süresinin etkisi .....	78
8.30. Çinkonun çinko-nikel karışımındaki giderimine a) başlangıç derişiminin, b) bekleme süresinin etkisi .....	78
8.31. Çinko-nikel karışımından nikel giderimi için a) Langmuir, b) Freundlich, c) Temkin, d) D-R izoterm eğrileri.....	79
8.32. Çinko-nikel karışımından çinko giderimi için a) Langmuir, b) Freundlich, c) Temkin, d) D-R izoterm eğrileri.....	80
8.33. Sanayi atık suyundan çinko ve nikelin giderimi .....	81
8.34. Aktif karbonun adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumları .....	82
8.35. Nikel adsorpsiyonu sonrasında aktif karbonun SEM görüntüsü ve EDX analizi .....	83
8.36. Çinko adsorpsiyonu sonrasında aktif karbonun SEM görüntüsü ve EDX analizi .....	83
8.37. Çinko-nikel karışımının adsorpsiyonu sonrasında aktif karbonun SEM görüntüsü ve EDX analizi .....	83

## ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1. Piroliz sıvı ürününü oluşturan bileşiklerin sınıflandırılması .....	10
7.1. Hammaddeye uygulanan analizler ve kullanılan standartlar.....	30
7.2. Hammaddeye uygulanan analizler ve kullanılan cihazlar .....	30
7.3. Piroliz katı ürünü ve aktif karbonların ön analiz ve yığın yoğunluğu analizinde kullanılan yöntemler .....	33
7.4. Analizler ve gerçekleştirildiği cihazlar.....	36
8.1. Euphorbia rigida ön analiz sonuçları.....	37
8.2. Euphorbia rigida elementel analiz sonuçları, üst ısıl değeri, molar gösterimi.....	38
8.3. Euphorbia rigida FT-IR sonuçları .....	41
8.4. Piroliz ürün verimleri .....	45
8.5. Sıvı ürünün elementel analiz sonuçları, üst ısıl değeri ve molar gösterimi....	45
8.6. Piroliz sıvı ürünü <sup>1</sup> H-NMR sonuçları.....	46
8.7. Piroliz sıvı ürünü <sup>13</sup> C-NMR sonuçları.....	47
8.8. Sıvı ürünlerin sütun kromatografisi sonuçları .....	48
8.9. Piroliz sıvı ürünü ve alt fraksiyonları FT-IR sonuçları .....	49
8.10 Sıvı ürün GC/MS sonuçları .....	51
8.11. Katı ürünlerin ön analiz sonuçları .....	53
8.12. Katı ürünlerin elementel analizi, üst ısıl değerleri .....	53
8.13. Piroliz katı ürünlerinin FT-IR sonuçları .....	55
8.14. Piroliz katı ürünü Boehm titrasyonu sonuçları.....	56
8.15. Farklı ortamlarda elde edilen katı ürünlerin yüzey alanları ve iyot sayıları .....	56
8.16. Farklı kimyasallar ve farklı doyumla yüzdeleriyle elde edilmiş aktif karbonların özellikleri .....	60
8.17. HCl ile farklı oranlarda doyurularak elde edilen aktif karbonların FT-IR sonuçları .....	61
8.18. KOH ile farklı oranlarda doyurularak elde edilen aktif karbonların FT-IR sonuçları .....	62
8.19. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile farklı oranlarda doyurularak elde edilen aktif karbonların FT-IR sonuçları .....	63
8.20. Farklı kimyasallar ile doyurulmuş piroliz katı ürününden elde edilen aktif karbonların yüzey analizleri .....	65

8.21. Aktifkarbon Boehm titrasyonu sonuçları .....	66
8.22. İzoterm modelleri için hesaplanan sabitler (Nikel giderimi).....	74
8.23. İzoterm modelleri için hesaplanan sabitler (Çinko giderimi).....	77
8.24. İzoterm modelleri için hesaplanan sabitler (Çinko-nikel giderimi) .....	80

## 1. GİRİŞ

Günümüzde biyokütle, tükenmez bir kaynak olması, her yerde yetiştirilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyo ekonomik gelişmelere yardımcı olması sebebi ile uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir (Topal ve Arslan 2008). Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları içinde en büyük potansiyele sahip olan biyokütle; doğrudan yakılarak veya biyokimyasal ve termokimyasal süreçler ile enerji teknolojisinde değerlendirilmektedir. Biyokütleye uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçleri içerisinde katı, sıvı ve gaz ürün vermesi nedeniyle en çok tercih edileni pirolizdir. Biyokütlenin uygun koşullarda pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürün doğrudan ya da iyileştirme yapıldıktan sonra yakıt, petrol türevi ürünlere eşdeğer kimyasal maddeler olarak kullanılabilir (Bridgewater ve Grassi 1991; Özbay ve ark. 2001). Gaz ürün, içerdiği yanabilir gazlar nedeniyle saflaştırma uygulandıktan sonra gaz yakıt olarak kullanılabilir. Katı ürün ise, doğrudan yakıt olarak kullanılabilceği gibi aktifleme basamağı eklenerek geniş yüzey alanlı aktif karbon haline dönüştürülebilir (Bonelli ve ark. 2001; Sharma ve ark. 2001; Hayashi ve ark. 2002).

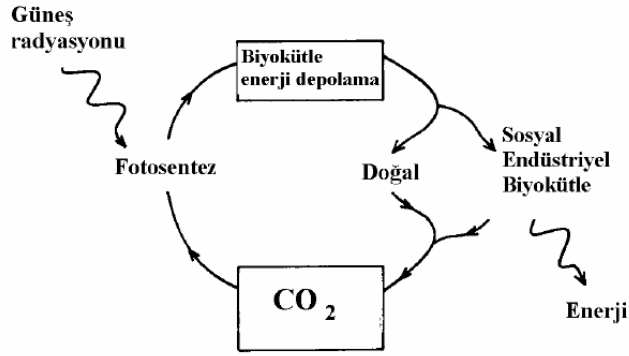
Son yıllarda ürünlerin saflaştırılması ve çevre kirliliği önleme teknolojisindeki geniş kullanım alanı nedeniyle aktif karbon talebi tüm dünyada hızla artmaktadır. Karbon kökenli her hammaddeden üretilebilen ve 300 - 2000 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip olan aktif karbon, geniş iç yüzey alanına ve farklı çaplarda gözenek yapısına sahip olduğundan gaz-sıvı fazdaki organik ve inorganik maddeleri adsorplama kapasitesi fazladır. Yapısındaki gözeneklerin dağılımı ve boyutu kontrol edilebildiğinden çok amaçlı bir adsorbandır (Dertli 2004).

Yapılan çalışmada amaç; bir enerji bitkisi olan *Euphorbia rigida*'ya ısıl dönüşüm süreçlerinden piroliz işlemi uygulanması sonucunda elde edilen sıvı ve katı ürünlerin incelenerek, özelliklerinin belirlenmesi, katı ürünün tekrar ısıl işlemde geçirilerek farklı yöntemlerle aktive edilmesi ve uygulanan aktivasyon yönteminin geniş yüzey alanlı aktif karbon eldesine etkilerinin belirlenmesidir. Ayrıca elde edilen aktif karbonun ağır metal içeren sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi de amaçlanmaktadır. Bu amaçlar

doğrultusunda biyokütleye sabit yataklı reaktörde yavaş piroliz uygulanmış, elde edilen sıvı ve katı ürünlerin verimleri hesaplanmıştır. Sıvı ürünün karakterizasyonu için sütun kromatografisi, FT-IR, GC-MS,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  uygulanmıştır. Katı ürünü karakterize edebilmek için ise öncelikle ön ve elementel analizleri yapılmış; FT-IR, SEM, EDX, XRD uygulanmış ve yüzey alanı saptanmıştır. Ayrıca, katı ürüne HCl, KOH ve  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ile kimyasal aktivasyon uygulanması sonucu elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu yapılmıştır. Son olarak, en yüksek yüzey alanına sahip aktif aktif karbonun sulu çözeltilerden nikel, çinko ve çinko-nikel ikili karışımını adsorplama yeteneği incelenmiştir.

## 2. BİYOKÜTLE

Biyokütle, fotosentez ile güneş enerjisinin toplandığı ve depolandığı tüm organik maddeleri tanımlayan bir terimdir. Güneş enerjisi kullanılarak atmosferdeki karbondioksit fotosentez sırasında glikoza çevrilir. Biyokütle yandığında, glikozun parçalanması ile açığa çıkan CO<sub>2</sub> doğal döngü içerisinde fotosentezle tekrar biyokütleye dönüşmektedir. Bu nedenle biyokütle kullanımı atmosferdeki net karbondioksit konsantrasyonunu değiştirmemekte ve fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında temiz bir enerji kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır (Saraçoğlu 2008). Şekil 2.1'de doğal biyokütle çevrimi görülmektedir.



Şekil 2.1. Doğal biyokütle çevrimi (Anonim 2004)

### 2.1. Biyokütlenin Yapısı ve Özellikleri

Biyokütle, kimyasal içerik olarak yaklaşık %90-99 oranında, üç doğal polimerden; selüloz, lignin ve hemiselülozdan oluşmaktadır. Ayrıca, daha az oranda olmak üzere (%1-10) inorganik (kül) ve organik bazı renk, koku vb. ekstraktif maddeler de bulundurmaktadır (Sjostrom 1993).

Ekstraktifler, biyokütlenin yapısında bulunan ve uygun çözücüler yardımıyla alınabilen bileşenler olarak tanımlanabilir. Ekstrakte edilenler, çok çeşitli kimyasal bileşenler içermektedirler. Bunlar, zamlar, yağlar, reçineler, şekerler, nişastalar, alkaloidler ve tanenler olarak sıralanabilir. Bu bileşenler, renk ve koku gibi karakteristik özellikleri ile biyokütlenin çürümelere ve böceklere karşı direnç kazanmasına katkıda bulunurlar (Vigouroux 2001).

Basit şekerlerin değişik tarzda bağlanması ile oluşan hemiselülozlar, biyokütlerde yaklaşık %20-30 oranında bulunmaktadır. Hemiselüloz, selüloza göre termal dayanıklılığı daha az olan, yani daha kolay bozulan bir biyokütle bileşenidir. Isıl bozunma sırasında, daha yüksek oranda yanmayan gazlar ve daha az oranda katran oluşumuna sebep olmaktadır. Hemiselülozun bozunma sıcaklığı 250-350°C aralığındadır. Hemiselüloz kimyasal yapısında içerdiği birçok su molekülü nedeniyle, selüloza göre daha düşük yanma ısısına sahiptir (Young 1992; Sampath ve Babu 2005).

Yeryüzünde en fazla bulunan doğal polimer selüloz olup ilkel bitkilerden (algler, yosun, eğrelti otu vb.) yüksek organizasyonlu bitkilere (odunlar) ve bazı bakterilere kadar çok geniş bir yayılım göstermektedir (Helm 2001). Elementel analize göre,  $(C_6H_{10}O_4)_n$  kapalı formülüne sahip olan selüloz, P-glikoz bağlarının oluşturduğu uzun bir zincirden meydana gelmektedir ve lignine göre ısıl değeri daha düşüktür. Yapılan çalışmalar, yanıcı ve uçucu bileşenlerin oluşmasına neden olan selülozun 325-400°C sıcaklıklar arasında bozunduğunu göstermektedir (Şahin 2005).

Selülozdan sonra biyokütlerde en fazla bulunan doğal polimer lignindir. Hücre çeperindeki esas görevi, yapıştırıcı özelliğinden dolayı, selüloz liflerini bir arada tutmak olarak özetlenebilir. (Sjostrom 1993).

Biyokütlenin yapısında bulunan inorganik kısım ise Na, K gibi alkali metaller, Mg, Ca gibi toprak alkaliler ve S, Cl, N, P, Si, Al içeren diğer bileşenler ile ağır metallerden (Cd, Zn, As, Pb, Cu, Hg) oluşmaktadır. Yanma olayı gerçekleşikten sonra, inorganik kısımdan geriye kalanlara kül adı verilir (Vigouroux 2001).

Biyokütlenin kimyasal içeriği, türe ve yetiştirme ortamına göre değişmektedir. Biyokütle kaynaklarının kendine özgü özellikleri dönüşüm sürecinin seçimini ve daha sonraki aşamalarda oluşabilecek sorunları belirlemektir. Biyokütlerde bir enerji kaynağı olarak aranan en önemli özellikler aşağıda verilmiştir.



- Nem oranı
- Isıl değer
- Sabit karbon ve uçucu madde miktarı
- Kül miktarı
- Alkali metal içeriği
- Selüloz /lignin oranı (Mckendry 2001).

## 2.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle enerjisini oluşturan kaynakları klasik ve modern olarak iki sınıfa ayırmak mümkündür. Ağaç kesiminden elde edilen odun ve hayvan atıklarından oluşan tezeğin basit şekilde yakılması klasik biyokütle enerjisi olarak tanımlanırken, enerji bitkileri, enerji ormanları ve ağaç endüstrisi atıklarından elde edilen bio dizel, etanol gibi çeşitli yakıtlar, modern biyokütle enerjisinin kaynağı olarak tanımlanır.

Son yıllarda, yüksek büyüme hızlarına sahip ve oldukça verimsiz topraklarda bile yetişebilen enerji bitkileri üzerine yapılan çalışmalar yoğunlaşmıştır. Enerji üretiminde kullanılabilecek biyokütle kaynaklarını; bitkisel kaynaklar, hayvansal atıklar, şehir ve endüstri atıkları şeklinde sınıflandırabiliriz (Çağlar 2004).

Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak ülkemizin çeşitli yörelerinde tarıma elverişli olmayan alanlarda bol miktarda kendiliğinden yetişen *Euphorbia rigida* seçilerek ısıl işlemler uygulanmıştır.

## 2.3. *Euphorbia rigida*

*Euphorbia*, dünyanın ılıman iklimli ve tropikal bölgelerinde yayılan lateksli otlar familyasına dahil, küçük ağaççık topluluklarıdır. Pek çok türü kalın ve kuru yerlere alışık bitkilerdir. Görünüşte kaktüse benzerler fakat sütlü lateksinden dolayı bunlardan farklıdır. Özellikle tropik bölgelerde yaklaşık 300 tür rapor edilmiştir.

Dünyada lateks (süt benzeri özsu) üretebilen 2000'den fazla bitki türü olduğu bilinmektedir. Bunlardan 900 tanesi bir veya çok yıllık büyüyen

*Euphorbia* olup, bazıları yenilenebilir enerji kaynağı olarak halen dünyada yaygın olarak incelenmektedir. Türkiye’de 80 kadar *Euphorbia* türünün bulunduğu bilinmektedir. *Euphorbia* türlerinin her birinin lateks bileşenlerinde yapılan analizler ile lateks ağırlığının yaklaşık % 25-30’unu oluşturan düşük molekül ağırlığına sahip kısmının önemli derecede enerji içerdiği saptanmıştır.

*Euphorbia*’nın farklı türleri besin ve endüstri bitkilerinin yetiştirilmesine elverişli olmayan verimsiz, çölümsü, kıraç ya da yarı kıraç arazilerde yetişmektedir. Dünyada en çok görüldüğü yerler Kuzey Afrika, Batı Amerika, İtalya, Yunanistan, Kıbrıs, Türkiye ve Japonya’dır. Türkiye’nin kuzey batısında, güney doğusunda, Orta Anadolu’da, Tekirdağ, Çanakkale, İstanbul, Amasya, Tokat, Manisa, Aydın, Muğla, Kayseri, Niğde ile Antalya’nın güney batısında, Bursa Mudanya’da, Kastamonu Taşköprü’de, Mersin Toroslar’da ve Aladağ’da yetişir (Ateş 2001).

Çalışmada kullanılan *Euphorbia rigida* Akdeniz Bölgesi’nden sağlanmıştır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. *Euphorbia rigida* (Anonim 2003)

### 3. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Biyokütle enerji kaynakları, kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil kökenli alışlagelmiş enerji kaynaklarından farklı bazı özellikler taşımaktadır. Biyokütle kaynakları, genellikle homojen olmayan bir yapıda, yüksek su ve oksijen içerikli, düşük yoğunluklu, düşük ısıl değerlidir ve bu özellikler yakıt kalitesine olumsuz etki etmektedir. Ancak, biyokütlenin olumsuz özellikleri fiziksel süreçler ve dönüşüm süreçleri ile ortadan kaldırılabilmektedir (Bridgewater ve Grassi 1991). Uygulanacak dönüşüm sürecinin belirlenmesinde etkili olan unsurlar biyokütle miktarı ve türü, istenilen enerji şekli, çevresel standartlar ve ekonomik koşullardır. Biyokütle, uygulanan dönüşüm sürecine göre güç/ısı, yakıt veya faydalı kimyasalların üretiminde kullanılabilir (Bridgewater 2003).

Biyokütleden faydalanmak için gereken dönüşüm teknolojilerini;

- Fiziksel süreçler,
- Biyolojik ve biyokimyasal süreçler,
- Termokimyasal süreçler

olmak üzere üç gruba ayırmak mümkündür (Mckendry 2002).

Fiziksel süreçleri boyut küçültme (kırama, öğütme), özütleme, süzme, yoğunlaştırma ve fraksiyonlama gibi işlemler oluşturur. Bu işlemler biyokütlenin ön hazırlama işlemleri olarak tanımlanmaktadır. Biyokütlenin fiziksel süreçler sonrasında yakıt kalitesi artar ve doğrudan yakıt olarak kullanılabilir (Matthew 1989).

Biyokütleyle uygulanan biyolojik ve biyokimyasal süreçler, biyolojik süreçler, fermantasyon ve biyofotoliz başlıkları altında incelenebilir (Matthew 1989).

Termokimyasal süreçler, her çeşit biyokütleden enerji dönüşümlerinde kullanılabilir. Biyokütleyle uygulanan termokimyasal süreçlerin amacı, fosil yakıtlara alternatif, kararlı özelliklere sahip, kolay depolanabilir ve taşınabilir yakıtlara ulaşmaktır. Isıl işlem sonunda karbon içeren biyokütle molekülü yükseltgenerek katı, sıvı ve gaz ürünler oluşturur. Yükseltgenme sürecinde, sıcaklık, ısıtma hızı, biyokütle ve uygulanan sürecin çeşidi ile özellikleri temel etkenlerdir. Bu süreçlerden doğrudan elde edilen birincil ürünler, ham biyokütleden daha kolay kullanılabilir ve daha değerlidir. Birincil ürünler daha

kullanışlı ve değerli ikincil yakıtlara veya kimyasal ürünlere dönüştürülerek kullanılabilir. Isıl süreçler olarak da adlandırılan termokimyasal süreçler yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz şeklinde sınıflandırılabilir (Mckendry 2002).

**Yanma**, biyokütleyle uygulanan ısıl işlemler içerisinde en yaygın olanıdır ve biyokütlede depolanmış halde bulunan kimyasal enerjinin ısı, mekanik veya elektrik enerjisine dönüştürülmesi amacıyla kullanılır. Her çeşit biyokütleden yanma ile doğrudan enerji elde etmek mümkündür. Fakat doğrudan yanma nem içeriği % 50'den fazla olan kaynaklarda ön kurutma işlemi gerektirdiği için tercih edilmez (Mckendry 2002).

**Sıvılaştırma**, düşük sıcaklık ve yüksek basınçta gerçekleştirilen, maksimum sıvı ürünün elde edildiği bir ısıl süreçtir. Hammaddenin kurutulmasına gerek olmayan sıvılaştırma işleminde elde edilen ürün, fiziksel ve kimyasal olarak, piroliz sıvı ürünlerinden daha karardır. Sıvılaştırma genellikle yüksek kısmi basınçlı hidrojen ortamında yapılmakta ve elde edilen ürün piroliz işleminde elde edilen üründen daha düşük miktarda oksijen içermektedir. Yüksek basıncın maliyeti arttırması ve biyokütlenin besleme işleminin zorluğu, ayrıca kullanılan çözücü ve katı üründen sıvı ürünün ayrılmasındaki zorluk bu yöntemin olumsuz yönleridir (Qian ve ark. 2007).

**Gazlaştırma**, biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda (800-900 °C) kısmi oksidasyonu ile yanabilir gaz karışımlarına dönüştürülmesidir. Düşük ısıl değerli (4-6 MJ/Nm<sup>3</sup>) gaz üretilip doğrudan yakıt olarak kullanılabilirdiği gibi gaz türbinleri ve motorlarda da kullanılabilir. Üretilen gazlar kimyasal madde (metanol) üretimi için hammadde olarak kullanılmaktadır. Sentez gazlarının üretimi ile gelecekte ulaşımda yakıt olarak kullanılacak olan metanol ve hidrojenin üretimi gerçekleşmektedir (Çetin ve ark. 2004).

**Piroliz** ise, biyokütlenin oksijensiz ortamda ortalama 500°C'ye ısıtılarak bozundurulması ile katı, sıvı ve gaz ürünlerin elde edilmesidir (Zaror ve Pyle 1982). Yapılan çalışmada seçilen biyokütle kaynağına ısıl süreçlerden piroliz işlemi uygulanmış olup bu süreç ile ilgili detaylı bilgi aşağıdaki bölümde verilmiştir.

### 3.1. Piroliz

Piroliz sözcüğü Yunanca ortamda inert, indirgen veya yükseltgen gaz olmaksın gerçekleştirilen ısı bozundurma anlamına gelmektedir. Modern tanımı ile piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak, katı, sıvı veya gaz ürünlere ayrıştırılması (bozundurulması) işlemidir. Pirolizde teorik olarak gerekli ısı miktarı, organik maddenin kimyasal yapısını bozacak ve yeni kimyasal maddelerin oluşumunu sağlayacak düzeyde olmalıdır. Isıl bozundurma işlemi katı yakıt açısından değerlendirildiğinde “karbonizasyon”, gaz ve sıvı yakıt açısından değerlendirildiğinde ise “piroliz” olarak bilinir (Zaror ve Pyle 1982; Deglise ve Magne 1987).

Piroliz işlemi üç ana basamak oluşturmaktadır. İlk basamak, 100-300°C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Bu basamak uçucu madde çıkışının çok fazla olmadığı ve genellikle karbon oksitleri ve suyun açığa çıktığı basamaktır. Bozunmanın ikinci basamağında uçucu maddenin %75'i oluşur, üçüncü kademedeki ise katı ürün oluşumu ile birlikte, ikincil gazlar meydana gelir ve bunu takiben yoğunlaşmayan gazlar, özellikle de hidrojen oluşur (Probstein 1983).

Piroliz işlemi sonucunda öncelikle birincil ürünler oluşur. Birincil ürünlerin özellikleri ve verimleri, işlemin yapıldığı birçok parametreye göre değişim göstermektedir. Bu şekilde oluşan ürünler oda sıcaklığına veya daha düşük sıcaklıklara soğutulduğunda üç farklı fazda toplanabilirler:

- a) Gaz ürün (karbon atom sayısı <4)
- b) Sıvı ürün (bio-oil) (karbon atom sayısı <20)
- c) Katı ürün (char) (uzun karbon zincirleri) (Mckendry 2002).

**Gaz ürün,** orta ısı değerli bir yakıt gazı olup, doymuş ve doymamış hidrokarbonlar ile gazları içerir. Genellikle CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> bileşiklerinden oluşmaktadır. Gaz ürün güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir (Çetin ve ark. 2004).

**Sıvı ürün,** kullanımı, depolanması ve taşınması gibi özelliklerinin elverişliliği bakımından en çok tercih edilen üründür. Biyokütlenin de ana bileşenlerinden olan ligninin bozunma ve parçalanma reaksiyonları sonucunda oluşmaktadır. Bu nedenle piroliz sıvısının elementel bileşimi biyokütleninkine benzemektedir. Ham piroliz sıvısı koyu kahverengi, karmaşık yapıda oksijenli

hidrokarbonlar ve yüksek miktarda su içeren bir sıvıdır. İçerisinde asılı halde bulunan char (katı ürün), yapısındaki alkali metaller, düşük pH ve yüksek viskozite değeri, su içeriği, yüksek sıcaklıkta bozunma gibi olumsuz özellikleri bulunmaktadır. Bundan dolayı, elementel bileşimi petrol türevi yakıtlara göre farklılıklar gösterir. Sıvı ürünün içerdiği bileşikler hidroksialdehitler, hidroksiketonlar, şekerler, karboksilik asitler ve fenolik bileşikler oluşturmaktadır. Fenolik bileşenlerden en önemlisi moleküler ağırlıkları 60 ile 300 arasında değişen oligomerlerdir. Piroliz sıvısının kimyasal bileşimi, üretildiği piroliz koşullarına bağlı olarak değişim göstermektedir (Qian 2007). Tipik bir biyokütle sıvı ürününü oluşturan bileşikler Çizelge 3.1'deki gibi sınıflandırılabilir.

**Katı ürün**, yavaş piroliz yoluyla ortalama piroliz sıcaklıklarında, uzun süren reaksiyonlarla elde edilebilmektedir. Katı ürün elde edilmesi amaçlandığında kuru beslemenin ağırlıkça %30-40'ı oranında ürün verimi sağlanabilir. Isıl değeri 22-28 MJ/kg ve kül içeriği ise biyokütleyle bağlı olarak %2-20 arasında değişmektedir. Katı ürün karbon içeriğinin yüksekliği nedeniyle doğrudan veya bir aktifleşme basamağının ardından aktif karbon olarak değerlendirilebilir. Aktif karbon olarak değerlendirilecek katı ürünün yüzey alanı çok önemlidir. Çeşitli kimyasallar ile katı ürünün oksidasyonu sonucu, yüzey alanı 2000 m<sup>2</sup>/g değerine kadar yükseltilebilmektedir (Bridgewater ve Grassi 1991).

**Çizelge 3.1.** Piroliz sıvı ürününü oluşturan bileşiklerin sınıflandırılması (Apaydın Varol 2007)

Karbonhidratlar	Furanlar	Fenoller	Guaiakoller
Hidroksiasetaldehit	Asetilfuran	Fenol	Guaiyak
Hidroksipropan	Furaldehit	2-Metil 4-propilfenol	Eugenol
Levoglukosan	5-Metilfurfural	2-Metil fenol	İzoeugenol
Formik asit	2-Furankarboksialdehit	3.5-dimetilfenol	Vanilin
Propionik asit	Furfurilik alkol	4-Metilfenol	
Etilsiklopentenolon		2,4 dimetilfenol	
		4-Etilfenol	
		2 Metoksi 4-metilfenol	

## 4. AKTİVASYON VE AKTİF KARBON

Karbon kökenli her hammaddeden üretilen ve 300 – 2000 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip olan aktif karbonun üretim süreci genel olarak aşağıdaki adımları içermektedir:

- 1) Biyokütledeki fazla suyun uzaklaştırılması (dehidratasyon)
- 2) Organik maddelerin elementel karbona dönüşümü, karbon olmayan partiküllerin uzaklaştırılması (karbonizasyon)
- 3) Aktivasyon yöntemleri kullanılarak gözeneklerin genişletilmesi ve yüzey fonksiyonel gruplarının iyileştirilmesi

Karbon içeren tüm malzemeler, kullanılan hammaddenin yapısına, aktivasyon ajanının özelliğine ve aktivasyon işleminin şartlarına bağlı olarak farklı özelliklerde hedef ürünlere çevrilirler (Akikol 2005).

### 4.1. Aktivasyon

Aktivasyon, karbonca zengin olan organik maddelerin fiziksel veya kimyasal işlemde geçirilerek aktif hale getirilme işlemi olarak bilinir. Aktivasyon işlemi fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere ikiye ayrılır (Apaydın Varol 2007).

#### 4.1.1. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, hammaddenin termal bozunması (piroliz) ve karbonize yapının aktivasyonu olmak üzere iki aşamadan oluşur. Piroliz işlemi inert atmosfer kullanılarak genellikle 873-923 K'de gerçekleştirilir. Bu aşamada karbonun gözenek yapısı ve özellikleri büyük ölçüde başlangıç maddesine bağlı olmaktadır. Piroliz aşamasında oksijen ve hidrojen (uçucular) hammaddeden uzaklaştırılarak gözenekli bir yapıya (mikro gözenekli yapı) sahip karbon iskeleti üretilmiş olur. Aktivasyon aşamasında ise karbon, 1123-1223 K arasında kızgın buhar, CO<sub>2</sub> veya ikisinin karışımı olarak seçilen aktifleyici gazlar ile tepkimeye girerek gözenek hacmi ve yüzey alanının büyük oranda artması sağlanmaktadır (Kirk Othmer 1971).

Aktifleyici gazlar ile karbon arasında kendiliğinden gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmektedir.



Oluşan bu reaksiyonlar endotermik karakterlidir. Bu nedenle karbon partikülleri aktive edici gazlarla yoğun olarak temas ettirilmelidir. İşlem reaksiyon sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir. 800 °C'nin altında reaksiyon hızı azalır ve aktivasyon işlemi durur (Kirk Othmer 1971).

#### 4.1.2. Kimyasal aktivasyon

Geniş yüzey alanlı ve büyük gözenek hacimli aktif karbon elde etmenin diğer bir yolu da kimyasal aktivasyon işlemidir. Kimyasal aktivasyon, uygun boyuttaki hammadde ile kimyasal bir maddenin 773-1273 K arasında bir sıcaklıkta reaksiyona girmesi ile gerçekleştirilebileceği gibi, belirli bir sıcaklıkta karbonize edilmiş başlangıç maddesinin bir kimyasal madde ile reaksiyonu sonucu da gerçekleştirilebilir (Ullmann 1986). Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal-hammadde oranı, aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi, yanma yüzdesi gibi faktörler aktif karbon miktarını ve kalitesini etkiler (Basso ve ark. 2002).

Kimyasal aktivasyon, fiziksel aktivasyona oranla, daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Ürün veriminin yüksek olması, daha geniş gözenek yapısı eldesi ve aktivasyonda kullanılan kimyasal maddenin geri kazanılabilmesi yöntemin avantajları arasında sayılabilir. Ancak, kullanılan kimyasalların tamamen geri kazanılamaması, bu nedenle çevreye zararlı olması ve yüksek maliyetli olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Prosesin ekonomikliği büyük oranda kullanılan kimyasalın geri dönüşüm verimine bağlıdır (Baquero ve ark. 2003; Basso ve ark. 2002; Martinez ve ark. 2006;).

1970'lerden beri kimyasal aktivasyonda kullanılan en yaygın kimyasal aktivasyon çinko klorür ile yapılan prostestir. Günümüzde, fosforik asit, potasyum hidroksit ve potasyum karbonat gibi kimyasalların kullanımı da yaygınlaşmıştır (Akikol 2005).



## 4.2. Aktif Karbon

Aktif karbon, karbon kökenli her hammaddeden iki temel aşamada (piroliz ve aktivasyon) üretilebilen ve bileşim olarak % 87-97 oranlarında karbon içeren yüksek yüzey alanlı önemli bir adsorban olarak son dönemlerin en ilgi çekici konularından birini oluşturmaktadır (Thecoboglanous 1991).

Aktif karbon, çeşitli endüstrilerde farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Gazların saflaştırma ve arıtımında, karışımların ayırımında, gıda sanayisinde saflaştırma işlemlerinde, su ve atık su arıtımında, metal sanayisinde karbon katkısı, savunma sanayisinde koruyucu giysi yapımında, silah sanayisinde patlayıcı ve elektronik sistemleri susturmak için bomba yapımında ve sağlık sektöründe olmak üzere çok geniş bir alanda kullanılmaktadır (Küçükgül 2004).

