

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PAMUK SAPINDAN İYİ NİTELİKLİ AKTİF KARBON ÜRETİM
ŞARTLARININ BELİRLENMESİ**

Mehmet Tamer BOLGAZ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2008**

Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR danışmanlığında, M. Tamer BOLGAZ'ın hazırladığı “Pamuk Sapından İyi Nitelikli Aktif Karbon Üretim Şartlarının Belirlenmesi” konulu bu çalışma 15.12.2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR

Üye : Doç. Dr. Sinan UYANIK

Üye : Doç. Dr. Ömer ŞAHİN

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim BOLAT
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No : 816

Not:Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafları kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki Hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
SİMGELER.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Aktif Karbon.....	2
1.1.1. Aktif Karbonun Tarihçesi.....	2
1.1.2. Aktif Karbonun Özellikleri.....	3
1.1.2.1. Fiziksel Özellikler.....	3
1.1.2.2. Yüzey Alanı.....	4
1.1.2.3. Gözeneklilik (Porozite).....	4
1.1.2.4. Kimyasal Özellikler.....	7
1.2. Aktif Karbon Üretimi.....	9
1.3. Adsorpsiyon.....	10
1.3.1. Adsorpsiyon İzotermeleri.....	11
1.4. Aktif Karbon Üretim Yöntemleri.....	14
1.4.1. Fiziksel Aktivasyon.....	14
1.4.2. Kimyasal Aktivasyon.....	17
1.5. Aktif Karbon Kullanım Alanları.....	20
1.5.1. Sıvı Faz Uygulamaları.....	20
1.5.2. Gaz Faz Uygulamaları.....	22
1.6. Katı Hal Bozunma Kinetiği.....	23
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	26
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	30
3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler.....	30
3.2. Yöntem.....	31
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	32
4.1. Isotherm-Linear , V-t Pilot Grafikleri ve P/P ₀ - P/P ₀ /W Oranları.....	35
4.2. TGA Sonuçları.....	54
4.3. ZnCl ₂ Emdirilmiş Pamuk Sapının Termal Bozunma Kinetiği.....	55
4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu ile Elde Edilen Sonuçlar.....	59
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	63
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	68
ÖZET.....	69
SUMMARY.....	70

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

PAMUK SAPINDAN İYİ NİTELİKLİ AKTİF KARBON ÜRETİM ŞARTLARININ BELİRLENMESİ

Mehmet Tamer BOLGAZ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR

Yıl: 2008, Sayfa: 70

Aktif karbon üretiminin amaçlandığı bu çalışmada hammadde olarak pamuk sapı, fiziksel aktifleştirici olarak H_2SO_4 (g) ile $ZnCl_2$ maddeleri, kimyasal aktifleştirici olarak ise H_2O (g) ile CO_2 kullanıldı. H_2SO_4 (g) ve $ZnCl_2$ maddelerinin farklı konsantrasyonlardaki çözeltileriyle farklı süreçlerde doyurma işlemine tabi tutulan ham pamuk sapı, daha sonra H_2O (g) ile CO_2 maddelerinin atmosferinde ayrı ayrı fiziksel ve kimyasal aktifleştirme işlemine tabi tutuldu. Fiziksel ve kimyasal aktifleştirici maddelerinin yanında karbonlaştırmak için fırın sıcaklığın da $700^\circ C$ ile $900^\circ C$ aralığında değiştirilerek, aktif ürün elde edilmesinde doyurma zamanı, sıcaklık, kimyasal madde konsantrasyonu ve kimyasal madde türü gibi faktörlerin etkinliği araştırılarak optimum şartların oluşturulmasına çalışıldı. Optimum şartlar olarak tayin ettiğimiz; %50 $ZnCl_2$ tuzunda, 72 saat doyurma süresinde ve $900^\circ C$ aktif karbonlaştırma sıcaklığında $2053\text{ m}^2/g$ yüzey alanına ve $380\text{ cm}^3/g$ mikro gözenek hacmine sahip bir aktif ürün elde edildi.

ANAHTAR KELİMELER: Pamuk Sapı, Adsorpsiyon, Doyurma, Karbonlaştırma, Mikro Gözenek

ABSTRACT

Master Thesis

DETERMINING HIGH QUALITY ACTIVE CARBON PRODUCTION STANDARTS IN THE COTTON STEMS

Mehmet Tamer BOLGAZ

**Harran University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry**

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Mustafa ÖZDEMİR

Year: 2008, Page: 70

During this study which aimed at reaching active carbon production, the cotton stem as the primary product along with H₂SO₄ and ZnCl₂ as physical activators, used H₂O and CO₂ as chemical activators. The cotton stem was subject to H₂SO₄ and ZnCl₂ at various concentrations and various levels of saturation which was then subject to H₂O and CO₂ atmospheres in various physical and chemical activation processes. In order to reach optimum levels various factors were researched including; physical and chemical activation products along with carbonization with an oven temperature between 700 °C and 900 °C, active product saturation period, warmth and chemical product concentrations. An active product under the following optimum circumstances was successfully reached; %50 ZnCl₂ saline levels, a 72 hours saturation period, active carbonation at 900 °C, a surface area of 2053 m²/g and a microcellular capacity at 380 cm³/g.

KEY WORDS : Cotton Stem, Adsorption, Absorbed, Carbonized, Micro Pore

TEŞEKKÜR

Tez çalıřmam esnasında bana her tűrlű desteęi saęlayan, gűrűř ve dűřűnceleri ile beni yűnlendiren danıřmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ŐZDEMİR' e, yakın ilgi ve desteklerinden dolayı Doç. Dr. Őmer ŐAHİN ve Hacer DOLAŐ'a teŐekkűrlerimi sunarım.

Ayrıca yaŐantımın her safhasında olduęu gibi űęretim hayatımda da yakın ilgi ve desteklerini esirgemeyen aileme sevgi ve teŐekkűrlerimi bir borç bilirim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Grafitik tabakaların düzeni	4
Şekil 1.2. Aktif karbonun gözenek yapısı.....	6
Şekil 1.3. Aktif karbondaki bulunan gözenekler.....	7
Şekil 1.4. Fiziksel aktivasyon akım şeması.....	15
Şekil 1.5. Kimyasal aktivasyon akım şeması	18
Şekil 4.1. 1. deney Isotherm-Linear grafiği.....	36
Şekil 4.2. 1. deney V-t Pilot grafiği.....	36
Şekil 4.3. 2. deney Isotherm-Linear grafiği.....	38
Şekil 4.4. 2. deney V-t Pilot grafiği.....	38
Şekil 4.5. 3. deney Isotherm-Linear grafiği.....	40
Şekil 4.6. 3. deney V-t Pilot grafiği.....	40
Şekil 4.7. 4. deney Isotherm-Linear grafiği.....	42
Şekil 4.8. 4. deney V-t Pilot grafiği.....	42
Şekil 4.9. 5. deney Isotherm-Linear grafiği.....	44
Şekil 4.10. 5. deney V-t Pilot grafiği.....	44
Şekil 4.11. 6. deney Isotherm-Linear grafiği.....	47
Şekil 4.12. 6. deney V-t Pilot grafiği.....	47
Şekil 4.13. 7. deney Isotherm-Linear grafiği.....	50
Şekil 4.14. 7. deney V-t Pilot grafiği.....	50
Şekil 4.15. 8. deney Isotherm-Linear grafiği.....	52
Şekil 4.16. 8. deney V-t Pilot grafiği.....	52
Şekil 4.17. %40'lık ZnCl ₂ çözeltisiyle hazırlanmış pamuk sapının azot atmosferinde çekilmiş TG-DTG grafiği	54
Şekil 4.18. %50'lik ZnCl ₂ çözeltisiyle hazırlanmış pamuk sapının azot atmosferinde çekilmiş TG-DTG grafiği.....	54
Şekil 4.19. %40 ZnCl ₂ içeren çözeltide bekletilen pamuk sapının azot ortamında termal bozunmasıyla elde edilen 1/T'ye karşılık $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ grafiği	58
Şekil 4.20. %50 ZnCl ₂ içeren çözeltide bekletilen pamuk sapının azot ortamında termal bozunmasıyla elde edilen 1/T'ye karşılık $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ grafiği	58
Şekil 4.21. Deney 2 'ye ait SEM görüntüsü.....	59
Şekil 4.22. Deney 5'e ait SEM görüntüsü.....	60
Şekil 4.23. Deney 7'ye ait SEM görüntüleri.....	61
Şekil 4.24. Deney 7'ye ait SEM görüntüleri.....	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 1.1. Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler.....	18
Çizelge 1.2. Aktif karbonun çözücü geri kazanımında kullanıldığı başlıca endüstriyel uygulamalar.....	23
Çizelge 1.3. Bu çalışmada göz önüne alınan kinetik modeller için $f(\alpha)$ ve $g(\alpha)$ eşitlikleri.....	24
Çizelge 2.1. Çalışma şartları ve bulgular (Önceki çalışma).....	27
Çizelge 2.2. Metan tutma kapasitesi.....	27
Çizelge 4.1. Çalışma şartları ve bulgular.....	33
Çizelge 4.2. 1. Deney $P/P_0 - P/P_0/W$ Oranları.....	37
Çizelge 4.3. 2. Deney $P/P_0 - P/P_0/W$ Oranları.....	39
Çizelge 4.4. 3. Deney $P/P_0 - P/P_0/W$ Oranları.....	41
Çizelge 4.5. 4. Deney $P/P_0 - P/P_0/W$ Oranları.....	43
Çizelge 4.6. 5. Deney $P/P_0 - P/P_0/W$ Oranları.....	45
Çizelge 4.7. 6. Deney $P/P_0 - P/P_0/W$ Oranları.....	48
Çizelge 4.8. 7. Deney $P/P_0 - P/P_0/W$ Oranları.....	51
Çizelge 4.9. 8. Deney $P/P_0 - P/P_0/W$ Oranları.....	53
Çizelge 4.10. %40 Çinko klorür içeren çözeltide bekletilen pamuk sapının azot ortamında termal bozundurulması sonucu Coats-Redfern Eşitliğinde elde edilen Arrhenius sabitleri.....	56
Çizelge 4.11. %50 Çinko klorür içeren çözeltide bekletilen pamuk sapının azot ortamında termal bozundurulması sonucu Coats-Redfern Eşitliğinde elde edilen Arrhenius sabitleri.....	56

SİMGELER DİZİNİ

C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/dm ³)
q_e	Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
K_F	DeneySEL olarak hesaplanır. (Adsorpsiyon kapasitesi)
N	Adsorpsiyon yoğunluğu
K_L	Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (dm ³ /g)
a_L	Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (dm ³ /mg)
R_L	Adsorpsiyon Entalpisi
$b(a_L)$	Langmuir sabiti
C_0	Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi
$T(\text{Å})$	Å olarak tek tabaka kalınlığı
p/p^0	Bağıl basınç
a	6,0533
b	3
F_0	Sıfırıncı derecede kinetik
$F_{1/2}$	1/2. derecede kinetik
$F_{2/3}$	2/3. derecede kinetik
F_1	1. derecede kinetik
$F_{3/2}$	3/2. derecede kinetik
F_2	2. derecede kinetik
D	Difüzyon boyutu
$ZnCl_2$	Çinko Klorür
$NaOH$	Sodyum Hidroksit
H_2SO_4	Sülfürik Asit
CO_2	Karbon Dioksit
Å	Angstrom
nm	Nanomotre
E	Aktivasyon enerjisi
β	Isıtma hızı
A	Frekans çarpanı
R	Gaz sabiti
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

1. GİRİŞ

Başlangıçtan buyana yalnızca atık su arıtımı, atık sulardan değerli madde geri kazanımı, içme suyu kalitesini yükseltmek amacıyla portatif su arıtma cihazlarında adsorbent maddesi olarak kullanılmakta olan aktif karbon, günümüzde bu alanlardaki kullanımının yanı sıra mikro ve mezo gözenekte yürütülen katalitik tepkimelerde destek maddesi olarak da kullanılmaktadır. Aktif karbonun bu şekilde hem endüstride hem de bilimde kullanılmasından dolayı nitelikli aktif karbon üretim çalışmaları aralıksız devam etmektedir. İyi nitelikli aktif karbon elde etmek amacıyla, değişik aktifleştirme işlemlerinin uygulanmış olduğunu literatürde görmekteyiz. Bu aktifleştirme işlemlerinden bazılarını şu şekilde özetlememiz mümkündür. Fırında yakma sıcaklığını değiştirme, N₂ ve CO₂ gibi inert gaz atmosferlerinde yakma, aktif karbon üretiminde çıkış maddesi olarak kullanılan bitkisel ham materyali değiştirme (bitki cinsi ve bitki gövdesi, bitki kabuğu, bitki çekirdeği gibi) ve fırında yakma öncesinde ham bitkisel materyali kimyevi maddelerle muameleye tabi tutma işlemleri bu aktifleştirme işlemlerinden bazılarıdır. Bunlar ve bunlardan başka daha birçok aktifleştirme teknikleri kullanılarak aktif kömürün yüzeyi ve gözenek özelliği etkilenebilmektedir. Oldukça yüksek gözenek ve büyük yüzey alanına sahip olan aktif karbon, adsorpsiyon olayında son derece elverişli bir adsorbent materyali olarak kullanılmaktadır.

1.1 Aktif Karbon**1.1.1. Aktif karbonun tarihcesi**

Aktif karbonun bilinen en eski kullanımı M.Ö. 3750 yıllarına dayanmaktadır. Mısırlılar ve Sümerliler bronz üretiminde bakır, kalay ve çinkonun redüksiyonunda 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 renksizleştirilmesi 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'lı yıllarda, aktif karbonun üretimi ve geliştirilmesinde iki çok önemli prosesin 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 kâğıt olmak üzere üretim prosesinin 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 ve kullanımına yönelik gelişme ve yenilikler geri dönüşüm yapılabilir ürün ihtiyacına ve çevre

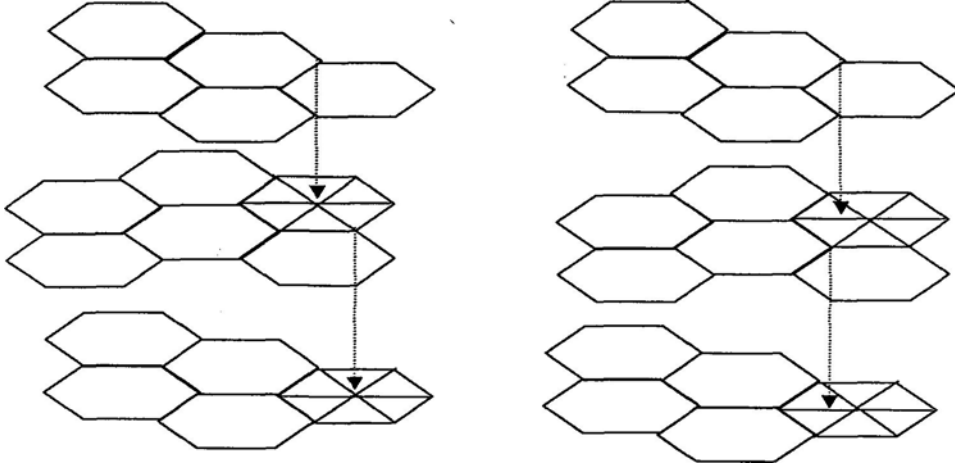
kirliliğini engelleme amacına uygun olarak ilerlemiştir (Aydın, 2002).

1.1.2. Aktif karbonun özellikleri

1.1.2.1. Fiziksel özellikleri

Çeşitli hammaddelerin başlangıç maddesi olarak kullanılması ile üretilen aktif karbonların çok büyük bir kısmı, üretim proseslerinin bir sonucu ve hammadde türlerinin özelliklerine bağlı olarak gözenekler içerirler. Üretim sonrası uygulanan çeşitli kimyasal ve ısı işlemler, başlangıçtaki gözenek yapısını geliştirebilir ve yeni mikro gözeneklerin oluşmasını sağlayabilir. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi için geniş bir spesifik yüzey alanı ve küçük boyutlu gözenek artışının sağlanması gereklidir. Çeşitli hammaddelerden elde edilen aktif karbonların aktif yüzey alanları 300-2000 m²/g arasındadır. Spesifik uygulamalar için toz, granül, pelet veya lif formunda aktif karbonlar üretilmektedir. Toz haldeki aktif karbon granüllerin öğütülmesi ile elde edilmektedir. Granül aktif karbon, granül haldeki başlangıç maddelerinden üretilbildiği gibi, toz haldeki aktif karbonların bir bağlayıcı vasıtası ile granülasyonundan da elde edilebilir. Pelet haldeki aktif karbon üretiminde ise, başlangıç maddesi uygun bir bağlayıcı ile pelet haline getirilir ve aktive edilir. Lif formundaki aktif karbonlara örnek olarak da aktif karbon fiberler gösterilebilir. Aktif karbon fiberler, poliakrilik ve fenolik reçineler gibi sentetik fiberlerin inert gaz atmosferi altında ve yüksek sıcaklıkta karbonize edilip aktive edilmesiyle üretilmektedir. Aktif karbon, özellikleri ve yapısı itibari ile grafitte benzer. Grafit, karbon atomlarının altıgen yapı oluşturmak üzere düz tabakalardan meydana gelen bir yapıdır. Tek bir düzlem tabakada karbon atomları arasındaki mesafe 1.42 Å, tabakalar arası mesafe ise 3.35 Å'dur. X ışınları analizine göre, aktif karbonun temel yapısı hakkında iki görüş vardır. Bu görüşlerden bir tanesi, yapının basit kristaller halinde kabul edildiği görüşüdür. Grafitten farklı olarak, yapıda paralel tabakalar dikey bir eksen üzerinde mükemmel bir şekilde dizilmemiş olup, tabakaların birbirleri üzerindeki açıl konumları rastgele ve düzensizdir. Şekil 1.1'de gösterilen bu yapı, turbostatik yapı olarak adlandırılır. Burada basit kristallerin oryantasyonu tamamen rastgele olup, karbonizasyon sıcaklığına bağlıdır. Aktif karbon yapısı ile ilgili diğer görüşe göre, yapı, karbon altıgenlerinin çapraz bağlı uzay kafesi (cross-

linked space lattice) şeklindedir. Bu yapı hetero atomlarla kararlı hale getirilir.



Şekil 1.1. Grafitik tabakaların düzeni

1.1.2.2. Yüzey alanı

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği, yüzey alanı olup, aktif karbon karakterizasyonunda önemli bir parametredir. Aktif karbon yüzey alanı, BET (Brunauer-Emmet-Teller) yöntemi ile belirlenir. BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorbsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntem olup, gazın, katı yüzeyinde oluşturduğu fiziksel olarak adsorbe olmuş mono tabaka prensibini esas alır. Malzemenin BET yöntemi ile analizi sonucu gözenek hacmi, porozitesi ve aktif yüzey alanı hakkında detaylı bilgi elde edilebilir.

1.1.2.3. Gözeneklilik (Porozite)

Aktif karbonun bir diğer önemli özelliği de gözenek yapısıdır. Aktivasyon prosesi süresince, aktif karbonda porozite oluşumu aşağıdaki adımlar üzerinden oluşmaktadır:

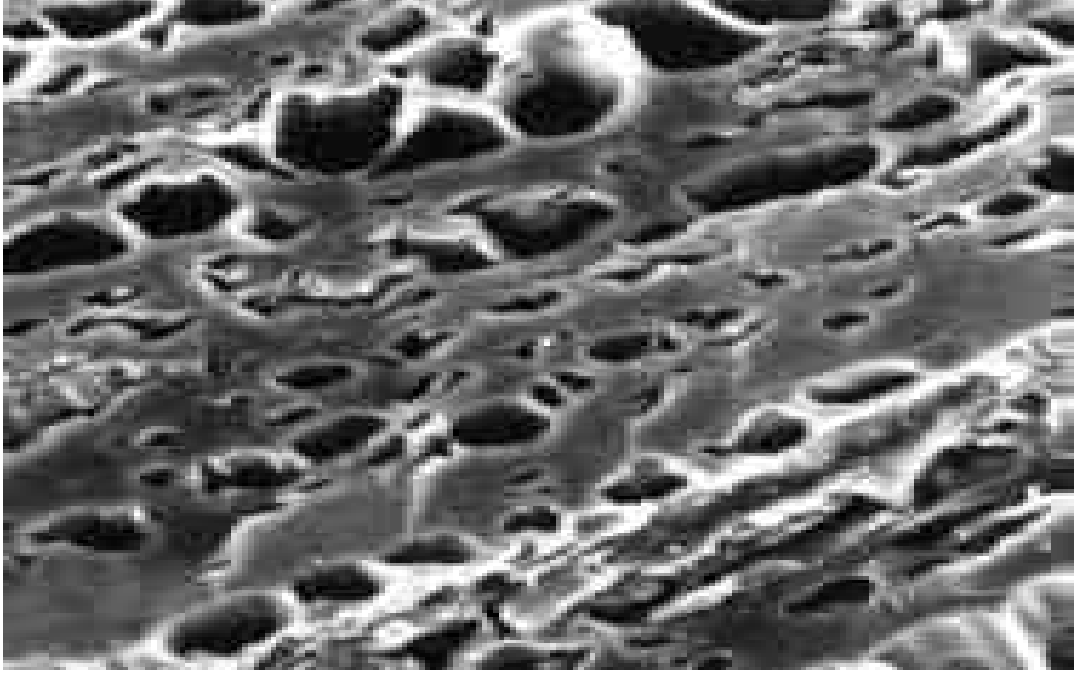
- Karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H₂O, CO₂, CH₄ ve CH₃OH gibi küçük moleküller uzaklaşır.
- Yapıdan uzaklaşan küçük moleküllerin yerine mikro gözenekler oluşur.
- Gaz halde uzaklaşan maddeler, katı içerisinde artan basınçları nedeni ile mikro kanalları açarlar. Bu sırada çapraz bağlı selülozik ana yapı bozulmaz.
- Karbonizasyon sıcaklığı arttırıldığında, tek karbon atomların hareketi ile hegzagonal düzendeki karbon atomlarının oluşturduğu ilk karbon yapısı ortaya çıkar.
- Sıcaklık artışı etkisi ile karbon olmayan atomların yapıdan uzaklaştırılması ile selüloz yapısı grafitik yapıya dönüşür. Bu proses mükemmel olmaktan uzak olup, oluşan karbon yapısı ilk şekillenmede pek çok hata içermektedir. Oluşan karbon yapısı tabakasal değildir.
- Selülozik yapının parçalanmasında ve karbon yapısı olarak yeniden düzenlenmesinde, her ana polimer farklı bir reaksiyon izlediği için, aktif karbon yapısı da hala tam olarak modellenmemiştir.
- Aktif karbondaki gözenek boyut dağılımındaki farklılıklar, farklı şekil ve boyutlardaki molekülleri adsorplama kapasitesini etkiler. Adsorplama kapasitesi, özel uygulamalar için önemli bir kriterdir. Boyutlarına göre gözenekler IUPAC (International Union of Pure And Applied Chemistry) tarafından sınıflandırılmış gözenek boyutlarına göre,

<2 nm mikro gözenek

2-50 nm mezogözenek

>50 nm makro gözenek

şeklinde tanımlanmaktadır.



