

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü
Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Anabilim Dalı
Kimya Eğitimi Bilim Dalı

**MİKRODALGA YÖNTEMİNİN KULLANILMASIYLA ÇAM
KOZALAĞINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ ve METİLEN
MAVİSİ ADSORBSİYONU**

Abdurrahman ÖZHAN

Yüksek Lisans Tezi

Van, 2014

MİKRODALGA YÖNTEMİNİN KULLANILMASIYLA ÇAM
KOZALAĞINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ ve METİLEN MAVİSİ
ADSORBSİYONU

Abdurrahman ÖZHAN

Danışmanlar

I. Danışman: Prof. Dr. Mehmet Maşuk KÜÇÜK

II. Danışman: Doç. Dr. Cafer SAKA

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü

Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Anabilim Dalı

Kimya Eğitimi Bilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Van, 2014

KABUL VE ONAY

Abdurrahman Özhan tarafından hazırlanan “**Mikrodalga Yönteminin kullanılmasıyla Çam Kozalağında Aktif Karbon Üretimi ve Metilen Mavisi Adsorbsiyonu**” başlıklı bu çalışma, 16.05.2014 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mehmet TUNÇ (Başkan)

Prof. Dr. Mehmet Maşuk KÜÇÜK (Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Adnan YILDIZ (Üye)

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Fuat TANHAN

Enstitü Müdürü

BİLDİRİM

Hazırladığım tezin tamamen kendi çalışmam olduğunu ve her alıntıya kaynak gösterdiğimi taahhüt eder, tezimin kâğıt ve elektronik kopyalarının Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü arşivlerinde aşağıda belirttiğim koşullarda saklanmasına izin verdiğimi onaylarım:

- Tezimin tamamı her yerden erişime açılabilir.
- Tezim sadece Yüzüncü Yıl Üniversitesi yerleşkesinden erişime açılabilir.
- Tezimin Yıl süreyle erişime açılmasını istemiyorum. Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin tamamı her yerden erişime açılabilir.

16.05.2014

Abdurrahman ÖZHAN

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgmeden beni yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet Maşuk KÜÇÜK'e;

Tez çalışması süresince önerileriyle ve yardımlarıyla karşılaştığım sorunları aşmamı sağlayan Tez İzleme Komitesi'nin saygıdeğer üyelerine;

Tezin deneysel kısımlarında ve analizlerinde beni yönlendiren, Siirt Üniversitesi Sağlık Yüksekokulu öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Cafer SAKA'ya;

Tez süresince teorik ve deneysel uygulamalarda karşılaştığım her türlü sorunda yardımlarını esirgemeyen, tezimin yazımı ve düzenlemesinde önemli katkılar sunan ve ayrıca verdiği tavsiyelerle bana çok şey katan Siirt Üniversitesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Fevzi HANSU'ya;

Tüm bu süreçte, tez çalışmalarımın deneysel uygulamalarını tamamlamak için bana gerekli olanakları sağlayan Siirt Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi dekanı Sayın Prof. Dr. Ömer ŞAHİN'e ve bölümün diğer öğretim elemanlarına;

Akademik kariyer yolunda bana her türlü izin desteğini, motivasyonu ve fırsatı sunan ve ayrıca bu yolda karşılaştığım her türlü engelde bana maddi ve manevi katkıları olan Berko İlaç ve Kimya Sanayi A.Ş. Yönetim Kurulu Başkanı Eczacı Sayın Berat BERAN ve Genel Müdür Yardımcısı Eczacı Sayın Barış ÖZYURTLU'ya;

Bugünlere gelmemde büyük emeği olan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili eşime, anneme, babama ve tüm aileme

yürekten teşekkür ederim.

Abdurrahman ÖZHAN

ÖZET

ÖZHAN, Abdurrahman. *Mikrodalga Yönteminin Kullanılmasıyla Çam Kozalağından Aktif Karbon Üretimi ve Metilen Mavisi Adsorbsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Van, 2014.

Endüstriyel uygulamaların birçoğu için vazgeçilmez olan aktif karbon, özellikle adsorpsiyon proseslerinde, su filtrelerinde, gaz maskelerinde ve savunma sanayindeki kullanımından dolayı büyük öneme sahiptir. Fakat hammadde maliyeti ve üretim proseslerinin yüksek enerji tüketimi gibi faktörler aktif karbon üretim maliyetini oldukça artırmaktadırlar.

Bu tez çalışmasında, mevcut yöntemlere alternatif olarak geliştirilen mikrodalga aktivasyon yönteminin kullanılmasıyla çam kozalaklarından aktif karbon üretimi yapılmıştır. Çalışmada, granül haline getirilmiş olan çam kozalakları, ayrı ayrı kaplarda ve belirli konsantrasyonlarda (% 10, % 20, % 30, % 50, % 70 ve % 100) hazırlanmış olan çinkoklorür ($ZnCl_2$) çözeltilerinde 24, 48 ve 72 saat sürelerince bekletilmiş ve daha sonra bu granüller süzdürülüp kurutulduktan sonra 100, 200, 300, 400, 500 ve 700 W değerlerindeki mikrodalga önişlemine ayrı ayrı tabi tutularak karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, üretilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla metilen mavisi çözeltisi kullanılmıştır. Çalışma sonucunda, kimyasal aktivasyon, mikrodalga etkileşimi ve adsorbsiyon aşamalarında etkili olan parametreler incelenerek en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu için elementel analiz, yapısal ve morfolojik analizler (SEM), yüzey alanı (BET) ve gözenek boyut dağılımı analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda ayrıca, çam kozalaklarından üretilen aktif karbonun yüksek yüzey alanı ve mezogözenek içeriğinden dolayı, sularda kirliliğe neden olan organik maddelerin gideriminde adsorbent olarak kullanılabilmesi saptanmıştır. Böylece ülkemizde özellikle Karadeniz, Marmara ve Ege bölgelerinde yoğun olarak bulunan çam kozalaklarının aktif karbon üretiminde hammadde olarak değerlendirilebileceği ve mikrodalga önişlemi ile gerçekleştirilen aktivasyon yönteminin biyokütleden aktif karbon üretiminde önemli bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Sözcükler

Adsorbsiyon, Aktif karbon, Çam kozalağı, Metilen mavisi, Mikrodalga.

ABSTRACT

OZHAN, Abdurrahman. *Activated Carbon Production From Pine Cones by Using Microwave Method and Methylene Blue Adsorption*, Msc Thesis, Van, 2014.

Activated carbon, which is essential for many industrial applications, has great importance due to its use especially in adsorption processes, water filters, gas masks and the defense industry. However, the high cost of raw materials and energy consumption of production processes are the factors that greatly increase the cost of production of activated carbon.

In this thesis, an activated carbon made from pine cones is produced by the use of microwave activation method developed as an alternative to existing methods. In the study, the granulated pine cones are subjected to zinc chloride ($ZnCl_2$) solutions prepared in separate containers at certain concentrations (10 %, 20 %, 30 %, 50 %, 70 % and 100 %) and held on as 24, 48 and 72 hours, and then after drying the granules, the carbonization was performed by the strain through 100, 200, 300, 400, 500 and 700 watts in the microwave pre-treatment individually. In the study, methylene blue solution was used to determine the adsorption capacity of produced activated carbon. In conclusion, the optimal working conditions were determined by examining chemical activation, microwave interaction and influential parameters of adsorption stages. For the characterization of the obtained products, Elemental analysis, structural and morphological analysis (SEM), surface area (BET) and a pore size distribution analysis were performed. And also it is determined that due to its high surface area and mesopore content, the activated carbon produced from pine cone can be used as adsorbents for the removal of organic matter which causes water pollution. Thus, it was observed that in our country, the pine cones, which are heavily available especially in the Black Sea, Marmara and Aegean regions, can be evaluated as the raw material in production of activated carbon from biomass, and the activation method carried out by microwave pretreatment has a significant effect in production of activated carbon.

Key Words

Adsorption, Activated carbon, Pine cones, Methylene blue, Microwave.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	iii
BİLDİRİM	ivi
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÖN SÖZ	xi
1. BÖLÜM: GİRİŞ	1
2. BÖLÜM: KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	5
3. BÖLÜM: BOYARMADDE ve ADSORBSİYON	11
3.1. BOYARMADDELER	11
3.1.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	11
3.1.2. Boyarmadde Giderim Yöntemleri	12
3.2. ADSORBSİYON	13
3.2.1. Adsorpsiyon Türleri.....	14
3.2.2. Adsorpsiyon Esasları	17
3.2.3. Adsorbentler	17
3.2.4. Adsorpsiyon İzotermleri	18
3.2.4.1. <i>Langmuir İzotermi</i>	18
3.2.4.2. <i>Freundlich İzotermi</i>	20
3.2.4.3. <i>BET İzotermi</i>	21
3.2.5. Adsorpsiyon Kinetiği.....	23
4. BÖLÜM: AKTİF KARBON	25
4.1. AKTİF KARBONUN TANIMI	25
4.2. AKTİF KARBONUN TARİHÇESİ	25
4.3. AKTİF KARBONUN ÖZELLİKLERİ	26
4.3.1. Yapısal Özellikleri	27
4.3.1.1 <i>Fiziksel Özellikleri</i>	29
4.3.1.2 <i>Kimyasal Yapı ve Özellikleri</i>	30
4.4. AKTİF KARBONUN SINIFLANDIRILMASI	32
4.4.1. Toz Aktif Karbon.....	32
4.4.2. Granül Aktif Karbon.....	32
4.4.3. Pellet Aktif Karbon.....	33
4.4.4. Küresel Aktif Karbon	33
4.4.5. Fibröz Aktif Karbon	33
4.5. AKTİF KARBON ÜRETİLMESİ	34

4.5.1. Fiziksel Aktivasyon	35
4.5.2. Kimyasal Aktivasyon.....	35
4.6. AKTİF KARBONUN UYGULAMA ALANLARI.....	37
4.6.1. Sıvı Faz Uygulamaları	38
4.6.2. Gaz Fazı Uygulamaları	40
5. BÖLÜM: MATERYAL ve YÖNTEM.....	44
5.1. MATERYAL.....	44
5.1.1. Çam kozalağı Temini Ve Hazırlanması.....	44
5.1.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	44
5.2. YÖNTEM.....	45
5.2.1. Çam kozalağı Kabuklarının Aktifleştirilmesi.....	45
6. BÖLÜM: BULGULAR.....	47
6.1. MİKRODALGA YÖNTEMİYLE ÜRETİLMİŞ OLAN AKTİF KARBONLARIN KARAKTERİZASYONU	47
6.2. AKTİF KARBONLAR İLE SULU ÇÖZELTİDEN METİLEN MAVİSİ ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI.....	47
6.2.1. Aktivasyon Süresi Etkinliği.....	47
6.2.2. Mikrodalga Uygulama Gücü Etkisi	48
6.2.3. Mikrodalga Uygulama Süresi Etkinliği	49
6.2.4. ZnCl ₂ Emdirme Oranı Etkisi.....	50
6.2.5. SEM (Scanning Electron Microscope) Görüntüleri	53
6.2.6. FTIR Analiz Sonuçları.....	58
6.3. ZNCL₂ AKTİVASYONU VE MİKRODALGA YÖNTEMİ KULLANILARAK ÜRETİLEN AKTİF KARBONUN, ÇÖZELTİDEN METİLEN MAVİSİ ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	59
6.3.1. pH'ın Çözeltiden Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	59
6.3.2. Adsorban Miktarının Çözeltiden Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi	61
6.4. ELDE EDİLEN ADSORPSİYON İZOTERMLERİ	63
6.4.1. Langmuir Adsorbsiyon İzotermi	63
6.4.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	65
6.5. ADSORPSİYON KİNETİĞİ.....	66
6.5.1. Sözde I. Mertebeden Hız İfadesi	66
6.5.2. Sözde II. Mertebeden Hız İfadesi	67
6.6. SICAKLIĞIN ADSORPSİYON ÜZERİNE ETKİSİ	67
SONUÇ.....	69
KAYNAKÇA	70
ÖZGEÇMİŞ.....	80

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

- A: Bir gram adsorbantın yüzey alanı
a: Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan
 C: t anında adsorplanmadan kalan boyarmadde derisimi
 C₀: Başlangıç boyarmadde derisimi
 C_e: Dengede adsorplanmadan kalan boyarmadde derisimi
 K: Reaksiyon denge sabiti
 KL: Langmuir denge sabiti
 KF: Freundlich denge sabiti
 k₁: Birinci mertebeye adsorpsiyon hız sabiti
 k₂: İkinci mertebeye adsorpsiyon hız sabiti
 L: Avagadro sabiti
 n: Deneysel sabit
 n: Adsorplanan maddenin mol sayısı
 ppm: Part per million (Milyonda bir kısım)
 q: t anında 1 g adsorbantın adsorpladığı madde miktarı
 q_e: Dengede birim adsorbant başına adsorplanan boyarmadde miktarı
 q_{maks}: Adsorbent maksimum kapasitesi (mg/g)
 R: İdeal gaz sabiti (J/mol.K)
 T: Mutlak sıcaklık (K)
 t: Adsorpsiyon tabakalarının toplam kalınlığı
 v : Normal koşullarda indirgenmiş hacim (cm³g⁻¹)
 ρ : Azot molekülünün yoğunluğu
 σ : Çarpışma çapı

Kısaltmalar

- BET: Brunauer-Emmett-Teller
 BOİ: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
 GAC: Granul Activated Carbon
 KOİ: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
 PAC: Powder Activated Carbon
 SEM: Scanning Electron Microscope
 UV: Ultra Viole

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması [45].....	16
Çizelge 4.1. Aktif Karbonun Sıvı Faz Uygulamaları [60].....	39
Çizelge 4.2. Aktif karbonun çözücü geri kazanımında kullanıldığı çeşitli endüstriyel uygulamalar [69].....	41
Çizelge 4.3. Aktif karbonun gaz faz uygulamaları [63]	42
Çizelge 6.1. ZnCl ₂ aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri	51
Çizelge 6.2. Çam kozalağından mikrodalga yöntemiyle üretilen aktif karbon özelliklerinin mevcut diğer aktif karbon özellikleriyle karşılaştırılması	63
Çizelge 6.3. Aktif karbon üzerindeki metilen mavisinin uzaklaştırılması için gerekli olan izotermal parametre değerleri	65
Çizelge 6.4. Aktif karbon üstüne metilen mavisi adsorpsiyonunun Sözde I.ve II. Mertebeden hız reaksiyonu kinetiklerinin karşılaştırılması	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Brunauer, Emmett ve Teller'in Sınıflandırılmasına Göre Beş İzoterm Tipi [54]	21
Şekil 4.1. Grafit kristallerin yapısı [62].	28
Şekil 4.2. Aktif karbon tabakasının genel görünümü [62].	29
Şekil 5.1: Mikrodalga ile Çam kozalağı kabuklarından aktif karbon üretim şeması.....	46
Şekil 6.1. 300 Watt mikrodalga gücünde ve farklı çinkoklorür konsantrasyonlarındaki aktivasyon süresi etkinliği.....	48
Şekil 6.2. Aktif karbon üretiminde mikrodalga uygulama süresi etkinliği.....	49
Şekil 6.3. Aktif karbon üretiminde mikrodalga gücü etkinliği	50
Şekil 6.4. 400 W mikrodalga gücü ve 5 dakika mikrodalga uygulama süresi ile elde edilen aktif karbon üretiminde emdirme oranı etkinliği	51
Şekil 6.5. 400 W mikrodalga gücü, 5 dakika mikrodalga uygulama süresi ve % 50 emdirme oranı ile elde edilen aktif karbonun BET izoterminin.....	52
Şekil 6.6. 400 W mikrodalga gücü, 5 dakika mikrodalga uygulama süresi ve (% 50) emdirme oranı ile elde edilen aktif karbonun gözenek dağılımı grafiği	53
Şekil 6.7a, b, c, d, e, f, g. Saf çam kozalağı (a, b) ve 400 W mikrodalga gücü ve 5 dakika mikrodalga uygulama süresi ve (% 50) emdirme oranı ile elde edilen aktif karbonun SEM görüntüleri (c, d, e, f, g)	57
Şekil 6.8. Saf çam kozalağı (a) ve 400 W mikrodalga gücü ve 5 dakika mikrodalga uygulama süresi ve (% 50) emdirme oranı ile elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumu.....	58
Şekil 6.9. pH'ın, üretilen aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine etkisi (başlangıç konsantrasyonu=50 mg/L, çalkalama hızı=100 rpm, sıcaklık=30 °C Uygulama süresi= 180 dakika ve adsorbent miktarı = 0.25 g/200 mL).....	60
Şekil 6.10. Metilen mavisi adsorpsiyonundan önce (a) ve adsorpsiyondan sonra (b) elde edilmiş olan FTIR spektrumu	61
Şekil 6.11. Adsorban miktarının çözüldüğü metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine etkisi	62
Şekil 6.12. Çam kozalağından mikrodalga yöntemiyle üretilmiş olan aktif karbonun Langmuir adsorbsiyon izotermi	64
Şekil 6.13. Çam kozalağından mikrodalga yöntemiyle üretilen aktif karbonun Freundlich adsorbsiyon izotermi.....	65
Şekil 6.14. Sıcaklığın birim adsorban başına adsorplanan kirletici miktarı üzerine etkisi	68

ÖN SÖZ

Karbon yeryüzündeki en çok bileşik yapan elementtir ve tüm organik bileşiklerde temel yapı taşlarının oluşumunu sağlar. Aktif karbon üretiminde birçok organik hammadde kullanılır. Aktif karbon imalatında tercih edilen hammaddeler ve üretim yöntemi, ilgili kullanım alanı, prosesin yapısı, ortamdan uzaklaştırılacak istenmeyen maddelerin özellikleri, maliyet unsurları gibi faktörlere göre tercih edilir.

Aktif karbon üretiminde özenle seçilen hammaddeler ön bir işlemde geçirilip aktivasyona hazır hale getirilir. Üretim yani aktivasyon işlemleri el değmeden yerine getirilip ciddi bir laboratuvar kontrolünden geçtikten sonra kullanıma sunulur. Yapılan aktivasyon işlemleri sonucunda moleküler boyutları ve gözeneklerinin dizilişi ile güçlü bir adsorbant elde edilir. Bir elektron mikroskobu ile izlendiğinde gözenek gelişimi açıkça görülebilir. Uyandırdığı izlenim, bir banyo süngerine gibidir. Küçük hacimde olmasına karşılık, gözeneklerin bu yüksek konsantrasyonu şaşılacak derecede bir alana sahiptir.

Bu tez çalışması ile özellikle ülkemizde yoğun olarak bulunan çam kozalaklarından optimum koşullarda aktif karbon üretimini gerçekleştirerek mevcut talepleri karşılanması hedeflenmiştir. Bu amaçla sunulan çalışmada, aktif karbon üretim yöntemlerine alternatif olan, daha kolay ve ekonomik bir yöntem detaylı olarak ele alınmıştır. Tez çalışmasının birinci bölümünde aktif karbonun endüstriyel uygulamalarındaki önemine dikkat çekilmiştir. Tez çalışmasının ikinci bölümü olan önceki çalışmalar kısmında aktif karbonla ilgili daha önce literatürde yapılmış olan bazı önemli çalışmaların özetleri verilmiştir. Tezin üçüncü bölümünde ise boyar madde ve adsorbsiyon ile ilgili detaylı bilgiler verilmiştir. Tez çalışmasının dördüncü bölümünde ise aktif karbon ve uygulama alanları ile ilgili geniş bilgi verilmiştir. Tezin beşinci bölümünde tez çalışmasının deneysel kısımlarında kullanılan materyal ve yöntemler ele alınmıştır. Tezin altıncı bölümünde ise deneysel çalışmalardan elde edilen bulgular ele alınmış ve yorumlanmıştır. Tezin sonuç kısmında ise geliştirilen imalat metodunun geleneksel metotlara olan üstünlükleri ele alınmış ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak irdelenmiştir.

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Aktif karbon geçmişi çok eskilere dayanan, çeşitli endüstrilerde kullanımı gittikçe artan ve adsorpsiyon amacıyla kullanılan bir maddedir. Aktif karbon; yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon süreci ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş olan ve iyi bir adsorbent özelliğine sahip malzeme olarak tanımlanabilir (Uzun, 2008). Aktif karbonlar fosil kaynaklardan, biyokütlelerden ve polimerler gibi çok çeşitli hammaddelerden üretilirler. Ancak son zamanlarda üretim maliyetlerinin artması nedeniyle araştırmalar, çeşitli hammaddeler ve alternatif üretim yöntemleri üzerine yoğunlaşmıştır. Üretiminde en çok kullanılan hammaddeler kömür, odun ve hindistan cevizi olup bunlardan hazırlanan aktif karbonlar sıvı ve gaz fazda bulunan bazı organik ve inorganik bileşiklerin uzaklaştırılması işlemlerinde kullanılır. Son yıllarda ise badem kabuğu, seftali çekirdeği, kayısı çekirdeği kabuğu, fındık kabuğu, şeker kamışı, pirinç kabuğu gibi tarımsal atıklardan düşük maliyetli aktif karbon üretimi yapılmaktadır.

Günümüzde artan çevre bilincine bağlı olarak özellikle endüstriyel kirli sularının ve içme sularının arıtılmasında, gazların saflaştırılmasında ve sulardan organik kirleticilerin giderilmesinde aktif karbondan önemli ölçüde yararlanılmaktadır. Endüstrinin birçok alanında, çeşitli amaçlarla kullanılan aktif karbon, ticari potansiyeli yüksek olan bir malzemedir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahip olma yönleriyle çözültideki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorban olarak adlandırılırlar. Bu karbonlar genel olarak; gazların saflaştırılmasında ve arıtımında, su ve atık suların arıtımında, elektronik sistemlerde, kimyasal karışımların ayrıştırılmasında, gıda sanayisinde saflaştırma işlemlerinde, savunma sanayisinde, sağlık sektöründe ve adsorpsiyon işlemlerinde geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Aktif karbon adsorpsiyon işlemlerinde renk, tat, koku giderici olduğu gibi, organik ve organik olmayan kirliliklerin giderilmesinde de önemli bir özelliğe sahiptir (Küçükgül, 2004).

Türkiye bitkisel ve hayvansal atıklar açısından oldukça zengin bir potansiyele sahiptir. Bu atıklar genellikle yakma amaçlı ve hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Bu

noktadan hareketle, ülkemizde önemli bir potansiyele sahip olan bu atıkları katı, sıvı ve gaz şeklindeki çeşitli ürünlere dönüştürerek etkin bir şekilde değerlendirilmesini sağlayacak bazı yöntemler mevcuttur. Bu tür atıklardan aktif karbon üretimi de bu yöntemlerden biridir.

Aktif karbon üretim işlemleri fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere başlıca iki kısımda değerlendirilebilir. Fiziksel (gaz) aktivasyonda; su buharı veya CO₂ gibi oksijen bileşiği içeren gazlar kullanılır. Bu gazlar sıcak haldeki kömürleşmiş malzeme üzerinden üflenmektedir. 800–1000 °C gibi yüksek sıcaklıklarda karbonlu başlangıç malzemelerinin bir kısmı ayrışıp sayısız gözenek ve çatlak oluşturmaktadır (Aygün, 2002). Kimyasal aktivasyon ise ağaç, turba ve benzeri esaslı malzemelere çinko klorür, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit, fosforik asit, potasyum karbonat gibi dehidrasyon özelliği olan çözeltilerin emdirilmesi işlemiyle gerçekleşmektedir. Başka bir deyişle kimyasal aktivasyon, çinko klorür, fosforik asit, sodyum hidroksit gibi kimyasalların başlangıç malzemesinden su giderme işlemine bağlıdır. İşlemler 400–1000 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Kimyasalların özütleme (ekstraksiyon) işlemiyle uzaklaştırılmasından sonra geriye kalan ürün, gözenekli aktif karbon olarak elde edilir (Aygün, 2002, Saka 2011-2012, Özdemir, 2011, Dolaş, 2011).

Aktif karbon, büyük iç yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip olan amorf bir katı olduğu için hem sıvı hem de gaz fazdan molekül adsorplayabilir. Gaz fazındaki adsorpsiyonda çoğunlukla mikrogözenekli karbonlar tercih edilir. Mezogözenekli karbonlar ise genellikle sıvı fazdaki adsorpsiyonda, yani içme suyu arıtımında, atık su işleme tesislerinde, gıda ve kimyasal madde endüstrilerinde kullanılırlar. Mikrogözenekli karbonlar ise çözücü geri kazanımında, benzin emisyonu kontrolünde, sigara filtrelerinde ve endüstriyel gaz emisyonu kontrolünde kullanılmaktadırlar. Karbon adsorbanın kullanım alanının belirlenmesinde yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı ve kimyasal yüzey karakteristiği gibi faktörler önemli bir rol oynarlar (Benaddi et al, 2000, El-Hendawy et al, 2001).

Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m^2/g) ifade edilir. Yüzey alanı azot (N₂) gazı kullanılarak ölçülür. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının yaklaşık 1000 m^2/g olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından,

yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür.

Günümüzde ticari olarak aktif karbonlar odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, Hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler. Ancak hammadde maliyeti ve üretim işlemlerinin yüksek enerji tüketimi, aktif karbon üretim maliyetini oldukça artırmaktadır. Son yıllarda aktif karbon üretim işlemlerinin yüksek enerji tüketimini azaltarak aktif karbon üretim maliyetini oldukça azaltan mikrodalga yöntemi ile aktif karbon üretimi oldukça yaygındır (Wei et al, 2008, Kunbin et al, 2010, Foo and Hameed, 2011, 2012, Hui et al, 2010). Mikrodalgalar, elektromanyetik spektrumda infrared ile radyo dalgaları arasında yer alan iyonize olmamış elektromanyetik radyasyondur. 300 MHz ile 30000 MHz arasındaki frekanslara benzer olarak 0.01 ile 1 metre arasındaki dalga uzunluğuna sahip dalgalar olarak tanımlanırlar.

Mikrodalga ısınım enerjisi iyonize olmamış elektromanyetik radyasyondur. İyonik olmayan radyasyonla ısıtma, radyasyonun yayınma gücüne bağlıdır. Bu nedenle de mikrodalga işlemi maksimum yayınma gücü sağlamaktadır (Yağmur, 2003). Mikrodalga ısıtma sistemlerinde elektromanyetik radyasyon doğrudan madde içerisinde ısıya dönüşür. Bu nedenle mikrodalga ısıtma sistemlerinde ısı, alışlagelmiş sistemlerin tam tersine maddenin içerisinden dışına doğru taşınmaktadır. Geleneksel ısıtma sistemlerinde, ısı kondüksiyon, konveksiyon ve radyasyon olmak üzere üç farklı mekanizmayla aktarılmaktadır. Mikrodalga ile ısıtma işleminde, mikrodalga radyasyon yolu ile doğrudan maddenin içine difüzlenmekte ve maddenin içinden dışına doğru ısınma gerçekleşirken bu üç ısı aktarım mekanizması aynı anda gerçekleşmektedirler. Dolayısıyla, hızlı ve etkin bir ısıtma işlemi çok daha kısa bir sürede meydana gelir. Bu nedenle de mikrodalga ısınım enerjisiyle bir maddenin ısıtılması alışlagelmiş yöntemlere göre daha ekonomik olur. Mikrodalga enerjisinden birçok yönden yararlanılabilir. Bu yöntemle gerçekleşen kimyasal tepkimeler, özellikle kömürün piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma işlemlerinde büyük önem taşımaktadırlar. Mikrodalga enerjisinin, alışlagelmiş ısıtma yöntemlerine göre sağladığı diğer bir avantaj ise seçimli ısıtmadır. Bu yöntemde yüksek ısıtma hızında, kontrollü ve seçimli

ısıtma gerçekleştirilebildiğinden dolayı önemli ölçüde enerji ve zaman tasarrufu sağlanmaktadır (Jones, Lelyveld, Mavrofidis, Kingman and Miles, 2002).