Aktif karbonun pek çok alanda uygulama imkanı bulmasının nedeni, yüzey alanının diğer adsorbanlara göre daha yüksek değerlerde olması ve aktivasyon yöntemleri ile yüzeyinde oluşturulan farklı fonksiyonel gruplar sayesinde hem organik hem de inorganik kimyasalları seçici olarak tutabilmesidir. Son yıllarda ise ürünlerin saflaştırılması ve çevre kirliliği önleme teknolojisinin geniş kullanım alanları nedeniyle aktif karbon talebi hızla artmaktadır (Dertli 2004).

### 4.2.1. Fiziksel özellikler

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Aktif karbonun yüzey alanı, BET (Brunauer-Emmet-Teller) yöntemiyle belirlenir (Kirk Othmer 1971). Bu yöntemle adsorplanan madde olarak genellikle azot-helyum gaz karışımı kullanılmaktadır. BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntem olup, gazın bir katı yüzeyinde oluşturduğu fiziksel olarak adsorbe olmuş tek tabaka prensibini esas alır. Farklı basınçlarda katı örnek yüzeyine adsorbe olan gaz karışımı miktarlarından sonuca gidilir. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür (Akikol 2005).

Aktif karbonun bir diğer önemli fiziksel özelliği gözenek yapısıdır. Herhangi bir aktif karbon partikülünde değişik ölçülerde gözenekler bulunur. IUPAC'a göre gözenekler şöyle sınıflandırılır:

- Mikro gözenekler (yarıçapı 1 nm'den küçük olanlar),
- Mezo gözenekler (yarıçapı 1-25 nm olanlar),
- Makro gözenekler (yarıçapı 25 nm' den büyük olanlar)

Aktif karbon oluşumu sırasında; karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH gibi küçük moleküller uzaklaşmaktadır ve bu sırada çıkan küçük moleküllerin yerine mikro gözenekler oluşmaktadır. Aktivasyon aşamasında oluşan reaksiyonlar ile ise aktif karbonun gözenek hacmi artarak mezo gözenekli yapı oluşmaktadır (Küçükgül 2004).

Mikro gözenekler aktif karbonların daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına katkıda bulunmakta, gazlar ve yaygın kullanılan çözücüler gibi küçük boyutlu moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Bu sayede bir gaz karışımından küçük molekülü gaz fraksiyonunu seçimli olarak filtre etmek mümkün olmaktadır.

Mezo gözenekler renkli moleküller gibi daha geniş moleküllerin adsorplanması için önemlidir ve aktif karbon yapısında büyük oranda bulunmaktadır.

Makro gözeneklerin adsorpsiyon için önemsiz olduğu düşünülür. Makro gözeneklerin asıl görevleri adsorplanan moleküllerin geçişini sağlayan ana yollar olarak hizmet etmektedir.

Aktif karbonun diğer önemli özellikleri gözenek hacmi, yoğunluğu, aşınma dayanımı, sertlik ve tane boyut dağılımıdır (Akikol 2005).

#### **4.2.2. Kimyasal özellikler**

Aktif karbonun adsorplama kapasitesi sadece gözenek yapısı ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal doğasıyla da tanımlanmaktadır. Aktif karbonun yapısındaki grafit kristalitlerinin kenar bölgelerinde, oksijen içerikli doymamış karbon grupları bağlıdır. Bu gruplar hem önemli reaksiyon merkezleri görevi yapmakta ve hem de aktif karbonu polar kılmaktadır (Murat 2007).

## 5. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişimidir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemesinden ileri gelir. Bu nedenle sıvı ile katı molekülleri arasında etkileşim gerçekleşir. Bu etkileşim sonucunda katının yüzeyi sıvı molekülleri ile kaplanır (Berkem 1980). Adsorbe eden katı madde ne kadar küçük parçalara bölünürse yüzey alanı o derece artar ve bundan dolayı da adsorpsiyon yeteneği o kadar fazlalaşır. Başka bir ifadeyle, katı madde daha fazla moleköl, atom ya da iyonu yüzeyinde tutabilir. Adsorpsiyonda adsorbe eden katı maddeye adsorplayan ya da adsorban; adsorbe edilene de adsorplanan denir (Pekin 1985).

Adsorpsiyon ile ayırma işlemi için öncelikle aranan faktör, belirlenen bir zaman dilimi içerisinde ekonomik olarak ayırma işlemi başarabilmek için yeterli seçiciliğe, kapasiteye ve kararlılığa sahip olan bir adsorplayıcının bulunmasıdır. Bir adsorbanın pratikte kullanışlı olabilmesi için yüksek adsorplama kapasitesine sahip olması gereklidir. Aksi durumda ayırma işlemi için istenen donanımın büyüklüğü ekonomik boyutta olmayacaktır. Adsorbanda istenen kapasitenin sağlanabilmesi için, adsorban çok yüksek yüzey alanına sahip olmalıdır. Ayrıca adsorbanın mikrogözeneklere sahip olan çok gözenekli bir malzeme olması istenir (Çaylak 2007).

Geniş iç yüzey alanı ve farklı çaplardaki gözenek yapısı ile aktif karbon, gaz ve sıvı fazdaki organik ve inorganik maddeleri adsorplama kapasitesinin oldukça yüksek olması ile son dönemlerde adsorpsiyon teknolojilerinde en çok kullanılan malzemelerdendir. Yapısındaki gözeneklerin dağılımı ve boyutu kontrol edilebildiğinden çok amaçlı bir adsorbandır (Dertli, 2004).

Adsorpsiyon olayında süreç boyunca üç farklı mekanizma işler.

- 1) Adsorbe olacak moleköl ilk olarak ana çözüldüden adsorbent yüzeyine taşınmalıdır. Bu olayın gerçekleşebilmesi için, molekölün adsorbenti çevreleyen çözücü filmi geçmesi gerekir ki bu olaya "Film Difüzyonu" adı verilir.
- 2) Adsorbat molekölü, porun adsorbe olacağı iç yüzeyine taşınmalıdır. Bu proses ise "Por Difüzyonu" olarak adlandırılır.
- 3) Adsorbat molekölünün porların iç yüzeyine adsorbe olması.

Adsorpsiyon hızını ve adsorbe olan miktarı etkileyen birçok parametre vardır. Bu parametrelerden en önemlileri; karıştırma hızı adsorbentin karakteristikleri, adsorbatın çözünürlüğü, adsorbat moleküllerinin boyutu, pH, ve sıcaklıktır.

Adsorpsiyon hızı, sistemdeki karıştırma miktarına bağlı olarak hem film hem de por difüzyonu tarafından kontrol edilir. Eğer karıştırma hızı düşük olursa, adsorbenti çevreleyen film tabakası kalın olacak ve bunun sonucunda da film difüzyonu hız sınırlayıcı basamak olacaktır. Fakat yeterli karışım sağlanırsa, film difüzyon hızı artacak ve por difüzyon hızı, hız sınırlayıcı basamak olacaktır.

Partikül boyutu ve yüzey alanı aktif karbonun bir adsorbent olarak kullanımını açısından önemli özellikleridir. Partikül boyutu adsorpsiyonun hızını etkiler. Partikül boyutu düştükçe adsorpsiyon hızının arttığı unutulmamalıdır. Bu yüzden toz aktif karbonun adsorbent olarak kullanıldığı sistemlerde hız, granüler aktif karbon kullanılan sistemlerden daha yüksektir.

pH ve sıcaklık adsorpsiyonu etkileyen diğer faktörlerdendir. Adsorplanan miktar üzerinde güçlü bir etkiye sahiptirler. Hidrojen iyonlarının çok güçlü adsorbe olmaları ve pH'ın kısmen iyonizasyonu sonucu organik asitler düşük pH'da daha iyi adsorplanabilirler. Buna karşın, organik bazlar için yüksek pH daha uygundur. Sıcaklık ise hem adsorpsiyon hızını, hem de adsorpsiyon miktarını etkiler, Adsorpsiyon hızı, artan sıcaklıkla artar ve azalan sıcaklıkla azalır. Diğer bir deyişle sıcaklıkla adsorpsiyon hızı doğru orantılıdır. Buna rağmen adsorpsiyon ekzotermik bir reaksiyon olduğundan adsorpsiyon miktarı düşük sıcaklıklarda artar, yüksek sıcaklıklarda düşer (Uğurlu 2002).

Adsorpsiyon işlemi çözültide bulunan moleküller ile adsorplayan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç farklı başlıkta incelenebilir:

- 1) Fiziksel adsorpsiyon
- 2) Kimyasal adsorpsiyon
- 3) Değişim adsorpsiyonu (İyon değişimi gibi) (Yıldırım 2003)

Fiziksel adsorpsiyonda, tutunan ile tutan arasında bir van der Waals etkileşimi vardır ve bu etkileşimler uzaktan etkili, fakat zayıf etkileşimlerdir. Bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji, yoğunlaşma entalpisiyle aynı derecedendir. Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde

adsorplanabilirler ve ısı hareket şeklinde dağıtılırlar. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül, enerjisini giderek kaybedecek ve sonunda tutunma olarak tanımlanan bir işlemle yüzeye bağlanacaktır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir)ve adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması rejenerasyonu) kolaydır (Atkins 2001).

Kimyasal adsorpsiyon ise daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez). Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır (Yıldırım 2003).

Değişim adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Yıldırım 2003).

### **5.1. Ağır Metal Giderimi**

Ağır metal ifadesi gerçek anlamıyla, fiziksel özellik açısından yoğunluğu  $5 \text{ g/cm}^3$ 'den daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko başta olmak üzere 60'dan fazla metal dâhildir. Bu metaller doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde kararlı bileşik olarak veya silikatlar içinde hapsolmuş halde bulunurlar. Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Bu durum önemli bir çevre sorunu beraberinde getirir (Tosmur 2004).

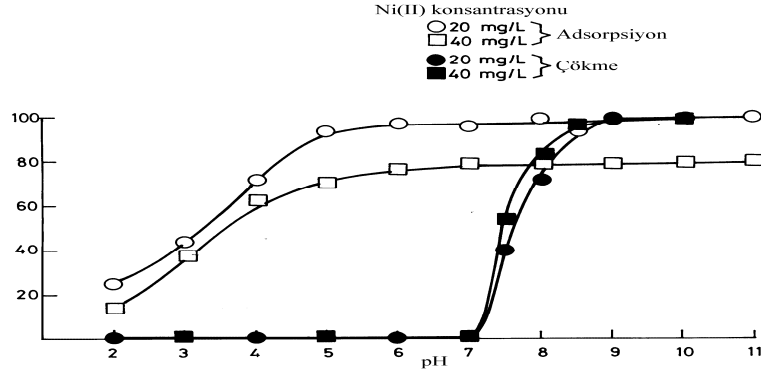
Ağır metal gideriminde kullanılan yöntemlerin başında adsorpsiyon gelmektedir. Adsorpsiyon ile giderimde yüzey alanı, pH, sıcaklık, adsorban miktarı gözenek hacmi gibi parametreler etkili olmakta, özellikle çözelti pH'ı neredeyse en önemli etkiyi göstermektedir. Bu nedenle adsorpsiyon deneylerinin hangi metal için hangi pH değerinde yapıldığı oldukça önemlidir. Sulu çözeltilerde, metal hidroksitlerin çökmeleri veya çözeltide asılı kalmaları da önemli bir sorundur. Bunda da en etkili parametre çözeltinin pH'ıdır (Akikol 2005).

### **5.1.1. Nikel giderimi**

Nikel, gümüş rafinerilerinde, elektrokaplama, çinko dökümlerde, pillerde kullanıldığı için genellikle bu sektörlerin atık sularında bulunur. Uzun süre nikel maruz kalan insanlarda, nikelin vücutta birikmesi sonucunda cilt, börekler, kalp ve akciğer zarar görür. Bu nedenle atık sulardan nikel giderimi insan sağlığı açısından dikkate alınması gereken bir konudur (Murat 2007).

Aktif karbonlar nikel gideriminde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalardan birinde aktif karbonun sulu çözeltilerden Ni ve Zn'yi adsorplama kapasitesi araştırılmış, çözelti pH'ı parametresinin giderim üzerine etkileri incelenmiştir. pH değeri 2'den 5'e çıkarıldığında nikel gideriminin büyük ölçüde arttığı görülmüştür (Hasar 2003). Bir başka çalışmada ise 20 ve 40 mg/l çözelti derişimlerinde, aktif karbonun nikeli adsorplama kapasitesine pH'ın etkisi incelenmiş, yüzde giderimin pH değeri 6'ya çıkarılana kadar arttığı, sonrasında ise değişmediği görülmüştür (Şekil 5.1) (Kadirvelu ve ark. 2001).

Adsorban miktarı da giderimde etkili bir parametredir. Konu ile ilgili çalışmalar incelendiğinde, adsorban miktarı arttıkça nikelin adsorplanma yüzdesinin arttığı, fakat 0,1-0,15 g'dan sonra adsorban miktarının daha fazla arttırılmasının adsorplama yüzdesinde bir değişime neden olmadığı görülmektedir (Hasar 2003; Kadirvelu ve ark. 2001).

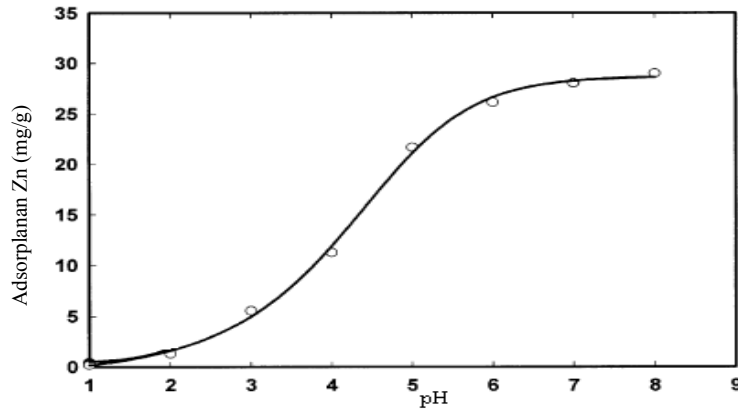


Şekil 5.1. Nikel giderimi üzerine pH'ın etkisi (Kadirvelu ve ark. 2001)

### 5.1.2. Çinko giderimi

Çinko diğer metallerle çok sayıda alaşımın yapısına katılabilen bir metaldir. Otomotiv endüstrisinde, elektrikli gereçlerde, diş dolgusunda, oyuncaklarda, deodorantlarda, pillerde ve kaynak işlerinde kullanılır. Aşırı maruziyetlerde deri ve akciğer rahatsızlıklarına neden olmaktadır. Bu nedenle nikel gibi çinko ağır metalinin de atık sulardan giderimi önemlidir (Anonim 2010).

Atık sulardan çinko gideriminde adsorpsiyon kapasitesini yükseltmek amacıyla seçilebilecek optimum çözelti pH değeri yapılan çalışmalarda 6 olarak belirlenmiştir (Şekil 5.2) (Mohan ve Singh 2002; Galiatsatou ve ark. 2002).



Şekil 5.2. Çinko adsorpsiyonu üzerine pH'ın etkisi (Mohan ve Singh 2002)

## 5.2. Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır (Ho ve McKay 1999).

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/l, ppm v.s.) (Ng ve ark. 2003).

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermeleri ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En genel kullanım gören izotermier Freundlich, Langmuir ve BET (Brunauer-Emmet-Teller) denklemleridir. Bu eşitliklerin dışında literatürde geliştirilmiş çok sayıda denklige rastlanır. Her biri farklı durumlarda kullanılan eşitliklerden bazıları, Dubinin-Radushkevich (D-R), Redlich-Peterson, Temkin, Toth, Sips olarak sıralanabilir (Wong ve ark. 2003; Aksu ve Yener 2001).

Yapılan çalışma kapsamında, çevreye zararlı inorganik metallere çinko ve nikelin üretilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve dört farklı adsorpsiyon izoterm modeli kullanılarak elde edilen adsorpsiyon eğrilerinin hangi modele uyum sağladığı belirlenmiştir.

Çalışmada kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) modelleri olup, bu izotermier ile ilgili bilgiler takip eden bölümde verilmektedir.

### 5.2.1. Langmuir izoterm modeli

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalardan dolayı 1932 yılı Nobel Kimya Ödülü sahibi Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için izoterm denklemi türetilmiştir. Tek



tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözülden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir.

Langmuir'in gazların katı yüzeyinde adsorpsiyonu ile teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayanır;

- a) Katalizörlerin bütün yüzeyi, adsorpsiyon için eşit etkinliğe sahiptir.
- b) Adsorplanmış moleküller arasında etkileşme yoktur.
- c) Bütün adsorpsiyon aynı mekanizmayla gerçekleşir.
- d) Yüzeyin her noktası aynı özelliktedir.
- e) Adsorplanan gaz tabakasının katı üzerindeki kalınlığı en fazla monomoleküler bir tabaka olabilir.
- f) Adsorpsiyon ilk başladığında yüzeye çarpan her molekül yüzeyde tutulabilir; fakat adsorpsiyon ilerledikçe ancak yüzeyin örtülmemiş kısmına çarpan moleküller adsorplanabilir (Kılıç 2009).

Yukarıdaki kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki eşitliği türetmiştir;

$$q_e = \frac{(q_m \cdot K_L \cdot C_e)}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (5.1)$$

Bu eşitlik, genellikle verilerin değerlendirilmesinde lineerleştirme şekliyle kullanılır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5.2)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L \cdot C_e} \quad (5.3)$$

şeklinde düzenlenebilir. Burada;

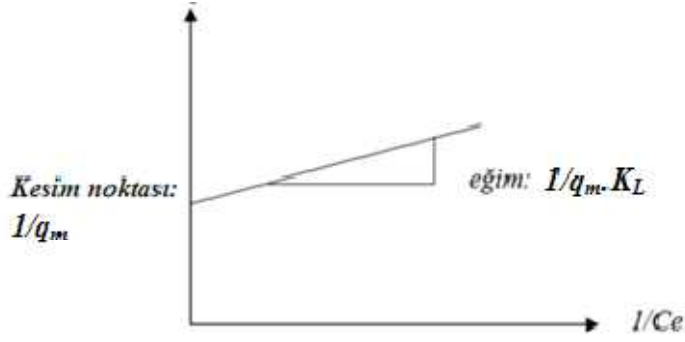
C<sub>e</sub>: Dengedeki çözelti derişimi (mg/l)

q<sub>e</sub>: Gram adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q<sub>m</sub>: Yüzeyde tam bir monomoleküler tabaka oluşturabilmek için gerekli adsorban miktarını gösteren sabit (mg/g)

K<sub>L</sub>: Adsorpsiyon enerjisini belirten Langmuir sabitidir (L/mg).

Adsorpsiyon, Langmuir izotermine uyuyorsa 1/q<sub>e</sub> değerine karşı 1/C<sub>e</sub> değerleri grafiğe geçirildiğinde Şekil 5.4'deki gibi bir doğru elde edilir (Kılıç 2009).



Şekil 5.3. Langmuir adsorpsiyon izotermi (Kılıç 2009)

### 5.2.2. Freundlich izoterm modeli

Model, Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerdeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880–1941) tarafından türetilmiştir (Sarıkaya 2004).

Freundlich bağıntısı adsorplanan madde miktarının denge basıncı ile ilişkisini vermektedir. Bu izoterm genellikle çözeltilerden adsorpsiyon için kullanıldığı gibi, gazların adsorpsiyonu için de kullanılır. Freundlich izotermi, adsorpsiyon ısısının yüzey örtüsü ile logaritmik olarak azaldığını kabul etmektedir. Freundlich izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilebilir.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (5.4)$$

Bu eşitlik, genellikle elde edilen verilerin değerlendirilmesinde lineerleştirilmiş şekliyle kullanılır.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (5.5)$$

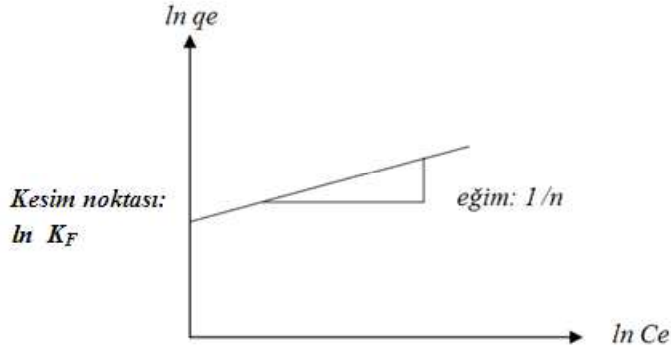
Burada;

$q_e$ : Gram adsorban (adsorplayıcı) başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$C_e$ : Dengedeki çözelti derişimi (mg/l)

$K_F$  ve  $n$ : Freundlich adsorpsiyon izotermine ait sabit parametreler.

$\ln q_e$ 'ye karşı  $\ln C_e$  değerleri grafiğe geçirildiğinde eğer izoterm Freundlich izotermine uyuyorsa Şekil 5.5'de olduğu gibi bir doğru elde edilir. (Freundlich 1906).



Şekil 5.4. Freundlich adsorpsiyon izotermi (Kılıç 2009)

### 5.2.3. Temkin izoterm modeli

Temkin ve Pyzhev, adsorbat molekülleri arasındaki dolaylı etkileşimin adsorpsiyon izotermi üzerine etkilerini dikkate alarak bu modelini türetmişlerdir. Buna göre, adsorpsiyon tabakası üzerindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı adsorbat molekülleri arasındaki etkileşim ile doğrusal olarak azalmaktadır. Temkin eşitliğini veren ifade,

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln A + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln C_e \quad (5.6)$$

olarak oluşturulmuştur. Burada  $B=RT/b$  olacak şekilde bir B sabiti oluşturulabilir.

$q_e$  ye karşı  $\ln C_e$  değerleri grafiğe geçirildiğinde eğer izoterm Temkin izotermine uyuyorsa lineer bir grafik elde edilir. A ve B sabitleri grafiğin eğimi ve kesim noktaları değerlerinden hesaplanarak bulunur (Hameed ve Rahman 2008).

### 5.2.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli

Dubinin ve Radushkevich Polonyi karakteristik eğrisinin, mikrogözenek hacimlerinin adsorpsiyon potansiyeline göre değişimini veren bir Gauss dağılımı olduğunu ileri sürmüşler ve bu eğrinin denklemini,

$$q_e = q_s \exp(-B\varepsilon^2) \quad (5.7)$$

olarak belirlemişlerdir. Burada,

$$\varepsilon = RT \ln \left[ 1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (5.8)$$

denklemleri ile ifade edilmekte olup,

B sabiti: Çözeltiden katı yüzeyine molekül başına adsorplanan maddenin ortalama serbest adsorpsiyon enerjisini (E) veren denkliği oluşturmak için kullanılır ve bu denklik:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (5.9)$$

eşitliği ile ifade edilir.

R: Gaz sabiti (8,31 J/mol K)

T: Mutlak sıcaklık

$\ln q_e$  ye karşı  $\varepsilon^2$  değerleri grafiğe geçirildiğinde eğer izoterm D-R izotermine uyuyorsa lineer bir grafik elde edilir.  $q_s$  ve E sabitleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksenini kestiği noktalardan belirlenir (Hameed ve Rahman 2008).

Bir adsorpsiyonunun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının bulunmasına yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ancak bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir (Ho ve ark. 2002).

## 6. KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR

Tüm dünyada, ekonomik, çevresel, doğal ve sosyal özellikleriyle biyokütle, enerji teknolojilerinde değerlendirilmek üzere tercih edilen önemli bir kaynak haline gelmiştir. Biyokütle kaynaklarından uygun yöntemler kullanılarak fiziksel ve kimyasal özellikleri ile güncel hayatta pek çok uygulama alanı bulan aktif karbon üretimi konusunda yapılan çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Bu bölümde, tez çalışması kapsamında incelenen konularla ilgili literatürde yer alan çalışmalardan örnekler verilmektedir.

Gonzalez ve ark. (2009), biyokütle kaynağı olarak seçtikleri badem kabukları, ceviz kabukları ve zeytin çekirdeklerine piroliz işlemi uygulayarak elde ettikleri katı, sıvı ve gaz ürünlerin enerji içeriklerini incelemişlerdir. Katı üründen su buharı aktivasyonu ile aktif karbon üretiminin amaçlandığı çalışmada biyokütlenin lignoselülozik yapısının aktif karbon gözenekliliği ile bağlantılı olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışma, biyokütlenin aktif karbon üretiminde uygun bir kaynak olduğunu göstermiştir.

Abdel-Nasser ve ark. (2008), pamuk sapından fiziksel ve kimyasal aktivasyon ile elde ettikleri aktif karbonların mikrogözenek yapısı ve yüzey alanlarının geliştirilmesi üzerine çalışmışlardır. Fiziksel aktivasyon işlemi su buharı ile gerçekleştirilmiş, 600°C’de sınırlı bir porozite elde edilirken 700°C’ye çıkıldığında porozite ve yüzey alanında (722 m<sup>2</sup>/g) belirgin bir artış gözlenmiştir. Kimyasal aktivasyon için KOH ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanılmış, KOH ile 3:1 oranında aktive edilerek elde edilen aktif karbonların en yüksek porozite ve yüzey alanına (1307 m<sup>2</sup>/g) ulaştığı görülmüştür.

Adinata ve ark. (2007), palmye kabuklarının K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile 0,5-2,0 doyum oranlarında, 600-1000°C sıcaklıklarda karbonizasyonu ile elde ettikleri aktif karbonların gözenek gelişimi ve verimini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar artan sıcaklık ve doyum oranlarının karbon verimini düşürdüğünü göstermiştir. En yüksek yüzey alanı değerine 1170 m<sup>2</sup>/g değeri ile, 800°C’de 2 saatlik aktivasyon ve 1:1 doyum oranında ulaşılmıştır.

Schröder ve ark. (2007), pirinç samanı, buğday samanı, zeytin çekirdeği, fıstık kabuğu, ceviz kabuğu, kayın ağacı gibi pek çok biyokütle kaynağını kullanarak yaptıkları çalışmada, tüm biyokütlelere 500-600°C sıcaklık ve 10°C/dk.

ısıtma hızında piroliz uyguladıktan sonra 800-900°C sıcaklıklarda su buharı aktivasyonu ile aktif karbon elde etmişlerdir. Sonuç olarak, fındık, ceviz gibi yemişlerin kabuklarından elde edilen aktif karbonlar 1000-1300 m<sup>2</sup>/g yüzey alanı değerine ulaşırken diğer biyokütlelerle ancak 800 m<sup>2</sup>/g değerine çıkılabilmektedir. Çalışma, aktif karbon hammaddesi olarak çok çeşitli biyokütle kaynaklarının kullanılabilirliğini ancak, biyokütle içeriğinin yüksek yüzey alanlı aktif karbon eldesinde önemli bir parametre olduğunu göstermiştir.

Gerçel ve ark. (2006), *Euphorbia rigida*'nın (sütlegün) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kimyasal aktivasyonundan elde ettikleri aktif karbonun tekstil boyar maddelerinden metilen mavisi gideriminde adsorban olarak kullanımını incelemiştir. 741,2 m<sup>2</sup>/g yüzey alanlı aktif karbonun boyar maddeyi adsorplama kapasitesinin bir saatlik bekleme süresi ve 40°C ortam sıcaklığında 114,45 mg/g olduğu belirlenmiştir.

Molina-Sabio ve Rodriguez-Reinoso (2004), zeytin ve şeftali çekirdeklerinin H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH ve ZnCl<sub>2</sub> ile kimyasal aktivasyonundan elde ettikleri aktif karbonların gözenek yapıları üzerine aktivasyon ajanının etkilerini incelemiştir. Elde edilen sonuçlara göre her üç kimyasalın da mikro gözenek yapısını geliştirdiği gözlenirken, aktivasyon derecesi arttıkça KOH ile elde edilen aktif karbonların geniş bir mikro gözenek yapısı oluşturduğu, ZnCl<sub>2</sub> ile elde edilenlerin mikro gözenekler yanında mezo gözenekler de oluşturduğu, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile elde edilenlerin ise çok daha heterojen bir gözenek dağılımına sahip olduğu görülmüştür.

Tay ve ark. (2009), soya fasülyesi küspesinin 600 ve 800 °C'de, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve KOH ile kimyasal aktivasyonundan aktif karbon elde etmişler, aktif karbon gözenek yapısına sıcaklık ve aktivasyon ajanının etkisini araştırmışlardır. Sonuç olarak K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün KOH'a göre gözenek yapısının gelişimi ve karbon verimi açısından daha etkin bir aktivasyon ajanı olduğu görülmüştür. Maksimum yüzey alanı 1352,86m<sup>2</sup>/g değeri ile 800°C sıcaklıkta, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aktivasyonundan elde edilmiştir. Elementel analiz sonuçları tüm aktif karbonların kükürt içeriğinin ihmal edilebilir düzeyde olduğunu göstermiş olmasına rağmen, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların kül ve kükürt içeriğinin minimum değerinde olduğu görülmüştür.

Hameed ve Rahman (2008), aktif karbon üretimi için bambu talaşını kullanmış, elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden fenol giderim kapasitesini araştırmışlardır. Deneyle, 25-200 mg/l başlangıç derişimi, 3-10 pH aralığı ve 30 °C ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiş, elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir, Freundlich, Temkine ve D-R modellerine uygunluğu incelenmiştir. Elde edilen verilerin 149,25mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile Langmuir modeline uygun olduğu görülmüştür. Sonuçlar, hazırlanan aktif karbonların sulu çözeltilerden fenol gideriminde etkili bir adsorban olduğunu göstermiştir.

Çokadar ve ark. (2003), Ni (II) iyonunun sulu ortamdan granül aktif karbon ile giderimine etki eden başlangıç derişimi, pH, temas süresi gibi parametreleri ve adsorpsiyon izotermelerini incelemişlerdir. Çalışmada, granül aktif karbon ile nikel adsorpsiyonunun en iyi Freundlich izotermine uyduğu görülmüş, adsorpsiyon için optimum pH 7, temas süresi ise 8 saat olarak belirlenmiştir.

Erdoğan ve ark. (2005), kaysı çekirdeğinden K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile aktivasyonundan üretilen aktif karbon ile nikel giderimi konusunda çalışmışlardır. Aktivasyon; 373-1173 K sıcaklık aralığında, 10 K/dk ısıtma hızıyla N<sub>2</sub> atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmasında, pH, aktivasyon sıcaklığı, adsorban miktarı ve nikel konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmaların sonucunda nikel giderimi için en uygun aktivasyon sıcaklığının 1173 K ve pH'ın 5 olduğu saptanmıştır. Sonuçların Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür.

Çetin ve Pehlivan (2007), aktif karbon ve uçucu küllerin sulu çözeltilerden nikel ve çinkoyu adsorplama kapasitelerini karşılaştırdıkları çalışmada temas süresi, pH, başlangıç metal derişimi, adsorban miktarı gibi parametrelerin adsorpsiyona etkilerini incelemişlerdir. 20°C' de gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonucu Ni ve Zn için en uygun temas süresi 1 saat, pH değeri ise 4 olarak belirlenmiştir. Her iki metalin de başlangıç derişiminin arttırılması ile adsorbanın adsorplama kapasitesinin düştüğü görülmüştür. Uçucu külün adsorplama kapasitesinin ise kalsiyum (CaO) içeriğinin arttırılması ile yükseldiği

saptanmıştır. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır.