Şekil 1.2. Aktif karbonun gözenek yapısı. Fotoğraf TEM ile alınmıştır.

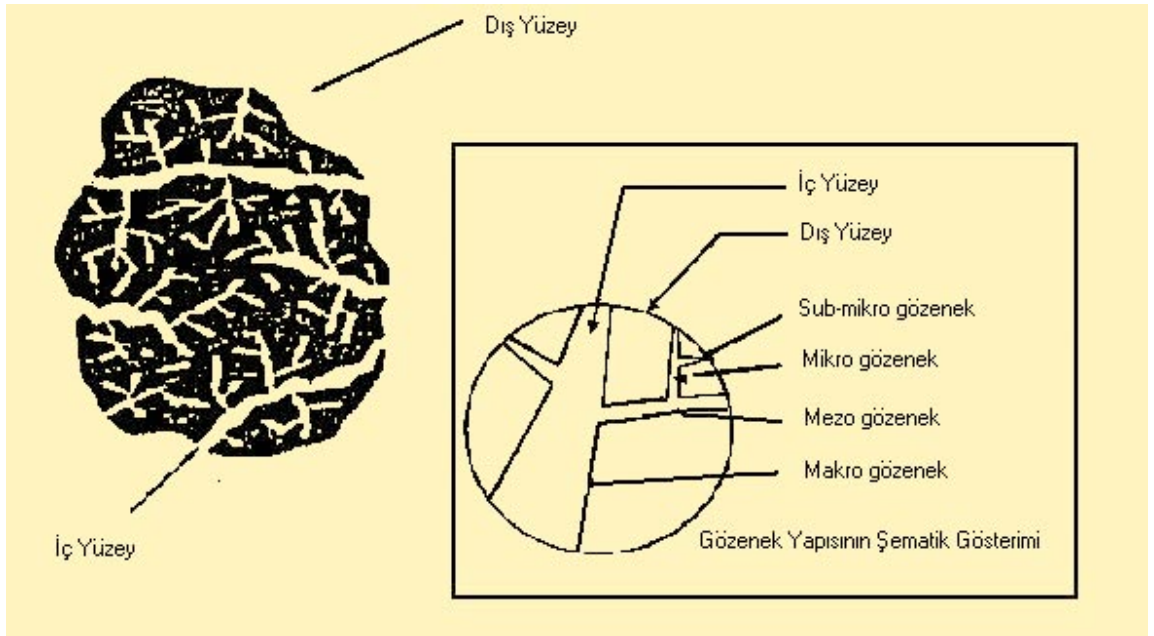
Mikroporlar, aktif karbonların daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına katkıda bulunmakta, gazlar ve yaygın olarak kullanılan çözücüler gibi küçük boyutlu moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Bu sayede, bir gaz karışımından küçük molekülü gaz fraksiyonunu selektif olarak filtre etmek mümkündür (Gergova ve Eser, 1996; Bondosz, 1999).

Dubinin'in sınıflandırmasına göre, mikrogözenekler, kapiler kondenzasyonun meydana gelmediği durumda oluşan ve oldukça küçük boyutlara sahip gözenekler olup yarıçapları 10 Å 'den küçüktür. Mezo gözenekler ise kapiler kondenzasyonla meydana gelir ve yarıçapları 10-250 Å arasındadır. Benzer şekilde, yarıçapları 250 Å 'den daha büyük olan ve kapiler kondenzasyonla doldurulamayan gözeneklere makro gözenekler denilmektedir.

Aktif karbonlarla ilgili olarak yapılan pek çok sınıflandırmada yarıçapı 2 Å 'dan daha küçük olan gözeneklerin submikro gözenek olarak adlandırılmaları söz konusudur. Bu gözeneklerde adsorpsiyon, tamamı ile dönüşümsüz olarak kabul edilir. Aktif karbondaki mikro gözenek hacmi, 1 g adsorban için 0.15-0.5 cm³/g ve genellikle yüzey alanı, toplam yüzey alanının %95'i kadardır. Mezo gözenekler, renkli çözelti molekülleri gibi daha geniş moleküllerin adsorplanması için önemlidir ve aktif karbon yapısında büyük oranda bulunmaktadır. Dubinin'in sınıflandırmasına

göre Aktif karbondaki mezo gözenek hacmi, 1 g adsorban için $0.02 - 0.10 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dir ve mezo gözenekler toplam yüzey alanının %5'ini oluşturur. Ancak, mezo gözenek hacmi 1 g adsorban için $0.3-0.85 \text{ cm}^3/\text{g}$ arasında olan aktif karbonlar da üretilmektedir.

Genel olarak aktif karbonlarda makro gözeneklerin yarıçapları $5000-20000 \text{ \AA}$ arasındadır ve 1 g adsorban için makro gözenek hacmi $0.2-0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dir. Makro gözeneklerin yüzey alanı ise $0.5- 2 \text{ m}^2$ 'dir. Makro gözeneklerin asıl görevleri, adsorplanan moleküllerin geçişini sağlayan ana yollar olarak hizmet etmek olup, adsorpsiyon için önemsiz oldukları düşünülür. Şekil 1.3'de aktif karbondaki mevcut gözenekler gösterilmiştir (Dubinin vd., 1964).



Şekil 1.3. Aktif karbondaki bulunan gözenekler

1.1.2.4. Kimyasal özellikleri

Aktif karbonun kimyasal yapısı, X-ışını analizi ile incelendiğinde grafit yapıdaki küçük kristallerden oluştuğu gözlemlenmiştir. Ancak, karbonun grafit yapısındaki tipik üst üste olan tabakalar yoktur. Yapıdaki kristaller, $0.7-1.1 \text{ nm}$ kalınlığında ve $2 - 2.25 \text{ nm}$ genişliğindedir. Bu yapı, grafitte gözlenen yapıdan oldukça küçüktür. Kristaller arasındaki boşluklar, amorf yapıdaki karbonlar

tarafından doldurulmaktadır. Amorf yapıdaki karbon atomları, diğer atomlarla ve özellikle oksijen atomları ile 3 boyutlu bağlar kurmuş haldedir. Aktif karbon yapısı içerisinde karbon atomlarının düzensiz dizilişi, çok sayıda çatlak ve yarıkla parçalanmış durumdadır. Bu parçalanmalar genellikle silindirik şekilli gözeneklerin (porların) oluşumunu sağlar. Aktif karbon bünyesinde bulunan büyük miktardaki mikro gözenekler, aktif karbona çok geniş bir yüzey alanı sağlar ki bu da adsorpsiyon özelliklerinin temelini oluşturur.

Aktif karbon içerisindeki basit grafitik kristallerin köşe ve uçlarında bulunabilecek yüzey grupları, kimyasal yapının organik bölümünü oluşturur. Yüzey gruplarına kimyasal olarak bağlı hidrojen ve oksijenin varlığının, aktif karbonun özelliklerine etkisi vardır. Hava ile teması durumunda karbon, oksijen ile bir bağ yapar. Hammaddede (başlangıç maddesi) bulunan oksijen ve hidrojen, basit kristal yapı düzeninde önemli rol oynar. Hammadde yapısından bağımsız olarak sıcaklık ve aktivasyon süresinin mikro yapı üzerine etkisi vardır. Karbonizasyon ve aktivasyon süresince, yüksek sıcaklıklarda büyük bir C/H oranı sağlanır (Nevskaia ve ark., 2000; Hayashi ve ark., 2000).

Aktif karbon yapısında bulunabilecek hetero atomların varlığı ise bir başka sıkıntılı durumu teşkil eder. Karbon kökenli maddelerde bulunan hidrojen, oksijen ve diğer hetero atomlar, karbonlarla bağlar oluşturur. Bu atomlar, karbon atomlarını çevreleyen kuvvetli değerlik kabukları 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 reaksiyona girerler. Yüksek enerjili karbon atomları, kendi değerlik kabukları komşu basit bir kristale bağlanarak ya da karbonizasyon boyunca termal bozunma ürünlerine bağlanarak doldururlar. Oluşan kompleks bileşikler, 4 farklı yüzey oksitleri formundadır (Pradhan ve Sandle, 1999). Bunlar;

1. Güçlü karboksilik gruplar,
2. Zayıf karboksilik gruplar,
3. Fenol grupları,
4. Karbonil gruplar.

Yapıdaki bu asidik oksitlerin ayrılması alkali çözeltiler ile notralizasyonla sağlanır. İnert gaz atmosferi ve vakum altında yapılan ısıtma işlemi de bu grupların karbondan uzaklaştırılmasını sağlayabilir (Valsamakis ve Simitzis, 2000).

Kullanılan başlangıç maddesine (hammaddeye) bağlı olarak, aktif karbonlar %1- 20 arasında mineral madde içerebilir. Aktif karbonda mineral madde içeriğini; silikatlar, alüminatlar, eser miktardaki kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, çinko, kurşun, bakır ve vanadyum gibi anorganik maddeler oluşturmaktadır. Gazlardan ve çözeltilerden elektrolitlerin ve non-elektrolitlerin adsorpsiyonunda, aktif karbon yapısındaki mineral madde içeriği rol oynamaktadır. Yapıda bulunabilecek demir, kalsiyum ve diğer alkali bileşikler, su buharı ile yapılan aktivasyon işlemi sırasında katalizör görevi görmektedir. Sodyum ve potasyumun hidroksitleri ve karbonatları, dar ve uzun şekilli mikroporların oluşumunu arttırdıkları; aynı zamanda bu toprak alkali bileşiklerin, metalik partiküllerin kanallaşması özellikleri ile mezopor oluşumunu zenginleştirdiği bilinmektedir (Addoun ve ark., 2002).

1.2. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretimi, karbonlu ham malzemelerin havasız ortamda karbonizasyonu ve karbonize ürünün aktivasyonu olmak üzere iki temel adımı kapsar. Böylece tüm karbon içeren malzemeler, kullanılan hammaddenin yapısına, aktivasyon ajanının özelliğine ve aktivasyon işleminin şartlarına bağlı olarak farklı özelliklerde hedef ürünlere çevrilirler. Ham maddeye ve kullanılan farklı aktivasyon yöntemlerine bağlı olarak hidrofilik, elektriksel ve katalitik özellikleri iyileştirilebilir. Bu sayede, hem sıvı hem de gaz ortamlardaki adsorblama özellikleri geliştirilmektedir.

Karbonizasyon sırasında oksijen ve hidrojen gibi karbon dışı elementlerin çoğu başlangıç malzemesinin pirolitik bozunması ile uçucu gaz ürünler olarak, yapıdan uzaklaşır. Geriye kalan karbon yapı, belirli düzlemsel yapıda yoğunlaşan aromatik sistemlerin tabakaları halinde kendi aralarında gruplaşır. Bu aromatik tabakalar düzensiz olduğundan aralarında bulunan boşluklar tar ve bozunma ürünleri ile dolmuştur. Bu boşluklar aktif karbona mükemmel adsorban olma özelliği vermektedir. Aktif karbonun kullanımı, farklı büyüklüklerdeki gözeneklerin toplam

gözeneklilik içindeki oranlarıyla belirlenir. Böylece, gazların ve buharların adsorpsiyonu için mikro gözenekli karbon yeterli olabilirken, çözümlerden adsorpsiyon için mezo ve makro gözenekli aktif karbon gerekli olmaktadır.

1.3. Adsorpsiyon

Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanabilir. Havada veya suda bulunan kirleticilerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, kirlenmiş olan havanın veya suyun iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorptan katıya adsorban denilmektedir. Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır:

- Fiziksel
- Kimyasal
- Değişim (İyon değişimi gibi)

Fiziksel adsorpsiyonun moleküller arası düşük çekim gücünden veya van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir).

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

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

adsorbe olurlar.

1.3.1. Adsorpsiyon izotermi

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

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

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En genel kullanım gören izoterm denklemleri Freundlich, Langmuir ve BET denklemleridir.

Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.1)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/dm³)

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Deneysel olarak hesaplanır. (Adsorpsiyon kapasitesi)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (1.2)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu,

heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Bu izotermi açıklayan birçok kaynak vardır, kaynaklardaki terimsel ifadeler farklılık göstermelerine rağmen işaret ettikleri sonuç aynıdır. Bu nedenle daha iyi karşılaştırma yapılabilmesi için, izotermin iki farklı kaynağa göre ifadesi açıklanmıştır.

$$C_e / q_e = 1/K_L + (a_L / K_L) C_e, \quad q_e = Q_{\max} a_L C_e / (1 + a_L C_e), \quad q_e = K_L C_e / (1 + a_L C_e) \quad (1.3)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/dm^3)

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L : Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (dm^3/g)

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (dm^3/mg)

$Q_{\max} (K_L/a_L)$ tek tabakalı adsorban kapasitesini göstermektedir (mg/L). C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla a_L/K_L ve $1/K_L$ sabitlerinin değerini verecektir. Burada Q_{\max} değeri adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini verecektir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder .

$$R_L = 1/(1 + bC_0)$$

$b (a_L)$: Langmuir sabiti

C_0 : Maddenin çözültideki başlangıç derişimi

<i>RL Değerleri</i>	<i>İzoterm Tipi</i>
RL>1	Elverişli Olmayan
RL=1	Lineer
0< RL<1	Elverişli
RL=0	Tersinmez

Genellikle iki adsorpsiyon tabakası olduğunu ve her tabakanın eşit adsorpsiyon enerjisine sahip olduğunu kabul eden BET modeli çok tabakalı adsorpsiyonu gösteren izotermi belirtir. BET İzotermi için eşitlik denklem 1.4 ile verilmiştir.

$$q_e = \frac{BCeQ_{max}}{(C_s - C_e) + (B + 1)(C_s/C_e)} \quad (1.4)$$

Burada;

Cs: Çözünen doyumluk derişimi (mg/L),

B: Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabit,

Ce : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),

qe : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

Qmax: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g).

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

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorbatın yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir.

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

Yukarıda anlatılmış olan izotermi genel kullanım gören izotermi örneklerdir. Özel durumlarda kullanılan bazı izotermi örnek olarak aşağıdaki izotermi verilebilir:

- Temkin: Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için.
- Dubinin-Radushkevich: Karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için.
- Toth: Örneğin karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için.
- Sips: Bir molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlarda.

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biri de adsorbatın çeşitli özellikleridir. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde hidrofilik ve hidrofobik olan iki grubu içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbanın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. Değişim adsorpsiyonuna ait özel bir durum olarak, iyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olacaktır. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir.

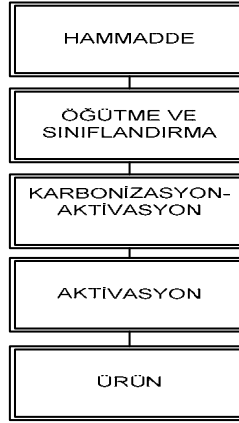
1.4. Aktif Karbon Üretim Yöntemleri

1.4.1. Fiziksel aktivasyon

Yapısında karbon içeren başlangıç maddeleri, termal olarak kararsız olduklarından, oksijenin bulunmadığı bir gaz atmosferinde yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında, termal bozunma ile gaz, sıvı ve katı ürünlere ayrılırlar. Piroliz, yaygın olarak bu prosesi tamamlamak için kullanılan bir terimdir. Ekzotermik olan yanma prosesine karşılık, piroliz endotermik bir prosestir.

Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin termal bozunması (pirolizi) ya da karbonizasyonu ile kömürleşmiş yapının aktivasyonu olmak üzere iki aşamadan oluşur. Karbonizasyon prosesi sırasında, oksijen ve hidrojen gibi elementlerin hammadde yapısından uzaklaştırılması ile gizli gözenek yapısına sahip bir karbon

iskeleti elde edilir. Aktivasyon işlemi sırasında, kömürleşmiş malzemenin oksitleyici bir ortamda karbonun kısmi oksidasyonu ile ortaya çıkan uçucu maddelerin ortamdaki uzaklaştırılması ile geniş yüzey alanı ve büyük gözenek hacmine sahip bir yapı elde edilir (Su ve ark., 2003). Fiziksel aktivasyon uygulamalarında genellikle direkt ısıtmalı döner fırınlar kullanılır. Son yıllarda, akışkan yatak sistemleri de üretimlerde kullanılmaya başlanmıştır. Şekil 1.4'te fiziksel aktivasyon akım şeması verilmiştir.

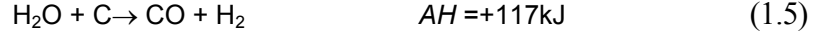


Şekil 1.4. Fiziksel aktivasyon akım şeması

Elde edilmek istenen üründen beklenen özelliklere bağlı olarak, başlangıç maddesinin hazırlanması önem taşımaktadır. Ağaç esaslı bazı maddeler, antrasit, hindistan cevizi kabuğu, fındık kabuğu gibi malzemeler sert aktif karbon üretmek için granül şeklinde karbonize edilebilir (Shafizadeh ve ark., 1977).

Yumuşak aktif karbon üretilmek isteniyorsa, sert aktif karbon üretiminde kullanılan başlangıç malzemeleri genellikle bir bağlayıcının kullanıldığı bir ara işleme tabi tutulurlar. Gözenekli karbon yapısı ve özellikleri büyük ölçüde başlangıç maddesine bağlıdır. Bu malzemeler alternatif olarak toz aktif karbon üretiminde de kullanılabilirler. Karbonizasyon işlemi 643 °K ile 1143 °K arasında gerçekleştirilebilir. Karbonizasyon işlemi tek başına pratik uygulamalarda kullanılacak aktif karbon üretimi için yeterli olmasa da porozite artışı için yeterlidir. Fiziksel aktivasyon prosesi, karbonun aynı sıcaklıklarda subuharı, CO₂ veya her iki gazın birlikte kullanılması ile meydana gelmektedir. Endüstriyel üretimlerin gerçekleştirildiği fırınlarda kullanılan gaz karışımları daha kompleks yapıda olabilmektedir. Grafit kullanılarak yapılan aktivasyon işlemlerinde subuharının CO₂ 'ye göre 8 kat daha reaktif olduğu gözlenmiştir. Hem subuharı hem

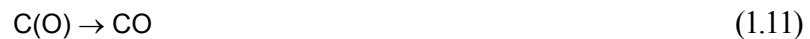
de CO₂ bu sıcaklıklarda yumuşak oksitleyici madde davranışı göstermektedir. Subuharı ve CO₂ kullanılarak aktivasyon sırasında meydana gelen reaksiyonların bir kısmı aşağıda verilmiştir.



Oluşan bu reaksiyonlar endotermik karakterlidir. Bu nedenle karbon partikülleri aktive edici gazlarla yoğun olarak temas ettirilmelidir. İşlem reaksiyon sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir, aksi halde ısı enerjisi zor elde edilir. 1073 °K'nin altında reaksiyon hızı azalır ve aktivasyon prosesi durur. Isı desteği, aktivasyon sırasında açığa çıkan gazların yanması ile sağlanır.



Aktivasyon gazlarının rejenerasyon etkisi dolayısıyla, aktivasyonun gerçekleştiği fırınların uygun noktalarından sistem içersine hava veya oksijen girişi yapılır. Böylece reaksiyon sırasında açığa çıkan CO ve H₂ 'nin reaktör içersinde kendi kendine yanması sağlanır. CO ve H₂ 'nin aktivasyon hızını düşürmede önemli etkileri vardır. Subuharı ve CO₂ kullanılarak yapılan aktivasyonda reaksiyon mekanizması, bu gazların önce karbon tarafından adsorpsiyonu, sonra da belirleyici adım olan yüzey oksidasyonu ile karakterize edilir.



Bu reaksiyonlarda C(O), yüzeye adsorbe edilen oksijeni göstermektedir. CO ve H₂'nin yavaşlatılmış hareketi, C(CO) ve C(H) yüzey bileşiklerinin oluşmasına bağlanabilir. Özellikle C(H) yüzey kompleksi, C(O) yüzey kompleksinden daha kararludur. Bu şekilde oksijen adsorplayabilecek aktif kısımlar hidrojen tarafından

engellenmiş olur.

Tek başına oksijen veya hava, aktivasyon gazı olarak uygun değildir, ancak subuharı veya inert gaz karışımında az miktarda oksijenin bulunması, oldukça geniş gözenekli aktif karbon elde edilmesini sağlar. Aktivasyon şartlarında oksijenin karbonla reaksiyonu, CO₂'nin karbonla reaksiyonuna oranla 100 kez daha hızlıdır. Potasyum içeren hammaddeler, aktivasyon oluşturmaksızın kontrolsüz yanma ile çok hızlı olarak oksijenle reaksiyona girerler. Bu sebeple hammadde yapısında potasyum tuzlarının varlığı ile reaksiyon hızı daha da artar. Karbon yüzeyinde karbonil (CO)_x ve karboksil (COO)" gruplarının varlığı, katalizör görevi yapmaları sebebiyle aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini önemli oranda etkilemektedirler. Üretilmek istenen aktif karbonun boyutu, karbonizasyon öncesi veya sonrası belirlenebildiği gibi aktivasyon sonrası boyut küçültme ile de belirlenebilmektedir. Seçilen malzemeye bağlı olarak gerçekleştirilen bu proseste, başlangıç maddesinin boyutu karbonizasyon için önem taşımamaktadır. Aktivasyon, katı ve gaz arasında difüzyon yolu ile gerçekleşen heterojen bir reaksiyondur. Difüzyon yoluna bağlı olarak, aktive edilecek madde çeperindeki aktivasyon derecesi ile madde çekirdeğindeki aktivasyon derecesi birbirinden farklıdır ve çeperdeki aktivasyon çekirdektekine oranla yüksektir. Dolayısıyla madde boyutu karbonizasyon için önem taşımamakta ise de aktivasyonda önemli rol oynamaktadır. Büyük partiküllerde dış yüzey ile çekirdek arasında büyük bir aktivasyon gradyanı oluşmaktadır. Bu da aktivasyon için uygulanacak tüm proseslerde, elde edilmek istenen ürün boyutu ile başlangıç maddesi boyutunun birbirine yakın olmasını gerektirir. Karbonizasyon sırasında büyük boyutlu malzeme kullanılsa da, aktivasyonun uniform olabilmesi için başlangıç maddesi, aktivasyon öncesi uygun boyuta getirilmelidir. Aktivasyon işlemini son eleme ve toz giderme basamakları takip eder. İstek doğrultusunda, boyut küçültme de bu operasyonlara eklenebilir. Karbonizasyon ve aktivasyon sırasında fırın içersindeki hareketler nedeni ile sürtünme sonucu oluşan aşınmalar aktif karbon üretim verimini önemli ölçüde etkilemektedir.