Mikrodalgalar, düşük enerjili fotonlar oldukları için maddelerin moleküler yapısını bozmazlar. Maddenin içerisine difüzlenerak, maddeyi içeriden dışarıya doğru ısıttığı için ısıtma hızı diğer yöntemlere kıyasla oldukça yüksektir. Mikrodalga, cam, porselen gibi maddelerden geçirilir, metaller tarafından yansıtılır ve polar maddeler tarafından absorplanır (Ania, Para, Menendez and Pis, 2005).

Mikrodalgalar polar maddeler üzerinde önemli bir etkiye sahiptirler. Yüksek frekansa sahip bir elektromagnetik dalga tesiri altında bulunan bir materyal ısınır. Bu ısınma, materyal içindeki yüklü parçacıklar ile mikrodalğanın elektrik saha bileşiminin etkileşiminden kaynaklanır. Bu etkileşim sonucu ortaya çıkan ısınmaya 2 önemli etki sebep olur. Eğer yüklü parçacıklar materyal içinde serbestçe hareket edebiliyorlarsa, bu saha içinde serbestçe hareketlenmeye sebep olacak bir akım oluşacaktır. Eğer bu yüklü parçacıklar, mikrodalga ısıma altında bulunan materyal içerisinde bağlı ise, bu durumda mikrodalğanın elektrik saha bileşeni, bu yüklü parçacıkların hareketlenmesini teşvik eder. Yüklü parçacığı bir arada materyal içerisinde tutan bağ, hareketlenmeye zıt bir kuvvet oluşturacaktır. Bu durum, elektrik sahasının oluşturmuş olduğu kuvvetin, bağın oluşturduğu zıt kuvvetlerle dengelenmesine kadar sürer. Bu olay materyal içerisindeki dipolar polarizasyon olarak tanımlanır. Neticede bu yüklü parçacıklar ötelenme, dönme ve titreşim hareketleri yapmaya zorlanırlar. Yüklü parçacıkların hareketlenmesinden dolayı polar parçacıkların polarizasyon derecesi artar. Mikrodalgaların elektrik ve manyetik alan etkisi ile birlikte oluşturulan bu çok hızlı hareketlilik (saniyede 2.4×10^9 kez) parçacığın ısınmasına yol açar. Parçacığı oluşturan moleküllerin bir arada bulunması, bu hareketlenmeye çok çabuk cevap vermesine engel olur. Bu gecikmeden dolayı hareketlenmeyi engelleyici zıt bir kuvvet hâsıl olur ve parçacık içerisinde meydana gelen bu sürtünme sonucunda belirli bir ısı oluşur. Bu olay literatürde “mikrodalga dielektrik ısıtma” olarak geçmektedir. Mikrodalğanın elektrik alanı, bileşik içerisinde bulunan yüklü parçacıklar üzerine güç uygular. Eger yüklü parçacıklar serbest olarak elektriksel alana doğru hareket edebiliyorsa, elektrik akımı oluşur. Yüklü parçacıkların bileşikte bağlı bulunması, hareketlerini sınırlar ve faz içindeki hareketleri elektriksel alana yönlenir. Bu durum, dielektrik polarizasyon olarak ifade edilir (Kuşlu and Bayramoğlu, 2002).

2. BÖLÜM

KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Dünyada yerleşik ve yaygın olarak kabul edilen toplumsal ve ekonomik parametrelere göre ekonomik büyümenin ön şartı, daha fazla kaynak kullanarak üretmek ve daha fazla tüketmektir. Buna karşılık üretim esnasında ve tüketim sonrasında meydana gelen atık maddelerin ekolojik dengeye zarar verebileceği düşünülmeden doğaya rastgele bırakılmışlardır. Ancak bu yaklaşım, günümüzde üretim ve tüketimin her aşamasında oluşan katı, sıvı ve gaz atıkların neden olduğu küresel ölçeklere varan bir çevre krizi meydana getirdiği aşikârdır. Artan nüfus, endüstrileşme ve bunlara bağımlı olarak hızla artan doğal kaynak tüketimi, gelişmişlik düzeyine bakılmaksızın dünyanın hemen her ülkesinde çevre kirliliği olgusunu ortaya çıkarmıştır. Sanayiinin gelişmesi ve hızlı nüfus artışı çevre kirliliği problemini de beraberinde getirmiştir (Thostenson and Chou, 1999).

Günümüzde çevre kirliliği değişik boyutlarda ve çok yönlü olarak karşımıza çıkan, insanların oluşturduğu ve yine insanların çözüm bulması gereken önemli bir sorundur. Çevre kirliliği sorunu en başta insan olmak üzere içinde tüm canlıları bulunduran biyosferin sürekliliğini tehdit etmekle kalmamakta, ayrıca geleceğimizi de tehlikeye atmaktadır. Su, hava ve toprakta çevre kirliliği biyolojik ve kimyasal etkenler tarafından oluşturulur. Konutlar, sanayi kuruluşları, enerji santralleri, tarım ve hayvancılık uygulamaları sonucu açığa çıkan ve içinde sağlığa zararlı biyolojik ve kimyasal maddeleri barındıran sular atık sular olarak tanımlanır. Atık sular yer altı suları, akarsu, göl ve denizlerde oluşan çevre kirliliğinin en önemli kaynağıdır. Atık sularda kirlenmeyi oluşturan ve buna bağlı olarak çevre kirliliğine neden olan etmenler: radyoaktif atıklar, ağır metal bileşikler (antimon, arsenik, bor, bakır, baryum, çinko, nitrat, nitrit, nikel, krom, kalay, kobalt, gümüş vb.) organik çözücüler, boyalar, aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, asbest, rafinasyon sonucu ve damıtma işlemleri esnasında oluşan maddeler olarak özetlenebilir (Ania, Para, Menendez and Pis, 2005). Günümüzde bu atıkları elimine etmenin en verimli yollardan birisi de aktif karbonun adsorban özelliğinin kullanılmasıdır. Yaygın olarak kullanılmakta olan bu metot, aktif karbon üretiminin önemini bir kez daha ortaya koymaktadır. Aktif karbonun birçok üretim yöntemi mevcuttur ancak daha ucuz metotların bulunabilmesi için çalışmalar gün

geçtikçe artmaktadır. Konuyla ilgili araştırmacılar tarafından farklı yöntemler kullanılarak literatürde çok sayıda önemli çalışmalara rastlamak mümkündür.

Juan ve ekibinin bu konuda yaptıkları çalışmada, özellikle gaz adsorpsiyonunda kullanmak üzere $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu ile vakum ortamında Çin köknar talaşından aktif karbon elde etmişlerdir. Çalışmada vakum ortamında ve atmosferik koşullarda üretilen aktif karbonun gözenek yapısı, adsorpsiyon özellikleri ve yüzey şekilleri incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonlar SEM, FTIR ve N_2 adsorpsiyonu yöntemleri kullanılarak gerekli değerlendirmeler yapılmıştır. Çalışma neticesinde vakum ortamında üretilen aktif karbonun, atmosferik koşullarda elde edilen aktif karbondan daha büyük BET yüzey alanına ($1079 \text{ m}^2/\text{g}$) ve gözenek hacmine ($0,5665 \text{ cm}^3/\text{g}$) sahip olduğu gözlenmiştir (Juan and Ke-Quiang, 2009).

Ahmedna ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada yumuşak ve düşük yoğunluklu tarımsal yan ürünler olan pirinç sapı ve kabuğu, şeker kamışı küspesi ile sert ve yüksek yoğunluklu tarımsal yan ürün olan Pikan Cevizi kabuğu hammaddelerinden aktif karbon üretilmiştir. Bu materyallerden elde edilen aktif karbonlar hem fiziksel hem de kimyasal aktivasyon yöntemleri kullanılarak üretilmişlerdir. Üretilen bu karbonlar fiziksel (sertlik, yığın yoğunluğu), kimyasal (kül, iletkenlik, pH), yüzey alanı ve adsorpsiyon özelliklerine (melas renk giderimi, şeker ağartma) göre değerlendirilerek gerekli karşılaştırmalar yapılmıştır (Ahmedna, Marshall and Rao, 2000).

Demirbaş ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, H_2SO_4 çözeltilisinin kimyasal aktivasyonu yardımıyla kayısı çekirdeklerinden aktif karbon elde etmişler ve elde edilen bu karbonun kullanılmasıyla bazik özellikli bir boya olan astrazon sarı 7GL'nin sulu çözeltilerden giderilebilirliğini araştırmışlardır. Çalışmada adsorbent FTIR, BET ve SEM yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmada, kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbonun bazik boyanın sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için alternatif bir adsorbent olduğunu gözlenmiştir (Demirbaş, Koby ve Sulak, 2008).

Schröder ve ekibi tarafından yapılan çalışmada ise çeltik, buğday sapı, zeytin çekirdeği, Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu gibi çeşitli atık maddelerden aktif karbon elde etmişlerdir. Çalışmada kullanılan atık hammaddeler öncelikle kurutulmuş ve sonrasında ise $500\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ve $10 \text{ }^\circ\text{K}/\text{dk}$ ısıtma hızında piroliz edilmiştir. Piroliz işlemi sonrasında elde edilen ürünlerin aktivasyonu ise $800\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$

sıcaklık aralığındaki buhar aktivasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Neticede kabuklu yemişlerde 1000–1300 m²/g mertebelerindeki yüksek yüzey alanı elde edilirken, saplarda en fazla 800 m²/g değerinde bir yüzey alanına ulaşılabildiği görülmüştür (Schröder, Thomauske, Weber, Hornung and Tumiatti, 2006).

Olivares-Marin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, kiraz çekirdeği hammaddesi kullanılarak KOH çözeltisinin kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada yöntem olarak KOH ile aktive edilmiş olan madde 400–900 °C arasında değişen sıcaklıklarda ısıtılarak karbonlaştırma işlemi yapılmıştır. Elde edilmiş olan ürünler gaz adsorpsiyonu (N₂, -196 °C), civa porozimetresi, helyum ve civa yağunluk ölçümleriyle değerlendirilmiştir. Yapılan değerlendirmede, elde edilen aktif karbonun yüzey alanının artış derecesi ve gözenek yapısının karbonlaştırma sıcaklığının yükselmesiyle beraber önemli artış gösterdiği sonucuna varılmıştır (Olivares-Marin, Fernandez-Gonzalez, Macias-Garcia, and Gomez-Serrano, 2006).

Benzer bir çalışma da Martinez ve ekibi tarafından yapılmış olup bu çalışmada temel olarak zeytin çekirdeği ve ceviz kabuğundan kütlece % 50 ve % 75 KOH çözeltileri aktivasyonu ile aktif karbon elde edilmiştir. Elde edilen bu iki farklı karbonun iyot adsorpsiyonu yapılarak analizi yapılmıştır. Çalışmada üretilen karbonların yüzey yapıları SEM yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Yapılmış olan değerlendirmede, zeytin çekirdeğinden üretilen karbonun veriminin ceviz kabuğundan elde edilen karbona göre daha yüksek olduğu tesbit edilmiştir. Çalışmada en iyi adsorpsiyon özellikleri % 75 KOH derişimindeki kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş olan zeytin çekirdeğinden üretilen toz aktif karbondan alınmıştır (Martinez, Torres, Guzman and Maestri, 2006).

Güzel ve ekibi tarafından yapılan çalışmada ise vişne çekirdeklerinden farklı koşullar altında aktif karbon üretimi yapılmıştır. Çalışmada P-nitrofenol, metilen mavisi, turuncu II ve Victoria mavisinin sulu çözeltileri kullanılarak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş olup elde edilen sonuçlar Merck 2524 ve Merck 2184 kodlu karbonlarla karşılaştırılmıştır. Bu koşullara göre elde edilmiş olan en iyi aktif karbon, 4 saat boyunca % 10'luk H₂SO₄ ile aktive edilen aktif karbon olmuştur (Güzel ve Uzun, 2002).

Ania ve ekibi (Ania, Para, Menendez and Pis, 2005), fenol adsorpsiyonunda kullanılmış aktif karbonların rejenerasyonu için mikrodalga etkileşimi ve alışlagelmiş ısıtma yöntemlerini kullanmışlar ve bu iki yöntemin mikro ve mezo gözenek yapısı ile aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Bu amaçla kömürün, fiziksel aktivasyonu ve odunun kimyasal aktivasyonu (H_3PO_4) ile elde edilen aktif karbonlara belli derişimde (2 g/L) fenol çözeltisi adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Kullanılmış aktif karbonların rejenerasyonu iki ayrı şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemlerden ilkinde, aktif karbonlar bir elektrik fırınında, inert atmosferde (N_2) $850^\circ C$ 'ye ısıtılmıştır. Diğer yöntemde ise, tek modlu bir mikrodalga sistemi kullanılmıştır. Rejenere edilen aktif karbonların karakterizasyonu için, N_2 ve CO_2 adsorpsiyon izotermi verileri kullanılmıştır.

Mikrodalga enerjisinin kullanımı ile alışlagelmiş yöntemlere göre rejenerasyon süresinde ciddi bir azalma gözlenmiştir. Bununla birlikte mikrodalga enerjisinin, aktif karbonun gözenek yapısını daha iyi koruduğu sonucuna varılmıştır. Her iki yöntemde de BET yüzey alanının düştüğü, mikrogözenekliliğin azaldığı görülmüştür. Alışlagelmiş rejenerasyon yöntemi, aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinde, mikrodalga etkileşim yöntemine göre daha büyük bir düşüşe sebep olmuştur, bu da mikrodalga enerjisi kullanımının, gözenekli yapıyı daha iyi koruduğunu göstermiştir. Mikrodalga etkileşimi ve alışlagelmiş rejenerasyon yöntemleri arasındaki bu farklılığın sebebi; her iki yöntemin, ısıtma mekanizmalarının birbirinden farklı olmasına bağlanmıştır. Buna göre; mikrodalga etkileşimi, aktif karbon fiberlerinin gözenekliliğini geliştirmekte ve yüzey kimyasını değiştirmektedir. Mikrodalga etkileşimi sonrası, yüzey reaktif hale geçmektedir. Kısa ısıtma periyotları, yüzeydeki fonksiyonel gruplarda değişikliğe neden olmaktadır. Bu değişim, asidik grupların (OH, karbonil, fenolik ve laktonik) uzaklaştırılması ve/vaya indirgenmesi ile olmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda mikrodalga etkileşiminin, aktif karbonun yüzey kimyasını, konvansiyonel ısıtma yöntemine göre çok daha hızlı ve etkili şekilde değiştirdiği sonucuna varılmıştır. Mikrodalgalar iyonik parçacıkların göçü veya dipolar parçacıkların rotasyonu ile moleküler harekete neden olurlar. Bu hareketler sürtünmeye ve dolayısıyla ısı enerjisine sebep olurlar.

Çam Kozalaklılar takımının Çamgiller familyasından, iğne yapraklı, reçineli ağaç (Pinus) gibi birçok türü vardır. Hepsinde yapraklar iğne biçiminde, çiçekler erkekli dişili, erkek çiçekler uzun sürgünlerin ucunda tırtılsı ya da salkım kömeç halinde, diş çiçekler uzun sürgünlerin dibinde kozalak biçimindedir. Daima yeşil kalan çam ağaçları en çok tropikal bölgelerde ve dağlık kesimlerde görülür. İğne biçimindeki yaprakları kış mevsiminde dökülmez. Reçineli olan kabuğu genellikle pullu ve kalındır. Gövdesi yenilebilen çam ağaçları A- C gibi yüksek vitaminler içerir. Kabuğunu çiğ olarak yemek de mümkündür. Çam ağacının kozalakları erkek ve diş olabilirler. Erkek olanlar polen döken küçük kozalaklardır ve kısa süreliğine çıkarlar. Dişi kozalaklar ise odunsu, iri bir yapıya sahip olup döllenme özellikleri vardır ve uzun süre kalabilmektedirler. Türkiye ormanlarında yaygındırlar. Ülkemizin önemli ürünlerinden birisi de çam kozalağıdır. Çam kozalağı kullanımı sonunda atık olarak elde edilen çam kozalağı kabukları herhangi bir amaçla değerlendirilmemekte, genellikle yakılarak yok edilmektedir. Çam kozalağı, Çamgillerin örnek bitkisi olan, dört mevsim yeşil kalabilen, iğne yapraklı, yurdumuzda birçok türü yetişen bir orman ağacıdır (Pinus). Kozalaklar, iğne yapraklı ağaçların tohumlarının bulunduğu organlardır. Her ne kadar ait oldukları ağaç türüne göre şekilleri ve makro yapıları değişse de içyapıları ve oluştukları malzeme hemen hemen aynıdır. Kozalaklar genel ve çalılarının gövdesini ve köklerini oluşturan lifli ve sert bir malzemedir. Günümüzde bilim ve teknolojinin ilerlemesiyle geliştirilen yeni malzemeler olmasına rağmen, hem kendine özgü yapısı taklit edilerek hem de hammadde olarak odundan hâlâ geniş bir yelpazede faydalanılmaktadır.

Aktif karbon üretiminde ucuz hammadde kullanımının, üretilecek olan aktif karbonun maliyetini düşüreceği bilinmektedir. Ayrıca ucuz maliyet için kullanılan hammaddenin kolay bulunabilirliği de önemlidir. Bu noktadan hareketle Siirt ilinde yaygın olarak bulunan Çam kozalağının kabuklarından aktif karbon üretiminin maliyeti düşüreceği açıktır. Bu çalışma kapsamında, Çam kozalağının temel atık maddesi olarak büyük miktarlarda biriken çam kozalağı kabukları aktif karbon hammaddesi olarak değerlendirilecektir. Böylece yüksek yüzey alanına (>1000 m²/g) sahip gözenekli karbon adsorbentlerin ekonomik olarak üretilmesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, alışlagelmiş yöntemlere alternatif olarak, mikrodalga önişlemi içeren bir aktivasyon yöntemi kullanılmıştır. Çam kozalağı kabuğunun gözenek yapısını geliştirmek amacıyla çinko klorür ile kimyasal aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Belirli oranlarda hazırlanan

çam kozalağı kabuğu-çinko klorür karışımı bekletilmeksizin mikrodalga önışlemine tabi tutularak kimyasal aktivasyon süresinin azaltılması ve karbonizasyon etkinliğinin artırılması amaçlanmıştır. Ayrıca kimyasal aktivasyon ve mikrodalga etkileşimi aşamalarında etkili olan parametreler incelenerek en uygun çalışma koşullarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Elde edilecek ürünlerin karakterizasyonu için, yapısal ve morfolojik analizler (FTIR, SEM), yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizleri gerçekleştirilmesi düşünülmüştür. Çam kozalağı kabuğundan en uygun işlem koşullarında üretilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla metilen mavisi ve iyot sayısı adsorpsiyonu işlemleri incelenecektir.

Adsorpsiyon, gaz veya sıvılardaki çözünen birim maddelerin katı adsorplayıcıların yüzeyinde toplanması olayıdır. Katı yüzeydeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından dolayı akışkan içindeki moleküllerle katı yüzeyindeki moleküllerin etkileşmesi sonucunda adsorpsiyon olayı meydana gelir.

Adsorpsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri gösterirler. Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorbent kullanılmaktadır. Adsorbentlerin performans özellikleri ise büyük ölçüde iç partikülerin özellikleriyle ilgilidir. Genellikle, yüzey alanı ve por boyutuna bağlı olarak alan dağılımı adsorpsiyon kapasitesini belirleyici temel unsurlardır. Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem ise aktif karbon yöntemidir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı kullanılan karbonun karakteristik özelliklerine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olur fakat bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir ve maliyetinin yüksekliği, kullanımında birtakım kısıtlamalara sebep olmaktadır. Aktif karbon aynı zamanda inorganik maddelerin giderim performansını artırmak amacıyla kompleks yapıcı ajanlar da içermektedir. Bu durum maliyet bakımından uygun olmadığı için küçük ölçekli sanayilerde aktif karbon kullanımını önemli ölçüde sınırlamaktadır.

3. BÖLÜM

BOYARMADDE ve ADSORBSİYON

3.1. BOYARMADDELER

Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boyalar genellikle anorganik yapıdadır. Ancak organik yapıda da olabilirler. Uygulandıkları yüzeye fiziksel olarak tutunurlar. Cisimleri (kumaş, elyaf vb.) renkli hale getirmek için kullanılan maddelere ise “Boyarmadde” denir. Fakat her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işleminden farklıdır. Genellikle çözelti veya süspansiyon şeklindeki çeşitli yöntemlerle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyarmaddeler genellikle uygulanacak cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir temasa girerek birleşirler (Başer ve İnancı, 1990).

Adsorplanan madde olarak boyarmadde kullanılmasının boyarmaddenin tek molekülünün özelliklerinin bilinmesi ve kolayca saflaştırılabilmesi, molekül yapısının incelenmiş olması ve boyarmaddenin derişiminin spektrofotometrik metotlarla kolayca hesaplanabilmesi açısından avantajları vardır (Kayıkçı, 1989).

3.1.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler, çözünürlük, kimyasal yapı, boyanma özellikleri, kullanılış yerleri gibi çeşitli karakteristikler gözönüne alınarak sınıflandırılabilir (Başer ve İnancı, 1990).

- Suda çözünen boyarmaddeler
 1. Anyonik suda çözünen boyarmaddeler
 2. Katyonik suda çözünen boyarmaddeler
 3. Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler
- Suda çözünmeyen boyarmaddeler
 1. Substratta çözünen boyarmaddeler
 2. Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler
 3. Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler

4. Polikondensasyon boyarmaddeleri
 5. Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler
 6. Pigmentler
- Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler
1. Bazik (katyonik) boyarmaddeler
 2. Asit boyarmaddeler
 3. Direkt boyarmaddeler (substantif boyarmaddeler)
 4. Mordan boyarmaddeler
 5. Reaktif boyarmaddeler
 6. Küpe boyarmaddeler
 7. İnkişaf boyarmaddeleri
 8. Metal-Kompleks boyarmaddeleri
 9. Dispersiyon boyarmaddeleri
 10. Pigment boyarmaddeleri
- Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma
1. Azo boyarmaddeleri
 2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri
 3. Polimetin boyarmaddeleri
 4. Arilmetin boyarmaddeleri
 5. Aza annulen boyarmaddeleri
 6. Karbonil boyarmaddeleri
 7. Kükürt boyarmaddeleri

olmak üzere yedi gruba ayrılır (Başer ve İnanıcı, 1990).

3.1.2. Boyarmadde Giderim Yöntemleri

- *Kimyasal Yöntemler* (Çeşitli oksidasyon yöntemleri, Kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi, Cucurbituril ile arıtım)
- *Fiziksel Yöntemler* (Adsorpsiyon, Membran filtrasyonu, İyon değişimi)
- *Biyolojik Yöntemler* (Aerobik yöntem, Anaerobik Yöntem, Biyosorpsiyon) Kocaer ve Alkan, 2002).

3.2. ADSORBSİYON

Adsorpsiyon, gaz veya sıvılardaki çözünen birim maddelerin katı adsorplayıcıların yüzeyinde toplanmasıdır. Katı yüzeydeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından dolayı akışkan içindeki moleküllerle katı yüzeyindeki moleküllerin etkileşmesi sonucunda adsorpsiyon meydana gelir. Eğer kütle aktarımı katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru gerçekleşiyorsa, bu olay desorpsiyon adını alır (Erkut, 2008). Burada gaz veya çözünen madde “adsorbat”, bunları adsorplayan katı veya sıvı da “adsorbent” olarak isimlendirilir (Güzel, 2005). Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında A. Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon üzerinde ilk sistematik araştırmayı ise 1814 yılında Saussure yapmış, adsorpsiyon terimi ise 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür (Güven, 2008). 19.yy’ın sonlarında Amerikan fizikçi G.Gibbs adsorpsiyonun genel termodinamik kuramını çalışmıştır. 20.yy’da adsorpsiyon olayı I. Langmuir, M. Polanyi, J.de Boer, L. Gurvich, N.Shilov, M. Dubinin, A. Kiseyev, S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. J. Kipling, C. H. Giles ve diğerleri tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir. Çözeltilerde adsorpsiyon, ilk olarak Lowitz tarafından 1785’te incelenmiş ve kısa süre sonra, rafinerizasyon işleminde şekerden renk giderimi için uygulanmıştır (Güzel, 2005). 19.yy’ın ikinci yarısından sonra, Amerika’da su arıtım tesislerinde aktifleştirilmemiş odun kömürü filtreler kullanılmıştır. I. Dünya savaşında, gaz maskelerinde kullanılmak üzere küçük miktarlarda granül aktif karbon üretilmiştir. 1920’lerde toz aktif karbon (PAC) klorofenolle kirlenen su kaynaklarında tat ve koku kontrolü için kullanılmıştır. Su kaynaklarının arıtımında kullanılan ilk GAC birimleri 1929’da Almanya Hamm’da ve 1930’da Michigan Bay City’de inşa edilmiştir. PAC ilk kez evsel atıksu arıtımında; 1930 yılda New Milford da kullanılmış, sonraki birkaç yıl içerisinde öncelikle tat ve koku kontrolünde kullanımı yaygınlaşmıştır (Erkut, 2008).

Yüzey kuvvetlerinin dengelenmesinde yüzeydeki aktif merkezler rol oynar. Normalde bir adsorbentin tüm yüzeyi adsorpsiyon için elverişli değildir. Yüzeydeki aktif merkezlerin sayısının artmasına bağlı olarak adsorpsiyon etkinliği artmaktadır. Adsorpsiyon işlemi, yüzeydeki aktif merkezler veya gözenekler, adsorplanan madde molekülleri ile doymuş hale gelene kadar devam eder. Adsorpsiyon prosesi dinamikdir ve dengeye ulaşıldığında ise adsorpsiyon işlemi durur. Denge halinde yüzeye

adsorplanan moleküllerin hızı, yüzeyden ayrılan (desorplanan) moleküllerin hızına eşit olur (Gündüzoğlu, 2008).

Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Derişim değişimine bağlı olarak gerçekleşen difüzyon işlemi iki şekilde gerçekleşmektedir;

- Film Difüzyonu: Adsorbent (katı) yüzeyinde oluşan ince sıvı filmi içinde bulunan adsorbatın (sıvı fazdaki moleküller) adsorbent yüzeyine difüzyonudur.
- Por Difüzyonu: Adsorbat molekülünün çapına, derişimine vb. diğer şartlara bağlı olarak adsorbent yüzeydeki gözeneklerin içerisine doğru difüzyonudur (Tantekin, 2006).

3.2.1. Adsorpsiyon Türleri

Çözünmüş partiküller ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetleri türüne bağlı olarak üç tür adsorpsiyon tanımlanmaktadır. Adsorbent ile adsorbat arasındaki bağ dipol-dipol etkileşmesi ve Van der Walls kuvvetleri sonucunda oluşuyorsa adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur. Adsorbent ile adsorbat arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen, yani aralarında kimyasal bağların oluştuğu adsorpsiyon ise kimyasal adsorpsiyondur (Doğan, 1989).

Fiziksel adsorpsiyon; karışımındaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında; adsorbentlerin yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirleme ve heterojen katalizli reaksiyonlarda önem kazanır. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup çoğu gazlarda sıvılaşıma ısısı derecesindedir. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle çok hızlı olduğundan gözlenen hız, adsorpsiyon süreci yerine moleküllerin yüzey aktarım hızı ile denetlenir. Fiziksel adsorpsiyon, kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda önemli miktarda gözlenmez (Öncü, 2006).