Mohan ve Singh (2002), atık sulardan ağır metallerin giderimi için varolan yüksek maliyetli yöntemler yerine, tarımsal atık olan küspeden daha düşük maliyetlerle aktif karbon üretimini araştırmışlardır. Yapılan deneyler sonucu elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu yapılarak Cd ve Zn metallerini adsorplama kapasitesi incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri hem her bir metal için ayrı ayrı hem de Cd-Zn ikili karışımı için gerçekleştirilmiş, tekli ve ikili adsorpsiyon çalışmaları sonucu aktif karbonun kadmiyumu adsorplama kapasitesinin çinkoyu adsorplama kapasitesinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Deneylerde elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich modellerine uyarlanmış ve her iki sistem için de Freundlich adsorpsiyon modelin daha uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



## 7. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde hammaddeye uygulanan analizler, piroliz ve aktivasyon işlemleri, elde edilen katı ve sıvı ürünler ile aktif karbonların karakterizasyonları hakkında bilgiler verilecektir.

### 7.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler

- Çalışmada kullanılan *Euphorbia rigida* örnekleri Akdeniz Bölgesi'nden toplanmış, laboratuvar ortamında kurumaya bırakıldıktan sonra değirmende öğütülerek depolanmıştır.
  - Öğütülen hammadde, sekiz farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenerek ortalama parçacık boyutu hesaplanmıştır.
  - Hammaddenin yığın yoğunluğu, nem, uçucu madde ve kül miktar tayinleri Çizelge 7.1'de verilen standartlara uygun olarak gerçekleştirilmiştir.
  - Hammaddenin içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla elementel analizi gerçekleştirilmiştir. Hammaddenin üst ısı değeri (ÜİD) kalorimetre bombası kullanılarak belirlenmiştir.
  - Hammaddenin ısı bozunmasını incelemek amacıyla termogravimetrik analizi (TGA) gerçekleştirilmiş,
  - Karbon iskeletini belirlemek amacıyla katı hal  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu,
  - İçerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR spektrumu,
  - Yüzey yapısının gözlemlenmesi amacıyla SEM (taramalı elektron mikroskop) görüntüsü alınmış,
  - İçerdiği elementleri belirlemek amacıyla EDX analizi ve
  - İçerdiği minerallerin belirlenmesi amacıyla toz haline getirilmiş olan külünün 0 ile 90° arasında 2°/dakika tarama hızında XRD analizi gerçekleştirilmiştir.
- Analizlerin gerçekleştirildiği cihazlar Çizelge 7.2'de verilmiştir.

**Çizelge 7.1.** Hammaddeye uygulanan analizler ve kullanılan standartlar

<b>Analiz</b>	<b>Yöntem</b>
Nem	ASTM D 2016-74
Kül	ASTM D 1102-84
Uçucu Madde	ASTM E 897-82
Yığın Yoğunluğu	ASTM E 873-82

**Çizelge 7.2.** Hammaddeye uygulanan analizler ve kullanılan cihazlar

<b>Analiz</b>	<b>Cihaz</b>
Eleme	Retsh–Vibra Elek Seti
Elementel Analiz	Carlo Erba EA 1108
Üst Isıl Değer	IKA C 200
<sup>13</sup> C-NMR	Bruker Ultrashields 500 Plus
FTIR	Bruker Tensor 27
SEM-EDX	EVO 50
XRD	Rigaku X-Ray Diffractometer

## **7.2. Piroliz ve Aktivasyon**

Bu çalışmada, hammadde olarak seçilen *Euphorbia rigida* ile 550°C sıcaklık ve 10°C/dakika ısıtma hızında piroliz deneyleri gerçekleştirilmiş, sabit yataklı reaktörde elde edilen sıvı ve katı ürünler karakterizasyonu yapılmak üzere ayrılmıştır. Sıvı ürünler sütun kromatografisi yöntemiyle alt fraksiyonlara ayrıştırılırken, katı ürüne aktifleşme basamağı uygulanarak aktif karbon olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

### **7.2.1. Piroliz**

Hammaddenin pirolizi sabit yataklı reaktörde (Şekil 7.1) gerçekleştirilmiştir. Reaktör 316 paslanmaz çelikten yapılmış olup, 400 cm<sup>3</sup> hacindedir ve reaktörü çevreleyen 2000 W ısıtıcı rezistanslı, asbest ile izole edilmiş fırın bulunmaktadır. Deneylerde 0,425<Dp<1,25 mm parçacık boyutunda 20 g hammadde tartılarak reaktörün içine yerleştirilmiştir. Reaktör içerisinde

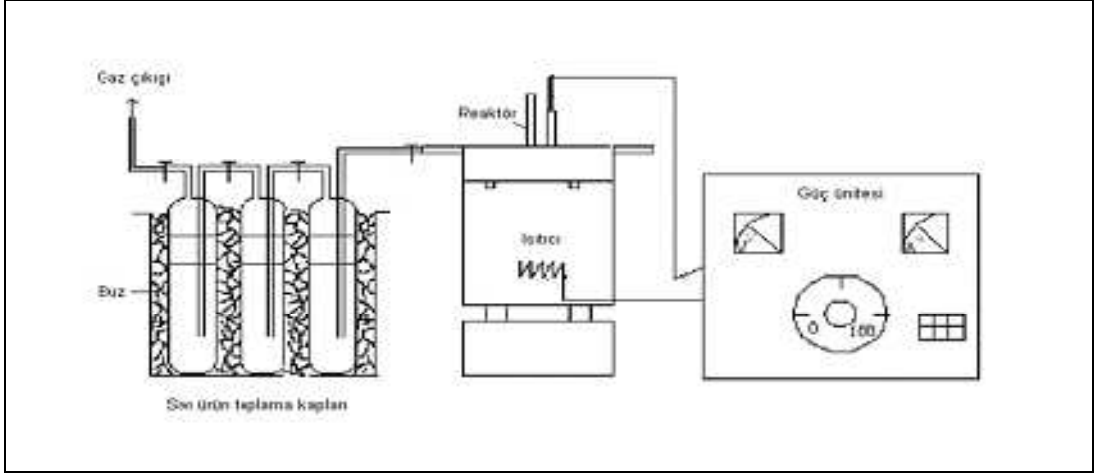
bulunan sepetin yüksekliği 8 cm'dir ve 20 g biyokütlenin sepet içinde yüksekliği en fazla 4 cm'dir. Deney süresince reaktör sıcaklığı fırının üst tarafından reaktörün içine yerleştirilen ısıl-çift ile denetlenmiştir. Deneylerde, denetleme panelinden istenen sıcaklık ve ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanarak deney süresince, piroliz sıcaklığı istenen değere geldikten sonra deneye son verilmiş ve reaktör soğumaya alınmıştır.

Piroliz işlemi sonunda, sıvı toplama kaplarına birikmiş olan sıvı ürün-su karışımı, diklorometan (DCM) çözücüsü ile yıkanarak alınmış ve oluşan su ayrılarak, miktarı belirlenmiştir. Sıvı ürün ise, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'dan geçirildikten sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsünden kurtarılmış ve verimi hesaplanmıştır. Reaktörde kalan katı ürün, doğrudan tartılarak verimi hesaplanmıştır. Deneyler süresince sistemi terk eden gaz ürün akış hızı ve retort sıcaklığı sürekli ölçölmüştür. Statik, azot ve su buharı ortamlarında gerçekteştirilen piroliz işleminde, sürükleyici gaz olarak azot veya su buharının kullanıldığı deneyler için akış hızı ayarlanarak (100 cm<sup>3</sup>/dk azot için, 0,5cm<sup>3</sup>/dk su buharı için) reaktöre üst kısımdan bağlantı yapılmış, hammaddenin tamamının akışkan ile teması sağlanmıştır.

### 7.2.2. Aktivasyon

Hammaddenin pirolizi sonucu statik ortamda elde edilen katı ürün asidik (HCl), bazik (KOH) ve tuz (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) özelliğine sahip kimyasallar ile farklı oranlarda doyurularak ikinci ısıl işlem uygulanmıştır (şekil 7.1).

Kimyasallar ile doyurulan katı ürüne sabit yataklı reaktörde 10°C/dakika ısıtma hızıyla, 550 °C son sıcaklıkta azot ortamında piroliz uygulanmış, elde edilen katı ürünün karakterizasyonu yapılmış ve bu basamak kimyasal aktivasyon olarak adlandırılmıştır. Seçilen kimyasallar ile % 25, % 50 ve % 100 oranlarında doyurulan katı ürünler manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırdıktan sonra 24 saat boyunca karanlık ortamda, oda sıcaklığında bekletilmıştir. Ardından 85 °C sıcaklıktaki etüvde 48 saat boyunca kurutularak aktivasyon için hazır hale getirilmıştir.



**Şekil 7.1.** Sabit yataklı piroliz deney düzeneği

Aktivasyon sonrasında elde edilen katı ürün (aktif karbon) kimyasallarından arındırılması amacıyla 100 °C sıcaklıkta saf su ile pH nötr olana dek yıkanmıştır. Tüm aktif karbonlar yıkama işleminden sonra 105 °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur.

### 7.3. Karakterizasyon

#### 7.3.1. Piroliz sıvı ürününün karakterizasyonu

Karakterizasyon işlemleri, en yüksek verime ulaşılan su buharı pirolizinden elde edilen sıvı ürün için gerçekleştirilmiştir.

Sıvı ürünün;

- C, H, N ve O miktarını belirlemek amacıyla elementel analizi,
- Yapısında bulunan hidrojenler ve karbonlar ile bunların birbirlerine göre konumlarının belirlenmesi amacıyla  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  analizleri gerçekleştirilmiş,
- İçerdiği hidrokarbonları (alkanlar, alkenler, dallanmış alkenler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar) ve polar bileşikleri ayırabilmek amacıyla sütun kromatografisi uygulanmıştır.

Kromatografi için 100 cm uzunluğunda ve 1,5 cm iç çapında bir sütun kullanılmış, sütunun en altına cam yünü ve onun üzerine (sütunun  $\frac{3}{4}$  ü kadar) 600°C de 8 saat boyunca aktive edilmiş, 70–230 Mesh parçacık boyutundaki

silikajel doldurulmuştur. Fraksiyonlama işleminden önce, sıvı üründen yaklaşık 1 g tartılmış ve 100 ml n-pentanda 24 saat bekletilmiştir. Pentanda çözünen kısmın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulup, verimi hesaplanmıştır. Daha sonra, bir miktar aktive edilmiş silikajel ile çözücüsü uçurulan kısım hamur haline getirilmiş ve elde edilen hamur, önceden hazırlanan sütunun üst kısmına konmuştur. Sütunun üst kısmından artan polariteye bağlı olarak pentan, toluen ve metanol çözücülerini geçirilerek, sütundan sırasıyla alifatik hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar ve polar bileşikler alınmıştır.

Sıvı ürün ve sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının;

- FT-IR spektrumları alınmış,

Sıvı ürünün ve sıvı ürünün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan alt fraksiyonunun;

- GC-MS kromatogramları alınmıştır.

### 7.3.2. Piroliz katı ürünlerinin ve aktif karbonların karakterizasyonu

Statik ortamda gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucu elde edilen katı ürününün ve katı ürünün farklı kimyasallarla farklı oranlarda doyurulması ile elde edilen aktif karbonların;

- Nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon değerleri ile yığın yoğunlukları Çizelge 7.3’de verilen yöntemlerle belirlenmiştir.
- C, H, N ve O miktarlarını belirlemek amacıyla elementel analizleri gerçekleştirilmiştir.

**Çizelge 7.3.** Piroliz katı ürünü ve aktif karbonların ön analiz ve yığın yoğunluğu analizinde kullanılan yöntemler

Analiz		Yöntem	
		Katı Ürün	Aktif Karbon
Ön Analiz	Nem	ASTM D 1762-84	ASTM D 2867-83
	Uçucu madde	ASTM D 1762-84	-
	Kül	ASTM D 1762-84	ASTM D 2866-83
Yığın Yoğunluğu		ASTM E 873-82	ASTM E 873-82

- İçerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR spektrumları alınmıştır.
- Yüzey morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla SEM (taramalı elektron mikroskop) görüntüleri çekilmiştir.
- İçerdikleri elementlerin belirlenmesi amacıyla EDX analizleri yapılmıştır.
- İnorganik yapılarının belirlenmesi amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.
- pH değerlerinin belirlenmesi amacıyla 0,500 g örnek üzerine 20 ml 100°C’de saf su eklenmiş ve 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Oda sıcaklığına soğuması beklendikten sonra pH metre ile süzölen suyun pH’ı ölçölmüştür.
- Yüzey alanlarının belirlenmesi amacıyla, 30-70 mg olarak tartılan örneklere ilk aşamada outgassing işlemi uygulanmış, ardından örneklerin 77 K’de N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi alınmıştır. Örneklere yüzey alanları BET eşitliği ile hesaplanmıştır. P/P<sub>0</sub>, bağıl basınç değeri 0,995 olduğunda toplam gözenek hacmi bulunmuş, v-t eğrilerinden yararlanılarak mikro gözenek alanları hakkında bilgi edinilmiştir.
- Katı ürün ve aktif karbonlar üzerine adsorbe edilmiş iyot miktarını belirlemek amacıyla iyot sayısı analizleri gerçekleştirilmiştir. İyot sayısı analizi için, ASTM D4607-94 standardına uygun olarak seçölen 3 farklı miktarda örnek erlenlere alınıp herbirine 10ml %5’lik HCl çözeltisi eklenmiştir. Elde edilen karışım, 30 sn süreyle kaynatılarak analiz sonucuna etki edebilecek kükürtün uzaklaştırılması sağlanmıştır. Oda sıcaklığına soğutulan örnekler üzerine 100 ml, 0,1N iyot çözeltisi ilave edilerek ağız kapalı erlenler 30 saniye çalkalanmış ve hızla süzölmüştür. 50 ml filtrat 0,1 N sodyum tiosölfat ile titre edilmiştir (uçuk pembe renk oluşuncaya kadar). Ardından 2 ml nişasta indikatör olarak eklenerek çözelti renksiz oluncaya kadar titrasyona devam edilmiştir. Titrasyonda harcanan sodyum tiosölfat hacmi, iyot sayısı hesabında kullanılmıştır.
- Piroliz katı ürününe ve aktif karbona yapılarında bulunan yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla Boehm titrasyonu uygulanmıştır. Boehm titrasyon metoduna göre asidik yüzey oksit grupları NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve

NaHCO<sub>3</sub> gibi farklı bazlarla nötrale edilerek, bazik yüzey oksit grupları ise HCl ile nötrale edilerek belirlenmektedir. NaHCO<sub>3</sub> sadece karboksilik grupları nötrale ederken, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> karboksilik ve laktan gruplarını, NaOH ise karboksilik, laktan ve fenolik grupları nötrale etmektedir. Üretilen aktif karbon numunelerindeki ve piroliz katı ürünündeki asidik ve bazik yüzey oksit gruplarını nötrale etmek amacıyla 1,5 g aktif karbon örneğine 50 ml, 0,05M NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> ve HCl çözeltileri eklenmiştir. Ağzı kapalı aktif karbon-çözelti karışımları 24 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda bekletilmiş ardından süzölmüştür. Belirlenen miktardaki süzöntü asidik gruplar için NaOH, bazik gruplar için ise HCl ile titre edilmiştir. Titrasyon sarfiyatından aktif karbonun asidik ve bazik grupları hesaplanmıştır.

- En yüksek yüzey alanlı aktif karbonun çinko, nikel ve çinko-nikel ikili karışımını içeren sulu çözeltilerden bu iki ağır metali adsorplama kapasitesi araştırılmıştır. Model Ni, Zn ve Ni-Zn karışımı çözeltileri için 1000 ppm'lik stok çözeltiler hazırlanmıştır. Stok çözeltiler Nikel için Nikel(II) nitrat heksahidrat (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) ile, Zn için Çinko(II) nitrat heksahidrat (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) ile hazırlanmıştır.

Adsorpsiyon çalışmaları, konu ile ilgili yapılan literatür taramaları sonucu optimum adsorban miktarı 0,1 g ve optimum pH değeri çinko ve nikel için 6 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Deneyleerde, çözelti konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisini incelemek amacıyla. 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm'lik metal çözeltileri kullanılmış, adsorpsiyon süresinin adsorpsiyona etkisini incelemek amacıyla ise 30, 60, 90, 120, 150, 180 dakika ve 15 saatten oluşan yedi farklı adsorpsiyon süresi denenmiştir.

Tüm adsorpsiyon deneyleri oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Deneyler kesikli olarak yapılmış ve karıştırma uygulanmamıştır.

Karakterizasyon aşamasında ürünlere uygulanan analizler ve analizlerin gerçekleştirildiği cihazlar Çizelge 7.4'de verilmektedir.

**Çizelge 7.4.** Analizler ve gerçekleştirildiği cihazlar

<b>Analiz</b>	<b>Cihaz</b>
Elementel Analiz	Carlo Erba EA 1108
<sup>1</sup> H-NMR / <sup>13</sup> C-NMR	Bruker Ultrashields 500 Plus
GC-MS	HP 6890 (GC) - 5973 (MS)
FT-IR	Bruker Tensor 27
SEM-EDX	Jeol Cam Scan, EVO 50
XRD	Rigaku X-Ray Diffractometer
Yüzey Alanı	Quantachrome Autosorb 1
AAS	Varian AA 240 FS



## 8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak bir enerji bitkisi olan *Euphorbia rigida* seçilmiş ve sabit yataklı reaktörde, düşük ısıtma hızında piroliz işlemi uygulandığında elde edilen ürün verimleri hesaplanmış, pirolizden elde edilen sıvı ve katı ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır.

Bu bölümde sırasıyla hammaddenin özellikleri, piroliz ürün verimleri, sıvı ürünün karakterizasyonu, katı ürünün karakterizasyonu, katı üründen kimyasal aktivasyon ile aktif karbon eldesi ve aktif karbonun karakterizasyonu ve son olarak elde edilen en yüksek yüzey alanlı aktif karbonların nikel, çinko ve çinko-nikel karışımlarını adsorplama kapasiteleri verilecektir.

### 8.1. Hammaddenin Özellikleri

Piroliz işlemi uygulanacak hammadde havada kurutulmuş, öğütülmüş, sekiz farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir. Hammaddeye ön ve elementel analizler uygulanmıştır.

Deneylede 0,6-1,25 mm arasında parçacık boyutuna sahip örnekler kullanılmıştır. Bu parçacık boyutunda *Euphorbia rigida* için yığın yoğunluğu 307 kg/m<sup>3</sup> olarak bulunmuştur. Ardından hammaddeye ön ve elementel analizler uygulanmıştır. Çizelge 8.1’de hammaddeye uygulanan ön analiz sonuçları verilmiştir.

Hammaddenin kuru külsüz temelde hesaplanan elementel analiz sonuçları ve kalorimetrik bomba kullanılarak belirlenen üst ısıl değeri Çizelge 8.2’de verilmiştir. Hammaddenin atomik hidrojen/karbon ve oksijen/karbon oranları sırasıyla 1,39 ve 0,69 olarak hesaplanmış, üst ısıl değeri ise 16,77 MJ/kg olarak bulunmuştur.

**Çizelge 8.1.** *Euphorbia rigida* ön analiz sonuçları

Analiz	Yöntem	% Ağırlıkça
Nem	ASTM D 2016-74	3,0
Kül	ASTM D 1102-84	6,4
Uçucu Madde	ASTM E 897-82	76,8
Sabit Karbon	Farktan hesaplanmıştır	13,8

**Çizelge 8.2.** *Euphorbia rigida* elementel analiz sonuçları, üst ısı değeri, molar gösterimi (Alındığı gibi)

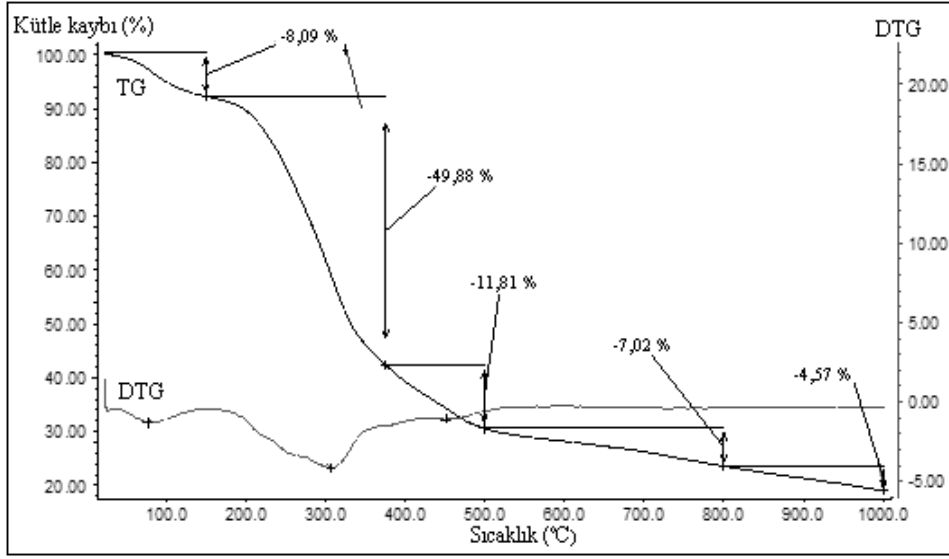
Bileşen (% Ağırlıkça)	<i>Euphorbia rigida</i>
C	48,53
H	5,67
N	0,96
S	-
O*	44,84
H/ C	1,39
O/ C	0,69
Molar Gösterimi	CH <sub>1,39</sub> N <sub>0,02</sub> O <sub>0,69</sub>
Üst ısı değeri (MJ/kg)	16,77

\* Farktan hesaplanmıştır.

### 8.1.1. Hammaddenin TGA analizi

*Euphorbia rigida*'nın ısı davranışının belirlenmesi amacıyla TGA analizi gerçekleştirilmiştir. Biyokütlenin ısı davranışının belirlenmesinde kimyasal bileşim, ısıtma hızı, atmosfer, sıcaklık ve inorganik madde içeriği etkilidir (Uzun 2005).

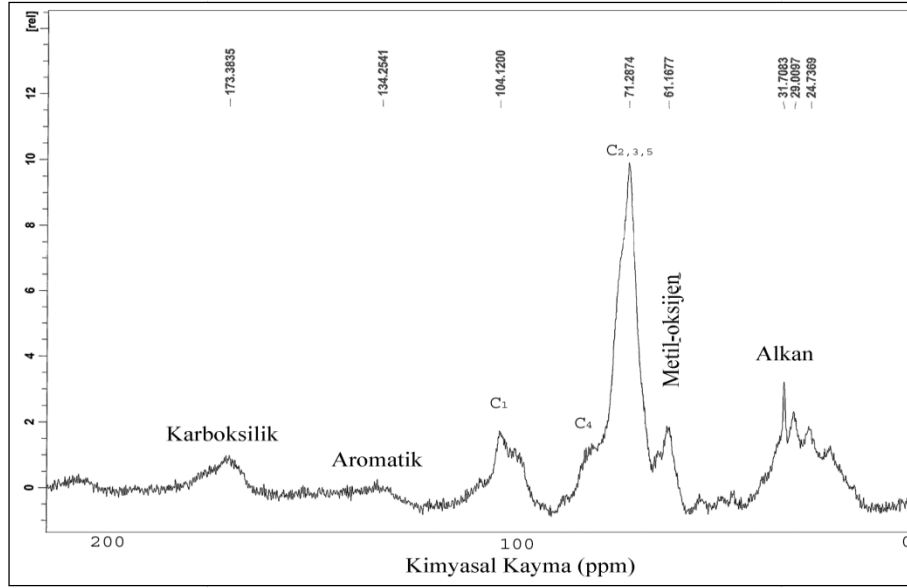
Biyokütlenin ısı bozunma eğrisi genel olarak üç ana bölüme ayrılabilir. 80-120 °C arasında görülen birinci kütle kaybı hammaddede bulunan nemin giderilmesi sonucunda oluşur. İkinci bölüm ise piroliz reaksiyonlarının olduğu ve hammaddenin kütle kaybının en fazla olduğu kısımdır. Genellikle 150 °C'den başlayan kütle kaybı 400 °C'ye kadar devam eder. Son bölümde ise kütle kaybı giderek azalır ve neredeyse sabit bir hal alır (Zhang ve ark. 2006). Şekil 8.1'de verilen ısı bozunma eğrisi incelendiğinde *Euphorbia rigida*'nın içerdiği nemin 80-150 °C arasında uzaklaştırıldığı ve 150 °C'den sonra 375 °C'ye kadar ani kütle kaybına sebep olan piroliz reaksiyonlarının gerçekleştiği görülmektedir. Ani kütle kaybı 375°C'de sonlanmaktadır ve bu sıcaklıktan sonra kütle kaybı yavaşlayarak 550 °C civarında sabitlenmektedir.



Şekil 8.1. Euphorbia rigida TG-DTG eğrileri

### 8.1.2. Hammaddenin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

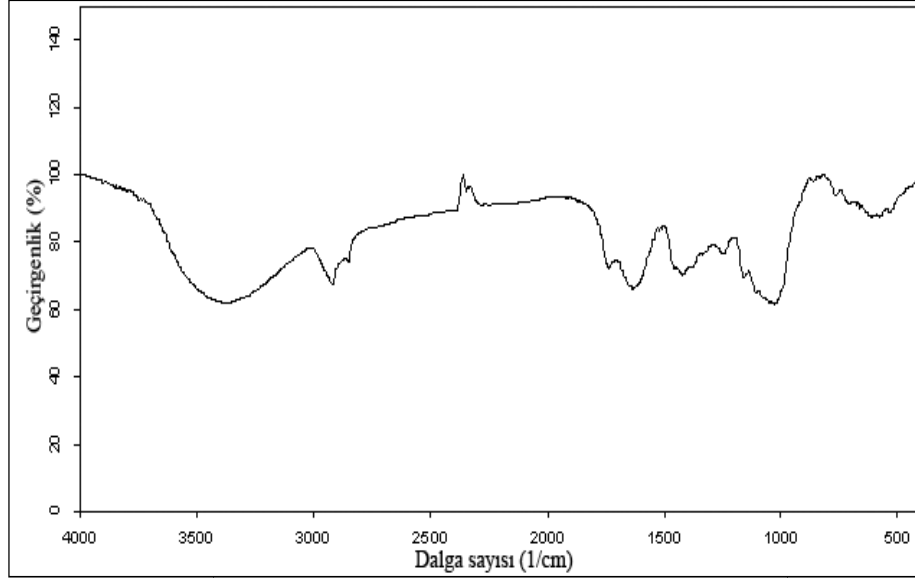
Isıl işlem uygulanan hammaddenin karbon iskeletinin belirlenmesi amacıyla  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu alınmıştır. Biyokütle genel olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmaktadır. Şekil 8.2’de görülen NMR spektrumu biyokütlenin bu lignoselülozik yapısını destekler niteliktedir. 105 ppm civarında görülen pik C1; 72-75 ppm’de görülen geniş pik C-2,3,5; 82-88 ppm’de görülen pik C-4 ve 61-65 ppm arasında görülen pik C-6 karbonlarının varlığını göstermektedir. Hemiselülozun yapısında bulunan asetat grupları 19,5-20,5 ppm arasında metil karbon, 171,5-173 ppm arasında karboksil karbon olarak kendilerini göstermekte olup, hemiselozun yapısında bulunan diğer karbonlar, selüloz ile aynı bölgelerde soğurma verdiklerinden selüloz pikleri ile çakışmaktadırlar. Lignin ise aromatik yapıya sahip olup, 115-150 ppm kayma gerilimi aralığında görülen tüm pikler bu aromatikliği doğrulamaktadır. Ligninde bulunan metoksi grupları 54-56 ppm arasında görülürken, alifatik karbonlar selüloz ve hemiselülozdan kaynaklanan piklerle çakışmaktadır (Apaydın Varol 2007).



Şekil 8.2. *Euphorbia rigida*  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

### 8.1.3. Hammaddenin FT-IR spektrumu

*Euphorbia rigida*'ya ait FT-IR spektrumu Şekil 8.3'de verilmiştir. Spektrumda; 3300-3600  $1/\text{cm}$ 'de görülen geniş ve yaygın -OH adsorpsiyon pikleri alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını; 2950-2800  $1/\text{cm}$ 'de görülen pik ise asimetric ve simetric C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 1770-1650  $1/\text{cm}$  civarında görülen pikler karbonil gruplarını temsil ederken, 1650-1600  $1/\text{cm}$  arasında görülen pikler, aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden, 1060-1000  $1/\text{cm}$  civarında görülen pikler ise C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 8.3. Euphorbia rigida FT-IR spektrumu

Çizelge 8.3. Euphorbia rigida FT-IR sonuçları

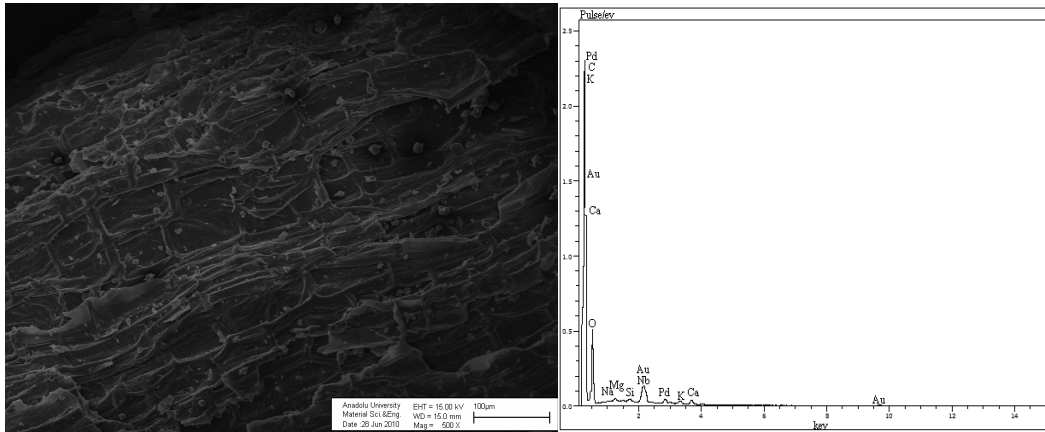
Dalga sayısı (1/cm)	Fonksiyonel grup	Atomik yapı ve gruplar	Euphorbia rigida
3600-3300	O-H gerilim bandı	Hidroksil, asit, fenol	3392
2950-2800	C-H gerilim bandı	Alifatik, olefinik ve aromatik yapılar	2857/2924
1770-1650	C=O gerilim bandı	Karbonil	1644/1688/1744
1650-1600	C=C gerilim bandı	Olefinik yapılar	1644
1650-1500	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar	1525/1550/1644
1480-1420	C-H bükülme bandı	Alifatik yapılar	1426/1462
1430-1360	O-H veya C-H bükülme bandı	Hidroksil, asit, fenol, olefinler ve metil	1426
1300-1200	C-O gerilim bandı	Doyurulmamış eterler	1256
1200-1000	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	1028
1060-1000	C-O gerilim bandı	Doyurulmuş eterler, birincil veya ikincil hidroksiller	1028
900-700	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	709

#### 8.1.4. Hammaddenin SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları

Hammaddenin Şekil 8.4’de verilen SEM görüntüsü incelendiğinde genel olarak gözenekli olmayan bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Yüzey alanının sifıra yakın bir değerde olması bu görüşü desteklemektedir. Farklı açılardan alınan görüntüler lignoselülozik yapıya sahip olan hammaddenin kapalı kanallardan oluştuğunu göstermektedir.