1.4.2. Kimyasal aktivasyon

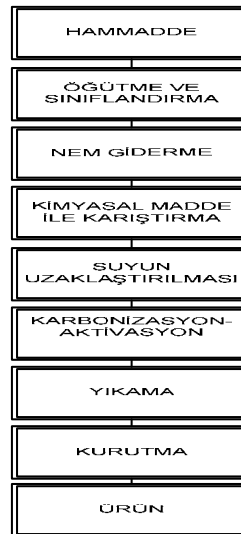
Geniş, aktif yüzeyli ve büyük gözenek hacimli aktif karbon elde etmenin diğer bir yolu da kimyasal aktivasyon işlemidir (Lillo, 2002). Uygulanan kimyasal

aktivasyon yöntemleri değişiklik göstermekle birlikte, kimyasal aktivasyon, uygun boyuttaki başlangıç maddesi ile kimyasal bir maddenin 773 - 1173 °K arasında bir sıcaklıkta reaksiyona girmesi ile gerçekleştirilebileceği gibi, belirli bir sıcaklıkta karbonize edilmiş, başlangıç maddesinin bir kimyasal madde ile reaksiyonu sonucu da gerçekleştirilebilir. Fiziksel aktivasyona oranla, kimyasal aktivasyon daha basit bir yöntem olup daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Ürün veriminin yüksek olması, daha geniş gözenek yapısı eldesi ve aktivasyonda kullanılan kimyasal maddenin geri kazanılabilmesi, yöntemin önemli avantajlarından. Endüstriyel uygulamalarda kimyasal madde olarak çinko klorür ve fosforik asit yaygın olarak kullanılmaktadır. Başlangıç maddesi olarak da başta ağaç olmak üzere selülozik hammaddeler kullanılmaktadır. Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler

Borik asit	Demir klorür	Kükürt
Kalsiyum hidroksit	Potasyum permanganat	Mangan sülfat
Kalsiyum fosfat	Potasyum hidroksit	Klor
Dolomit	Potasyum tiyosiyandır	Siyanitler
Magan klorür	Sodyum klorür	Fosforik asit
Mangan dioksit	Sodyum fosfat	Kükürt dioksit
Nitrik asit	Sodyum sülfat	Sülfirik asit
		Çinko klorür

Çizelge 1.1'de verilen kimyasal maddeler kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyona ait en genel akım şeması, Şekil 1.5'te verilmiştir.



Şekil 1.5. Kimyasal aktivasyon akım şeması

Yaygın olarak uygulanan kimyasal aktivasyon, Şekil 1.5'te verilen yöntem olmakla birlikte, son yıllarda literatürde rastlanan değişik kimyasal aktivasyon yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemlerden biri, hammaddenin, karbonizasyon sonrası kimyasal aktivator ile karıştırılarak tekrar yüksek sıcaklıkta (karbonizasyon sıcaklığında) aktive edilmesidir. KOH kullanılarak yapılan aktivasyon, bu işlemin tipik örneğidir. KOH kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyon çalışmalarında KOH/karbonize edilmiş hammadde oranı belirleyici parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Yine karbonizasyon sonrası hammaddenin kimyasal bir madde ile belirli oranlarda karıştırılarak, yaklaşık 368 °K sıcaklıkta ve belirli sürelerde aktive edilmesi mümkündür ki bu işleme ait tipik örnek de nitrik asitle yapılan kimyasal aktivasyon gösterilebilir (Park ve Jung, 2002; Marsh ve ark., 1984; Hendawy, 2003; Alvim ve Cabral, 2000).

Kimyasal aktivasyonda en yaygın olarak kullanılan kimyasal madde çinko klorürdür. Çinko klorür ile yapılan kimyasal aktivasyon, 1970'lerden beri yaygın bir şekilde yapılmaktadır. Çinko klorür, başlangıç maddesine sulu çözelti olarak eklenir ve düşük sıcaklıkta (çoğu kez ortam sıcaklığı) bir karıştırma işlemine tabi tutulur. Karışım kurutulduktan sonra fırında karbonizasyon-aktivasyon işlemine tabi tutulur. Seçilen karbonizasyon sıcaklığı, aktif karbon yapısını önemli ölçüde etkilemektedir. İşlem sonrası ürün, seyreltik asit ve su ile yıkanarak çinko tuzları geri alınır. Aktif karbon yapısında daha küçük gözenekler elde etmek amacı ile bazı hallerde kimyasal aktivasyon sonrası subuharı ile aktivasyon da yapılabilmektedir (Çiçek, 1998).

Çinko klorür kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyon prosesinin ekonomikliği, kullanılan çinko klorürün büyük oranda geri dönüşümüne bağlıdır. Kimyasal aktivasyon proseslerinde çinko klorürün geri dönüşüm oranı % 80-85'dir. Çinko klorür ile yapılan kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbonlarda geniş gözenekler elde edilmektedir. Renk gidermede kullanılan aktif karbonlar, çinko klorür aktivasyonu ile düşük reaksiyon sıcaklığında ve yüksek verimli hızlı bir proses ile elde edilebilmektedir. Ancak aktivasyonda kullanılan kimyasal maddelerin geri kazanımı maliyeti arttıran önemli bir unsurdur.

Kimyasal aktivasyon prosesinde fosforik asit kullanımı, geri kazanım kolaylığı nedeniyle oldukça yaygındır. Fosforik asit prosesinde aktivasyon sıcaklığı 673 - 773 °K olup, uçucu kayıpları düşüktür. Fosforik asit, çok kademeli ekstraksiyon ile yüksek konsantrasyonlarda geri kazanılabilir. Norit (UK), İskoçya'daki bir tesiste ağaç esası

başlangıç maddesinden aktif karbon üretiminde fosforik asit kullanılmıştır. Tesis aynı zamanda verimli çalışan bir asit geri dönüşüm sistemine sahiptir.

Sülfürik asit ve nitrik asitle yapılan kimyasal aktivasyonda iyon değiştirme özelliğine sahip aktif karbon eldesi mümkündür. Potasyum sülfür kullanımı ile gerçekleştirilen aktivasyonda ise pek çok kaba ve ince gözenekli ürün elde edilebilmektedir. Başlangıç maddesinin alüminyum klorür, demir klorür ve çinko klorür gibi Lewis asitleri ile aktive edilmesiyle fiber, kopvik ve kumaş şeklinde aktif karbon eldesi mümkündür.

1.5. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

1.5.1. 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 mm, 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 operasyonlarda, 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 veya münavebeli olarak kullanılmaktadır.

Aktif karbonun sıvı faz uygulamalarındaki ilk kullanımı, Amerika Şeker Rafinerileri Şirketi tarafından gerçekleştirilmiştir. Şeker kamışından seker üretiminde, şeker kamışının sap kısımlarından aktif karbon üretilerek, şeker şurubundan renk giderimi yapılmıştır. Gıda maddelerinin çoğunun kristalizasyon veya destilasyon gibi fiziksel yöntemlerle saflaştırılması ya da iyileştirilmesi mümkün olamamaktadır. Aktif karbon kullanımı ile, gıda maddesinin başka değerlerine zarar verilmeksizin safsızlıkların

giderilmesi mümkündür. Bu özelliği dolayısıyla pek çok gıda maddesinin tat ve renk veren maddelerinin giderilmesinde aktif karbon kullanımı yaygındır.

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların yaklaşık %24'ü içme suyu iyileştirmede kullanılmaktadır. Günümüzde içme suyu kaynaklarının çoğu, çevresel etkiler başta olmak üzere bakteri, virus, bozunmuş bitki örtüsü, halojenli maddeler, pestisitler ve pek çok uçucu organik madde ile kirlenmiş durumdadır. İçme suyundaki koku ve tat problemlerinden dolayı dezenfeksiyon işlemlerinde fazla miktarda klor kullanılması, çoğu kez suyun özelliklerini daha da kötüleştirir. Su, 1 mg/L'den daha az derişimde doğal ve doğal olmayan organik bileşikler içerebilir. Bu bileşikler, suyun klorla dezenfeksiyonu aşamasında klor ile reaksiyona girerek oldukça kompleks ve tehlikeli bileşikler oluşturmaktadır. Örneğin, amonyak ve humik asitlerin sebep olduğu sudaki kahverengi rengi gidermek için klorla yapılan dezenfeksiyonda, fenol, klor ile reaksiyona girerek klorofenole dönüşür. Yine fazla klor kullanımında uygun pH ve yüksek sıcaklıkta THM (Trihalometan) oluşumu artmaktadır. İçme suyu iyileştirmede yaygın olarak kullanılan havalandırma, filtrasyon kimyasal oksidasyon adsorpsiyondur. Aktif karbonla fiziksel adsorpsiyon yöntemlerinden en etkilisi aktif karbonla yapılan adsorpsiyondur.

İçme suyu iyileştirmeden başka aktif karbon, atıksu arıtmada da yaygın olarak kullanılmaktadır. Atık su arıtmada temel amaç, 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, palm çekirdeği yağı, çeşitli bitkisel ve hayvansal yağlardan kırmızı, mavi ve yeşil pigmentlerin uzaklaştırılmasında 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 istenmeyen tat ve kokuların giderilmesidir. Örneğin viski destile edildiği zaman hiç de hoş olmayan bir koku yayılır. Aktif karbon kullanımı ile hoş olmayan tat verici maddeler uzaklaştırılarak, üretilen içkinin depolanmasına imkân sağlanır.

Aktif karbon, altın veya gümüşün siyanür ile çözündürülmesinden sonra,

çözeltiyeye geçen altın ve gümüş komplekslerini yüzeyine adsorplayarak çözülden 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, fermantasyon ürünlerinden solvent ekstraksiyonu ve destilasyon işlemlerini takiben aktif karbonla adsorplanarak izole edilirler (Aydın, 2002; Çiçek, 1998).

1.5.2. Gaz faz uygulamaları

Aktif karbon kullanılarak yapılan gaz faz uygulamalarında, 1000-2000 m²/g yüzey alanına sahip, küçük gözenekli, yüksek yoğunluklu, granül veya özel şekilli ve mukavemeti yüksek aktif karbonlar tercih edilmektedir. Küçük gözeneklere sahip aktif karbonlar, gazlar ve organik buharlar için seçicilik ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sebebi ile tercih nedenidir. Gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbon miktarı, toplam kullanımın % 20'sini oluşturmaktadır. Çeşitli özel kullanım alanları için özel şekilli (elyaf, kumaş, fiber) aktif karbon türleri de geliştirilmiştir. Aktif karbonun gaz ve buhar adsorbantı olarak ve askeri amaçlı ilk kullanımı, I. Dünya Savaşı'nda toksik gazlara karşı korunma amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla kullanılan gaz maskelerinde, özellikle hindistan cevizi, kömür, yemiş kabukları ve meyve çekirdeklerinden üretilen granül aktif karbonlar kullanılmıştır. Askeri amaçlı kullanıma yönelik olarak son yıllarda koruyucu giysi yapımında kullanılmak üzere lif ve fiber şeklinde aktif karbon üretimi de gündeme gelmiştir.

Gaz faz uygulamalarında aktif karbonun en yaygın kullanım alanı, atmosferden veya gaz karışımlarından çözücü buharlarının uzaklaştırılması ve geri kazanılmasıdır. Partikül boyutu büyük olan aktif karbonlar, bu işlem için tercih edilmektedir. Aktif karbon tarafından adsorplanan çözücü buharları ve organik gazlar düşük basınçlı subuharı kullanılarak kolaylıkla geri kazanılabilir. Bu işlem, aynı zamanda aktif karbonun rejenerasyonunu da sağlar. Çözücü geri kazanımında kullanılan aktif karbonlar, tanecik boyutu büyük ve mikro gözenek yapılı olmakla birlikte, adsorpsiyon sonrası rejenerasyon sırasında benzen ve sikloheksanon gibi ağır buharların mikro gözeneklerden uzaklaştırılma zorluğu, mezo gözenekli aktif karbon kullanımını gündeme getirmiştir. Aktif karbonun çözücü geri kazanımında kullanıldığı çeşitli endüstriyel uygulamalar Çizelge 1.2'te verilmiştir.

Çizelge 1.2. Aktif karbonun çözücü geri kazanımında kullanıldığı başlıca endüstriyel uygulamalar

Endüstri Alanı	Kullanılan Çözücü
Lastik ve Kauçuk Üretimi	Benzen, Toluen, Petrol eteri
Sentetik Deri ve Fiberlerin Üretimi	Aseton, Hekzan, Toluen, İzopropil Alkol
Yapıştırıcı Üretimi	Toluen, Hekzan, Petrol Eteri
Plastik Film ve Folyo Üretimi	Eter, Aseton, Alkoller, Tetrahioruran
Kuru Temizleme	Tetrakloreten (Perkloretilen)

Aktif karbonun gaz faz uygulamalarında bir diğer kullanım alanı havanın temizlemesi, gaz ayrımı ve saflaştırılmasıdır. Bu konuya örnek olarak doğalgazdan propan ve diğer ağır bileşenlerin ayrılması, hidrojen, azot, helyum, amonyak, CO₂ ve CO gibi gazlardan safsızlıkların uzaklaştırılması verilebilir.

1.6. Katı Hal Bozunma Kinetiği

Genel olarak sıcaklığa bağlı olarak bozunan bir katı maddenin bozunma reaksiyonu aşağıdaki gibi bir denklemle ifade edilebilir:



Eğer bu reaksiyon tek bir adımda gerçekleşmekte ise bozunma hızı aşağıdaki gibi bir basit kinetik eşitliği ile ifade edilebilir.

$$(0 < \alpha < 1)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (1.13)$$

Burada t, zaman, T ise mutlak sıcaklığı ve α ise dönüşüm oranının göstermekte olup,

$\alpha = \frac{w_o - w}{w_o - w_\infty}$ şeklindeki bir eşitlikle ifade edilmektedir. Bu eşitlikte geçen w, katının

ağırlığını, '0' başlangıç anını göstermektedir. Kinetik fonksiyonu olan f(α) reaksiyon mekanizması ile ilgili bir terim olup, birçok yazar reaksiyon hız derecesi n' yi içine alacak şekilde f(α)=(1- α)ⁿ, eşitliği ile gösterilmektedirler. Eşitlik (1.13) 'de verilen çeşitli f(α) fonksiyonları ve bunların integre edilmiş hali olan g(α) fonksiyonları Çizelge 1.3' de verilmiştir.

Çizelge 1.3. Bu çalışmada göz önüne alınan kinetik modeller için $f(\alpha)$ ve $g(\alpha)$ eşitlikleri

Kinetik Model	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$	Kinetiksel Anlamı
F0	1	A	Sıfırıncı derecede kinetik
F1/2	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	1/2. Derecede kinetik
F2/3	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	2/3. derecede kinetik
F1	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$	Birinci derecede kinetik
F3/2	$(1-\alpha)^{3/2}$	$2[(1-\alpha)^{1/2}-1]$	3/2. derecede kinetik
F2	$(1-\alpha)^2$	$\alpha/(1-\alpha)$	2. derecede kinetik
$R_n(n=2$ veya $n=3)$	$n(1-\alpha)^{1-1/n}$	$1-(1-\alpha)^{1/n}$	2 ve 3 boyutlu yüzey reaksiyonu
$A_n(n=1$ veya $n=2$ veya $n=3)$	$(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1-1/n}$	$n[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$	Avrami-Yerofeyev eşitliği
D1	$1/\alpha$	$\alpha^2/2$	Parabolik üs ($\alpha = Kt^{1/2}$)
D2	$-1/\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	2 boyutlu difüzyon Holt-Cutler-Wadsworth eşitliği
D3	$(1-\alpha)^{2/3}/(1-(1-\alpha)^{1/3})$	$3/2[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	Üç boyutlu difüzyon (Jarden Eşitliği)
D4	$(1-\alpha)^{1/3}(1-(1-\alpha)^{1/3})^{-1}$	$3/2[1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}]$	Dört boyutlu difüzyon Ginstling-Brounshtein eşitliği

Genellikle sabit olmayan sıcaklıklarda katı hal bozunmasının kinetiği veya başka bir deyimle reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişimi dönüşüme bağlı olarak aşağıdaki gibi bir eşitlikle ifade edilebilir (Piloyan ve ark., 1966).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (1.14)$$

Burada A frekans çarpanı ve E aktivasyon enerjisi olup bunlar Arrhenius parametreleridir. Reaksiyon modeli ve Arrhenius parametreleri, hepsi kinetik üçlüyü oluşturmaktadırlar. (1.14) nolu eşitlikte $\frac{d\alpha}{dt}$ teriminin hesaplanması güç olduğunda, aynı eşitlik şu şekilde yazılabilir,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (1.15)$$

burada ısıtma hızı, β simgesi ile ifade edilmekte olup $\beta = \frac{T - T_o}{t}$ şeklindeki gibi

bir eşitlikle tanımlanmaktadır.

Eşitlik (1.15)'i değişkenlerine ayırıp integre edecek olursak,

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_o}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (1.16)$$

(1.16) nolu eşitliğin sağ tarafını entegre etmek ve Arrhenius sabitlerini bulmak için sıcaklığa bağlı bir çok model ve yaklaşımlar yapılmıştır (Brown ve ark., 1980).

Bunlardan bir tanesinde Coats-Redfern (Coats ve Redfern, 1964) tarafından aşağıda verilmiş olduğu şekliyle yapılmıştır:

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right)\left(1 - \frac{2R\bar{T}}{E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (1.17)$$

Eşitlik (1.17)'de geçen \bar{T} ortalama deney sıcaklığıdır. Bu metot izotermal olmayan kinetik değerlerin değerlendirilmesinde en sık kullanılanı olduğu belirlenmiştir (Carr ve Galwey, 1984).

Eşitlik (1.16)'da, eğer $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ ye karşın $\frac{1}{T}$ grafiği çizilirse Arrhenius sabitleri olan aktivasyon enerjisi, E ve frekans faktörü A kolaylıkla bulunabilir. Bu tip hesaplamalara uygun model belirleme adı verilmektedir. Eşitlik (1.16)' da geçen $g(\alpha)$ fonksiyonları Çizelge 1.3.' de verilmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Günümüzde aktif karbon, birçok ülkenin belli merkezlerinde değişik patentlerde ticari olarak üretilmekle birlikte yeni üretim şartları araştıran daha birçok çalışma da literatürde görülebilmektedir. Bu çalışmaların kısa bir özeti aşağıda verilmiştir.

Martin ve ark. (1996), biyolojik çamuru ham materyal olarak kullanarak aktif karbon üretmişlerdir. Bu araştırmacılar, $ZnCl_2$ ile H_2SO_4 maddelerini kimyasal aktive edici olarak kullanarak biyolojik çamuru $500^{\circ}C$ 1 saat proliz yapmakla yüzey alanı $257 m^2/g$ olan bir aktif karbon ürünü elde etmişlerdir.

Bacaoubi ve ark. (1998), tarımsal atıklardan aktif karbon üretiminde hem karbonlaştırma hem de aktifleştirme süreçlerinde bazı faktörlerin sonuçlarını incelemişlerdir. Bu faktörlerin; fırında yakma sıcaklığının değiştirilmesi, fırında yakma sürelerinin değiştirilmesi, şeklinde olduğu anlatılmıştır. Bu faktörlerin göz önünde bulundurulmasıyla oluşturulan optimum deney şartlarında elde edilen ürünün, sulu ortamdan metil mavisini $403 mg/g$ derecesinde iyodu da $1131mg/g$ derecesinde tuttuğu anlatılmıştır.

Lartery ve ark. (1999), kendi ülkelerinin aktif karbon ihtiyacını karşılamak için değişik tip(fındık kabuğu, palmye yongası, mısır sapı gibi) zirai atıklardan aktif karbon yapımını amaçlayan bir proje yapmışlardır. Bu araştırmacılar, ' $120^{\circ}C$ nem uçurma→ $500^{\circ}C$ karbonlaştırma→ $700^{\circ}C$ - $1000^{\circ}C$ su buharıyla aktifleştirme' işlem sırasını takip ederek yüzey alanları $500 m^2/g$ ile $1500 m^2/g$ arasında değişen kalitelere aktif karbon üretmişlerdir.

Raddick ve ark. (2002), düşük molekül ağırlıklı değişik organik bileşikleri sudan ayırma amacına uygun bir aktif karbon ürünü elde etmişlerdir. Bu araştırmacılar belirtilen bu amaca uygun aktif karbon üretmek için birkaç aktifleştirme tekniği denemişlerdir. Bu tekniklerin, organik materyalin hiçbir ön işleme tabi tutulmaksızın su buharı eşliğinde aktifleştirilmesi ve organik materyalin önce asit ve bazlarla ön işleme tabi tutulması sonra da su buharı eşliğinde aktifleştirilmesi şeklinde olduğu anlatılmıştır. Asit ve bazlarla ön işleme tabi tutma işleminin sonuç üründe hem yüksek porozite hem de yüksek yüzey alanı oluşturmaya neden olduğu anlatılmıştır.

Ogata ve ark. (2000), ağaç parçacıklarından önce 600°C de su buharı eşliğinde proliz yaparak sonra da 800°C- 850°C aralığında aktifleştirme yoluyla 708 m²/g yüzey alanına sahip bir aktif karbon örneği elde etmişlerdir.

Anlatılan bu çalışmalardan başka patent alınmış daha birçok başarılı aktif karbon çalışması literatürde mevcuttur. Patent çalışmalarında yöntemlerine ilişkin bilgiler saklı tutulmakla birlikte başarılı sonuçları verilmektedir.

Namvar ve ark. (2008), selülöz bazlı meyve kabukları ile taş kömüründen aktif karbon üreterek gaz fazdan metanı tutma kapasitelerini ölçmüşlerdir.

Bu araştırmalarda fiziksel aktifleştirici olarak ZnCl₂, KOH ve H₃PO₄ maddelerini kullanmışlardır. Fırın sıcaklığını 400°C ile 900°C arasında değiştirirken N_{2(g)} gazı ortamında aktifleştirme yapmışlardır. Fırında bekletme süreleri 30 dk. ile 120 dk. aralığında değiştirilmiştir. Fakat en başarılı sonuçlarını 60 dk'lık bir proliz sürecinde elde etmişlerdir.

Bu araştırmacılar, yaptıkları çalışmaları Çizelge 2.1. ve Çizelge 2.2 de verildiği şekilde özetlemişlerdir.

Çizelge 2.1. Çalışma şartları bulguları (Önceki çalışma)

Simge	Ham örnek	Fiziksel aktifleştirici	Aktifleştirme süresi	Fırın sıcaklığı	Yüzey alanı (BET) g/m ²
C ₁	Meyve çekirdeği kabuğu	ZnCl ₂	160 dk.	550 °C	1483
C ₂	Meyve çekirdeği kabuğu	KOH	60 dk.	680 °C	1341
C ₃	Meyve çekirdeği kabuğu	H ₃ PO ₄	55 dk.	450 °C	1038
C ₄	Taş kömürü	KOH	60 dk.	800 °C	2085

Çizelge 2.2. Metan tutma kapasitesi

Aktif ürün	Yoğunluk (Birim)	Metanı tutma kapasitesi g/g
C ₁	0.449	0.195
C ₂	0.458	0.259
C ₃	0.461	0.286
C ₄	0.5	0.176

Nasser ve ark. (2008) , pamuk sapından aktif karbon üretmişlerdir. Bu araştırmacılar üretimle ilgili uyguladıkları yöntemi yayınlamışlardır. Bu yöntemi özetlemek istersek; ağırlıkça KOH ve H₃PO₄ maddelerinin pamuk sapına oranının 0.5, 0.75 ve 1 olduğu emdirme çözeltileri hazırlanarak pamuk sapıyla işleme tabi tutulmuştur. Çalışmada emdirme işlemi süresinden bahsedilmemiştir. Bu şekilde işlem gören pamuk sapı N_{2(g)} atmosferinde 500 °C-700 °C'de karbonlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Sonuç olarak aktivant madde oranı artıkça daha iyi sonuç alındığı ve KOH ile işlem yapılan örneklerden daha iyi sonuç alındığı anlatılmıştır. Optimum şartlarda 1310 m²/g bir yüzey alanına sahip aktif karbon üretilmiştir.