Fiziksel adsorpsiyonun dengesi tersinir olup, işlem çok hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon esnasında ortamda oluşan kuvvetler açısından, elektrostatik ve disperse adsorpsiyon olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır (Yıldırım, 2003).

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır.

Kümeleşme şiddeti adsorplanan maddenin yani adsobatin molekül yapısına ve adsorbent yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağlı olup, tek veya çift tabakalı adsorpsiyon modelleri oluşturabilmektedir. Disperse adsorpsiyonda çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir (Erkut, 2008).

Kimyasal adsorpsiyon; aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı derecesindedir. Adsorplanmış tabaka monomolekül kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edildiği için ancak belirli minimum sıcaklık üzerinde reaksiyon hızla gelişir. Kimyasal adsorpsiyon, maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşir. Çizelge 3.1'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon türlerinin belirlenmesinde önemli parametreler açıklanmaktadır.

Uygulamada fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun ayırt edilebilmesi için deneysel çalışma yapılması gerekmektedir. Bu ayırım için gerekli kriterlerden birisi entalpi değişiminin büyüklüğüdür. Kimyasal adsorpsiyona eşlik eden entalpi değişimi, fiziksel adsorpsiyondakinden oldukça büyüktür. İkinci kriter ise sürecin oluşma hızıdır. Genellikle fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyona göre çok daha hızlı gerçekleşir.

Üçüncü bir kriter de sıcaklık aralığı veya adsorplanan miktara sıcaklığın etkisidir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarı sıcaklık artışı ile daima düzenli olarak azalır. Adsorpsiyon tipleri arasında ayırım yapabilmek için diğer bir kriter ise, spesifiklik derecesidir. Fiziksel adsorpsiyon spesifik değildir, bunun tersi olarak kimyasal adsorpsiyon katının yüzeyinde oluşup, tepkime olasılığı maddelerin doğasına bağlı olduğundan oldukça spesifikdir ve ancak kimyasal bir bağ oluşursa gerçekleşir (Öncü, 2006).

Çizelge 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Öncü, 2006).

Parametre	Kimyasal Adsorpsiyon	Fiziksel Adsorpsiyon
Bağ kuvvetleri	Moleküller içinde	Moleküller arasında
Adsorplayıcı	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal reaktif maddeler	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar, sıvılar ve çözünmüş katılar
Tersinirlik	Tersinir veya tersinmez olabilir	Tersinir
Hız	Sıcaklığa bağlı olarak hızlı veya yavaş olabilir	Hızlı ve difüzyonla denetimli
Entalpi etkisi	Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon ısıları derecesinde	Daima ekzotermik ve yoğunlaşma derecesinde

İyonik Adsorpsiyon; adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim nedeniyle olmaktadır. Bir başka ifade ile adsorbent üzerine çözeltilerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi olarak tanımlanır. Negatif yüklü adsorbent parçacıkları ile pozitif yüklü adsorbat iyonları arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır. İyon değişimi bu sınıfa dâhil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Bu nedenle, elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Kayacan, 2007).

3.2.2. Adsorpsiyon Esasları

Bir çözücü-adsorbat-adsorbent sistemi için, çözücüden bir katıya adsorpsiyon, bir veya her iki karakteristik özelliğin bir sonucu olarak meydana gelmektedir. Esas itici güç, adsorbatın çözünürlük karakteristiği veya adsorplananın adsorbent yüzeyiyle olan yakınlığı ile ilgili olabilmektedir. Adsorbat için, konsantrasyon, molekül kütlesi, molekül boyutu, molekül yapısı, moleküler polaritesi, konfigürasyonu ve temel yapısı adsorpsiyonu etkileyen parametrelerdir. Adsorpsiyon esasları genel olarak aşağıdaki başlıklar altında sınıflandırılabilir (Walter, 1985, Sawyer, McCarty, Parkin, 2003, Türk, Tay, 2005, Seader, Henley, 1998).

- Yüzey Etkileşimleri
- Adsorplanan – Çözücü Özellikleri
- Sistem Özellikleri
- Adsorbent Özellikleri

3.2.3. Adsorbentler

Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi, adsorbat ve adsorbentin etkileşimine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlıdır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri gösterirler. Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorbent kullanılmaktadır. Bunlar arasında tüm dünyada atıksu arıtımında en yaygın olarak kullanılan aktif karbondur. Fakat maliyetinin yüksekliği kullanımında kısıtlamalara sebep olmaktadır. Aktif karbon aynı zamanda inorganik maddelerin giderim performansını artırmak amacıyla kompleks yapıcı ajanlar da içermektedir. Bu durum maliyet bakımından uygun olmadığı için küçük ölçekli sanayilerde aktif karbon kullanımını sınırlar. Belirtilen bu sorunlara bağlı olarak son yıllarda aktif karbon yerine alternatif olabilecek doğal, endüstriyel ve tarımsal atıklardan elde edilen adsorbentler kullanılmaktadır. Bu adsorbentler düşük maliyetleri, arıtımda gösterdikleri verimleri nedeniyle dikkat çekmektedirler. Sözkonusu olan bu adsorbentlerin bazı önemli çeşitleri aşağıda verilmiştir (Güzel, 2005, Erkut, 2008, Öncü, 2006, Alyüz ve Veli, 2005, Genç, 2005).

- Doğal adsorbentler (Kitosan, Zeolitler, Killer, Çürümüş Bitki Turbası)
- Endüstriyel Atıklar

- Tarımsal Atıklar
- Modifiye Edilen Adsorbentler (Modifiye Edilen Killer, Kompleks Karbon-Mineral Adsorbentler, Modifiye edilmiş tabakalı silikatlar, Modifiye Edilmiş Silika).

3.2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, bir adsorpsiyon sisteminin denge durumunu temsil etmesi için çok yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bu adsorbat, adsorbent ve adsorpsiyon prosesi hakkında faydalı bilgiler verebilir. Ayrıca bu yöntem, adsorbent yüzey alanına, gözeneklerinin hacmine ve boyut dağılımına, adsorpsiyon ısısına ve bir gaz veya buharın adsorbent üzerinde adsorplanabilirliğine karar vermeye yardımcı olur. Çeşitli adsorpsiyon izotermi türetilmiştir. En önemli adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich, Temkin, BET (Brunauer-Emmett-Teller) ve Dubinin eşitleridir. İlk üç izoterm eşitliği kimyasal adsorpsiyon için çok önemli olmakla beraber Langmuir ve Freundlich izotermi fiziksel adsorpsiyon için aynı öneme sahiptir. BET ve Dubinin eşitlikleri bir gaz veya buharın gözenekli karbon üzerinde fiziksel adsorpsiyonun analizi için önemlidir (Bansal and Goyal, 2005).

3.2.4.1. Langmuir İzotermi

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılır; adsorplanan miktar bir limite erişir ki, bu tüm katı yüzeyini kapsayan adsorplanmış gazın bir monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılıktır. Oysa Freundlich ifadesi bu sonucu açıklayamaz. 1932'deki Nobel kimya ödülü sahibi Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemleri türetilmiştir. Tek tabakalı adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir ve aşağıdaki kabulleri kapsamaktadır.

1. Adsorplanmış tabaka monomolekülerdir.
2. Adsorpsiyon dengesi dinamik bir denge, yani dt zamanı içinde adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyden ayrılan gaz miktarına eşittir.
3. Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile orantılıdır. Adsorplanmış moleküller dissosiyasyon değildir; dissosiyasyon halinde teori genelleştirilebilir (Bulut, 2003).

Langmuir izoterminin Eşitlik 3.5 ile ifade edilmektedir.

$$q_e = \frac{q_{maks} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.1)$$

Burada; C_e : Dengede adsorplanmadan çözültide kalan boyarmadde derişimi (mg/L), K_L : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili adsorplanan sorbente ilgisi ve aralarındaki bağı kuvvetliliğini gösteren Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg), q_{maks} : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, sorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarı (veya adsorbentin maksimum kapasitesi) (mg/g)'dır.

Eşitliğin 3.1'in doğrusallaştırılmasıyla Eşitlik 3.2 elde edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{maks}} + \frac{1}{K_L q_{maks}} \quad (3.2)$$

C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiğinin y eksenini kesim noktası ($1 / K_L q_{maks}$), eğimi $1/q_{maks}$ 'ı verir. q_{maks} ve K_L 'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret eder. Adsorpsiyon çok az, yani $K_L C_e \ll 1$ ise, denge birim sorben başına adsorplanan madde miktarı, çözültide adsorplanan madde miktarı ile doğru orantılıdır. Bu durumda;

$$q_e = q_{maks} K_L C_e \quad (3.3)$$

Adsorpsiyonun fazla olduğu durumda ise $K_L C_e \gg 1$ olup, dengede birim sorbent başına adsorplanan madde miktarı sabit kalır ve Eşitlik 3.3 ile ifade edilir.

$$q_e = q_{maks} \quad (3.4)$$

Langmuir modeli, seyreltik çözültideki adsorpsiyonda iyi sonuç vermektedir. Langmuir izoterminin esas karakteristiği denge faktörü olan R_L gibi boyutsuz denge parametresi ile ifade edilebilmektedir.

$$R_L = \left(\frac{1}{1 + K_L C_0} \right) \quad (3.5)$$

R_L değerinin 1'den büyük çıkması durumunda adsorpsiyon prosesi elverişsiz, 1'e eşit olması durumunda lineer, 0 ile 1 arasında bir değer olması durumunda favorable (uygun) elverişli ve 0 olması durumunda ise tersinmez olmaktadır (Erkut, 2008).

3.2.4.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi denilen üstel izoterm, orta derişim veya basınçlarda adsorpsiyonu tamamen ampirik olarak vermektedir. Belli miktarda adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı, derişimle ya da basınçla hızlı bir şekilde artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan molekülleriyle doymasıyla daha yavaş artış gösterir. Bu değişmeyi göstermek için Freundlich denklemi kullanılır (Bulut, 2003).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.6)$$

Burada; K_F : Sıcaklığa, sorbente ve adsorplanan boyarmaddeye bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti ($L^{1/n}mg^{1-1/n}/g$), n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir.

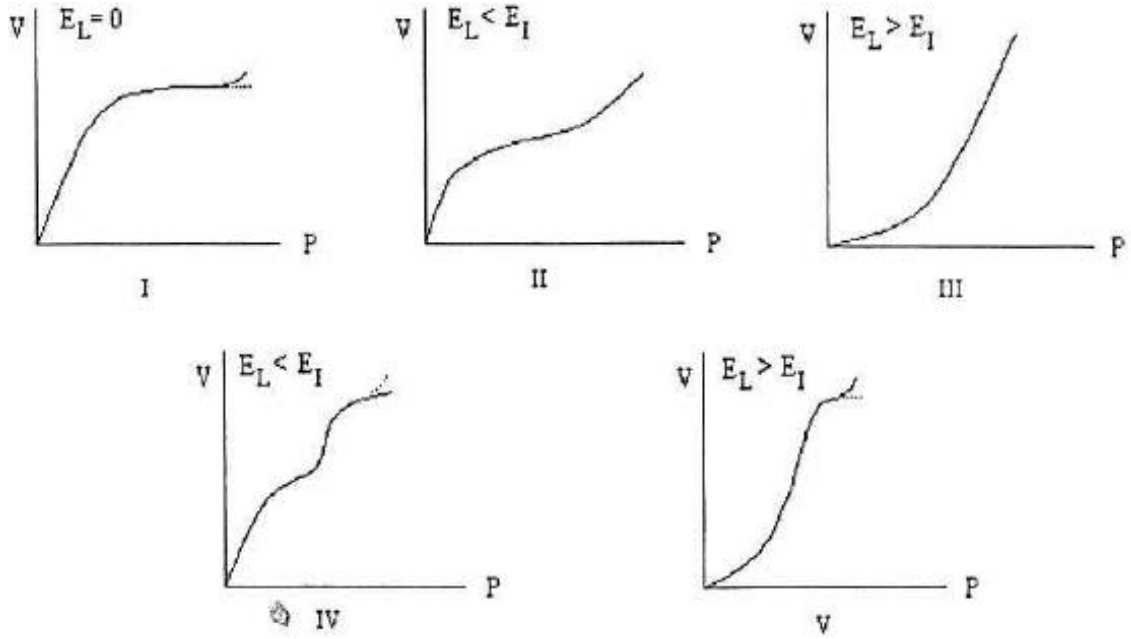
Eşitlik 3.6'nın doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 3.7 ile verilir:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.7)$$

$\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiğinin eğiminden $1/n$, y ekseninin kesim noktasından ise $\ln K_F$ bulunur. $\ln K_F$ ve n değerlerinin büyük olması, sorbentin, adsorpsiyona eğilimi ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izotermde de uygunluk gösterir. Heterojen yüzeylerdeki değişik merkezlerde aktif bağlanma merkezlerindeki içeriğinden dolayı Freundlich modeli, Langmuir modeline göre daha gerçekçi bir yaklaşımdır (Erkut, 2008).

3.2.4.3. BET İzotermi

Brunauer, bilinen örneklere göre beş çeşit izoterm ileri sürmüştür. Şekil 3.1'de P_0 , adsorplanan maddenin doymuş buhar basıncı, E_1 ilk tabakadaki adsorpsiyon ısısı, E_L ise adsorplananın yoğunlaşma ısısıdır.



Şekil 3.1. Brunauer, Emmett ve Teller'in Sınıflandırılmasına Göre Beş İzoterm Tipi (Erdoğan, 2005).

Tip I: Langmuir izotermidir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi yaklaşık bu biçimdedir. Tek tabaka adsorpsiyonunu gösterir. Kimyasal adsorpsiyon da bu tür izoterme uymaktadır. Diğer izotermiler çok tabaka adsorpsiyonunu gösterir.

Tip II: Çok tabakalı BET adsorpsiyonunu gösterir. S biçiminde (sigmoid) izotermidir. İlk tabakadaki adsorpsiyon ısısı E_1 dir. Öteki tabakalardaki adsorpsiyon ısıları E_L , yoğunlaşma ısısına eşittirler. ($E_1 = E_2 = \dots = E_L$). B noktasına kadar adsorpsiyon tek tabakalıdır. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki tüm tabakalarda

adsorplanan miktarlar aynıdır. İlk tabaka dolmadan ikinci tabaka biraz dolmaktadır. Ancak tek tabaka kapasitesi bu izotermden hesaplanabilir.

Tip III: Adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit veya daha düşük hallerde görülen ve az rastlanan adsorpsiyon izotermdir. Diferansiyel adsorpsiyon ısısının negatif veya pozitif olmasına bağlı olarak çok tabakalı adsorpsiyon Tip II ve Tip III izotermini verir. Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon sadece adsorbatın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ($P/P_0 = 0,05-0,35 \text{ mmHg}$) güvenilirdir. Adsorbentlerin çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET kuramı kritik sıcaklığın altındaki sistemlere yani buharlara uygulanır, gazlara uygulanmaz. BET denkleminin türetilmesine kaynak olan fiziksel bir model, bazı önemli varsayımlarla, daha sonraları Hill tarafından düzenlenmiş biçimiyle şöyle verilmiştir.

1. Katı adsorbentın yüzeyi üniform (tekdüze) olup ilk tabakadaki gaz molekülleri birbirleri ile eşdeğer olan adsorpsiyon bölgelerinde adsorplanırlar.
2. İlk tabakada adsorplanmış moleküller yerleşmiş olup yüzey üzerinde serbestçe hareket edemezler.
3. Her bir tabakada adsorplanmış olan her bir molekül, bir sonraki tabakada gaz moleküllerinin adsorpsiyonu için bir yer sağlar.
4. Verilen bir tabakada moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur.
5. İkinci ve daha sonraki tabakalardaki bütün moleküllerin sıvı haldeki moleküller gibi olduğu ve aynı enerjiye sahip oldukları kabul edilmiştir. Yüzeyle doğrudan etkileşimde bulunan birinci tabakadaki moleküller ise farklı enerjilere sahiptir.

Adsorbentın çoğu, küçük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET izoterm denkleminin genellikle;

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_0} \quad (3.8)$$

doğrusal biçimiyle kullanılır. Burada P_0 adsorplananın deney sıcaklığındaki doygun buhar basıncı, V_m tek tabaka kapasitesidir. C ise, $E_1 - E_L = RT \ln c$ bağıntısına göre

adsorpsiyon ısısının, yoğunlaşma ısısını aşan miktarının bir ölçüsü olan bir sabittir. P/P_0 bağıl basınç değerine karşı $P/V(P_0-P)$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir.

Doğrunun eğimi $\left[\frac{(c-1)}{V_m c} \right]$ ve kayması ise $\left(\frac{1}{V_m c} \right)$ 'dir. Çok tabakalı adsorpsiyon kuramı kinetik sıcaklığın altındaki sistemlere, yani buharlara uygulanır, gazlara uygulanmaz. Çok tabakalı adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler yoğunlaşma kuvvetleri olup kritik sıcaklığın üzerinde yalnızca tek moleküllü adsorpsiyon cereyan eder. *Tip IV* ve *Tip V* izoterm eğrileri adsorplanan maddenin P_0 doymuş buhar basıncına doğru asimtotik olarak yaklaştığından bu durum kılcal bir yoğunlaşmanın cereyan ettiğini gösterir (Erdoğan, 2005).

3.2.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması için etkin adsorbat-adsorbent etkileşim süresi yani alıkonma süresinden yararlanılır. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması önemlidir. Bir çözültide bulunan adsorbat-adsorbent tarafından adsorplanması işleminde dört ana basamak vardır:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport): Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) oluşturduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Kütle transferi: Film tabakasına gelen adsorbatın buradaki hareketsiz fazdan geçerek adsorbentin gözeneklerine doğru ilerler (film mass transfer/boundary layer diffusion).
3. Intraparticle (moleküller arası) difüzyon: Sonra adsorbatın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. Adsorpsiyon: En son olarak da adsorbat maddenin gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir.

Eğer adsorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket

ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına ters bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz. Adsorpsiyon hızını belirlemek amacıyla yalancı birinci dereceden (Eşitlik 3.9) ve yalancı ikinci dereceden (Eşitlik 3.10) kinetik model denklemleri kullanılabilir.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{k_1}{q_m} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{q_m} \quad (3.9)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_m^2} + \frac{1}{q_m t} \quad (3.10)$$

Burada;

t : Zaman (dk),

k_1 : Yalancı birinci dereceden hız sabiti (dk-1),

k_2 : Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg.dk),

q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe olan madde miktarıdır (mg/g).

Bu denklemlerden yararlanarak yalancı birinci derece için $1/t$ 'e karşı $1/q_t$ grafiği çizilirse, elde edilen doğrunun eğimi k_1/q_m 'i, ordinatı kesim noktası ise $1/q_m$ 'i verir. Aynı şekilde yalancı ikinci derece için Eşitlik 3.6'dan t 'e karşı t/q_t grafiği çizilirse, eğim $1/q_m$ ve ordinatı kesim noktası da $1/k_2 q_m^2$ olur. Deneylemlerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun kinetik ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur (Öncü, 2006).

4. BÖLÜM

AKTİF KARBON

4.1. AKTİF KARBONUN TANIMI

Aktif karbon yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon prosesi ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş adsorbent malzeme olarak tanımlanabilmektedir. Bu yapıyı ifade eden herhangi bir kimyasal formül bulunmamaktadır. Aktif karbonun genişletilmiş yüzey alanı, mikro gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi eşsiz bir adsorbent olarak kullanılmasını sağlar. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0,2 mL/g'dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise 400 m²'den (azot gazı kullanılarak BET yöntemine göre ölçülen yüzey alanı) daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç bin angstrom arasında değişmektedir (Akyıldız, 2007).

Organik esaslı aktif karbon; bileşim olarak % 87–97 oranlarında karbon içermekte olup geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilir. Öte yandan kullanılan hammaddeye ve proseste katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir (Akyıldız, 2007).

Aktif karbon endüstride çok yaygın olarak kullanılan adsorbentlerden birisidir. Onun kullanımı renk giderimi, hava kirliliğini arıtma, çözelti geri kazanım, metal madeni uygulamaları ve atık arıtım gibi pek çok alanda düşünülebilir. Birçok su otoritesi aktif karbonu kimyasal arıtım prosesinin bir parçası olarak kullanır. Toz aktif karbon ve granül aktif karbon tat, koku ve rengi düzenlemek için kullanılır. Aktif karbon; turba, linyit, kömür, mangal kömürü ve fındık, ceviz gibi maddelerin kabuklarından çeşitli işlemler sonucu hazırlanır (Şeker, 2007).

4.2. AKTİF KARBONUN TARİHÇESİ

Aktif karbonun bilinen en eski kullanımı M.Ö. 375 yıllarına dayanmaktadır. Mısırlılar ve Sümerliler bronz üretiminde bakır, kalay ve çinkonun indirgenmesinde ağaç kömürünü kullanmışlardır. Odun kömürünün tıp alanında kullanımına ilişkin

bilgilere M.Ö. 1550 yıllarına ait Mısır papirüslerinde, daha sonra da Hipokrates ve Pliny kayıtlarında rastlanmıştır. Hipokrates ve Pliny'nin kayıtlarına göre odun kömürü, epilepsiden şarbona kadar geniş bir alanda tedavi amaçlı olarak kullanılmıştır. Aktif karbon, endüstriyel anlamda ilk defa 1811 yılında İngiltere'de, çok az miktarda karbon içeren kemik külü ile şeker çözeltisinin ağartılması işleminde kullanılmıştır. Kemik külünün yapısı kalsiyum fosfat ve çok az miktarda karbondan oluşmaktadır. Bu nedenle gerçek anlamda karbon değildir. Bitkisel maddelerden renk giderici olarak kullanılan odun kömürü eldesi 1856–1863 yılları arasında İngiliz patenti olarak yayınlanmıştır.

1900'lü yıllarda, aktif karbonun üretimi ve geliştirilmesinde iki çok önemli sürecin patenti alınmıştır. İlk ticari ürünler Eponit patenti altında 1909 yılında ağaç esaslı başlangıç malzemesi, 1911 yılında da turba esaslı başlangıç malzemesi kullanılarak Avrupa'da üretilmiştir. Aktif karbonun Amerika'daki ilk üretimi 1913 yılında Westvaco Corp. tarafından Filteher adı altında, başlangıç malzemesi olarak kağıt üretim sürecinin bir yan ürünü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1. Dünya Savaşı sırasında ortaya çıkan ihtiyaçlar, aktif karbonun gelişiminde büyük rol oynamıştır. 1918 yılında, koruyucu gaz maskelerinde kullanılmak üzere Hindistan cevizi kabuğundan sert ve granül aktif karbon üretilmiştir. Savaşın ardından aktif karbon şeker pancarının rafine edilmesi ve içme suyunun saflaştırılmasında ticari anlamda geniş uygulama alanı bulmuştur. 2. Dünya Savaşıyla birlikte Filipinler ve Hindistan kaynaklı Hindistan cevizi ticaretinin sekteye uğraması, yerel hammadde kullanımını zorunlu kılmıştır. Buna bağlı olarak 1940 yılında kömürden aktif karbon üretimine yönelinmiştir. Takip eden yıllarda aktif karbonun üretimi çevre kirliliğini engelleme amacına uygun olarak ilerlemiştir (Gündüzoğlu, 2008).

4.3. AKTİF KARBONUN ÖZELLİKLERİ

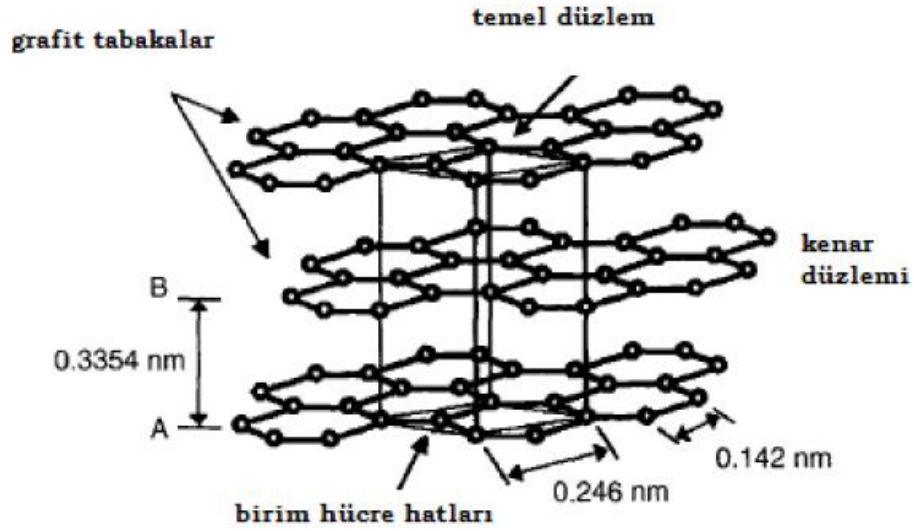
Aktif karbonun ana bileşeni karbondur ve % 85–95 arasında bulunur. Ek olarak aktif karbonlar; hidrojen, azot, sülfür ve oksijen gibi diğer elementleri içerir. Bu heteroatomlar kaynak hammaddeden türer veya aktivasyon prosesi ve diğer hazırlama işlemleri boyunca karbonla birlikte oluşur. Tipik bir aktif karbonun elemental bileşiminde; % 88 C, % 0,5 H, % 0,5 N, % 1 S ve % 6–7 O bulunur. Aktif karbonun oksijen içeriği kaynak madde ve hazırlanışa göre % 1–20 arasında değişebilir. En

yaygın olarak kullanılan aktif karbonlar 800–1500 m²/g yüzey alana 0,2–0,6 cm³/g gözenek hacmine sahiptir (Bansal and Goyal, 2005).

Özel uygulamalar için toz, granül, pellet veya lif formunda aktif karbonlar üretilmektedir. Toz haldeki aktif karbon granüllerin öğütülmesi elde edilmektedir. Granül aktif karbon, granül haldeki başlangıç maddelerinden üretilbildiği gibi, toz haldeki aktif karbonların bir bağlayıcı vasıtası ile granül hale getirilmesinden de elde edilebilir. Pellet haldeki aktif karbon üretiminde ise, başlangıç maddesi uygun bir bağlayıcı ile pellet haline getirilir ve aktive edilir. Lif formundaki aktif karbonlara örnek olarak da aktif karbon fiberler, poliakrilik ve fenolik reçineler gibi sentetik fiberlerin inert gaz atmosferi altında ve yüksek sıcaklıkta karbonize edilip aktive edilmesiyle üretilmektedir (Gündüzoğlu, 2008).

4.3.1. Yapısal Özellikleri

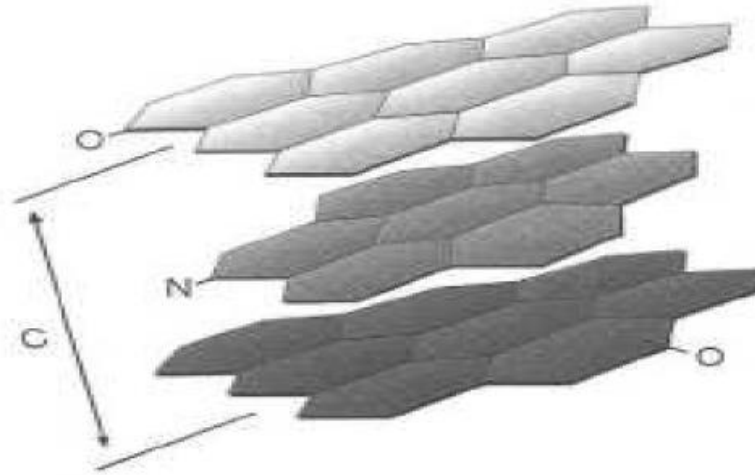
Aktif karbonun molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekir. Aktif karbonla karbon siyahı arasındaki fark, karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından elde edilmektedir. Karbon siyahı ve aktif karbonun temel birim yapısı saf grafitin yapısına benzer. Karbon siyahı, boyama amacıyla kullanılan bir çeşit renk pigmentidir. Aktif karbondaki grafitik bölüm çoğunlukla 6–7 tabakadan oluşur ve Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi her bir bölümün ortalama çapı yaklaşık olarak 10 nm'dir.