EDX analizi maddelerin bileşiminde bulunan elementlerin tayininde kullanılan bir yöntemdir. EDX analizinin temelinde her bir elementin yaydığı X ışın değerlerinin birbirinden farklı olması yatar. Biyokütlenin özellikle inorganik bileşimi hakkında nitel olarak fikir vermektedir ve kül içeriği ile karşılaştırma yapmaya olanak sağlamaktadır (Apaydın Varol 2007).

Şekil 8.4’de SEM görüntüsünün devamı olarak verilen EDX analizi sonucu incelendiğinde C, Ca, K, Pd, Au ve O elementlerinin en belirgin pikleri verdiği görülmektedir. Pd ve Au elementlerinin SEM görüntüsü almak amacıyla gerçekleştirilen kaplama işlemi sonucu yapıya dahil olduğu düşünülürse, hammaddenin temel olarak karbon, oksijen, kalsiyum ve potasyum elementlerinden oluştuğu söylenebilir. Bunların yanı sıra silisyum, magnezyum, sodyum gibi elementler de biyokütle bileşimini oluşturmaktadır.



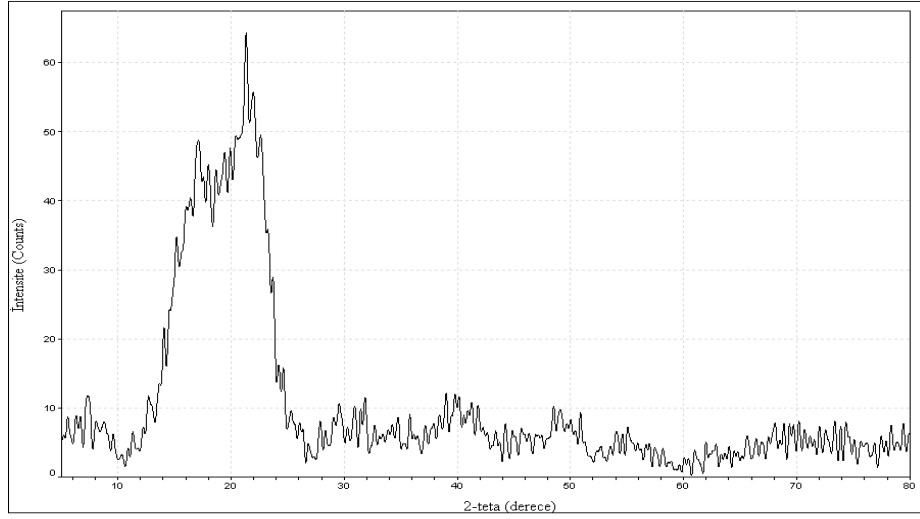
Şekil 8.4. *Euphorbia rigida* SEM görüntüsü ve EDX analizi

### 8.1.5. Hammadde ve külünün XRD analizi

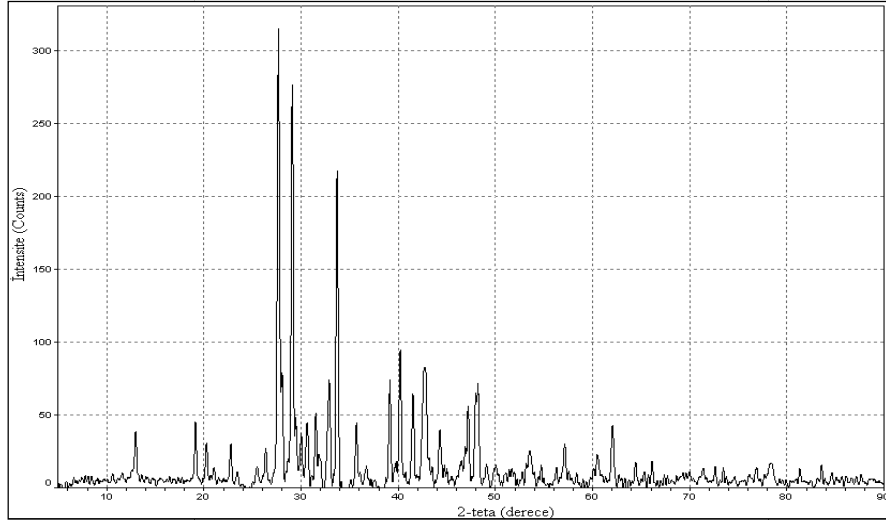
Biyokütlenin yapısında bulunan inorganik kısım Na, K gibi alkali metaller, Mg, Ca gibi toprak alkali metaller ve S, Cl, N, P, Si, Al gibi diğer bileşenler ile ağır metallardan (Cd, Zn, As, Pb, Cu, Hg) oluşmaktadır. Biyokütle içeriğinin çok küçük bir kısmını oluşturan inorganik kısımdan yanma olayı sonucu geriye kalan kısma kül adı verilir. Biyokütle yapısında bulunan alkaliler bazen kül tortularının oluşmasına, topaklaşmaya, korozyona sebebiyet verirken partikül dağılımında önemli rol oynamaktadır. Cl ve S korozyona ve seçici katalitik indirgeme katalizörlerinin zehirlenmesine sebep olabilmektedir. Yapıda bulunan ağır metaller ise çevresel bazı problemlere sebep olarak gösterilebilmektedir (Bridgwater 2003).

Biyokütlenin ve biyokütle külünün inorganik bileşenlerinin belirlenmesi amacıyla X ışınları difraktometresi (XRD) analizi yapılmıştır. Şekil 8.5’de verilen XRD spektrumu hammaddenin inorganik içeriği hakkında bilgi vermektedir. Spektrumda en dikkat çekici piklerin karbon ve kalsite ( $\text{CaCO}_3$ ) ait olduğu görülmektedir. Hammadede bulunan karbonun 10-28 2-teta aralığında vermiş olduğu geniş pik yapıdaki diğer inorganikleri bastırması sebebiyle spektrum, hammadde külünün spektrumuna (Şekil 8.6) göre oldukça sadedir.

Şekil 8.6’da verilen XRD spektrumu hammaddeye ait külün içeriği hakkında bilgi vermektedir. Analiz sonuçlarına göre hammadde külü çinko, magnezyum, silisyum, potasyum, demir gibi elementleri içermektedir. En şiddetli görülen pikler  $\text{FeMo}_6\text{Se}_8$  (demir molibdenyum selenid),  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  ve  $\text{CaCO}_3$  (kalsit) bileşiklerine aittir.



Şekil 8.5. *Euphorbia rigida* XRD spektrumu)



Şekil 8.6. *Euphorbia rigida* külü XRD spektrumu

## 8.2. Piroliz Sonuçları

Bu çalışmada hammadde olarak seçilen *Euphorbia rigida*'nın sabit yataklı reaktörde, yavaş ısıtma hızında, belirli bir sıcaklıkta piroliz deneyleri gerçekleştirilmiş ve yapılan deneylerde ürün verimleri kuru külsüz bazda hesaplanmıştır. Daha önce yapılmış olan çalışmalardan bilindiği üzere piroliz ürün veriminde en önemli etken piroliz son sıcaklığıdır. Farklı biyoküteller için benzer reaktörlerde yapılmış çalışmalar sıvı ürün veriminin 500-550°C arasında en yüksek değerine ulaştığını göstermiştir (Apaydın Varol 2007). Bu nedenle yapılan çalışmada sıvı ürünün de değerlendirilmesi göz önünde bulundurularak piroliz son



sıcaklığı 550°C olarak seçilmiştir. Isıtma hızının 10°C/dakika olarak seçildiği piroliz işlemleri su buharı ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu koşullarda gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda piroliz dönüşümü % 82,5 olarak hesaplanmış, katı ve sıvı ürün verimleri sırasıyla % 17,5 ve % 28,6 olarak bulunmuştur. Piroliz ürün verimleri Çizelge 8.4'de verilmiştir.

### 8.3. Piroliz Sıvı Ürününün İncelenmesi

Biyokütlenin sabit yataklı reaktörde su buharlı pirolizinden elde edilen sıvı ürüne öncelikle elementel analiz uygulanarak C, H, N ve O içeriği belirlenmiş ve üst ısıl değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 8.5'den de görülebileceği gibi sıvı ürünün üst ısıl değeri 37,35 MJ/kg olarak hesaplanmış, hidrojen/karbon oranı 1,58 ve oksijen/karbon oranı ise 0,17 olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 8.4.** Piroliz ürün verimleri

Ortam	Sıvı ürün verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
Statik	22,5	22,6	54,9
Azot	23,2	23,1	53,7
Su buharı	28,6	17,5	53,9

\* Gaz ürün+su

**Çizelge 8.5.** Sıvı ürünün elementel analiz sonuçları, üst ısıl değeri ve molar gösterimi

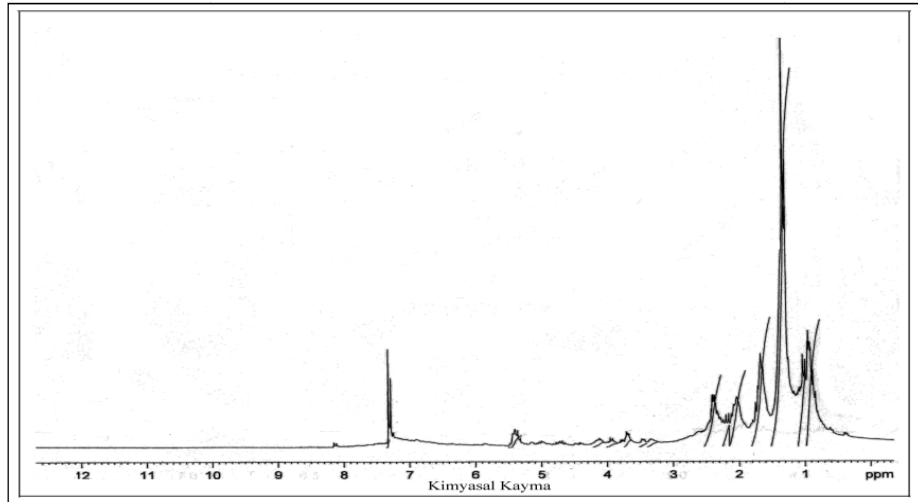
Bileşen (% Ağırlıkça)	Sıvı ürün
C	72,93
H	9,67
N	0,86
O*	16,54
H/ C	1,58
O/ C	0,17
Molar gösterimi	CH <sub>1,58</sub> N <sub>0,01</sub> O <sub>0,17</sub>
Üst ısıl değer (MJ/kg)	37,35

\* Farktan hesaplanmıştır.

### 8.3.1. Piroliz sıvı ürününün $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları

Sabit yataklı reaktörde uygulanan piroliz işleminden elde edilen sıvı ürünün yapısının aydınlatılması amacıyla  $550\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları (Şekil 8.7 ve Şekil 8.8) alınmış ve sonuçları Çizelge 8.6 ve 8.7’de verilmiştir. Sıvı ürünün ağırlıklı olarak alifatik bileşikler içerdiği görülmektedir. Alifatiklerden sonra aromatik ve olefinik bileşiklerin varlığı dikkat çekmektedir. Bu sonuçlar GC-MS kromatogram sonuçları ile uyum içerisindedir.

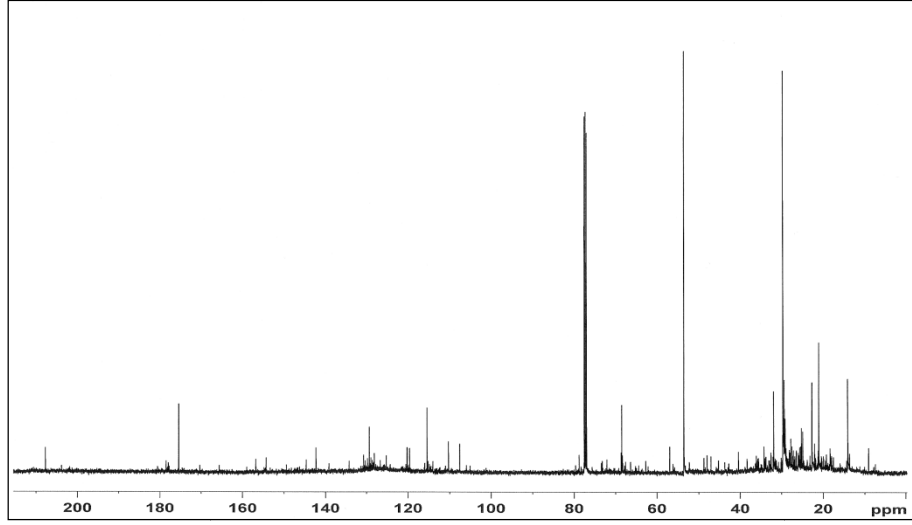
$^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarında genel olarak gözlenenler: 160-185 ppm arasında karboksilik asit karbonu (-COOH), 120-160 ppm arasında aromatik karbonlar (Ar-), 100-160 ppm arasında alınan sinyaller -OCH<sub>3</sub> grubuna bağlı karbonları (C-OCH<sub>3</sub>) ve OH’a bağlı karbonları (C-OH), 60-0 ppm arasında görülen pikler de alkil (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-) karbonlarıdır.



Şekil 8.7. Piroliz sıvı ürünü  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Çizelge 8.6. Piroliz sıvı ürünü  $^1\text{H-NMR}$  sonuçları

Fonksiyonlu grup (proton tipi)	Kimyasal Kayma Aralığı $\delta$ (ppm)	Sıvı Ürün
Aromatikler	6,0-9,0	11,27
Olefinikler	4,0-5,0	0,75
Alifatikler	0,5-4,0	86,15
Diğer	-	1,83



Şekil 8.8. Piroliz sıvı ürünü <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

Çizelge 8.7. Piroliz sıvı ürünü <sup>13</sup>C-NMR sonuçları

Fonksiyonlu grup	Kimyasal Kayma (ppm)	Sıvı ürün (%)
Keton veya aldehitler	215-195	0,55
Esterler	175-164	1,41
Aromatik veya alkenler	156-104	11,11
Asetilenler	96-75	19,13
Metil-Oksijen	56-44	18,77
Metil, metilen, alkanlar	42-4	49,02

### 8.3.2. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması

Hammaddeden sabit yataklı reaktörde su buharı ortamında elde edilen sıvı ürüne uygulanan sütun kromatografisi ile alifatik, aromatik ve polar alt fraksiyonların verimi belirlenmiştir (Çizelge 8.8).

*Euphorbia rigida* için pentanda çözünen kısım % 62, çözünmeyen kısım (asfeltenler) ise % 18 olarak bulunmuştur. Ardından pentanda çözünenler silikajel ile hazırlanan kolona yüklenmiş ve alifatik, aromatik ve polar alt fraksiyonlara ayrılmıştır. Sıvı ürünün % 16,8 oranında alifatik, % 23,5 oranında aromatik ve % 59,7 oranında polar fraksiyon içerdiği görülmüştür.

**Çizelge 8.8.** Sıvı ürünlerin sütun kromatografisi sonuçları (% ağırlıkça)

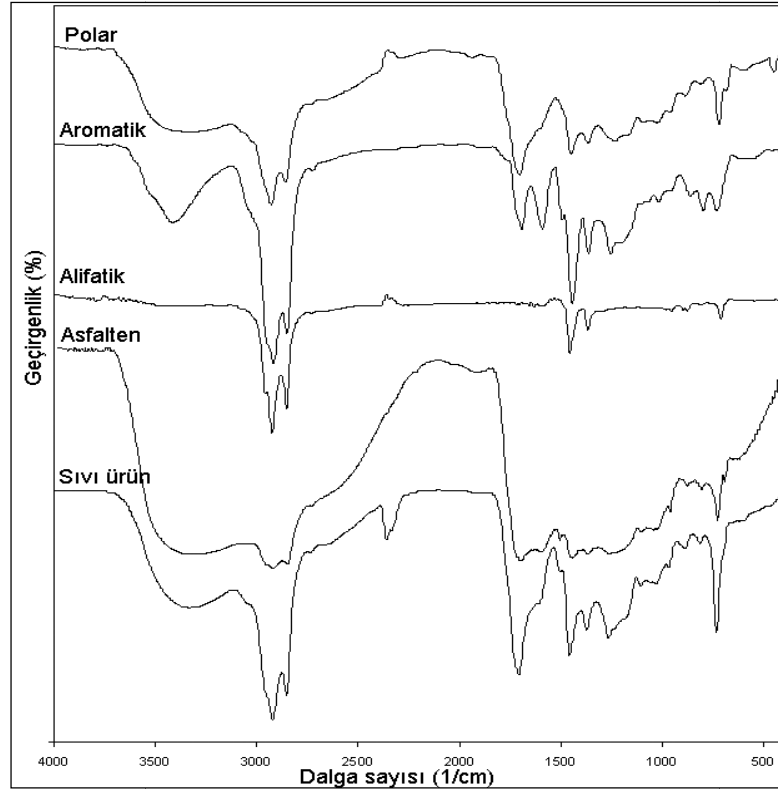
	n-pentanda çözünmeyenler	n-pentanda çözünenlerin dağılımı		
	Asfaltenler	Alifatikler	Aromatikler	Polarlar ve diğerleri
Sıvı ürün	18,0	16,8	23,5	59,7

### 8.3.3. Piroliz sıvı ürününün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları

Sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları Şekil 8.9’da, içerdikleri fonksiyonel gruplar ise Çizelge 8.9’da verilmektedir.

Tüm spektrumlar incelendiğinde, sıvı ürün ile aromatik ve polar alt fraksiyonlarda 3500-3200 1/cm dalga boyu civarında merkezlenen yayvan  $\nu(\text{O-H})$  gerilim titreşimleri hidroksil gruplarının varlığını gösterir. 2950-2800 1/cm arasında görülen gerilim titreşimleri alifatik hidrojenlerin (C-H), 1450-1670 1/cm arasında yer alan titreşimler alken (C=C) gruplarının varlığını göstermektedir. 1650-1750 1/cm arasında yer alan titreşimler ise C=O bağlarına aittir ve keton veya aldehitlerin varlığına işarettir.

Alifatik alt fraksiyonlar sıvı ürünün oksijenli bileşikler içermeyen, standart dizele benzer özellik gösteren kısımlardır. FT-IR spektrumundan da bunu görmek mümkündür. Diğer fraksiyonlarda 3500-3200 1/cm arasında görülen yayvan piklere alifatik fraksiyonlarda rastlanmamaktadır. Benzer şekilde ketonlar, aldehitler esterler ve karboksilik asitlerin varlığına işaret eden 1600-1500 1/cm arasında görülen pikler de alifatik alt fraksiyonların spektrumlarında bulunmamaktadır.



Şekil 8.9. Sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR spektrumları

Çizelge 8.9. Piroлиз sıvı ürünü ve alt fraksiyonları FT-IR sonuçları

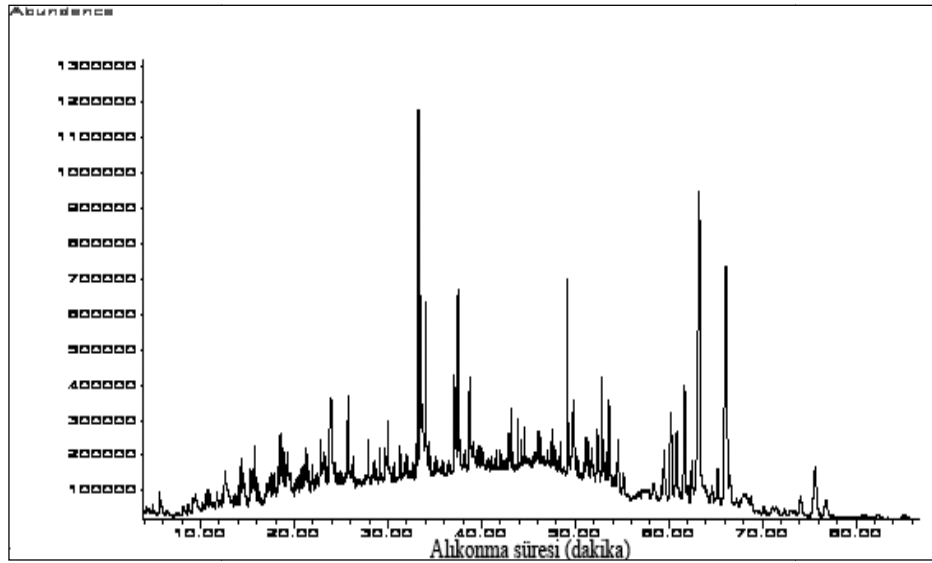
Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı (1/cm)	Sıvı Ürün	Alifatik alt fraksiyon	Aromatik alt fraksiyon	Polar alt fraksiyon
O-H gerilim titreşimleri	3150-3500	3336	-	3417	3312
CH <sub>3</sub> ve CH <sub>2</sub> gruplarının asimetrik C-H titreşimleri (vas)	2965-2885	2923	2922	2924	2736/2858/2926
CH <sub>3</sub> ve CH <sub>2</sub> gruplarının simetrik C-H titreşimleri (vs)	2885-2845	2854	2852	2857	2858
Alken gerilim titreşim bandı $\nu$ (C=C)	1700-1400	1460 1507	1463/1605 1641/1664	1456/1504/1602	1457
Ketonun karbonil titreşim bandı	1715-1680	1710	1664	1704	1710
Alifatik CH <sub>2</sub> gruplarının makaslama titreşim bandı	1474-1465	-	1463	-	-
Alifatik CH <sub>3</sub> gruplarının simetrik C-H bükülme ( $\delta$ s) titreşim bandı	1389-1374	1376	1376	1374	1375
C-O gerilim titreşim bandı	1264-1245	-	-	-	-
Karbonil gruplarının bükülme titreşim bandı	1172-1100	1110	-	-	1108

### 8.3.4. Piroliz sıvı ürününün GC-MS kromatogramı

Biyokütlenin 550 °C sıcaklıkta yavaş pirolizinden elde edilen sıvı ürünün hidrokarbon dağılımının belirlenmesi amacıyla alınan GC-MS kromatogramı Şekil 8.10'da, kromatogram sonuçları ise Çizelge 8.10'da verilmiştir.

Lignoselülozik esaslı hammaddelerden elde edilen katranların genel olarak benzer bileşiklerden oluştuğu bilinmektedir. Biyokütle pirolizinden elde edilen sıvı ürün genel olarak fenolik bileşikler, aldehitler, ketonlar ve karboksilik asitleri içermektedir. Piroliz sıvı ürününü oluşturan bileşiklerin sınıflandırılması Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Kütüphane (Wiley 475/Wiley 275) taraması sonuçlarına göre *Euphorbia rigida*'dan su buharlı ortamda elde edilen sıvı üründe (Şekil 8.10) dikkat çeken pikler fenolik bileşikler, naftalin, uzun düz zincirli ve halkalı yapıda alkanlar, -oik asitler, ketonlar olup, sıvı ürünün büyük kısmını bu bileşikler oluşturmaktadır.



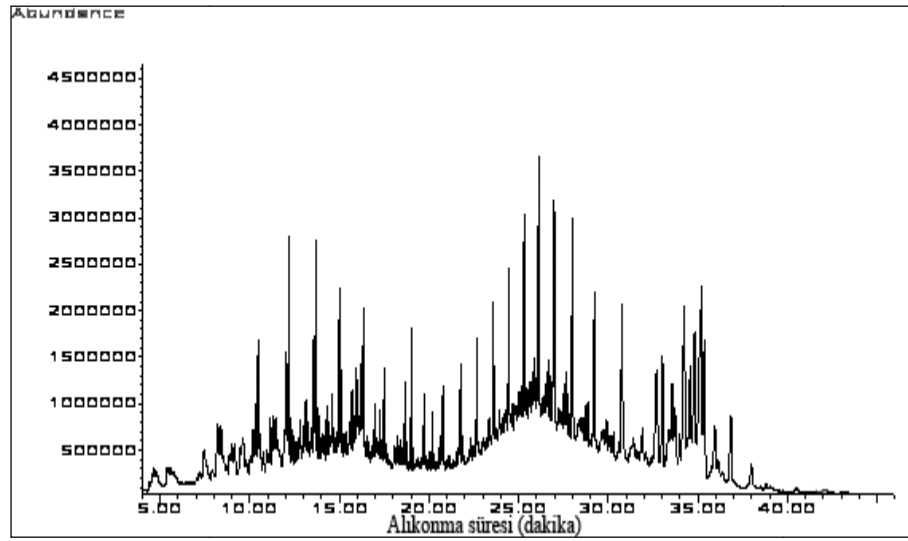
Şekil 8.10. Sıvı ürün GC/MS kromatogramı

**Çizelge 8.10** Sıvı ürün GC/MS sonuçları

<b>Bileşen</b>	<b>Molekül formülü</b>	<b>Altkonma süresi (dakika)</b>
1H-Inden, 1-metil-	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	14,31/14,32/14,50
Nonanoik asit	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	18,51
Naftalin, 2-metil-	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	18,56
Tridekan	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	18,81
1-Tetradeken	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	21,25
Tetradekan	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	21,46/28,51
Fenol, 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4 metil	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	23,84/23,95
Dodekanoik asit	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	25,75
7-Hegzadeken 16 olid (musk ambrette)	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	33,24/33,34/33,45/33,52
Hexadekanoik asit (palmitik asit)	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	34,05
Oxasiklo hegzadekan -2-on (muskolakton)	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	37,09/37,24
Siklohegzanon, 4-metil-semikarbozan	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O	37,49
Ambrettolid	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	38,73
Dokosan	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	43,12/47,51/49,81
Di-(2-etilhegzil) fitalat	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	43,88
Eikosan	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	47,52
1-Nonadeken	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>	49,20
Hegzadekahidro-piren	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	52,87
9,19-Siklanost-24-en-3-ol	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	63,25
9,19-Siklanostan-3-ol,24-metilen 3 beta	C <sub>31</sub> H <sub>52</sub> O	66,11

### 8.3.5. Piroliz sıvı ürünü alifatik alt fraksiyonunun GC/MS kromatogramı

Sıvı ürün alifatik alt fraksiyonunun içerdiği hidrokarbonları belirlemek amacıyla alınan GC/MS kromatogramı Şekil 8.11’de verilmiştir. Alifatik alt fraksiyon olması nedeniyle alkan ve alkenlerden oluştuğu belirlenmiş ve görülen şiddetli pikler 11 ile 15 karbonlu ve 22-26 karbonlu düz zincirli alkanlar olarak tespit edilmiştir. Düz zincirli alkan ve alkenlerin C<sub>10</sub>-C<sub>29</sub> arasında dizildikleri toplam iyon kromatogramından belirlenmiştir.



Şekil 8.11. Sıvı ürün alifatik alt fraksiyonu GC/MS kromatogramı

### 8.4. Piroliz Katı Ürününün İncelenmesi

Çizelge 8.11 ve 8.12’de biyokütlenin sabit yataklı reaktörde pirolizinden elde edilen katı ürünün ön ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. *Euphorbia rigida*’nın su buharı ortamında pirolizinden elde edilen katı ürünün % 4,42 nem, % 4,56 kül, % 1,78 uçucu madde içerdiği saptanmış, pH’ı 9,6 olarak ölçülmüş, yığın yoğunluğu ise 182,5 kg/m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır. Su buharı ortamında elde edilen katı ürünün karbon içeriğinin azot ve statik ortamda elde edilen katı ürüne göre daha düşük olduğu görülmüştür.

Azot ortamında elde edilen katı ürünün % 3,7 nem, % 4,3 kül ve % 1,3 uçucu madde içerdiği saptanmış, pH’ı 9,51 olarak ölçülmüş, yığın yoğunluğu ise 175,3 kg/m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır.



Statik ortamda elde edilen katı ürünün ise % 3,5 nem, % 4,7 kül, % 1,4 uçucu madde içerdiği saptanmış, pH'ı 9,6 olarak ölçülmüş, yığın yoğunluğu ise 182,5 kg/m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır.

Katı ürünler içerisinde karbon içeriği en yüksek olan azot ortamında üretilendir. Ancak statik ortamda üretilen katı ürünün karbon içeriği de azot ortamında üretilene oldukça yakındır. Bu nedenle üretim maliyetini düşürmek için aktif karbon olarak değerlendirilmek üzere statik ortamda üretilen katı ürünün kullanılmasına karar verilmiştir.

**Çizelge 8.11.** Katı ürünlerin ön analiz sonuçları

Bileşen (% ağırlıkça)	Ortam		
	Statik	Azot	Su buharı
Nem	3,5	3,7	4,4
Uçucu madde	1,4	1,3	1,8
Kül	4,7	4,3	4,6
Sabit karbon	90,4	90,7	89,2

**Çizelge 8.12.** Katı ürünlerin elementel analizi (alındığı gibi), üst ısı değerleri

Bileşen (% Ağırlıkça)	Ortam		
	Statik	Azot	Su buharı
C	61,69	62,31	55,27
H	0,93	0,93	0,93
N	0,57	0,37	0,67
O*	36,81	36,39	43,13
Üst ısı değer (MJ/kg)	21,064	21,828	19,305

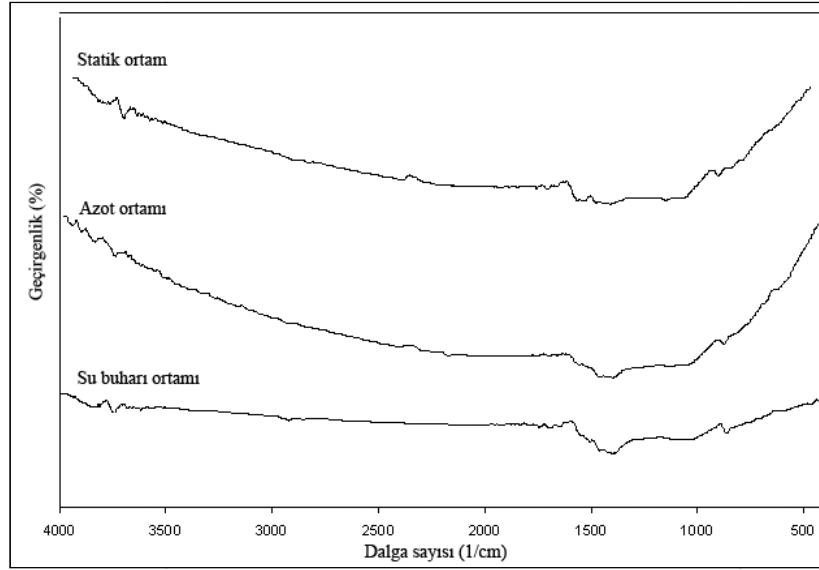
\*Farktan hesaplanmıştır.

#### 8.4.1. Katı ürünlerin FT-IR spektrumları

Hammaddeye 550°C'de su buharı, statik ve azot ortamında uygulanan piroliz işlemlerinden elde edilen katı ürünlerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FT-IR spektrumları alınmıştır (Şekil 8.12).

Katı ürünlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, hammaddenin FT-IR spektrumunda 3600-3300 1/cm arasında pik veren yayvan O-H titreşim bandının katı ürünlerde bulunmadığı görülmektedir (Şekil 8.3). Bu durum katı ürünlerin fonksiyonel gruplarında değişimler olduğu göstermektedir. Değişimin sebebi ise piroliz ile birlikte hammaddede bulunan oksijenin uzaklaştırılması ve aromatik yapıların kırılarak geriye karbon ağırlıklı bir katı ürünün kalmış olmasıdır. Yani hammaddede bulunan fenolik veya alkolik gruplar piroliz sırasında bozularak hidroksil gruplarının yok olmasına neden olmuşlardır.