Girgis ve Ishak (1999) , pamuk sapından aktif karbon üretmişlerdir. Bir önceki çalışmadan farklı bir yöntem kullanıldığı görülüyor. Bu çalışmada pamuk sapı, önce kırılarak testere talaşı boyutuna getirildikten sonra fosforik asidin ağırlıkça yüzde 20 ile yüzde 85 arasında değişen çözeltileriyle emdirme işlemine tabi tutulmuştur. Emdirme işleminin ardından 383 °K'de kurutma işlemi yapılmış ve 773 °K'de 2 saat süreyle karbonlaştırılmıştır. Bu çalışmada da çözelti emdirme süresi 1 geceyle sınırlandırılmıştır. Fakat emdirme çözeltisi sıcaklığı denenmemiştir. Ağırlıkça %65'lik çözeltiyle işlem görmüş örnekten en olumlu sonuç alınmış olup yüzey alanı 985m²/g olan aktif karbon elde edilmiştir.

Daifullah ve Girgis (2003), pamuk sapı, zeytin çekirdeği, şeftali çekirdeği, hurma çekirdeği ve badem çekirdeğinden aktif karbon üretmişlerdir. Bu araştırmacılar, çalışmalarında bu maddeleri ayrı ayrı derişik fosforik asidin hacimce %50'lik çözeltisiyle muamele yaparak 353 °K'de 72 saat kurutmuşlardır. Kurutma işlemini, 773 °K'de karbonlaştırma işlemi takip etmiştir. Elde ettikleri aktif karbonların yüzey alanlarını incelememişlerdir. Fakat bizim çalışmamızla ilgisi olmayan seçici adsorplama özelliklerini geniş bir şekilde incelemişlerdir.

Bizim yapacağımız bu çalışmanın orijinal olmasını sağlamak amacıyla; patent almış ve almamış tüm çalışmalar göz önüne alınarak yeni bir düşünce ile başkaları tarafından denenmemiş yeni faktörlerinde denenmesiyle aktif karbon üretimi konusunda yeni bir yöntem geliştirilmesi sağlanacaktır. Örneğin; pamuk sapından aktif karbon üretiminde ZnCl₂ ve H₂SO₄ maddeleriyle aktifleştirme denenmemiştir. Bundan başka H₂O ve CO₂ gazlarının atmosferinde kimyasal aktivasyon yapılmamıştır. Bizim çalışmamız bu yönleriyle orijinal olacaktır. Diğer yandan

pamuk sapının bolca bulunması, kolay temin edilmesi ve ucuz olması başka bir üstün yanını teşkil etmektedir. Üretim şartları ortaya konularak kaliteli bir aktif karbon ürününün endüstriyel çapta üretilmesinin hem bilime hem de ülkemiz ekonomisine katkıda bulunacağını düşünmekteyiz.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Aktif karbon üretiminde ham materyal olarak Harran Ovasında önemli bir tarımsal atık olan pamuk sapı kullanılacaktır. Pamuk sapsarı önce kırılarak istenilen parça boyutuna getirildikten sonra yıkanarak yüzey temizliği sağlandı. Kırılmış ve temizlenmiş materyal daha sonra etüvde 120⁰C kurutularak nemden kurtarıldı. Bu aşamaya getirilmiş materyal, N₂ atmosferinde ve 600⁰C de karbonlaştırma sonra CO₂ atmosferinde ve 750⁰C – 900⁰C derece aralığında aktifleştirme işlemlerine tabi tutuldu. Aktif karbon ürünün yüzey genişliğine gözeneklilik değerine etki eden aşağıdaki faktörler deneysel çalışma sırasında uygulaması yapılarak sonuçları irdelendi. Bu faktörler; karbonlaştırma öncesi, ZnCl₂, H₂SO₄, NaOH gibi kimyasal maddelerle değişik şartlarda işleme tabi tutma, aktifleştirme sırasında CO₂ atmosferine su buharı besleme ve aktifleştirme işlemini değişik sıcaklıklarda tekrarlama şeklinde yapıldı. Bütün bu faktörlerin uygulanmasıyla elde edilmiş olan aktif karbon örneklerinin yüzey alan değerleri ile gözeneklilik değerleri Kimya Bölümünde mevcut olan surface area cihazıyla ölçülerek en kaliteli aktif karbon ürünün optimum şartları belirlendi.

3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

Pamuk sapı
ZnCl₂
NaOH
Beher
Erlen
Etüv
Kül Fırını
H₂SO₄
Spatul
Havan
Pet Şişe
Isıtıcı
Vakumlu Etüv
Surface Area Cihazı
Hücre
Sıvı Azot tüpü
CO₂ tüpü

3.2. Yöntem

Öncelikle pamuk sapsarı saf suyla yıkanarak kurutuldu. Daha sonra yıkanıp kurutulan pamuk sapsarı küçük parçalar halinde kırıldı. Hazırlanan bu pamuk sapsarı hazırlanan farklı derişimlerdeki çözeltilere koyularak bekletildi. Belirli sürelerde bekletilen çözeltilerdeki pamuk sapsarı çözeltiden çıkarılıp yıkandıktan sonra hücre içine konularak farklı sıcaklıklarda kül fırınında yakıldı. Farklı zaman aralıklarında yakılan bu pamuk sapsarı havan içinde dövüldükten sonra neminin alınması için vakumlu etüv içinde bekletildi. Daha sonra kömür haline gelmiş pamuk sapsarı tanecikleri Surfacta Area Cihazının hücrelerine kondu ve hücreler cihaza yerleştirildi. Sıcaklığı ayarlanan cihazın içinde numuneler, yaklaşık 8 saat cihazda kaldı. Numunenin gözenek boyutuna göre bu zaman içinde cihaz otomatik olarak hesaplama yapıp grafik olarak makinenin hafızasına aldı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Pamuk sapından üstün nitelikli aktif karbon üretmek amacıyla planlanmış olduğumuz bu çalışma, fiziksel ve kimyasal aktifleştirme işlemleri kapsamında yapılan bir seri deney içerisinde seçilen sekiz temel deneyin değerlendirilmesi ve analiz edilmesi ile tamamlanmıştır. Deney sonuçlarının analiz edilmesinde mevcut olan bir takım teknik zorluklar nedeniyle mahdut sayıda deneyin yapılması planlanmış ve bu sekiz deneyle üretimin optimum şartlarının ortaya konulmasına çalışılmıştır. Fiziksel ve kimyasal aktifleştirme kapsamında birtakım ön işlemler daha sonra da temel işlemler yapılmıştır. Ön işlemler olarak pamuk sapına tuz emdirme, farklı maddeleri emdirme veyahut emdirme işleminde etkili olacak faktörleri değiştirerek yeni deney oluşturmak gibi işlemler yapılmıştır. Temel işlemler olarak da kül fırınında farklı sıcaklıklarda karbonlaştırma veya karbonlaştırma atmosferinin değiştirilmesiyle yüzey genişliğinin ve mikro gözenek oluşumunun da nasıl değişeceği konusundaki işler yapılmıştır. Bu çalışmanın metod bölümünde ve aktif ürün üretimi konusunda yapılan tüm çalışmalar Çizelge 4.1 de özet olarak verilmiştir.

Çizelge 4.1. Çalışma şartları ve bulgular

Deney sırası	Fiziksel Aktifleştirici	Fiziksel Aktifleştirici der. %	Fiziksel Akt. Emd. Süresi saat	Karbon-laştırma sıcaklığı °C	Karbon-laştırma atmosferi	BET Yüzey alanı m ² /g	De Boer mikro gözenek hacmi cm ³ /g
1	H ₂ SO ₄	40	168	850	H ₂ O _(g) + CO _{2(g)}	309	58
2	ZnCl ₂	50	24	750	H ₂ O _(g) + CO _{2(g)}	527	112
3	ZnCl ₂	20	72	850	CO _{2(g)}	683	20
4	ZnCl ₂	40	72	850	CO _{2(g)}	934	187
5	ZnCl ₂	40	96	850	CO _{2(g)}	1101	226
6	ZnCl ₂	50	96	850	CO _{2(g)}	1379	243
7	ZnCl ₂	50	72	850	CO _{2(g)}	1456	275
8	ZnCl ₂	50	72	900	CO _{2(g)}	2053	380

Çizelge 4.1’de yer alan sekiz deney göz önüne alınarak aşağıdaki açık sonuçlara varılabilir.

1. H₂O (g) ve CO₂ (g) atmosferinde yapılan deneyler (deney 1-2) bir arada değerlendirilmesi sonucunda CO₂ (g) atmosferinde yapılan deneylerden, fiziksel aktivasyon noktasında daha olumlu neticelerin alınabileceği tespit edilmiştir.
2. Yine deney 1-2 irdelenmesiyle ZnCl₂ ve H₂SO₄ maddelerinden ZnCl₂ tuzuyla doyurmanın fiziksel aktivasyonda daha etkin olabileceği anlaşılmaktadır.
3. Aktifleştiriciye daha doymuş organik maddelerin fiziksel aktivasyonda daha olumlu sonuçlar verdiklerini Çizelge 4.1’de deney 3 ve 4’ün yorumlanmasından görebiliriz. Bu noktada daha iyi doyurmanın konsantrasyonla doğru orantılı olarak değiştiğini düşünmekteyiz. Deney 4 ve 5’in karşılaştırılması durumunda da deney 5 deki daha olumlu sonucun, süre aktif bir doyurmadan kaynaklandığı izlenimi edinilmektedir. Neticede 5. deneye ilişkin analiz sonuçlarının 4’cü deney sonuçlarından daha başarılı olduğu görülmektedir. Deney 5 ve 6’ya bakılacak

olursa deney 6 da $ZnCl_2$ konsantrasyonunun %20 oranında arttırılmasına karşı yüzey genişliğinde %25 daha olumlu bir sonucun elde edilmiş olması doyurma işleminde konsantrasyon faktörünün süre faktöründen daha etkin olduğunu bu noktada anlayabiliriz.

4. Deney 1 den 8'e doğru genel olarak daha yüksek sıcaklıkta karbonlaştırmada daha yüksek yüzey alanlı ve daha yüksek mikro gözenekli yapıların elde edildiği şeklinde bir değişim görülebilmektedir. Ancak bu doğru değişim bir limit sıcaklığa kadar olabilir. Biz bu limit sıcaklığı bu çalışma için $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak tespit edilmiştir.
5. Deneysel çalışmalarımızı veya en iyi nitelikli aktif karbon üretimi konusundaki metodik çalışmalarımızı, deney 8 için hazırladığımız ve uyguladığımız şartlarla optimize edebiliriz. Bu şartlar; aktifleştirici tuz değişimi %50, emdirme süresi 72 saat, atmosfer gazı $CO_2(g)$, fırın sıcaklığı $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak tespit edilmiştir.
6. Deney 2 de mikro gözenek hacminin toplam tek tabaka hacmine oranının en büyük olduğu, deney 3 de ise bu oranın en küçük olduğu değerler elde edilmiştir. Her deneye ilişkin mikro gözenek hacimleri, de Boer eşitliği gereğince cihazdan alınabilmektedir. de Boer eşitliğinin;

$$t(\text{\AA}) = \left[\frac{13,99}{\log(p/p^0) + 0,034} \right]^{1/2} \text{ veya daha genel bir şekliyle,} \quad (4.1)$$

$$t(\text{\AA}) = a \left[\frac{1}{\ln(p/p^0)} \right]^{1/b} \text{ şeklinde verildiğini literatürden bilmekteyiz} \quad (4.2)$$

Burada: t , \AA olarak tek tabaka kalınlığını, p/p^0 bağıl basıncı ifade ederken a ve b de sırasıyla 6,0533 ve 3 değerine sahip olan sabitlerdir. $v_{\text{ads}} - t$ plot grafiklerinde eğrinin y eksenini kestiği noktalar mikro gözenek hacimlerini ifade etmektedir.

Deneylerin tümüne ilişkin $p/p^0 - v$ grafiklerine bakılacak olursa 8 örnekte de N_2 gaz adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir izotermine uyduklarını görmekteyiz.

Aktif karbon örnekler ve daha bir zeolit maddeler, adsorpsiyon görevi yaptıkları zaman genel olarak Langmuir adsorpsiyon izotermine uyan adsorpsiyon grafiklerini verdikleri literatürden bilinmektedir.

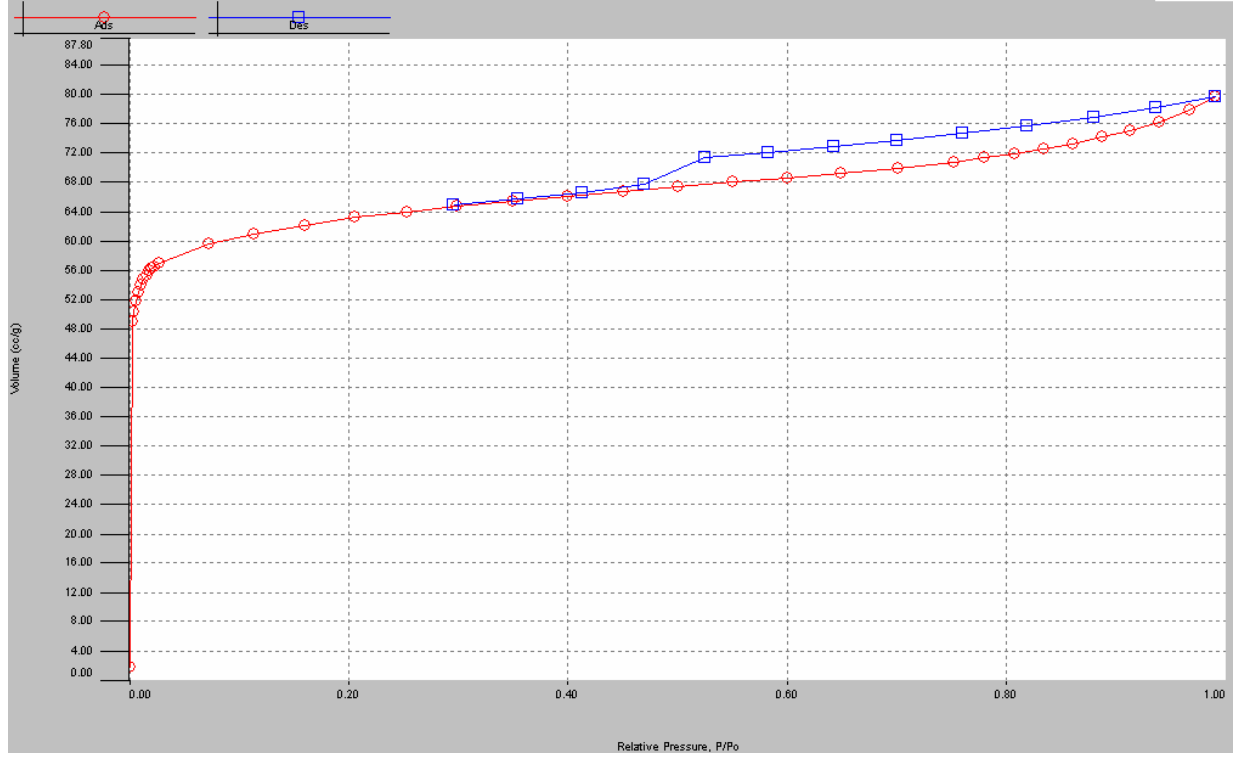
Deneylerin tümünde pamuk sapının fiziksel aktifleştirilmesi olayında, ilk etapta pamuk sapının iç bölgelerine aktifleştirici maddenin iyice geçmesini sağlamak amacıyla aktifleştirici madde derişimi, fiziksel aktifleştirici maddenin cinsi, emdirme süresi gibi faktörler değiştirilerek yüzey genişliğine ve mikro gözenek hacmine olabilecek etkileri araştırılmıştır; fakat bu olayda etkisi olacağını bildiğimiz sıcaklık faktörü sabit tutulmuştur. Bunu yapmaktaki gerekçemiz ise yukarda bahsedilen nedenlerle deney sayısını sınırlı tutabilmektir.

Fiziksel aktifleştirmenin amacı pamuk sapına gözeneklilik ve yüksek yüzey alanı kazandırmaktır. Aktifleştirici madde bu işlevini, karbonlaştırma aşamasında yapıdan su çekerek yerinde boşluklar bırakmasıyla yapmaktadır. Bu fiziksel aktifleştirme kapsamında farklı tuzların kullanılması ve farklı emdirme teknikleriyle mikro, mezo, makro gözenekli yapılar elde edilmektedir. Bizim bu çalışmamızda, adsorpsiyon olayında büyük öneme sahip olan yüksek yüzey alanlı ve mikro gözenekli bir yüzey aktif maddenin üretilmesi başarılmıştır. Ancak bu noktada şunu da itiraf etmek durumundayız. Biz bu çalışmanın ön çalışmaları bölümünde özellikle ham pamuk sapına tuz emdirme bölümünde farklı sıcaklıklarda tuz emdirme ön deneylerini çalışmayı aşırı genişletmemek için yapamadık. Dolayısıyla etkin emdirmede önemli bir faktör olduğuna inandığımız sıcaklık faktörünün de denenerek daha olumlu sonuçların alınabileceğinin başka bir ifadeyle pamuk sapından daha üstün nitelikte yüzey aktif maddelerin üretilebileceğinin ucu açıktır.

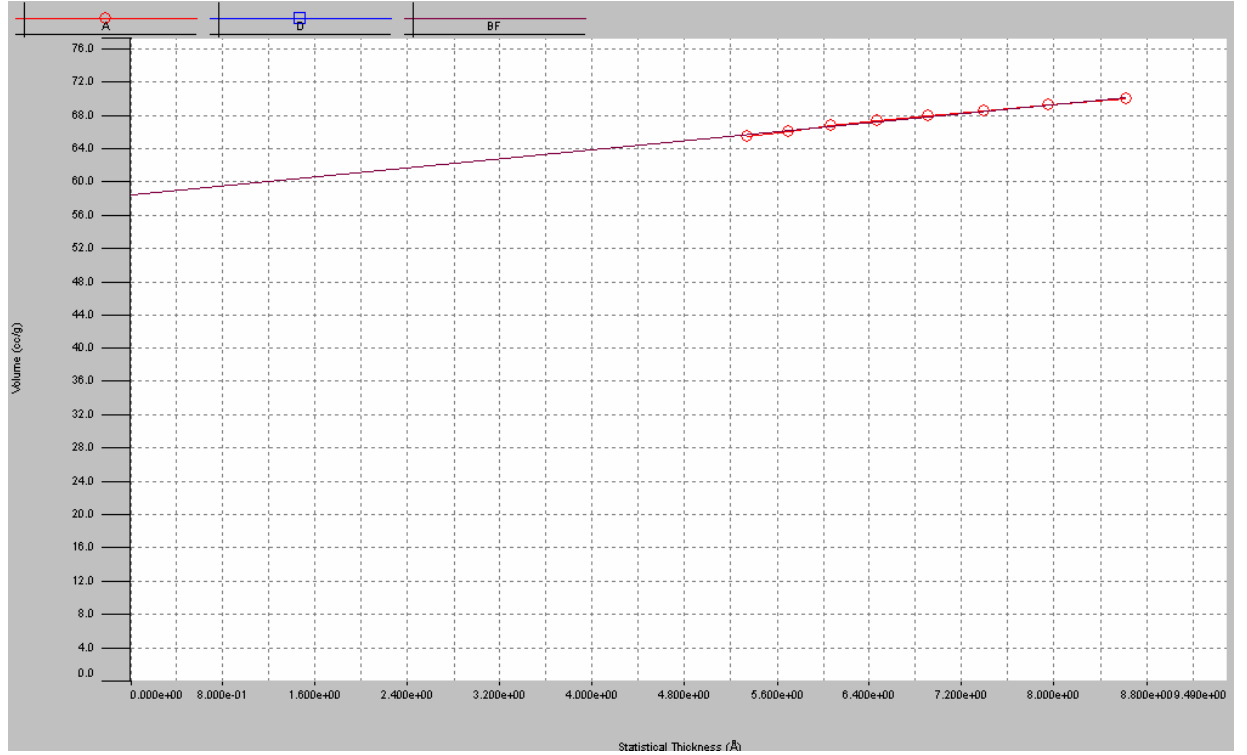
4.1. Isotherm-Linear, V-t Pilot Grafikleri ve P/P₀ - P/P₀/W Oranları

Aşağıda Çizelge 4.1’de verilen deneylere ait Isotherm-Linear ve V-t Pilot grafikleri verilmiştir.