Şekil 4.1. Grafit kristallerin yapısı (Marsh and Rodriguez-Reinoso, 2006).

Grafitik tabakalar yoğun ve düzenli hegzagonal halkalardan oluşmaktadır ve iki bitişik tabaka 0,3354 nm aralık ile ayrılmaktadır. Tabaka üzerindeki iki komşu karbon atomunun mesafesi 0,142 nm'dir. Bu durum, grafit için baskın yapı anlamına gelmektedir. Grafit bölümün boyutu inert atmosfer ve yüksek sıcaklıkta (>1000 0C) grafitizasyon işlemi ile arttırılabilir (Marsh and Rodriguez-Reinoso, 2006).

Şekil 4.2'den görüldüğü gibi hazırlama metodundan ve safsızlıkların olmasından dolayı mikrokristal yapıda bazı boşluklar oluşmaktadır. Hazırlama işlemi veya hammaddenin doğasından dolayı, düzlemin kenarındaki halka yapılar heterosiklidir. Heterosiklik gruplar, adsorpsiyon, desorpsiyon özelliklerini ve komşu düzlemin uzaklığını etkilemektedir. Aktif karbonun yapısı, grafitte göre düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonudur. Hegzagonal karbon halkaları, bazı molekül kırılmasına uğramış, rasgele sıralanmış, biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla 'turbo ince tabakalı' olarak belirtilebilmektedir.



Şekil 4.2. Aktif karbon tabakasının genel görünümü (Marsh and Rodriguez-Reinoso, 2006).

Aktif karbonlardaki yüksek mertebeden yapısal bozukluklar nedeniyle, düzlemsel katmanların köşelerindeki karbon atomları için birçok tepkime olasılığı vardır. Sonuç olarak, genellikle kırık grafitik halka sistemlerinin kenarlarında mevzilenmiş oksijen içeren organik fonksiyonel gruplar karbonun yüzeyinde bulunmaktadır (Uzun, 2008)

4.3.1.1 Fiziksel Özellikleri

Yüzey alanı: Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m^2/g) ifade edilir. Yüzey alanı azot (N_2) gazı kullanılarak ölçülür. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının yaklaşık $1000 m^2/g$ olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür. İdeal yapıdaki bir aktif karbonda gözenekler $0,2-1,0 cm^3/g$ civarındadır. Yüzey alanı ise $400-1000 m^2/g$ aralığında olmakla birlikte özel amaçlı üretimlerde bu değer aşılabilmektedir. Gözenek boyutları ise 0,3 ile binlerce nanometre aralığında değişiklik göstermektedir (Küçükgül, 2004).

Gözeneklilik: Gözenek büyüklüğünün belirlenmesi, karbonun özelliklerinin anlaşılmasında oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Gözenek çapının belirlenen N_2 adsorpsiyonunda yararlanılır. Bu gerçekleştirebilen cihazlar sayesinde por dağılımı ve

gözenek yapısı belirlenir. Gözenekler silindirik veya konik şeklinde olabilir. Mikro gözenekler moleküler boyutlara sahiptir ve etkili yarıçapları 2 nm'nin altında olmaktadır. Bu gözeneklerde adsorpsiyon hacim doldurma yoluyla gerçekleşir ve kılcal yoğunlaşma gerçekleşmemektedir. Bu gözeneklerdeki adsorpsiyon enerjisi mikro gözeneklerin zıt duvarlarında adsorpsiyon kuvvetlerinin örtüşmesinden dolayı daha geniş olan mezo gözenek veya gözeneksiz yüzeylere kıyasla daha fazladır. Mikro gözenekler genellikle 0,15-0,7 cm³/g gözenek hacmine sahiptir. Bu gözeneklerin spesifik yüzey alanı aktif karbonun toplam yüzey alanının yaklaşık % 95'ini oluşturur. Aktif karbonun mikro gözenek yapıları genellikle, gaz veya buhar adsorpsiyonu daha küçük alanlardaysa X-ray kırılma tekniği kullanılarak karakterize edilir.

Mezo gözenekler, aynı zamanda geçişken gözenekler olarak da adlandırılır, 2–50 nm aralığında değişen etkin boyutlara sahiptirler, hacimleri 0,1–0,2 cm³/g arasında değişir. Bu gözeneklerin yüzey alanı toplam aktif karbonun yüzey alanının % 5'ini geçmez. Ancak bazı özel yöntemler kullanılarak mezo gözenekliliği arttırmak mümkündür. Mezo gözeneklerin hacmi 0,2–0,65 cm³/g'a kadar artırılabilir ve yüzey alanları 200 m²/g' a kadar çıkabilmektedir. Bu gözenekler genellikle, gazların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, civa porozimetresi ve elektron mikroskopisi vasıtasıyla karakterize edilir. Makro gözeneklerin, adsorbatın yüzey alanına katkısı çok az olduğundan dolayı ve 0,5 m²/g geçmediğinden dolayı adsorpsiyon prosesinde kayda değer bir önemi yoktur. Makro gözenekler, 50 nm'den daha geniş etkin yarıçapa sahiptir ve gözenek hacmi 0,2–0,4 cm³/g arasındadır. Bu tür gözenekler adsorbatın mikro ve mezo gözenekler arasında geçişini sağlayan bir kanal gibi davranır. Mezo gözenekler civa porozimetresi kullanılarak karakterize edilir (Bansal and Goyal, 2005).

4.3.1.2 Kimyasal Yapı ve Özellikleri

Serbest elektronların (özellikle polar ve polarize olabilen maddeler) varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini etkilemektedir. Aktif karbon, oksijen ve hidrojenle bağ yapmış elementleri içermektedir. Bu elementler hammaddeden gelebilmekte veya ideal olarak gerçekleştirilemeyen karbonizasyon sonucunda ortaya çıkmakta ve aktivasyon sürecince yüzeyle kimyasal bağ yapmaktadır. Mineral madde yapısı, aktif karbonun özelliklerini etkilemektedir. Mineral madde yapısı, aktif karbonun cinsine ve

bileşimine göre değişmektedir. Elektrolit olmayan çözeltilerin adsorpsiyonunda mineral maddenin küçük miktarları bile önem taşımaktadır. Aktif karbonun x-ışın difraksiyon paterni, onun grafit yapılı çok küçük kristallerden oluştuğunu göstermiştir. Bununla beraber karbonun grafit yapısındaki tipik üst üste olan tabakalar yoktur. Aktif karbon yapısında kristaller sadece 0,7–1,1 nm kalınlığında ve 2 – 2,5 nm genişliğindedir ki bu da grafitte gözlenen yapıdan oldukça küçüktür. Kristaller arası boşluklar ise amorf yapıdaki karbonlar tarafından doldurulmaktadır. Bu atomlar diğer atomlarla (özellikle oksijen) üç boyutlu bağlar kurmuş haldedir. Karbonun düzensiz dizilişi sayısız çatlak ve yarıkla parçalanmıştır ki bu parçalanmalar genellikle silindirik yapıdaki gözeneklerin (porların) oluşumunu sağlar. Bünyede bulunan büyük miktardaki mikro gözenekler, aktif karbona geniş bir iç yüzey alanı sağlar. Bu da adsorpsiyon özelliklerinin temelini oluşturmaktadır. Bununla birlikte aktif karbonlar yaklaşık % 20 mineral içerebilir. Bu maddeler kül veya yanma sonrası kalan madde olarak da tanımlanmaktadır. Aktif karbonun yapısı, kullanılan başlangıç maddelerine göre farklılıklar göstermektedir. Bunlara bağlı olarak aktif karbon yapısında silika, alkali ve toprak alkali bileşikler bulunabilir. Aktif karbonun üretiminin bir parçası olan yüzey oksidasyonu, hidroksil, karbonil ve karboksilik gruplar aracılığıyla karbona amfoterik özellik sağlar (Uzun, 2008).

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

- Güçlü karboksilik gruplar
- Zayıf karboksilik gruplar
- Fenol grupları
- Karbonil grupları

Yapıdaki bu asidik oksitlerin ayrılması, alkali çözeltiler ile nötralizasyonla sağlanır. İnert gaz atmosferi ve vakum altında yapılan ısıl işlem de bu grupların karbondan uzaklaştırılmasını sağlayabilir (Gündüzoğlu, 2008).

4.4. AKTİF KARBONUN SINIFLANDIRILMASI

Aktif karbonun özellikleri, yüzey karakteristikleri ve davranışları göz önünde bulundurularak sınıflandırılması karmaşık bir işlemdir. Zira sadece, örneğin yüzey alan gibi tek bir özelliğe göre sınıflandırma yapmak aktif karbonun kalitesi hakkında yeterli fikir vermez. Çünkü adsorplanan molekülün büyüklüğü değiştikçe, kullanılır yüzey alanı da değişmektedir. Buna rağmen, yüzey alanı ve gözenek yapısı ile ilgili bilgiler, karşılaştırma amacıyla kullanılabilir. Aslında adsorpsiyon kapasitesi, aktif karbonunu kalitesi hakkında fikir verebilecek tek parametre olarak değerlendirilebilmektedir (Uzun, 2008).

Aktif karbon toz ve granül şeklinde elde edilebilir. Aynı zamanda bazı özel uygulamalar için pellet, küresel ve fibröz şeklinde de hazırlanır (Bansal and Goyal, 2005).

4.4.1. Toz Aktif Karbon

Baskın olarak 0,18 mm'den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Başlıca sıvı faz uygulamalarda ve baca gazı arıtımında kullanılır. Bu tip aktif karbonunu geniş yüzey alanı ve küçük yayılım mesafesi vardır. Çözelti fazı adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. Kullanımı oldukça kolaydır. Karbon, çözeltilere eklenir, karıştırılır, kısa bir süre temas ettirilir (5–30 dak.) ve filtrasyonla ayrılır. Bu gruba giren aktif karbonlar, tıbbi uygulamalar ve renk giderme için kullanılmaktadır (Anonim, 2009).

4.4.2. Granül Aktif Karbon

0,2–5 mm aralığındaki boyutlardaki düzensiz şekillerdeki parçacıklar halindedir. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılır. Toz aktif karbona göre daha büyük tanecik boyutu ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptir. Gaz ve sıvı adsorpsiyonu uygulamalarında tercih edilmektedir. Tanecik boyutu uygulama sürecine göre değişir.

4.4.3. Pellet Aktif Karbon

Basınçla sıkıştırılmış ve 0,8–5 mm çapında silindirik yapıdadır. Düşük basınç düşüşü sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır (Uzun, 2008).

4.4.4. Küresel Aktif Karbon

Katran, naftalin ve tetralin içerisinde eritilerek küreler elde edilmektedir. Bu küreler Hafta çözücüsü ile temas ettirilmekte ve naftalin ekstrakte edilmektedir. Bu şekilde gözenek yapısı oluşturulmaktadır. Bu gözenekli küreler ağırlıkça % 30 oksijen içeren oksidasyon gazlarının varlığında 373–673 K arasındaki bir sıcaklığa ısıtılmaktadır. Katran küreler, oksijenin % 10'unu kimyasal olarak adsorblar. Okside küreler, amonyak ile 423–973 K sıcaklıkları arasında ısıtılır. Daha sonra CO₂ veya buharla aktive edilir. Bu karbonların yüksek mekanik dayanıklılığı vardır ve SO₂, NO₂ adsorpsiyon kapasitesi çok yüksektir (Anonim, 2009).

4.4.5. Fibröz Aktif Karbon

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

- Dar ve düzgün mikro gözenek yapısı ile soğurulacak faz ile daha kolay etkileşim sağlaması,
- Küçük ve düzgün lif yarıçapı ile daha hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyon sağlaması,
- Grafit yapısı sayesinde daha yüksek elektrik iletkenliğine ve daha yüksek sıcaklık dayanımına sahip olması,
- Daha kuvvetli ve elastik yapısıyla kâğıt ve giysi gibi farklı uygulama alanlarında kullanılabilmesi.

Tüm bu özellikleriyle aktif karbon liflerin gelecekte çok geniş kullanım alanlarına sahip olacakları düşünülmektedir (Yang, 2003).

4.5. AKTİF KARBON ÜRETİLMESİ

Odun, fındikkabuğu, meyve çekirdekleri gibi doğal hammaddelerin yanı sıra, polimer bazlı sentetik hammaddeler gibi karbon içeren tüm maddeler aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Başlangıç malzemesinin seçimi, kolay elde edilebilmesine, ucuzluğuna ve safiyetine bağlıdır. Yeterli miktarda karbon içeren, kolay elde edilebilen ve düşük maliyete sahip hemen her madde, aktif karbon hammaddesi olarak kullanılabilir. Kullanılacak olan hammaddenin • Üretilen aktif karbon veriminin iyi olması

- İnorganik madde içeriğinin düşük olması
- Maliyetinin düşük ve kolay elde edilebilir olması
- Depolama sürecinde bozulmaması
- Kolay aktive edilebilmesi kriterlerini sağlaması gerekmektedir

Aktif karbon üretiminde, karbon içermeyen kısımların bünyeden uzaklaştırılması sırasında karbon içeren malzemenin de bir kısmı okside olarak uzaklaşmaktadır. Bu işlem sonucu yeni bağlar oluşur ve yüksek miktarda gözenek içeren yapı elde edilir. Günümüzdeki üretim yöntemlerinde yabancı maddelerin uzaklaştırılması, karbonizasyon ve bölgesel oksidasyonlar yeterli kalmamakta, sonuç ürün eldesi için diğer aktivasyon işlemlerine de gerek duyulmaktadır. Aktif karbon, üretim prosesi fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere ikiye ayrılır.

Genel olarak üretim prosesi aşağıdaki adımları içermektedir:

1. Bünyedeki fazla suyun uzaklaştırılması (dehidratasyon)
2. Organik maddelerin elementel karbona dönüşümü, karbon olmayan partiküllerin uzaklaştırılması (karbonizasyon)
3. Aktivasyon yöntemleri kullanılarak porların genişletilmesi ve yüzey fonksiyonel gruplarının iyileştirilmesi (Özçimen, 2007).

4.5.1. Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon hammaddenin 800 – 1000 °C sıcaklıklarına ısıtılması ve oksitleyici gazlar yardımıyla aktivasyonun gerçekleştirilmesi işlemidir. Yüksek sıcaklıklar söz konusu olduğu için ısı aktivasyonu olarak da adlandırılır. Fiziksel aktivasyona verilen bir başka isim de aktivasyon sırasında ortama oksitleyici gaz gönderildiği için gaz aktivasyonudur. Genellikle fiziksel aktivasyon, piroliz ve aktivasyon olmak üzere iki basamaktan oluşur. Aktive edilecek hammadde öncelikle piroliz işlemine tabi tutulur. Piroliz sırasında uçucu maddenin uzaklaşması ile mikro gözenekler oluşur. İkinci adımda uygulanan aktivasyon işleminde aktifleyici gazlar piroliz işleminde oluşan gözeneklerin içlerine dolarak karbon ile tepkimeye girerler. Bu sırada kalan uçucular da uzaklaşarak geniş yüzey alanına ve mikro ve mezo gözeneklere sahip aktif karbonu oluştururlar. Aktifleşme basamağında en çok kullanılan gazlar karbondioksit, su buharı veya ikisinin karışımıdır. Aktifleşme sırasında oluşan endotermik tepkimeler aşağıdaki şekilde gösterilebilir:



Elde edilen aktif karbon sınıflandırılır ve elenip tozu giderilerek kullanıma hazır hale getirilir. Gaz aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonlar da kimyasal aktivasyondan elde edilenler gibi iyi bir gözenek yapısına sahiptirler. Hem sıvı hem de gaz fazdan, molekül ve iyonların adsorpsiyonu için etkin bir şekilde kullanılırlar (Varol, Apaydın, 2007).

4.5.2. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işlemi, genel olarak, kimyasal aktifleyici bir madde ile hammaddenin belirli bir sıcaklıkta bozundurulması esasına dayanmaktadır. Kimyasal aktivasyon sürecinde hammadde dehidrasyon maddesi ve oksitleyici ortam olarak fonksiyon gösteren bir aktive edici madde ile karıştırılır. Kimyasal aktivasyon sürecinde

çinko klorür, fosforik asit, alüminyum klorür, magnezyum klorür, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit gibi birçok madde aktivasyon maddesi olarak kullanılabilir, fakat bunlardan en sık kullanılanları çinko klorür, potasyum hidroksit ve fosforik asittir.

Lignoselülozik yapıların karbonizasyonu sırasında yapıda büzülme meydana gelmektedir. Karbonizasyon sırasında meydana gelen bu boyut değişimi kimyasal aktivasyon sürecinde daha büyük önem kazanmaktadır. Çünkü aktivasyon maddesi yapıların içerisine nüfuz ederek artan sıcaklıkla birlikte beklenen büzüşmenin olmasını engeller. Yani aktivasyon maddesi mikro gözeneklilik oluşumu sırasında bir kalıp gibi davranış gösterir. Kimyasal aktivasyon sürecinde oldukça düşük süreç sıcaklığının bir sonucu olarak grafitik bazal yüzeyler bulunmaz. Onun yerine her tanecik, kısmen aromatik, kısmen alifatik organik molekül ya da neredeyse sonsuz sayıda farklı monomerlerden oluşan çapraz bağlı polimerler olarak bulunabilir. Böylece mikro gözeneklerdeki duvarlar bile düzgün olmayıp pürüzlü bir durum gösterir ve çok miktarda farklı cinsten atomlar (en çok oksijen) içerir. Kimyasal aktivasyon sürecinin mekanizması kullanılan aktivasyon maddesine göre farklılık göstermektedir. Dolayısıyla kimyasal aktivasyon sürecine etki eden parametreler de kullanılan aktivasyon maddesine bağlı olmaktadır. Örneğin lignin ile yapılan çalışmalarda $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 için en uygun aktivasyon sıcaklığı 500–600 °C arasında belirlenirken; NaOH, KOH, K_2CO_3 ve Na_2CO_3 gibi alkali metal içeren aktivasyon maddeleri için bu değer 500–800 °C arasında olduğu belirlenmiştir. Alkali metal içeren bileşiklerle yapılan aktivasyon işlemlerinde elde edilen aktif karbonların yüzey alanı 2000 m^2/g civarındadır ve bu değerler ticari aktif karbondan oldukça yüksektir.

Kimyasal aktivasyon yönteminin üstünlükleri:

- Aktivasyon genel olarak tek adımda gerçekleştirilmektedir,
- Fiziksel aktivasyona oranla daha düşük aktivasyon sıcaklığı gerektirmektedir,
- Fiziksel aktivasyona oranla daha düşük aktivasyon süresi gerektirmektedir,
- Daha yüksek katı ürün verimi,
- Gelişmiş mikro gözenek hacmi,
- Daha büyük yüzey alanı oluşturabilmektedir.

Olumsuz yönleri ise;

- Kullanılan aktivasyon maddesinin çevreye etkisi
- Aktif karbon içerisinde kullanılan aktivasyon maddesinden kaynaklanan safsızlıklar oluşması,
- Aktivasyon işlemi sonrasında yıkama sürecine gerek duyulmasıdır.

Kimyasal aktivasyon işleminde önemli bir faktörde susuz aktivasyon maddesinin, başlangıç kuru maddeye ağırlıkça oranı şeklinde tanımlanan emdirme derecesidir. Hammadde ile aktive edici madde, karbonizasyon sürecinden önce aşağıdaki şekillerde muamele edilebilmektedir.

- Hammadde ile aktive edici maddenin fiziksel olarak doğrudan karıştırılması
- Hammadde ile aktive edici maddenin belirli bir derişimindeki çözeltisinin karıştırılması
- Hammadde ile aktive edici maddenin birlikte yoğrularak hamur haline getirilmesinden sonra 110 °C’de kurutulması (Uzun, 2008).

4.6. AKTİF KARBONUN UYGULAMA ALANLARI

Aktif karbonlar eşsiz ve çok yönlü adsorbentlerdir ve istenmeyen koku, tat, renk gideriminde, endüstriyel ve atıksulardan diğer organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında, çözücü geri kazanımı, yaşam alanları, restoranlar, yiyecek üretim ve kimyasal sanayisinde ortam havasının temizlenmesinde, çeşitli şurup ve farmasotik ürünlerden renk gideriminde, otomobil ekzosları ve endüstriyel gazların kontrolünde, birçok kimyasal, farmasötik saflaştırmada ve çeşitli gaz fazı uygulamalarında kullanılır. Ayrıca, hidrometalurjik alanda altın, gümüş ve diğer metallerin geri kazanımında, katalizör ve katalizör destekçisi olarak kullanımı da artmaktadır. Buna ek olarak, tıpta toksinlerin ve belirli rahatsızlıklarda bakteriyel enfeksiyonların uzaklaştırılmasında kullanımı bilinmektedir. Yaklaşık olarak toplam üretilen aktif karbonların % 80’i (~300,000 ton/yıl) sıvı faz uygulamalarında yaklaşık % 20’si de gaz fazı uygulamalarında kullanılmaktadır (Bansal and Goyal, 2005).

4.6.1. Sıvı Faz Uygulamaları

Yaygın olarak aktif karbon, çözeltilerden organik safsızlıkların uzaklaştırılması da dâhil olmak üzere birçok saflaştırma işleminde kullanılmaktadır. Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar toz veya granül şeklinde olabilmektedir. Toz haldeki aktif karbonların tane büyüklüğü 15–25 μm , granül ve değişik formlardaki aktif karbonların tane büyüklüğü de 0,3–3 mm arasındadır. Sıvı faz uygulamalarında kullanılmak üzere üretilen aktif karbonların % 60'ı toz formundadır. Toz haldeki aktif karbonun yaygın olarak kullanıldığı alan, karıştırma tanklarının kullanıldığı sistemlerdir. Bu tür işlemlerde kullanılan aktif karbon tipi, sıvı faz ile temas süresi ve işlemde kullanılacak aktif karbon miktarı önem taşımaktadır. İşlem sonunda aktif karbon, filtrasyon veya çökeltme yolu ile ortamdan alınmaktadır.

Granül haldeki aktif karbonlar ise genellikle sıvı fazın sabit bir yataktan geçirildiği sürekli sistemlerde kullanılmaktadır. Sıvı faz içindeki safsızlıklar, yatak içindeki aktif karbon tarafından adsorbe edilirler. Yatakta bulunan aktif karbon yeterli doygunluğa ulaştığında işlem sona erdirilir. Endüstriyel uygulamalarda en az iki sabit yatak veya kolon seri halde kullanılmaktadır.

Aktif karbonun sıvı faz uygulamalarındaki ilk kullanımı, Amerika Şeker Rafinerileri Şirketi tarafından gerçekleştirilmiştir. Şeker kamışından şeker üretiminde, şeker kamışının sap kısımlarından aktif karbon üretilerek, şeker şurubundan renk giderimi yapılmıştır. Gıda maddelerinin çoğunun kristalizasyon veya damıtma gibi fiziksel yöntemlerle saflaştırılması ya da iyileştirilmesi mümkün olamamaktadır. Aktif karbon kullanımı ile gıda maddesinin başka değerlerine zarar verilmeksizin safsızlıklarının giderilmesi mümkündür. Bu özelliği dolayısıyla pek çok gıda maddesinin tat ve renk veren maddelerinin giderilmesinde aktif karbon kullanımı yaygındır. Aktif karbonun önemli sıvı faz uygulamaları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Aktif Karbonun Sıvı Faz Uygulamaları (Akyıldız, 2007).

Endüstri	Tanımı	Tipik Kullanımı
İçilebilir su işlemleri	Granül aktif karbon filtreler kullanılır	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması, kötü koku ve tadın giderilmesi
Alkolsüz içecekler	İçilebilir su işlemleri, klor ile sterilizasyon	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve klorun giderilmesi
Altının geri kazanımı	Leaching işlemleri	Sodyum siyanitte çözülmüş altının geri kazanımı
Petrokimya	Kullanılan buharın temizlenmesi	Yağ ve hidrokarbonları uzaklaştırılması
Yer altı suları	Yeraltı sularındaki istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması	Kloroform, tetrakloroetilen ve trikloroetan içeren adsorplanabilir organik halojenlerin ve toplam organik halojenlerin azaltılması
Endüstriyel atıksular	İşlemler sırasında açığa çıkan suların çevre için uygun hale getirilmesi	Biyolojik oksijen içeriğinin, kimyasal oksijen içeriğinin ve toplam organik halojenlerin azaltılması
Yüzme havuzları	Organik içeriklerin uzaklaştırılması için ozon enjektisi	Kloramin seviyesinin kontrolü ve kalan ozonun uzaklaştırılması
Yarı iletkenler	Yüksek saflıkta su	Toplam organik karbonun azaltılması
Alkoller	İçilebilir su işlemleri	Fenol ve trihalometanların uzaklaştırılması

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların yaklaşık % 24'ü içme suyu iyileştirmede kullanılmaktadır. Günümüzde içme suyu kaynaklarının çoğu çevresel etkiler başta olmak üzere bakteri, virüs, bozunmuş bitki örtüsü, halojenli maddeler, pestisitler ve pek çok uçucu organik madde ile kirlenmiş durumdadır. İçme suyundaki koku ve tat probleminden dolayı dezenfeksiyon işlemlerinde fazla miktarda klor kullanılması, çoğu kez suyun özelliklerini daha da kötüleştirmiştir. Su, 1 mg/litre'den daha az derişimde doğal ve doğal olmayan organik bileşikler içerebilir. Bu bileşikler, suyun klorla dezenfeksiyonu aşamasında klor ile tepkimeye girerek oldukça karmaşık ve tehlikeli bileşikler oluşturmaktadır. Örneğin, amonyak ve hümitik asitlerin sebep olduğu sudaki kahverengi rengi gidermek için klorla yapılan dezenfeksiyonda, fenol, klor ile tepkimeye girerek klorofenollere dönüşür. Yine fazla klor kullanımında uygun pH ve yüksek sıcaklıkta THM (trihalometan) oluşumu artmaktadır. İçme suyu

iyileştirmede yaygın olarak kullanılan havalandırma, kimyasal oksidasyon ve aktif karbonla fiziksel adsorpsiyon yöntemlerinden en etkilisi aktif karbonla yapılan adsorpsiyondur.