Üç farklı ortamda elde edilen katı ürünlerin spektrumları Şekil 8.12'de, bu spektrumlardan çıkarılan sonuçlar ise Çizelge 8.13'de verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde üç ortam için çok benzer sonuçlar alındığı görülmektedir. Örneğin tüm spektrumlarda 1520 1/cm civarında görülen pikin C-C doymamış bağ esnemelerinden aromatik C=C titreşimlerine ait olduğu; 1450 1/cm civarında yer alan pikin ise C-H eğilme titreşimlerinden -CH<sub>3</sub>'e ait olduğu söylenebilir. Her üç spektrumda da 1390-1400 1/cm civarında görülen pikin O-H veya C-H bükülme bandına ait olup, hidroksil, asit, fenol, olefin ve metil gruplarını temsil ettiği söylenebilir. 860 1/cm arasında görülen pikler ise aromatik yapılarda bulunan düzlem dışı C-H bükülme bandına aittir. Azot ve statik ortamda olmayan, su buharı ortamında 1035 1/cm'de görülen pik C-O gerilim bandına ait doyurulmuş eterler, birincil veya ikincil hidroksilleri temsil eder ve piroliz sırasında su buharının karbon ile tepkimesi sonucu oluşan gruplardır.



Şekil 8.12. Katı ürünlerin FT-IR spektrumları

Çizelge 8.13. Piroлиз katı ürünlerinin FT-IR sonuçları

Dalga Sayısı (1/cm)	Fonksiyonel Grup	Atomik yapı ve gruplar	Katı ürün		
			Su buharı ortamı	Azot ortamı	Statik ortam
3600-3300	O-H gerilim bandı	Hidroksil, asit, fenol	-	-	-
2950-2800	C-H gerilim bandı	Alifatik, olefinik ve aromatik yapılar	-	-	-
1770-1650	C=O gerilim bandı	Karbonil	1688/1745	1688/1745	1665/1701
1650-1600	C=C gerilim bandı	Olefinik yapılar	-	-	-
1650-1500	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar	1517	1527	1525
1480-1420	C-H bükülme bandı	Alifatik yapılar	1461	1457	1447
1430-1360	O-H veya C-H bükülme bandı	Hidroksil, asit, fenol, olefinler ve metil	1391	1390	1404
1300-1200	C-O gerilim bandı	Doyurulmamış eterler	-	-	-
1200-1000	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	1035/1112	1120	1120
1060-1000	C-O gerilim bandı	Doyurulmuş eterler, birincil/ikincil hidroksiller	1035	-	-
900-700	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	863	867	866

#### 8.4.2. Katı ürün yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi

Statik ortamda elde edilen piroliz katı ürününün içerdiği yüzey fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla Boehm titrasyonu metodu kullanılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde (Çizelge 8.14) katı ürüne ait asidik yüzey oksit grupların %47'sini fenolik grupların, %52'sini karboksilik grupların ve %2,5'ini ise laktonik grupların oluşturduğu görülmektedir.

#### 8.4.2. Katı ürünlerin yüzey alanları ve iyot sayıları

Piroliz işlemi sonrasında elde edilen katı ürünlerin yüzey alanları BET adsorpsiyon metodu kullanılarak belirlenmiştir. Katı ürün üzerine adsorbe edilmiş iyot miktarını belirlemek amacıyla ise iyot sayısı analizleri gerçekleştirilmiştir. Teorik olarak, iyot sayısı analizlerinden elde edilen sonuçların BET yüzey alanı sonuçları ile doğru orantılı olması beklenmektedir. Çizelge 8.15 incelendiğinde, BET yüzey alanı yüksek olan katı ürünün iyot sayısının da daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 8.14. Piroliz katı ürünü Boehm titrasyonu sonuçları

	Yüzey asidik gruplar			Yüzey bazik gruplar
	Fenolik	Karboksilik	Laktonik	
$\mu\text{mol/g}$ katı ürün	683	750	17	1617

Çizelge 8.15. Farklı ortamlarda elde edilen katı ürünlerin yüzey alanları ve iyot sayıları

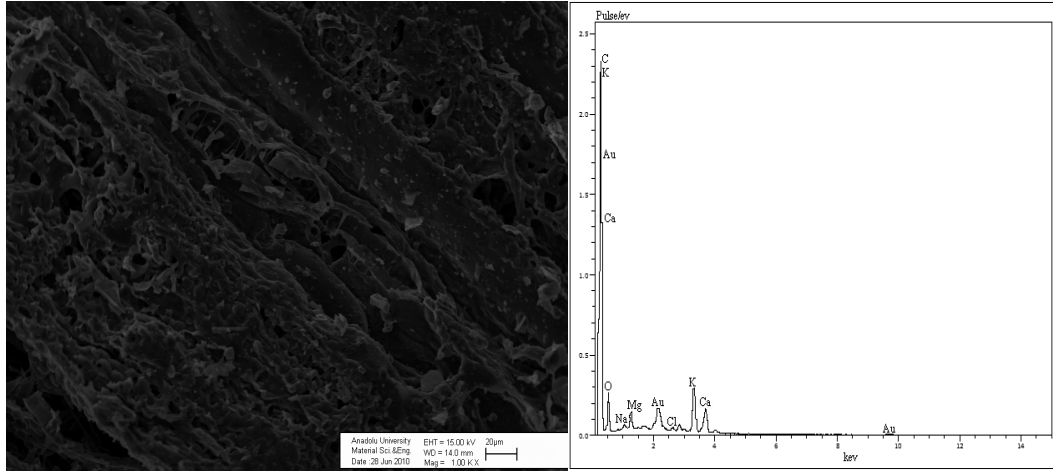
Katı ürünler			
Ortam	Statik	Azot	Su buharı
$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	3,16	1,16	1,28
İyot sayısı ( $\text{mg/g}$ )	26,97	Çalışılmamıştır	20,35

### 8.4.3. Katı ürünün SEM görüntüsü ve EDX analizi

Statik ortamda piroliz işlemi ile elde edilen katı ürünün ısıl işlem sonrasında yüzeyinde meydana gelen değişimleri gözlemlemek amacıyla SEM görüntüsü alınmıştır (Şekil 8.13).

Katı ürünün SEM görüntüsü incelendiğinde hammaddenin SEM görüntüsüyle benzerlik gösterdiği söylenebilir. Hammaddede görülen kanallar (Şekil 8.3) ısıl işlem sonrasında katı üründe hâlâ yer aldığı fakat piroliz sonucu bu kanallarda çatlamlar olduğu ve az sayıda da olsa gözeneklerin oluştuğu görülebilir.

Katı ürüne EDX analizi incelendiğinde ise hammaddenin içerdiği elementleri katı ürünün de içerdiği görülebilir. Nicel olarak ayırt etmek çok mümkün olmasa da ısıl işlem sonucu katı üründe karbona ait pikin hammaddede görülen karbon pikine göre daha şiddetli olduğu söylenebilir. Karbon dışında dikkat çeken elementler kalsiyum, magnezyum, oksijen, sodyum, potasyum ve klordur.

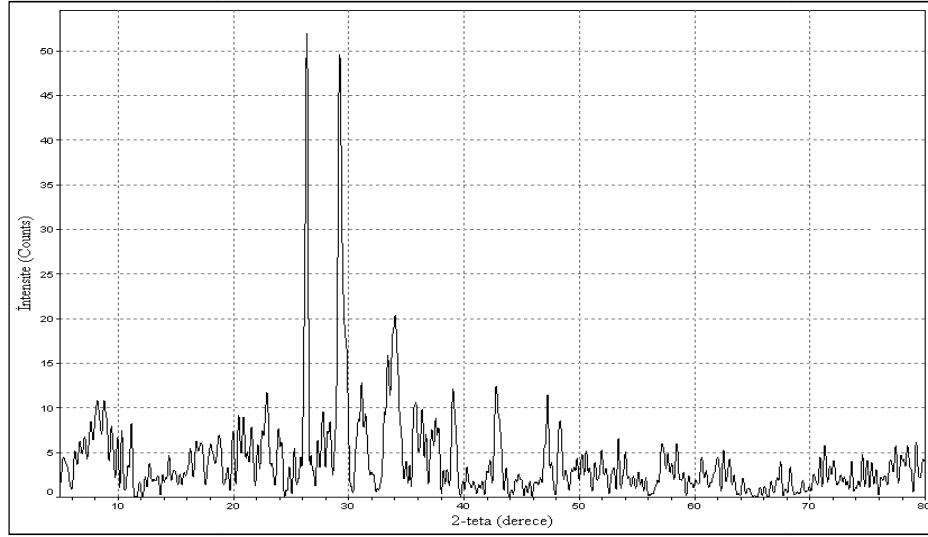


Şekil 8.13. Piroliz katı ürünü SEM görüntüsü ve EDX analizi

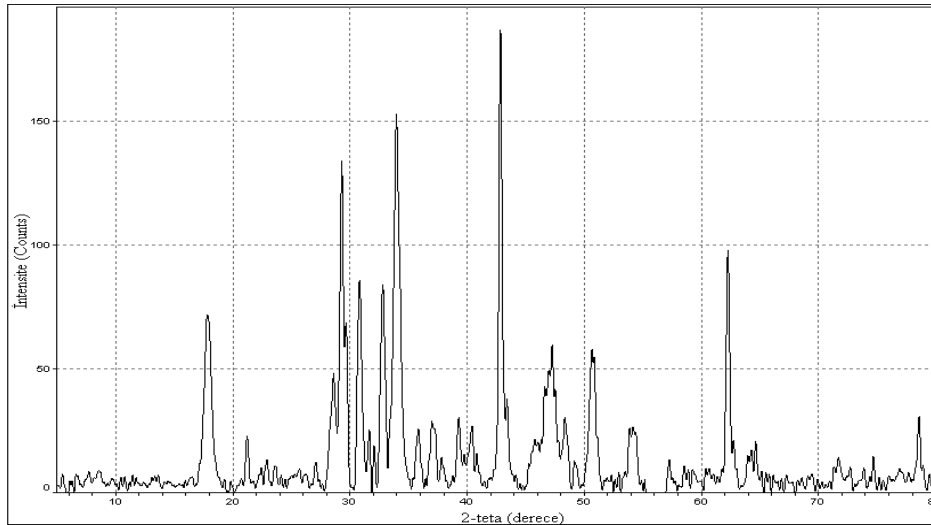
#### 8.4.4. Piroliz katı ürünü ve katı ürünün külüne ait XRD spektrumları

Şekil 8.14 ve Şekil 8.15’ de verilen XRD spektrumları hammaddenin statik ortamda pirolizinden elde edilen katı ürünün ve katı ürünün külünün içeriği hakkında bilgi vermektedir. Şekil 8.14’de verilen katı ürünün XRD spektrumunda dikkat çeken iki büyük pikten biri karbona dioksit ise kalsite ( $\text{CaCO}_3$ ) aittir.

Katı ürün külüne ait spektrumda (Şekil 8.15) 43,46 2-teta’da gözlenen pik potasyum sülfata ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), 17,88 2-teta’da gözlenen pik kalsiyum hidroksite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ait olup, diğer pikler ise çoğunlukla kalsiyum karbonata ( $\text{CaCO}_3$ ) aittir. Katı ürün külü ayrıca, magnezyum ve nikel elementlerini içermektedir.



Şekil 8.14. Piroliz katı ürünü XRD spektrumu



Şekil 8.15. Piroliz katı ürünü külü XRD spektrumu

## 8.5. Piroliz Katı Ürününün Kimyasal Aktivasyonu

*Euphorbia rigida*'nın statik ortamda pirolizinden elde edilen katı ürünün aktif karbon olarak değerlendirilmesi amacıyla katı ürüne asit, baz ve tuz özelliği taşıyan üç farklı kimyasal ile aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Aktivasyon basamağı için HCl (asit), KOH (baz) ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (tuz) kimyasalları seçilmiş, katı ürün her bir kimyasal ile % 25, % 50 ve % 100 oranlarında doyurulmuştur. Doyurma işleminin ardından katı ürüne 550°C sıcaklık ve 10 °C/dakika ısıtma hızı ile N<sub>2</sub> ortamında aktivasyon işlemi uygulanmıştır.

Hidroklorik asit aktivasyonunda amaç katı ürünün yapısının asit ile bozundurulması ve gaz ürün veriminin en aza indirilmesidir. Potasyum hidroksit oksitleyici etkiye sahiptir ve gözenek yapısının gelişiminde büyük rol oynar. Potasyum karbonat kullanılması ise ısıtma işlemi sırasında karbondioksit olarak bozularak katı ürüne aynı zamanda fiziksel aktivasyon uygulaması ve böylelikle daha yüksek yüzey alanlı aktif karbon elde edilebilmesidir. Tüm kimyasallar için ortak hedef daha geniş yüzey alanına sahip aktif karbonlar elde etmektir.

### 8.5.1. Aktif karbonların özellikleri

Çizelge 8.16'da katı ürünün hidroklorik asit, potasyum hidroksit ve potasyum karbonat ile farklı doyurma yüzdeleri kullanılarak doyurulması sonucu elde edilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları ile yığın yoğunluğu, nem ve kül içerikleri ve pH değerleri verilmiştir.

Katı ürünün kimyasallarla doyurulması sonucunda kül miktarının arttığı dikkat çekmektedir. pH değerlerinin ise asit ve baz uygulamalarıyla değişim gösterdiği görülmektedir. Elementel analiz sonucu incelendiğinde katı ürünün % 61,69 (Çizelge 8.12) olan karbon yüzdesinin aktif karbonlarda, kimyasal aktivasyon sonucu % 90'lara kadar çıktığı görülmektedir.

**Çizelge 8.16.** Farklı kimyasallar ve farklı doyurma yüzdeleriyle elde edilmiş aktif karbonların özellikleri

		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			KOH			HCl		
Doyurma oranı (%)		25	50	100	25	50	100	25	50	100
Ön analiz	% Nem	2,9	2,5	3,2	3,2	2,9	3,6	3,2	3,7	3,1
	%Kül	11,1	10,8	7,4	9,9	8,1	6,7	10,1	10,4	9,9
Elementel Analiz (%), Alındığı gibi	C	84,24	85,39	89,51	89,60	89,81	91,63	86,34	83,43	86,65
	H	0,65	0,98	0,34	0,34	0,83	0,43	0,67	0,59	0,98
	N	1,51	0,90	1,05	0,82	1,47	1,21	0,98	0,76	1,26
	O	13,60	12,73	9,10	9,24	7,89	6,73	12,01	15,22	11,11
Yığın Yoğunluğu (kg/m <sup>3</sup> )		239	245	179	203	247	186	251	231	220
pH		8,4	8,2	7,9	6,5	6,1	6,5	3,8	4,3	4,9

### 8.5.2. Aktif karbonların FT-IR spektrumları

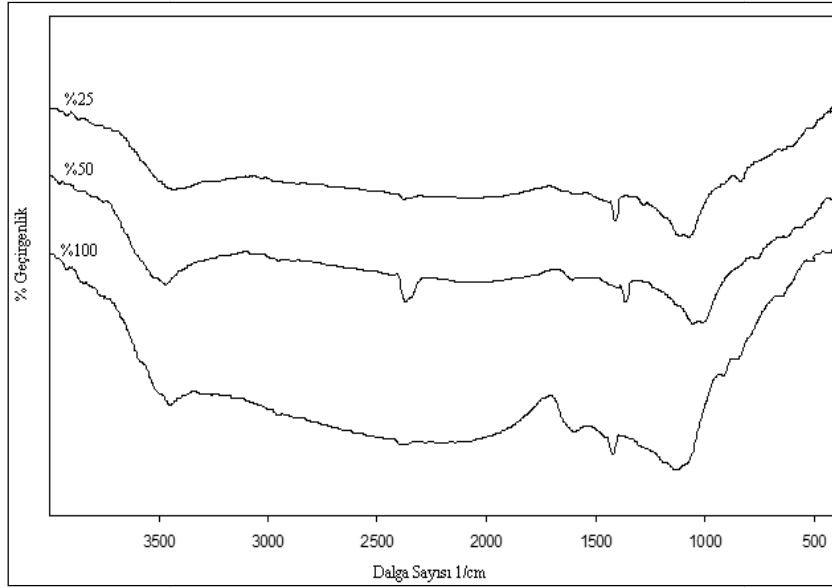
Şekil 8.16–8.18’de katı ürünün üç farklı kimyasal ile farklı oranlarda doyurulması ile elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları ve Çizelge 8.17-8.19’da ise FT-IR sonuçları verilmiştir. Aktif karbonların FT-IR spektrumları katı ürünün FT-IR spektrumu (Şekil 8.12) ile karşılaştırıldığında farklılıklar göstermektedir.

HCl aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların spektrumlarında 1385 1/cm’de görülen pik O-H veya C-H titreşim bandına ait hidroksil, asit, fenol, olefinler ve metil gruplarını temsil etmektedir. Katı ürünün spektrumunda görülen alifatik ve aromatik yapıları temsil eden pikler, hidroklorik asidin bağları kırarak daha uçucu ve hafif bileşenlere ayırması nedeniyle aktif karbon spektrumlarında daha seyrek görülmektedir.

KOH aktivasyonundan elde edilen aktif karbonların spektrumlarında 1430 1/cm civarında görülen pikler C-H titreşim bantlarına ait alifatik grupları, 1385 1/cm civarındakiler ise O-H veya C-H titreşim bantlarına ait grupları temsil etmektedir.

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların spektrumlarında ise, 1385 1/cm civarındaki O-H veya C-H titreşim bandına ait grupları temsil eden pikler ve 1090 1/cm civarındaki düzlem dışı C-H bükülme bandına ait grupları temsil eden pikler en dikkat çekici olanlarıdır.

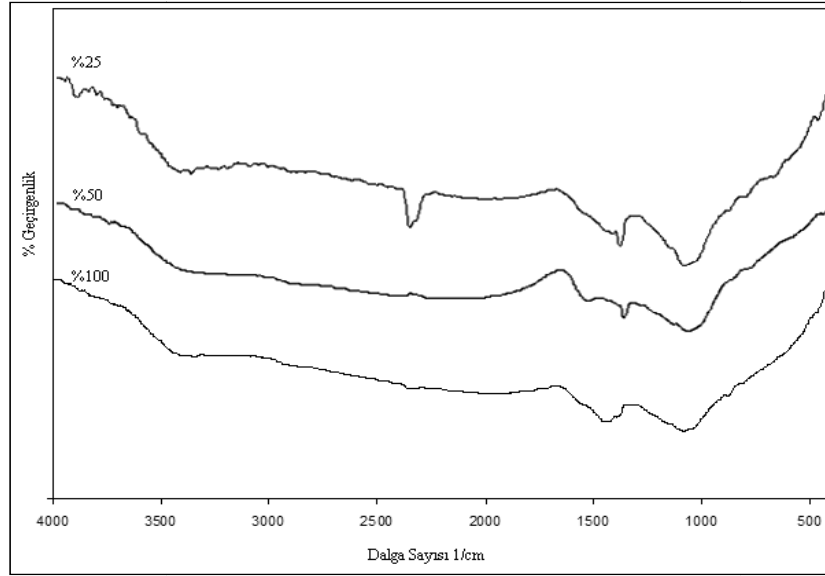




**Şekil 8.16.** Piroliz katı ürününün HCl ile farklı oranlarda kimyasal aktivasyonundan elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları

**Çizelge 8.17.** HCl ile farklı oranlarda doyurularak elde edilen aktif karbonların FT-IR sonuçları

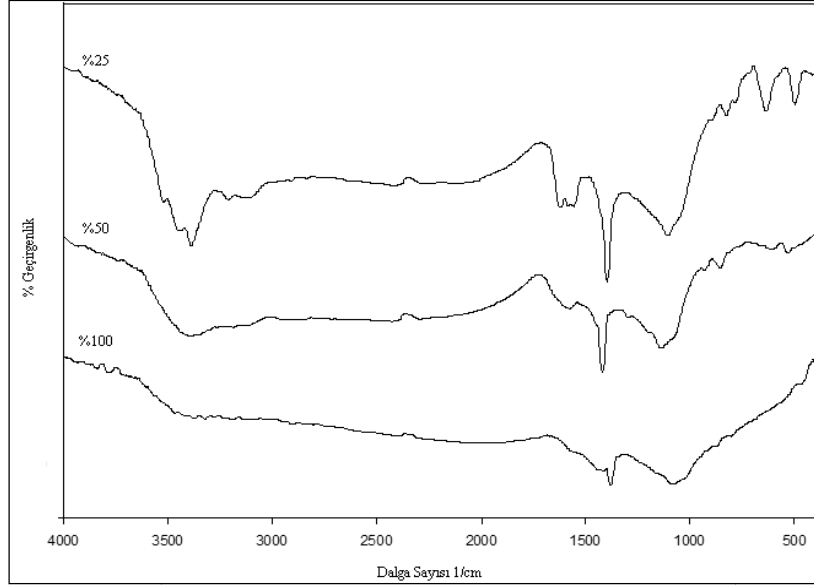
Dalga Sayısı (1/cm)	Fonksiyonel Grup	Atomik yapı ve gruplar	HCl		
			%25	%50	%100
3600-3300	O-H gerilim bandı	Hidroksil, asit, fenol	3422	3418	3411
2950-2800	C-H gerilim bandı	Alifatik, olefinik ve aromatik yapılar	-	-	-
1770-1650	C=O gerilim bandı	Karbonil	-	-	-
1650-1600	C=C gerilim bandı	Olefinik yapılar	-	1624	-
1650-1500	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar	1562	-	1564
1480-1420	C-H bükülme bandı	Alifatik yapılar	-	-	-
1430-1360	O-H veya C-H bükülme bandı	Hidroksil, asit, fenol, olefinler ve metil	1385	1385	1385
1300-1200	C-O gerilim bandı	Doyurulmamış eterler	-	-	-
1200-1000	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	1045 1087	1046 1088	1095
1040-1000	C-O gerilim bandı	Doyurulmuş eterler, birincil veya ikincil hidroksiller	1045	1046	-
900-700	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	806	807	880



**Şekil 8.17.** Piroliz katı ürününün KOH ile farklı oranlarda kimyasal aktivasyonundan elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları

**Çizelge 8.18.** KOH ile farklı oranlarda doyurularak elde edilen aktif karbonların FT-IR sonuçları

Dalga Sayısı (1/cm)	Fonksiyonel Grup	Atomik yapı ve gruplar	KOH		
			%25	%50	%100
3600-3300	O-H gerilim bandı	Hidroksil, asit, fenol	3372	3350	3350
2950-2800	C-H gerilim bandı	Alifatik, olefinik ve aromatik yapılar	-	-	-
1770-1650	C=O gerilim bandı	Karbonil	-	-	-
1650-1600	C=C gerilim bandı	Olefinik yapılar	-	-	-
1650-1500	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar	-	1549	-
1480-1420	C-H bükülme bandı	Alifatik yapılar	1426	1425	1437
1430-1360	O-H veya C-H bükülme bandı	Hidroksil, asit, fenol, olefinler ve metil	1387	1385	1389
1300-1200	C-O gerilim bandı	Doyurulmamış eterler		-	-
1200-1000	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	1085	1089	1084
1060-1000	C-O gerilim bandı	Doyurulmuş eterler, birincil veya ikincil hidroksiller	-	-	-
900-700	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	872	870	878



**Şekil 8.18.** Piroliz katı ürününün  $K_2CO_3$  ile farklı oranlarda kimyasal aktivasyonundan elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları

**Çizelge 8.19.**  $K_2CO_3$  ile farklı oranlarda doyurularak elde edilen aktif karbonların FT-IR sonuçları

Dalga Sayısı (1/cm)	Fonksiyonel Grup	Atomik yapı ve gruplar	$K_2CO_3$		
			%25	%50	%100
3600-3300	O-H gerilim bandı	Hidroksil, asit, fenol	3415	3426	3387
2950-2800	C-H gerilim bandı	Alifatik, olefinik ve aromatik yapılar	-	-	-
1770-1650	C=O gerilim bandı	Karbonil	-	-	-
1650-1600	C=C gerilim bandı	Olefinik yapılar	1611	-	-
1650-1500	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar	1549 1611	1548	-
1480-1420	C-H bükülme bandı	Alifatik yapılar	-	-	-
1430-1360	O-H veya C-H bükülme bandı	Hidroksil, asit, fenol, olefinler ve metil	1387	1385	1386
1300-1200	C-O gerilim bandı	Doyurulmamış eterler	-	-	-
1200-1000	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	1092	1094	1090
1060-1000	C-O gerilim bandı	Doyurulmuş eterler, birincil veya ikincil hidroksiller	-	-	-
900-700	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	807	805 879	-

### 8.5.3. Aktif karbonların yüzey alanları

Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak ( $m^2/g$ ) ifade edilir. Üretilen aktif karbonun iyi bir adsorban olup olamayacağı hakkında fikir sahibi olabilmek için yüzey alanı, gözenek dağılımı gibi özelliklerinin belirlenmesi gerekir.

Hidroklorik asit, potasyum hidroksit ve potasyum karbonat ile % 25, %50 ve % 100 oranlarında doyurma ile elde edilen aktif karbonların yüzey analizleri yapılmış, elde edilen sonuçlar Çizelge 8.20'de verilmiştir.

Yüzey alanı analiz sonuçları incelendiğinde, potasyum hidroksit ve potasyum karbonat aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının artan doyurma yüzdesi ile arttığı, hidroklorik asit aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının ise artan doyurma yüzdesiyle azaldığı görülmektedir. Tüm aktif karbonlara ait yüzey alanı değerlerine bakıldığında,  $1000 m^2/g$  değerlerine kadar ulaşan yüzey alanlarının elde edilmesi, piroliz sonrası çok küçük bir yüzey alanına sahip olan katı ürünler ile karşılaştırıldığında, iyi bir sonuçtur.

Çizelge 8.20'den HCl, KOH ve  $K_2CO_3$  ile uygulanan aktivasyon sonucunda mikro ve mezo gözenek yapısına sahip aktif karbonlar elde edildiği görülmektedir. Toplam gözenek hacminin yüzey alanı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. KOH ve  $K_2CO_3$  ile elde edilen aktif karbonlarda doyurma yüzdesinin artmasıyla toplam gözenek hacminin arttığı, HCl ile elde edilen aktif karbonlarda ise doyurma yüzdesinin artması ile azaldığı görülmektedir. Mikro gözenek hacimlerinin doyurma oranının artması ile sabit kaldığı ve hatta azaldığı, mezo gözenek hacimlerinin ise artan oranlarla birlikte arttığı belirlenmiştir. Katı ürün-kimyasal oranının gözenek yapısında önemli etkenlerden bir tanesi olduğu sonucuna varılmıştır.

Aktivasyon işlemleri sonucu en yüksek yüzey alanının  $1079 m^2/g$  değeri ile, % 100'lük  $K_2CO_3$  aktivasyonundan elde edilen aktif karbona ait olduğu saptanmıştır. Ölçülen yüzey alanının  $841 m^2/g$ 'ını mikro gözeneklerden kaynaklanan alan oluşturmaktadır Bu aktif karbonun Şekil 8.18'de verilen  $N_2$  adsorpsiyon izotermine bakıldığında, mikro gözenek yapısına sahip malzemeler

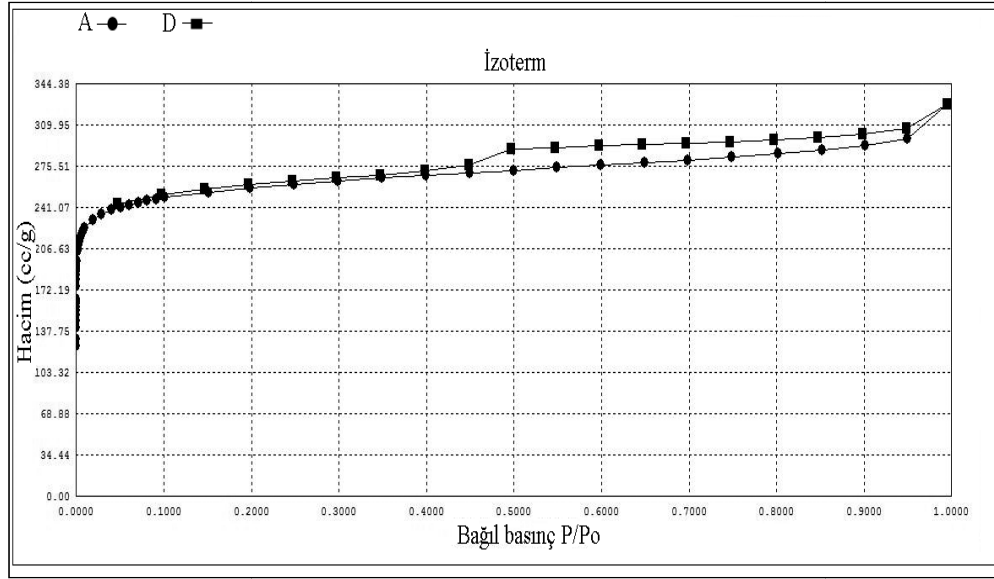
için uygun görülen Tip 1, Langmuir izotermine benzer bir izoterm verdiği görülmektedir.

Her üç kimyasalla elde edilen aktif karbonların en yüksek yüzey alanına sahip olanları, 20-23 Å civarında ortalama gözenek çapına sahiptir. Bu da yapılarındaki mikro gözenekliliği desteklemektedir.

Aktif karbon üzerine adsorplanan iyot miktarını belirlemek amacıyla yapılan iyot sayısı analizinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, doyurma yüzdesi arttıkça adsorplanan iyot miktarın arttığı görülmektedir. En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun iyot sayısının en yüksek değeri alması, bu analiz yönteminin aktif karbon yüzey alanıyla ilgili fikir verdiği teorisini kanıtlar niteliktedir.

**Çizelge 8.20.** Farklı kimyasallar ile doyurulmuş piroliz katı ürününden elde edilen aktif karbonların yüzey analizleri

Doyurma Yüzdesi	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			KOH			HCl		
	%25	%50	%100	%25	%50	%100	%25	%50	%100
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	68	145	1079	235	669	987	528	350	177
V <sub>toplam</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0,058	0,118	0,556	0,169	0,349	0,509	0,302	0,178	0,089
V <sub>mikro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0,015	0,032	0,443	0,059	0,215	0,327	0,159	0,107	0,039
S <sub>mikro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	35	76	842	143	536	822	398	209	77
S <sub>dışyüzey</sub> (m <sup>2</sup> /g)	33	69	237	92	133	165	130	141	100
% S <sub>mikro</sub>	51	52	78	60	80	83	75	59	44
r <sub>ortalama</sub> (Å)	34,42	32,58	23,19	28,82	20,90	20,62	23,77	20,28	20,06
İyot sayısı (mg/g)	62,75	102,76	745,44	107,44	379,12	723,41	206,00	198,49	216,89



Şekil 8.19. Piroлиз katı ürününün  $K_2CO_3$  ile %100 oranında doyurulması ile elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

#### 8.5.4. Aktif karbon yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi

En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun içerdiği yüzey fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla Boehm titrasyonu gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde (Çizelge 8.21) aktif karbona ait asidik yüzey oksit grupların % 46'sını fenolik grupların, % 44'ünü karboksilik grupların ve % 10'unu ise laktonik grupların oluşturduğu görülmektedir.

