

**BİYOKÜTLENİN YAVAŞ PİROLİZ YÖNTEMİYLE
BOZUNDURULMASI VE
AKTİF KARBON ELDESİ**

Öznur ÖZCAN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık-2013

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1203F054**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Öznur ÖZCAN'ın “ **Biyokütlenin Yavaş Piroliz Yöntemiyle Bozundurulması Ve Aktif Karbon Eldesi** ” başlıklı **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalındaki Yüksek Lisans Tezi, 26.12.2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye (Tez Danışmanı) :	Doç. Dr. Funda ATEŞ	
Üye :	Prof.Dr. Ayşe Eren PÜTÜN	
Üye :	Doç. Dr. Ümran TEZCAN ÜN	

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

Enstitü Müdürü

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi
BİYOKÜTLENİN YAVAŞ PİROLİZ YÖNTEMİYLE
BOZUNDURULMASI VE
AKTİF KARBON ELDESİ

Öznur ÖZCAN
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Funda ATEŞ
2013, 76 sayfa

Bu çalışmada, biyokütle olarak seçilen kavak talaşından kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon üretiminde kimyasal, sıcaklık, emdirme süresi, emdirme oranı parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Aktivasyon deneyleri, iki farklı kimyasal kullanılarak ($ZnCl_2$ ve H_3PO_4), 500°C, 700°C, 800°C’ de, 0,5/1, 1/1, 2/1 emdirme oranlarında, 24 ve 48 saat emdirme süresinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonlar FTIR, SEM, BET analizleri yapılarak karakterize edilmiştir. $ZnCl_2$ ile (1/1) oranında doyurulmuş, yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon (906,692 m²/g) seçilerek, sulu çözeltiden boyar madde giderimi araştırılmıştır. pH, adsorban miktarı, çözelti başlangıç derişimi ve çözelti sıcaklığı gibi parametrelerin, adsorpsiyon üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir. En yüksek giderim pH 3’te, 0,2 gr adsorban varlığında, 30 ppm başlangıç derişiminde, 60°C’de % 88,3 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kavak Talaşı, Kimyasal Aktivasyon, Aktif Karbon, Adsorpsiyon

ABSTRACT
Master of Science Thesis
PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON
VIA SLOW PYROLYSIS OF BIOMASS

Öznur ÖZCAN
Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program

Supervisor: Doç. Dr. Funda ATEŞ
2013, 76 pages

In this study, activated carbon production from poplar sawdust was carried out via chemical activation. The influences of parameters such as chemical species, temperature, impregnation time, impregnation ratio on activated carbon production were investigated. Activation experiments were carried out using two different chemical species (ZnCl_2 ve H_3PO_4) at temperatures of 500°C , 700°C or 800°C , with the impregnation ratio of 0,5/1; 1/1; 2/1 and impregnation times of 24 or 48 hours. Activated carbons obtained from the experiments were characterized by FTIR, SEM and BET. The activated carbon with the surface area of $906.692 \text{ m}^2/\text{g}$ was obtained using ZnCl_2 and 1/1 impregnation ratio and used as an adsorbent for the removal of dye from the aqueous solutions. The influences of pH, adsorbent dose, initial dye concentration and temperature on adsorption were investigated. The maximum dye removal efficiency of 88.3 % was obtained at the adsorbent dose of 0.2 gL^{-1} and a solution pH of 3.

Keywords: Poplar sawdust, Chemical Activation, Activated Carbon, Adsorption

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince destek, ilgi ve yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen, danışmalığımı üstlenerek beni yönlendiren değerli hocam Sayın Doç. Dr. Funda ATEŞ'e,

Değerli düşünce ve önerileri ile tezimin şekillenmesindeki katkılarından dolayı Sayın Doç. Dr. Ümran TEZCAN ÜN'e,

Desteği ve sevgisiyle her zaman yanımda olan, yaşamım boyunca bana her konuda güvenen, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Öznur ÖZCAN
ARALIK 2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1.GİRİŞ	1
2. AKTİF KARBON	2
2.1. Aktif Karbonun Tarihçesi.....	2
2.2. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	4
2.3. Aktif Karbonun Kullanım Alanları.....	4
2.3.1. Sıvı gaz uygulamaları.....	6
2.3.2. Gaz fazı uygulamaları.....	6
2.4. Aktif Karbonun Fiziksel Özellikleri.....	11
2.4.1. Yüzey alanı.....	12
2.4.2. Gözeneklilik.....	13
2.5. Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri.....	15
2.6. Aktif Karbonun Sınıflandırılması.....	16
2.6.1. Toz aktif karbon.....	16
2.6.2. Granül aktif karbon.....	17
2.6.3. Pellet aktif karbon	17
2.6.4. Küresel aktif karbon.....	17
2.6.5. Emdirilmiş aktif karbon.....	17
2.6.6. Polimer kaplanmış aktif karbon.....	17
2.7. Aktif Karbonun Üretimi.....	17
2.7.1. Karbonizasyon.....	18

2.7.2. Aktivasyon.....	18
3. ADSORPSİYON	21
3.1. Adsorpsiyon Türleri.....	22
3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	23
3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	23
3.1.3. İyonik adsorpsiyon.....	24
3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler.....	24
3.2.1. Sıcaklık.....	24
3.2.2. pH.....	24
3.2.3. Adsorplananın çözünürlüğü.....	24
3.2.4. Adsorplananın molekül boyutu.....	25
3.2.5. Yüzey alanı.....	25
4. AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE ADSORPSİYONDA KULLANIMI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	26
5. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN HAMMADDE VE ALETSEL YÖNTEMLER	30
5.1. Hammadde: Kavak Ağacı.....	30
5.2. Aletsel Yöntemler.....	31
5.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	31
5.2.2. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR).....	32
5.2.3. BET Yüzey alanı ve porozite (gözeneklilik) analiz cihazı.....	34
5.2.4. UV spektrofotometresi.....	35
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
6.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri.....	37
6.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi.....	38
6.1.2. Nem miktarı tayini.....	38

6.1.3. Kül miktarı tayini.....	38
6.1.4. Uçucu madde miktarı tayini.....	39
6.1.5. Hammadde ve aktif karbonların FT-IR spektrumu.....	39
6.1.6. Hammadde ve aktif karbonların SEM görüntüsü.....	40
6.1.7. Hammadde ve aktif karbonların BET analizi.....	40
6.2. Kimyasal Aktivasyon ve Karbonizasyon.....	40
6.3. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	42
6.3.1. Adsorpsiyona pH'ın etkisi.....	43
6.3.2. Adsorban miktarının etkisi.....	43
6.3.3. Adsorpsiyona çözelti derişiminin etkisi.....	44
6.3.4. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi.....	44
7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	45
7.1. Hammaddenin Özellikleri.....	45
7.1.1. Hammaddenin SEM görüntüsü.....	45
7.1.2. Hammaddenin FT-IR spektrumu.....	47
7.2. Farklı Kimyasallarla Doyurulmuş Kavak Talaşının FT-IR Spektrumları	47
7.3. Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu.....	49
7.3.1. Elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	49
7.3.2. Elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri.....	52
7.3.3. Elde edilen aktif karbonların yüzey alanları.....	55
7.4. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	62
7.4.1. Çözelti pH'ının adsorpsiyona etkisi.....	62
7.4.2. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi.....	63
7.4.3. Başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisi.....	64
7.4.4. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.....	64
8.SONUÇLAR	66
KAYNAKLAR.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Aktif karbonun (a) grafitsiz ve (b) grafitli yapısı.....	11
2.2. Grafit kristallerinin yapısı.....	12
2.3. Granül aktif karbonun gözenek yapısı.....	13
3.1. Adsorpsiyon mekanizması.....	22
3.2. Çözelti içerisinde adsorban partikülü.....	22
5.1. Kavak ağacı.....	30
5.2. Kavak talaşı.....	30
5.3. Taramalı elektron mikroskopunun şematik görünüşü.....	32
5.4. Fourier transform infrared spektroskopisinin şematik görünüşü.....	34
5.5. BET cihazının şematik görünüşü.....	35
5.6. UV spektrometresinin şematik görünüşü.....	36
6.1. Deneysel çalışma akım şeması.....	37
6.2. Sabit yataklı piroliz deney düzeneği	41
6.3. Disperse Brown 2 RFL' nin yapısı.....	43
7.1. Kavak talaşının SEM görüntüsü.....	46
7.2. a) H_3PO_4 ve b) $ZnCl_2$ ile doyurulmuş hammaddenin SEM görüntüsü.....	46
7.3. Kavak talaşının FT-IR spektrumu.....	47
7.4. $ZnCl_2$ ile doyurulmuş kavak talaşının FT-IR spektrumu.....	48
7.5. H_3PO_4 ile doyurulmuş kavak talaşının FT-IR spektrumu.....	48
7.6. $ZnCl_2$ ile doyurulmuş hammaddeden $500^\circ C$ 'de elde edilen aktif karbonun FT-IR spektrumu.....	50
7.7. $ZnCl_2$ ile doyurulmuş hammaddeden $800^\circ C$ 'de elde edilen aktif karbonun FT-IR spektrumu.....	50
7.8. $500^\circ C$ 'de H_3PO_4 ile doyurulmuş hammaddeden elde aktif karbonun FT-IR spektrumu.....	51
7.9. H_3PO_4 ile doyurulmuş hammaddeden $700^\circ C$ 'de elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumu.....	51
7.10. $ZnCl_2$ ile doyurulmuş kavak talaşı aktif karbonu SEM görüntüsü ($500^\circ C$).....	52
7.11. $ZnCl_2$ ile doyurulmuş kavak talaşı aktif karbonu SEM görüntüsü ($700^\circ C$).....	53
7.12. $ZnCl_2$ ile doyurulmuş kavak talaşı aktif karbonu SEM görüntüsü ($800^\circ C$).....	53

7.13. H ₃ PO ₄ ile doyurulmuş kavak talaşı aktif karbonu SEM görüntüsü (500°C).....	54
7.14. H ₃ PO ₄ ile doyurulmuş kavak talaşı aktif karbonu SEM görüntüsü (700°C).....	54
7.15. H ₃ PO ₄ ile doyurulmuş kavak talaşı aktif karbonu SEM görüntüsü (800°C).....	55
7.16. H ₃ PO ₄ ile doyurulmuş kavak talaşı aktif karbonun N ₂ adsorpsiyon desorpsiyon izotermi.....	57
7.17. ZnCl ₂ ile doyurulmuş kavak talaşı aktif karbonun N ₂ adsorpsiyon desorpsiyon izotermi.....	58
7.18. Kavak talaşından kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonun boyar madde gideriminde pH'ın etkisi.....	62
7.19. Kavak talaşından kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonun boyar madde giderimine adsorban miktarının etkisi.....	63
7.20. Kavak talaşından kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonun boyar madde giderimine başlangıç derişiminin etkisi.....	64
7.21. Kavak talaşından kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonun boyar Madde giderimine sıcaklığın etkisi.....	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Aktif karbon üretiminde kullanılan çeşitli hammaddelerin özellikleri.....	5
2.2. Aktif karbonun uygulama alanları.....	7
2.3. Gözenek özelliklerine göre aktif karbonlar.....	14
2.4. Aktivasyon teknikleri karşılaştırılma tablosu.....	20
3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	23
7.1. Kavak talaşı ön analiz sonuçları.....	45
7.2. $ZnCl_2$ ile doyurulmuş hammaddeden elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları (m^2/g).....	56
7.3. H_3PO_4 doyurulmuş hammaddeden elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları (m^2/g).....	56
7.4. Kavak talaşının $ZnCl_2$ ile aktive edilmiş örneklerinden elde edilen aktif karbon verimleri.....	60
7.5. Kavak talaşının H_3PO_4 ile aktive edilmiş örneklerinden elde edilen aktif karbon verimleri.....	61

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AIHA	: Amerikan Endüstri Hijyenistleri Birliği
BET	: Brunauer Emmett Teller
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
EDX	: Energy-dispersive X-ray spectroscopy
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
g	: Gram
kg	: Kilogram
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
mm	: Milimetre
µm	: Micrometre
Nm	: Nanometre
OSHA	: İş Sağlığı ve Güvenliği Ajansı
ppb	: Milyarda Bir
ppm	: Milyonda Bir
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SCW	: Süper Kritik Su
TGA	: Termogravimetrik Analiz
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Çevre; dünya üzerinde yaşamını sürdüren canlılarının hayatları boyunca ilişkilerini sürdürdüğü dış ortamdır. Hava, su ve toprak bu çevrenin fiziksel unsurlarını, insan, hayvan, bitki ve diğer mikroorganizmalar ise biyolojik unsurlarını teşkil etmektedir.

Gelişen teknolojinin yaşamımıza getirdiği konfor yanında, bu gelişmenin doğaya ve çevreye verdiği kirliliğin boyutu her geçen gün hızla artmaktadır. Çeşitli kaynaklardan çıkan radyoaktif, katı, sıvı ve gaz halindeki kirletici maddelerin hava, su ve toprakta yüksek oranda birikmesi çevre kirliliği oluşmasına neden olmaktadır.

Ülkemizde özellikle sanayi kuruluşlarının sıvı atıkları ile su kirliliğine ve dolaylı olarak yine su kirliliğine bağlı, toprak ve bitki örtüsü üzerinde aşırı kirlenmelere neden olduğu ve hızlı bir şekilde çevrenin tahribine yol açtığı bilinmektedir [1].

Tekstil endüstrileri, yaş dokuma prosesleri için çok büyük miktarlarda su ve kimyasal tüketmektedirler. Gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan bu organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atıksuların özellikleri de farklı olmaktadır. Alıcı sulara verilen renkli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyar maddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Boyarmadde adsorpsiyonunda aktif karbon, sahip olduğu geniş yüzey alanı ve gözenek yapısıyla etkin olarak kullanılan bir adsorbenttir [2, 3].

Bu çalışmada, kavak talaşından kimyasal aktivasyon ile aktif karbon eldesi ve adsorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltiden boyar madde giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla kavak talaşı iki farklı kimyasal ($ZnCl_2$, H_3PO_4) ile üç farklı oranda, üç farklı sıcaklıkta ve iki farklı emdirme süresinde doyurulmuş, elde edilen yüksek yüzey alanlı aktif karbon ile sulu çözeltilerden boyar madde adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler (pH, adsorbent miktarı, çözelti başlangıç derişimi ve çözelti sıcaklığı) araştırılmış ve uygun koşullarda % 88,3 oranında giderim sağlanmıştır.

2. AKTİF KARBON

Aktif karbon yüksek gelişmiş iç yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip malzemeler olarak tanımlanabilir [4]. Çok gözenekli, karbonlu maddeler için genel bir terim olan aktif karbon, yapısal formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilememektedir [5]. Aktif karbonlar; çözeltideki molekül ve iyonları, gözenekleri aracılığıyla iç yüzeylerine doğru çekebilmeleri ve yüksek adsorplama kapasitesine sahip olmalarından dolayı adsorbent olarak adlandırılırlar [6].

Aktif karbonlar bileşim olarak % 87-97 oranlarında karbon içermekte olup, geri kalanı ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot olabilmektedir. Öte yandan kullanılan hammaddeye ve proste katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir. Aktif karbon sıvı veya gaz fazında çeşitli maddelerin adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. İdeal yapıdaki bir aktif karbondaki gözenekler $0,2-1,0 \text{ cm}^3/\text{g}^{-1}$, yüzey alanı ise $400-1000 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığında olmakla birlikte özel amaçlı üretimlerde bu değer aşılabilmektedir. Gözenek boyutları ise 0,3 ile binlerce nanometre aralığında değişiklik göstermektedir [7].

Aktif karbon sudan tat, koku, renk verici ve diğer istenmeyen organik safsızlıkların uzaklaştırılmasında, evsel ve endüstriyel atık suların arıtımında, çözücü geri kazanımında, restoranlar, kimya sanayi ve gıda işleme gibi yerleşim yerlerinde hava arıtımında, şeker şurubundan renk gideriminde, hava kirliliği kontrolünde, birçok kimyasal, ilaç ve gıda ürünlerinin saflaştırılmasında kullanılabilmektedir. [4].