İçme suyu iyileştirmeden başka aktif karbon, atık su arıtmada da yaygın olarak kullanılmaktadır. Atıksu arıtmada esas, ağır metallerin, organik kimyasal maddelerin ve mineral tuzların uzaklaştırılmasıdır. Kimyasal ve biyolojik arıtma sistemlerine ek olarak, granül aktif karbon içeren filtreler kullanılarak apolar organik maddelerin giderilmesi mümkün olabilmektedir. Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların % 6'sı yenilebilir yağların iyileştirilmesinde kullanılır. Hindistan cevizi yağı, hurma çekirdeği yağı, çeşitli bitkisel ve hayvansal yağlardan kırmızı, mavi ve yeşil pigmentlerin uzaklaştırılmasında ve ağartma toprağı ve aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon sadece renk gidermede değil, aynı zamanda yağlardaki koku verici maddelerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Aktif karbonun bir başka kullanım yeri de alkollü içki üretiminde istemeyen tat ve kokuların giderilmesidir. Örneğin viski damıtıldığı zaman hiç de hoş olmayan bir tada sahiptir. Aktif karbon kullanımı ile hoş olmayan tat verici maddeler uzaklaştırılarak, üretilen içkinin depolanmasına imkân sağlanır. Aktif karbon, altın veya gümüşün siyanür ile çözündürülmesinden sonra, çözeltiye geçen altın ve gümüş komplekslerini yüzeyine adsorplayarak çözeltiden geri kazanılmasını sağlar. Siyanürlü çözelti ile temas ettirilen 1 ton aktif karbon, yaklaşık 715 kg altın adsorplar. İlaç endüstrisinde de, çoğu antibiyotik, vitamin ve steroidler, fermentasyon ürünlerinden çözücü özütleme ve damıtma işlemlerini takiben aktif karbonla adsorplanarak izole edilirler (Gündüzoğlu, 2008). Aktif karbonun, dünyadaki çevresel uygulama ve su temizleme alanlarındaki kullanımı yıllık 300 milyon kg olup bu değer her yıl % 7 oranında artış göstermektedir (Akyıldız, 2007).

4.6.2. Gaz Fazı Uygulamaları

Gaz faz uygulamalarında, sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlardan daha sağlam ve yüksek yoğunluğa sahip granül halde veya şekillendirilmiş aktif karbonlar kullanılmaktadır. Gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlarda bulunan küçük gözenekler, gazlar ve organik buharlar için seçicilik ve yüksek

adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Gaz faz uygulamaları, toplam aktif karbon kullanımının % 20'sini oluşturmaktadır.

Aktif karbonun endüstriyel alandaki önemli uygulamalarından biri çözücü geri kazanımıdır. Organik çözücülerin yüksek uçuculuk özellikleri, atmosfere doğrudan verildiğinde yangın, patlama ve sağlık problemleri gibi olumsuz sonuçlara yol açabilmektedir. Aktif karbonlar, adsorpsiyon ve sonrasında desorpsiyon ile çözücülerin geri kazanımı için etkin olarak kullanılmaktadır. 1. Dünya Savaşı sırasında, Almanlar'ın, klor gazı kullanmalarından dolayı koruyucu filtre olarak granül aktif karbon içeren gaz maskeleri üretilmiştir. Aktif karbonun bazı endüstriyel uygulamaları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Aktif karbonun çözücü geri kazanımında kullanıldığı çeşitli endüstriyel uygulamalar (Seydioğlu, 2009).

Endüstriyel alanı	Kullanılan Çözücü
Lastik ve kauçuk üretimi	Benzen, Toluen, Petrol Eteri
Sentetik deri ve fiberlerin üretimi	Aseton, hekzan, toluen, izopropil alkol
Yapıştırıcı üretimi	Toluen, hekzan, Petrol Eteri
Plastik film ve folyo üretimi	Eter, aseton, alkoller, tetrahirofur
Kuru temizleme	Tetrakloroetan (perkloroetilen)

Havadaki kirleticileri adsorplamak için de maksimum adsorplama kapasitesine sahip aktif karbon filtreler havalandırma ünitelerinde kullanılmaktadır. Aktif karbon aynı zamanda cilt üzerinden insan vücuduna nüfuz eden sinir gazlarına karşı da koruma sağlamaktadır. Bunun için hızlı ve etkin adsorpsiyona izin verecek şekilde ince veya fiber şeklinde aktif karbon içeren koruyucu giysiler kullanılmaktadır. Aktif karbonun gaz fazı uygulamaları ise Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Aktif karbonun gaz faz uygulamaları (Uzun, 2008).

Endüstri	Tanımı	Tipik Kullanımı
Çözücü Geri Kazanımı	İşlemin ekonomisini optimize etmek ve buhar emisyonlarının kontrolü için organik çözücülerin geri kazanımı	Asetat fiberler (aseton), Eczacılıkla ilgili uygulamalar (metilen klor), film kaplama ve boya (etil asetal), manyetik bant
Karbondioksit	Fermantasyon işlemlerinde karbondioksit saflaştırılması	Aminlerin, merkaptanların ve alkollerin adsorpsiyonu
Endüstriyel Havalandırma	Organik buharların adsorpsiyonu	
Atık İmha	Evsel, kimyasal ve klinik atıkların yüksek sıcaklıkta yakarak imhası	Baca gazlarından dioksinlerin ve ağır metallerin uzaklaştırılması
Sigara	Ağızlıkta toz ve tanecikli filtreler	Tadı ve kokusunun kontrolü veya sigara dumanındaki zararlı elementlerin bazılarının ekstraksiyonu (özütlemesi)
Şartlandırma	Isıtma ve havalandırma	Havaalanları, ofisler
Kompozit Fiberler	Köpük / lifli bileşenler içinde toz aktif karbonun empenyesi	Gaz maskeleri, suyun işlenmesi, ayakkabı içi koku gidericileri
Koku Gidericisi	İstenmeyen kokuların giderilmesi	Filtre birimleri

Gaz ayırımı ve saflaştırılmasındaki diğer kullanım alanları ise; doğal gazdan propan ve diğer ağır bileşenlerin ayrılması, hidrojen, azot, helyum, amonyak, CO₂ ve CO gibi gazlardan safsızlıkların uzaklaştırılması olarak sıralanabilir. Motorlu araçlardan çıkan gazların çevreyi kirletmesini engellemekte de aktif karbon filtreler kullanılmaktadır (Akikol, 2005).

Ülkemizde, mikrodalga yöntemi kullanılarak üretilen aktif karbonlara ait bazı önemli çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Ozmağ tarafından 2010 yılında yapılan doktora tez çalışmasında, çay fabrikalarının temel atık maddesi olarak büyük miktarlarda biriken çay atıklarından aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada mikrodalga önışlemi içeren bir aktivasyon yöntemi önerilmiştir. Yöntemde, çay atığının gözenek yapısını geliştirmek amacıyla fosforik asit ile kimyasal aktivasyon uygulanmıştır. Belirli oranlarda hazırlanan çay atığı-fosforik asit karışımı, bekletilmeksizin mikrodalga önışlemine tabi tutulmuştur ve ardından karbonizasyon işlemleri yapılmıştır. Çalışmada, önerilen aktivasyon yönteminin etkinliğini belirlemek amacıyla, konvansiyonel yöntem ile karşılaştırma yapılmıştır. Kimyasal aktivasyon, mikrodalga etkileşimi ve karbonizasyon aşamalarında etkili olan parametreler incelenerek en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. Çalışmada ayrıca, yüksek yüzey alanı ve mezogözenek içeriğinden dolayı, sularda kirliliğe neden olan organik maddelerin gideriminde adsorbent olarak kullanılabilceği saptanmıştır (Ozmağ, 2010).

Gökçe ve ekibi tarafından 2012 yılında yapılan çalışmada ise, mikrodalga önışlemini takiben kimyasal aktivasyon işlemleri uygulanarak çay atığından biyokütle temelli aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbon HNO_3 ile etkileştirilerek karbon yüzeyi asidik olarak modifiye edilmiştir. Modifiye aktif karbonun adsorpsiyon performansındaki değişimini gözlemleyebilmek amacıyla metilen mavisi ve fenol kullanılmıştır. Elementel analiz, kül analizi, BET yüzey alanı, parçacık boyut dağılımı, FTIR, Boehm Titrasyonu, SEM gibi analiz yöntemleri kullanılarak modifiye edilen aktif karbonun karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, asidik işlem sonucu yapıdaki karboksilik grup miktarında artma olduğu ve modifiye aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyonunda yaklaşık % 20'lik bir artış sağladığı, fenol adsorpsiyonunda ise % 50'ye yakın azalma olduğu tesbit edilmiştir (Gökçe, Yağmur ve Aktaş, 2012).

5. BÖLÜM

MATERYAL ve YÖNTEM

5.1. MATERYAL

5.1.1. Çam kozalağı Temini ve Hazırlanması

Bu tez çalışmasının deneysel çalışmalarında kullanılmış olan granüler aktif karbon hammaddesi, Siirt Üniversitesi'nin bahçesinde yer alan ve ortalama 25-30 yıllık ömre sahip olan çam ağaçlarından toplanmış olan sert kabuklu yapıya sahip kozalaklardan elde edilmiştir. Toplanan kozalaklar temiz suyla yıkanıp iyice kurutulduktan sonra özel olarak tasarlanmış olan değirmende öğütülerek granül haline getirilmişlerdir. Granül haline getirilen bu hammaddeler uygun elek boyutlarındaki elekler yardımıyla elenerek mikro boyutlardaki tozlardan arındırılmışlardır.

5.1.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Kimyasal aktivasyon işlemlerinde $ZnCl_2$; pH ayarlamaları için ise HCl ve NaOH (Merck) kullanılmıştır. İyot sayısını bulmak için sodyum tiosülfat, potasyum iyodür, iyot ve indikatör olarak da nişasta kullanılmıştır. Metilen mavisi sayısı için ise metilen mavisi kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda; öğütme işlemleri için özel olarak tasarlanmış öğütücü (değirmen), eleme işlemleri için elek analiz cihazı, aktivasyon işlemleri için mikrodalga fırın, yüzey karakterizasyonu için azot adsorpsiyon cihazı kullanılmıştır. Tartım işlemleri için hassas terazi kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri için ortam sıcaklığı ayarlanabilen çalkalayıcı ve berrak çözelti elde etmek için de yüksek hızlı santrifüj cihazı kullanılmıştır. Düşük ortam sıcaklıkları için hassas kriyostat cihazı kullanılmıştır. SEM fotoğrafları için SEM cihazı kullanılmıştır. Yüzey fonksiyonel grupları için FTIR cihazı kullanılmıştır. Metilen sayısının bulunması için UV cihazı kullanılmıştır. Yüzey alanını bulmak için BET Cihazı kullanılmıştır. Bu cihazların birçoğu Siirt Üniversitesi Kimya Mühendisliği araştırma laboratuvarında mevcut olup Siirt Üniversitesi ile işbirliğine girilerek bu analizler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar ve bulgular sayısal ve grafiksel olarak değerlendirilmiştir.

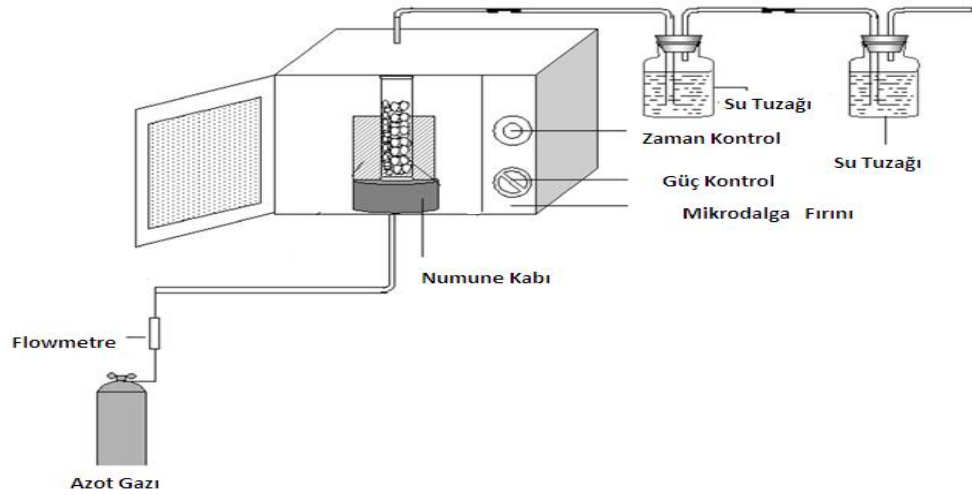
5.2. YÖNTEM

5.2.1. Çam kozalağı Kabuklarının Aktifleştirilmesi

Bu tez çalışmasının deneysel çalışmalarında elde edilmiş olan aktif karbonun temel hammaddesi çam kozalaklarıdır. Çam kozalağı kabuklarının sert kısımları öğütülerek belirli bir boyuttaki granül haline getirildikten sonra temiz suyla iyice yıkanarak yüzeysel kirlere ve renk veren maddelerden temizlenmiştir. Yıkandıktan sonra elde edilen bu hammaddeler elek analizine tabi tutulmuş ve partikül boyutu 600 -1200 mikrometre olan granül halindeki kısımları ayrıştırılarak aktif karbon üretiminde ham materyal olarak kullanılmıştır.

Tez çalışmamızda kimyasal aktifleştirme işlemi için çinkoklorür ($ZnCl_2$) kimyasal maddesi kullanılmıştır. Bu maddeler seçilirken hem literatür bilgisi hem de maddelerin suda iyi çözünmesi ile materyalin iç bölgelerine kolay girebilecekleri, kimyasal ve fiziksel aktifleştirme sıcaklığında bozunarak veya buharlaşarak yapılan ayrılmalar göz önünde bulundurulmuştur. Belirli bir boyutta (600 – 1200 mikron) elde edilen çam kozalağı kabuğu öğütülerek granül haline getirildikten sonra $ZnCl_2$ aktifleştiricisinin %10, % 20, % 30, % 50, % 70 ve % 100 sulu çözeltilerinde ve farklı bekleme sürelerinde emdirme işlemlerine tabi tutulmuşlardır. Aktifleştirme işlemindeki etkin emdirme zamanını ve etkin konsantrasyon oranını tayin edebilmek için ham materyal, farklı konsantrasyonlardaki (% 10, % 20, % 30, % 50, % 70 ve % 100) $ZnCl_2$ çözeltisi ortamlarında 24, 48 ve 72 saatlik zaman periyotlarında bekletilmiş ve daha sonra bu çözelti+hammadde karışımı paslanmaz yapıdaki süzgeç yardımıyla süzdürülerek etüvde yaklaşık 120 °C'de kurutulmuştur. Karbonlaştırma ve aktifleştirme işlemleri Siirt Üniversitesi Kimya Mühendisliği araştırma laboratuvarında bulunan Milestone marka Unique Rotative Solid-Phase tip mikrodalga cihazında yapılmış ve oluşabilecek oksitlenmeleri engellemek amacıyla tüm bu işlemler azot gazı ortamında gerçekleştirilmiştir. Karbonlaştırma işlemleri 100, 200, 300, 400, 500 ve 700 Watt güçlerinde ve azot ortamında en az 5 dakika ve 10, 15 ve 30 dakika sürelerinde bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün önce 0,5 N HCl çözeltisi ile; daha sonra da pH değeri 7 olan distile su ile yıkanmıştır. Yıkanan karbonlar etüvde kurutularak kapalı kaplarda depolanmıştır. Bu parametreler Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Mikrodalga yöntemiyle aktif karbonun üretiminin deney şeması Şekil 5.1’de verilmiştir. Yöntem, muhtemel oksitlenmelere karşı azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Gaz akışı flowmetre ile kontrol edilmiştir. Mikrodalga fırınının uygun güç ve zaman parametrelerinde ve belirli konsantrasyon değerindeki $ZnCl_2$ çözeltisi ile aktifleştirilmiş olan granül şeklindeki çam kozalağı kabuklarının mikrodalga ısı ile etkileşiminden sonra oluşacak zararlı gazlar su tuzağı kullanılarak zararsız hale getirilmiştir.



Şekil 5.1: Mikrodalga ile Çam kozalağı kabuklarından aktif karbon üretim şeması.

Mikrodalga yönteminin kullanılmasıyla çam kozalağından elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri BET yüzey alanları, iyot sayısı ve metilen mavisi sayısı kullanılarak belirlenmiştir. Mikrodalga aktivasyon yöntemi ile üretilmiş olan aktif karbonlar N_2 gazı adsorpsiyonu, FTIR spektroskopisi ve SEM fotoğrafları kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu yöntemle elde edilecek aktif karbonların yüzey alanları ise aynı aktifleştirici madde ile emdirilerek klasik yöntem ile elde edilecek aktif karbonla karşılaştırılmıştır. Elde edilecek aktif karbon ile metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarında pH'nin etkisi (2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 ve 12.0), temas zamanı (5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 ve 180 dakika), sıcaklık (30, 40, 50 ve 60 °C) ve başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu (10, 50, 100 ve 250 mgL^{-1}) etkileri incelenmiştir. Elde edilen adsorbentin kapasitesinin ölçülmesi için denge değerleri Langmuir ve Freundlich modellerine uygulanmıştır. Bu parametreler Çizelge 6.1’de detaylı olarak verilmiştir.

6. BÖLÜM

BULGULAR

6.1. MİKRODALGA YÖNTEMİYLE ÜRETİLMİŞ OLAN AKTİF KARBONLARIN KARAKTERİZASYONU

Mikrodalga yöntemi kullanılarak elde edilen aktif karbonların -196 °C sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyonu ile yüzey alanları, gözenek hacimleri, ortalama gözenek çapları ve gözenek boyut dağılımları belirlenmiştir. Aktif karbon örnekleri analiz edilmeden önce 300 °C sıcaklıkta ve vakum altında 3 saat süre ile tutularak analize hazır hale getirilmiştir. N₂ adsorpsiyon izotermi 10⁻⁵-1 bağıl basınç (P/P_0) aralığında elde edilmiştir. Örneklerin yüzey alanları (S_{BET}) ise BET (Brunauer, Emmett and Teller) eşitliği kullanılarak 0,01-0,2 bağıl basınç aralığında hesaplanmıştır. Mikro gözenek hacimleri (V_{Mikro}) t -plot eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Aktif karbonların gözenek boyut dağılımları görüntü analiz (GA) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Yüzey yapısındaki değişikliklerin belirlenmesi amacıyla farklı şartlarda üretilen aktif karbonların SEM fotoğrafları alınmıştır. Çalışmada ayrıca, aktif karbonların yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FTIR görüntüleri alınmıştır.

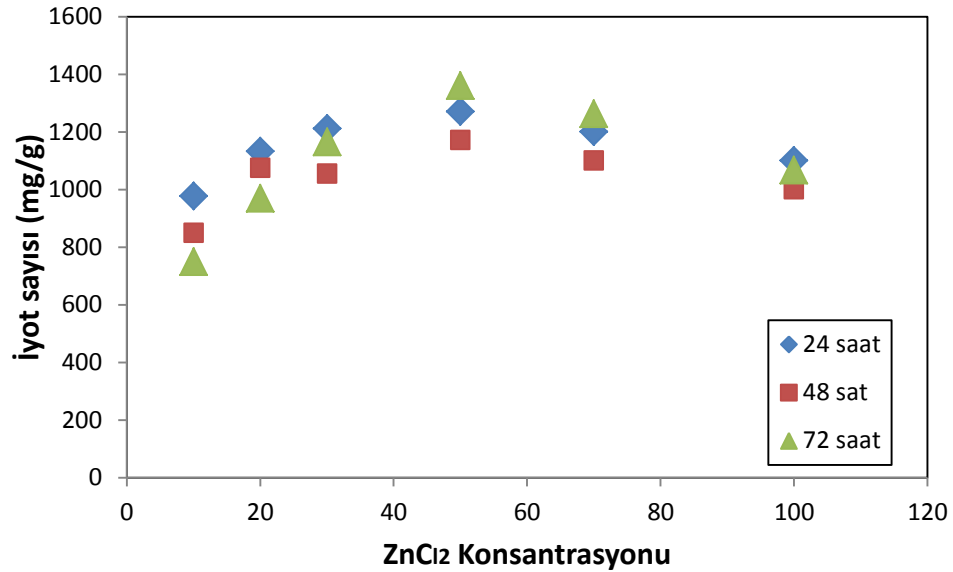
6.2. AKTİF KARBONLAR İLE SULU ÇÖZELTİDEN METİLEN MAVİSİ ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Kimyasal aktivasyon ajanı olarak kullanılan ZnCl₂ bileşiğinin sulu çözeltisi emdirilerek mikrodalga yöntemiyle üretilmiş olan aktif karbonlar içerisinde en yüksek yüzey alanına sahip olan karbon örneği belirlendikten sonra bu örnekten yüksek miktarda üretilerek sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

6.2.1. Aktivasyon Süresi Etkinliği

Şekil 6.1'de, 300 Watt gücündeki mikrodalga enerjisi kullanılarak 5 dakikalık uygulama süresi ve farklı konsantrasyon oranlarında (% 10, % 20, % 30, % 40, % 50, % 70 ve % 100) hazırlanmış olan çinkoklorür çözeltisinin 24, 48 ve 72 saatlik bekleme süreleri için aktif karbonun mikrogözeneklerine olan aktivasyon süresi etkinliği

görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, çam kozalağı kabuğunun çinkoklorüre oranının % 50 olduğu en iyi iyot sayısına 72 saatlik aktivasyon süresinde ulaşılmıştır. Daha yüksek çinklorür konsantrasyonlarında iyot sayısının az çıkmasının temel nedeni, konsantrasyonun artmasıyla birlikte çam kozalağı kabuğunun yapısında meydana gelen mikrogözeneklerin yapısının bozulmasıdır.



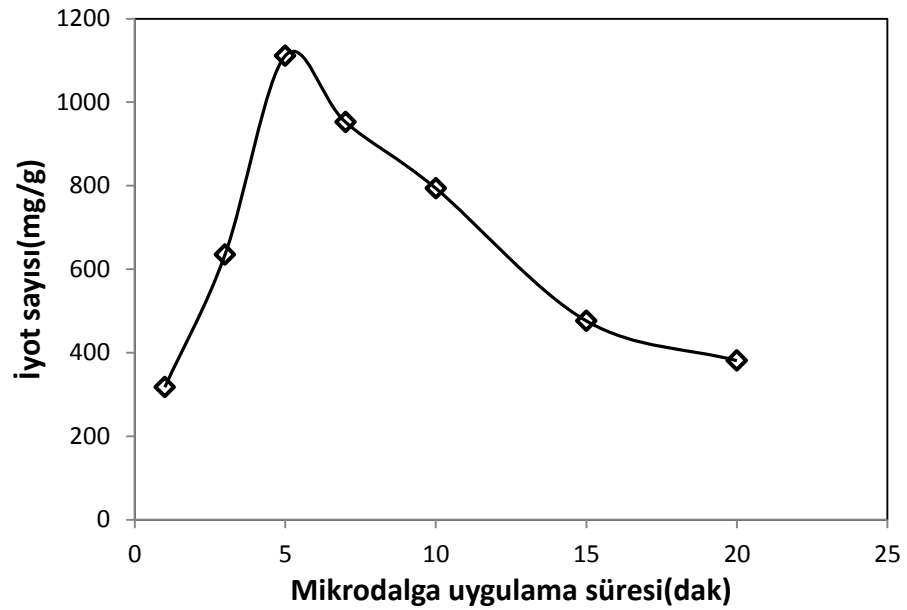
Şekil 6.1. 300 Watt mikrodalga gücünde ve farklı çinkoklorür konsantrasyonlarındaki aktivasyon süresi etkinliği

6.2.2. Mikrodalga Uygulama Gücü Etkisi

Şekil 6.2’de 300 Watt gücündeki mikrodalga enerjisi ve 1:2 oranındaki çinkoklorür çözeltisi kullanılarak farklı uygulama süreleri (5, 10, 15 ve 30 dakika) için elde edilen iyot sayıları görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi en iyi iyot sayısı 10 dakikalık uygulama süresinde elde edilmiştir. Numunenin mikrodalga enerjisine daha uzun sürelerde maruz kalması durumunda, yapısında birtakım bozulmaların meydana geldiği görülmüştür.

Şekil 6.2’de 300 W mikrodalga uygulama gücünde ve % 50 ZnCl₂ konsantrasyonunda, çam kozalakları üzerine 1-20 dakikalar arasındaki uygulama süresi etkinliği görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, 1. dakikadan 5. dakikaya kadarki mikrodalga uygulama süresi etkinliğinde iyot sayısı yaklaşık 250 mg/g’ dan 1100 mg/g’a çıkmıştır. Daha sonra, 5. dakika ile 20. dakika arasında iyot sayısı yaklaşık 1100

mg/g 'dan $300 mg/g$ 'a düşmüştür. Bunun muhtemel nedeni olarak, 5. dakikaya kadarki mikrodalga radyasyonunun etkisiyle çam kozalağının gözeneklerinin açıldığı; daha sonra ise devam eden mikrodalga radyasyonunun etkisiyle kozalağın yapısal özelliklerinin bozularak gözenek yapısının olumsuz yönde etkilendiği söylenebilir. Dolayısıyla bu koşullarda, çam kozalaklarından aktif karbon üretimi için gerekli olan en uygun mikrodalga uygulama süresi 5 dakika olarak seçilebilir.

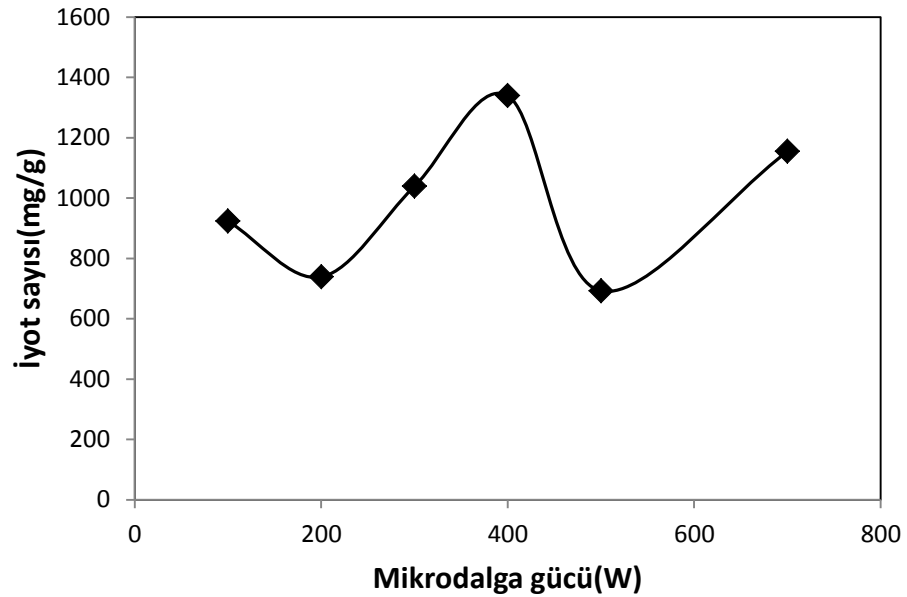


Şekil 6.2. Aktif karbon üretiminde mikrodalga uygulama süresi etkinliği

6.2.3. Mikrodalga Uygulama Süresi Etkinliği

Şekil 6.3'te, 5 dakikalık mikrodalga uygulama süresinde ve % 50 $ZnCl_2$ konsantrasyonunda, çam kozalakları üzerine 100-700 W arasında değişen mikrodalga gücünün etkinliği görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, güç 100 W'tan 200 W'a çıktığında, iyot sayısı yaklaşık olarak $950 mg/g$ 'dan $700 mg/g$ 'a düşmüştür. Daha sonra güç 200 W'tan 400 W'a çıktığında, iyot sayısı yaklaşık olarak $700 mg/g$ 'dan $1400 mg/g$ 'a çıkmıştır. Ayrıca, güç 500 W'a çıktığında, iyot sayısında bir düşüş görülmekte ve güç 500 W'tan 700 W'a çıktığında ise iyot sayısında bir artış söz konusudur. Bunun muhtemel nedeni olarak; 400 W'a kadarki mikrodalga radyasyon gücünün çam kozalağının gözeneklerini açtığını daha sonra ise devam eden bu mikrodalga radyasyonunun kozalağın yapısal özelliklerini bozarak gözenek yapısını olumsuz yönde

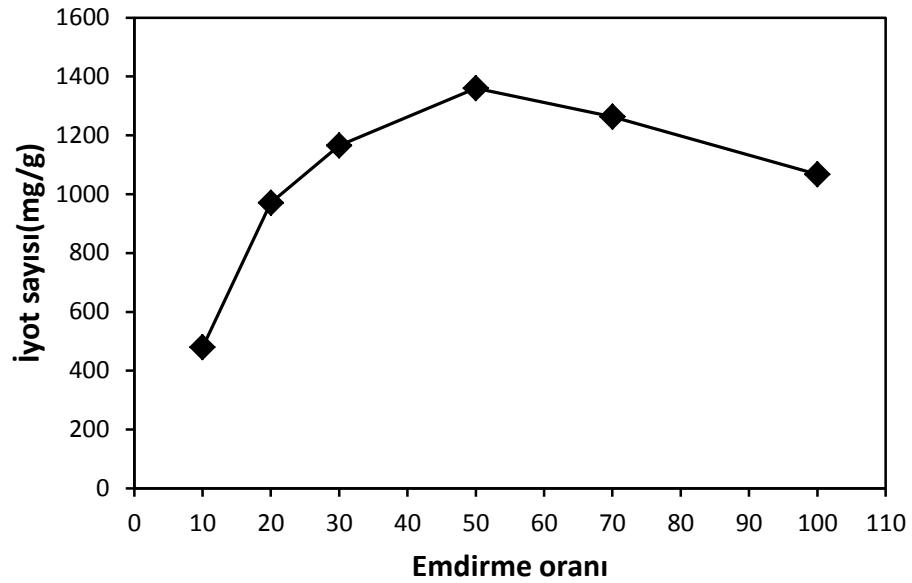
etkilediği söylenebilir. Bu koşullarda elde edilen grafik, şekilden de görüldüğü gibi sigmaoidal şeklindedir. Buradan hareketle şu sonuca varılabilir: Mikrodalga gücü ile yapısal olarak gözenekler belli bir güce kadar artmakta; daha sonra ise gözenekler kapanmakta ve tekrar açılmaktadır. Bu durumda, çam kozalağından aktif karbon üretmek için en uygun mikrodalga uygulama süresi 5 dakika olarak seçilmiştir.