Deney-1:



Şekil 4.1. 1. Deneysel Isotherm-Linear grafiği

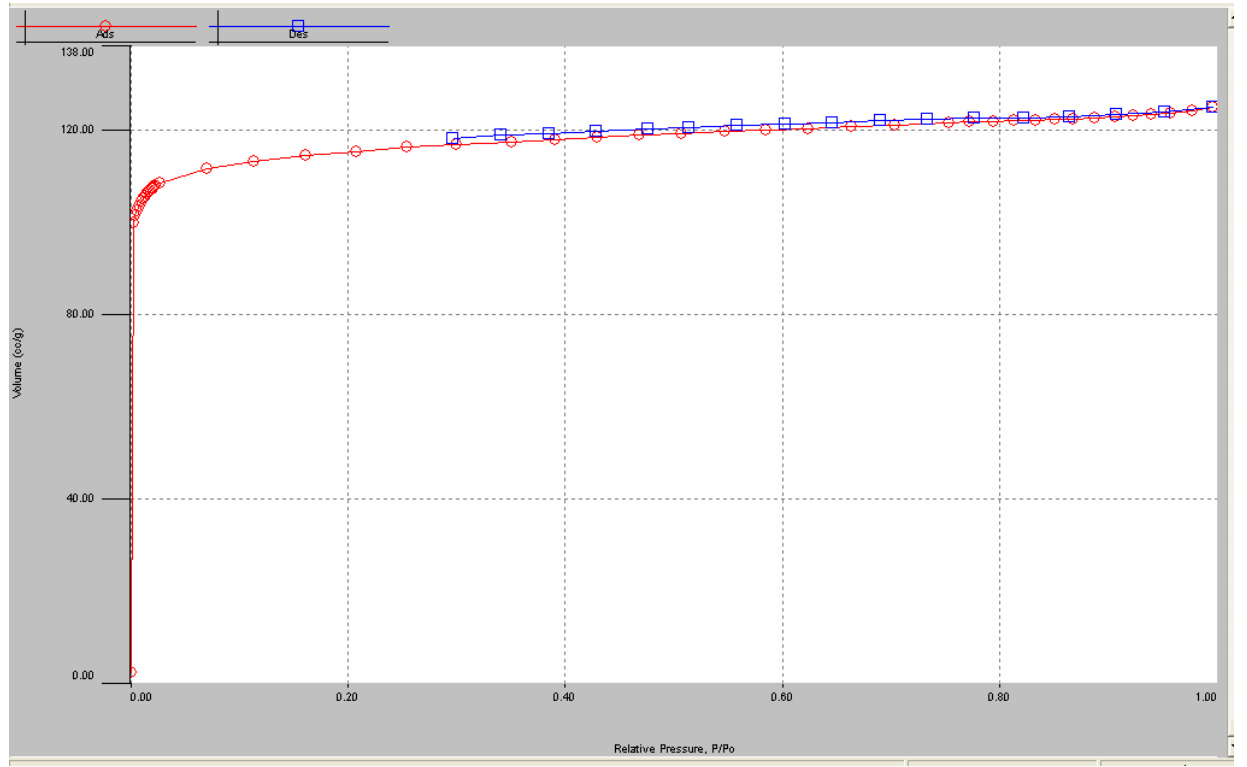


Şekil 4.2. 1. Deneysel V-t Pilot grafiği

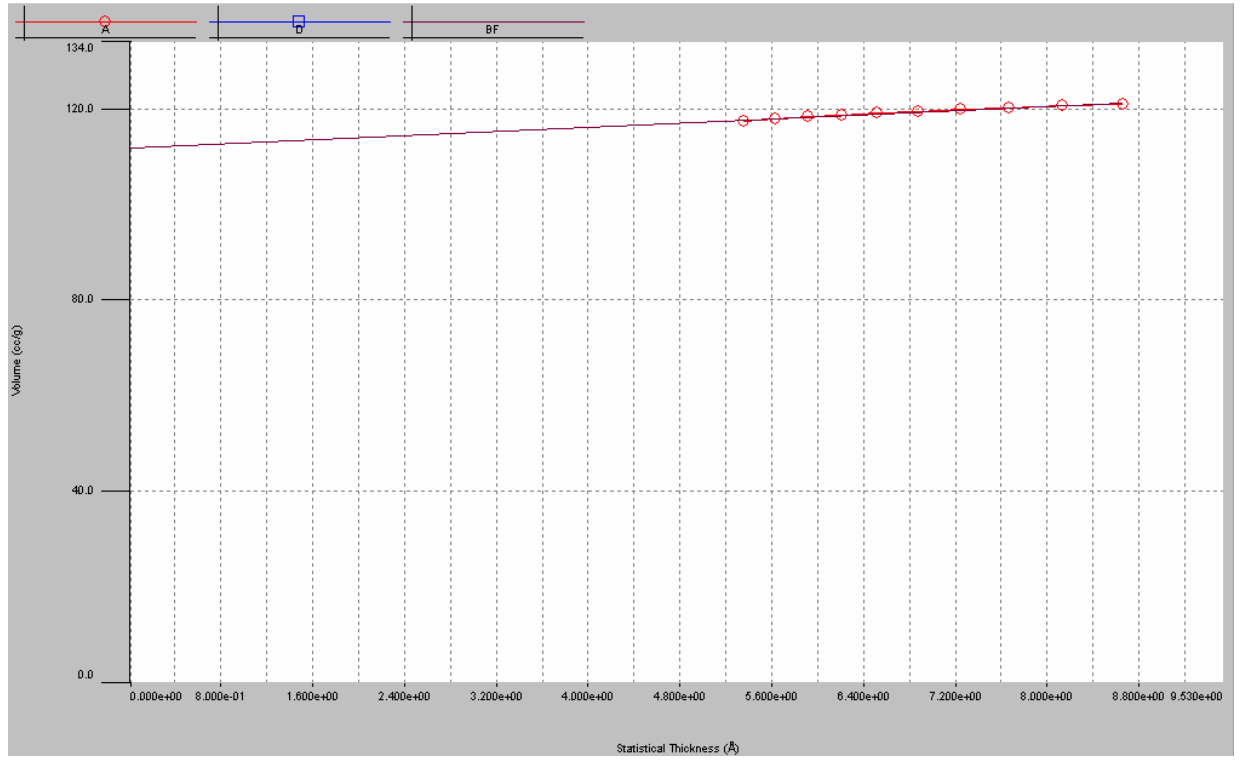
Çizelge 4.2. 1. Deney P/P₀ - P/P₀/W Oranları

P/P ₀	P/P ₀ /W (g/g)
3.00000e-05	1.3282e-02
3.92400e-03	6.4105e-02
4.42700e-03	7.0285e-02
6.00800e-03	9.2869e-02
8.27000e-03	1.2490e-01
6.42467e-01	7.0506e+00
5.83810e-01	6.4737e+00
5.25899e-01	5.8879e+00
4.70878e-01	5.5593e+00
4.13735e-01	4.9724e+00
3.54080e-01	4.3137e+00
2.95467e-01	3.6476e+00
Yüzey Alanı 309 m ² /g	

Deney:2



Şekil 4.3. 2. Deney Isotherm-Linear grafiği

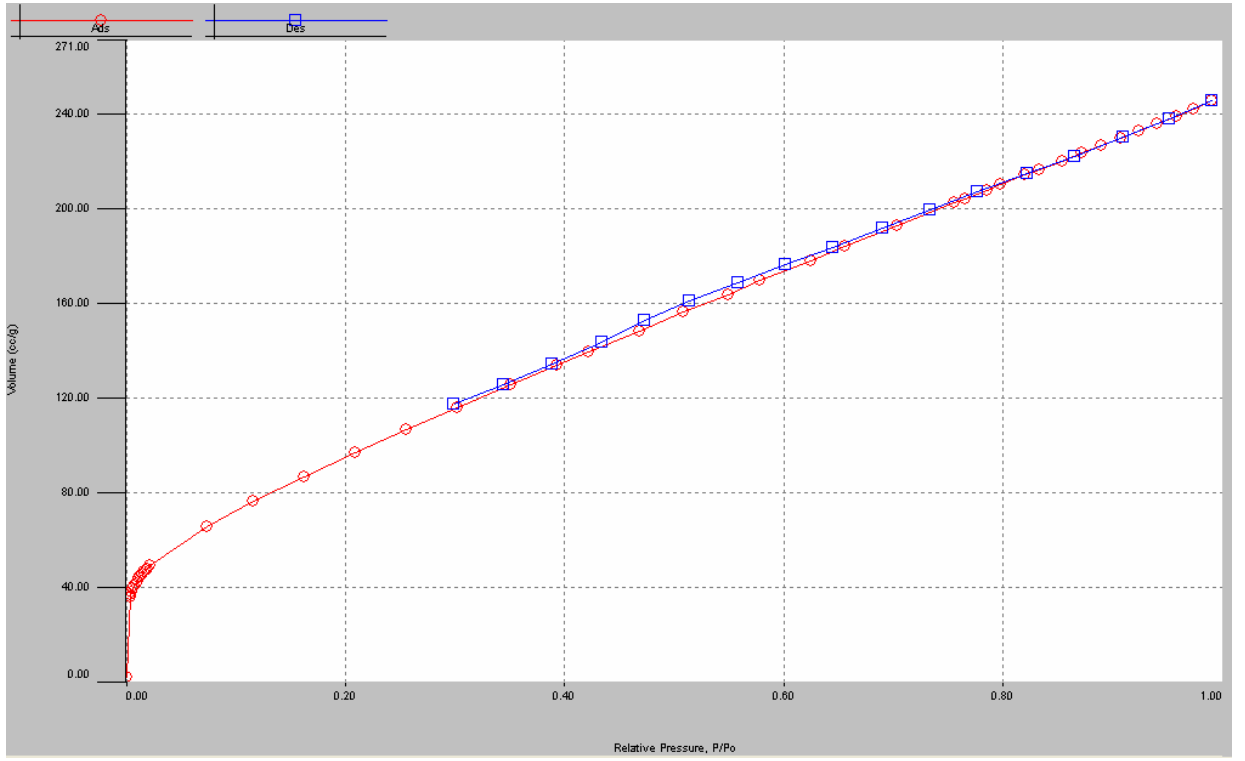


Şekil 4.4. 2. Deney V-t Pilot grafiği

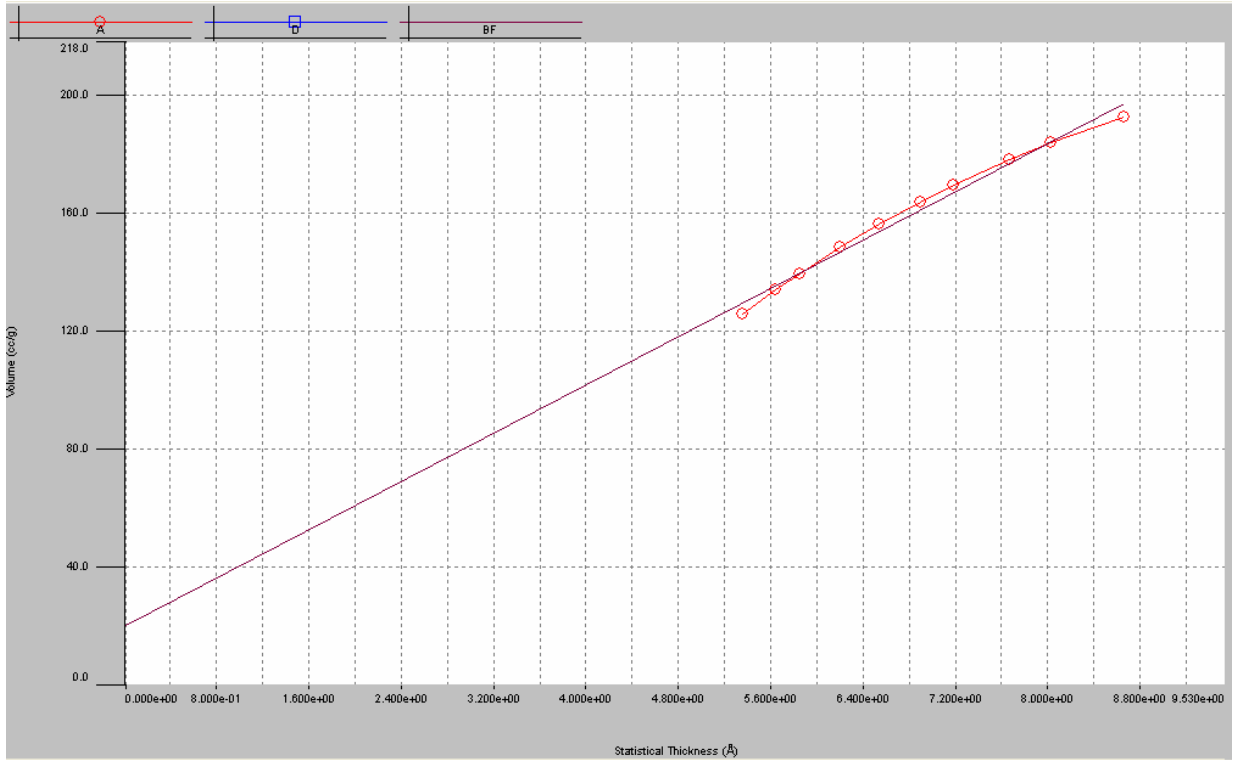
Çizelge 4. 3. 2. Deney 1 P/P₀ - P/P₀/W Oranları

P/P ₀	P/P ₀ /W(g/g)
3.00000e-05	1.0123e-02
3.77400e-03	3.0235e-02
4.99500e-03	3.9487e-02
6.57100e-03	5.1334e-02
8.38400e-03	6.4838e-02
1.03010e-02	7.8996e-02
6.46403e-01	4.2541e+00
6.02388e-01	3.9749e+00
5.58566e-01	3.6958e+00
5.14899e-01	3.4168e+00
4.76087e-01	3.1706e+00
4.29127e-01	2.8712e+00
3.85105e-01	2.5874e+00
3.41387e-01	2.3003e+00
2.97927e-01	2.0172e+00
Yüzey Alanı 527 m ² /g	

Deney:3



Şekil 4.5. 3. Deney Isotherm-Linear grafiği

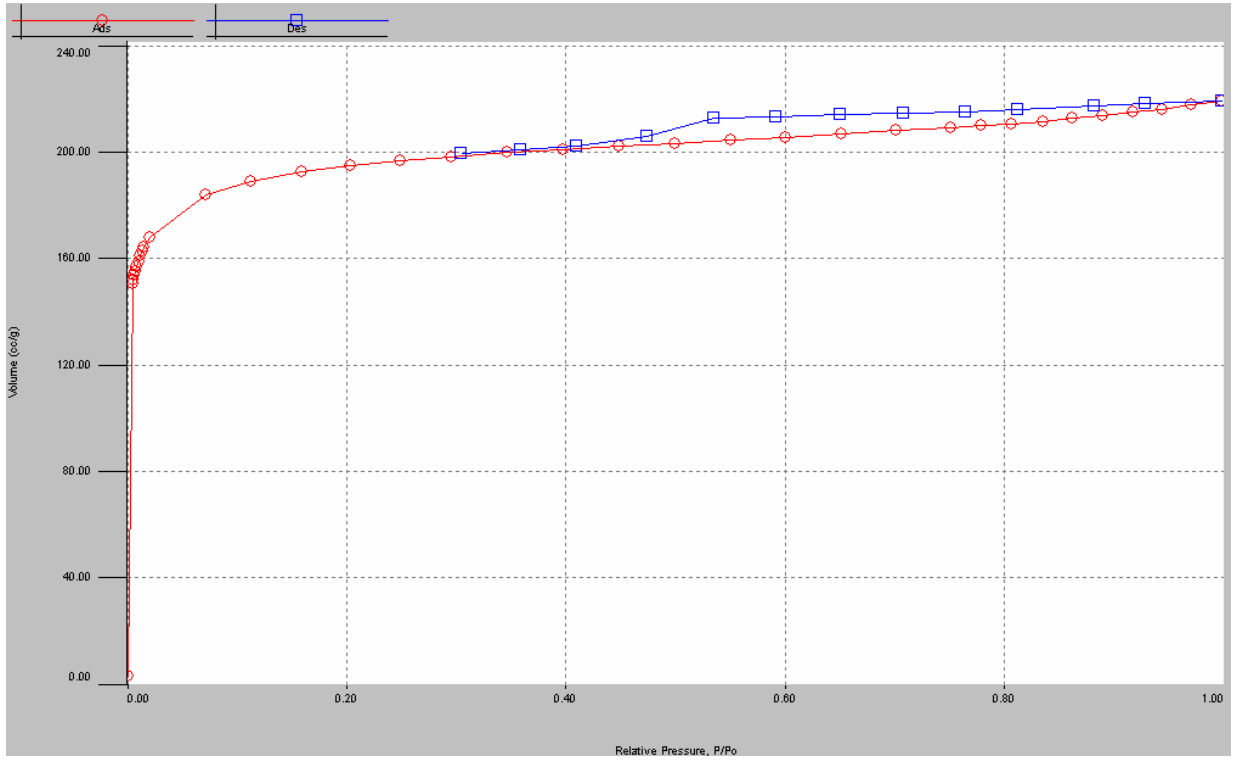


Şekil 4.6. 3. Deney V-t Pilot grafiği

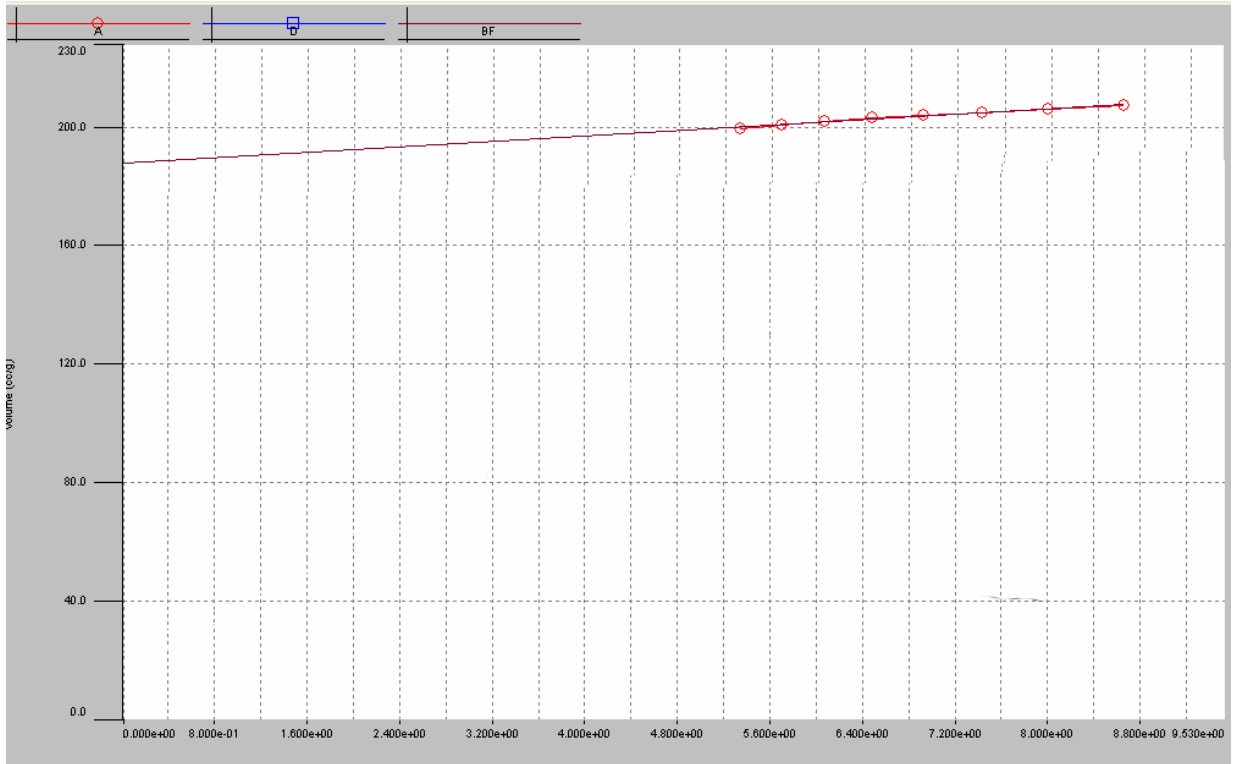
Çizelge 4.4. 3. Deney 1 P/P₀ - P/P₀/W Oranları

P/P ₀	P/P ₀ /W (g/g)
3.70000e-05	1.5747e-02
4.03300e-03	9.0444e-02
4.69000e-03	1.0180e-01
5.61100e-03	1.1796e-01
6.71400e-03	1.3687e-01
7.97000e-03	1.5780e-01
9.33600e-03	1.7985e-01
1.07750e-02	2.0232e-01
5.58030e-01	2.6460e+00
5.14278e-01	2.5555e+00
4.73740e-01	2.4775e+00
4.34656e-01	2.4214e+00
3.89326e-01	2.3184e+00
3.44033e-01	2.1899e+00
2.99572e-01	2.0451e+00
Yüzey Alanı 683 m ² /g	

Deney: 4



Şekil 4.7. 4. Deneysel Isotherm-Linear grafiği

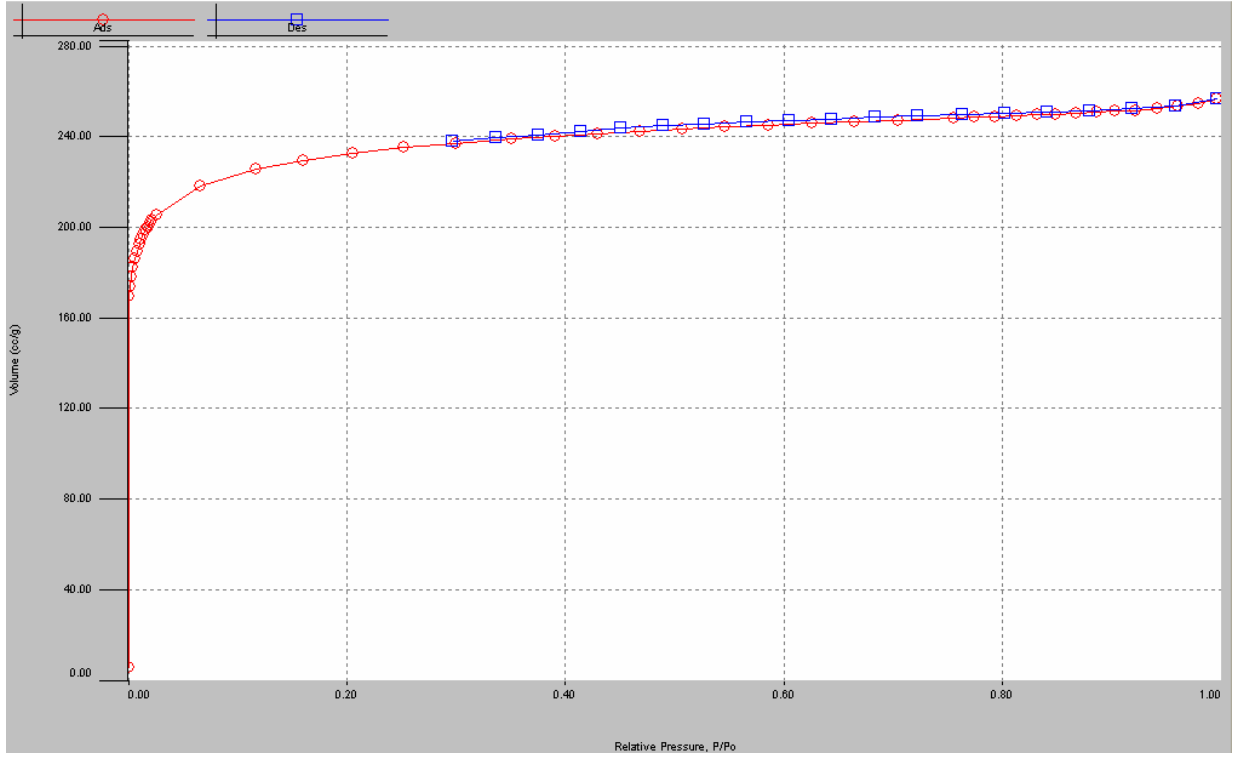


Şekil 4.8. 4. Deneysel V-t Pilot grafiği

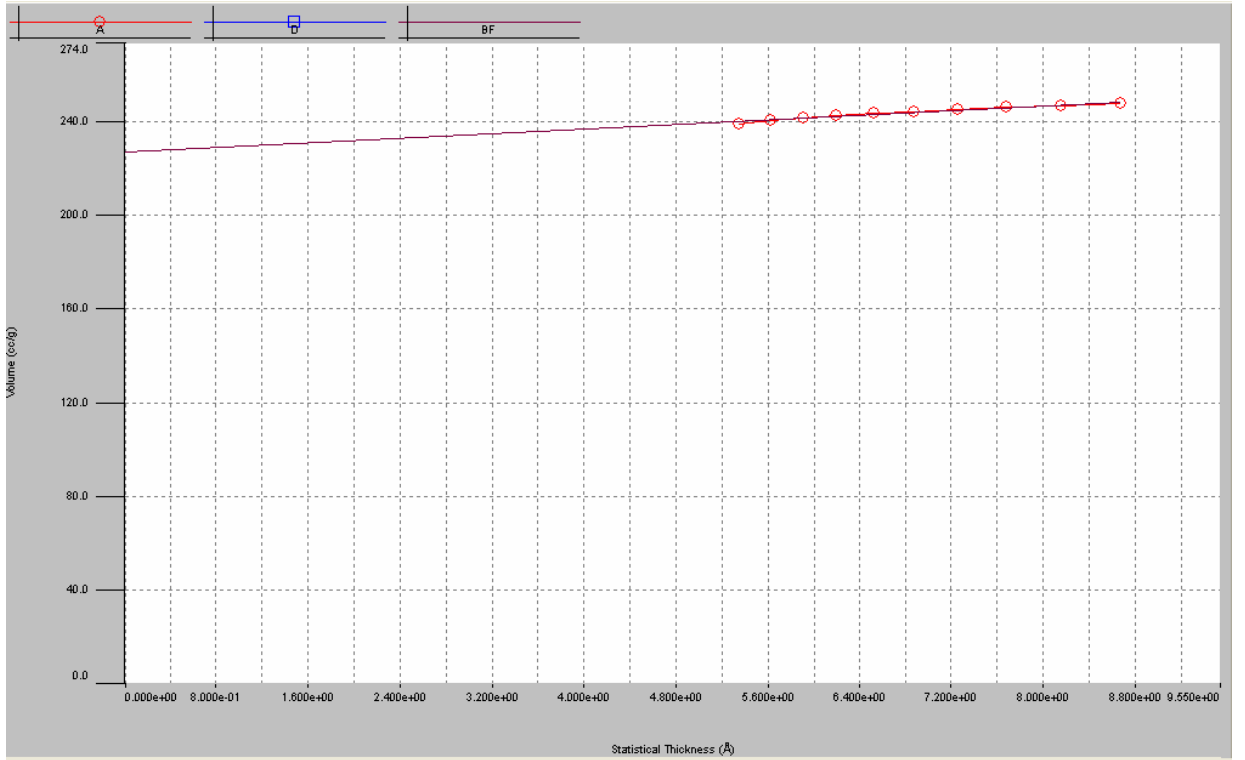
Çizelge 4.5.4. Deney 1 P/P₀ - P/P₀/W Oranları