2.1. Aktif Karbonun Tarihçesi

Karbon tarih öncesinde char coal formunda keşfedilmiş olup, 1772 yılında, Antoine Lavoisier elmasın karbonun bir formu olduğunu göstermiştir. Elmas ve karbon örneklerini yakarak iki numuneden de gram başına salınan CO_2 miktarının aynı, su çıkışının da olmadığını gözlemlemiştir [8].

Mısır papirüslerinde karbonun tıbbi amaçlarla kullanıldığına rastlanmıştır (MÖ 1500). Hipokrates zamanında, charlar çeşitli hastalıklar için kullanılmış olup, eski Hintliler içme sularını char coalden geçirip filtre etmişlerdir [5].

Altının klor çözeltisinden adsorplanmasında aktif karbon ilk olarak 1847 yılında kullanılmaya başlanmıştır. Davis bu fikirden yola çıkarak 1880 yılında klorürlü çözeltiden altının alınması işleminde char coal kullanmıştır. Bu yöntem, özellikle Avustralya'da yaygın olarak kullanılmıştır [5].

Endüstriyel amaçlı aktif karbon kullanımı 18.yy sonlarında İsveçli Kimyager Karl Wilhelm Scheele tarafından gazların char coal kullanılarak adsorbe edilmesi ile başlatılmıştır. Rus akademisyen Lovits ise organik madde içeren tartarik asit çözeltisinin rengini gidermek için char coal kullanmıştır. Sanayi uygulaması 1794 yılında İngiltere'de şeker sanayisinde renk giderici olarak kullanılması ile başlamıştır [7]. 1808'de, şeker pancarı ve şeker kamışı endüstrilerinde hammaddesi kemik olan aktif karbon kullanılarak ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir [9].

1900 ve 1901'de Ostrejko, modern ticari aktif karbonun patentini almıştır. Bitkisel kaynaklı maddeler metal klorürle karıştırılıp uygun sıcaklıkta karbonize edilmiştir. Bir diğer çalışmada ise bitkisel odun CO₂ gaz atmosferinde yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak aktive edilmiştir [10].

1915'te I. Dünya Savaşı sırasında Almanlar klor gazını silah olarak kullanmışlardır. Bu gaz insanların nefes almalarını engelleyip, boğulmalarına sebep olmaktaydı. Rüzgarla dağılan bu gaza karşı her iki taraf da korunma yolunu bilmiyordu. Bu durum, zaman zaman Alman askerlerinin de ölmesine neden olmaktaydı. Almanların bu gaza karşı korunmak için aktif karbon içeren gaz maskeleri kullanmaya başlaması, aktif karbonunu ilk olarak savunma amaçlı kullanımını gündeme getirmiştir [10].

Savaşın ardından aktif karbon şeker pancarının rafine edilmesi ve içme suyunun saflaştırılmasında ticari anlamda geniş uygulama alanı bulmuştur. 2. Dünya Savaşıyla birlikte Filipinler ve Hindistan kaynaklı Hindistan cevizi ticaretinin sekteye uğraması, yerel hammadde kullanımını zorunlu kılmıştır. Buna

bağlı olarak 1940 yılında kömürden aktif karbon üretimine yönelinmiştir. Takip eden yıllarda aktif karbonun üretimi çevre kirliliğini engelleme amacına uygun olarak ilerlemiştir [11].

2.2. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Aktif karbonun hazırlanmasında uygun hammadde seçilirken bazı faktörler dikkate alınır. Endüstride düşük inorganik içerikli (düşük kül), yüksek karbon içeriğine sahip ucuz maddeler aktif karbon üretmek için tercih edilir. Kullanılan hammaddenin yüksek yoğunluğu ve yeterli uçucu içeriği önem arz etmektedir. Yüksek yoğunluk, aktif karbonun gelişmiş mekanik dayanımına katkı sağlayarak, kullanımı boyunca partiküllerin küçülmesini azaltır [4]. Lignin ve odun gibi düşük yoğunluklu, yüksek uçucu madde içeren hammaddelerden elde edilen aktif karbonlar, düşük yoğunluklu ve büyük gözenek hacmine sahip oldukları için gaz adsorpsiyona uygun değildir. Ancak, sıvı faz uygulamalarında kullanılmaktadır. Hindistan cevizi kabuğu, meyve çekirdeği ve fındık kabukları, odundan daha yüksek yoğunluğa sahiptir [12].

Aktif karbon üretimi için kömür, bol miktarda bulunması nedeniyle en çok kullanılan hammaddedir. Son yıllarda ise bol bulunması ve ucuz fiyatı sebebiyle tarımsal atıklardan da aktif karbon üretimi gerçekleştirilir. Pirinç kabuğu, fıstık-fındık kabuğu, pamuk sapları, hindistan cevizi kabuğu, kiraz çekirdeği, mısır koçanı, erik çekirdeği ve kahve çekirdeği aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerdendir [13]. Aktif karbon üretiminde kullanılan çeşitli hammaddelerin özellikleri Çizelge 2.1.' de verilmiştir.

2.3. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Aktif karbonlar yüksek adsorpsiyon kapasitesi, geniş yüzey alanı, mikropor yapısı sayesinde çok amaçlı kullanılabilirler. Önemli uygulamaları renk, koku, tat ve diğer istenmeyen organik safsızlıkların evsel ve endüstriyel sulardan uzaklaştırılmasında görülür [4].

Çizelge 2.1. Aktif karbon üretiminde kullanılan çeşitli hammaddelerin özellikleri [4]

Hammadde	Karbon (%)	Uçucu Miktarı (%)	Yoğunluk (g/cm ³)	Kül Miktarı (%)	Üretilen Aktif Karbon Özellikleri
Yumuşak Odun	40-45	55-60	0,4-0,5	0,3-1,1	Yumuşak. Toplam Gözenek hacmi büyük.
Sert Odun	40-42	55-60	0,55-0,80	0,3-1,2	Yumuşak. Toplam Gözenek hacmi büyük.
Selüloz	35-40	58-60	0,3-0,4	-	Yumuşak. Toplam Gözenek hacmi büyük.
Kabuklar	40-45	55-60	1,4	-	Sert. Toplam mikro gözenek hacmi büyük.
Linyit	55-70	25-40	1,0-1,35	5-6	Sert. Toplam mikro gözenek hacmi küçük.
Yumuşak Kömür	65-80	20-30	1,2-1,5	2-12	Orta sertlikte. Toplam gözenek hacmi orta büyüklükte.
Petrol Koku	70-85	15-20	1,35	0,5-0,7	Orta sertlikte. Toplam gözenek hacmi orta büyüklükte.
Sert Kömür	85-95	5-10	1,5-1,8	2-15	Sert. Toplam gözenek hacmi büyük.

Aktif karbon gerek sıvı faz, gerekse gaz faz uygulamalarında endüstriyel boyutta havalandırma proseslerinde, gaz maskelerinde, tıp ve eczacılıkta, katalizör olarak sentez endüstrisinde, renk koku, tat ve diğer istenmeyen organik ve inorganik safsızlıkların içme sularından giderilmesinde, sigara endüstrisinde, nükleer santrallerde, emisyon ortamındaki SO₂ gideriminde, kimyasal ve

farmasotik ilaçların saflaştırılmasında, altın ve gümüşün geri kazanımında ve elektrik elektronik endüstrinde yaygın olarak kullanılmaktadır [14].

Toplam üretilen aktif karbonların % 80'i sıvı faz uygulamalarında yaklaşık % 20'si de gaz fazı uygulamalarında kullanılmaktadır [15].

2.3.1. Sıvı faz uygulamaları

Toz, granül ya da pellet aktif karbonlar sıvı faz uygulamalarında kullanılabilir. Kullanılan aktif karbonlarda makropor hacmi önemli oranda fazladır. Bu durum, aynı zamanda büyük moleküllerin adsorpsiyonunu önemli ölçüde artırmaktadır. Sıvı faz uygulamalarında kullanılmak üzere üretilen aktif karbonların % 60'ı toz formundadır. Toz haldeki aktif karbonun yaygın olarak kullanıldığı alan, karıştırma tanklarının kullanıldığı sistemlerdir. Kullanılan aktif karbon tipi, sıvı faz ile temas süresi ve kullanılacak aktif karbon miktarı istenilen saflaştırma miktarına göre önem taşımaktadır. İşlem sonrasında aktif karbon, filtrasyon veya çökelme yolu ile ortamdan uzaklaştırılır [16].

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 [11].

Adsorpsiyonun sıvı faz uygulama alanları; içme suyu arıtımı, sanayi ve evsel atık su arıtımı, deterjan, gıda, meşrubat, fenol, petrokimya, hidroksil türevleri ve klorlu hidrokarbonlu atık sular olarak verilebilir [17].

2.3.2. Gaz fazı uygulamaları

Gaz faz uygulamalarında sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlardan daha dayanıklı, daha yüksek yoğunluğa ve 1000-2000 m² /g yüzey alanına sahip aktif karbonlar kullanılmaktadır. Gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlarda bulunan küçük gözenekler, gazlar ve organik buharlar için seçicilik ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır [18].

Aktif karbon, sigara ağızlıklarında filtre olarak, kötü kokuyu ve duman içinde bulunan bazı zararlı maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Evsel ve endüstriyel atıkların imhasındaki baca gazı filtreleri, endüstriyel işlemlerden kaynaklanan gazların uzaklaştırılması, buzdolabı filtreleri gibi uygulamalarda da karşımıza çıkmaktadır [12].

Fermantasyon işlemlerinde de aktif karbon kullanılmaktadır. Mikroorganizmalar için zehirli olan maddeler aktif karbon tarafından adsorplayarak fermantasyonu hızlandırmaktadır. Ancak, enzimleri ve mikroorganizma besinlerini de adsorplayarak işlemin yavaşlamasına neden olabilmektedir [10].

Çizelge 2.2.'de aktif karbonun belirli uygulamalarıyla ele alınan örnek çalışmalar, aktif karbonun elde edildiği hammaddeye ve aktivasyon prosesine bağlı olarak özetlenmiştir [19].

Çizelge 2.2. Aktif karbonun uygulama alanları

Kaynak	Hammadde	Proses	Uygulama
[20]	Ananas	Baca gazı ile fiziksel aktivasyon	Metanınısı-katalitik bozundurulmasıyla H ₂ üretimi: Daha sonra elde edilen hidrojen enerji üretimi için kullanılır. piroliz yeniden gerçekleştirilir.(Fiziksel Aktivasyon) Hidrojen üretimi esnasında katalizörün sık sık rejenere olması zehirlenmeyi önler.

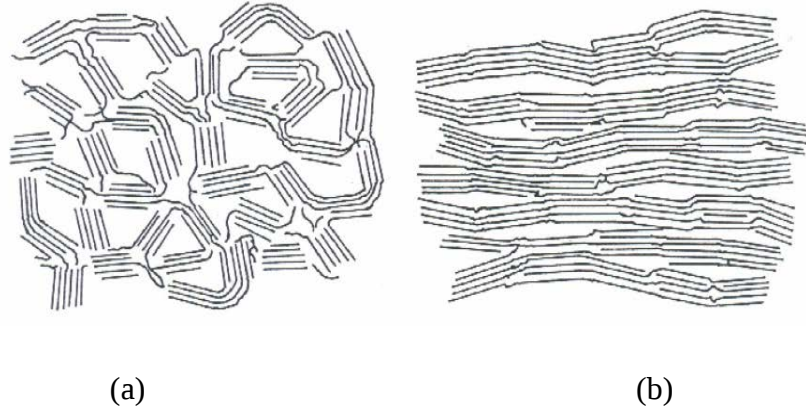
(Çizelge 2.2. devam ediyor.)			
[21,22]	1.Palmiye ağacı kabukları 2.Gübrenin aneorobik işlenmesindeki katı atıklar	1.CO ₂ fiziksel aktivasyon ile 2.KOH ve H ₂ SO ₄ ile kimyasal aktivasyon 3.Buhar ile fiziksel aktivasyon	Gaz akımından H ₂ S'in uzaklaştırılması: H ₂ S, kömürün gazlaştırılması esnasında, atık su arıtma tesislerinde, kağıt hamuru ve kağıt fabrikaları, rafineriler ve kimyasal tesislerde, doğal gaz ve petrol yataklarında bulunmaktadır. OSHA, insanlara 1 saat içinde kalıcı bir sağlık problemine yol açmayan konsantrasyon olarak 20 ppm belirlemiştir ve AIHA'nın belirlediği konsantrasyon 30 ppm'dir. Ayrıca H ₂ S uzaklaştırılması türbin, boru gibi ekipmanlarda yüksek korozyon etkisi nedeniyle de önemlidir.
[23]	Kümes hayvanı atıkları	Buhar fiziksel aktivasyon ile	Baca gazından cıva adsorpsiyonu: Cıva uzaklaştırılması elektrik santrali kazanlarının emisyonlarının düzenlenmesi için gereklidir. Doğalgaz ve cıva hücreleri klor üretiminde kullanılmaktadır.
[24,25]	1.Meşe ağacı ve meşe kabuğu 2.Meşe kağıt hamuru	1.Piroliz 2.H ₃ PO ₄ ve ZnCl ₂ ile kimyasal aktivasyon	Sudan krom (IV) uzaklaştırılması. İnsanlar ve diğer canlı türleri Cr (IV)'ı sadece bir miktar konsantrasyonunu tolere edebilir; yüksek konsantrasyonlarda sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Cr (IV), metal kaplama, manyetik bantlar, pigmentler, deri tabaklama, ahşap koruma, pirinç, elektrikli ve elektronik cihazlarda galvanik kullanılır. Bu endüstrilerin atık suları değişik miktarlarda Cr (IV) içermektedir.
[26,27]	Kahve atıkları	Fiziksel aktivasyon	Havadan formaldehit adsorpsiyonu. Formaldehit; boyalar, polimerler, reçineler, yapıştırıcılar, yapı malzemeleri ve halılarda bulunur.

(Çizelge 2.2. devam ediyor.)			
[27,28]	1.Zeytin çekirdeği 2.Hindistan cevizi kabuğu	1.Azot gazı varlığında H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyon Aktif karbon diski üretimi 2. $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu	Ulaşım yakıtları için metan depolanması: Bio-chardan üretilmiş aktif karbon metanı gözenekli yapısında tutabilir. Metan geleneksel yakıtlara göre daha az CO_2 emisyonu üretmekte, daha ucuz ve son teknoloji ile kullanılmamış rezervlerine rahatlıkla ulaşılabilir.
[29,30]	1.Pecan 2.Fındık kabukları	1.Hava varlığında H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyon 2.Hava varlığında H_2SO_4 ile kimyasal aktivasyon	Sudan bakır uzaklaştırılması. Bakır, pirinç üretimi, madencilik, eritme, rafineriler, galvanik, kaplama ve tarım kimyasallarında kullanılır. Bu endüstrilerin atık suları değişik miktarlarda Cu (II) içermektedirler. İnsanlar için konsantrasyona bağlı olarak sağlık sorunlarına neden olabilir. WHO'ya göre içme suyundaki bakır konsantrasyonu 1,5 g/L'yi geçmemelidir.
[24,31]	1.Meşe kağıt hamuru 2.Duvar yosunu	1. H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon 2.Piroliz+KOH ile kimyasal aktivasyon + CO_2 ile fiziksel aktivasyon	Sudan fenolün uzaklaştırılması: Fenol petrokimyasal birimlerin atık sularında, kömürün gazlaştırılmasında, plastik ve boya üretim endüstrilerinde bulunmaktadır. Fenoller epoksi ve fenolik reçine üretiminde kullanılır. Düşük konsantrasyonlarda dahi insanlara zarar verirler ve EPA düzenlemeleri 1 mg / L 'den daha yüksek konsantrasyonların suya akışına izin vermez.