Şekil 6.3. Aktif karbon üretiminde mikrodalga gücü etkinliği

6.2.4. $ZnCl_2$ Emdirme Oranı Etkisi

Şekil 6.4'ten görüldüğü gibi, aynı mikrodalga gücünde ve süresinde (300 W ve 5 dakika) emdirme oranının % 10'dan % 50'ye kadar artırılmasıyla birlikte örneklerin iyot sayısı yaklaşık olarak 450 mg/g'dan 1400 mg/g'a kadar arttığı görülmüştür. $ZnCl_2$ emdirme oranındaki artış, selülozik çam kozalağı kabuğunun yapısını bozarak karbon iskeletinin kömürleşmesine ve aynı zamanda yapıyı aromatik yapıya dönüştürerek gözeneklerin oluşmasına neden olmuştur. Emdirme oranının artması, yeni gözeneklerin oluşmasını ve dolayısıyla mikro gözenek hacminin artmasını sağlayarak toplam yüzey alanını arttırmıştır. Emdirme oranının daha da artırılarak % 100'e çıkartılması ile birlikte aktif karbonun iyot sayısının, yani mikrogözeneklerinin azaldığı görülmüştür. Bunun muhtemel nedeni ise, aktif karbonun gözenek duvarlarının yapısının bozulması olabilir.



Şekil 6.4. 400 W mikrodalga gücü ve 5 dakika mikrodalga uygulama süresi ile elde edilen aktif karbon üretiminde emdirme oranı etkinliği

Elde edilen örneklerin $ZnCl_2$ emdirme oranı, BET yüzey alanı, aktivasyon zamanı, mikrodalga gücü, mikrodalga süresi, t-metod mikro gözenek hacmi, DR metod mikrogözenek ortalama genişliği ve iyot sayıları Çizelge 6.1’de verilmiştir.

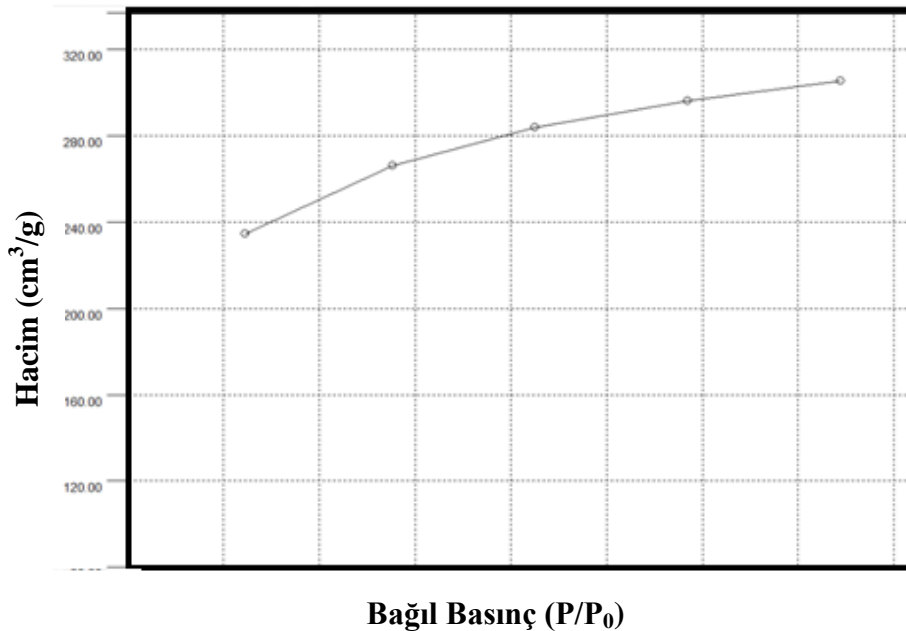
Çizelge 6.1. $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri

$ZnCl_2$ emdirme oranı	Aktivasyon zamanı(saat)	Mikrodalga gücü(W)	Mikrodalga süresi (dak)	BET yüzey alanı (m^2/g)	t-metod mikrogözenek hacmi (cm^3/g)	DR metod mikrogözenek Halfpore genişliği (nm)	İyot sayısı mg/g
30	72	300	5	875	0.007	1.858	1165
50	72	400	10	793	0,046	1.743	793
50	72	300	5	939	0.172	1.467	1360
70	72	300	5	900	0.000	1.963	1263
50	72	400	5	918	0.038	1.753	1339
50	72	500	5	938	0.025	1.904	692

Çizelge 6.1’den görüldüğü gibi, aynı aktivasyon süresi (72 saat), aynı mikrodalga gücü ve aynı mikrodalga süresinde emdirme oranının % 30’dan % 50’ye artmasıyla, örneklerin yüzey alanı $875 m^2/g$ ’dan $939 m^2/g$ ’a arttığı, toplam gözenek hacminin ise $0,007 cm^3/g$ ’dan $0,172 cm^3/g$ ’a yükseldiği görülmüştür. $ZnCl_2$ emdirme oranındaki artış selülozik çam kozalağı kabuğunun yapısını bozarak karbon iskeletinin kömürleşmesine ve dolayısıyla yapıyı aromatik yapıya dönüştürerek gözeneklerin oluşmasına neden

olmaktadır. Emdirme oranının artması, yeni gözeneklerin oluşmasını ve dolayısıyla mikro gözenek hacminin artmasını sağlayarak toplam yüzey alanını arttırmıştır. Emdirme oranının % 70'e çıkarılması ile aktif karbonun yüzey alanının ve mikrogözenek hacminin azaldığı görülmüştür. Bunun muhtemel nedeni, aktif karbonun gözenek duvarlarının yapısının bozulması olabilir. Düşük mikrodalga güçlerinde karbonizasyon ajanının gözeneklere daha iyi nüfuz edememesinden ve aktivasyonun tam olarak gerçekleşmemesinden dolayı BET yüzey alanının daha düşük çıktığı düşünülmektedir.

Şekil 6.5'te en yüksek yüzey alana sahip aktif karbonun N_2 adsorpsiyon BET izotermi verilmiştir. Şekilden, üretilen aktif karbonun izoterm tipinin Tip 1 olduğu görülmektedir. Tip 1 izotermine, mikro gözenekli adsorbanlarda rastlanmaktadır (Angın, Altıntig ve Kose, 2013). Adsorbanların yüzey alan (S , m^2/g), gözenek hacmi (V , cm^3/g), ortalama gözenek çapı (d_{ort} , nm) değerleri Çizelge 6.1'de verilmiştir. Bet izotermine göre, verilen aktif karbonun toplam yüzey alanı $938 m^2/g$ olarak tespit edilmiştir.

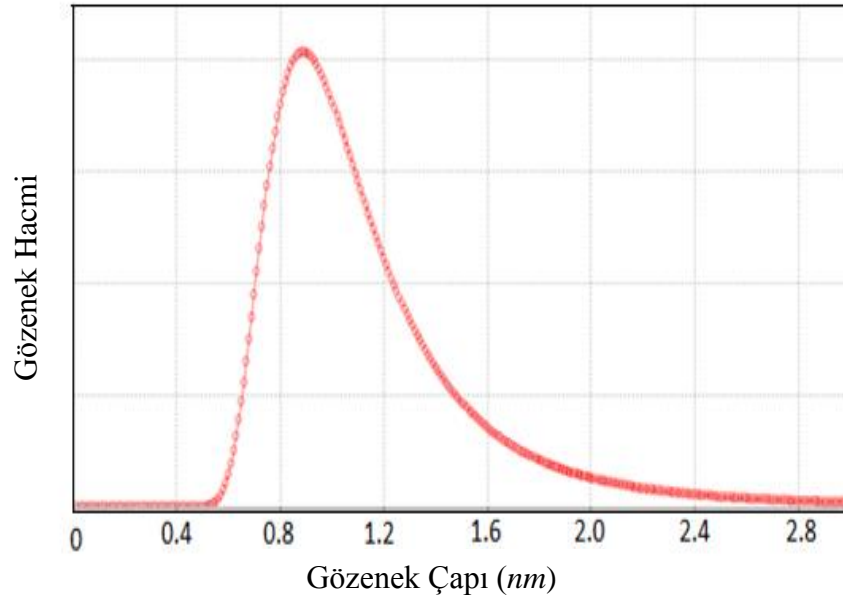


Şekil 6.5. 400 W mikrodalga gücü, 5 dakika mikrodalga uygulama süresi ve % 50 emdirme oranı ile elde edilen aktif karbonun BET izotermi

Gözenekli malzemelerin yapısal farklılıkları genellikle gözenek boyut dağılımı ile karakterize edilir. The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre dörde ayırmıştır. Bunlar:

- Makro gözenekler ($r > 25 \text{ nm}$)
- Mezo gözenekler ($1 < r < 25 \text{ nm}$)
- Mikro gözenekler ($0,4 < r < 1 \text{ nm}$)
- Submikro gözenekler ($r < 0,4 \text{ nm}$)' dir.

Şekil 6.6'da verilen gözenek boyut dağılımları incelendiğinde, üretilen aktif karbonlardan en iyi yüzey alanına sahip olanın 8-10 Å civarında bir pik oluşturduğu görülmektedir. Üretilen aktif karbon, gözenek boyut dağılımları açısından değerlendirildiğinde ise daha çok mikro gözenek içerdiği söylenebilir.

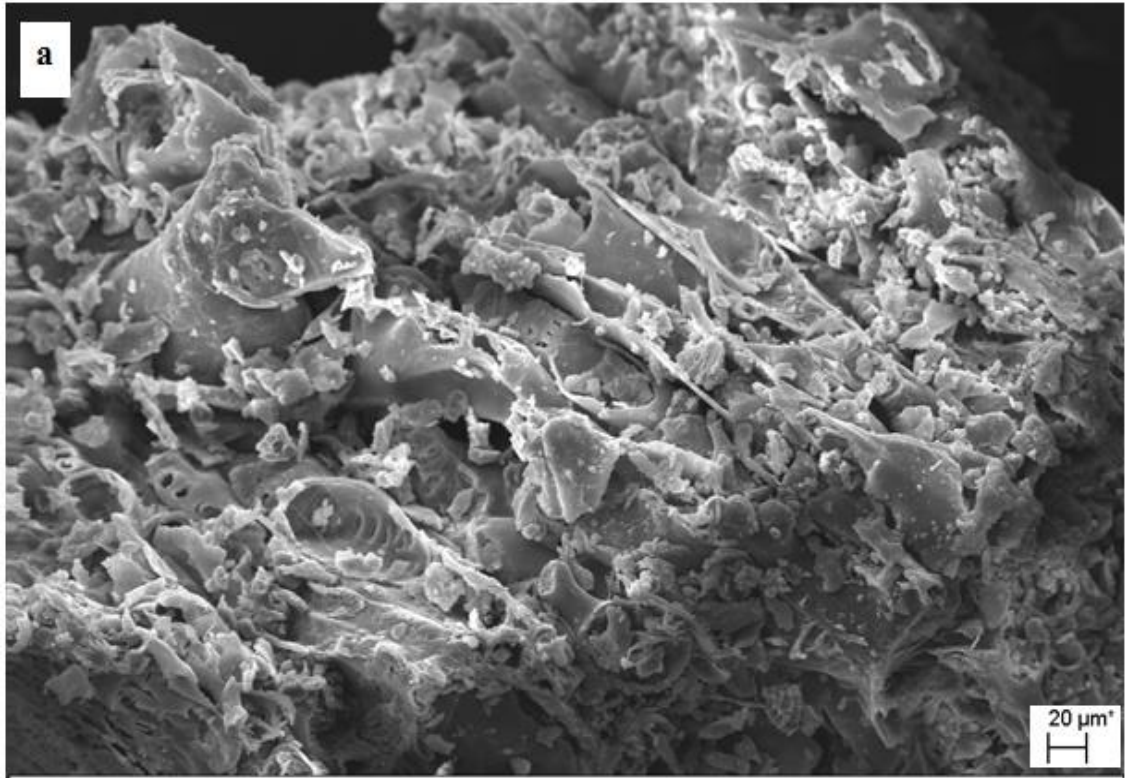


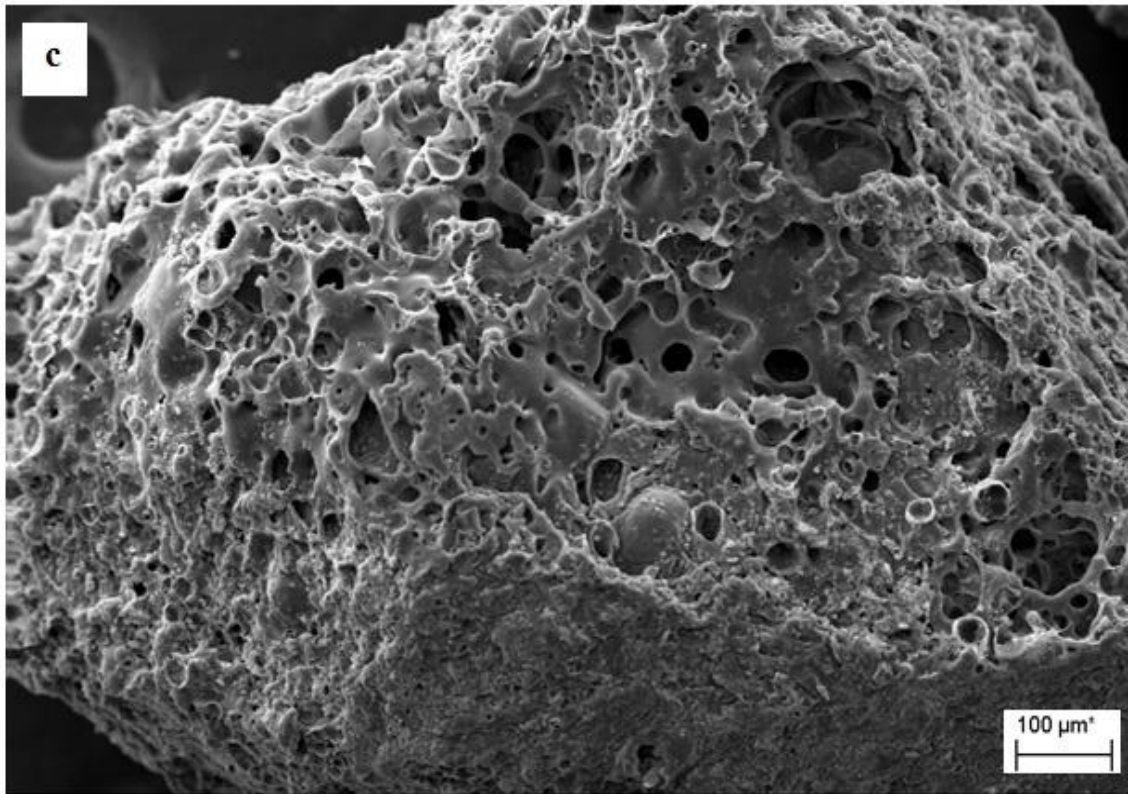
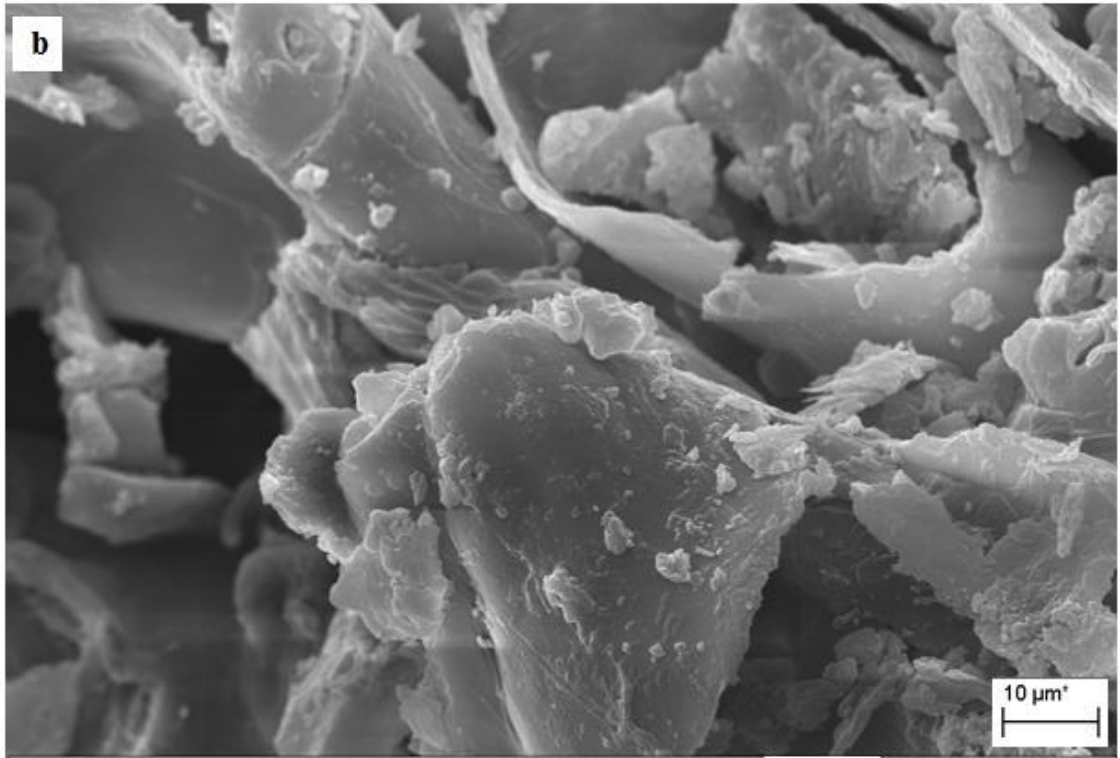
Şekil 6.6. 400 W mikrodalga gücü, 5 dakika mikrodalga uygulama süresi ve (% 50) emdirme oranı ile elde edilen aktif karbonun gözenek dağılımı grafiği

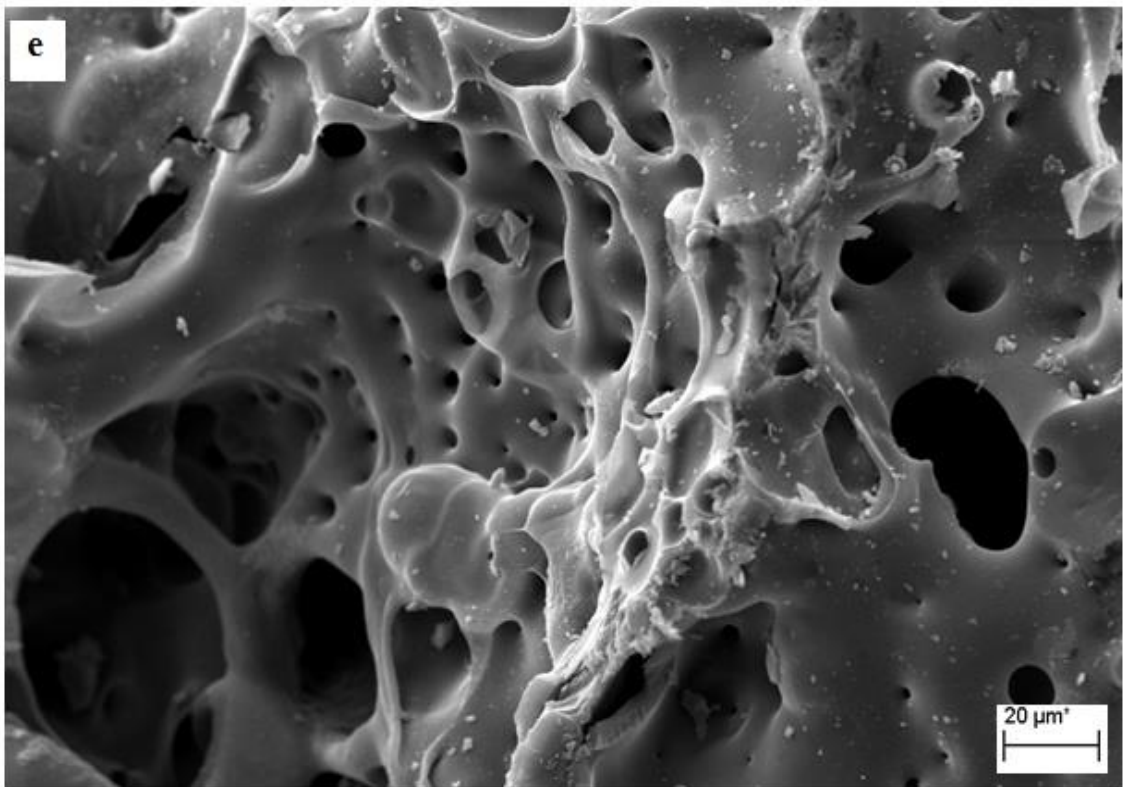
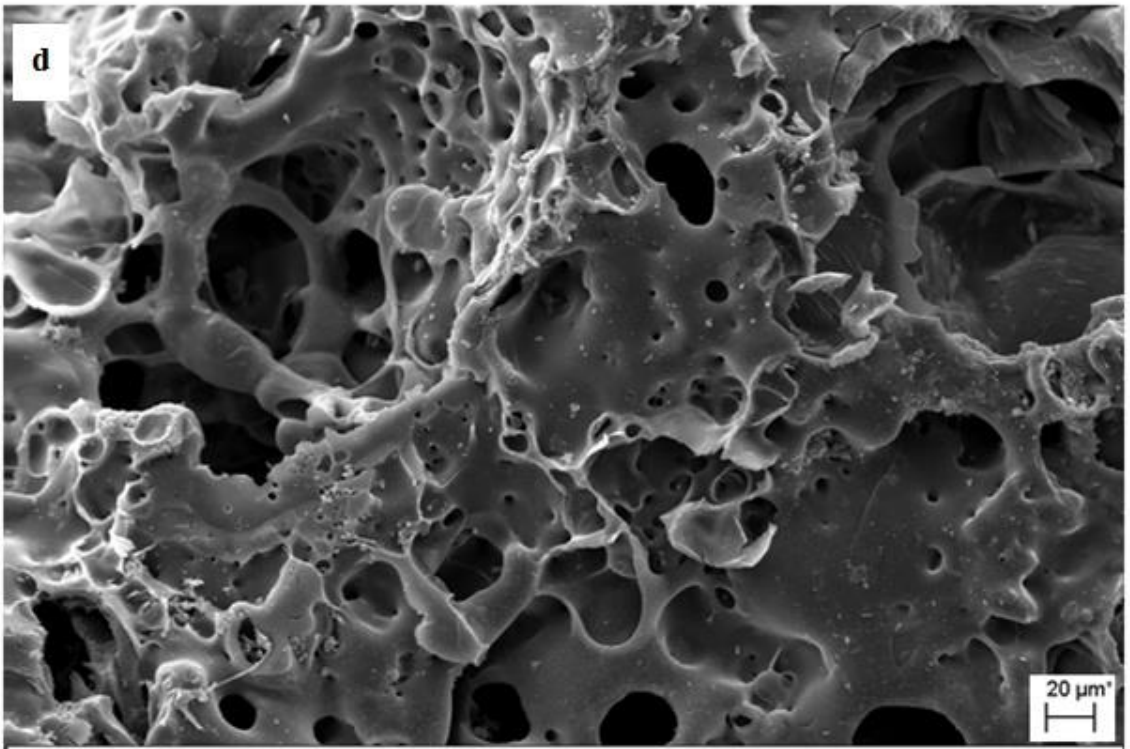
6.2.5. SEM (Scanning Electron Microscope) Görüntüleri