P/P ₀	P/P ₀ /W (g/g)
2.90000e-05	7.9599e-03
5.06000e-03	2.6895e-02
5.75200e-03	3.0276e-02
6.59000e-03	3.4334e-02
7.59000e-03	3.9129e-02
8.75200e-03	4.4640e-02
1.00840e-02	5.0889e-02
1.26650e-02	6.2804e-02
6.50951e-01	2.4344e+00
5.92693e-01	2.2232e+00
5.35840e-01	2.0166e+00
4.74051e-01	1.8427e+00
4.10138e-01	1.6211e+00
3.59852e-01	1.4319e+00
3.04301e-01	1.2200e+00
Yüzey Alanı 934 m ² /g	

Deney: 5



Şekil 4.9. 5. Deneysel Isotherm-Linear grafiği



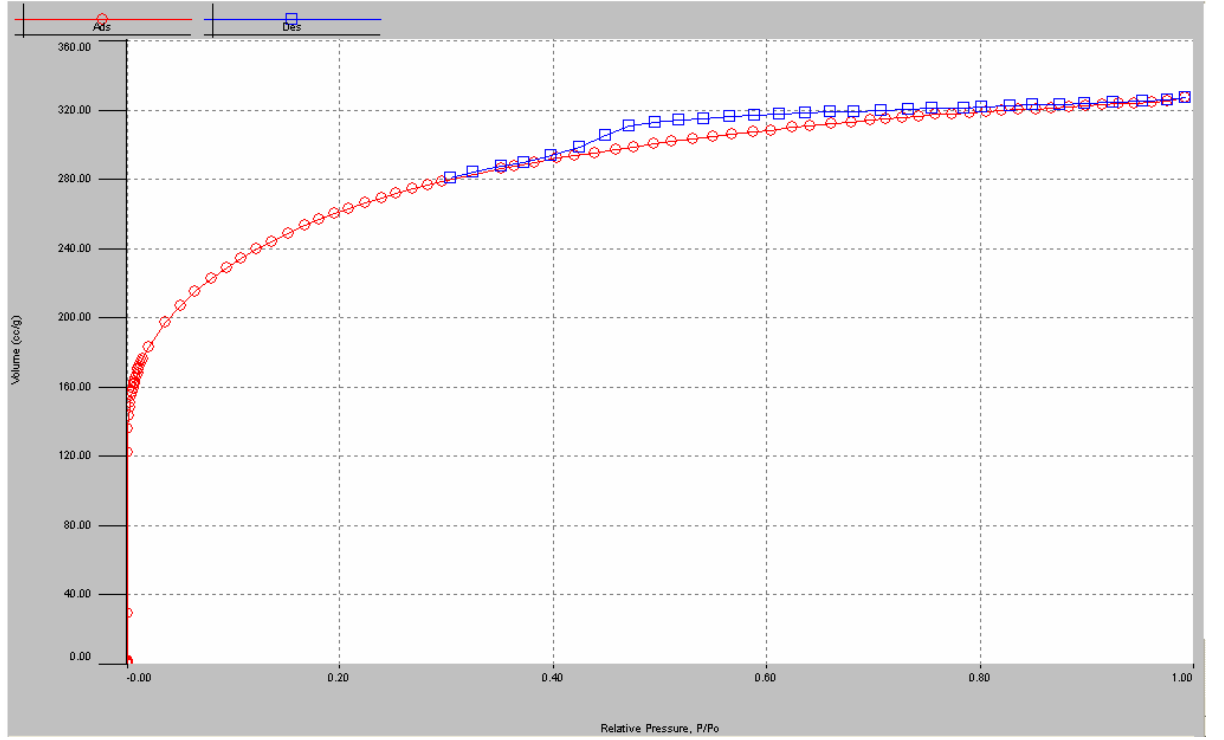
Şekil 4.10. 5. Deneysel V-t Pilot grafiği

Çizelge 4.6. 5. Deney 1 P/P₀ - P/P₀/W Oranları

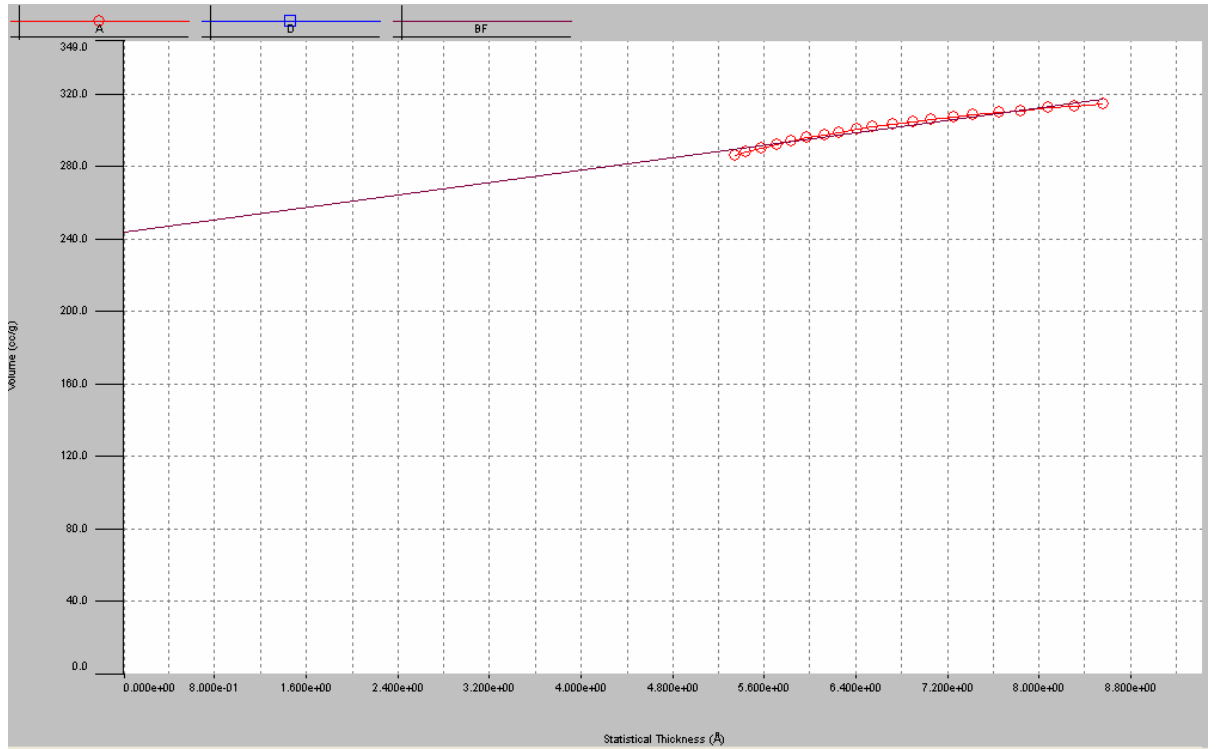
P/P ₀	P/P ₀ /W (g/g)
2.90000e-05	4.1015e-03
1.90600e-03	9.0015e-03
2.61400e-03	1.2034e-02
3.61500e-03	1.6237e-02
4.93000e-03	2.1638e-02
6.55100e-03	2.8160e-02
8.44200e-03	3.5637e-02
1.04730e-02	4.3534e-02
1.25390e-02	5.1457e-02
1.45620e-02	5.9130e-02
1.64610e-02	6.6264e-02
1.82430e-02	7.2913e-02
1.98860e-02	7.9005e-02
2.14130e-02	8.4643e-02
2.28220e-02	8.9811e-02
2.63270e-02	1.0258e-01
6.69760e-02	2.4532e-01
1.17630e-01	4.1675e-01
1.60506e-01	5.5886e-01
2.06552e-01	7.0957e-01
2.52963e-01	8.6002e-01
3.00031e-01	1.0114e+00
3.51357e-01	1.1755e+00
3.91370e-01	1.3026e+00
4.30617e-01	1.4268e+00
4.68374e-01	1.5457e+00
5.07218e-01	1.6673e+00
5.46304e-01	1.7893e+00
5.86070e-01	1.9130e+00
6.26528e-01	2.0379e+00
6.65790e-01	2.1590e+00
7.04941e-01	2.2788e+00
7.55004e-01	2.4313e+00
7.74371e-01	2.4914e+00
7.93710e-01	2.5506e+00
8.13647e-01	2.6113e+00
8.32102e-01	2.6668e+00
8.49235e-01	2.7179e+00
8.68245e-01	2.7740e+00
8.86174e-01	2.8266e+00
9.03226e-01	2.8755e+00
9.22769e-01	2.9316e+00
9.42115e-01	2.9847e+00
9.61059e-01	3.0345e+00
9.79412e-01	3.0785e+00
9.96837e-01	3.1058e+00
9.58817e-01	3.0227e+00
9.19278e-01	2.9129e+00
8.80616e-01	2.7999e+00
8.41924e-01	2.6839e+00
8.02977e-01	2.5652e+00

7.63731e-01	2.4443e+00
7.22658e-01	2.3181e+00
6.83368e-01	2.1982e+00
6.44538e-01	2.0791e+00
6.05948e-01	1.9599e+00
5.66979e-01	1.8394e+00
5.27835e-01	1.7177e+00
4.90042e-01	1.6003e+00
4.51956e-01	1.4830e+00
4.14148e-01	1.3671e+00
3.75318e-01	1.2458e+00
3.36532e-01	1.1232e+00
2.97679e-01	9.9972e-01
Langmuir summary	
Surface Area = 1101.990 m ² /g	

Deney: 6



Şekil 4.11. 6. Deney Isotherm-Linear grafiği



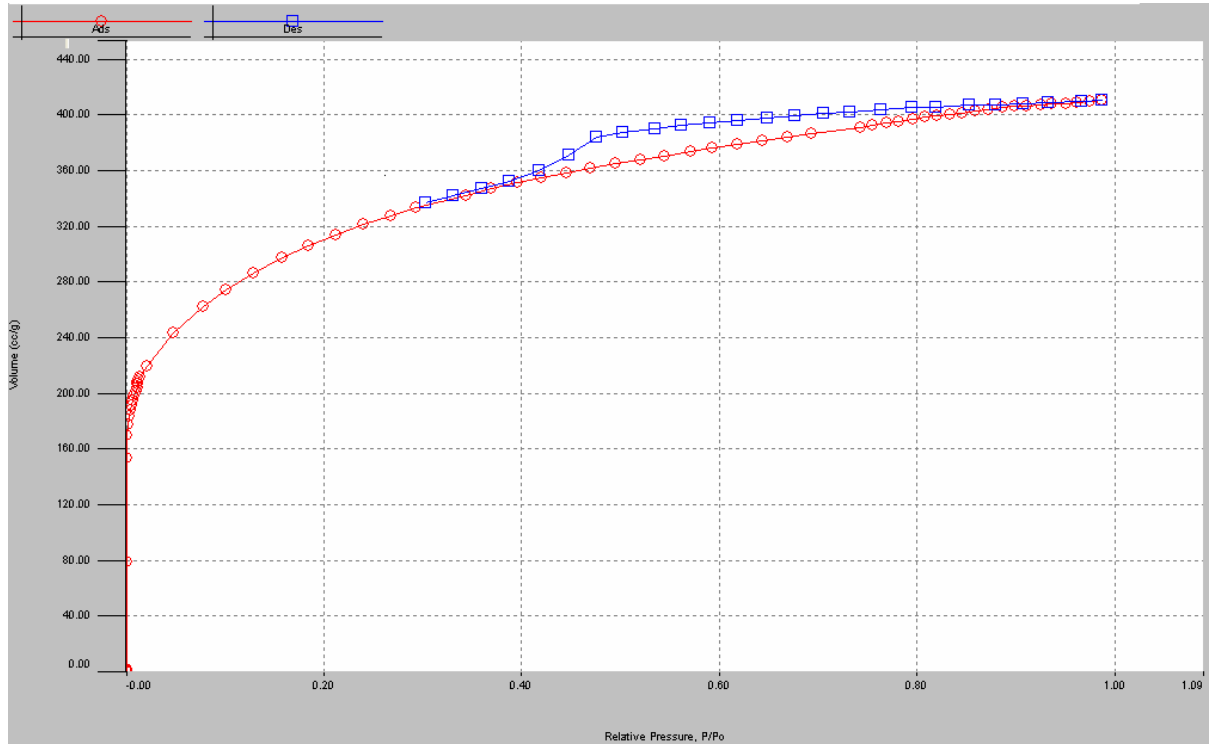
Şekil 4.12. 6. Deney V-t Pilot grafiği

Çizelge 4.7. 6. Deney 1 P/P₀ - P/P₀/W Oranları

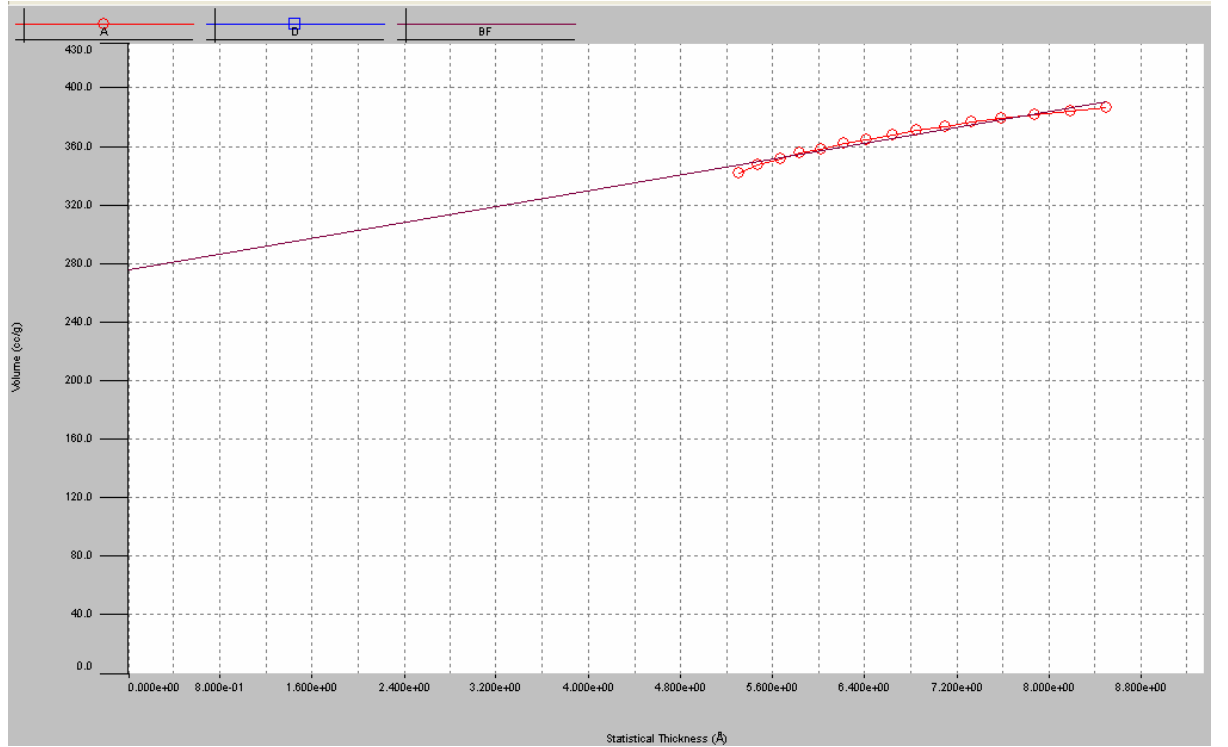
P/P ₀	P/P ₀ /W(g/g)
8.01000e-04	5.2493e-03
1.63100e-03	9.5897e-03
2.41800e-03	1.3522e-02
3.30600e-03	1.7829e-02
3.92800e-03	2.0819e-02
4.98600e-03	2.5737e-02
5.57800e-03	2.8417e-02
6.42500e-03	3.2240e-02
7.32300e-03	3.6203e-02
7.92000e-03	3.8798e-02
8.69400e-03	4.2160e-02
9.50500e-03	4.5635e-02
1.02580e-02	4.8816e-02
1.11710e-02	5.2645e-02
1.19620e-02	5.5951e-02
1.28630e-02	5.9658e-02
1.34720e-02	6.2148e-02
1.44470e-02	6.6093e-02
1.51060e-02	6.8744e-02
2.13470e-02	9.3189e-02
3.67540e-02	1.4915e-01
5.04960e-02	1.9524e-01
6.42980e-02	2.3946e-01
7.95870e-02	2.8608e-01
9.44820e-02	3.2982e-01
1.07121e-01	3.6606e-01
1.21739e-01	4.0691e-01
1.36255e-01	4.4637e-01
1.51661e-01	4.8738e-01
1.67448e-01	5.2842e-01
1.80309e-01	5.6182e-01
1.94147e-01	5.9739e-01
2.08566e-01	6.3396e-01
2.23654e-01	6.7176e-01
2.39061e-01	7.0987e-01
2.52180e-01	7.4193e-01
2.67744e-01	7.7988e-01
2.82339e-01	8.1529e-01
2.95112e-01	8.4661e-01
3.50476e-01	9.8008e-01
3.63595e-01	1.0107e+00
3.82945e-01	1.0566e+00
4.03186e-01	1.1041e+00
4.19483e-01	1.1425e+00
4.38735e-01	1.1874e+00
4.58558e-01	1.2338e+00
4.75385e-01	1.2727e+00
4.93467e-01	1.3145e+00
5.10962e-01	1.3546e+00
5.30221e-01	1.3990e+00
5.49656e-01	1.4429e+00
5.66290e-01	1.4809e+00

5.86562e-01	1.5266e+00
6.03056e-01	1.5640e+00
6.23943e-01	1.6112e+00
6.40455e-01	1.6486e+00
6.60482e-01	1.6932e+00
6.78225e-01	1.7328e+00
6.96572e-01	1.7738e+00
7.10740e-01	1.8052e+00
7.26765e-01	1.8414e+00
7.41787e-01	1.8748e+00
7.57664e-01	1.9104e+00
Yüzey Alanı 1379 m ² /g	

Deney: 7



Şekil 4.13. 7. Deney Isotherm-Linear grafiği

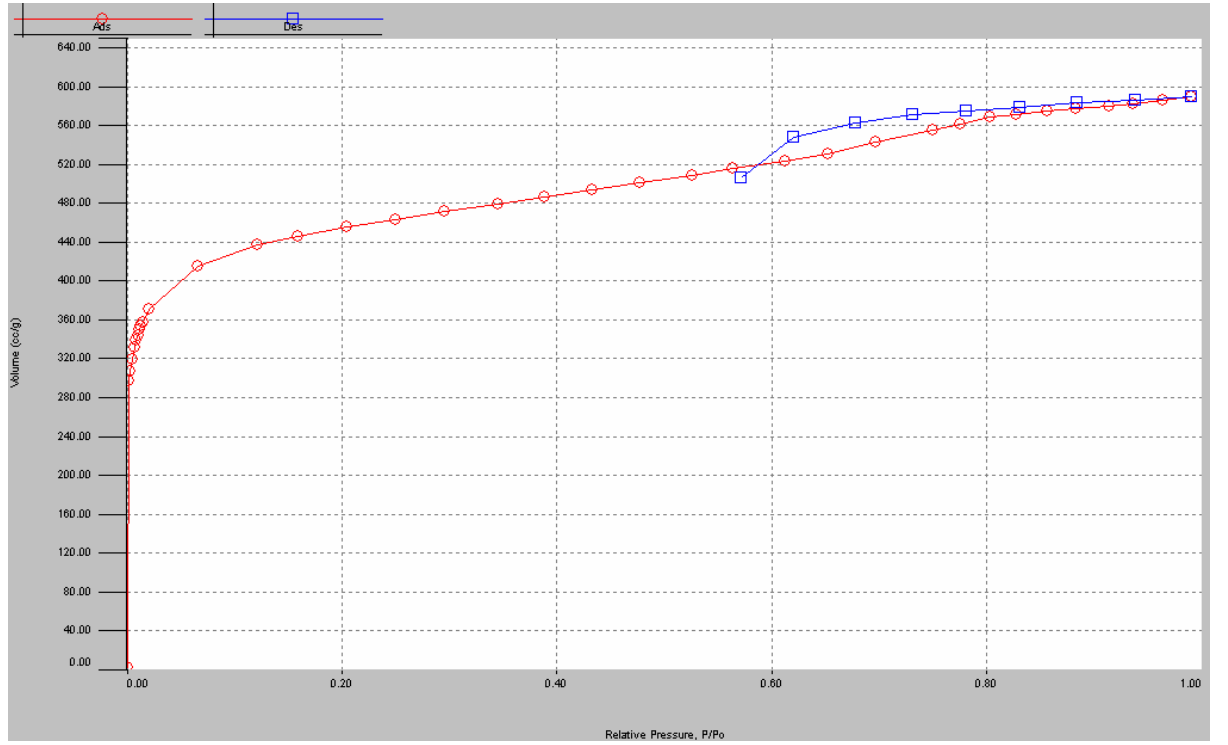


Şekil 4.14. 7. Deney V-t Pilot grafiği

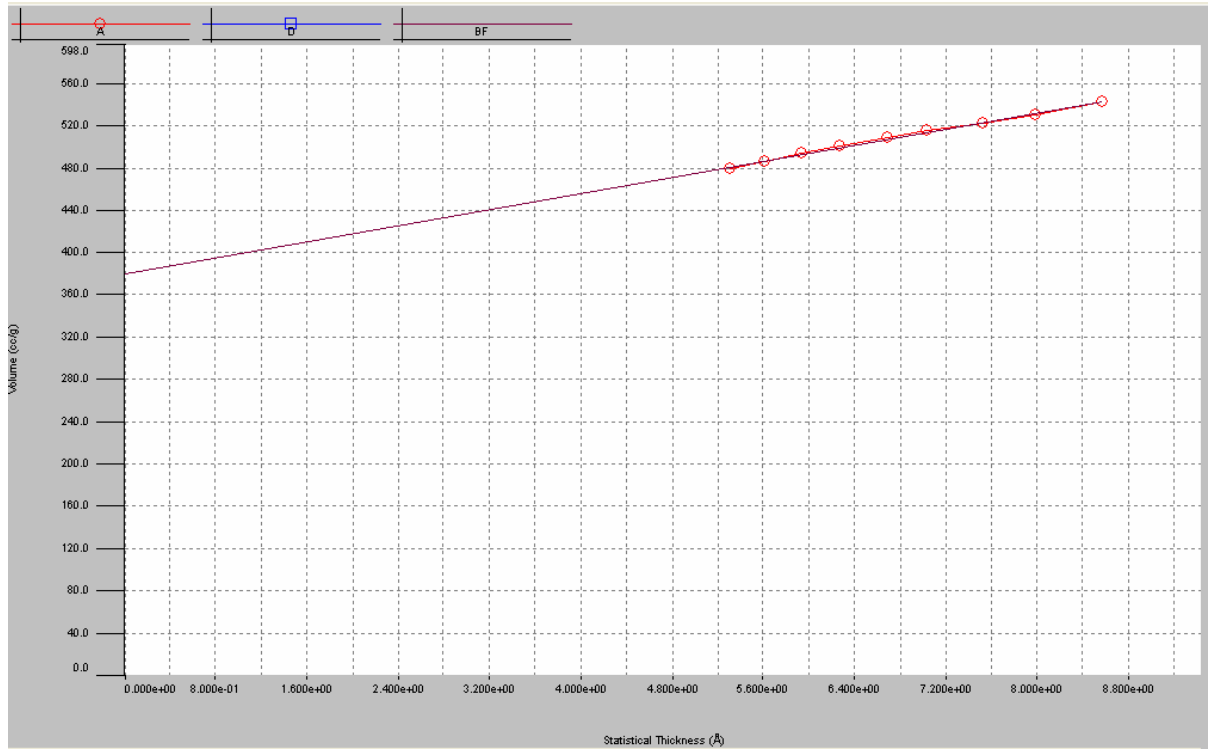
Çizelge 4.8. 7. Deney 1 P/P₀ - P/P₀/W Oranları