Çizelge 8.21. Aktif karbon Boehm titrasyonu sonuçları

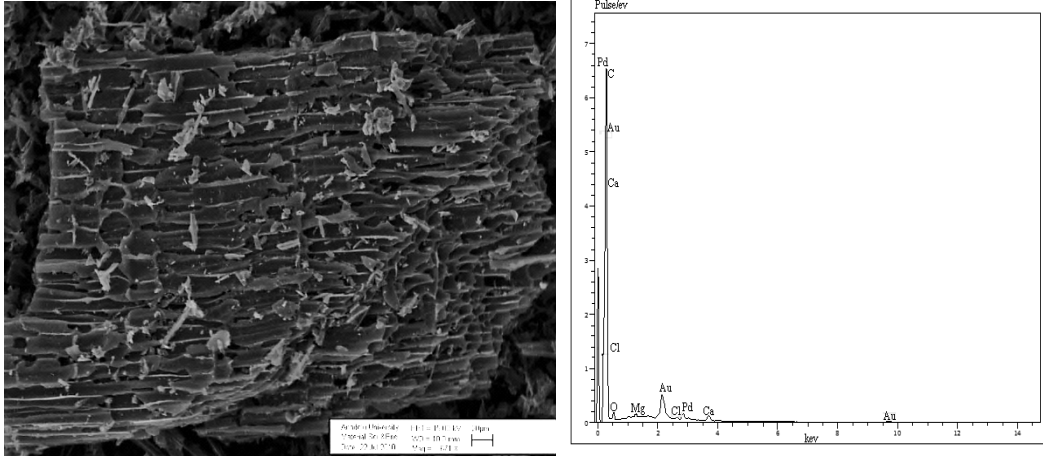
	Yüzey asidik gruplar			Yüzey bazik gruplar
	Fenolik	Karboksilik	Laktonik	
$\mu\text{mol/g}$ aktif karbon	383	366	83	1633

### **8.5.5. Aktif karbonların SEM görüntüleri ve EDX analizleri**

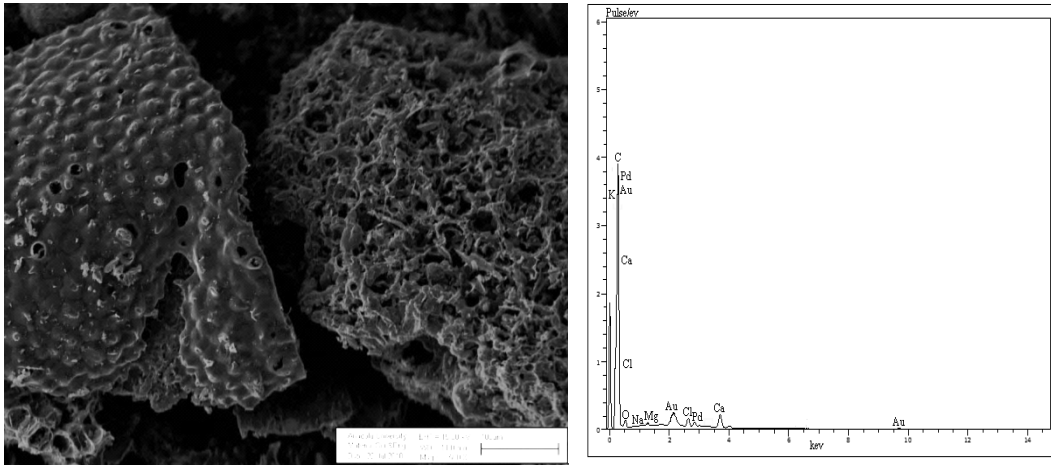
Üç farklı kimyasal kullanılarak elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları Şekil 8.20-8.22’de verilmektedir.

Aktif karbonların yüzeyinde gerçekleşen değişimleri gözlemlemek amacıyla alınan tüm SEM görüntüleri incelendiğinde piroliz katı ürününe ait SEM görüntüsüne (Şekil 8.13) göre daha gözenekli bir yapı sergilediği görülmektedir. Aktivasyon ile kimyasalların yüzeyde gerçekleştirdiği değişimlerin kapalı olan kanalların açılmasını ve gözenek oluşumu sağladığı saptanmıştır. Farklı doyurma yüzdelerinin gözenek oluşumu üzerine büyük etkileri vardır. Görüntülerden de fark edilebileceği gibi, tüm kimyasallar için doyurma yüzdesi arttıkça aktif karbonun gözenek oluşumu artmaktadır.

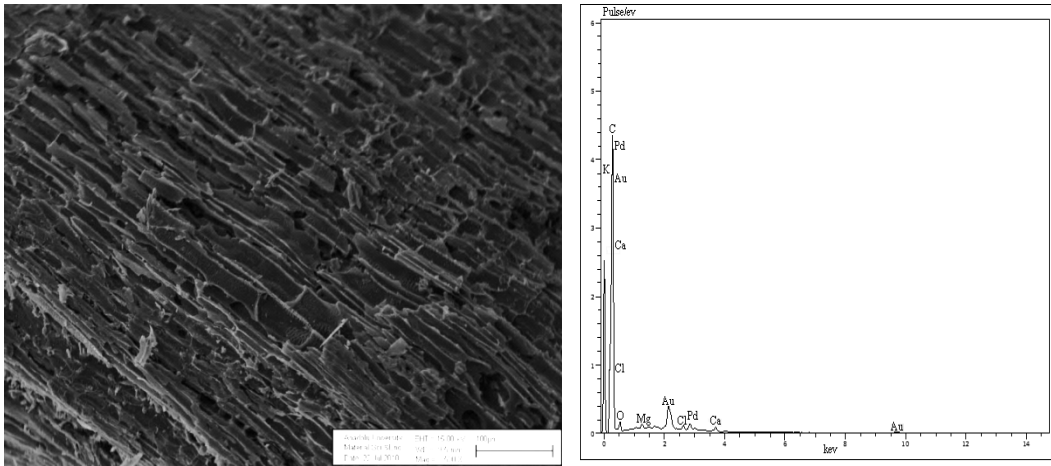
EDX analizleri ise yüksek karbon içeriğinden dolayı şiddetli karbon piklerinin yanı sıra oksijen, magnezyum, kalsiyum piklerini ve kullanılan her bir kimyasala özgü pikleri de içermektedir.



a) %25



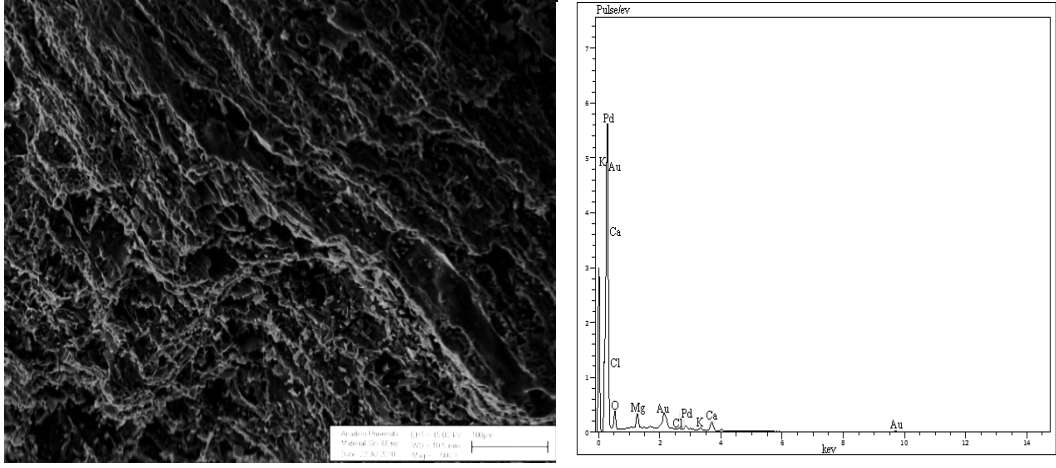
b) % 50



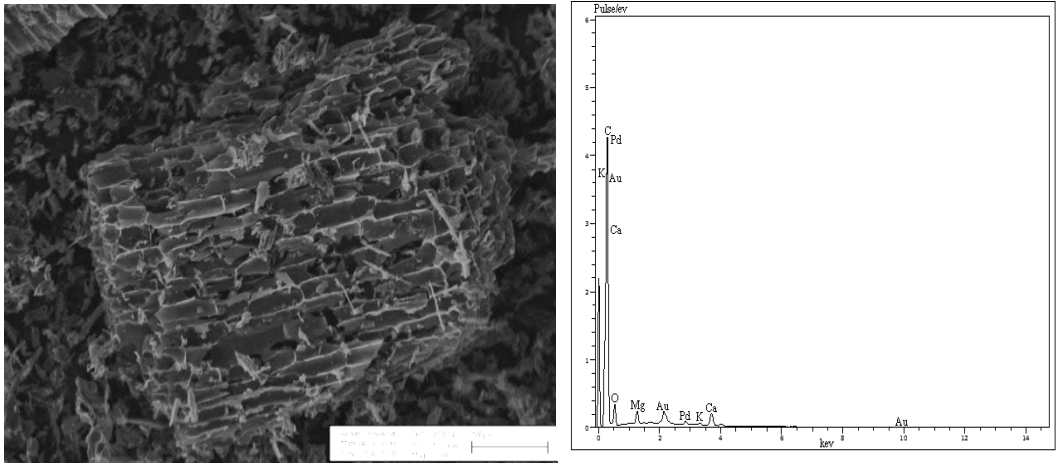
c) % 100

**Şekil 8.20.** Piroлиз katı ürününün HCl ile, a) % 25, b) % 50, c) % 100 oranında doyrulmasından elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları

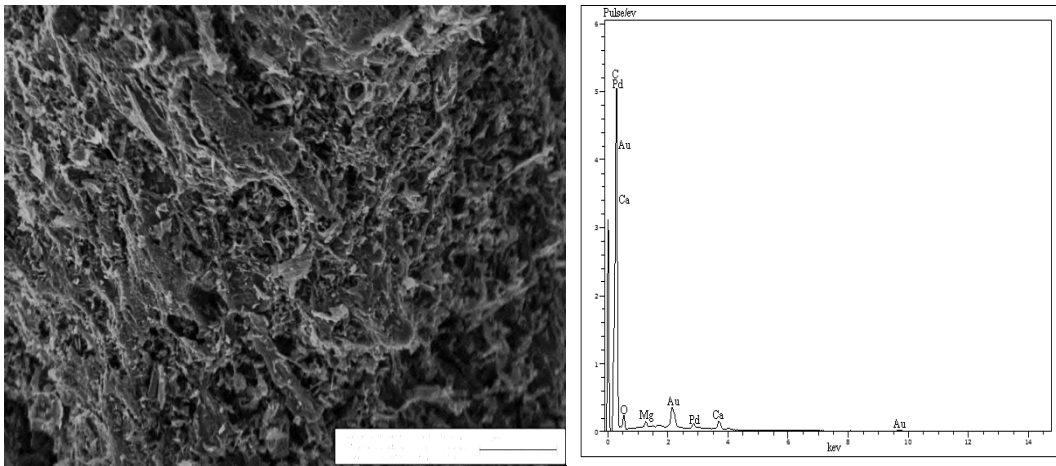




**a) % 25**

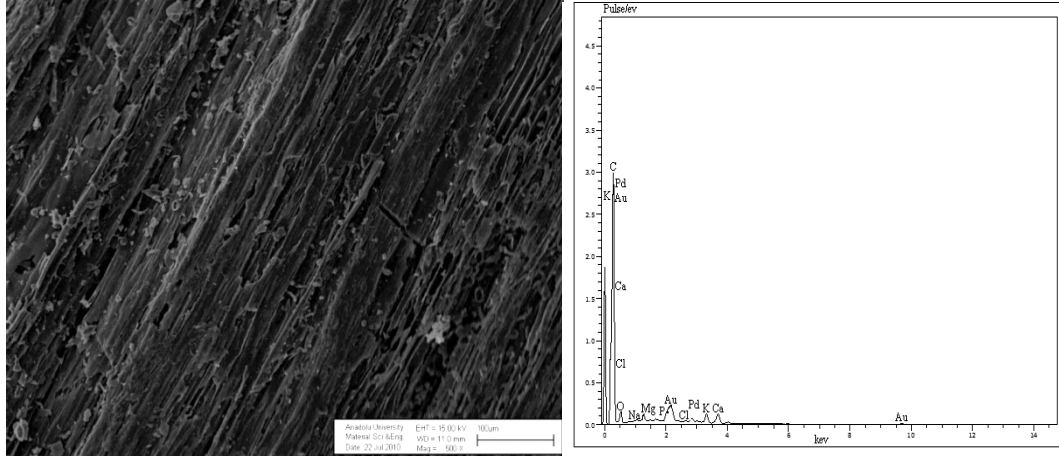


**b) % 50**

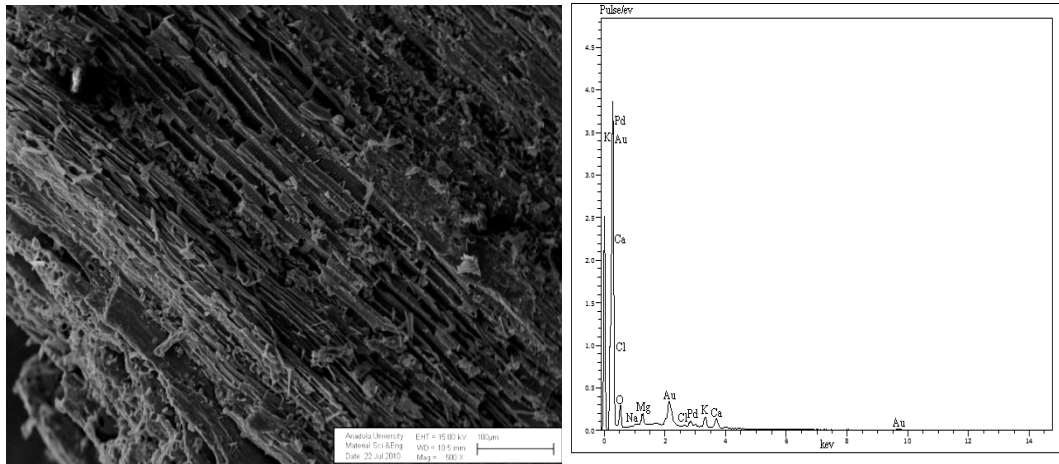


**c) % 100**

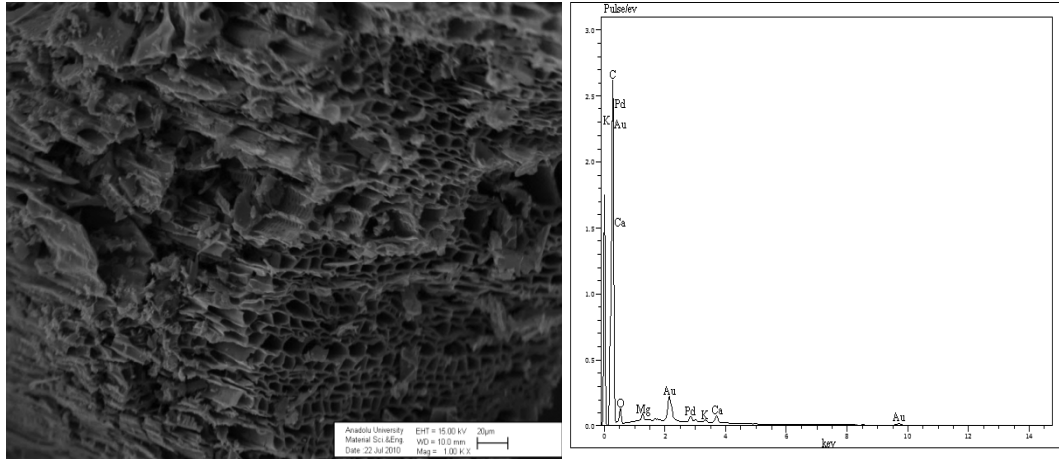
**Şekil 8.21.** Piroliz katı ürününün KOH ile a) % 25, b) % 50, c) % 100 oranında doyrurulmasından elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları



a) % 25



b) % 50



c) % 100

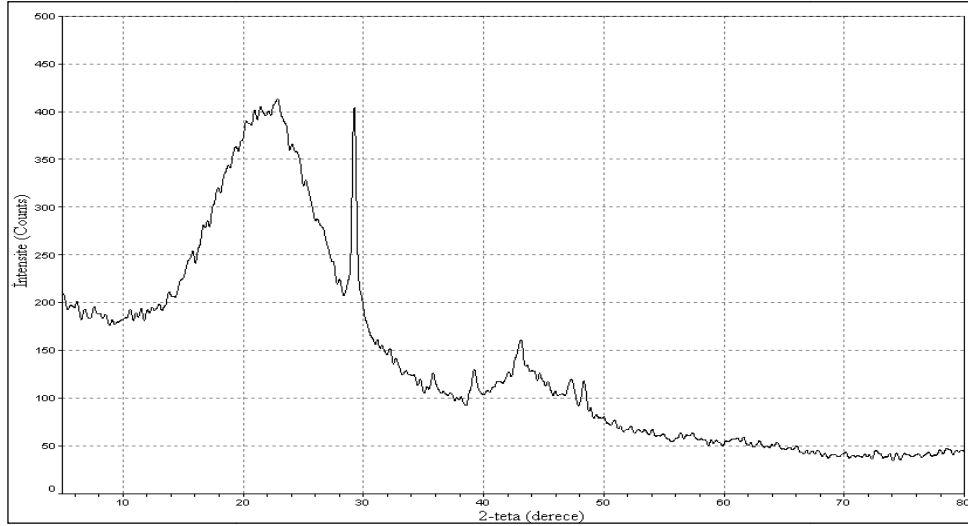
Şekil 8.22. Piroliz katı ürününün  $K_2CO_3$  ile a) % 25, b) % 50, c) % 100 oranında doyurulmasından elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri ve EDX analizler sonuçları

### 8.5.5. Aktif karbon ve külünün XRD analizi

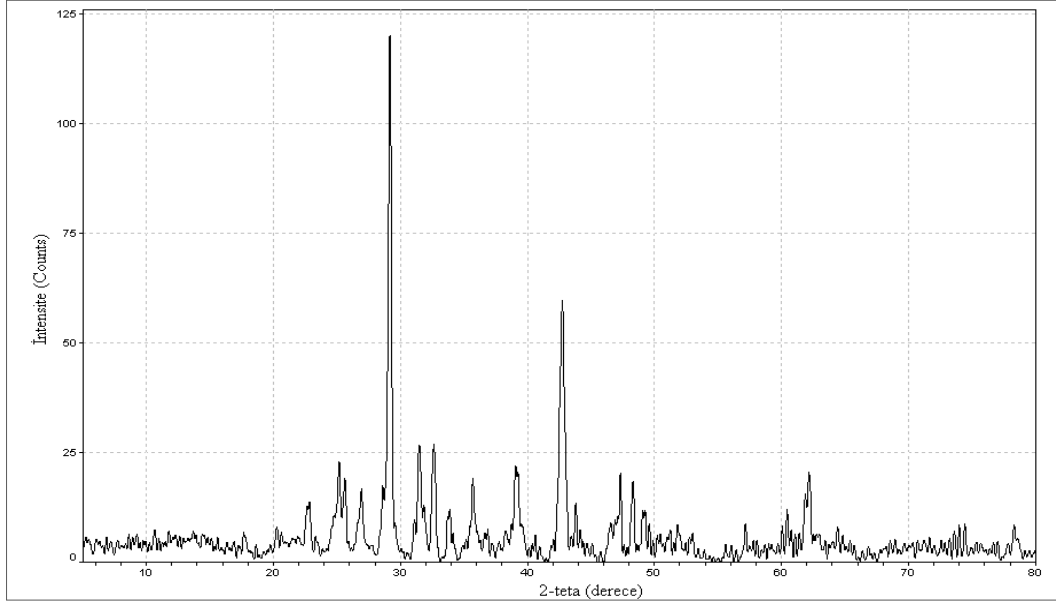
Aktivasyon işlemleri sonucu en yüksek yüzey alanını veren aktif karbonun ve bu aktif karbonun külünün XRD spektrumları alınmıştır.

Şekil 8.23'de verilen potasyum karbonatla aktive edilerek elde edilmiş aktif karbonun XRD spektrumu incelendiğinde 14-28 2-teta aralığında görülen geniş pikin karbona, diğer piklerin ise kalsite ( $\text{CaCO}_3$ ) ait olduğu belirlenmiştir. Bunun dışında belirgin olarak anorganik bir elemente ait pik bulunmamaktadır.

Şekil 8.24'de verilen aynı aktif karbonun külüne ait spektrumda ise 29 2-teta'da görülen büyük pik kalsite, 43 2-teta'da görülen pik ise  $\text{CoCu}_2\text{Sn}$  (kobalt bakır(II)kalay) bileşiklerine aittir. Bu bileşikler dışında aktif karbon külünün alüminyum, potasyum ve baryum gibi elementlerini içerdiği belirlenmiştir.



Şekil 8.23. Aktif karbon XRD analizi



Şekil 8.24. Aktif karbon külü XRD analizi

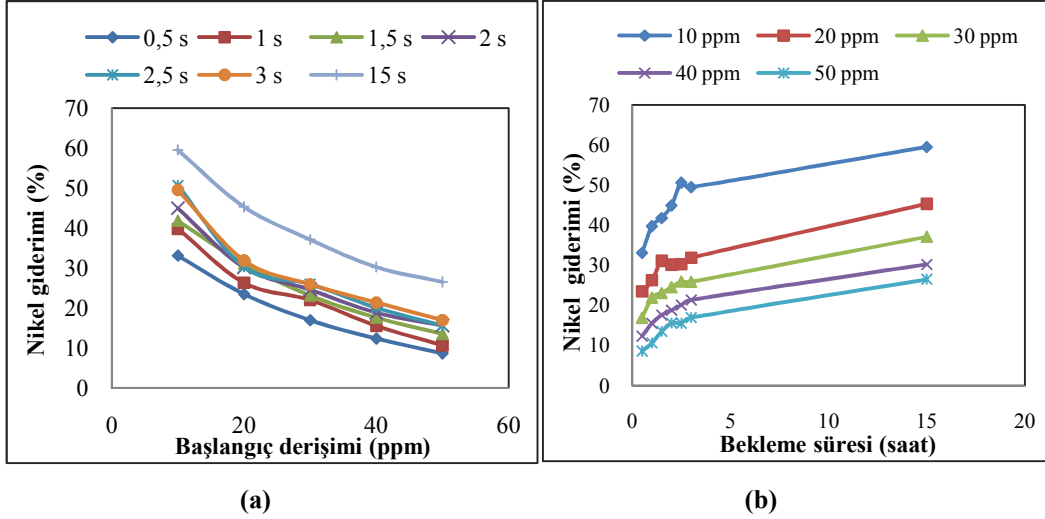
## 8.6. Aktif Karbonun Adsorban Olarak Değerlendirilmesi

Bu bölümde; kimyasal aktivasyon ile elde edilen en yüksek yüzey alanlı (1079 m<sup>2</sup>/g) aktif karbonun (%100 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile doyurulan katı üründen elde edilen aktif karbon) çinko, nikel ve çinko-nikel karışımlarını içeren çözeltilerden bu metalleri adsorplama kapasitesi araştırılmıştır. Literatür taraması ile, seçilen metaller için optimum çözelti pH'ı, adsorban miktarı ve çözelti sıcaklığı belirlenmiş, bu koşullarda başlangıç derişimi ve bekleme süresinin adsorpsiyona etkileri incelenmiştir.

### 8.6.1. Nikel giderimi

Yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonların iyi bir adsorban olmaları beklenir. Bu nedenle, elde edilen en yüksek yüzey alanlı aktif karbon ile nikel adsorpsiyonu denemeleri yapılmıştır.

Literatür taramalarından elde edilen bilgiler doğrultusunda aktif karbonun sulu çözeltilerden nikel metalini adsorplama kapasitesini araştırmak üzere yapılan deneyler adsorban miktarı 0,1 g ve çözelti pH'ı 6 olacak şekilde belirlenerek gerçekleştirilmiştir. Çözelti derişimi ve bekleme süresinin etkilerini incelemek amacıyla farklı derişim ve bekleme sürelerinde yapılan deneyler sonucu elde edilen nikel adsorplama eğrileri Şekil 8.25-8.26'da verilmiştir.



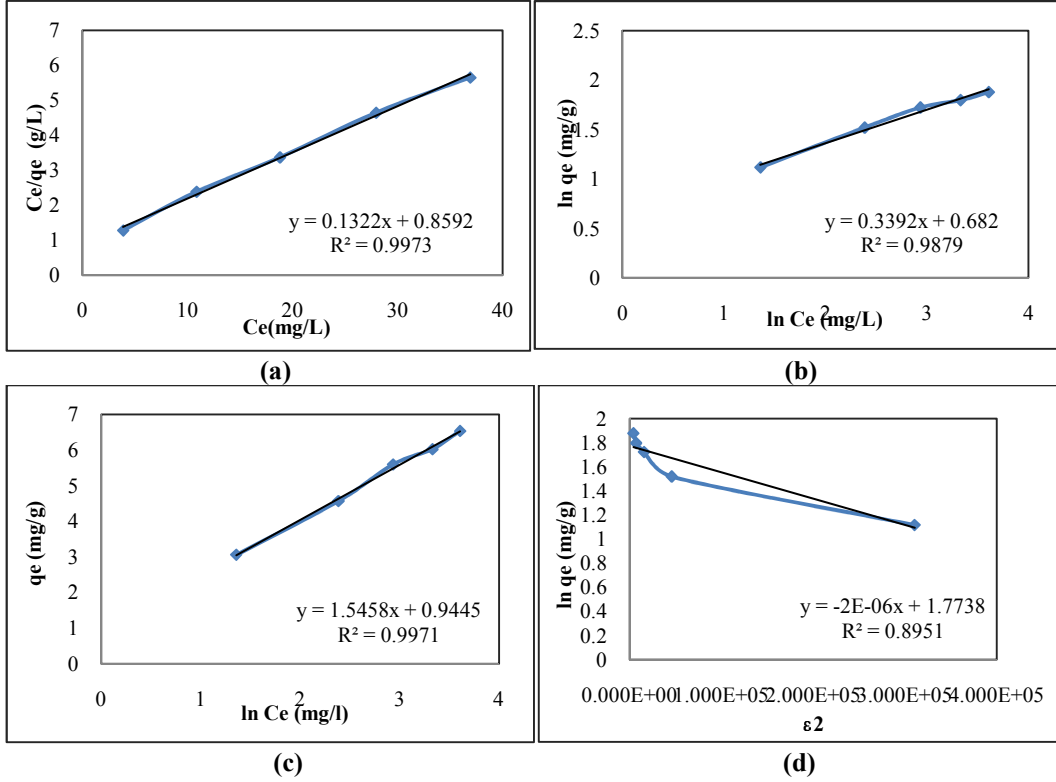
Şekil 8.25. Aktif karbonun sulu çözeltilerden nikel giderimine a) başlangıç derişiminin, b) bekleme süresinin etkisi

Şekil 8.25.a’da aktif karbonun nikeli adsorplama kapasitesi üzerine çözeltiler başlangıç derişiminin etkisi görülmektedir. Eğrilerden de görülebileceği gibi, çözeltiler başlangıç derişiminin artırılması ile nikel gideriminin azaldığı görülmektedir. Başlangıç nikel derişiminin 10 ppm olması durumunda aktif karbonun çözeltilerde bulunan nikeli % 60 civarında adsorpladığı görülmektedir.

Şekil 8.25.b’de ise aktif karbonun nikeli adsorplama kapasitesi üzerine bekleme süresinin etkisi verilmektedir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonun üç saat sonunda dengeye ulaştığını, fakat bekleme süresi 15 saate çıkarıldığında nikel gideriminin arttığını göstermektedir.

#### 8.6.1.1. Nikel adsorpsiyon izotermi

Elde edilen sonuçlar ile Langmuir, Freundlich, Temkin ve D-R eğrileri çizilmiş, eğrilerin hangi izoterm modeline daha uygun olduğu araştırılmıştır. Şekil 8.26’da verilen izotermi incelendiğinde sonuçların sırasıyla Langmuir ( $R^2=0,9973$ ) ardından Temkin ( $R^2=0,9971$ ) ve Freundlich ( $R^2=0,9879$ ) adsorpsiyon izotermine uyum sağladığı, ancak D-R adsorpsiyon izotermine  $R^2$  değerinin oldukça düşük olması nedeniyle ( $R^2=0,8951$ ) bu izoterm modeline uygun olmadığı görülmektedir. Tüm izoterm modellerine ait sabitler Çizelge 8.22’de verilmektedir.



Şekil 8.26. Nikel giderimi için a) Langmuir, b) Freundlich, c) Temkin, d) D-R izoterm eğrileri

Çizelge 8.22. İzoterm modelleri için hesaplanan sabitler (Nikel giderimi)

Langmuir		Freundlich	
Qo(mg/g)	7,5643	Kf(mg/g(L/mg) <sup>1/n</sup> )	1,97783
b(L/mg)	0,15386	n	2,9481
R <sup>2</sup>	0,9973	R <sup>2</sup>	0,9879
Temkin		D-R	
A	1,8423	qs	5,8932
B	1,5458	E*10 <sup>4</sup>	0,001581
R <sup>2</sup>	0,9971	R <sup>2</sup>	0,8951

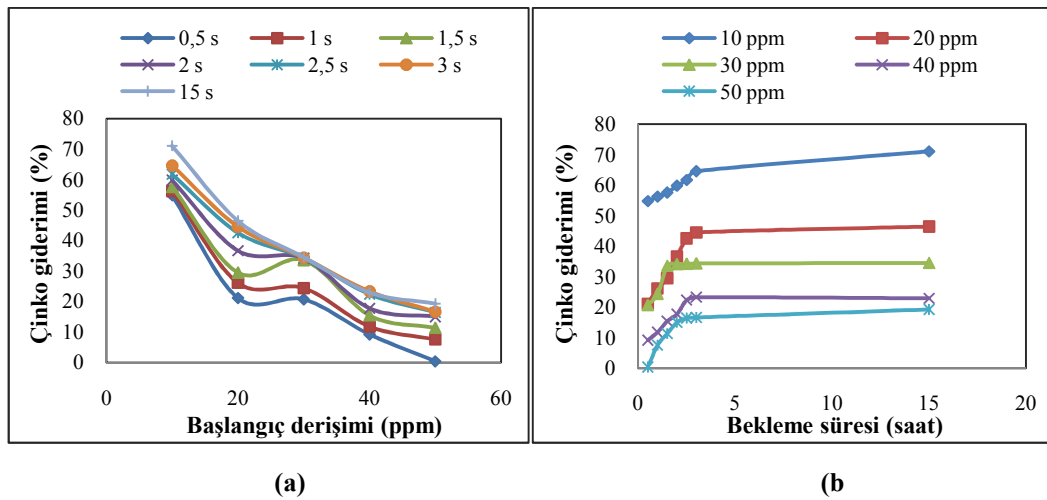
## 8.6.2. Çinko Giderimi

Üretilen aktif karbonun atık sularından çinko gideriminde kullanılabilirlik iyi bir adsorban olup olmadığına karar verebilmek için adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Literatür taraması sonucu ulaşılan bilgiler doğrultusunda aktif karbonun sulu çözeltilerden çinko metalini adsorplama kapasitesini araştırmak üzere yapılan deneyler adsorban miktarı 0,1 g ve çözelti pH'ı 6 olacak şekilde belirlenerek gerçekleştirilmiştir. Çözelti derişimi ve bekleme süresinin etkilerini incelemek amacıyla farklı derişim ve bekleme sürelerinde yapılan deneyler sonucu elde edilen çinko adsorplama eğrileri Şekil 8.27'de verilmiştir.