(Çizelge 2.2. devam ediyor.)			
[31,32]	1.Kağıt hamuru 2.Belediye katı atığı	1.H ₃ PO ₄ ve ZnCl ₂ ile kimyasal aktivasyon 2.Piroliz veya CO ₂ ile fiziksel aktivasyon	Sudan boyaların uzaklaştırılması: Boyalar genelde tekstil endüstrisinin atıklarında bulunmaktadır. Daha az ama yine de önemli miktarlarda deri, kozmetik, plastik, gıda, kağıt ve ilaç sanayi atıklarında da karşılaşılmaktadır. Bu tür boyalar, biyo bozunur olmayan , kararlı, estetik sorunu oluşturan, ve bazıları toksik ve kanserojen olanlarıdır. Boyalara örnek olarak: Metilen Mavisi, Asit Kırmızısı 111, Temel kırmızı 18, Parlak mavi, Rodamin B, asit kırmızısı 73, ve reaktif kırmızı 24.
[33,34]	1.Küspe 2.Gübre	1.CO ₂ ile fiziksel aktivasyon ZnCl ₂ , MgCl ₂ ve CaCl ₂ ile kimyasal aktivasyon 2.Piroliz	Sudan kurşun adsorpsiyonu: Kurşun zehirlidir. EPA tarafından izin verilen maksimum içme suyu konsantrasyonu 15 ppb'dir.
[35]	1.Pirinç kabuğu	NaOH, KOH ile kimyasal aktif karbonlar	Otomotiv ulaşımı için yakıt hücresine uygulanacak hidrojenin depolanması: Hidrojen geleneksel yakıtlara göre daha temiz bir yakıttır. H ₂ 'nin uygun ve güvenli bir şekilde aktif karbon üzerindeki fiziksel aktivasyonu araştırılmaktadır.
[35]	Pirinç kabuğu	H ₃ PO ₄ ile kimyasal aktivasyon	Elektrikli çift katmanlı kapasitörler üretimi için. Bu ürünün verimi karbon içeriğine ve malzemenin gözenekliliğine bağlıdır.
[35]	Pirinç kabuğu	CO ₂ ile fiziksel aktivasyon	Farklı uygulamalar için katalitik destek.

2.4. Aktif Karbonun Fiziksel Özellikleri

Franklin çalışmalarında karbonlu maddeleri grafit yapılı ve grafit yapılı olmayan karbon olarak iki ana gruba ayırır.



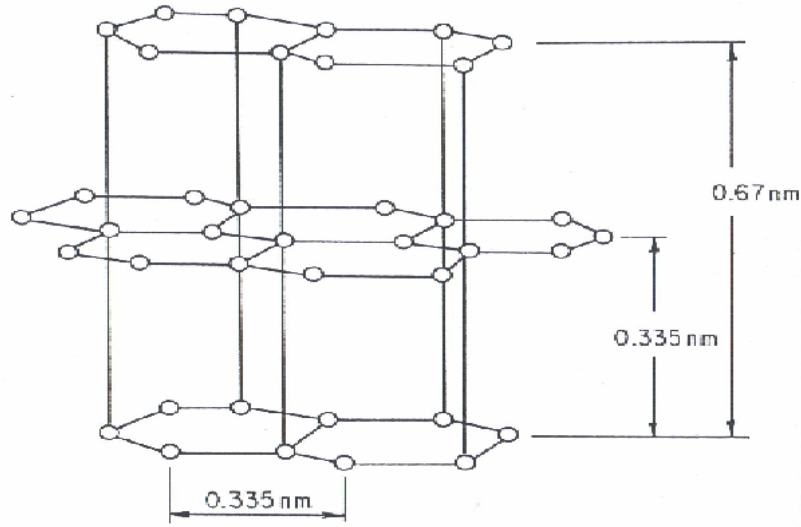
Şekil 2.1. Aktif karbonun (a) grafitsiz ve (b) grafitli yapısı [36]

Genellikle grafit yapılı olmayan karbonlar az hidrojen ya da fazla oksijen içeren maddelerden oluşmaktadır. Bu tarz maddeler gözenekli yapı oluşturarak kristalitlerin çapraz bağlanma sistemini güçlendirerek geliştirirler. Grafit yapılı karbonlar ise çok hidrojen içeren maddelerden hazırlanırlar. Daha yumuşak ve daha az gözenekli karbonlar elde edilir [36].

Aktif karbonun ve karbon yapılı diğer maddelerin yapı ve özellikleri grafitte az ya da çok benzer. Grafit karbon atomları tarafından oluşmuş düzenli altıgen düzlemsel tabakadan meydana gelir. Tek tabaka düzlemindeki karbonun atomları arasındaki uzaklık 0,142 nm dir. Tabakalar arası boşluklar ile paralel diziliş içindeki tabaka düzlemlerinin arasındaki mesafe Şekil 2.2’ de gösterilmiştir.

Aktif karbonun yapısı grafitten farklılık gösterir. Karbonizasyon prosesi boyunca çeşitli aromatik çekirdekler grafit ile benzer yapıya sahiptir. Karbondaki düzlemlerin ayrılma uzaklığı yaklaşık 0,335 nm dir.

Mikrokristal grafit düzlemleri fonksiyonel grupların etkileşimi tarafından birbirlerine bağlanırlar. Her mikrokristalin 5-15 grafit düzlem katmanından oluştuğu göz önüne alınırsa çapları 2-5 nm olarak tahmin edilir [37].



Şekil 2.2. Grafit kristallerinin yapısı [36]

2.4.1.Yüzey alanı

Karbonun iç yüzey alanı BET yöntemiyle belirlenir. Bu yöntem boyutları bilinen bir molekülün düşük basınç aralığındaki adsorpsiyon izotermi ile belirlenir. Bu izoterm bölgesi genellikle tek tabakalı adsorpsiyon olarak belirlenir. Yüzey alanı aşağıdaki formülle hesaplanabilir: [38]

$$S = \frac{X_m N A}{M}$$

S= Yüzey alanı

X_m =Tutunma değeri (adsorbe olan N_2 ' nin ağırlığının karbonun ağırlığına bölünmesiyle bulunur)

N=Avagadro sayısı

A=Azot molekülünün kesit alanı

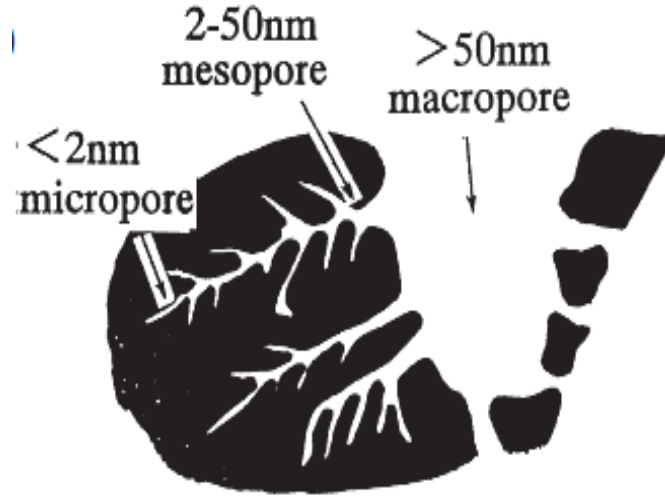
M=Azotun molekül ağırlığı

İdeal yapıdaki bir aktif karbonda yüzey alanı 400-1000 m²/g aralığında olmakla birlikte özel amaçlı üretimlerde bu değer aşılabilmektedir [6].

2.4.2. Gözeneklilik

Aktif karbonun diğ er bir önemli özelliğ i de gözenek yapısı ve büyüklüğüdür. The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), adsorbanlar için gözenek büyüklüğ ünü yarıçaplarına göre dörde ayırmıştır:

- Makro gözenekler ($r > 25 \text{ nm}$)
- Mezo gözenekler ($1 < r < 25 \text{ nm}$)
- Mikro gözenekler ($0.4 < r < 1 \text{ nm}$)
- Submikro gözenekler ($r < 0.4 \text{ nm}$) [7].



Şekil 2.3. Granül aktif karbonun gözenek yapısı [4]

Mikro gözeneklerin yarıçapı 10 nm'den daha küçüktür. Mikro gözenek hacmi 1 g adsorban için 0,15-0,5 cm^3/g ve genellikle yüzey alanının % 95'idir. Mezo gözeneklerin yarıçapı 10-250 nm arasındadır. Aktif karbonda mezo gözenek hacmi 1 g adsorban için 0,02-0,10 cm^3/g 'dır ve yüzey alanı toplam yüzey alanının %5'ini oluşturur. Yarıçapı 250 nm'den daha büyük olan gözeneklere ise makro gözenek denilmektedir. Genelde aktif karbonda makro gözeneklerin yarıçapı 5000-20000 nm arasındadır. 1 g adsorban için makro gözenek hacmi 0,2-0,3 cm^3/g 'dır [36].

Toplam iç yüzey alanına makro gözeneklerin katkısı azdır. Fakat adsorplanacak moleküllerin, karbon yapısının iç bölgelerine geçmesini sağlamada

iletici olarak görev yaparlar. Molekölün daha iç bölgelere doğru taşınması mezo gözenekler tarafından sağlanır. Mikro gözeneklerde ise moleküllerin tutulması gerçekleşir. Mikro gözeneklerin büyük bir kısmı aktivasyon işleminin bir ürünüdür [5]. Gözenek özelliklerine göre aktif karbonlar Çizelge 2.3’ de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Gözenek özelliklerine göre aktif karbonlar [39]

	Mikro Gözenek	Mezo Gözenek	Makro Gözenek
Partikül Yoğunluğu (g/cm ³)	0,6-0,9	0,6-0,9	0,6-0,9
Yüzey Alanı (m ² /g)	100-1000	10-100	0,5-0,2
Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	0,15-0,5	0,02-0,1	0,2-0,5
Çap (nm)	< 2	2-50	>50

Gözenek yapısı adsorpsiyon için, toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan maddelerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü, karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü karbon gözeneklerine yakın olan moleküller arasında daha büyüktür [40].

Tane boyut dağılımı aktif karbonun diğer önemli özelliklerinden biridir [38]. Adsorpsiyon hızı tane boyutuyla ters orantılıdır. Tane boyutu azaldığında akışkan yataklarda basınç düşüşü artar [18].

Ticari aktif karbonun diğer önemli özellikleri olarak yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve tane boyut dağılımının yanında gözenek hacmi, yoğunluğu, aşınma dayanımı ve sertlik de verilebilir [42].

2.5. Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri

Aktif karbon iki tür katkı içerir. Bunlardan ilki oksijen ve hidrojenle bağ yapmış elementleri içermesidir. Bu elementler hammaddeden gelebilmekte veya karbonizasyon sonucunda ortaya çıkarak, aktivasyon sürecinde yüzeyle kimyasal bağ yapmaktadır. Diğer katkı ise inorganik madde olan küldür. Aktif karbon çeşidiyle birlikte kül içeriği ve kompozisyonu değişebilmektedir. Solüsyonlardan elektrolitlerin ve elektrolit olmayan maddelerin adsorpsiyonunda, aktif karbonun adsorpsiyon özellikleri kül miktarından önemli ölçüde etkilemektedir [36].

Aktif karbonun elementel bileşimi % 85-90 C, % 0.5 H, % 0.5 N, % 5 O, and % 1 S, % 5-6 inorganik (kül) içerir. Bu değerler aktif karbonun kalite ve özellikleri için veri olarak sunulmaz [43].

Yüzey alanı çeşitli fonksiyonel grupları içeren mikrokristalinler tarafından oluşur. İlgili fonksiyonel grupların yapısı hammadde çeşitliliği tarafından olduğu kadar aktivasyon metodu tarafından da büyük ölçüde belirlenir [44,45].

Başlangıç maddelerinin oksijen içeriğinin karbonlu adsorbanlardaki kristallerin düzen ve formları üzerinde önemli bir etkisi vardır. Yüksek oksijen içeriği malzemelerden hazırlanan adsorbanlarda paralel grafit tabakalar arasındaki mesafe kayda değer ölçüde küçüktür. Ayrıca, karbonizasyon süreci ve istenen karbonizasyon sıcaklığı hammaddenin oksijen içeriğine bağlıdır. Aktif karbonun yüzeyinde var olan oksijenin, su buharı ve polar adsorbat buharının adsorplanma kapasitesi üzerine önemli etkisi vardır.

Aktif karbonun oksijen içeriği % 1 ile % 25 arasındadır. Bu içerik aktivasyon sıcaklığı ile önemli ölçüde değişebilmektedir. Oksijen içeriği genellikle artan aktivasyon sıcaklığıyla azalır [46].

Düşük sıcaklıkta aktive olan karbonlar (200 - 500 °C) L karbon olarak adlandırılır. Genellikle asidik yüzey oksitleri gelişmiştir. Asidik yüzey oksitleri özellikle fenolik hidroksil grupları içerebilir. Klorür, permanganat, persülfat, hidrojen peroksit ve nitrik asit gibi oksitleyici ajanlar ile kimyasal muamele olan aktif karbonlar, L karbon ile aynı özellikleri geliştirirler.

Yüksek sıcaklıkta aktive olan karbonlar (800 – 1000°C) H karbonlar olarak adlandırılır. Temel yüzey oksitleri gelişmiştir. Elektrolit adsorpsiyonu bazik ya da asidik yüzey oksitlerin varlığı tarafından etkilenir [36].

Aktif karbonun pH'ı göz önünde bulundurulması gereken parametrelerden biridir. Arıtılmış suyun pH'ını etkilediği için genellikle pH'ının nötr olması tercih edilir. Diğer önemli bir parametre de iletkenliktir. Filtrelenen mineraller karbonun yüzeyi ile birleşerek adsorpsiyon prosesini etkilediğinden dolayı, yüksek iletkenliğe sahip aktif karbonlar tercih edilmezler [47].

Aktivasyondan önce malzemeler altıgen düzlemlerin kenar atomlarına bağlı olarak ve hidrokarbon zincirlerinin içinde hidrojen içerirler. Bu hidrojenlerin çoğu 950°C nin altındaki sıcaklıklardaki aktivasyon sırasında uzaklaşır. Ancak bazı hidrojenler tutulur ve daha yüksek sıcaklıklara ulaşmadıkça serbest bırakılmazlar.

Hidrojen oksijenden çok daha zor absorbe olur. Infrared çalışmalar hidrojenin alifatik ve aromatik biçimde bulunduğunu gösterir. Hidrojen ve oksijene ek olarak aktif karbonun yapısında sülfür, azot, klor ve diğer elementler de bulunur [36].

2.6. Aktif Karbonun Sınıflandırılması

Aktif karbonların davranışlarını, yüzey özelliklerini ve hazırlanma yöntemlerini temel alarak sınıflandırmak zor ve kompleks bir durumdur. Ancak fiziksel özelliklerine göre bazı geniş sınıflandırmalar yapılabilir [4].

2.6.1. Toz aktif karbon

Genellikle toz veya ince granüller şeklinde boyutu 100 mm den daha az olarak üretilirler. Ortalama çapları 15-125 µm'dir. Geniş iç yüzey alanı ile küçük bir difüzyon mesafesine sahiptirler. Başlıca sıvı faz uygulamalarda ve baca gazı arıtımında kullanılır [4,7].

2.6.2. Granül aktif karbon

Granül aktif karbonlar toz aktif karbonla karşılaştırıldığında daha geniş partikül boyutuna ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptirler. Adsorbat difüzyonu önemli bir faktördür. Bu nedenle granül aktif karbonlar gaz ve buhar difüzyonu hızlı olduğu için tercih edilirler. Su arıtımında, koku giderme ve akış sistemi bileşenlerinin ayrılmasında kullanılır [4].

2.6.3. Pellet aktif karbon

Basınçla sıkıştırılmış ve 0,8-5 mm çapında silindirik yapıdadır. Düşük basınç sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır [7].

2.6.4. Emdirilmiş aktif karbon

İyot, gümüş, alüminyum, magnezyum, çinko, demir, lityum, kalsiyum, ketonlar, tersiyer aminler içeren karbonlar kullanılarak hazırlanırlar. Özellikle müze ve galerilerdeki hava kirliliği kontrolünde kullanılır. Ayrıca H₂S and merkaptanların adsorpsiyonunda da kullanılırlar [8].

2.6.5. Polimer kaplanmış aktif karbon

Pürüzsüz ve geçirgen biyoyumlu polimer ile gözenekli karbonların etrafına ince tabaka halinde kaplanarak elde edilen aktif karbondur [8].

2.7. Aktif Karbon Üretimi

Genel olarak aktif karbon çeşitli karbonlu maddelerden üretilir. Son zamanlarda tarımsal atıklardan aktif karbon üretimine bol kaynak ve ucuz fiyatlı olması sebebiyle artan bir ilgi vardır. İstatistiklere göre, bitki artıklarının üretimi her yıl 13.000.000 tonu aşmaktadır [13].