P/P ₀	P/P ₀ /W (g/g)
9.99694e-03	3.9617e-02
1.09713e-02	4.3021e-02
1.20902e-02	4.6918e-02
1.30775e-02	5.0298e-02
1.41306e-02	5.3870e-02
1.50960e-02	5.7124e-02
2.08029e-02	7.5953e-02
4.80419e-02	1.5792e-01
7.75057e-02	2.3638e-01
1.02371e-01	2.9830e-01
1.29522e-01	3.6189e-01
1.59033e-01	4.2776e-01
1.85031e-01	4.8414e-01
2.12037e-01	5.4100e-01
2.40878e-01	6.0002e-01
2.67431e-01	6.5417e-01
2.94153e-01	7.0677e-01
Yüzey Alanı 1456 m ² /g	

Deney: 8



Şekil 4.15. 8. Deney Isotherm-Linear grafiği



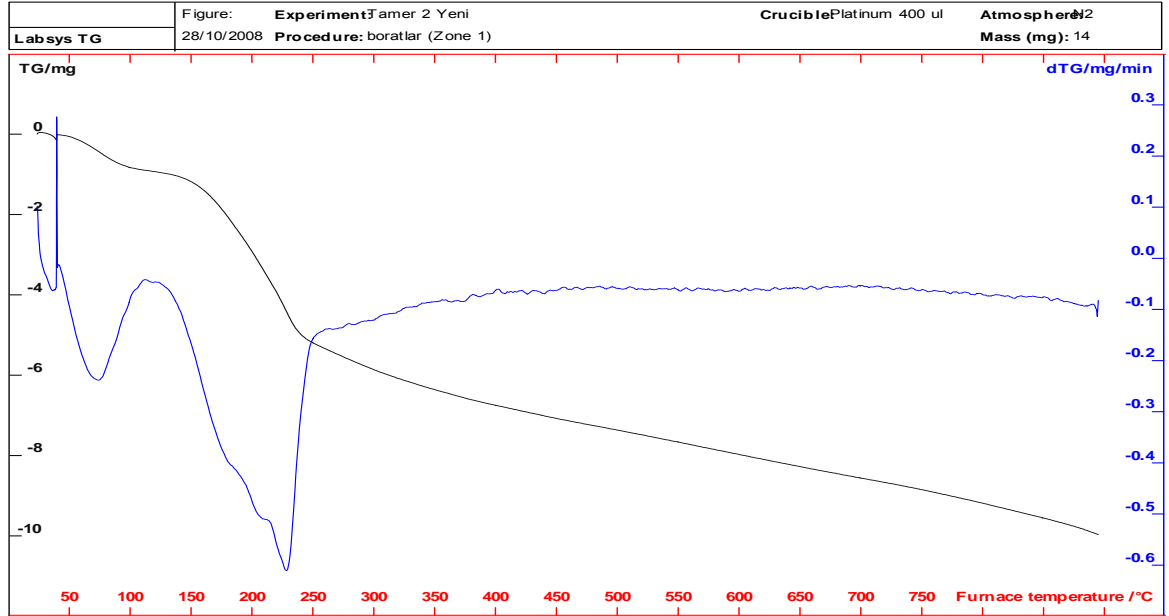
Şekil 4.16. 8. Deney V-t Pilot grafiği

Çizelge 4.9. 8. Deney 1 P/P₀ - P/P₀/W Oranları

P/P ₀	P/P ₀ /W (g/g)
5.90000e-05	2.3524e-02
2.60100e-03	6.9938e-03
3.50200e-03	9.1088e-03
5.11200e-03	1.2784e-02
7.22500e-03	1.7445e-02
8.81400e-03	2.0849e-02
1.04840e-02	2.4362e-02
1.21240e-02	2.7743e-02
1.35200e-02	3.0601e-02
1.50050e-02	3.3595e-02
2.12400e-02	4.5856e-02
6.65210e-02	1.2818e-01
1.21835e-01	2.2305e-01
1.59521e-01	2.8589e-01
2.04972e-01	3.5987e-01
2.50755e-01	4.3248e-01
2.95260e-01	5.0130e-01
Yüzey Alanı 2053 m ² /g	

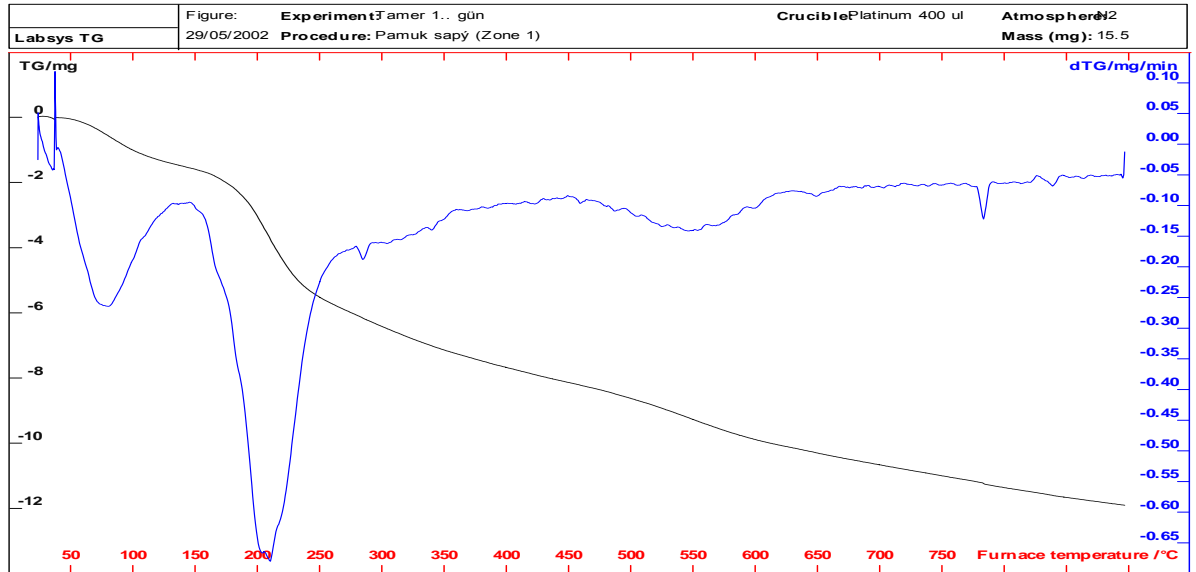
4.2. TGA Sonuclari:

1- %40'lik $ZnCl_2$ cozeltisiyle hazirlanmis pamuk sapinin azot atmosferinde cekilmis TG-DTG grafigi



Şekil 4.17. %40'lik $ZnCl_2$ cozeltisiyle hazirlanmis pamuk sapinin azot atmosferinde cekilmis TG-DTG grafigi

2- %50'lik $ZnCl_2$ cozeltisiyle hazirlanmis pamuk sapinin azot atmosferinde cekilmis TG-DTG grafigi



Şekil 4.18. %50'lik $ZnCl_2$ cozeltisiyle hazirlanmis pamuk sapinin azot atmosferinde cekilmis TG-DTG grafigi

Şekil 4.17.'de %40'lık $ZnCl_2$ içeren çözeltiye 4 gr. pamuk sapının konulup 3 gün bekletilmesi sonucu elde edilen pamuk sapı kabuklarının $10^{\circ}C/dk.$ ısıtma hızıyla elde edilmiş TG/DTA grafiği verilmiştir.

Şekil 4.17.'de görüleceği gibi DT grafiğinde 2 adet büyük pik görülmektedir. Bunlardan birincisi $50^{\circ}C$ 'de başlayıp $100^{\circ}C$ 'de bitmektedir. Diğeri ise $100^{\circ}C$ 'den $900^{\circ}C$ 'ye kadar devam etmektedir. İlk pik pamuk sapında bulunan suyun buharlaşmasını, 2. pik ise pamuk sapının termal bozunmasını göstermektedir.

Şekil 4.18.'de %50'lik $ZnCl_2$ içeren 4 gr. pamuk sapının 3 gün bekletilmesi sonucu $10^{\circ}C/dk.$ ısıtma hızıyla çekilen TG/DTG grafikleri verilmiştir.

Şekil 4.18.'de görüleceği gibi tıpkı %40'lık $ZnCl_2$ varlığında olduğu gibi ilk $120^{\circ}C$ 'ye kadar olan kütle kaybının yapıda bulunan sudan kaynaklandığını söyleyebiliriz. $120^{\circ}C$ ve $250^{\circ}C$ aralığında olan pik ile $450^{\circ}C$ ve $650^{\circ}C$ olan pikler pamuk sapındaki bozunmayı göstermektedir. Fakat $450^{\circ}C$ ve $650^{\circ}C$ 'de görülen pik fazla keskin olmadığından dolayı bir ara kademe bozunması olduğunu söyleyebiliriz.

%40'lık $ZnCl_2$ varlığında ve $900^{\circ}C$ 'ye kadar olan ısıtmada pamuk sapındaki toplam kütle kaybı %70 civarında iken, %50'lik $ZnCl_2$ varlığında ise bu kayıp %75'i geçmektedir. Her iki durum için elde edilen aktif karbonların yüzey alanları 40'lık ve %50'lik $ZnCl_2$ varlığında $934 m^2/gr$ ve $1456 m^2/gr$ olarak bulunduğu Çizelge 4.1. de 4. ve 7. deneylerde verilmiştir.

4.3. $ZnCl_2$ Emdirilmiş Pamuk Sapının Termal Bozunma Kinetiği

Şekil 1.17. ve 4.18.'de verilen %40'lık ve %50'lik $ZnCl_2$ içeren çözeltilerde bekletilen pamuk saplarının termal davranışı, Coats ve Redfern eşitliğine göre (Eşitlik 1.17), TG eğrileri göz önüne alınarak değerlendirilirse Çizelge 4.10. ve 4.11.'deki sonuçlar elde edilir.

Çizelge 4.10. %40 Çinko klorür içeren çözeltide bekletilen pamuk sapının azot ortamında termal bozundurulması sonucu Coats-Redfern Eşitliğinde elde edilen Arrhenius sabitleri

Kinetik Model	E/R	Sabit	R ²	
F0	I.bölge	4122.01	-4.47	0.948
	II.Bölge	260.89	-14.565	0.5456
F1/2	I.bölge	5249.70	-1.878	0.985
	II.Bölge	417.54	-14.296	0.796
F2/3	I.bölge	5703.62	-0.841	0.991
	II.Bölge	472.09	-14.202	0.846
F1	I.bölge	6747.817	1.526	0.994
	II.Bölge	-584.69	-14.011	0.9097
F3/2	I.bölge	5249.70	-1.878	0.985
	II.Bölge	417.54	-14.296	0.796
F2	I.bölge	10897.64	10.93	0.948
	II.Bölge	950.60	-13.394	0.971
R _n (n=2)	I.bölge	5249.70	-2.571	0.985
	II.Bölge	417.54	-14.989	0.796
D1	I.bölge	9189.188	4.690	0.959
	II.Bölge	2189.60	-14.327	0.976
D2	I.bölge	10508.28	7.733	0.978
	II.Bölge	2391.91	-13.978	0.983
D3	I.bölge	12371.43	10.870	0.992
	II.Bölge	2614.20	-14.717	0.989
D4	I.bölge	11106.36	8.00	0.984
	II.Bölge	2465.10	-14.952	0.985

Çizelge 4.11. %50 Çinko klorür içeren çözeltide bekletilen pamuk sapının azot ortamında termal bozundurulması sonucu Coats-Redfern Eşitliğinde elde edilen Arrhenius sabitleri

Kinetik Model	E/R	Sabit	R ²	
F0	I.bölge	4161.53	-4.47	0.905
	II.Bölge	949.22	-13.443	0.930
F1/2	I.bölge	5631.712	-1.215	0.959
	II.Bölge	1215.10	-13.01	0.974
F2/3	I.bölge	6219.001	0.078	0.972
	II.Bölge	1309.40	-12.850	0.983
F1	I.bölge	7552.54	3.00	0.989
	II.Bölge	1506.585	-12.530	0.989
F3/2	I.bölge	5631.712	-1.215	0.959
	II.Bölge	1215.111	-13.01	0.974
F2	I.bölge	12811.75	14.479	0.997
	II.Bölge	2166.851	-11.464	0.984
R _n (n=2)	I.bölge	5631.712	-1.908	0.959
	II.Bölge	1215.11	-13.699	0.974
D1	I.bölge	9299.550	4.758	0.923
	II.Bölge	3494.825	-12.182	0.987
D2	I.bölge	11022.96	8.585	0.95
	II.Bölge	3833.671	-11.622	0.992
D3	I.bölge	13439.044	12.781	0.976
	II.Bölge	4219.01	-12.111	0.995
D4	I.bölge	11801.985	9.201	0.961
	II.Bölge	3960.431	-12.513	0.994

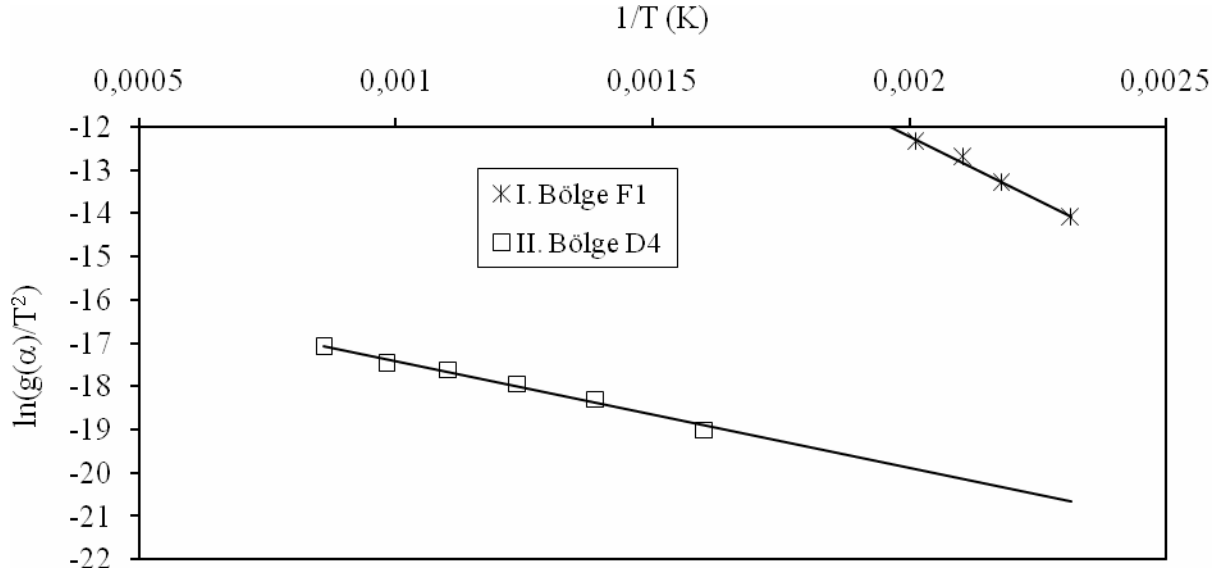
Çizelge 4.10. ve Çizelge 4.11.'de elde edilen sonuçlar Şekil 4.17. ve Şekil 4.18.'de verilen TG eğrileri iki bölgeye ayrılarak Çizelge 1.3.'de $g(\alpha)$ fonksiyonları için ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.10.'da, %40 $ZnCl_2$ içeren çözeltide bekletilen pamuk saplarının termal bozunmasının farklı kuvvetli modellere göre değerlendirilmesi verilmiştir. Bu çizelgede görüleceği gibi 1. bölgenin daha çok 2/3'üncü ve 1. Derecede reaksiyona göre bozunduğuna, 2. Bölgenin ise 2 boyutlu ve 4 boyutlu difüzyon modellerine göre bozunduğuna elde edilen reaksiyon katsayılarına göre karar verebiliriz.

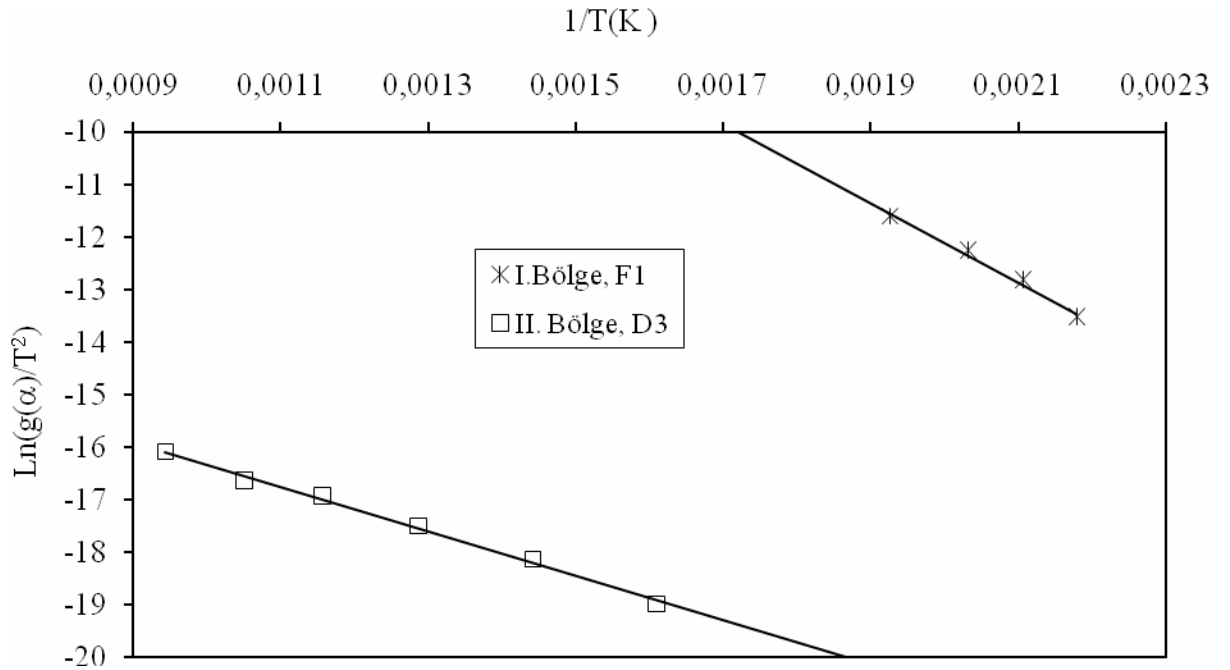
Çizelge 4.11.'de ise %50 $ZnCl_2$ içinde bekletilen pamuk saplarının azot ortamındaki termal bozunmasının Coats-Redfern eşitliğine göre Çizelge 1.3.'de geçen farklı kuvvetli modellere göre değerlendirilmesi sonucu elde edilen E/R ve reaksiyon katsayıları verilmiştir. Çizelge 4.11.'e göre, Şekil 4.18.'de verilen 1. bölgenin kinetik bozunma modeli 1. ve 2. dereceden olmasına karşın, 2.bölgenin kinetik bozunma modeli 2 ve 3 boyutlu difüzyon kontrollüdür.

Sonuç olarak gerek Çizelge 4.10.'da gerekse Çizelge 4.11.'de elde edilen kinetik bilgiler ışığında $ZnCl_2$ çözeltilerinde bekletilen pamuk saplarının termal bozunmasının 2 adımda gerçekleştiği; 1.adımın 1.dereceden bir kinetik modele göre, 2. adımın ise kinetikle birlikte difüzyon kontrollü bozunduğunu söyleyebiliriz. 2. adımda difüzyonun etkin olmasının nedeni büyük olasılıkla mikro gözeneklerin sayısının artmasıyla pamuk saplarının iç kısmındaki kinetiksel bozunmanın yüksek sıcaklıklarda hızlı gerçekleşmesi fakat bozunma ürünü olan gazların katının iç kısımlarından katı yüzeyine geçişinin oldukça yavaş olmasıdır.

Çizelge 4.10.'da ve Çizelge 4.11.'de gerek 1. ve gerekse 2. bölgeyi temsil eden en iyi kuvvetli modeller için eşitlik 1.17'de verilen $1/T$ ye karşılık $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ grafikleri çizilmiş, elde edilen sonuçlar Şekil 4.19'da ve Şekil 4.20.'de verilmiştir.



Şekil 4.19. %40 ZnCl₂ içeren çözeltide bekletilen pamuk sapının azot ortamında termal bozunmasıyla elde edilen 1/T' ye karşılık $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ grafiği



Şekil 4.20. %50 ZnCl₂ içeren çözeltide bekletilen pamuk sapının azot ortamında termal bozunmasıyla elde edilen 1/T' ye karşılık $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ grafiği

Her iki şekilde de görüleceği gibi $1/T$ ' ye karşılık $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ oldukça lineer olup bozunmayı iyi bir şekilde temsil etmektedir.