Şekil 8.27.a'da aktif karbonun çinkoyu adsorplama kapasitesi üzerine çözelti başlangıç derişiminin etkisini gösteren eğriler verilmiştir. Buradan, nikel adsorpsiyonunda olduğu gibi, çözelti başlangıç derişiminin artırılması ile çinko gideriminin azaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Başlangıç nikel derişiminin 10 ppm olması durumunda aktif karbonun çözeltilerde bulunan nikeli % 70 civarında adsorpladığı görülmektedir.

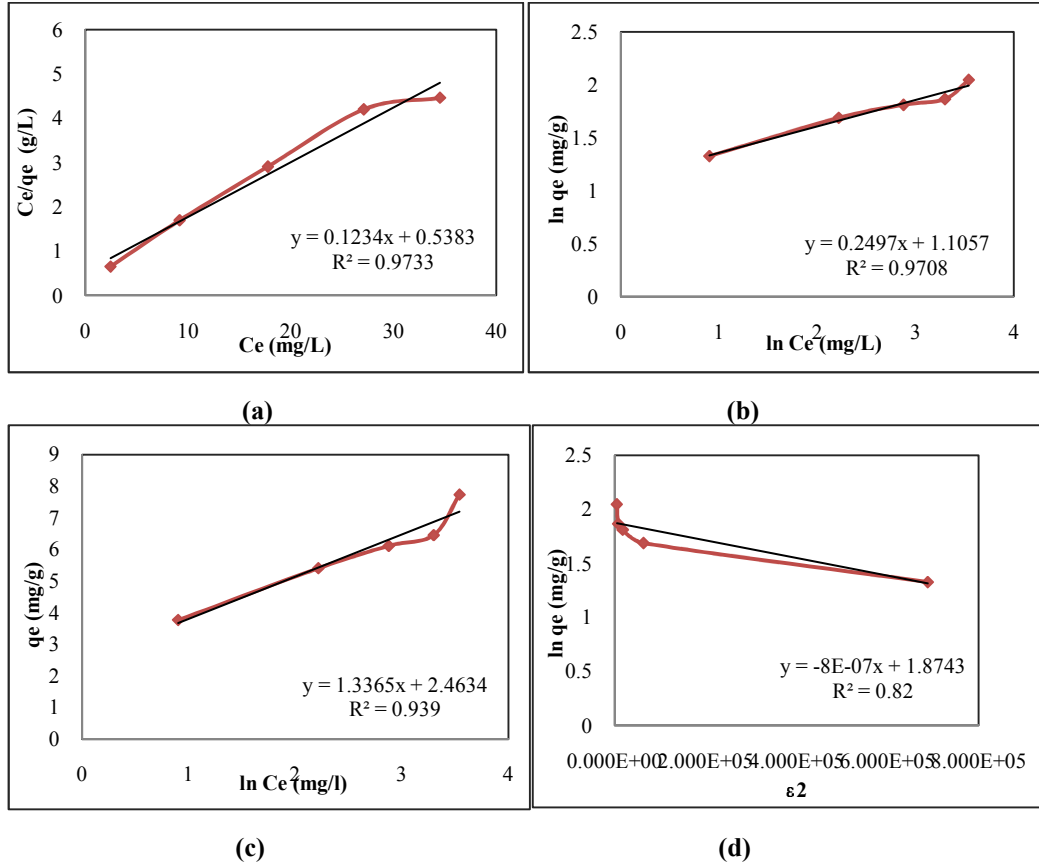
Şekil 8.27.b'de ise aktif karbonun çinkoyu adsorplama kapasitesi üzerine bekleme süresinin etkisi verilmektedir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonun üç saat sonunda dengeye gelmeye başladığını, fakat bekleme süresi 15 saate çıkarıldığında çinko gideriminin bir miktar daha arttığını göstermektedir.



Şekil 8.27. Aktif karbonun sulu çözeltilerden çinko giderimine a) başlangıç derişiminin, b) bekleme süresinin etkisi

### 8.6.2.1. Çinko adsorpsiyon izotermi

Elde edilen sonuçlar ile Langmuir, Freundlich, Temkin ve D-R eğrileri çizilmiş, eğrilerin hangi izoterm modeline daha uygun olduğu araştırılmıştır. Şekil 8.28’de verilen izoterm modelleri incelendiğinde sonuçların sırasıyla Langmuir ( $R^2=0,9933$ ) ardından Freundlich ( $R^2=0,9708$ ) ve Temkin ( $R^2=0,939$ ) adsorpsiyon izotermine uyum sağladığı, ancak D-R adsorpsiyon izotermine  $R^2$  değerinin oldukça düşük olması nedeniyle ( $R^2=0,82$ ) bu izoterm modeline uygun olmadığı görülmektedir. Tüm izoterm modellerine ait sabitler hesaplanarak Çizelge 8.23’de verilmektedir.



Şekil 8.28. Çinko giderimi için a) Langmuir, b) Freundlich, c) Temkin, d) D-R izoterm eğrileri



**Çizelge 8.23.** İzoterm modelleri için hesaplanan sabitler (Çinko giderimi)

<b>Langmuir</b>		<b>Freundlich</b>	
Qo(mg/g)	8,10373	Kf(mg/g(L/mg) <sup>1/n</sup> )	3,0213
b(L/mg)	0,2292	n	4,005
R <sup>2</sup>	0,9733	R <sup>2</sup>	0,9708
<b>Temkin</b>		<b>D-R</b>	
A	6,3165	qs	6,5164
B	2,4634	E*10 <sup>4</sup>	7,9
R <sup>2</sup>	0,939	R <sup>2</sup>	0,82

### 8.6.3. Çinko-Nikel ikili karışımlarından çinko ve nikelin giderilmesi

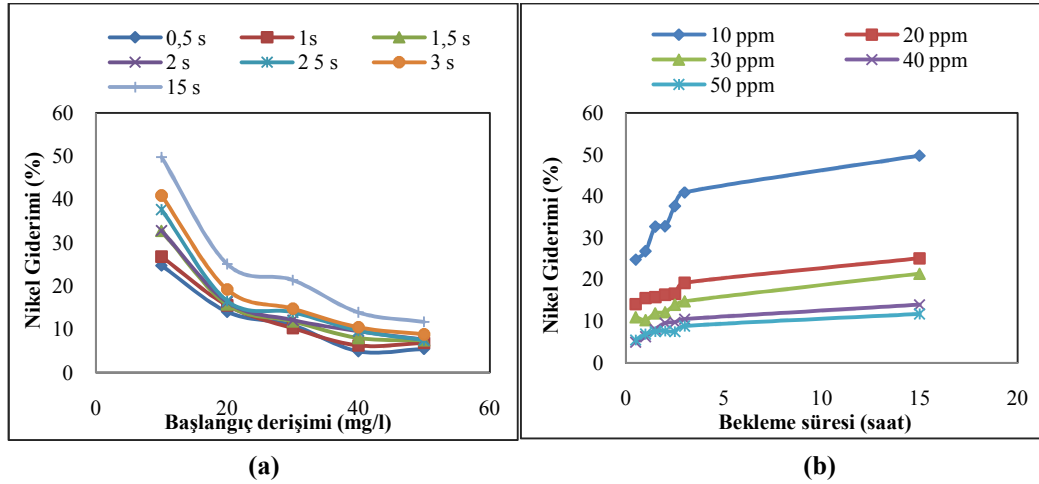
Ağır metal iyonları taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmakta ve bu endüstrilerden gelen atık sular kalıcı toksik etkiye sahip ağır metal iyonlarını önemli miktarlarda içermektedirler. Adsorpsiyonla ağır metal iyonlarının giderimi üzerine ülkemizde ve dünyada yapılan çalışmalar genellikle tek bileşenli sentetik sulu metal çözeltilerinin arıtımına yöneliktir. Oysa, atık sular genellikle birden fazla metal iyonunu bir arada bulunduran kompleks karışımlardan oluşmaktadır (Sağ ve ark. 1998).

Belirli bir aktif karbonun, belirli bir metal iyonunu adsorblama kapasitesi, ortamda başka bir metal varken, tek bileşenli duruma göre artabilir (synergism), azalabilir (antagonism) veya hiçbir değişim göstermez (noninteraction). Birden çok ağır metal iyonunun, aktif karbon üzerine yarışmalı ve/ veya kısmi yarışmalı (seçimli) adsorpsiyonu üzerine çalışmalar son zamanlarda hız kazanmıştır (Sağ ve ark. 1998).

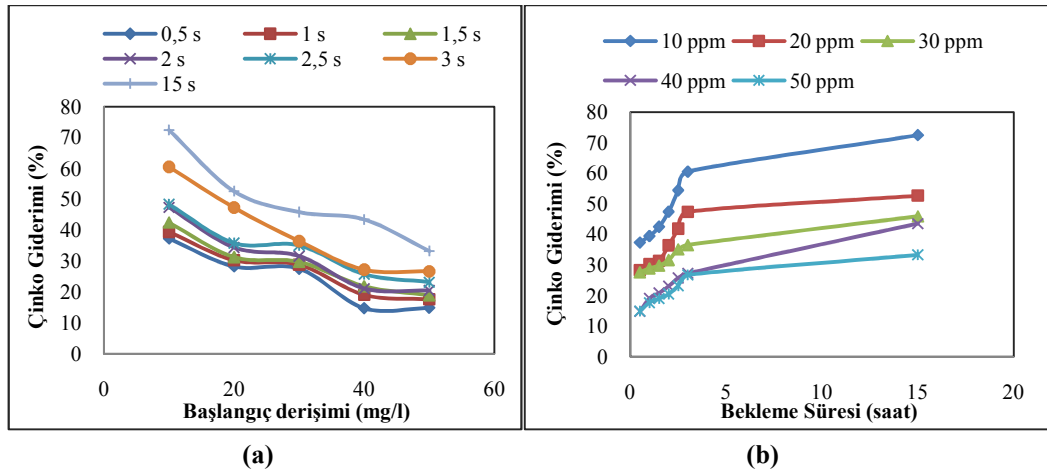
Adsorpsiyon çalışmaları bu kısımda, çinko-nikel ikili karışımlarını içeren çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmiş, deneyler çinko ve nikelin tek başlarına adsorpsiyonunda seçilen koşullar baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Böylelikle bu iki metalin karışım halindeyken birbirlerini nasıl etkilediklerini anlama imkanı doğmuştur.

Şekil 8.29'da nikelin çinko-nikel karışımındaki giderimine başlangıç derişiminin ve bekleme süresinin; Şekil 8.30'da ise, çinkonun çinko-nikel karışımındaki giderimine başlangıç derişiminin ve bekleme süresinin etkisi verilmektedir.

Nikel iyonunun çözeltide tek başına bulunduğu durumda aktif karbon üzerine adsorplanma miktarı % 59 iken, çinko-nikel karışımı içerisinde bulunduğu durumda bu değer % 49'a düşmüştür. Çinko iyonunun ise, çözeltide yalnız bulunduğu durumda aktif karbon üzerine adsorplanma miktarı % 71 iken, çinko-nikel karışımı içerisinde bulunduğu durumda bu değer az miktarda da olsa artış göstererek % 72,5 olmuştur. Bu durum ikili karışım içerisinde bulunan çinko ve nikel iyonlarının aktif karbon yüzeyine tutunmak için rekabet ettiklerini gösterir.



Şekil 8.29. Nikelin çinko-nikel karışımındaki giderimine a) başlangıç derişiminin, b) bekleme süresinin etkisi

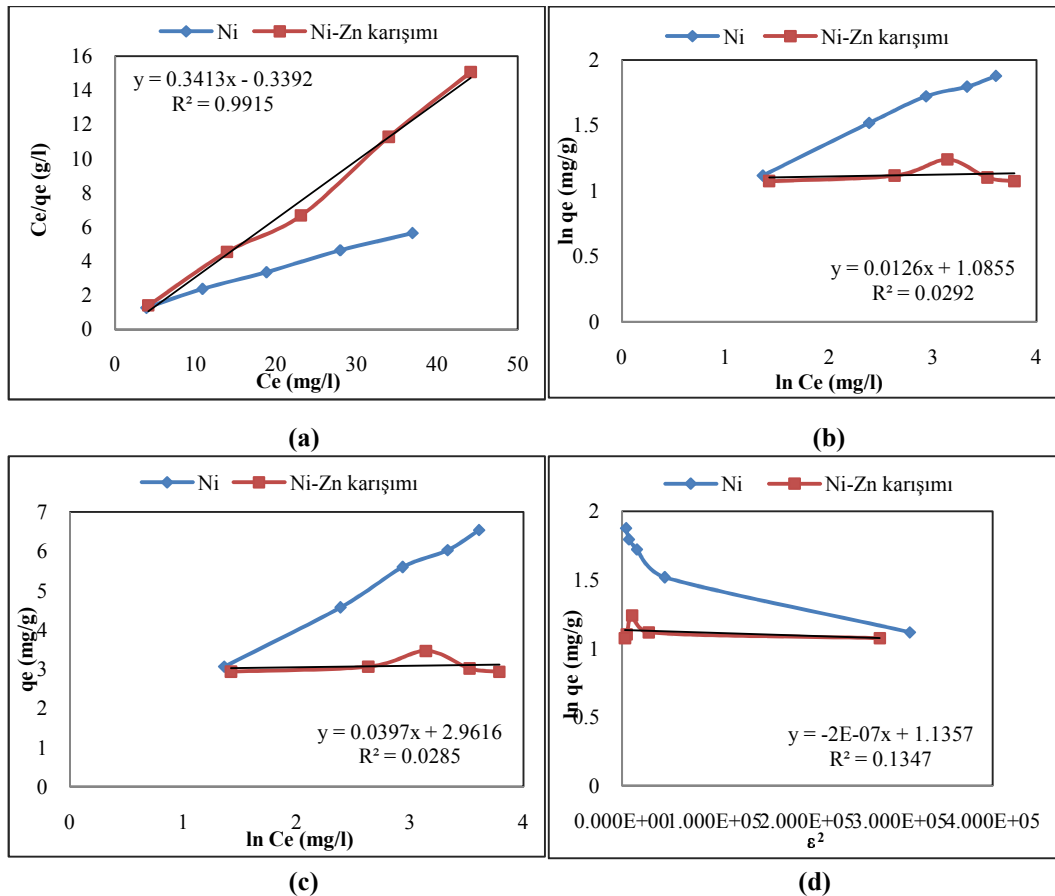


Şekil 8.30. Çinkonun çinko-nikel karışımındaki giderimine a) başlangıç derişiminin, b) bekleme süresinin etkisi

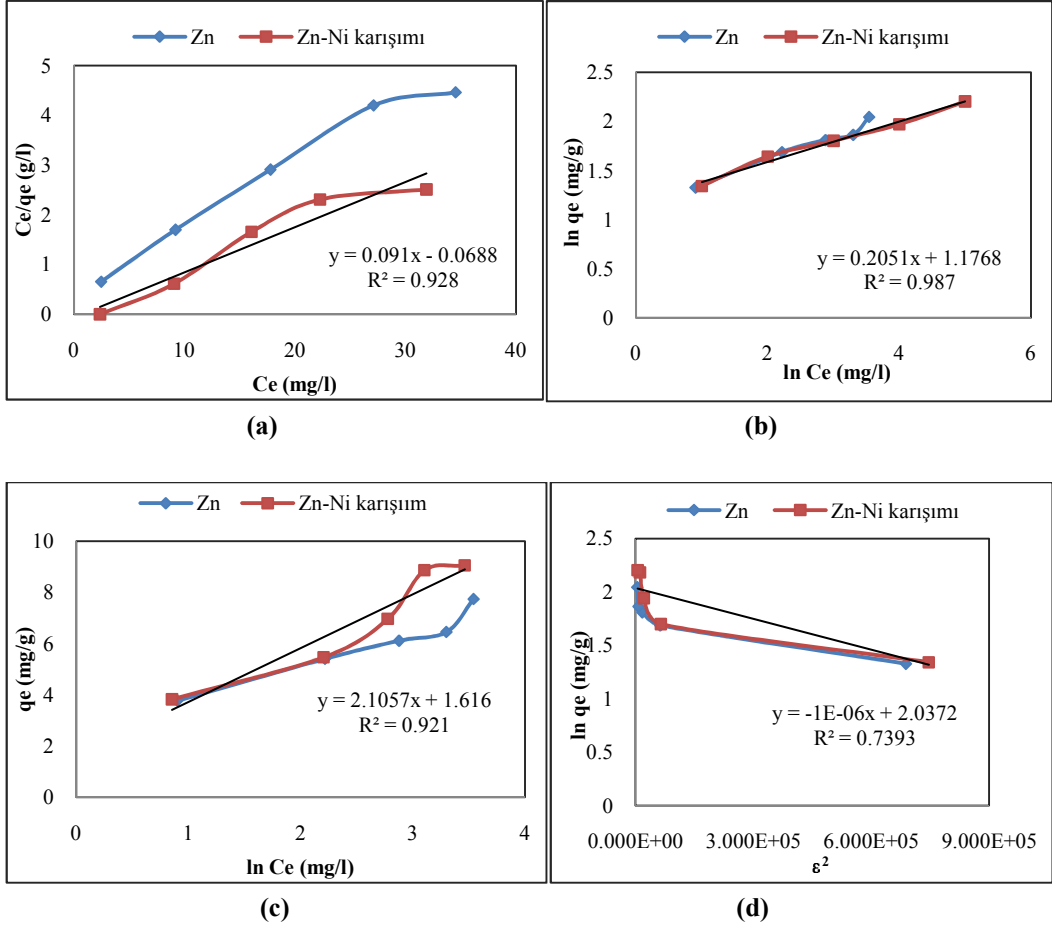
### 8.6.3.1. Çinko-Nikel adsorpsiyon izotermi

Elde edilen sonuçlar ile çinko-nikel ikili karışımının Langmuir, Freundlich, Temkin ve D-R eğrileri çizilmiş, eğrilerin hangi izoterm modeline daha uygun olduğu araştırılmıştır. Şekil 8.31’de nikelin tekli ve ikili karışımdaki izoterm eğrileri verilmektedir. Buna göre nikelin ikili karışımda sadece Langmuir izotermine uyum sağladığı saptanmıştır. Freundlich, Temkin ve D-R adsorpsiyon izotermine  $R^2$  değerinin çok düşük olması nedeniyle uygun olmadığı görülmektedir. Tüm izoterm modellerine ait sabitler hesaplanarak Çizelge 8.24’de verilmektedir.

Şekil 8.32’de çinkonun tekli ve ikili karışımdaki izoterm eğrileri verilmektedir. Buna göre çinkonun ikili karışımda en fazla Freundlich, ardından sırasıyla Langmuir ve Temkin izotermine uyum sağladığı saptanmıştır.



Şekil 8.31. Çinko-nikel karışımından nikel giderimi için a) Langmuir, b) Freundlich, c) Temkin, d) D-R izoterm eğrileri



Şekil 8.32. Çinko-nikel karışımından çinko giderimi için a) Langmuir, b) Freundlich, c) Temkin, d) D-R izoterm eğrileri

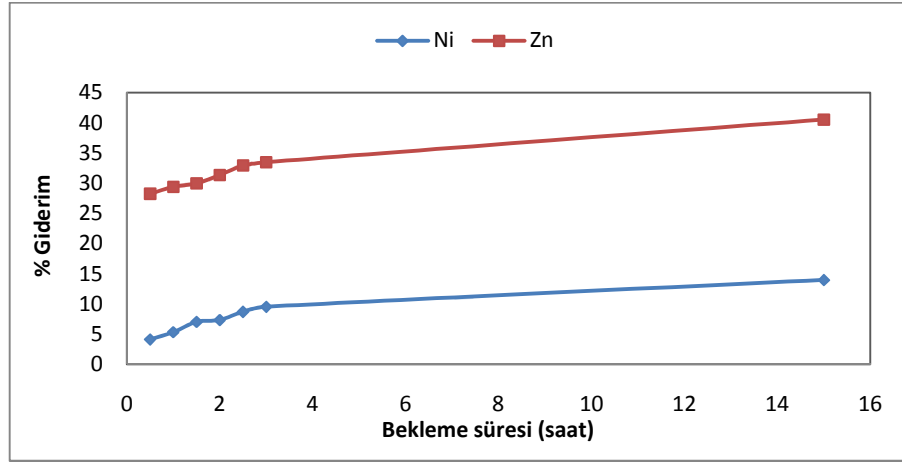
Çizelge 8.24. İzoterm modelleri için hesaplanan sabitler

Langmuir			Freundlich		
	Ni	Zn		Ni	Zn
$Q_0$ (mg/g)	2,9299	10,989	$K_F$ (mg/g(L/mg) <sup>1/n</sup> )	2,9609	3,3582
$b$ (L/mg)	1,006	1,3226	$n$	79,365	4,5289
$R^2$	0,9915	0,928	$R^2$	0,0292	0,987
Temkin			D-R		
	Ni	Zn		Ni	Zn
A	$2,5 \cdot 10^{32}$	2,1542	$q_s$	3,1134	7,669
B	0,0397	2,1057	$E \cdot 10^4$	15,81	22,36
$R^2$	0,0285	0,921	$R^2$	0,1347	0,7393

#### 8.6.4. Sanayi atık suyundan çinko-nikel giderimi

Üretilen aktif karbonun kompleks atık sulardan çinko ve nikeli adsorplama kapasitesini incelemek amacıyla Çinkap Metal Kaplama Tesisi'nden alınan atık su 0,1 g adsorban miktarı kullanılarak 30, 60, 90, 120, 150, 180 dakika ve 15 saat aktif karbon ile bekletilmiştir. Atık sudan çinko ve nikel metallerinin giderim yüzdeleri Şekil 8.33'de verilmektedir.

Atık sudaki çinko ve nikel başlangıç derişimlerinin sırasıyla 1,24 mg/l ve 5,02 mg/l olduğu göz önüne alınacak olursa, aktif karbonun atık sudan çinko ve nikeli başlangıç derişimleri ile doğru orantılı olarak adsorpladığı görülmektedir.

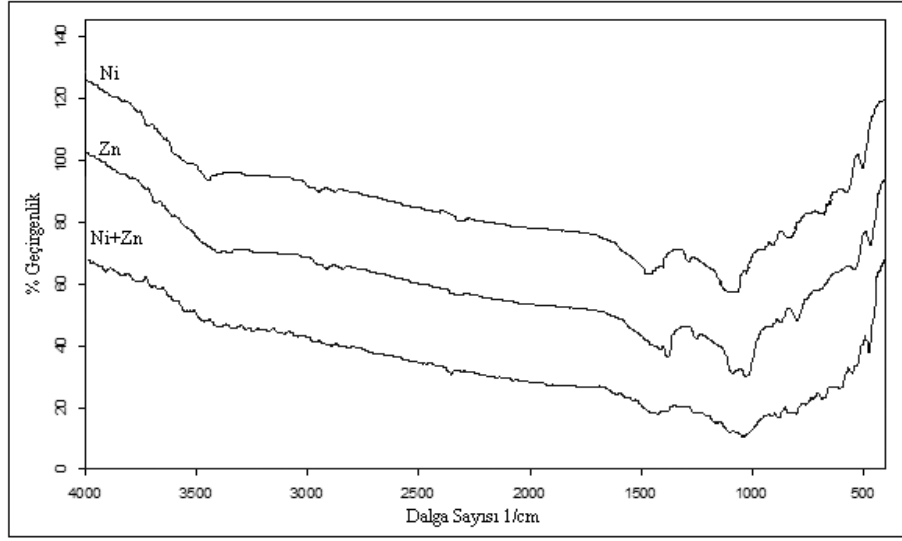


Şekil 8.33. Sanayi atık suyundan çinko ve nikelin giderimi

### 8.6.5. Aktif karbonların adsorpsiyon sonrası FT-IR spektrumları

Adsorpsiyon işlemi sonucu en iyi giderimi sağlayan aktif karbonların içeriğindeki fonksiyonel grupların değişimini gözlemlemek amacıyla çekilen FT-IR spektrumları Şekil 8.34’de verilmektedir.

Aktif karbonun nikel adsorpsiyonu sonrası FTIR spektrumlarında büyük farklılıklar görülmemekle birlikte parmak izi bölgesinde çinko ve nikel ait piklere rastlanmaktadır.

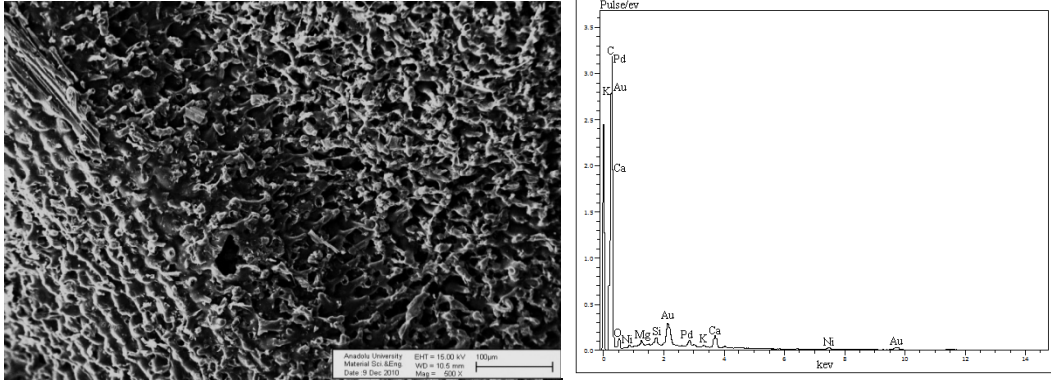


Şekil 8.34. Aktif karbonun adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumları

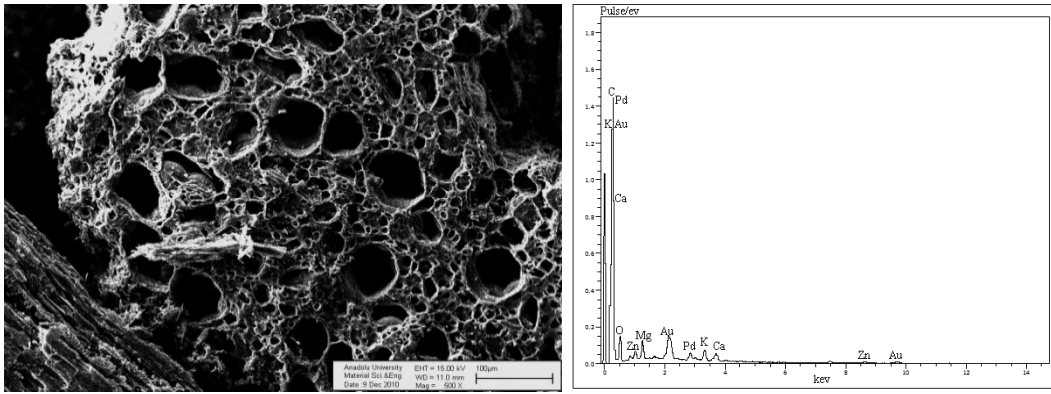
### 8.6.6. Aktif karbonların adsorpsiyon sonrası SEM ve EDX analizleri

Adsorpsiyon işlemi sonucu en iyi giderimi sağlayan aktif karbonların SEM görüntüleri alınıp, EDX analizleri yapılmıştır (Şekil 8.35-8.37).

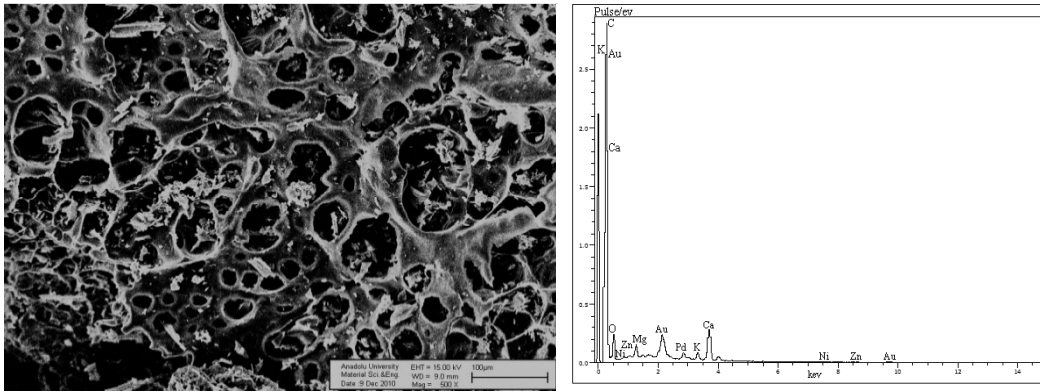
SEM görüntüleri ile aktif karbon üzerine adsorplanan çinko ve nikel metallerinin varlığı açıkça görüntülenememiştir. Ancak EDX analiz sonuçlarında adsorplanan metal iyonlarına özgü pikler görülmektedir.



Şekil 8.35. Nikel adsorpsiyonu sonrasında aktif karbonun SEM görüntüsü ve EDX analizi



Şekil 8.36. Çinko adsorpsiyonu sonrasında aktif karbonun SEM görüntüsü ve EDX analizi



Şekil 8.37. Çinko-nikel karışımının adsorpsiyonu sonrasında aktif karbonun SEM görüntüsü ve EDX analizi

## 8.7. Sonuçlar ve neriler

### 8.7.1. Genel sonuçlar

Yüksek lisans çalışması kapsamında elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Biyoktle kaynağı olarak seçilen *Euphorbia rigida*'ya, sabit yataklı reaktörde piroliz işlemi uygulanmış, elde edilen sıvı ve katı ürünlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.
- Piroliz işlemi 550°C sıcaklık ve 10°C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilmiş, pirolizin gerçekleştirildiği ortamın ürün verimleri ve kaliteleri üzerine etkilerini araştırmak üzere üç farklı ortamda çalışılmıştır.
- Piroliz işlemi su buharı ortamında (0,5 cm<sup>3</sup>/dk akış hızında) gerçekleştirildiğinde sıvı ve katı ürün verimleri sırasıyla % 28,6 ve % 17,5; N<sub>2</sub> ortamında (100 cm<sup>3</sup>/dk akış hızında) gerçekleştirildiğinde % 23,2 ve % 23,1; statik ortamda gerçekleştirildiğinde ise % 22,5 ve % 22,6 olarak hesaplanmıştır.
- Piroliz işleminde en yüksek sıvı ürün verimine su buharı ortamında ulaşılması nedeniyle sıvı ürün karakterizasyonu bu ortamdan elde edilen ürün için gerçekleştirilmiştir.
- Karakterizasyon için sıvı ürün elementel, GC-MS, FTIR, <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR analizlerine tabi tutulmuş ve sütün kromatografisi ile fraksiyonlarına ayrılmıştır. Analizler sonucu sıvı ürünün kolay taşınabilir ve depolanabilir olması, hammaddeden daha yüksek ısıl değere sahip olması nedeniyle sıvı yakıt olarak kullanımının uygun olacağı belirlenmiştir.
- Piroliz işlemleri sonucu elde edilen katı ürünlerin karakterizasyonu yapıldığında, statik ve azot ortamında elde edilenlerin su buharı ortamında elde edilene göre daha yüksek ısıl değere sahip olduğu ve yakıt olarak kullanımlarının daha uygun olduğu belirlenmiştir.
- Piroliz katı ürünlerinin sabit karbon miktarları su buharı, azot ve statik ortam için sırasıyla % 89,2, % 90,7 ve % 90,4 olarak hesaplanmıştır.
- Katı rnlerin BET yüzey alanları su buharı ortamında 1,28, azot ortamında 1,16, statik ortamda ise 3,16 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. BET yüzey alanı



sonuçları ile paralellik göstermesi beklenen iyot sayıları da yüzey alanının yüksek olduğu statik ortam katı ürününde daha yüksek olarak bulunmuştur.