Aktif karbon fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki farklı yöntemle hazırlanır.

2.7.1. Karbonizasyon

Karbonizasyonun ana amacı hammaddenin aktivasyona uygun bir forma dönüştürülebilmesi için, içerisindeki nem ve uçucu maddenin uzaklaştırılmasıdır. İşlem sonunda ürünün karbon içeriğinin yaklaşık % 80 değerinde olduğu görülür [48].

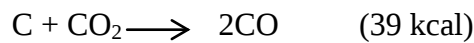
Karbonize olmuş ürünün verimin ve kalitesinin belirlenmesinde ısıtma hızı, karbonizasyon sıcaklığı, bu sıcaklıkta kalma süresi ile hammaddenin fiziksel ve yapısal özellikleri oldukça önemli parametrelerdir [4,49]. Charın temel mikro yapısı 500°C de oluşmaya başlar. 800°C den daha fazla sıcaklıktaki oluşan gözenekler, piroliz sırasında oluşan katran gibi ürünler tarafından engellenir [4].

Karbonize olmuş ürün düşük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Düşük sıcaklıklardaki karbonizasyonlarda kristaller ve yüzeylerinin arasındaki gözeneklerin içerisinde katran kalıntıları bulunur. Bu karbonlar; katranları uzaklaştırmak için fiziksel ya da kimyasal aktivasyona tabi tutulurlar.

2.7.2. Aktivasyon

Fiziksel Aktivasyon

Aktivasyon işlemi, karbonize olmuş ürüne 800-1000 °C arasında uygun aktive edici gazlar (CO₂, buhar ve hava gibi) verilerek gerçekleştirilir. Bu işlem sonunda gözeneklerin gelişimi ve geniş yüzey alanlarının oluşması sağlanır. CO₂ ve su buharı ile aktivasyon sırasında aşağıdaki endotermik reaksiyonlar meydana gelir.



Su molekülleri CO₂ moleküllerinden daha küçüktür ve karbon gözeneklerinin içine daha hızlı difzyon olur. Bu yüzden buhar ile olan reaksiyon CO₂ ile olandan daha hızlı gerçekleşir [4].

Aktivasyon karbon kaybı ile ilişkilidir. Karbon ağırlığının kaybı aktivasyon sıcaklığı ve zamanıyla lineer olarak artar. Düşük sıcaklıkta gerçekleşen aktivasyonlarda makro mezo gözeneklerin gelişimi gerçekleşir [4].

Karbon ile su buharı tepkimesi, H_2 gazının varlığından olumsuz yönde etkilenmektedir [12]. Buharla gerçekleştirilen tepkimede ürün olarak açığa çıkan H_2 gazı karbon yüzeylerin aktif merkezleri tarafından adsorplanması nedeniyle, tepkime hızını yavaşlatmaktadır. Buhar ile aktivasyon, oksijensiz ortamda 1023–1223 K sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmektedir. Oksijenin ortamda olmasının istenmemesinin sebebi, bu sıcaklıklarda oksijenin karbon yüzeyine hücum etmesi ve yanma nedeni ile ürün miktarının azalmasıdır [50].

Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon sırasında hammadde dehidrasyon maddesi ve oksitleyici olarak kullanılan kimyasal aktive edici ajanlar ile karıştırılır [15]. Kimyasal emdirilmiş hammadde daha sonra 400-800 °C sıcaklıkları arasında havasız ortamda piroliz edilir. Elde edilen ürün soğutulduktan sonra aktive edici maddeyi uzaklaştırmak için yıkanır. Aktive edici kimyasal olarak genellikle $ZnCl_2$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , K_2S , K_2CO_3 kullanılmaktadır [15,4]. Kullanılan bu kimyasallar pirolitik bozunmaya etki ederek sıvı ürün oluşumunu engeller, katı ürün verimini arttıırırlar [14].

Kimyasal aktivasyonun avantajlarından biri daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa sürede gerçekleşmesidir. Kimyasal aktivasyon ile daha yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar elde edilir. Kullanılan kimyasalların dehidrojenasyon özelliği, katran oluşumunu engellemesi ve ürün içerisindeki uçucu maddeleri azaltması sayesinde kimyasal aktivasyonun karbon verimi yüksektir [36].

Kimyasal aktivasyonun avantajlarının yanında dezavantajları da bulunmaktadır. Aktivasyon işlemi sonrasında yıkama sürecine gerek duyulması, genel mekanizmasının fiziksel aktivasyon kadar iyi anlaşılmaması, aktif karbon içerisinde kullanılan aktivasyon maddesinden kaynaklanan safsızlıklar oluşması ve kullanılan aktivasyon maddesinin çevreye etkisi kimyasal aktivasyonun olumsuz etkilerindendir [11,36]

Çizelge 2.4. Aktivasyon tekniklerinin karşılaştırılması

Fiziksel aktivasyon	Kimyasal aktivasyon
- Birincisi biyokütle pirolizi, ikincisi bio-char pirolizi olmak üzere iki aşamalı bir prosestir [52]. - Aktivasyon araçları buhar, CO₂, hava, O₂ ya da bunların gaz karışımlarıdır. - Aktivasyon araçları yüksek sıcaklıkta reaktöre gazların enjeksiyonu ile eklenir. - Aktivasyon sıcaklığı 700 – 1000°C arasındadır. - Temiz teknolojidir; geri dönüşüme ya da kimyasal uzaklaştırılmasına ihtiyaç duymaz. - Ürün özelliklerini belirleyen işlem parametreleri şunlardır: aktivasyon sıcaklığı, hammaddenin özellikleri (kömürleşme geçmişi dahil olmak üzere) ve oksidasyon aracıdır. [53].	- Biyokütlenin kimyasalla emdirildikten sonra direkt olarak aktive edildiği tek aşamalı bir prosestir [52]. - Aktivasyon araçları; azot veya atmosferik koşullarda hava varlığında fosforik asit, çinko klorür, potasyum hidroksit [53]. - KOH gazlaştırmaya neden olurken H₃PO₄ ve ZnCl₂, malzemeyi dehidre ederek gözenekli yapı oluşumunu teşvik eder [53]. - Aktivasyon aracı ısıtılma işleminden önce emdirilerek eklenir. Bazen emdirilen kimyasal aracı düşük sıcaklıklarda (ör: 85 °C, 160 °C) ilave edilir. Bu uygulama emdirme verimini artırır [34]. - Kimyasal aktivasyon aracının geri dönüşüne ve uygun şekilde uzaklaştırılmasına ihtiyaç duyar [32]. - Yüksek char verimiyle kimyasal emdirme katran verimini azaltır [50]. - Ürün karakteristiğini etkileyen proses parametreleri: Konsantrasyon, kimyasal/hammadde emdirme oranı, aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresi [52].

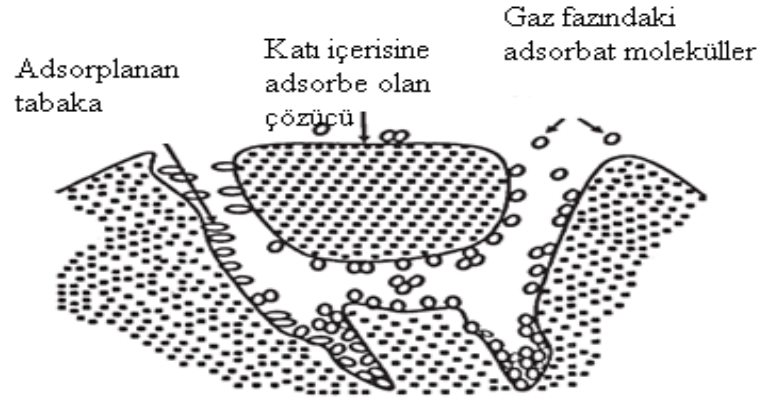
3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, yüzeyde tutunma olayıdır. Bu tutunma gözenekli katının ve bileşen moleküllerinin arasında oluşan fiziksel çekim kuvvetlerinin bir sonucudur [53].

Adsorpsiyon; fiziksel, biyolojik ve kimyasal olarak gerçekleşir. Aktif karbon ile aktivasyon işlemi, sentetik reçineler ve su saflaştırma gibi geniş endüstriyel uygulamalarda kullanılır [8].

Adsorpsiyon işleminde adsorplanan madde ve adsorbent olmak üzere iki bileşen vardır. Adsorplanan madde bir ya da birden fazla sayıda olabilir. Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde ise adsorbenttir. İyi bir adsorbentin temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi, adsorplanan madde ve adsorbent etkileşimine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlıdır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri gösterirler [54]. Adsorpsiyon, katı-sıvı ve katı-gaz fazları arasında gerçekleşmektedir.

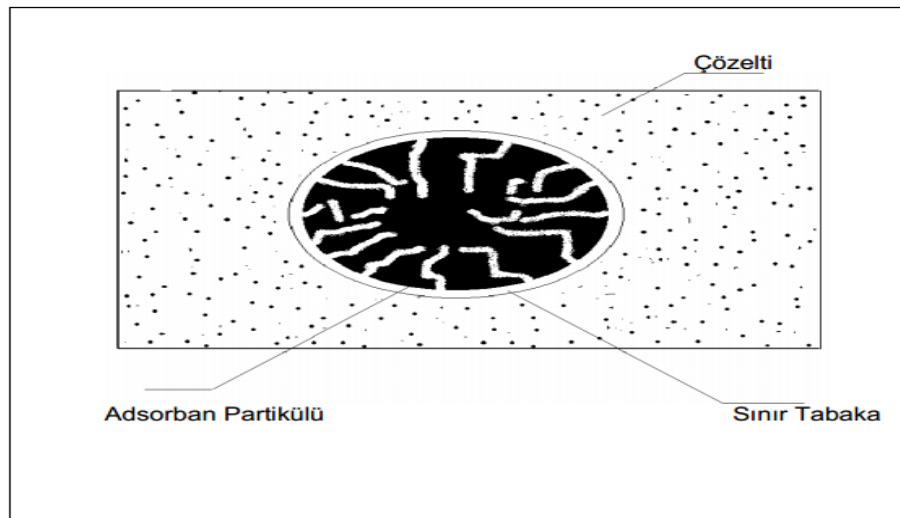
Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔG) daima negatif işaretlidir [55]. Diğer taraftan, daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi (ΔS) daima negatif işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima negatif işaretli olması $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi ΔH 'nin daima negatif işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin negatif işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır [56]. Adsorpsiyon mekanizması (Şekil 3.1.' de) gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Adsorpsiyon mekanizması [4]

3.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyonun temel mekanizması ayrılacak maddenin katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Bir sıvı katı sistemde çözültiden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında, katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasındaki oran adsorpsiyon verimi açısından önem taşır. Bir adsorbent partikülünün zlti içindeki durumu ekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. zlti içerisinde adsorbent partikülü [57].

3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller karbon yüzeyi tarafından moleküller arası çekimden kaynaklanan Van Der Waals Kuvvetleri olarak bilinen zayıf kuvvetler tarafından meydana gelir. Karbon ve adsorplanan madde kimyasal olarak değişmez [8]. Bu bağlar zayıf ve tersinirdir. Adsorpsiyon çok tabakalı ve adsorbentin geri kazanımı kolaydır. Fiziksel adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi düşüktür (2-5 MJ/mol) [58].

Adsorpsiyon çoğu uygulamalarında ayırma ve arıtma işlemlerinde fiziksel adsorpsiyon bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda aktive edilmiş karbon üzerinde azot adsorpsiyonu örnek olarak verilebilir. Çok katmanlı olmasının sonucu olarak, fiziksel adsorpsiyonda yüksek kapasiteye ulaşılması gaz depolama gibi uygulamalarda büyük önem taşır [59].

3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda adsorbent ile adsorplanan madde arasında kimyasal bir bağ bulunur. Adsorbent ve adsorplanan madde arasında elektronlar değiştirilir veya paylaşılır. Kimyasal adsorpsiyon spesifiktir ve adsorplanan ve adsorbanın kimyasal yapısına bağlıdır. Yüksek sıcaklık ve yüksek enerji gerektirir [59].

Çizelge 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması [58]

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbent	Bütün Katılar	Bazı Katılar
Adsorplanan madde	Kritik Sıcaklığın Altındaki Bütün Gazlar	Kimyasal Olarak Reaktif Bazı Gazlar
Sıcaklık Aralığı	Düşük sıcaklıklar	Yüksek Sıcaklıklar
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Aktivasyon Enerjisi	Düşük	Non-aktif: Düşük Aktifleşmiş: Yüksek
Yüzey Örtme	Çok Tabakalı	Tek Tabakalı
Tersinirlik	Yüksek Oranda Tersinir	Sıcaklıkla Tersinmez
Önemi	Gözenek Boyutu ve Yüzey Alanı Tayini	Aktif Merkez AlanTayini

3.1.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorplanan maddenin tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorbent ile adsorplanan iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir [60].

3.2.Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler

Adsorpsiyon kapasitesi adsorbentin yüzey alanına, gözenekliliğine, partikül boyutuna adsorplanan maddenin yapısına, çözünürlüğüne, molekül ağırlığı ve boyutuna, pH, sıcaklık ve konsantrasyona bağlıdır [53].

3.2.1 Sıcaklık

Adsorpsiyon reaksiyonu normalde ekzotermiktir böylece adsorpsiyon miktarı genellikle sıcaklık azaldıkça artar. Sıcaklıktaki küçük değişiklikler, adsorpsiyonda büyük değişikliklere neden olmaktadır [59].

3.2.2. pH

Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH değeri adsorpsiyon miktarını etkiler. Çünkü H^+ ve OH^- iyonları güç adsorbe olurlar ve diğer iyonların adsorpsiyonu da çözeltinin pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiğin iyonizasyon derecesi adsorpsiyonu etkiler [61].

Genellikle atık sulardan organik kirliliklerinin adsorpsiyonu azalan pH ile artar. Bir çok durumda artan hidrojen iyonu konsantrasyonu ile yüzeydeki negatif iyon konsantrasyonundan kaynaklanabilir. Bu etki farklı aktif karbonlar için çeşitli derecelerde beklenebilir. Aktif karbonun yüzeyindeki iyonlar aktivasyon tekniğine ve hammaddenin bileşimine bağlıdır [59].

3.2.3 Adsorplanan maddenin çözünürlüğü

Adsorplanan maddenin çözünürlüğü adsorpsiyon dengesi için ana kontrol faktörlerinden biridir. Genellikle çözünenin adsorpsiyon miktarı ile onun

çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça daha güçlü çözünen- çözücü bağı oluşur ve daha az adsorpsiyon miktarı gerçekleşir [61].

3.2.4 Adsorplanan maddenin molekül boyutu

Adsorplananın molekül boyutu çok önemlidir. Çünkü mikroporların içerisine girmek zorundadır. Gözeneklerin moleküllerin içerisine girmesine izin verebilecek kadar geniş olması durumunda adsorpsiyon güçlü olur.

Ancak gözeneklerin ve moleküllerin düzensiz şekilleri, moleküllerin sürekli hareketini engeller. Küçük moleküller, büyük moleküllerden gözeneklere daha iyi difüze olurlar ve hareket yetenekleri daha iyidir [61].

3.2.5. Yüzey alanı

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi yüzey alanıyla doğru orantılıdır. Yüzey alanının artmasıyla mevcut adsorplanan bölge sayısı da artar. Ticari ürünlerin yüzey alanı 250-2500 m²/g değerindedir. Fakat bu değerin 5000 m²/g a kadar çıktığı gözlemlenmiştir [59].

4. AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE ADSORPSİYONDA KULLANIMI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Molina-Sabio ve ark; aktif karbon üretiminde aktivasyon aracı olarak fosforik asit kullanmışlardır. Emdirme oranının ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Pellet halindeki aktif karbonların granül haldekilerden daha fazla yığın yoğunluğuna sahip olduğu gözlemlenmiştir. Pellet halindeki aktif karbonlar azot ve metan molekülleri ile yüksek mikropor hacmine erişmiştir. Emdirme oranı 0,35 (g fosforik asit / g hammadde) ve uygun sıcaklık olarak 100°C kullanıldığında maksimum mikropor hacmi ve minimum moleküller arası boşluk elde edildiği görülmüştür. Kül oranı % 10-40 iken en yüksek metan gazı adsorpsiyonu 150 (hacimce %) elde edilmiştir [62].