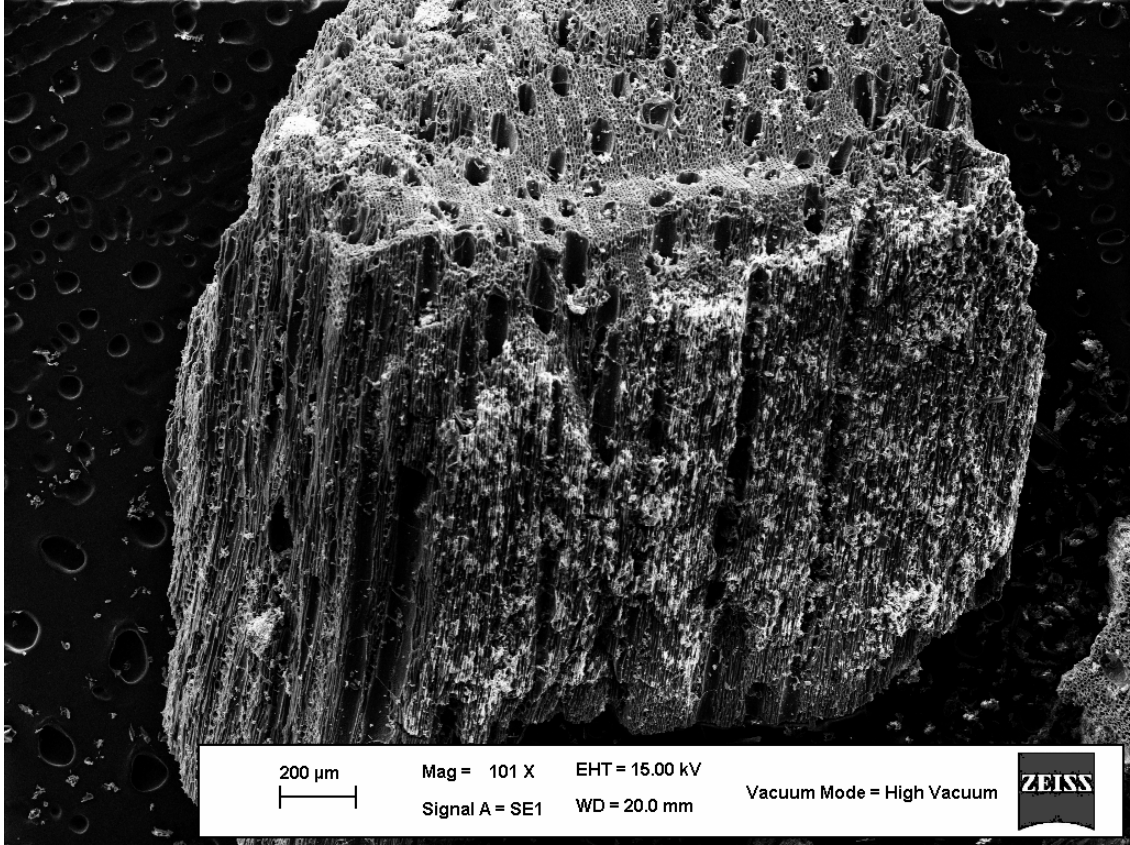
Sonuç olarak $ZnCl_2$ 'ce doyurulmuş pamuk saplarının termal bozunmasına bakılacak olursa yapının mikro gözeneklerini artıran 2. adımın, aktif karbon hazırlanırken göz önüne alınması önem arz etmektedir. Bu nedenle Şekil 4.18.'e göre karbonizasyonun 2. adım bitiş sıcaklığı olan $650^{\circ}C$ 'nin üstündeki sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi zorunludur.

4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu ile Elde Edilen Sonuçlar

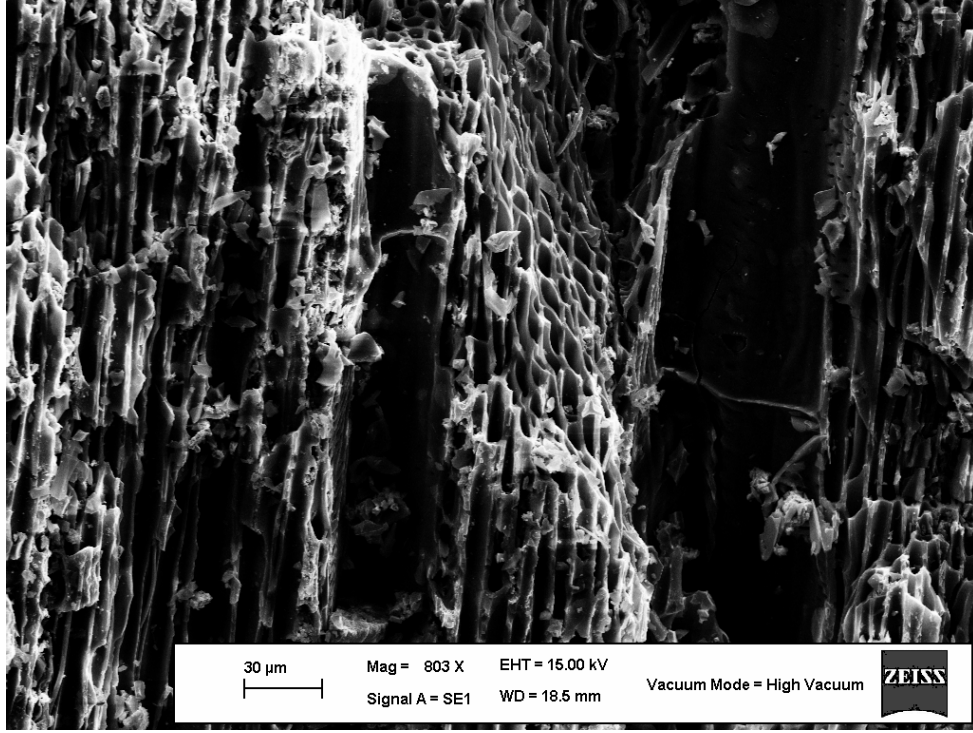
Çizelge 4.1.'de verilen 2, 5 ve 7 numaralı deneylere ait aktif karbonların yüzey yapıları ve gözenek yapılarını belirlemek amacıyla SEM'leri çekilmiştir.



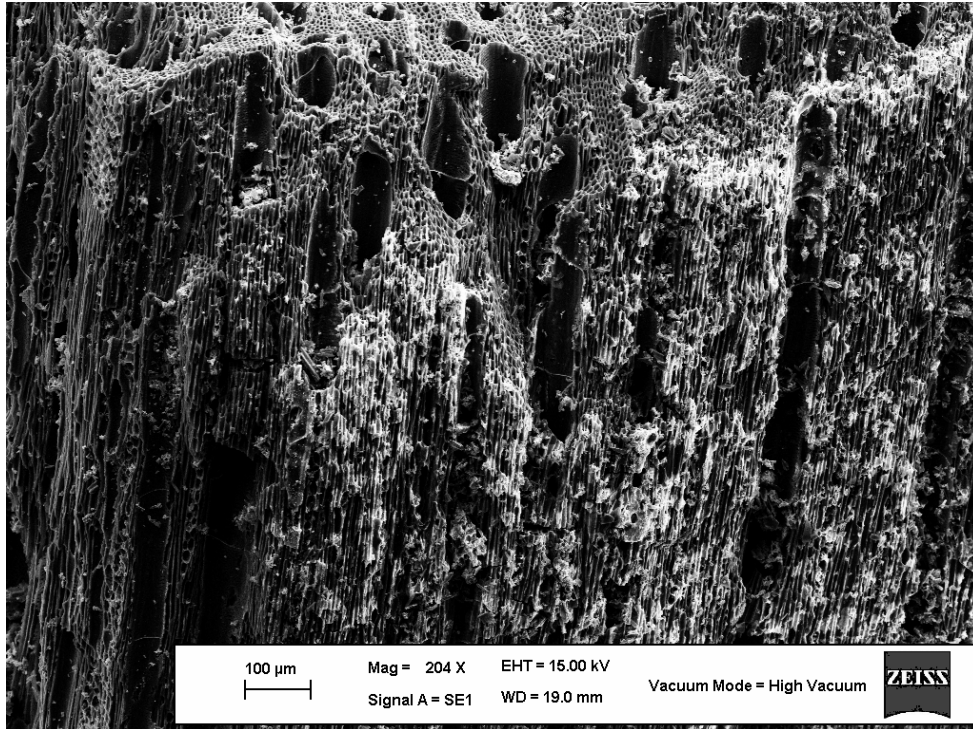
Şekil 4.21. Deney 2 'ye ait SEM görüntüsü



Şekil 4.22. Deney 5'e ait SEM görüntüsü



Şekil 4.23. Deney 7'ye ait SEM görüntüsü



Şekil 4.24. Deney 7'ye ait SEM görüntüleri

Şekil 4.21.'de yüzey alanı 527 m²/g olan pamuk sapından elde edilmiş aktif karbonun yüzey ve gözenek yapısı verilmiştir. Şekilde 4.21.'de görüleceği gibi bol miktarda makro gözenek bulunmaktadır. Oysa Şekil 4.22.'de ise aynı büyüklükte çekilen SEM'de makro gözeneklerin yanında mikro gözeneklerin de oluştuğu kolaylıkla görülebilir. Şekil 4.23.'de ve 4.24.'de ise çok sayıda mikro ve makro gözeneklerin oluştuğu yüzey alanının 1456 m²/g'a ulaştığı kolaylıkla görülebilir.

Sonuç olarak SEM görüntüleri yüzey alanı ölçüm cihazından elde edilen sonuçları desteklemektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

1- Bu deneyde pamuk sapı ham madde olarak kullanıldı. Fiziksel ve kimyasal aktifleşmeye tabi tutularak %50'lik $ZnCl_2$ tuzu ile 72 saat doyurma sonucunda $900^{\circ}C$ 'de CO_2 atmosferinde 30 dk. bekletilerek $2053 m^2/g.$ yüzey alanına ve $380 cm^3/g.$ micropore hacmine sahip aktif bir madde elde edilmiştir.

2- $H_2O_{(g)}$ $CO_{2(g)}$ maddelerinden $CO_{2(g)}$ maddesinin atmosferinde kimyasal aktifleştirme yapılarak üstün özellikli ürün elde etme noktasında daha olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Yine yüksek alanlı ve yüksek mikro gözenek değerli ürün elde etme noktasında, H_2SO_4 ve $ZnCl_2$ maddelerinden $ZnCl_2$ maddesiyle fiziksel aktifleştirme yapıldığında daha olumlu sonuçların alınmış olduğu sonuçlar Çizelge 4.1'den anlaşılmaktadır.

3- Elde edilen bu aktif karbon örnekleri, başka bir yüksek lisans tez çalışmasında adsorbent maddesi olarak kullanılmıştır. Organik boyar madde adsorpsiyonunun çalıştığı bu tez sonuçlarına göre, elde ettiğimiz bu aktif ürünlerin anyonik bazlı bir aktif karbon olduğu ve sulu ortamlardan bazik boyar madde adsorpsiyonunda seçici davrandığı ve daha başarılı olduğu anlatılmıştır.

4- $900^{\circ}C$ 'den daha yüksek fırın sıcaklıklarındaki proliz işlemlerinde büyük kütle kayıplarının meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu sebeple $900^{\circ}C$ 'den daha yüksek sıcaklıklardaki çalışmalardan elde edilen başarısız örneklere tezde yer verilmemiştir.

5- $ZnCl_2$ tuzuyla doyurma işlemleri safhasında sıcaklık farkları denenmemiştir. Yani farklı sıcaklıklarda ($20^{\circ}C$, $25^{\circ}C$, $30^{\circ}C$, $35^{\circ}C$, $40^{\circ}C$ gibi) meydana gelebilecek olan sıcaklığın olumlu etkileri araştırılmalıdır.

6- Karbonlaştırma atmosferinde su buharı yanında CO₂ gaz karışımı kullanılarak kimyasal aktivasyon etkileri araştırılmalıdır.

7- ZnCl₂ tuzundan başka tuz çözeltileri kullanılarak fiziksel aktifleştirmedeki etkileri araştırılmalıdır. Bu amaçla kullanılan madde seçiminde düşük sıcaklıkta buharlaşmayan (kaynama noktası düşük olmayan), karbonlaştırma sıcaklığında buharlaşabilen fakat bozunmayan, su çekebilen fiziksel özelliklere sahip maddeler seçilmelidir.

8- Aktif maddenin yüzey ölçümleri yanında seçici adsorpsiyon yapma özellikleri veya adsorpsiyon kapasitesi de araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

- ADDOUN, A., DENTZER, J., EHRBURGER, P., 2002. Porosity of Carbons Obtained By Chemical Activation: Effect of The Nature of The Alkaline Carbonates, *Carbon*, 40(7):1140-1143.
- AKPINAR, D., 1998. Endüstriyel Atık Sulardaki Fenol ve Ağır Metal İyon Karışımlarının Adsorpsiyon / Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı İncelenmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- AKSU, Z., YENER, J., 2001. A comparative adsorption/biosorption study of mono chlorinated phenols onto various sorbents, *Waste Management*, 21(8):695-702, 2001. Aksu, Z., Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling, *Biochemical Eng. J.*, 7:79-84.
- AKSU, Z., ÇALIK, A., DURSUN, A. Y., DEMİRCAN, Z., 1999. Biosorption of Iron(III)-Cyanide Complex Anions to *Rhizopus Arrhizus*: Application of Adsorption Isotherms, *Process Biochem.*, 34:483-491.
- ALVIM, CABRAL, 2000. Impregnated Active Carbons Produced With Almond Shells-Influence of Impregnation Methodology, *Fuel*, 79:645-650.
- AYDIN, A., 2002. Yerli Doğal Hammaddelerde Aktif Karbon Üretimi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- BAÇAOUI, A., YAACOUBI, A., DAHBI, A., BENNOUNA, C., 1998. Activated Carbon Production from Moroccan Olive Wastes-Influence of Some Factors, *Environmental Technology*, 19(12):1203-1212.
- BAŞIBÜYÜK, M. ve FORSTER, C.F., 2003. An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System, *Process Biochem.*, 38(9)1311-1316.
- BONDOSZ, T.J., 1999. Effect of Pore Structure and Surface Chemistry of Virgin Activated Carbons on Removal of Hydrogen Sulfide, *Carbon*, 37:483-491.
- BROWN, M.E., DOLLIMORE, D., GALWEY, A.K., 1980. Reaction in the Solid State Comprehensive Chemical Kinetic, Vol.22, Elsevier, Amsterdam.
- CARR, N.J., and GALWEY, A.K., 1984. *Thermochim. Acta*, 79:323-370.
- ÇİÇEK, İ., 1998. Tarımsal Kaynaklı Atıklardan Aktif Karbon Üretimi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- COATS, A.W., and REDFERN, J.P., 1964. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data, *Nature*, 201:68-69.
- DUBININ, M.M., PĻAVNİK, G.M. ve ZAVARİNA, E.F., 1964. Integrated Study of the Porous Structure of Activated Carbons From Carbonized Scrose, *Carbon*, 2:262-265.
- F.L. SLEJKO, 1985. *Adsorption Technology*, Dekker, New York.
- GERGOVA, K. ve ESER, S., 1996. Effects of Activation Method the Pore Structure of Activated Carbons from Apricot Stones, *Carbon*, 34:879-888.
- G.J., Mc DOUGALL, 1991. The physical nature and manufacture of activated carbon *J.S. Afr.Inst. Min. Metal.*, 91(4):109-120.
- HAYASHI, J., KAZEHAHA, A., MUROYAMA, K. ve WATKINSON, A.P., 2000. Preparation of Activated Carbon From Lignin By Chemical Activation, *Carbon*, 38:1873-1878.

- HENDAWY, A.N., 2003. Influence of HNO Oxidation on The Structure and Adsorptive Properties of Corn-cob-Based Activated Carbon, *Carbon*, 41:713-722.
- HO, Y. S., MCKAY, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, 34(5):451-465.
- HSI-SHENG TENG and TIEN-SHENG YEH, 1998. Preparation of activated carbons from bituminous coals with zinc chloride activation *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37(1):58-65.
- I. BELKEVICH, K.A. GAYDUK, L.R. CHRISTOVA, 1976. Proc. 5th Int. Peat Congr., Poznań, Poland, 328p.
- J. PIERCE, J. SOC., 1994. Dyers Colour, 110:131-134.
- J.R. EASTON, P. COOPER, 1995. Colour in Dyehouse Effluent, Alden, Oxford.
- KOÇHİSAR, N., 1989. Endüstriyel Atık Sulardan Fenol Giderilmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Samsun.
- LARTTERI, Dr. R. B., ACQUAH, Dr. F., 1999. Developing National Capability of Activated Carbon from Agricultural Wastes, Published in the Ghana Engineer.
- LILLO-RODENAS, M.A., 2002. Understanding Chemical Reactions Between Carbons and NaOH ve KOH an Insight Into the Chemical Activation Mechanism, *Carbon*, 41(2):267-275.
- LİN, H., WANG, C., 2002. Treatment of High-Strength Phenolic Wastewater by a New Two-Step Method, *Journal of Hazardous Materials*, 90(2):205-216.
- NAMVAR, SOLTANIEH and ALİMORADRASHİDİ, 2008. 2 nd International Conference on Carbon for Energy Storage and Environmental Protection, 49:2478-2482.
- MARSH, H., YAN, D.S. and WENNERBENG, A., 1984. Formation of Activated Carbon from Cokes Using Potassium Hydroxide, *Carbon*, 22:603-611.
- MARTİN, M. J., BALAGUAR, M. D., RİGOLA, M., 1996. Feasibility of Activated Carbon Production from Biological Sludge by Chemical Activation with ZnCl₂ and H₂SO₄, *Environmental Technology*, 17(6):667-671.
- NEVSKAIA, LOPEZ., P.A., D.M., G.J. ve JEREZ, A., 2000. Preparation of Activated Carbon From Sisal By Chemical Activation, 1st Carbon Conference on Carbon, Vol. 2, Berlin-Germany.
- NG, J.C.Y., CHEUNG, W.H., MCKAY, G., 2003. Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan, *Chemosphere*, 52:1021-1030.
- OGATA, T., HARAGUCHI, K., YAMADA, K., SASAMORI, M., SAYAMA, S., SAKAI, Y., INOUE, H., 2000. New Carbon Production Process from Scrap Tire Using Fluidizing Bed, *Journal of Chemical Society of JAPAN*, No 9.
- P.A. BROWN, S.A. GİLL, S.J. ALLEN, 2000. Metal Removal from Wastewater Using Peat., *Water Res.*, 34 (16):3907-3916.
- PARK, S.J. ve JUNG, W.Y., 2002. Effect of KOH Activation on the Formation of Oxygen Structure in Activated Carbons Synthesized From Polymeric Precursor, *Journal of Colloid and Interface Science*, 250(1):93-98.
- PARK, S.J. ve JUNG, W.Y., 2002. Preparation of Activated Carbon derived From KOH Impregnated Resin, *Carbon*, 40(11):2021-2022.
- PILOYAN, G.O., RYABCHIKOV, I.D., NOVIKOVA, O.S., 1966. Determination of Activation Energies of Chemical Reactions by Differential Thermal Analysis, *Nature*, 212(5067):1229.

- PRADHAN, B.K., SANDLE, N.K., 1999. Effect of Different Oxidizing Agent Treatments on The Surface Properties of Activated Carbons, *Carbon*, 37:1323-1332.
- RADDICK, F., HOBDAÏ, M., 2002. Adsorption of MIB by Activated Carbon Produced Using Several Activation Techniques, *Water Supply*, 2(5-6):265-270.
- SAWYER, C. N. ve MCCARTY P. L., 1978. *Chemistry For Environmental Engineering*, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519p.
- SHAFIZADEH, F., ANDERSON, L.L., TILLMAN, D.A., 1977. *Fuels From Waste*, Academic Press, New York-USA.
- S.J. ALLEN, G. MCKAY, K.Y.H. Khader, 1987. *Environ. Pollut.*, 52:39.
- SU, ZHOU, L., Y., 2003. Preparations of Microporous Activated Carbon From Coconut Shells Without Activating Agents, *Carbon*, 41:861-863.
- T. ROBINSON, G. MCMULLAN, R. MARCHANT, P. NIGAM, 2001. *Bioresource Technology*, 77(3):247-255.
- VALSAMAKIS, S., SIMITSIZ, J., 2000. Characterization of Surface Functional Groups of Carbonaceous Materials Obtained From Precursors of Olive Stones With Novalac Resin, 1 st Carbon Conference on Carbon, Vol. 2, Berlin-Germany.
- WONG, Y. C., SZETO, Y. S., CHEUNG, W. H., MCKAY, G., 2003. Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses, *Process Biochemistry*, 39(6):695-704.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Kilis'te doğdu. İlkokul öğrenimini Mersin 24 Kasım ilkokulunda, orta öğrenimini Mersin Mobil ortaokulunda, lise öğrenimini Mersin Atatürk süper lisesinde tamamladı.

2001 yılında yapılan ÖSS sınavına girerek Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya bölümünü kazandı. 2005 yılında Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü bitirdi.

2005 yılında Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisans sınavını kazandı. Halen yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.

ÖZET

Üstün nitelikli aktif karbon üretimini konu alan bu yüksek lisans tez çalışmasında, pamuk tarımı atığı olan pamuk sapı ham madde olarak kullanıldı. Pamuk sapı, önce kırılarak standart boyuta getirildikten sonra yıkanarak yüzey kirlerinden iyice arındırıldı. Temizlenmiş olan bu ham materyal, $ZnCl_2$ ve H_2SO_4 maddelerinden hazırlanmış birkaç farklı derişimdeki çözeltilerle işleme tabi tutularak bu maddeler açısından doygunlaşması sağlandı. Doyurma işleminden sonra elde edilen doygun materyal, farklı sıcaklıklarda kül fırınında H_2O (g) ve CO_2 (g) atmosferinde karbonlaştırma işlemine tabi tutuldu. Bu aşamada aktif hale getirilmiş olan bu ürün örneklerinin analizi yüzey ölçüm cihazıyla yapılarak yüzey alan değerleri yanında mikro gözenek hacim değerleri de tayin edildi. $ZnCl_2$ derişiminin %50 olması, doyurma süresinin 72 saat olması, kül fırınında yakma sıcaklığının 900 °C olması durumu üretimin optimum şartlarını oluşturdu. Belirtilen optimum şartlarda 2053 m²/g yüzey alanına, 380 cm³/g mikro gözenek hacmine sahip olan bir aktif ürün elde edildi.

SUMMARY

Known to be agricultural waste, the cotton stem was the raw material used in the study of this master thesis. Initially, the cotton stem was broken down to reach a standard size and then thoroughly cleansed to rid the material of any remaining waste. The standard pieces were then treated with ZnCl_2 and H_2SO_4 solutions in various concentrations and complete saturation was reached. The treated material was then carbonized in various temperatures of H_2O and CO_2 in an ash oven. Following this, the activated material was analyzed with measurement devices to find its surface area and determine its micro cellular dimensions. With the ZnCl_2 concentration at %50, the saturation duration at 72 hours, the ash oven temperatures at 900 degrees Celsius optimal standards were reached. Together with these optimal standards an active product with a surface area of $2053 \text{ m}^2/\text{g}$ and micro cellular dimensions at $380 \text{ cm}^3/\text{g}$ was successfully concluded.