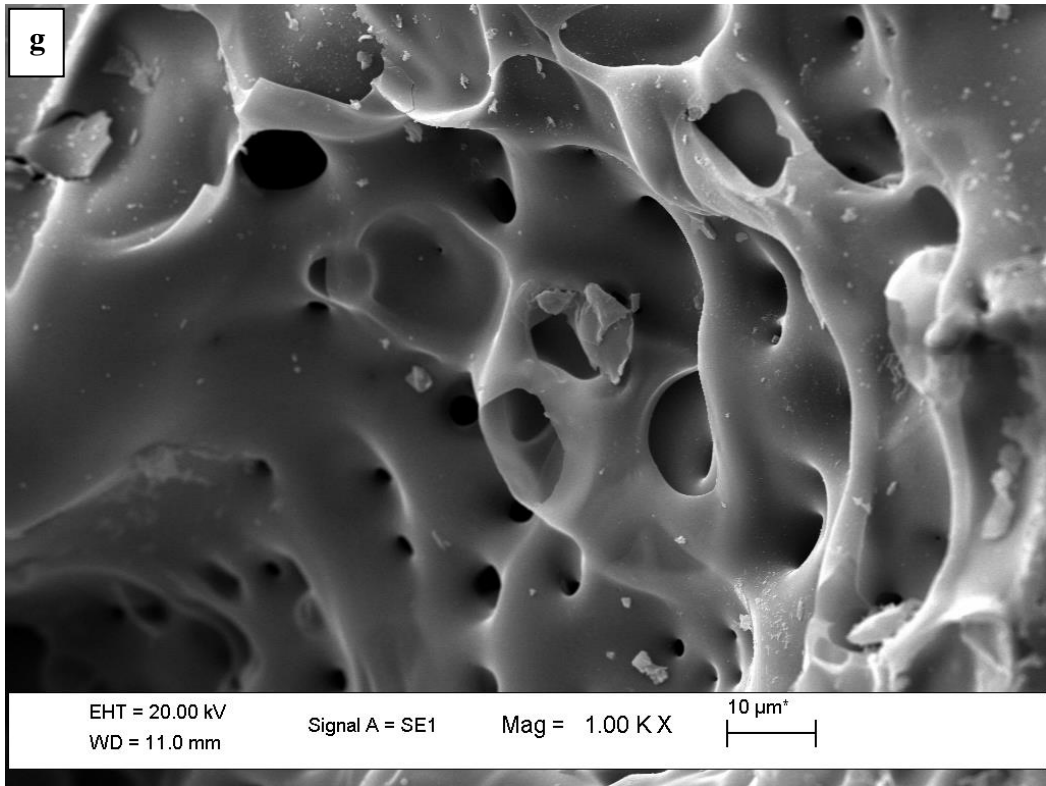
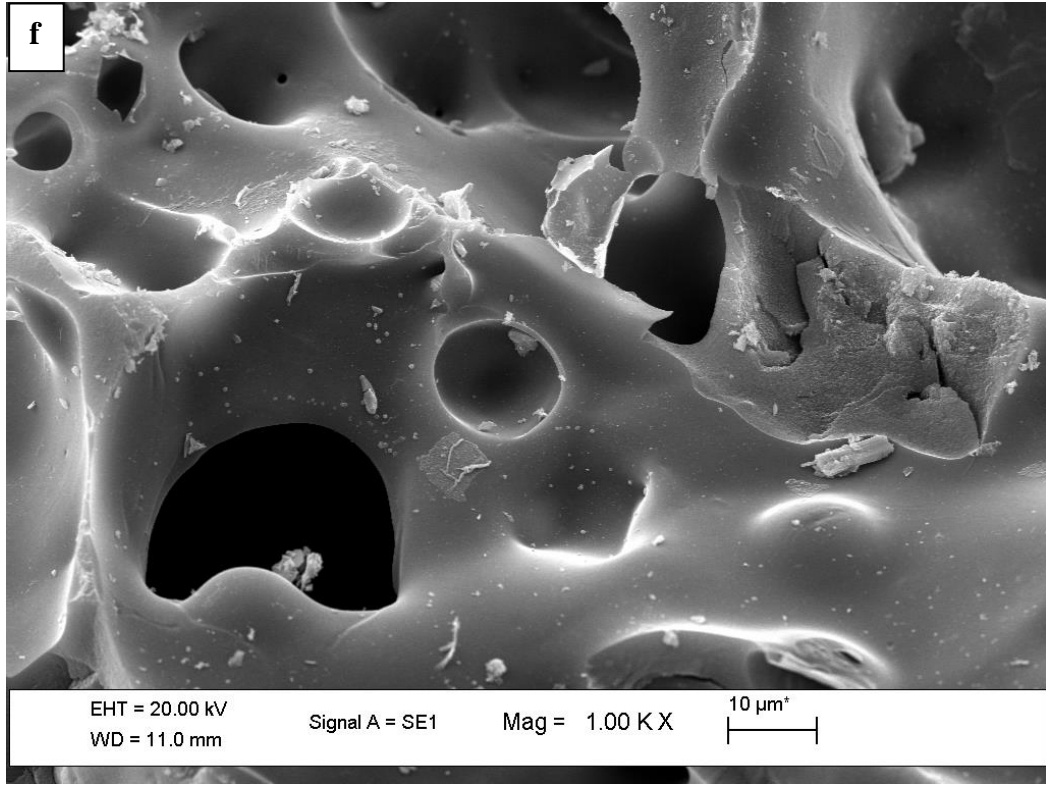
SEM fotoğrafları, yüzeyin fiziksel morfolojisi hakkında önemli bilgiler vermektedir. Ham materyale uygulanan mikrodalga işlemi öncesinde ve sonrasında yüzeyde meydana gelen değişimler sonucunda oluşan mikro ve mezo gözenekler

Şekil 6.7.a, b, c, d, e, f, g'deki SEM fotoğraflarından görülmektedir. Mikrodalga işlemi uygulanmamış olan çam kozalağı kabuğunun SEM görüntüleri Şekil 6.7.a,b'de ve mikrodalga yöntemi uygulanmış olan aktif karbonlardan en yüksek yüzey alanlarına sahip olanların SEM görüntüleri Şekil 6.7.c, d, e, f, g'de verilmiştir. Şekildeki görüntülerden saf çam kozalağı kabuğunun SEM görüntüsü incelendiğinde, herhangi bir işleme tabi tutulmamış olan hammaddenin oldukça düz, gözeneksiz ve parçalı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Mikrodalga yöntemi uygulanarak üretilen aktif karbonların SEM fotoğrafları incelendiğinde ise, bu karbonların saf ham maddeden farklı yapıda oldukları görülmektedir. Başka bir deyişle, aktive edilmiş karbonların dış yüzeylerinin girintili ve çıkıntılı bir yapıya sahip olduğu ve ayrıca yapıda çok sayıda oyukların meydana geldiği görülmektedir. Mikrodalga enerjisi ile yapılan karbonizasyon işlemi, hammaddenin lifli yapısının bozulmasına neden olmaktadır (Ceyhan, Şahin, Baytar, Saka, 2013a ve 2013b, Şahin ve Saka, 2012). Bu bozunma sırasında lifli yapıda bulunan uçucu maddelerin uzaklaşmasıyla gözenekler açılmaktadır. Bunun dışında karbonizasyondan sonra yapılan yıkama işlemi ile kimyasalların uzaklaştırılması sağlanmakta ve bu girintili çıkıntılı yüzeylerin oluşmasına katkıda bulunmaktadır.





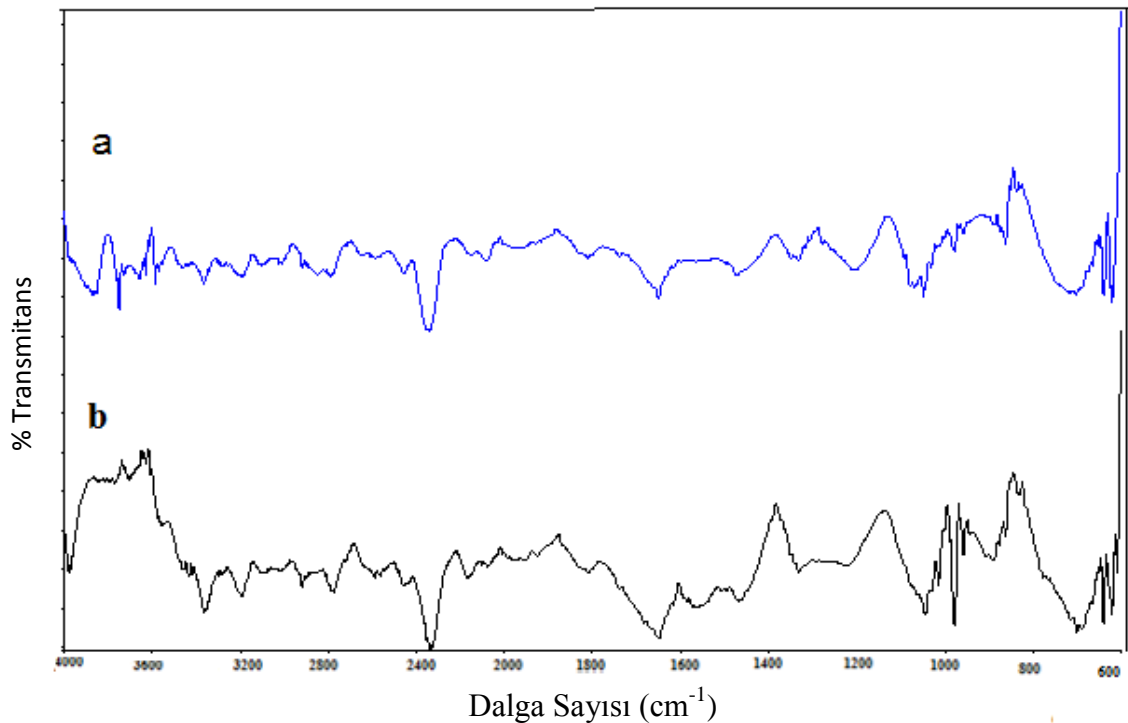




Şekil 6.7a, b, c, d, e, f, g. Saf çam kozalağı (a, b) ve 400 W mikrodalga gücü ve 5 dakika mikrodalga uygulama süresi ve (% 50) emdirme oranı ile elde edilen aktif karbonun SEM görüntüleri (c, d, e, f, g).

6.2.6. FTIR Analiz Sonuçları

Şekil 6.8’de ham maddenin (a), 400 W mikrodalga gücünde, 5 dakikalık mikrodalga süresinde ve % 50 emdirme oranında üretilen aktif karbonların (b) FTIR görüntüleri verilmiştir. Ham maddenin FTIR görüntüsü incelendiğinde, 3300-3500 cm^{-1} ’de görülen geniş ve yaygın –OH gerilim bandı alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını; 2900-2800 cm^{-1} ’de görülen C-H gerilim bandları ise alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 1700-1600 cm^{-1} arasında görülen keskin pik, aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 1000-1100 cm^{-1} civarında bulunan C-O titreşim piki ligninin varlığını desteklemektedir. Ayrıca 800-450 cm^{-1} aralığında görülen düzlem dışı C-H bükülme bandı ise ham madde yapısındaki aromatik yapıların varlığını göstermektedir.



Şekil 6.8. Saf çam kozalağı (a) ve 400 W mikrodalga gücü ve 5 dakika mikrodalga uygulama süresi ve (% 50) emdirme oranı ile elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumu

% 50 emdirme oranında $ZnCl_2$ kullanılarak 400 W'ta üretilen aktif karbonların FTIR spektrumu, ham maddenin FTIR spektrumu ile karşılaştırıldığında yapısal değişikliklerin olduğu görülmektedir. Mikrodalga etkileşimi sonucunda 1000 cm^{-1} ile 1730 cm^{-1} bölgesindeki piklerde önemli oranda değişim gözlenmiştir. $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen geniş ve yaygın $-OH$ gerilim bandının şiddetinde artma gözlemlenmiştir. $ZnCl_2$ aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbonun spektrumlarında $1600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ arasında ise piklerin şiddeti artmıştır. $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ arasında bulunan $C=C$ gerilim bandı ise aktif karbon yapısında bulunan aromatik yapılardan kaynaklanmaktadır. 1050 cm^{-1} ile 1300 cm^{-1} arasında yer alan pikler ise numunenin yapısında bulunan asitler, alkoller, fenoller, eterler ve esterlerde yer alan $C-O$ gerilmesinden kaynaklanmaktadır.

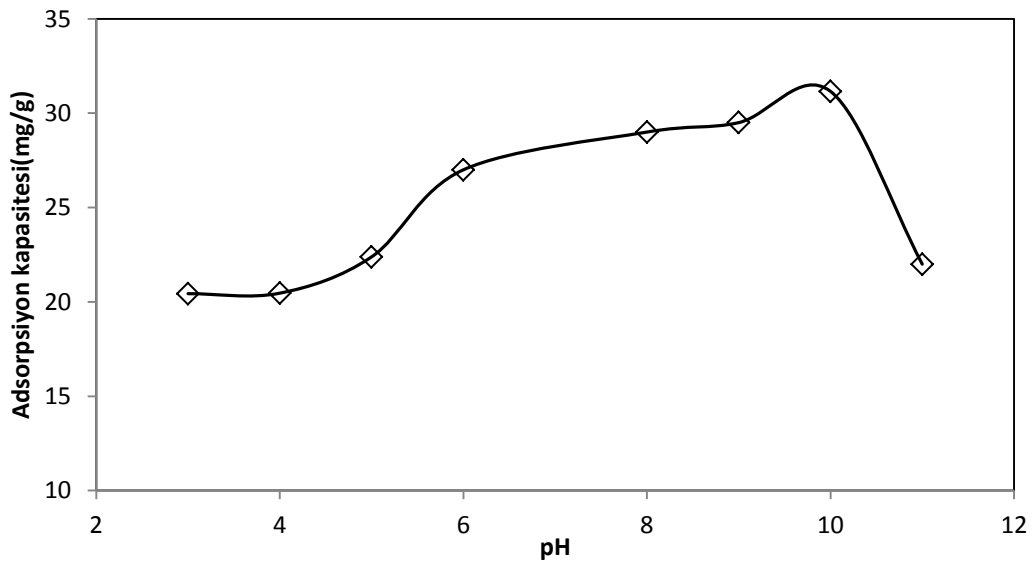
6.3. $ZnCl_2$ AKTİVASYONU VE MİKRODALGA YÖNTEMİ KULLANILARAK ÜRETİLEN AKTİF KARBONUN, ÇÖZELTİDEN METİLEN MAVİSİ ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

$ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen örnekler içerisinde en yüksek yüzey alanına sahip olan aktif karbon seçilmiş olup çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasını incelemek için çözeltilerin başlangıç pH 'ı, karıştırma süresi, sıcaklığın etkisi ve adsorban miktarının adsorpsiyona olan etkisi parametreleri incelenmiştir. Çözeltilerin pH 'ları, çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine olan etkisi ile çözeltilerin başlangıç pH 'ı aralığında incelenmiştir. Metilen mavisi çözeltilerinin pH ayarlamasında $0,05\text{ M HCl}$ ve $0,05\text{ M NaOH}$ çözeltileri kullanılmıştır.

6.3.1. pH 'ın Çözeltiden Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

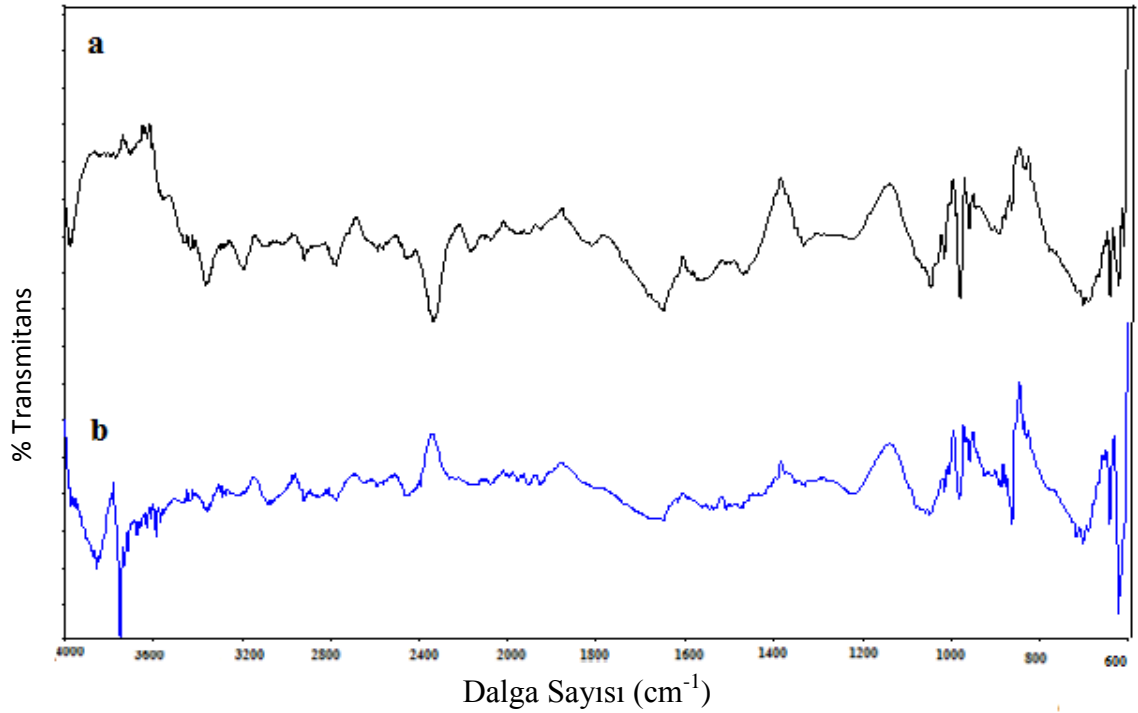
pH 'ın metilen mavisi adsorpsiyonuna olan etkisi Şekil 6.9'daki grafikte verilmiştir. Çam kozalağı kabuğundan mikrodalga enerjisi kullanılarak $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu, 250 mg/L başlangıç konsantrasyonu ile $3\text{-}10\text{ pH}$ aralığında çalışılmıştır. Şekil 6.9 incelendiğinde metilen mavisi çözeltilerinin başlangıç pH 'ının $3\text{-}10$ arasında artmasıyla birlikte adsorpsiyonun da arttığı görülmektedir. Çözelti pH 'ındaki değişim, adsorbat moleküllerinin yapısal olarak değişimine neden olmaktadır. Elektrostatik etkileşimler ve

dispersiyon kuvvetleri adsorban ile adsorbent arasındaki etkileşimi sağlayan temel iki kuvvettir. Elektrostatik etkileşimler adsorban yüzeyindeki aktif merkezler ile adsorplanacak madde arasındaki birleşmeyi sağlamaktadır (Deng, Yang, Tao, Dai 2009, Foo, Hameed, 2011, 2012c, Liu, Dong, Ji, Zhu, Fang 2010). Çözeltinin pH'ının artması, çözeltideki hidroksil iyonlarının sayısını arttıracak ve aktif karbon yüzeyi daha da negatif hale gelecektir. Bunun sonucunda, katyonik metilen mavisi ile aktif karbonun yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim kuvveti daha da artacağından dolayı, buna bağlı olarak metilen mavisi gideriminin de artacağı söylenebilir.



Şekil 6.9. pH'ın, üretilen aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine etkisi (başlangıç konsantrasyonu=50 mg/L, çalkalama hızı=100 rpm, sıcaklık=30 °C Uygulama süresi= 180 dakika ve adsorbent miktarı = 0.25 g/200 mL).

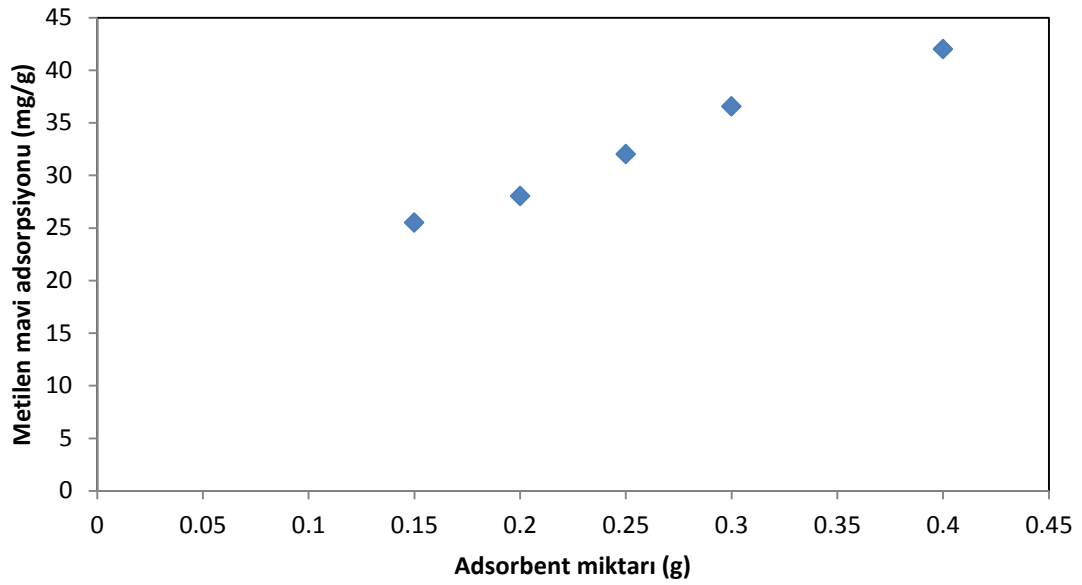
Aktif karbon (a) ve metilen mavisi adsorpsiyonu (b) işleminden sonra, aktif karbonun yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenebilmesi ve adsorpsiyon sonucu kimyasal yapıda meydana gelen değişmelerin gözlenebilmesi için deneysel sonuçların analizinde FTIR spektrumu kullanılmıştır. Yapılan analizlere göre, adsorpsiyon işleminden sonra, aktif karbonun yüzeyinde yer alan fonksiyonel grupların yapısında kayda değer bir değişim gözlenmemiş olmakla birlikte, adsorpsiyon yapma eğiliminin de azaldığı görülmüştür. Bu durum, Şekil 6.10'da verilmiş olan FTIR spektrumundan da görülebilir.



Şekil 6.10. Metilen mavisi adsorpsiyonundan önce (a) ve adsorpsiyondan sonra (b) elde edilmiş olan FTIR spektrumu

6.3.2. Adsorban Miktarının Çözeltiden Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Mikrodalga yöntemi kullanılarak deneysel olarak üretilen aktif karbonların aktivasyonunu belirlemek için metilen mavisi çözeltisiyle adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda, çözeltiden metilen mavisi gideriminde adsorban miktarının etkisi, başlangıç derişimi 250 mg/L olan 200 ml'lik metilen mavisi çözeltilerinin 0,15-0,40 g arasında değişen miktarlarda aktif karbon ile 30 °C sıcaklığında temas ettirilerek incelenmiştir. Şekil 6.11'de, üretilen aktif karbona çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonunda farklı adsorban derişimlerine karşı denge durumundaki birim adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarları verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi adsorban miktarının 0,40 g değerine kadar artmasıyla birlikte metilen mavisi adsorpsiyon değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Aktif karbon miktarının artırılması ile birlikte, adsorpsiyon yüzey alanlarının ve aktif bölgelerinin de buna bağlı olarak artacağı ve dolayısıyla bu durumun adsorpsiyon miktarını arttırdığı söylenebilir.



Şekil 6.11. Adsorbant miktarının çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine etkisi

Bu tez çalışmasında çam kozalaklarından önerilen yöntemle elde edilmiş olan aktif karbonların analiz sonuçları değerlendirilip farklı hammaddelerden klasik yöntemlerle elde edilen aktif karbon sonuçları ile karşılaştırıldığında, çam kozalağından elde edilen aktif karbonların özelliklerinin genel olarak daha iyi olduğu görülmüştür. Bu karşılaştırma sonuçları Çizelge 6.2’de verilmiştir. Ortalama 14 çeşit hammadde ile yapılan karşılaştırma işleminde; kullanılan kimyasal aktivasyon veya ısıtma yöntemi, BET yüzey alanı ve iyot sayısı gibi parametreler karşılaştırılmış olup gerekli değerlendirmeler yapılmıştır. Çizelge 6.2’den de görüldüğü gibi çam kozalaklarının kabukları kullanarak mikrodalga yöntemi ile elde edilen aktif karbonun yüzey alanı ve iyot sayısı, klasik yöntem ile ve mikrodalga yöntemiyle elde edilen aktif karbonların yüzey alanı ve iyot sayısı ile karşılaştırıldığında, elde edilen aktif karbonun literatüre olumlu katkıda bulunacağı ortadadır.

Çizelge 6.2. Çam kozalağında mikrodalga yöntemiyle üretilen aktif karbon özelliklerinin mevcut diğer aktif karbon özellikleriyle karşılaştırılması

Ham materyal	Aktivasyon ve Isıtma İşlemi	BET Yüzey Alanı(m ² /g)	İyot Sayısı (mg/g)	Referanslar
Palamut kabuğu	Klasik ısıtma, Kimyasal aktivasyon, ZnCl ₂	1289	1209	Saka, 2012
Palamut kabuğu	Klasik ısıtma, Fiziksel aktivasyon, CO ₂	1779	1152	Sahin and Saka, 2012
Arpa kabukları	Klasik ısıtma, Kimyasal aktivasyon, ZnCl ₂	811	901	Loredo-Cancino et al., 2013
Fıstık kabuğu	Mikrodalga enerji, H ₃ PO ₄	952	811	Zhong et al., 2012
Pirinç kabuğu	Mikrodalga enerji, KOH	752	-	Foo and Hameed, 2011
Pamuk sapları	Mikrodalga enerji, ZnCl ₂	794	-	Deng et al. 2009
Portakal kabukları	Mikrodalga enerji, K ₂ CO ₃	1104	-	Foo and Hameed, 2012
Bambu	Microwave radiation, H ₃ PO ₄	1432	-	Liu et al., 2010
Kuşburnu tohumu	Klasik ısıtma, ZnCl ₂	799	495	Gürses et al., 2006
Mısır koçanı	Klasik ısıtma, Fiziksel aktivasyon, Su Buharı	980	665	Song et al., 2013
Mısır koçanı	Klasik ısıtma, Kimyasal aktivasyon, KOH	1600	1282	Song et al., 2013
Aspir tohumu pres kek	Klasik ısıtma, Kimyasal aktivasyon, ZnCl ₂	801	-	Angın et al., 2013
Fiğ	Klasik ısıtma, Kimyasal aktivasyon, ZnCl ₂	1287	1004	Ceyhan et al., 2013a
İğde tohumları	Klasik ısıtma, Kimyasal aktivasyon, ZnCl ₂	697	1009	Ceyhan et al., 2013b
Çam kozalağı kabuğu	Mikrodalga enerji, ZnCl ₂	939	1445	Bu tez çalışması

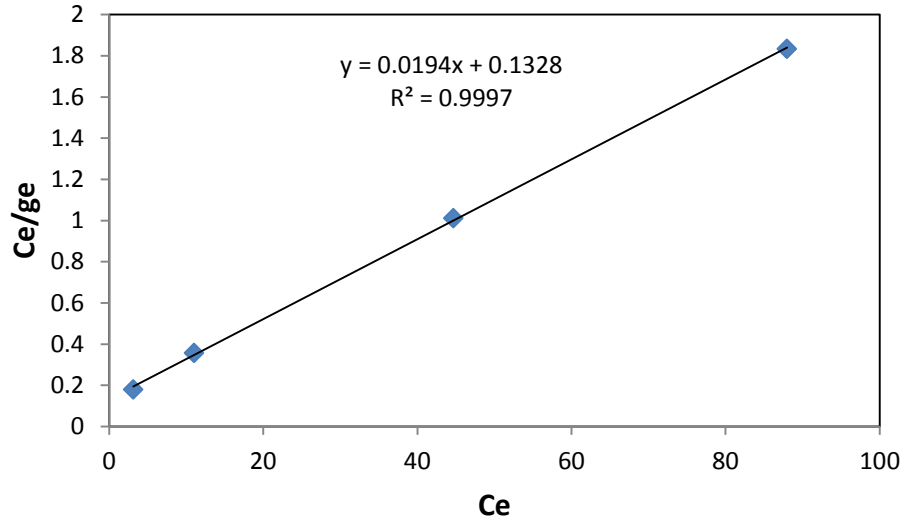
6.4. ELDE EDİLEN ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Elde edilen deneysel q_e ve C_e değerleri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Yapılan bu tez çalışmasında adsorpsiyon sabitlerinin elde edilmesinde Langmuir ve Freundlich eşitliklerinin lineer şekillerinden yararlanılmıştır.

6.4.1. Langmuir Adsorbsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon modeline göre, adsorplanan moleküller adsorban yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluştururlar. Eşitlik'ten $1/C_e$ değerlerine karşı $1/q_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, eğrinin eğimi ve kayma değeri, Langmuir sabitlerini

verir (Şahin ve Saka, 2012). Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 6.12'deki gibi elde edilmiştir.



Şekil 6.12. Çam kozalağından mikrodalga yöntemiyle üretilmiş olan aktif karbonun Langmuir adsorpsiyon izotermi

Çizilen doğruların eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan q_m ve b adsorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Adsorpsiyon kapasitesi (q_m), 30°C'de 60.97 mg/g olarak elde edilmiştir. Metilen mavisinin aktif karbona ilgisinin bir ölçütü olan b sabiti, yüksek korelasyon katsayıları, adsorpsiyon işleminin Langmuir modeline uygunluğunun yüksek olduğunu işaret etmektedir.