Sollars ve ark; atık kauçuk lastiğinden farklı oksidasyon araçları ve farklı aktivasyon sıcaklıklarında (925-1100 °C) aktif karbon üretmişlerdir. Toplam mikropor hacmi ve BET yüzey alanı sırasıyla 0,554 ml/g ve 1070 m² /g olarak elde edilmiştir. Buhar aktivasyonu ile elde edilmiş aktif karbonlarda, karbondioksitle muamele edilenlere göre daha geniş mikro gözenekli yapı saptanmıştır. Karbondioksitle aktive edilen aktif karbonların ise daha geniş dış yüzeye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Buharla aktive edilmiş aktif karbonlar küçük moleküler boyutlu bileşiklerin adsorpsiyonu için uygun olduğu görülmüştür. Karbondioksit ile aktive edilen aktif karbonların ise daha büyük boyar moleküllerinin adsorbe edilmesinde daha etkili olduğu görülmüştür [63].

Tseng; erik çekirdeğinden NaOH aktivasyonu ile altı farklı emdirm oranında aktif karbon elde etmiştir. Sonuçlar iki adımda aktivasyon prosesinin gerçekleştiğini göstermiştir. 1. adımdaki aktif karbon 0-1 emdirm oranında, 2. adımdaki aktif karbonlar ise 2-4 emdirm oranında elde edilmiştir. Bu adımda elde edilen aktif karbonların fiziksel özellikleri birbirine benzemektedir. Yüzey alanlarının 1478'den 1887 m²/ g'a kadar çıktığı görülmüştür [64].

Matsuda ve ark; hammadde olarak petrol koku kullanarak KOH aktivasyonu ile aktif karbon elde etmişlerdir. Aktivasyon sıcaklığı 773–1073 K, emdirm oranı 2-5 arasında çalışılmıştır. Sonuç olarak artan sıcaklık ve emdirm

oranyla birlikte aktif karbonun gözenekliliğinin de arttığı görülmüştür. 773 K aktivasyon sıcaklığında asidik yüzey fonksiyonel gruplarının miktarının, emdirmе oranıyla birlikte önemli ölçüde artmış olduğu bulunmuştur. 1073 K de ise emdirmе oranının asidik yüzey fonksiyonel grup miktarı üzerindeki etkisi ihmal edilebilir ölçüde görülmüştür. Sonuç olarak 873 K de ve emdirmе oranının 2 olduğu değerlerde adsorpsiyon özelliklerinin en yüksek olduğu görülmüştür [65].

Izquierdo ve ark; badem kabuğunun fosforik asit ile kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretmişlerdir. 400-800°C sıcaklık aralığında, 0,5- 1,5 emdirmе oranlarında ve aktivasyon süresi olarak 30-120 dakika parametrelerinde çalışılmıştır. Deneysel tasarım yönteminden faydalanarak toplam 12 deney yapılmıştır. Aktif karbonların tüm özelliklerinin optimizasyonu aynı deneysel koşullar altında aktivasyon sıcaklığının, emdirmе oranının ve aktivasyon zamanının etkileri farklı olduğu için mümkün olmadığı gözlemlenmiştir [66].

Saka; meşe palamudu kabuğundan $ZnCl_2$ aktivasyonu ile aktif karbon üretmiş 600°C de N_2 akışı altında özelliklerini incelemiştir. Aktivasyon sıcaklığı, bekleme süresi, emdirmе oranı ve aktivasyon aracının etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi BET ve iyot sayısı ile belirlenmiştir. Elde edilen aktif karbonların gözenekliliği ve gözenek boyutu dağılımı ölçülerek karakterize edilmiştir. En yüksek aktif karbonun BET yüzey alanı 1289 m²/g olarak bulunmuştur [67].

Hayashi ve ark; K_2CO_3 kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle fenol-formaldehit, üre-formaldehid reçinelerinden aktif karbon üretmişlerdir. Gözenek yapısı (özellik yüzey alanı ve gözenek hacmi) üzerinde karbonizasyon sıcaklığının etkilerini (773 - 1173 K) araştırmışlardır. Artan aktivasyon sıcaklığıyla birlikte gözenek hacminin ve yüzey alanının da arttığı görülmüştür. İyi gelişmiş mikroporlara ve yüksek gelişmiş yüzey alanına sahip aktif karbonlar (>3000 m²/g) fenol-formaldehit aktif karbonlarından elde edilmiştir. Üre-formaldehid reçinelerinden ise geniş mezopor hacmine sahip aktif karbonlar elde edilmiştir. Elde edilen bu aktif karbonlar ise 900 K de üretilmiştir [68].

Ruangviriyachai ve ark; *Jatropha curcas* meyve kabuğundan NaOH aktivasyonu ile yüksek yüzey alanlı aktif karbon elde etmişlerdir. Parametre olarak aktivasyon sıcaklığı, iyot ve metilen mavisinin adsorpsiyon kapasitesi ve aktivasyon süresinin etkileri incelenmiştir. En iyi verim 4:1 ağırlıkça emdirme oranında, 800° C aktivasyon sıcaklığı ve 120 dakika aktivasyon süresinde elde edilmiştir. BET yüzey alanı 1873 m²/g, toplam gözenek hacmi 1,312 cm³/g, ortalama gözenek çapı ise 28.0 Å bulunmuştur [69].

Daud ve ark; palmye kabuğunun K₂CO₃ ile kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretmişlerdir. Karbonizasyon sıcaklığının (600–1000 °C) ve emdirme oranının (0,5–2,0) gözenek çapı ve aktif karbon verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Araştırmalar sonucunda sıcaklık ve emdirme oranı arttıkça verimin azaldığı görülmüştür. Aktif karbon yüzey alanı, 800 °C de, 2 saat süre ile aktivasyonu ve emdirme oranını 1/1 olması durumunda 1170 m²/g bulunmuştur [70].

Reddy ve ark; hurma çekirdeğinden CO₂ ve H₃PO₄ aktivasyonu ile aktif karbon üretmişlerdir. CO₂ aktivasyonu sonucunda mikro gözenekli aktif karbonların BET yüzey alanı 666 m² / g bulunmuştur. H₃PO₄ aktivasyonu sonucunda ise mezo gözenekli aktif karbonların verimi % 14.8 ve BET yüzey alanı da 725 m²/g olarak saptanmıştır. Aktif karbonun ortalama gözenek çapı, CO₂ ve H₃PO₄ için sırasıyla, 1,51 ve 2,91 nm olarak belirlenmiştir. H₃PO₄ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonu 455 mg/g bulunmuştur [71].

Cai ve ark; fenolik reçineden süperkritik suyun aktivasyonu ile gelişmiş mezoporlara sahip aktif karbon üretmişlerdir. Aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi, süper kritik basınç ve su akış hızının aktivasyon prosesine etkisi incelenmiştir. Artan aktivasyon sıcaklığı ve zamanı daha büyük gözenek ve daha yüksek bir özgül yüzey alanına yol açmıştır. Süperkritik basınç değişiminin aktivasyon üzerinde çok az etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Ancak 36 MPa veya daha fazla basınç altında mezo gözeneklilikte hafif artışlar oluşmuştur. Geleneksel buhar aktivasyonu ve süperkritik su aktivasyonu karşılaştırıldığında , süperkritik

su aktivasyonu ile daha mezo gözenekli ve yüksek mekanik mukavemetli aktif karbonlar üretilmiştir [72].

Pirajan ve Giraldo yaptıkları çalışmada; aktif karbonları, sodyum ve potasyum hidroksit varlığında (kimyasal aktifleştiriciler) mango çekirdeğinin pirolizi ile hazırlamışlardır. Kolombiya’da yetiştirilmiş mango çekirdekleri NaOH ve KOH sulu çözeltileri ile 3:1 (ağırlıkça) emdirilme oranında aktive edilmiştir. Aktivasyon argon gazı akışı altında 823 K’de 1 saatlik bir sürede gerçekleştirilmiştir. Belirlenen aktif karbonun gözenek yapısı, N₂’nin 77 K’de ve CO₂’nin 273 K’de fiziksel adsorpsiyonu ile karakterize edilmiştir. Sadece aktivasyonda kullanılan oranların ve hidroksitlerin değiştirilmesiyle kolayca kontrol edilebilen aktif karbonların gözenek yapısı üzerinde emdirilme oranlarının ve hidroksit tiplerinin güçlü bir etkisi olduğu saptanmıştır. Gözeneklerin gelişiminin NaOH ile KOH ‘dan daha iyi olduğu saptanmıştır. Aktivasyon aracı olarak KOH kullanılması , NaOH ile hazırlananlara oranla daha dar mikropor dağılımlı aktif karbon üretmiştir. [73].

Danish ve ark; kalsiyum oksit ve potasyum hidroksit varlığında *Acacia Mangium* ağacından aktif karbon üretmişlerdir. Hammaddenin aktivasyon aracı emdirilme oranı ağırlıkça 2:1 oranındadır. Pirolizden önce emdirilme için 348 K’de 24 saat beklenmiştir. Aktivasyon 773 K’de gaz bulunmayan paslanmaz çelik kaplı grafit krozede 2 saatte yapılmıştır. Yanma yüzdesi CaO kullanılan aktif karbon (COAC) için % 70.27±0.93 ve KOH kullanılan aktif karbon (PHAC) için %73.30±0.20 olarak bulunmuştur. Aktivasyon araçlarının bu aktif karbonların elemental kompozisyonu kadar fonksiyonel grupların yüzeyinde de büyük etkileri vardır. Belirlenen aktif karbonun karakterizasyonu; EDX, FTIR, TGA, BET ve Dubinin-Radushkevich (DR) izotermi ile gerçekleştirilmiştir [74].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN HAMMADDE VE ALETSEL YÖNTEMLER

5.1. Hammadde: Kavak Ağacı

Kavak, söğütgiller (Salicaceae) familyasından *Populus* cinsini oluşturan Türkiye’de Anadolu ve Trakya bölgesinde yetişen odunsu bitkidir. Mart, nisan aylarında çiçek durumları meydana getiren, daha çok rutubetli bölgelerde, su kenarlarında yetişen, 10-20 m yüksekliğinde, rüzgarlarla tozlaşan iki evcikli bir ağaçtır. Yapraklarının üst yüzü yeşil, alt yüzü kül rengi, üçgen, oval, eliptik veya yürek şeklindedir. Yaprak sapı, yaprak ayasına dikey olarak yassılmış, erkek çiçek durumları sarkıktır. Kavak ağaçları sulu yerlerde kolaylıkla büyüyen ve köklerinden meydana gelen sürgünler vasıtasıyla yayılan ağaçlardır.

Anadolu’da 5 kavak türü yetişmektedir. Bunlar kara kavak (*Populus nigra*), boz kavak (*Populus canescens*), ak kavak (*P. alba*), titreke kavak (*P. tremula*), fırat kavağı (*P. euphratica*) dır.

Kullanıldığı yerler yol kenarları, park ve bahçelerde gölge vermek ve tarla kenarlarına rüzgar kesici olarak dikilir. Odunundan bitkisel kömür elde edilir. Kağıt ve kibrit imalinde, bazı yerlerde yakacak olarak, inşaatlarda yapı malzemesi olarak ve mobilya imalatında kullanılır [75].



Şekil 5.1. Kavak ağacı



Şekil 5.2. Kavak talaşı

5.2. Aletsel Yöntemler

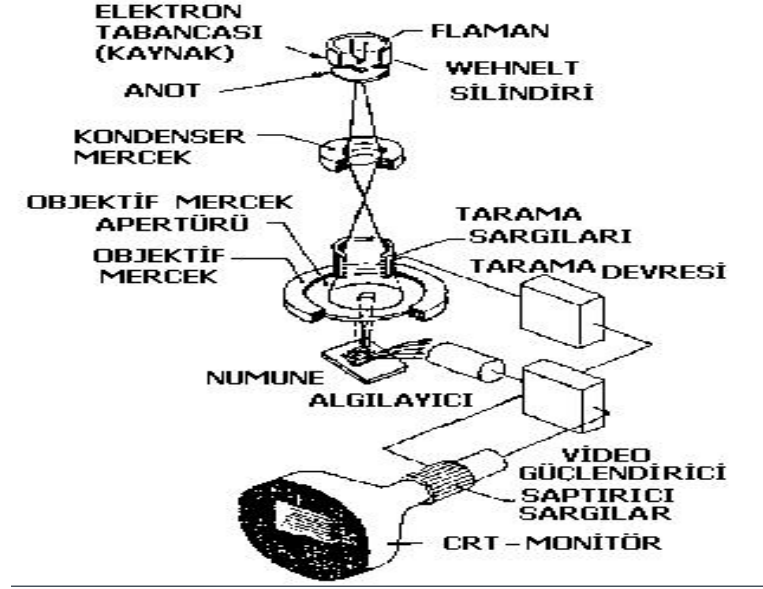
5.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

10-20 nm'den daha büyük örnekler elektron ışınlarının yüzeyden yansıması ile incelenebilir. Bu inceleme SEM ile yapılabilir. Elektron ışını örnek yüzeyine odaklanır ve örnek yüzeyini taramaya başlar. Işının örnek yüzeyini taramaya başlamasıyla yüzeyden yansıyan elektronlar örneğe göre birkaç yüz volt pozitif voltajda tutulan anot ile toplanır. Toplayıcı anottaki akım yükseltilebilir ve katot ışın tüpündeki mikroskop ışını ile eş zamanlı olarak taranan elektron ışınlarını değiştirmek için kullanılır. Bu nedenle katot ışın tüpü örneğin oldukça büyümüş olan görüntüsünü alır. SEM'in ayırma gücü 10 nm mertebesinde.

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

Çalışma prensibi olarak SEM optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabacası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile girişi sonucunda oluşan çeşitli elektron ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları

ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır [76].



Şekil 5.3. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü [76]

5.2.2. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)

İnfrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorblaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. IR spektroskopisi, daha çok yapı analizinde kullanılır ve çoğu kez elektronik (UV) ve NMR, spektroskopileriyle birlikte uygulanır. Bir maddenin FT-IR spektrumu UV spektrumlarına göre daha karmaşıktır. Bunun nedeni IR ışınları enerjilerinin moleküllerin titreşim enerji seviyelerinde ve molekülde birçok titreşim merkezlerinin olmasıdır. IR spektrumu veren maddelere IR aktif maddeler denir. Bunlar yük dağılımı asimetrik olan dipol moleküllerdir. Bir başka ifadeyle N_2 , O_2 gibi homonükleer olan moleküller hariç bütün moleküller IR ışınlarını absorblarlar ve bant verirler. IR spektroskopisinde ışınlar dalga sayılarıyla (cm^{-1}) verilir. IR spektrumunda genellikle $4000\ cm^{-1}$ ile $400\ cm^{-1}$ aralığında görülen bantlar % geçirgenlik veya absorbansa karşı kaydedilir. IR spektrumunda $4000-1500\ cm^{-1}$ aralığına fonksiyonel grup bölgesi,

1500-600 cm^{-1} aralığına da parmak izi bölgesi denir. IR spektrumu değeriendirilirken geliştirilen korelasyon tablolarından, çeşitli organik ve inorganik yapı tayini ile ilgili kaynaklardan yararlanılır.

FT-IR da titreşimler genel olarak iki grupta incelenebilir.

1. İki atom arasındaki bağ eksenini boyunca yalnızca atomlar arasındaki uzaklığın değıştiği gerilme titreşimleri

2. İki bağ arasındaki açılardan en az birinin değıştiği eğilme titreşimleri

IR Spektrometresi; IR Spektrometresi ışık kaynağı, monokromatör ve dedektör olmak üzere üç ana kısımdan oluşur.

IR Spektrometrelerinde kaynaktan çıkan ışınlar küresel aynalar yardımıyla ikiye ayrılarak yarısı numuneden, öteki yarısı ise referanstan geçirilir. Referans ışını ve numuneden çıkan ışın monokromatörde dalga boylarına ayrılarak dedektör üzerine düşer ve elektrik sinyaline çevrilir.