- Piroliz sonrası statik ve azot ortamında elde edilen katı ürünlerin yüksek ısı değerleri nedeniyle doğrudan yakıt olarak kullanılabilmesi gibi, aktivasyon işlemi ile aktif karbon olarak da değerlendirilebileceği görülmüştür.
- Katı ürünler için; verim, ısı değer ve karbon yüzdesi değerlerinin statik ve azot ortamlarında birbirine çok yakın olduğu saptanmıştır. Bu nedenle ekonomik sebepler de göz önünde bulundurularak, aktif karbon üretiminde statik ortam pirolizinden elde edilen katı ürünler kullanılmıştır.
- Statik ortam katı ürününden kimyasal aktivasyon ile aktif karbon eldesi araştırılmıştır. Aktivasyon için asit (HCl), baz (KOH) ve tuz ( $K_2CO_3$ ) özelliği gösteren üç farklı kimyasal kullanılmış olup; katı ürün, seçilen kimyasallarla % 25, % 50 ve % 100 oranlarında doyurulmuştur.
- Kimyasallarla doyurulan katı ürüne  $550^\circ C$  sıcaklık ve  $10^\circ C/dk$  ısıtma hızı ile  $N_2$  ortamında aktivasyon işlemi uygulanmış, elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.
- Aktif karbonların kül miktarının katı ürün ile karşılaştırıldığında arttığı, pH değerinin ise asit ve baz uygulamalarıyla değişim gösterdiği belirlenmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre katı ürünün % 61,69 olan karbon içeriğinin aktif karbonlarda kimyasal aktivasyon sonucu % 90'lara kadar çıktığı saptanmıştır.
- Aktif karbonlar içerisinde en yüksek yüzey alanı değerine  $1079 m^2/g$  ile %100  $K_2CO_3$  aktivasyonundan elde edilen aktif karbon ulaşmıştır. Bu yüzey alanı değerinin ticari aktif karbonların yüzey alanlarına yakın olduğu görülmüştür.
- Aktif karbonların yüzey analizleri ile yüzey alanlarının yanı sıra toplam gözenek hacmi, mikro gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı değerleri de belirlenmiştir. Bu değerler aktif karbonlarda oluşan gözeneklerin dağılımı hakkında fikir vermiştir.
- HCl, KOH ve  $K_2CO_3$  aktivasyonu ile elde edilen en yüksek yüzey alanlı aktif karbonların sırasıyla % 75, % 83 ve % 78 oranında mikro gözeneklerden oluştuğu belirlenmiştir. Doyurma oranının artması KOH ve  $K_2CO_3$  için mikro gözenek yüzdesini arttırırken, HCl için azaltmıştır.

- En yüksek yüzey alanlı ( $1079\text{m}^2/\text{g}$ ) aktif karbonun  $842\text{ m}^2/\text{g}$ 'lık alanının mikro gözeneklerden kaynaklandığı;  $0,556\text{ cm}^3/\text{g}$  olan toplam gözenek hacminin ise  $0,443\text{ cm}^3/\text{g}$ 'lık kısmının mikro gözeneklerden oluştuğu belirlenmiştir. Ortalama gözenek çapı  $23,19\text{\AA}$  olan aktif karbonun  $\text{N}_2$  adsorpsiyon izotermi incelendiğinde, mikro gözenek yapısına sahip malzemeler için uygun görülen Tip 1, Langmuir izotermine benzer bir izoterm verdiği anlaşılmıştır.
- Yüzey özelliklerinin belirlenmesi konusunda fikir veren bir diğer analiz sonucu ise aktif karbonun iyot sayısı olmuştur. Yüzey alanı en geniş olan aktif karbonun en iyi adsorplama kapasitesine sahip olduğu düşüncesi bir gram aktif karbon üzerine adsorplanan iyot miktarını veren iyot sayısı analizi ile desteklenmiştir. En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun,  $745\text{ mg/g}$  değeri ile en yüksek iyot sayısına sahip olduğu belirlenmiştir.
- Elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri ticari aktif karbonlar ile (EK 1) karşılaştırıldığında,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{KOH}$  aktivasyonu uygulandığında mikro gözenek yapısı ve gözenek çaplarının benzerlik gösterdiği saptanmıştır.
- En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun sulu çözeltilerden ve atık sulardan ağır metalleri adsorplama kapasitesini araştırmak üzere çinko, nikel ve çinko-nikel ikili karışımından giderimleri incelenmiştir.
- Adsorpsiyon çalışmaları oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta kesikli olarak gerçekleştirilmiş olup, tüm deneyler için adsorban miktarı  $0,1\text{ g}$  olarak seçilmiştir.
- Belirlenen koşullarda çözelti başlangıç derişimi ve bekleme süresi parametrelerinin metal giderimi üzerine etkilerini incelemek amacıyla adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.
- Deneyler sonucunda, aktif karbonun tekli adsorpsiyonda  $\text{Ni}^{2+}$  iyonunu en fazla % 59 oranında,  $\text{Zn}^{2+}$  iyonunu % 71 oranında giderebildiği görülmüştür. İkili karışımlarda ise iki metal aktif karbon üzerine yarışmalı olarak adsorplanmış, bunun sonucunda nikel metalinin adsorplanma yüzdesi düşerek % 49, çinko metalinin adsorplanma yüzdesi yükselerek % 72 değerini almıştır.
- Adsorpsiyondan elde edilen sonuçlar ile Langmuir, Freundlich, Temkin ve D-R izotermi çizilmiş, eğrilerin çinko ve nikelin tekli adsorpsiyonu için

Langmuir ( $R^2_{\text{çinko}}=0,9933$ ,  $R^2_{\text{nikel}}=0,9973$ ), ikili karışımdan nikel adsorpsiyonu için Langmuir ( $R^2=0,9915$ ), ikili karışımdan çinko adsorpsiyonu için ise Freundlich ( $R^2=0,987$ ) izotermine en fazla uyum gösterdiği belirlenmiştir.

- Aktif karbonun kaplama tesisi atık suyundan çinko ve nikeli adsorplama kapasitesinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerde ise aktif karbonun kompleks bir karışımdan çinko ve nikeli seçici olarak adsorpladığı görülmüştür. Atık suda çinko metalinin başlangıç derişiminin nikelin başlangıç derişiminin 3-3,5 katı olması, karışımdan çinkonun nikel göre yaklaşık 3 kat daha fazla adsorplanmasına neden olmuştur.

### 8.7.2. Öneriler

Biyokütle kaynağı olarak *Euphorbia rigida* kullanıldığında yapılan piroliz deney sonuçları ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu göz önünde bulundurulduğunda, benzer çalışmalar için yol gösterici olabilmesi amacıyla şu öneriler sunulabilir:

- ✓ Günümüzde birçok ülke kendi ekolojik koşullarına göre en uygun ve en ekonomik tarımsal ürünlerden alternatif enerji kaynağı sağlamaktadır. Ülkemiz de bu potansiyele, ekolojik yapıya sahip ülkeler arasındadır. *Euphorbia rigida* gibi kendiliğinden yetişen biyokütle kaynaklarının farkına varılarak değerlendirilmesi, enerji ihtiyacına ya da aktif karbon gibi önemli malzemelerin üretimine katkıda bulunacağı gibi, tarımla uğraşan kesim için de önemli bir istihdam kaynağı oluşturarak ülke ekonomisini canlandıracaktır.
- ✓ Biyokütle kaynağı olarak *Euphorbia rigida* ile birlikte lignin içeriği yüksek başka kaynakların kullanımından da iyi sonuçlar alınabileceği düşünülmektedir.
- ✓ Piroliz için sıvı ürün eldesi amaçlandığında su buharı ortamı, katı ürün eldesi amaçlandığında ise statik veya azot ortamı iyi bir seçim olacaktır.
- ✓ Aktif karbon üretimi için piroliz katı ürünü yerine hammaddenin kimyasal aktivasyonu denenerak daha yüksek yüzey alanlarına ulaşılabilir.
- ✓ Kimyasal aktivasyonda seçilen kimyasallar aktif karbonda gözenek oluşumu için en önemli parametrelerdendir ve farklı kimyasallar denenerak daha yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar elde edilebilir.

## KAYNAKLAR

- Abdel-Nasser, A., El-Hendawy, Alexander, A., J., Andrews, R., J., Forrest, G.(2008), "Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **82**, 272–278.
- Adinata, D., Wan Daud, M., A., Aroua, M., K. (2007), "*Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*", *Bioresource Technology*, **98**, 145-149.
- Akikol, İ. (2005), "*Farklı aktivasyon yöntemleriyle geliştirilen aktif karbonlar ile sudan ağır metal giderimi*", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Aksu, Z., Yener, J., A. (2001), "Comperative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents", *Waste Management*, **21**, 695-702.
- Anonim (2010), Çevre Kirliliği: Ağır Metaller.  
<http://www.isguvenlikciler.com/haber/agir-metaller-ve-insan-sagligina-etkileri>
- Anonim (2004), Enerji Sistemleri: Biyokütle Enerjisi.  
<http://www.kimyamuhendisi.com/dokumanlar/15-enerji-sistemleri.html>.
- Anonim (2003), <http://www.maregowalks.com/oludenizflowers.html>.
- Apaydın Varol, E. (2007), "*Farklı biyokütlelere değişik ısı işlemler uygulanması ve elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi*", Doktora Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Ateş, F., "*Euphorbia rigida'nın sabit yatak reaktörde katalitik pirolizi*", Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 2001.
- Atkins, P. W. (2001), *Fizikokimya*, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Baquero, M.C., Giraldo, L., Moreno J.C., Suarez-Garcia, F., Martinez-Alonso A.ve Tascon, J.M.D. (2003), "Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **70**, 779-784.

- Basso, M. C., Cerrella, E. G. ve Cukierman, A. L. (2002), "Activated carbons developed from a rapidly renewable biosource for removal of cadmium(II) and nickel(II) ions from dilute aqueous solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 180-189.
- Berkem, A., R. ve Baykut, S. (1980), "*Fizikokimya*", İstanbul Üniv. Yayınları, İstanbul.
- Bonelli, P.R., Della Rocca, P.A., Cerella, E.G. ve Cukierman, A.L. (2001), "Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil nut shells", *Bioresource Tech.*, **76**, 15-22.
- Bridgwater, A.V. (2003), "Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass", *Chemical Engineering Journal*, **87**, 102.
- Bridgwater, A.V. ve Grassi, G. (1991), "Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation", *Elsevier Applied Science*, England.
- Çağlar, A. (2004), "Çay atığının katalitik pirolizi: sıvı ürün verimi üzerine katalizörlerin etkisi", *Kastamonu Eğitim Dergisi*, **12 (2)**, 385-392.
- Çaylak, E. (2007), *Ucuz adsorban kullanımıyla sulardan Cr(V),fenol ve boyar maddelerin uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Çetin, E., Moghtaderi, B., Gupta, R. ve Wall, T.F. (2004), "Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars," *Fuel*, **83**, 2139-2150.
- Çetin, S., Pehlivan, E. (2007), "The use of fly ash as a low cost, environmentally friendly alternative to activated carbon for the removal of heavy metals from aqueous solutions", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **298**, 83-87.
- Çokadar, H., İleri, R., Ateş, A., Özgü, B. (2003), "Nikel (II) iyonunun sulu ortamdan granül aktif karbon (GAK) ile giderilmesi", *Çev. Kor.*, **46**, 38-42.
- Deglise, X., Magne, P. (1987), "Pyrolysis and industrial charcoal", *Biomass: Regenerable Energy*, *Elsevier Applied Science*, London and New York, 221-235.

- Dertli, H. (2004), “*Farklı aktivasyon yöntemlerinin aktif karbon özelliklerine etkisi*”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Erdoğan, S., Önal, Y., Akmil-Başar, C., Bilmez-Erdemoğlu, S., Sarıcı-Özdemir, S., Köseoğlu, E., İçduygu, G. (2005), “Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation”, *Applied Surface Science*, **252**, 1324–1331.
- Freundlich, H.M.F. (1906), “*Über die adsorption in lösungen*”, *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)*, **57A**, 385-470.
- Galiatsatou, P., Metaxas, M., Kasselouri-Rigopoulou, V. (2002), “Adsorption of zinc by activated carbons prepared from solvent extracted olive pulp”, *Journal of Hazardous Materials*, **B91**, 187–203.
- Gerçel, Ö., Özcan, A., Özcan, A., S., 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**, 4843-4852.
- Gonzalez, J., F., Roman, S., Encinar, J., M., Martinez, G. (2009), “Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **85**, 134–141.
- Hameed, B., H., Rahman, A., A. (2008), “Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material”, *Journal of Hazardous Materials*, **160**, 576-581.
- Hasar, H. (2003), “Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk”, *Journal of Hazardous Materials*, **B97**, 49-57.
- Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I., Muroyama, K. ve Ani, F.N. (2002), “Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>”, *Carbon*, **40**, 2381-2386.
- Helm, R. (2001), “*Wood chemistry, products and processes*”, Virginia Polytechnic and State University, 3434, Lecture Notes.
- Ho, Y., S., McKay, G. (1999), “Pseudo-second order model for sorption processes”, *Process Biochem*, **34**, 451-465.

- Ho, Y. S., Porter, J. F., McKay (2002), "Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems", *Water, Air, and Soil Pollution*, **141**, 1-33.
- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam, C. (2001), "Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith", *Separation and Purification Technology*, **24**, 497-505.
- Kılıç, M. (2009), "*Euphorbia rigida*'dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Kirk-Othmer (1971), "*Encyclopedia of Chemical Technology*", M. Dekker Inc., Vol 2, 880-920.
- Küçükgül, E., Y. (2004), "Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi", *DEÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, **3**, 41-56.
- Martinez, M.L., Torres, M.M., Guzman, C.A. ve Maestri, D.M. (2006), "Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells," *Industrial Crops and Products*, **23**, 23-28.
- Matthew, R., J. (1989), "*Biomass for energy*", Biomass Handbook, Gordon and Breach Science Publishers, 97-107, Amsterdam.
- Mckendry, P. (2001), "Energy Production from Biomass: Overview of Biomass," *Bioresource Tech.*, **83**, 37-46.
- Mckendry, P. (2002), "Energy production from biomass: conversion technologies", *Bioresource Tech.*, **83**, 47-54.
- Mohan, D., Chander, S. (2001), "Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **177**, 183-196.
- Mohan, D., Singh, K., P. (2002), "Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse and agricultural wastes", *Water Research*, **36**, 2304-2318.
- Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F. (2004), "Role of chemical activation in the development of carbon porosity", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **241**, 15-25.

- Murat, S. (2007), “Aktif karbon ile sulu çözeltilerden nikel gideriminde kolon çalışmaları”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Ng, J., C., Y., Cheung, W., H., McKay, G. (2003), “Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan”, *Chemosphere*, **52**, 1021-1030.
- Özbay, N., Pütün, A.E., Uzun, B.B. ve Pütün, E. (2001), “Biocrude from Biomass:Pyrolysis of Cottonseed Cake”, *Renewable Energy*, **24**, 615-625.
- Pekin, B.(1985), “*Fizikokimya II*”, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- Probstein, R., F., Hicks, R., E. (1983), “*Synthetic Fuels*”, Mc Graw Hill, 96-100, 381- 400.
- Qian, Y., Zou, C., Tan, Jian, He, J. (2007), “Structural Analysis of Bio-oils from Sub-and Supercritical Water Liquefaction of Woody Biomass”, *Energy*, **32**, 196-202.
- Sağ, Y., Açikel, Ü., Aksu, Z., Kutsal, T. (1998), “İkili metal karışımlardan krom (VI), demir (III) ve bakır (II) iyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris*'e yarışmalı biyosorpsiyonu”, *Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences*, **22**, 145-154.
- Sampath, S.S., Babu, B.V., “*Energy and Useful Products from Waste Using Pyrolysis: A State of the Art Review*”, Proceedings of International Symposium & 58th Annual Session of IChE (CHEMCON), New Delhi, 2005.
- Saraçoğlu, N. (2008), “*Biyokütleden enerji üretiminde enerji ormancılığının önemi*”, (UTES) Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul.
- Sarıkaya, Y. (2004), “*Fizikokimya*”, 5. Baskı, Baran Ofset, 633-653, Ankara.
- Sharma, R.K., Wooten, J.B., Baliga, V.L. ve Hajaligol, M.R. (2001), “Characterization of chars from biomass-derived materials: pectin chars”, *Fuel*, **80**, 1825-1836.
- Schröder, E., Thomauske, K., Weber, C., Hornung, A., Tumiatti, V. (2007), “Experiments on the generation of activated carbon from biomass”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **79**, 106-111.
- Sjostrom, E. (1993), “*Wood Chemistry*”, Academic Press, New York.



- Şahin, H., T. (2005), “Kağıt ve kompozit ürünleri için hammadde kaynakları” *Orman Mühendisliği*, **43**, Sayı: 4-5-6, 21-25.
- Tay, T., Ucarb, S., Karagöz, S. (2009), “Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass”, *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 481-485.
- Thcoboglanous, W., M. (1991), “*Wastewater Engineering Treatment-Disposal Reuse*”, 3rd. Ed., McGraw-Hill Int., USA.
- Tosmur, B. (2004), “Muğla yöresi çam ballarındaki eser element içeriğinin iki farklı spektroskopik yöntemle analizi”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla Üniversitesi.
- Topal, M., Arslan, I. (2008), “*Biyokütle Enerjisi ve Türkiye*”, UTES, (Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu), İstanbul.
- Uğurlu, M. (2002), “*Kağıt endüstrisi atıksularının adsorpsiyon ve elektrokimyasal metotlarla arıtılması*”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 25-30, Erzurum.
- Ullmann, (1986), “*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*”, ed: Gerhartz, W., Vo1.A5., VCH, 124-140, Almanya.
- Uzun, B., B. (2005), “*Pirinanın iki kademeli pirolizi ve ürünlerin karakterizasyonu*”, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Vigouroux, R., Z. (2001), “*Pyrolysis of Biomass*”, Royal Institute of Technology, Doktora tezi, Department of Cemical Engineering and Technology, 1104-3466, Stockholm.
- Wong, Y., C., Szeto, Y. S., Cheung, W. H., McKay, G. (2003), “Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses”, *Process Biochem.*
- Yıldırım, E. (2003), *Tekstil atıksularından adsorpsiyon yöntemiyle boyarmadde giderimi*”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Young, R. A. (1992), “*Wood and Wood Products*”, Riegels Handbook of Industrial Chem., 9<sup>th</sup> ed., New York.
- Zaror, C., A. ve Pyle, D., L. (1982), “The pyrolysis of biomass: A general rewiev”, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **5**, 269-285.

Zhang X., Xu, M., Sun R. ve Sun, L. (2006), "Study on biomass pyrolysis kinetics," *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, **128**, 493-496.

## **EK 1- Ticari Aktif Karbonların Özellikleri**

Tez çalışmasında biyokütleden elde edilen aktif karbonlara uygulanan karakterizasyon teknikleri beş farklı ticari aktif karbona da uygulanarak karşılaştırılmaları yapılmıştır. Kullanılan ticari aktif karbonlar aşağıdaki gibi adlandırılmıştır:

**Ticari 1 :** Sigma Aldrich C6289, Activated charcoal, plant cell culture tested

**Ticari 2 :** Sigma Aldrich C5510, Activated charcoal, acid-washed with phosphoric and sulfuric acids

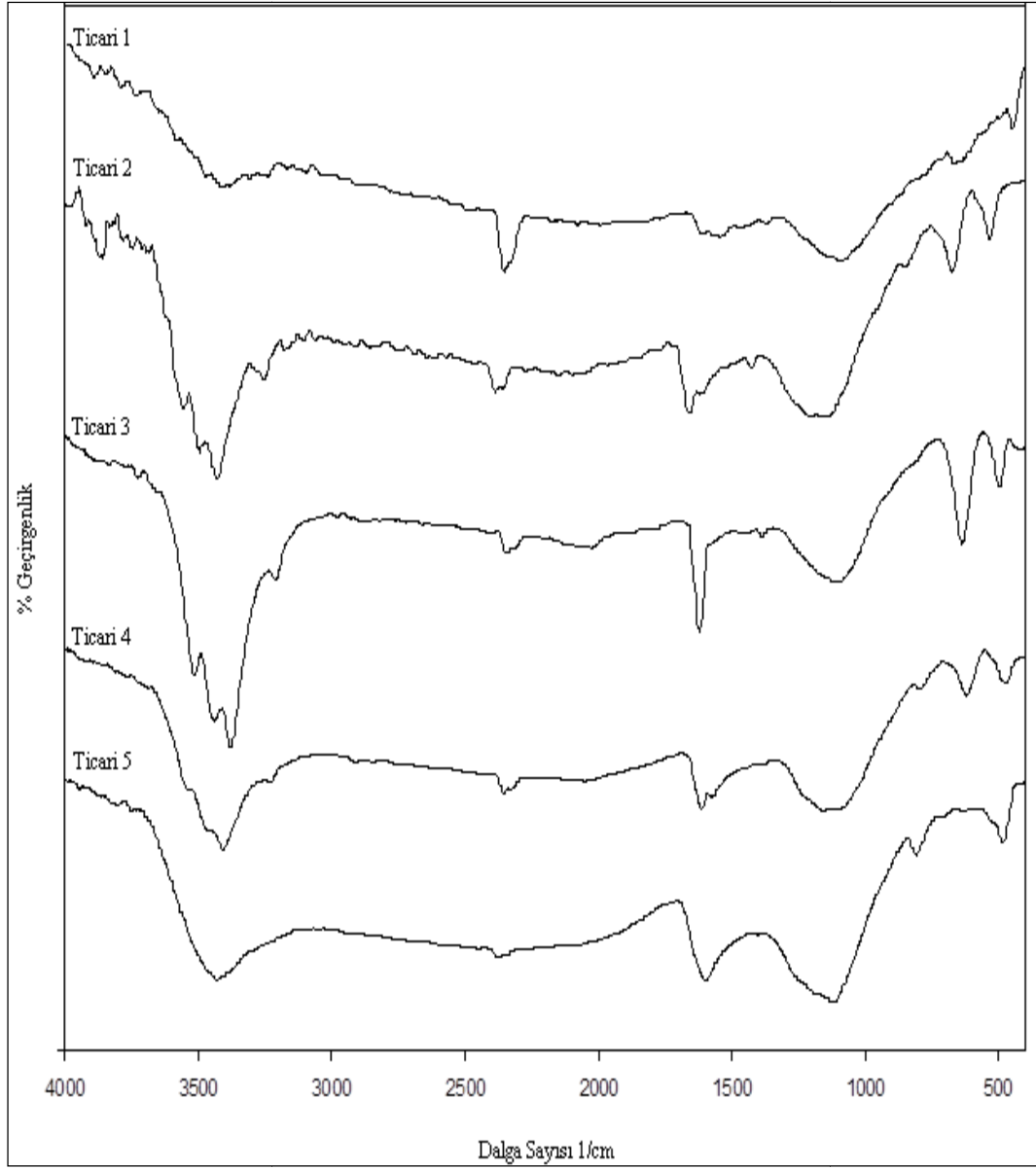
**Ticari 3 :** Sigma Aldrich C2889, Activated charcoal, untreated, granular, 8-20 mesh

**Ticari 4 :** Sigma Aldrich C4386, Activated charcoal, acid-washed with hydrochloric acid

**Ticari 5 :** Sigma Aldrich 242241, Activated charcoal, Darco, granular, 12-20 mesh

**Çizelge 1.** Ticari aktif karbonların özellikleri

<b>Analiz</b>		<b>Ticari 1</b>	<b>Ticari 2</b>	<b>Ticari 3</b>	<b>Ticari 4</b>	<b>Ticari 5</b>
Ön analiz	% Nem	9,46	10,91	8,46	13,46	7,87
	%Kül	7,51	8,43	6,85	11,28	5,93
Elementel Analiz (% Alındığı gibi)	C	88,41	86,27	88,98	82,25	81,65
	H	0,14	0,07	0,10	0,05	0,22
	N	1,8	1,04	1,99	1,53	1,57
	O+inorganik	9,65	12,63	8,93	16,17	16,56
Yığın Yoğunluğu (kg/m <sup>3</sup> )		223	304	408	225	493
pH		5,35	4,92	9,32	7,45	4,84



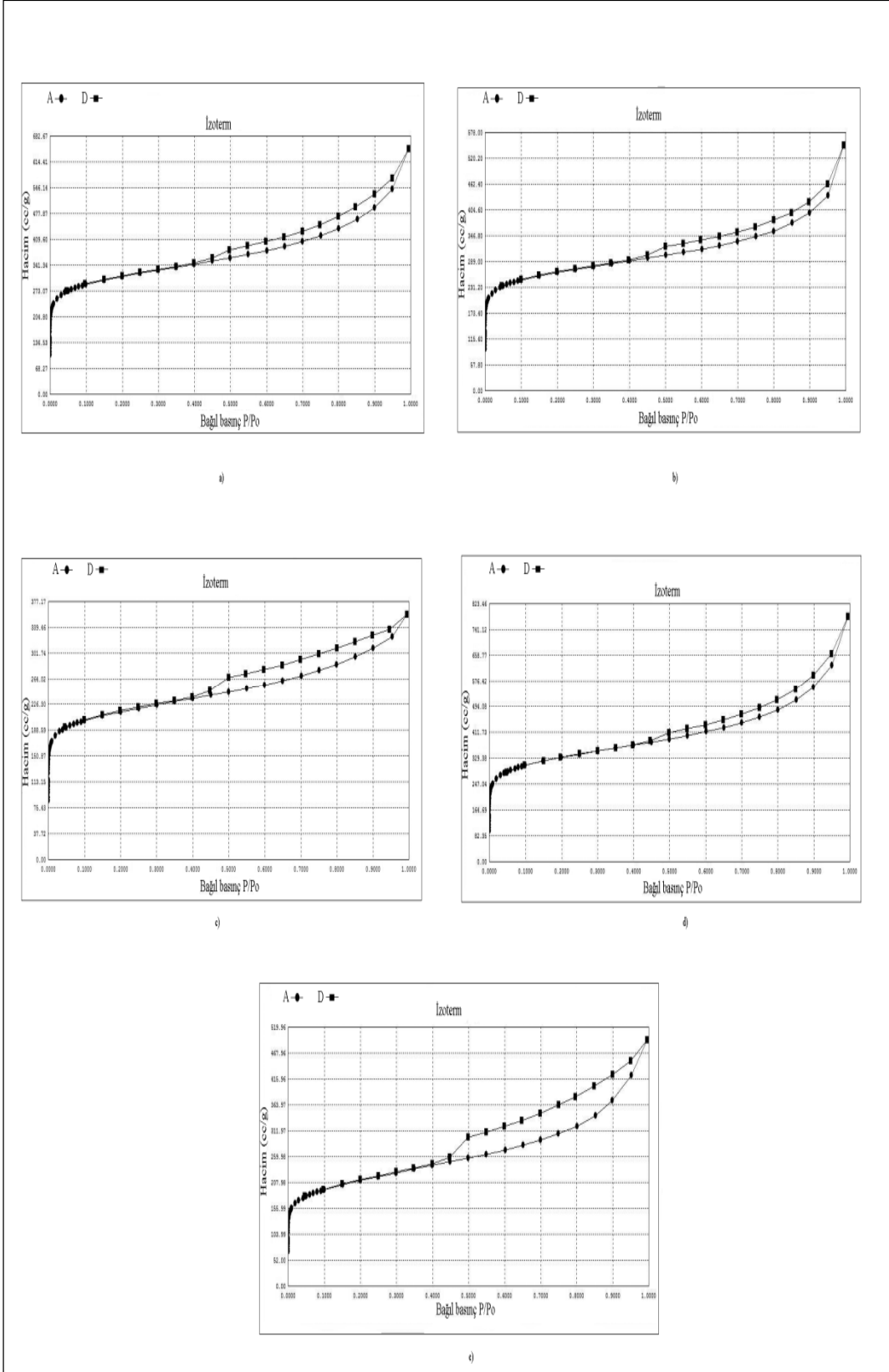
**Şekil 1.** Ticari aktif karbonlar FT-IR spektrumları

**Çizelge 2.** Ticari karbonlar FT-IR sonuçları

Dalga Sayısı (1/cm)	Fonksiyonel Grup	Atomik yapı ve gruplar	Aktif Karbon				
			Ticari 1	Ticari 2	Ticari 3	Ticari 4	Ticari 5
3600-3300	O-H gerilim bandı	Hidroksil, asit, fenol	3404	3414	3412	3415	3410
2950-2800	C-H gerilim bandı	Alifatik, olefinik ve aromatik yapılar	-	-	-	-	-
1770-1650	C=O gerilim bandı	Karbonil	-	-	-	-	-
1650-1600	C=C gerilim bandı	Olefinik yapılar	-	1617	1623	1616	-
1650-1500	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar	1555	1617	1623	-	1582
1480-1420	C-H bükülme bandı	Alifatik yapılar	-	-	-	-	-
1430-1360	O-H veya C-H bükülme bandı	Hidroksil, asit, fenol, olefinler ve metil	1382	1385	1384	-	-
1300-1200	C-O gerilim bandı	Doyurulmamış eterler	-	-	-	-	-
1200-1000	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	1107	1109	1098	1161	1100
1060-1000	C-O gerilim bandı	Doyurulmuş eterler, birincil veya ikincil hidroksiller	-	-	-	-	-
900-700	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	-	-	-	-	790

**Çizelge 3.** Ticari aktif karbonların yüzey analizleri

<b>Aktif Karbon</b>	<b>Ticari 1</b>	<b>Ticari 2</b>	<b>Ticari 3</b>	<b>Ticari 4</b>	<b>Ticari 5</b>
<b>S<sub>BET</sub>(m<sup>2</sup>/g)</b>	1142	976	739	1204	760
<b>V<sub>toplam</sub>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	1,008	0,854	0,557	1,216	0,768
<b>V<sub>mikro</sub>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	0,290	0,257	0,216	0,285	0,158
<b>S<sub>mikro</sub>(m<sup>2</sup>/g)</b>	702	625,9	470,3	679,4	367,6
<b>S<sub>dışyüzey</sub>(m<sup>2</sup>/g)</b>	440,1	350,5	268,6	524,9	392,4
<b>r<sub>ortalama</sub>(Å)</b>	35,31	34,97	30,16	40,39	40,2
<b>İyot sayısı</b>	1023	917	537	1033	421



**Şekil 2.** Ticari aktif karbonlara ait adsorpsiyon izotermi: a)Ticari 1, b)Ticari 2, c)Ticari 3, d)Ticari 4, e)Ticari 5