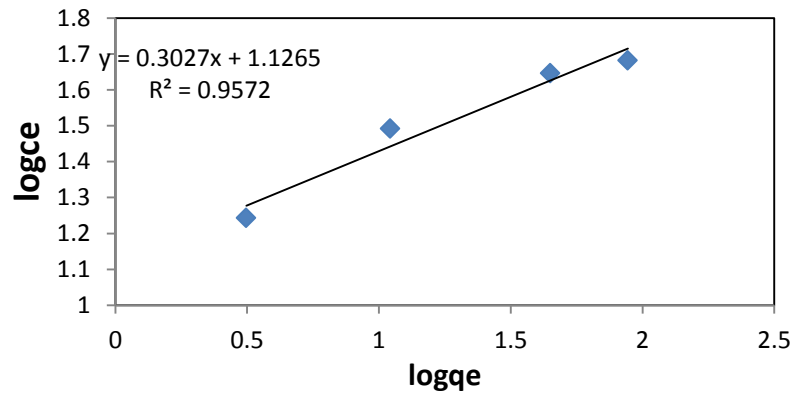
Çizelge 6.3'te verilen adsorpsiyon sabiti b değerleri kullanılarak boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) değeri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 6.3'te verilmiştir. R_L değeri ile Langmuir izotermi'nin önemli özellikleri açıklanabilir. Bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Loredo-Cancino, Soto-Regalado, Cerino-Cordova, Garcia-Reyes, Garcia-Leon, Garza-Gonzalez, 2013, Song, Jin, Xiao, Yang, Wu, Zhong, Huang, 2013). Sonuçlar incelendiğinde R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında kaldığı görülmektedir. Çizelge 6.3'e göre bu durum, adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir.

Çizelge 6.3. Aktif karbon üzerindeki metilen mavisinin uzaklaştırılması için gerekli olan izotermal parametre değerleri

İzotermal Model	
Langmuir	
q_m (mg/g)	60.97
b (L/mg)	0.093
R_L	0.176
R^2	0.994
Freundlich	
K_F	1.37
n	2.88
R^2	0.981

6.4.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade eder. Freundlich modeli de Langmuir modeli gibi tek tabakalı adsorpsiyonu tanımlamasına karşın Freundlich modeli daha gerçekçidir (Gürses, Doğar, Karaca, Açıkyıldız ve Bayrak, 2006). Eşitlik 3.7'den $\log Ce$ 'ye karşı $\log qe$ değerleri grafiğe geçirilerek eğrinin eğim ve kaymasından adsorpsiyon kapasitesini gösteren K_F ve adsorpsiyon şiddetini gösteren n değerleri bulunmuştur. 30 °C sıcaklığında elde edilen Freundlich izotermi Şekil 6.13'te verilmiştir. Çizilen doğrunun ordinatı kesme noktasından hesaplanan K_F ve eğiminden hesaplanan n adsorpsiyon sabitleri ile korelasyon katsayıları Çizelge 6.3'te verilmiştir.



Şekil 6.13. Çam kozalağından mikrodalga yöntemiyle üretilen aktif karbonun Freundlich adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü ifade eden K_F değeri 1.37 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon şiddetinin göstergesi olan n değerleri ise 1'den büyük olup, geniş bir derişim aralığında iyi bir adsorpsiyonu ifade etmektedir. Çizelge 6.3'ten, aktif karbona çözültiden metilen mavisini adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon modeline Langmuir modelinden daha az uyum sağlamış olduğu ve Freundlich modeli için daha düşük korelasyon katsayıları elde edildiği görülmektedir. Freundlich adsorpsiyon izoterm modelinin uygunluğu, aktif karbon yüzeyinin heterojen yüzey enerjilerine sahip olduğunun bir göstergesidir.

6.5. ADSORPSİYON KİNETİĞİ

Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini belirlemek amacıyla sözde I. Mertebeden ve sözde II. mertebeden kinetik modelleri uygulanmıştır.

6.5.1. Sözde I. Mertebeden Hız İfadesi

Metilen mavisinin aktif karbona adsorpsiyonunda, birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitleri Eşitlik 3.7 gereğince $\log(q_e - qt)$ 'ye karşı zaman değerlerinin grafiğinden elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır. Elde edilen k_1 değerleri Çizelge 6.4'te verilmiştir. Aynı çizelgede elde edilen doğrunun korelasyon katsayısı ile birlikte, deneysel olarak bulunan ve grafiklerin çizilmesinde veri olarak kullanılan q_e deneysel değerleri ile çizilen doğrunun kaymasından hesaplanan q_e hesaplanan değeri de verilmiştir.

İdeal şartlarda, deneysel olarak bulunan q_e deneysel değerinin q_e hesaplanan değerine eşit olması gerekir. Çizelgede sözü edilen değerler arasında bir miktar fark bulunduğu, korelasyon katsayısı değerinin 1'e yakın olmasına rağmen q_e deneysel ve q_e hesaplanan değerleri arasında oluşan bu fark nedeniyle adsorpsiyon sürecinin sözde I. mertebeden hız ifadesine uyduğu söylenemez.

Çizelge 6.4. Aktif karbon üstüne metilen mavisi adsorpsiyonun Sözde I.ve II. Mertebeden hız reaksiyonu kinetiklerinin karşılaştırılması

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Sözde I. Mertebe				Sözde II. Mertebe		
	q_e, den (mg/g)	$k_1(1/min)$	q_e, hes (mg/g)	R^2	$k_2(g/mgmin)$	q_e, hes (mg/g)	R^2
25	17.48	0.007	16,86	0.98	0.00049	19.60	0.99
50	31.15	0.004	29,22	0.96	0.000388	26.31	0.98
100	44.22	0.010	35,87	0.79	0.000284	58.82	0.96
150	61.82	0.012	43,42	0.90	0.000523	66.66	0.97
200	77.59	0.007	74,81	0.95	0.000222	75.42	0.97

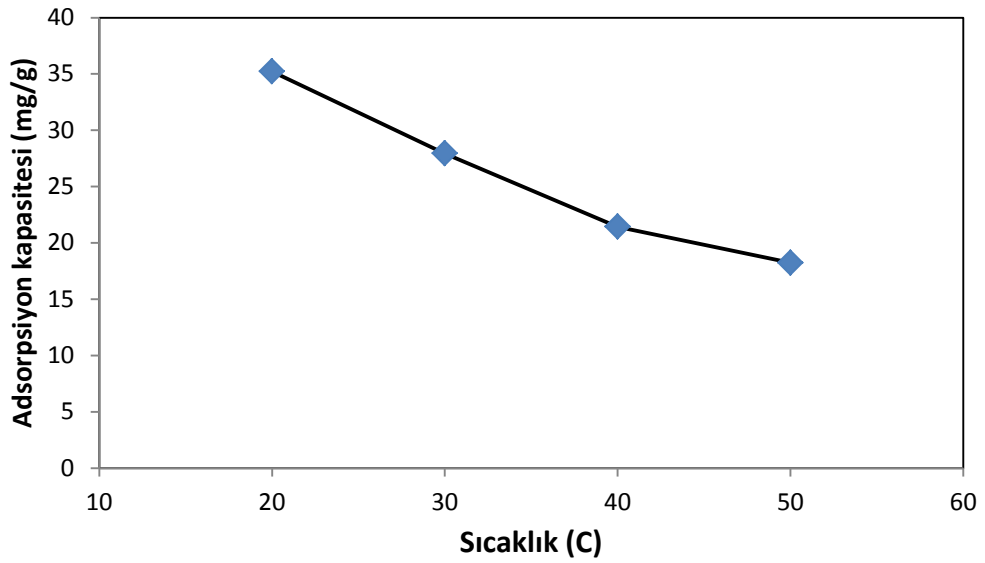
6.5.2. Sözde II. Mertebeden Hız İfadesi

İkinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitini tayin etmek için t/qt 'ye karşı zaman değerleri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğrunun denklemi, eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan hız sabiti k_2 ve q_e hesaplanan değerleri Çizelge 6.4'te sunulmuştur.

Çizelge 6.4'ten görüldüğü gibi, sözde II. mertebeden kinetik model için çok yüksek korelasyon katsayısı elde edilmiştir. Aynı zamanda deneysel verilerden elde edilen q_e deneneysel değerleri ile teorik olarak bulunan q_e hesaplanan değerleri sözde II. mertebeden kinetik modelde birbirlerine daha yakındırlar. Bu sonuçlara göre, çam kozalağı kabuğundan $ZnCl_2$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon ile çözüldüğü metilen mavisi adsorpsiyonunun ikinci mertebeden bir adsorpsiyon süreci olduğu söylenebilir.

6.6. SICAKLIĞIN ADSORPSİYON ÜZERİNE ETKİSİ

Sıcaklığın birim adsorban başına adsorplanan kirletici miktarı üzerine etkisi seçilen 3 farklı sıcaklık değeri (20, 30, 40 ve 50 °C) için incelenmiştir. Başlangıç metilen mavisi derişiminin 50 mg/L ile elde edilen sonuçlar Şekil 6.14'te verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere sıcaklığın artmasıyla (20 °C'den 50 °C'ye) üretilen aktif karbon örnekleri yüzeyinde metilen mavisinin adsorplanmış miktarının önemli bir şekilde azaldığı görülmüştür.



Şekil 6.14. Sıcaklığın birim adsorban başına adsorplanan kirletici miktarı üzerine etkisi

Genel durumlarda sıcaklığın artmasıyla birlikte yüzeyde bulunan gözeneklerin hacmi de artar ve dolayısıyla adsorbsiyon miktarı da buna bağlı olarak artar. Fakat yüksek sıcaklık değerlerinde (300 W ve yukarısı), yapıda meydana gelen bozunmalar neticesinde adsorbsiyon miktarı da buna bağlı olarak azalır.

Sıcaklığın artması ayrıca, adsorbsiyon işleminin endotermikliğine ve egzotermikliğine de önemli ölçüde bağlıdır. Adsorbsiyonun endotermik olması durumunda, sıcaklık artarken adsorbsiyon miktarı da artar. Adsorbsiyonun egzotermik olması durumunda ise, sıcaklık artarken adsorbsiyon miktarı azalır. Başka bir deyişle desorbsiyon işlemi gerçekleşir.

SONUÇ

Bu tez çalışmasında çam kozalakları aktif karbon başlangıç maddesi olarak önerilmiştir. Lignoselülozik yapıya sahip olan çam kozalağı kabuklarının çinkoklorür ile kimyasal aktivasyonu sonucunda mikrodalga enerjisini kullanarak gözenek gelişimi sağlanmıştır.

Mikrodalga önışlemi sırasında çam kozalaklarının çinkoklorür etkisiyle bozunmaya başladığı gözlenmiştir. Kısa sürede gerçekleşen bu etkileşim nedeniyle kimyasal aktivasyon süresi, son derece azaltılmıştır. Böylece önemli ölçüde zaman ve enerji tasarrufu sağlanmıştır. Elde edilen aktif karbonun yapısal ve morfolojik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Klasik aktivasyon proseslerine alternatif olarak önerilen mikrodalga önışlemlili çinkoklorür aktivasyonu gözenek gelişimi üzerinde etkili olmuştur. Önerilen yeni aktivasyon yönteminde etkili proses parametreleri için en uygun değerler araştırılmıştır. Bu amaçla, aktivasyon etkisi, çinkoklorür miktarı, mikrodalga gücü ve süresi gibi çalışma koşulları incelenmiştir. İstenen ürün özelliklerinin sağlandığı değerler, en uygun çalışma koşulları olarak belirlenmiştir. Buna göre; çinkoklorür/çam kozalağı kabuğu: % 50, mikrodalga gücü: 400 W, mikrodalga süresi: 5 dakika, aktivasyon süresi: 72 saat olarak uygulanmıştır. Çam kozalağı kabuklarının çinkoklorür ile etkileşimi, kapalı bir reaktör içerisinde, azot atmosferinde ve tamamen mikrodalga ortamında gerçekleştirildiğinde, hızlı ve etkin ısınmaya bağlı olarak gözenek gelişimi ve yüzey alanı artışı gözlenmiştir. En uygun koşullarda seri olarak üretilen aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonu ve iyot ayısı kapasiteleri kabul edilebilir düzeyde bulunmuştur. Böylece, aktif karbon üretimi için çam kozalağı kabuklarının uygun bir hammadde ve önerilen aktivasyon prosesinin etkili bir metot olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKÇA

- Ahmedna, M., Marshall, W.E., Rao, R.M., (2000). "Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties", *Bioresource Technology*, **71**, 113-123.
- Akikol, İ., (2005). *Farklı aktivasyon yöntemleriyle geliştirilen aktif karbonlar ile sudan ağır metal giderimi*. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul: Yüksek Lisans Tezi.
- Akyıldız, H., (2007). *H3PO4 aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul: Yüksek Lisans Tezi.
- Alyüz, B., Veli, S., (2005). "Ağır metal içeren atıksuların arıtımında kullanılan düşük maliyetli adsorbentler", *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, **3**, 94-101.
- Angın, D., Altıntig,E., Kose, T. E., (2013). Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation. *Biores. Technol.* 148, 542–549.
- Ania, C.O., Para, J.B., Menendez, J.A. and Pis, J.J. (2005). Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, **85**, 7-15.
- Ania, C.O., Para, J.B., Menendez, J.A. and Pis, J.J. (2005). Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, **85**, 7-15.
- Anonim, (2009). <http://www.turkchemonline.com/index.php/nihai-urun/164-aktifkarbon>.

- Ayan, S., (2000). Turba karakteristikleri ve ıslah alışmaları, *Doğu Karadeniz Ormancılık Araştırma M¼d¼rl¼ę¼, Trabzon.*
- Ayg¼n, A., (2002). *Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon ¼retimi ve adsorpsiyon ¼zelliklerinin incelenmesi.* İ.T.¼.: Y¼ksek Lisans Tezi.
- Bansal, R.C., Goyal, M., (2005). Activated carbon adsorption, CRC Press Taylor & Francis Group, USA.
- Başer, İ., İnanıcı, Y., (1990). *Boyarmadde kimyası,* Marmara ¼niversitesi Yayınları, Yayın No: 482, İstanbul.
- Benaddi, H., Badosz, T. J., Jagiello, J., Schwarz, J. A., Rouzaud, L. N., Legras, D. And Beguin, F., (2000). Surface Functionality And Porosity of Activated Carbons. *CARBON Volume: 38 Issue: 5 Pages: 669-674.*
- Bulut, Y., (2003). *eşitli bitkisel atıklar ¼zerinde ağır adsorpsiyon kinetiğinin ve dengesinin incelenmesi.* Dicle ¼niversitesi, Fen Bilimleri Enstit¼s¼, Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır: Doktora Tezi.
- Cafer Saka, ¼mer Sahin, M.Maşuk K¼¼K (2012). Application of agricultural and forest waste adsorbents for removal of lead (II) from contaminated water. *International Journal of Environmental Science and Technology.* DOI: 10.1007/s13762-012-0041-y
- Cafer SAKA, ¼mer şAHİN (2011). Removal of methylene blue from aqueous solutions by using cold plasma and formaldehyde treated onion skins. *Coloration Techonology.* 127 246-255.
- Cafer SAKA, ¼mer şAHİN, Halil DEMİR, Mustafa KAHYAOğLU (2011). Removal of lead (II) from aqueous solutions using pre-boiled and formaldehyde treated onion skins as a new adsorbent. *Separation Science and Technology.* 46 507-517.
- Cafer SAKA, ¼mer şahin, Hamdullah ADSOY & M.şirin AKYEL (2011). Removal of methylene blue from aqueous solutions by using cold plasma, microwave

radiation and formaldehyde treated acorn shells. *Separation Science and Technology* DOI:10.1080/01496395.2011.652284

Cafer SAKA, Ömer ŞAHİN, M.Sena ÇELİK (2010). Removal of methylene blue from aqueous solutions by using microwave heating and pre-boiling treated onion skins as a new adsorbent. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. DOI: 10.1080/15567036.2010.525598

Cafer Saka. (2011). BET, TG-DTG, FTIR, SEM, iodine number analysis and Preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. DOI :10.1016/j.jaap.2011.12.020

Ceyhan, A. A., Şahin, Ö., Baytar, O., Saka, C., (2013b). Surface and porous characterization of activated carbon prepared from pyrolysis of biomass by two-stage procedure at low activation temperature and it's the adsorption of iodine, *J. Anal. Applied Pyrol.*, 104, 378–383.

Ceyhan, A. A., Şahin, Ö., Saka, C., Yalçın, A., (2013a). A novel thermal process for activated carbon production from the vetch biomass with air at low temperature by two-stage procedure, *J. Anal. Applied Pyrol.*, 104, 170–175.

Demirbas, E., Kobya, M., ve Sulak, M.T., (2008). “Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon”, *Bioresource Technology*, **99**, 5368–5373.

Deng, H., Yang, L., Tao, G.H., Dai J.L., (2009). Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation—application in methylene blue adsorption from aqueous solution *J. Hazard. Mater.*, 166, 1514–1521

Doğan, A., (1989). *Bir pamuklu tekstil fabrikası atıksuyunun adsorpsiyon yöntemiyle arıtılabilirliğinin incelenmesi*. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskisehir: Yüksek Lisans Tezi.

- Erdoğan, B., (2005). *Doğal ve modifiye doğal zeolitlerde etilen adsorpsiyonu ve bazı uygulamalar*. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Eskisehir: Yüksek Lisans Tezi.
- Erkut, E., (2008). *Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi*. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskisehir: Yüksek Lisans Tezi.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., (2011). Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K_2CO_3 activation. *Biores. Technol.* 102, 9814-9817.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., (2012c). Preparation characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K_2CO_3 activation. *Bioresour. Technol.*, 104,. 679–686
- Genç, N., (2005). Tarımsal yan ürünlerin atıksu arıtımında adsorbent olarak kullanımı, *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 2, 106-108.
- Gökçe Y., Yağmur E., Aktaş Z. (2012). *Çay atığından üretilen aktif karbonların HNO_3 ile Yüzey Modifikasyonu*. UKMK-10, 03-06 Eylül 2012, Koç Üniversitesi, İstanbul.
- Gündüzoğlu, G., (2008). *Seker pancarı küspesinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu*. Eskisehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı, Eskisehir: Yüksek Lisans Tezi.
- Gürses, A., Doğar, Ç., Karaca, S., Açıkyıldız, M., Bayrak, R., (2006). Production of granular activated carbon from waste Rosa caninasp. seeds and its adsorption characteristics for dye. *J. Hazard. Mater.* 131, 254–259.

- Güven, M., (2008). *Sivrihisar yöresi sepiyoliti'nin su adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Eskisehir: Yüksek Lisans Tezi.
- Güzel, B., (2005). *Bazı yöresel killerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Eskisehir: Yüksek Lisans Tezi.
- Güzel, F., Uzun, İ., (2002). "Determination of the micropore structures of activated carbons by adsorption of various dyestuffs from aqueous solution", *Turk J. Chem.*, **26**, 369-377.
- H. Dolas, Ömer ŞAHİN, Cafer SAKA, Halil DEMİR (2011). A new method on producing high surface area activated carbon: The effect of salt on the surface area and the pore size distribution of activated carbon prepared from pistachio shell, *Chemical Engineering Journal*. 166 191-197.
- Hui Denga, Guoxue Li, Hongbing Yang, Jiping Tang, Jiangyun Tang (2010). Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activatio. *Chemical Engineering Journal* 163 373–381.
- Jones, D.A., Lelyveld, T.P., Mavrofidis, S.D., Kingman, S.W. and Miles, N.J. (2002). Microwave heating applications in enviromental engineering-a review. *Resources. Conservation and Recycling*, 34, 75-90.
- Juan, Y., Ke-Quiang, Q. (2009). "Preparation of activated carbon by chemical activation under vacuum", *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 3385–3390.
- K.Y. Foo, B.H. Hameed (2011). Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical activation. *Biomass and Bioenergy* 35 3257-3261.
- K.Y. Foo, B.H. Hameed (2011). Preparation of activated carbon from date stones by microwave induced chemical activation: Application for methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal* 170 338–341.

- K.Y. Foo, B.H. Hameed (2011). Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K₂CO₃ activation. *Bioresource Technology* 102 9814–9817.
- K.Y. Foo, B.H. Hameed (2012). A cost effective method for regeneration of durian shell and jackfruit peel activated carbons by microwave irradiation. *Chemical Engineering Journal* 193–194 404–409.
- K.Y. Foo, B.H. Hameed (2012). Mesoporous activated carbon from wood sawdust by K₂CO₃ activation using microwave heating. *Bioresource Technology* 111 425–432.
- K.Y. Foo, B.H. Hameed (2012). Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K₂CO₃ activation. *Bioresource Technology* 104 679–686.
- Kayacan, S., (2007). *Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyarmadde uzaklaştırılması*. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara: Yüksek Lisans Tezi.
- Kayıkçı, N., (1989). *Eskisehir yöresi bentonitlerinin yağ ağırtma kapasitelerinin belirlenmesi ve boyarmadde adsorpsiyonlarının incelenmesi*. Anadolu Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı, Eskisehir: Doktora Tezi,
- Kocaer, F.O., Alkan, U., (2002). Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*:7, 47-55.
- Kunbin Yang, Jinhui Peng, C. Srinivasakannan, Libo Zhang, Hongying Xia, Xinhui Duan, (2010). Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresource Technology* 101 6163–6169.
- Küçükgül, E.Y. (2004). Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6, 42-56.

- Küçükgül, E.Y., (2004). Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*.
- Liu, C.G., Dong, L.Y., Ji, Y.Y., Zhu, Y.F., Fang S.S., (2010). Study on extraction of cellulose and removal of hemicelluloses and lignin from peanut hullChin. *Agric. Sci. Bull.*, 26 pp. 350–354.
- Loredo-Cancino, M., Soto-Regalado, E., Cerino-Cordova, F.J., Garcia-Reyes, R.B., Garcia-Leon, A.M., Garza-Gonzalez, M.T., (2013). Determining optimal conditions to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization. *J Environ. Manag.* 125, 117–125.
- Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F., (2006). Activated Carbon, Elsevier Science & Technology Books.
- Martinez, M.L., Torres, M.M., Guzman, C.A., Maestri, D.M., (2006). “Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells”, *Industrial Crops and Products*, **23**, 23–28.
- Mustafa Özdemir, Tamer BOLGAZ, Cafer SAKA*, Ömer ŞAHİN (2011). Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalks in a two-stage process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92 171-175.
- O El-Hendawy, A. A., Samra, S. E. and Girgis, B. S., (2001). Adsorption Characteristics Of Activated Carbons Obtained From Corncobs. *Colloids And Surfaces*, 180, 209-221
- Olivares-Marin, M., Fernandez-Gonzalez, C., Macias-Garcia, A., and Gomez-Serrano, V., (2006). “Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide”, *Applied Surface Science*, **252**, 5980–5983.
- Ozmaç, M., (2010). *Biyokütle atıklardan aktif karbon üretimi*. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara: Doktora Tezi.

- Öncü, E.M., (2006). *Killer üzerine çok halkalı organik bilesiklerin adsorpsiyonu*. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskisehir: Yüksek Lisans Tezi.
- Özçimen, D., (2007). *Çesitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul: Doktora Tezi.
- Sahin, Ö. and Saka, C. (2012). Preparation and characterization of activated carbon from acorn shell by physical activation with H₂O-CO₂ in two-step pretreatment. *Biores. Technol.* 136; 163–168.
- Sawyer, C. N., McCarty, P. L., Parkin, G. F., (2003). *Chemistry for environmental engineering*, 5th ed., Mc Graw Hill.
- Schröder, E., Thomauske, K., Weber, C., Hornung, A., and Tumiatti, V., (2006). “Experiments on the generation of activated carbon from biomass”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **79**, 106–111.
- Seader, J.D. ve Henley, E.J., (1998). *Separation process principles*, John Willey and Sons, Inc., NewYork, USA,
- Seker, A.F., (2007). *Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyarmaddelerin aktif karbon ile gideriminin incelenmesi*. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze: Yüksek Lisans Tezi.
- Seydioğlu, G., (2009). *Bitkisel atıkların granül aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi*. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir: Yüksek Lisans Tezi.
- Soner KUŞLU, Mahmut BAYRAMOĞLU (2002). Mikrodalgalar ile materyaller arasındaki termal olan ve olmayan etkileşimlerin incelenmesi ve mikrodalga kimyası, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Mühendislik bilimleri dergisi*, cilt: 8 sayı: 3 sayfa: 395-405.

- Song, M., Jin, B., Xiao, R., Yang, L., Wu, Y., Zhong, Z., Huang, Y., (2013). The comparison of two activation techniques to prepare activated carbon from corn cob. *Biomass and Bioenergy* 48, 250-256.
- Srivastava S.K., Tyagi R., N Pant., (1989). “Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants”, *Water Res.*, **23**, 1161-1165.
- Tantekin, T., (2006). *Malatya tekstil fabrikalarından kullanılan çeşitli boyaların atık kayısından elde edilen aktif karbon ile adsorpsiyonunun incelenmesi*. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Malatya: Yüksek Lisans Tezi.
- Tekeci, M., (2005). *ZSM-5 zeolitinde helyum ve argonun adsorpsiyonunun GCMC simülasyonu ile incelenmesi*. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Eskisehir: Yüksek Lisans Tezi.
- Thostenson, E.T. and Chou, T.W. (1999). Microwave processing: Fundamentals and Applications. *Composites: Part A Applied Science and Manufacturing*, 30, 1055-1071.
- Türk, H. ve Tay, T., (2005). *Tetrafenilporfininligantlar İçeren Polimerik Adsorbanların Hazırlanması ve Protein Ayrımında Kullanılmalarının Arastırılması*, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Arastırma Projesi, Proje No: 021020, Eskişehir, Türkiye,
- Uzun, I., (2008). *Kavak ağacı artıklarından aktif karbon üretimi*. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı: Yüksek Lisans Tezi.
- Uzun, I., (2008). *Kavak ağacı artıklarından aktif karbon üretimi*. Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı, Eskişehir: Yüksek Lisans Tezi.

- Varol, Apaydın, E., (2007). *Farklı biyokütlelere değişik ısı işlemler uygulanması ve elde edilen ürünün özelliklerinin belirlenmesi*. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskisehir: Doktora Tezi.
- Walter, J., (1985). “Adsorption theory: concepts and models”, *Adsorption Technology* (Ed:Slejko, T.), NewYork.
- Wei Li, Li-bo Zhang, Jin-hui Peng, Ning Li, Xue-yun Zhu (2008). Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K_2CO_3 activation using microwave radiation. *Industrial Crops and Products* 27 341–347.
- Yağmur, E. (2003). *Türk linyitlerinin mikrodalga ışınum enerjisi ile hidrojen verici ortamda sıvılaştırılmasına katalizörlerin etkisi*. Ankara Üniversitesi: Doktora Tezi.
- Yang, T.Y., (2003). *Adsorbent: Fundamentals and Applications*, A. John Wiley & Sons Inc Publications, New Jersey.
- Yıldırım, E., (2003). *Tekstil atıksularından adsorpsiyon yöntemiyle boyarmadde giderimi*. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara: Yüksek Lisans Tezi.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Abdurrahman ÖZHAN
Doğum Yeri ve Tarihi : 1979 Gercüş / BATMAN

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Yüzüncüyıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi
Kimya Öğretmenliği Bölümü
Yüksek Lisans Öğrenimi : Yüzüncüyıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri
Enstitüsü Kimya Eğitimi Bilim Dalı
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce
Bilimsel Faaliyetleri :

İş Deneyimi

Stajlar :
Projeler :
Çalıştığı Kurumlar : 1. Gercüş İlçe Milli Eğitim Müdürlüğü
(2004-2005)
2. Mardin Milli Eğitim Müdürlüğü (2005-
2006)
3. Berko İlaç ve Kimya San. A.Ş. (2006-)

İletişim

E-Posta Adresi : berkoabdurrahman@gmail.com