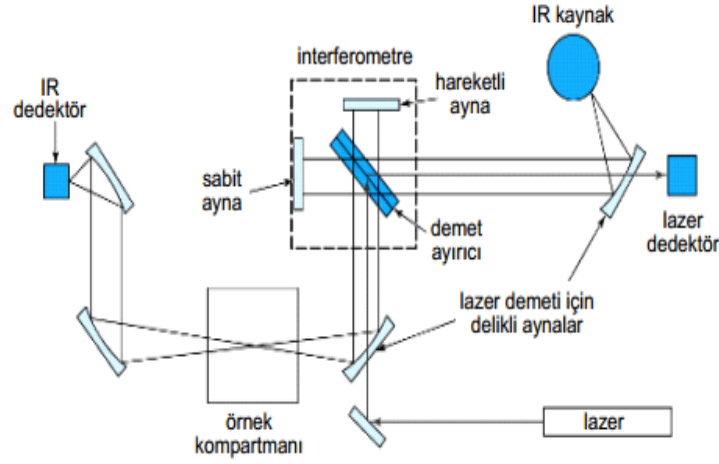
Numune hazırlama teknikleri: Gaz, sıvı, katı veya çözeltinin IR spektrumunu almak mümkündür.

Gazlar: Gazların veya kaynama noktası düşük sıvıların spektrumları, numunenin boş bir hücreye genişletilmesi ile alınabilir.

Sıvılar ve çözeltiler: Saf sıvılar iki geçirgen levha arasına 0.01 mm veya daha ince bir film halinde sıkıştırılarak hazırlanır. Bu işlem için 1-10 mg numune yeterlidir ve NaCl, AgCl gibi levhalar kullanılır.

Çözeltiler ise geçirgen pencereleri olan 0.1-1 mm kalınlıktaki hücrelere konur.

Katı numuneler KBr disk halinde incelenebilir. KBr diskinin hazırlanması için 0,5-1.0 mg numune havanda iyice toz haline getirilir. Bunun üzerine, yaklaşık 100 mg toz haline getirilmiş kuru KBr konur ve gene iyice ezilerek ince, homojen bir karışım yapılır. Bu karışımından uygun miktarda alınarak vakumlu preste ince şeffaf disk haline getirilir [77].



Şekil 5.4. Fourier Transform Infrared Spektroskopisinin Şematik Görünüşü [78]

5.2.3. BET Yüzey alanı ve porozite (gözeneklilik) analiz cihazı

Cihaz, katı (toz) maddelerin çok hızlı, doğru ve hassas olarak yüzey alanı ve gözenek (por) boyut dağılımı bilgilerini elde etmeyi sağlar. Yüzey gözenekliliği, malzeme biliminde birçok araştırmacının ilgilendiği önemli bir özelliktir. Analizler statik volumetrik yöntemle, dengelenmiş adsorpsiyon tekniği ile analiz tüpü ve boş denge tüpü kullanılarak, adsorplayıcı Azot gazı yardımıyla BET'e göre gerçekleştirilmektedir.

Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin ederek yüzey alanını hesaplamaktadır (m^2/g veya cm^2/g).

Kullanıldığı araştırma ve uygulama alanları farmasötik, medikal implant, seramik, aktif karbon, katalizör, boya ve kaplamalar, kozmetik, nanotüp, yakıt hücreleri, yerbilimi, adsorbentler, yapı malzemeleri, filtreleme teknolojileri, elektronikler, maden, plastik ve polimerler, kalsinasyon, metal tozları, aşındırıcı ve emülsiyonlar gibi geniş alanlarda kullanılmaktadır [79].



Şekil 5.5. BET cihazının şematik görünüşü [79]

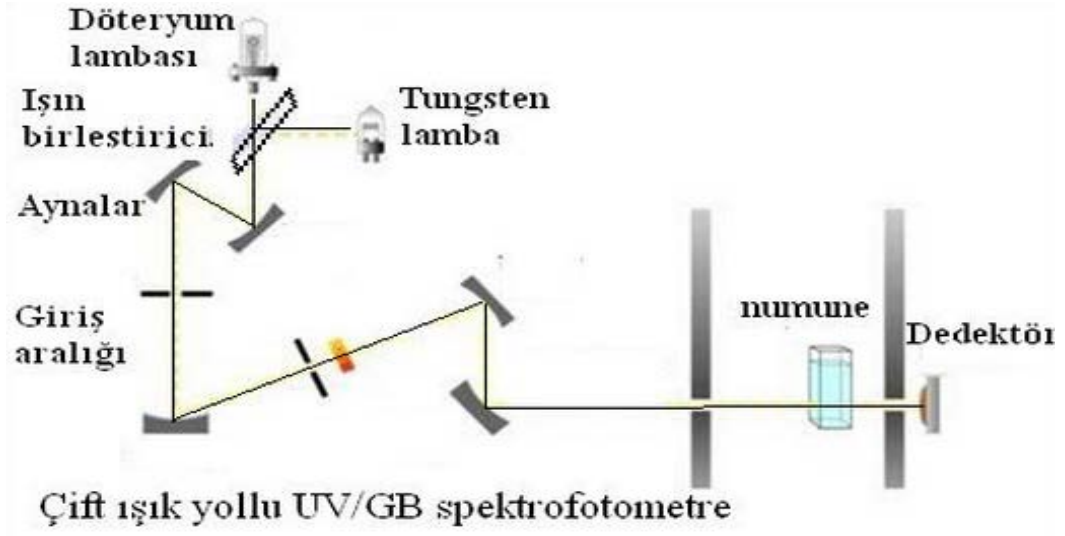
5.2.4. UV spektrofotometresi

UV ve görünür bölge spektrometresinin temel bileşenleri kısaca aşağıdaki gibi açıklanabilir:

Işıma kaynağı: Ultraviyole ve görünür bölgede iki tür farklı kaynak kullanılır. Döteryum lambası 185 nm ile 390 nm aralığında tarama yapar. Tungsten lambası 350 nm ile 800 nm aralığında tarama yapar. Cihaz tarama yaparken lambalar otomatik olarak değişir.

Monokromatör: Kuvarstan yapılmış prizma veya kırınım ızgarası kullanılır.

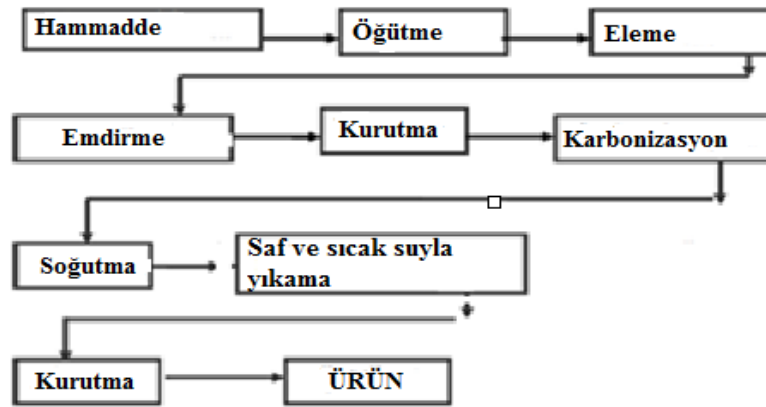
Dedektör: Fotoelektrik tüp veya foto çoğaltıcı tüp kullanılır. Işıma kaynağından çıkan ışın, 1. aynadan yansıdıktan sonra, 1. yarıktan, kırınım ızgarasından ve tekrar 2. yarıktan geçtikten sonra filtreye gelir. Filtreden çıkan ışın 2. aynadan yansıyarak ışın bölücü aynaya gelir. Işın burada tüm özellikleri aynı olan iki eşit ışına ayrılır. Bu ışınlardan biri referans hücreden diğeri ise örnek hücrelerinden geçerek mercekler tarafından detektöre odaklanır. Maddenin belli bir frekansta absorpsiyon yapması sonucu, maddeden ve referanstan geçen ışın demetlerinin şiddetleri arasındaki fark, detektörde alternatif akım sinyali olarak çevrilerek, ekranda absorpsiyon bandı olarak görülür [80].



Şekil 5.6 UV spektrometresinin şematik görünüşü [81]

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışmalarda, kavak talaşının $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyonu sonucunda aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan hammaddenin öncelikle ön analizleri yapılarak yapısındaki nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon değerleri belirlenmiştir. Daha sonra istenilen partikül boyutuna indirgenen hammadde, doyurulma ve aktivasyon işlemlerinden geçirilerek, farklı kimyasalların ($ZnCl_2$ ve H_3PO_4), emdirme oranlarının, emdirme süresinin ve sıcaklığın aktif karbon verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin SEM, FTIR ve BET analizleri yapılarak karakterizasyonu yapılmıştır.



Şekil 6.1. Deneysel Çalışma Akım Şeması

6.1 Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan kavak talaşı biyokütlesi örnekleri Kütahya ilimizden temin edilmiştir. Hammadde laboratuarda kurumaya bırakılıp, daha sonra öğütülerek 0,425-1,25 mm partikül aralığında stoklanmıştır.

6.1.1. Hammadde boyut küçültme ve elek analizi

Kullanılan hammadde değirmende öğütüldükten sonra Retsh–Vibra elek setinde elenerek yedi farklı parçacık boyutu elde edilmiş ve 0,425-1,25 mm partikül aralığındaki örnekler kullanılmıştır.

6.1.2. Hammadde nem miktarı tayini

Saat camının üzerine analiz için hazırlanan örneklerden % 0,2 duyarlılıkta bir miktar alınarak, $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ ’ ye ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup işlem tekrarlanır. Nem miktarı, örneklerin ağırlık yüzdesi olarak eşitlikten hesaplanır (ASTM D 2016-74).

$$\text{Nem (\%)} = [(g_1 - g_2) / g_1] * 100 \quad (6.1)$$

Burada;

g_1 : Örneğin başlangıç ağırlığı (g)

g_2 : Etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı (g)

6.1.3. Hammadde kül miktarı tayini

Önceden öğütülerek hazırlanmış hammaddeden yaklaşık 2 g tartılır ve sabit tartıma getirilmiş krozeye konulur ve üzeri örtülerek tartılır. Daha sonra örnek, sıcaklığı $100-105^{\circ}\text{C}$ ye ayarlanmış bir etüvde kurutulur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark, 0,1 mg oluncaya kadar devam edilir ve etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur. Daha sonra kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar sıcaklığı $580^{\circ}\text{C}-600^{\circ}\text{C}$ arasında ayarlanmış fırında yakılır. Örneğin alev almaması için ısıtma işlemi yavaş olmalı ve yakılan örnek hava almamalıdır. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1102-84)

$$\text{Kül}(\%) = (g_1/g_2) \cdot 100 \quad (6.2)$$

Bu eşitlikte;

g_1 : Kül ağırlığı (g)

g_2 : Kuru örneğin ağırlığı (g)

6.1.4. Hammadde uçucu madde miktar tayini

Havada kurutulmuş örnekten, sabit tartıma getirilmiş kroze içine 0,1 mg duyarlılıkta yaklaşık 1 g tartılır. Kroze kapağı ile örtülerek $950^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ deki fırına konulur. Örneğin yanmamasına dikkat edilerek, kroze fırında tam olarak 7 dk bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 897-82)

$$\text{Uçucu madde miktarı } (\%) = [(g_1 - g_2) / g_1] - M \cdot 100 \quad (6.3)$$

Bu eşitlikte;

g_1 : Kullanılan örneğin ağırlığı (g)

g_2 : Örneğin ısıtmadan önceki ağırlığı (g)

M: Kullanılan örneğin nem yüzdesi

Uçucu madde belirlendikten sonra, sabit karbon miktarı aşağıdaki bağıntıdan hesaplanır:

$$\% \text{ Sabit karbon} = 100 - (\text{nem} + \text{kül} + \text{uçucu madde}) \quad (6.4)$$

6.1.5. Hammadde ve aktif karbonların FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu alınacak örnekler önceden kurutulmuş KBr ile % 1 örnek ve %99 KBr oranlarında karıştırılarak peletler halinde basılmıştır. Daha sonra hammadde ve aktif karbonların içerdiği fonksiyonel gruplarını belirlemek için Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda bulunan Bruker Tensor 27 marka ve model FT-IR cihazı kullanılarak spektrumlar alınmıştır.

6.1.6. Hammadde ve aktif karbonların SEM görüntüsü

Hammadde ve aktif karbonların yüzey yapısının incelenmesi amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskop) görüntüleri Mühendislik Mimarlık Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda bulunan Zeiss Evo 50 mikroskopu ile alınmıştır. Örnekler görüntü alınmadan önce karbon bant ile tutucuların üzerine yerleştirildikten sonra, Agar marka kaplama cihazında altın ve paladyum ile kaplanmıştır.

6.1.7. Hammadde ve aktif karbonların BET analizi

Hammadde ve aktif karbonların yüzey alanının incelenmesi amacıyla BET (Brunauer Emmet Teller) analizleri Tübitak M.A.M. Laboratuvarlarında bulunan Quantacrome Nova 4000 E marka ve model cihazda yapılmıştır. Aktif karbonların özelliklerinin belirlenmesi ve en yüksek yüzey alanlı aktif karbonun saptanabilmesi için üretilen aktif karbonların BET yüzey alanları ölçülerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Yüzey alanı ölçülecek numune, cam ölçüm kabına konulduktan sonra, uygun vakum ve sıcaklıkta gaz giderme işlemi yapılmıştır. Bu işlemten sonra numune, yüzey alanı ölçme bölümüne yerleştirildikten sonra adsorplanan gaz olarak azot kullanılarak BET yöntemi ile numunenin yüzey alanı ölçülmüştür.

6.2. Kimyasal Aktivasyon ve Karbonizasyon

Aktif karbon üretiminde hammadde olarak kavak talaşı kullanılmıştır. Hammadde değirmende öğütüldükten sonra, elenerek uygun partikül aralığına getirilmiştir. Öğütme ve eleme sonrası elde edilen numune, aktivasyon ve karbonizasyon işlemlerine tabi tutularak, aktif karbon üretilmiştir.

Aktivasyon işlemi için, aktivasyon aracı olarak $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 seçilerek hammaddeyle doyurulmuştur. Doyurma işlemlerinde 50 g hammadde kullanılmıştır. Kütlece (0,5:1), (1:1), (2:1) (aktivasyon aracı/ hammadde)

oranlarında $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 ile doyurulma işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra iki farklı emdirme süresi belirlenerek (24 saat ve 48 saat) doyurulan hammaddeler, bu süre zarfında oda sıcaklığında bekletilip, 90°C'deki etüvde 48 saat kurutularak karbonizasyon için hazır hale getirilmiştir.

Aktivasyon aracı ile aktiflenen hammaddelerin karbonizasyon çalışmaları sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör 316 paslanmaz çelikten yapılmış olup, 350 cm³ hacmindedir. Reaktörü çevreleyen 2000 W ısıtıcı rezistanslı, izolasyonlu fırın bulunmaktadır. (Bkz. Şekil 6.2.)

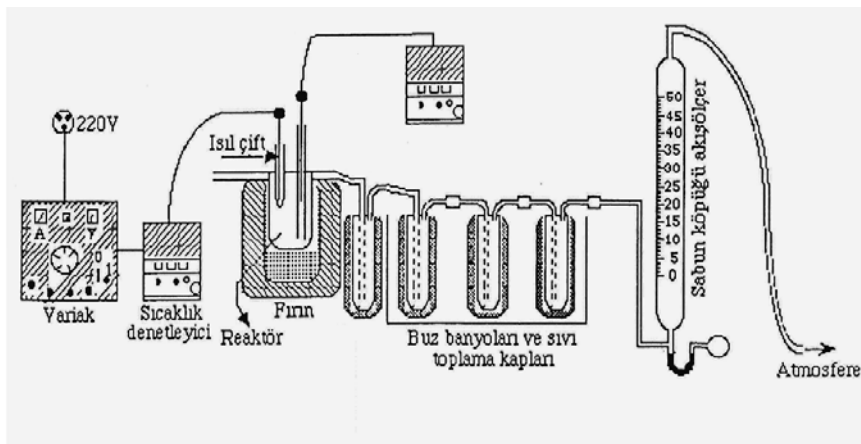
Çalışmalarda kimyasal ile doyurulmuş 20 g hammadde kullanılmıştır. Deneyler sırasında inert atmosfer sağlamak için azot gazı kullanılmış ve azot akış hızı 50 ml/dk değerinde sabit tutulmuştur. 10°C/dakika ısıtma hızıyla 500°C, 700°C ve 800°C sıcaklıklarında azot ortamında aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon işlemi gerçekleşikten sonra, reaktör sıcaklığının ortam sıcaklığına düşmesi azot atmosferinde sağlanmıştır. Aktivasyon sonrası elde edilen katı ürün, kimyasallardan arındırılması için sıcak saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen aktif karbonlar yıkama işleminden sonra 110°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur.

Aktif karbon verimi aşağıda verilen formül ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Verim} = \frac{m_2}{m_1} * 100$$

m_1 = kuru temelde kullanılan hammaddenin kütlesi (g)

m_2 = kuru temelde elde edilen aktif karbon kütlesi (g)



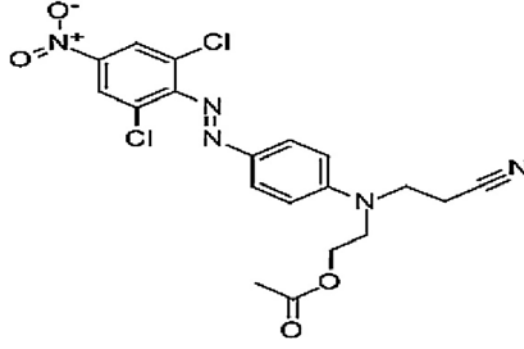
Şekil 6.2. Sabit yataklı piroliz deney düzeneği

6.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Tekstil endüstrisi çok sayıda ülkenin ekonomisinde önemli bir yer almaktadır. Endüstri boya ve pigmentler yayarak atık sularda su kirliliğine sebep olur. Birçok boya insan için zararlı ve biyolojik bozunmaya karşı önemli ölçüde dirençlidir. Atık sulardan boyanın giderilmesi için iyon değişimi, membran ayırma, elektrokimyasal yöntemler gibi prosesler kullanılmaktadır. Ancak bu işlemlerin maliyeti, bu tekniklerin uygulanmasına ilişkin en önemli sorundur. Aynı zamanda koagülasyon / flotasyon, oksidasyon ve filtreleme gibi fiziko-kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemler eşzamanlı kimyasal arıtma olmadan boya giderimi için etkili değildir. Adsorpsiyon yöntemi boya gideriminde etkin ve ekonomik olarak kullanılabilir. Seçilen adsorbanın çevre dostu, ekonomik ve yüksek verim sağlaması gerekir. Aktif karbon atık sulardan boya gideriminde başarılı bir şekilde kullanılmıştır [82].

Bu çalışmada yüzey alanı yüksek bir aktif karbon seçilerek, bu adsorbent ile boyarmadde giderimi incelenmiştir. Deneylerde Disperse Brown 2 RFL boyar maddesi giderimi çalışılmıştır. Kimyasal formülü $C_{19}H_{17}C_{12}N_5O_4$, molekül ağırlığı 450,27 g/mol olan boyar maddenin kimyasal yapısı Şekil 6.3.'de verilmiştir.

Deneylerde pH, adsorban miktarı, derişim ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarının gerçekleştirildiği deneysel çalışmalarda 1000 mg/L derişiminde stok çözelti seyreltilerek istenen boyar madde derişiminde çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden 50 ml numune alınmış, çözelti pH'ı istenen değere ayarlanmış ve aktif karbonlar eklenerek magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilip adsorpsiyon deneyleri başlatılmıştır. 2 saat temas süresi sonunda çözelti süzülerek boyar madde miktarı UV spektrometresi yardımıyla belirlenmiştir.



Şekil 6.3. Disperse Brown 2 RFL' nin yapısı [82]

6.3.1. Adsorpsiyona pH'ın etkisi

İlk aşamada ortam pH'ının adsorpsiyona etkisinin incelenmesi amacıyla aktif karbon 3-9 arasında 4 farklı pH ortamında 50 ml 30 ppm boyarmadde çözeltisi ile 2 saat oda sıcaklığında, magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak bekletilmiş, daha sonra süzülerek çözeltide bulunan boyarmadde miktarı UV spektrometresi ile belirlenmiştir.

6.3.2. Adsorban miktarının etkisi

En iyi adsorpsiyonun gerçekleştiği pH ortamında adsorban miktarının adsorpsiyona etkisinin incelenmesi amacıyla 0,05 – 0,2 g arasında 3 farklı miktarda adsorban tartılarak 50 ml 30 ppm boyarmadde çözeltisi ile 2 saat oda sıcaklığında, magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak bekletilmiştir. Daha sonra süzülerek çözeltide bulunan boyarmadde miktarı UV spektrometresi yardımıyla belirlenmiştir.

6.3.3. Adsorpsiyona çözelti derişiminin etkisi

Optimum pH ve adsorban miktarı seçilerek çözelti derişiminin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. 10, 20, 30 ve 60 ppm'lik boyar madde çözeltilerinden 50 ml alınarak, oda sıcaklığında adsorban ile 2 saat boyunca,

magnetik karıştırıcı kullanılarak bekletilmiştir. Daha sonra süzölüp çözeltinin derişimi UV spektrometresi yardımıyla saptanmıştır.

6.3.4. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi

Uygun pH, adsorban miktarı ve çözelti derişimi seçilerek, sıcaklığın adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. 25, 45 ve 60 °C sıcaklıklarda adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Daha sonra süzölüp çözeltinin derişimi UV spektrometresi yardımıyla incelenmiştir

7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Çalışmalarda hammadde olarak kullanılan kavak talaşının ve farklı kimyasallarla doyurulan hammaddenin özellikleri belirlenmiştir. Hammaddelerin özellikleri belirlendikten sonra, kimyasal aktivasyonla aktif karbon eldesi ve karakterizasyonu ile elde edilen aktif karbonların boyar madde giderimi kapasiteleri araştırılmıştır.

7.1. Hammaddenin Özellikleri

Yapılan çalışmada hammadde kaynağı olarak seçilen kavak talaşı havada kurutulmuş, öğütülmüş ve farklı parçacık boyutlarında elenmiştir. Deneylerde 0,425-1,25 mm parçacık boyutuna sahip örnekler kullanılmıştır.

Çizelge 7.1’de hammaddeye uygulanan ön analiz sonuçları verilmiştir.

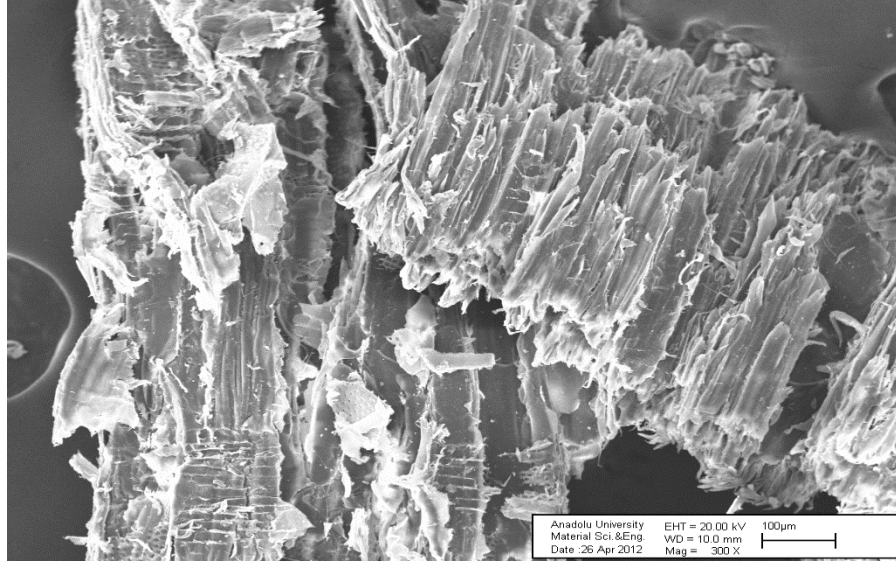
Çizelge 7.1. Kavak talaşı ön analiz sonuçları

Analiz	% Ağırlıkça
Nem	7,9
Kül	4
Uçucu Madde	75
Sabit Karbon	13,1

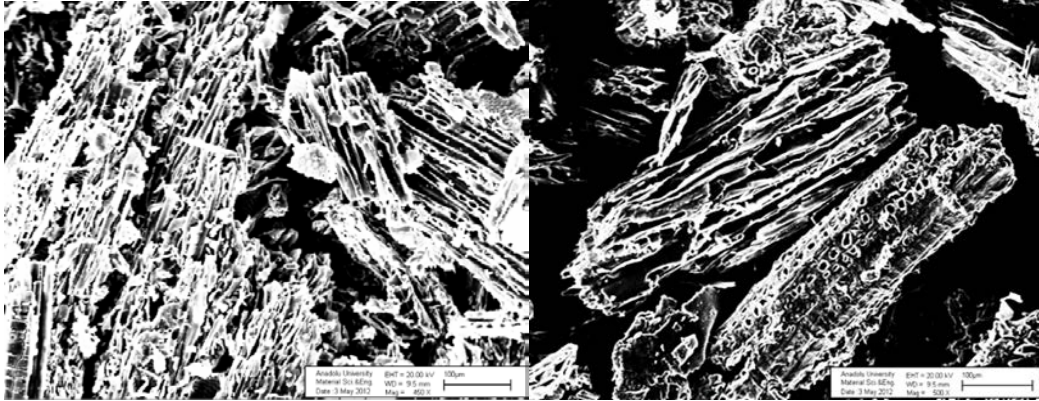
7.1.1. Hammaddenin SEM görüntüsü

Kavak talaşının SEM görüntüsü Şekil 7.1’de verilmiştir. Hammaddenin çok gözenekli bir yapıya sahip olmadığı, dış yüzeyinin ise kanallı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ ile doyurulmuş kavak talaşının SEM görüntüleri ise Şekil 7.2’ de verilmiştir. Hammaddeler kimyasallar ile

doğuruldularında ise dış yüzey kanallaşmaya ilave olarak bazı noktalarda az sayıda küçük gözeneklerin oluştuğu da saptanmıştır.



Şekil 7.1. Kavak talaşının SEM görüntüsü



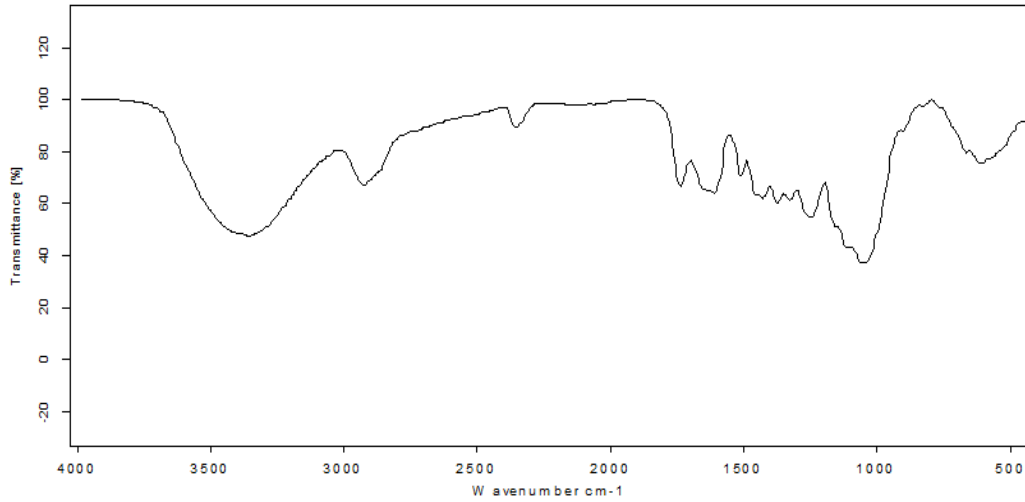
a)

b)

Şekil 7.2. a) H_3PO_4 ve b) $ZnCl_2$ ile doğurulmuş hammaddenin SEM görüntüsü

7.1.2. Hammaddenin FT-IR spektrumu

Kavak talaşına ait FT-IR spektrumu Şekil 7.3'te verilmiştir. 1050-1300 cm^{-1} civarında görülen pikler numunenin yapısında bulunan asitler, alkoller, fenoller, eterler ve esterlerde yer alan C-O gerilimlerinden, 1750-1600 cm^{-1} aralığında görülen pikler aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimlerinden ve karbonil C=O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 2950-2800 cm^{-1} 'de görülen pikler asimetrik ve simetrik C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını gösterir. 3300-3600 cm^{-1} 'de görülen -OH adsorpsiyon pikleri alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını göstermektedir.



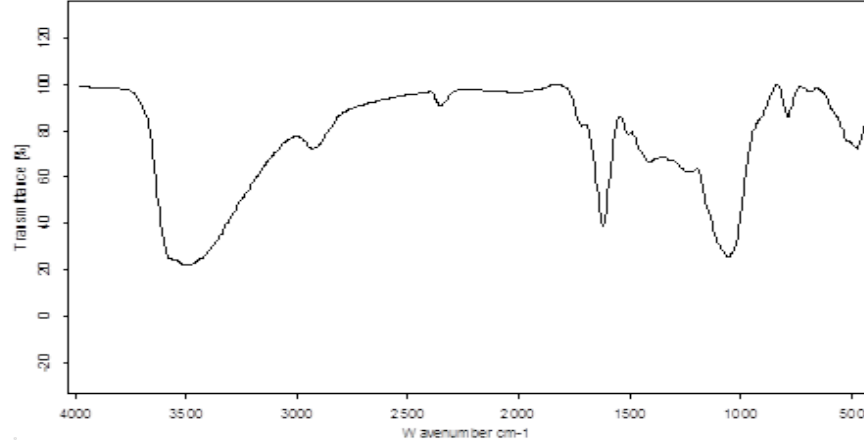
Şekil 7.3. Kavak talaşının FT-IR spektrumu

7.2. Farklı Kimyasallarla Doyurulmuş Kavak Talaşının FT-IR Spektrumları

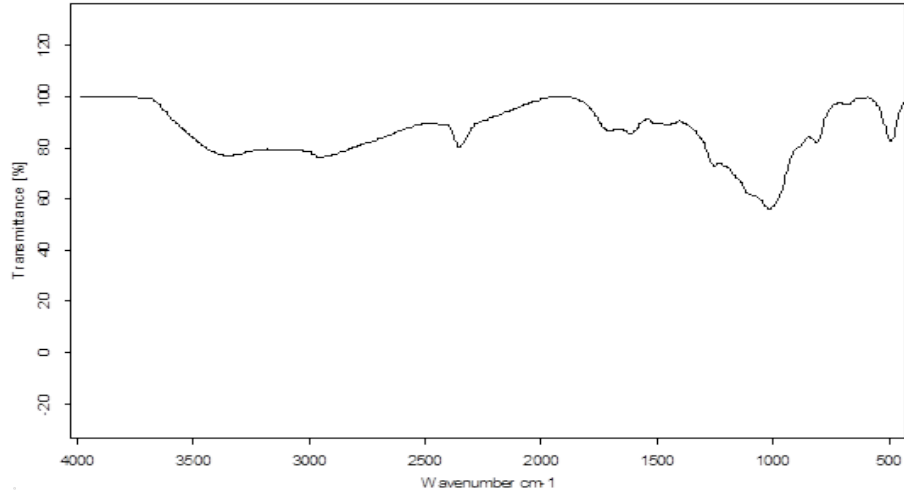
ZnCl₂ ve H₃PO₄ ile doyurulmuş kavak talaşının FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 7.4. ve Şekil 7.5' te verilmiştir.

1000-1060 cm^{-1} civarında görülen pikler C-O titreşimlerinden, 1750-1600 cm^{-1} aralığında görülen pikler aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C

titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 3000-2900 cm^{-1} 'de görülen pikler asimetrik ve simetrik C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını gösterir. 3300-3600 cm^{-1} 'de görülen -OH adsorpsiyon pikleri alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını göstermektedir.



Şekil 7.4. ZnCl_2 ile doyurulmuş kavak talaşının FT-IR spektrumu



Şekil 7.5. H_3PO_4 ile doyurulmuş kavak talaşının FT-IR spektrumu

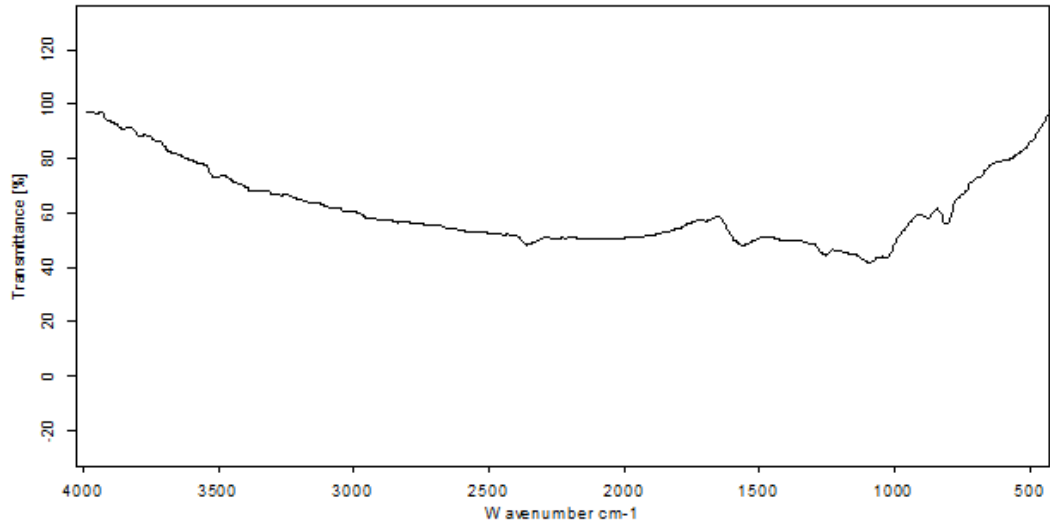
Elde edilen iki spektrum incelendiğinde özellikle hammaddede göze çarpan 1250-1800 cm^{-1} de gözlenen pik yoğunluklarının, doyurulmuş hammaddelerde daha da azaldığıdır. Özellikle hammaddede 1750 cm^{-1} 'de gözlenen C=O titreşim pikleri doyurulmuş hammaddelerde oldukça azalmıştır. Ayrıca 800 cm^{-1} de gözlenen pikler, yapıdaki aromatik C-H titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

7.3. Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu

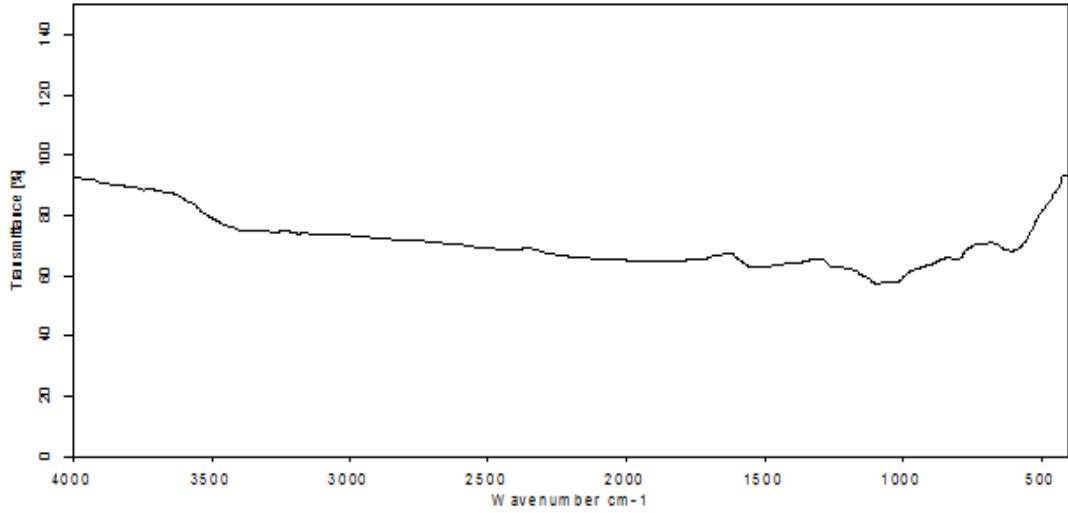
7.3.1. Elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları

Uygulanan farklı kimyasallı aktivasyon işlemlerinin hammaddenin yapısında neden olduğu yapısal değişimler FTIR analizleri ile incelenmiştir. Kavak talaşının ZnCl_2 ve H_3PO_4 kullanılarak doyurulmasıyla orta ve yüksek sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları Şekil 7.6- 7.9' da sırasıyla verilmiştir. Spektrumlar kıyaslandığında, kavak talaşının kimyasal bileşiminin, uygulanmış olan aktivasyon işlemleri sonucunda değişim gösterdiği görülmektedir. Aktivasyon sonrası karbonizasyondan elde edilen aktif karbonların yapıları oldukça bozunmuş olup orijinal hammaddede saptanan pek çok pik görülmemektedir.

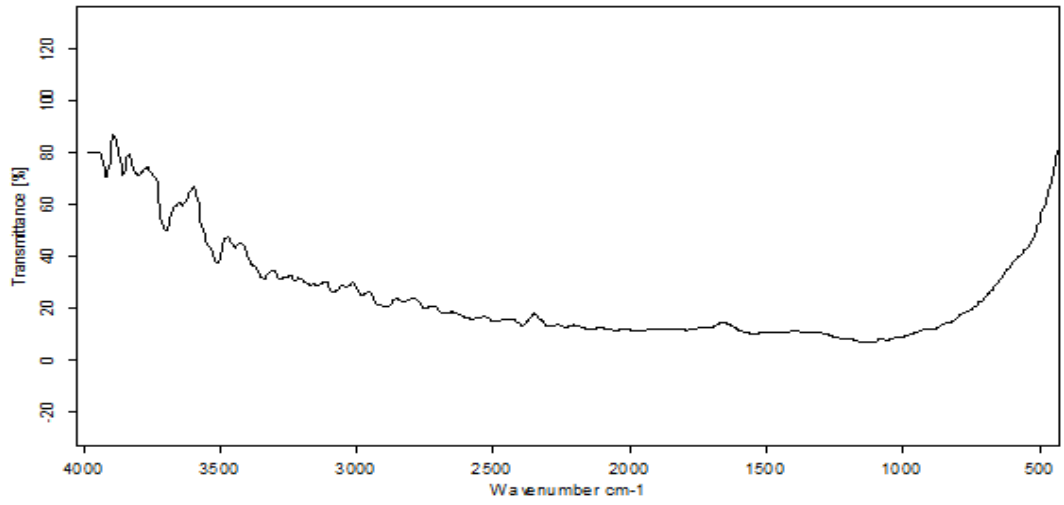
Şekillerden görüldüğü gibi, kimyasal aktivasyon sonucunda hammaddede 3500 cm^{-1} civarında görünen O-H gerilme pikinde önemli ölçüde azalma saptanmıştır. Son spektrumlarda bu pik yok denecek kadardır. Orijinal hammaddede 1000-1750 cm^{-1} de gözlenen piklerin büyük bir bölümü ya çok azalmış ya da kaybolmuştur. Ayrıca 3000 cm^{-1} civarında gözlenen C-H bağları aktif karbonlarda gözlenmemektedir. Bu sonuç kimyasalların hammaddede bulunan alifatik yapıyı da bozduğunu göstermektedir. Aktif karbon örneklerinde az da olsa 1400-1000 cm^{-1} dalga boyu aralığında gözlenen pikler asitler, alkoller, fenoller ve esterlerde bulunan C-O bağlarını göstermektedir [82,83].



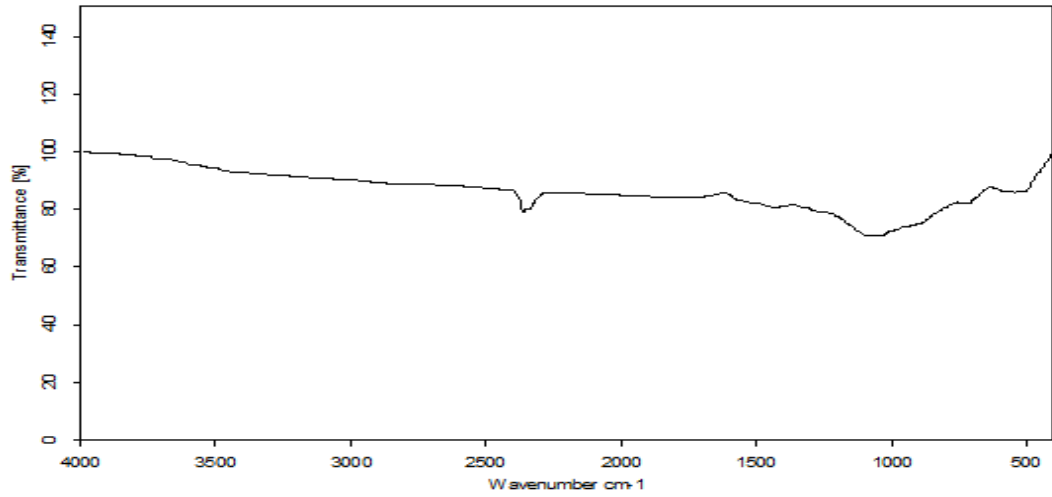
Şekil 7.6. ZnCl₂ ile doyurulmuş hammaddeden 500°C’de elde edilen aktif karbonun FT-IR spektrumu



Şekil 7.7. ZnCl₂ ile doyurulmuş hammaddeden 800°C’de elde edilen aktif karbonun FT-IR spektrumu



Şekil 7.8. H_3PO_4 ile doyurulmuş hammaddeden 500°C’de elde aktif karbonun FT-IR spektrumu

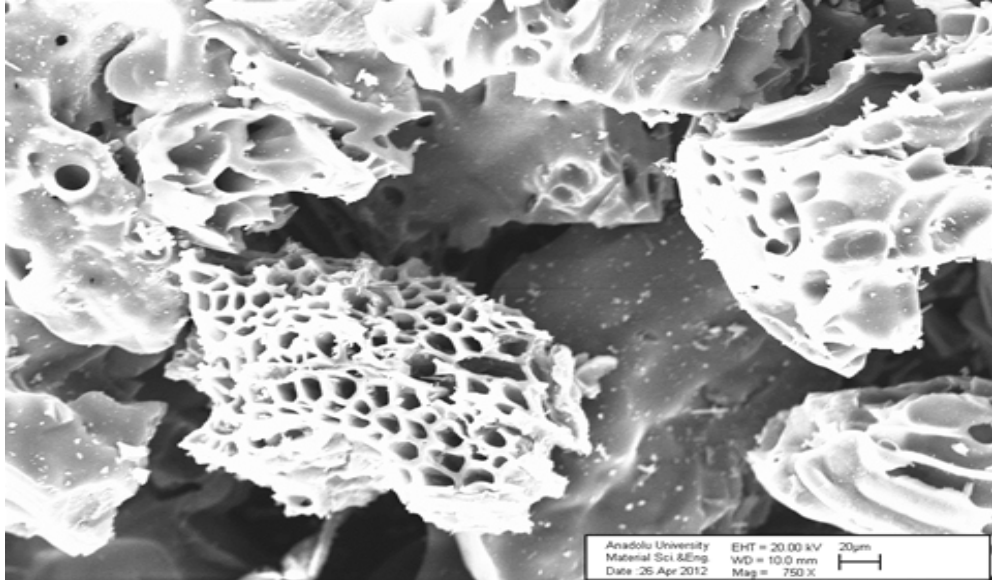


Şekil 7.9. H_3PO_4 ile doyurulmuş hammaddeden 700°C’de elde edilen aktif karbonun FT-IR spektrumu

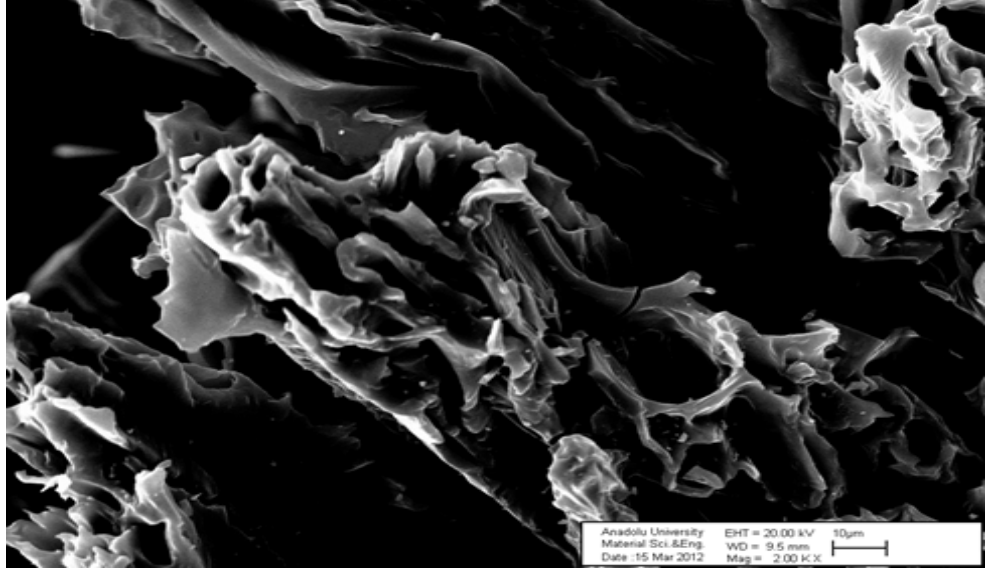
7.3.2. Elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri

Kavak talaşının ZnCl_2 ve H_3PO_4 ile doyurulmasıyla üç farklı sıcaklıkta elde edilen aktif karbon örneklerinin yüzey morfolojileri SEM ile incelenerek görüntüler Şekil 7.10 - 7.15’de verilmiştir.

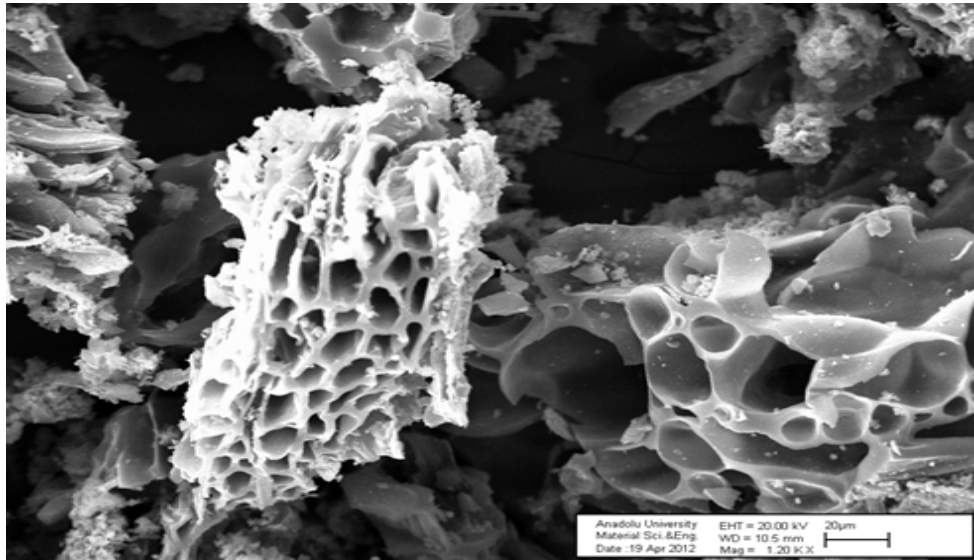
Kavak talaşı hammaddesinin SEM görüntüleri incelendiğinde, hammadde yüzeyinin gözenekli olmayan ve lifli, kanallı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Hammaddenin yüzey alanının oldukça düşük değerlerde ($0,041 \text{ m}^2/\text{g}$) olması da bu durumu desteklemektedir. Farklı kimyasal maddeler kullanılarak elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri Şekil 7.10. ve 7.15. arasında verilmektedir. Uygulanan kimyasal aktivasyon işleminin gözenek oluşumunda etkin olduğu saptanmıştır. Aktifleştirme aracı olarak kullanılan kimyasallar bekletme sürecinde hammaddenin yapısının ön bozundurulmasını hızlandırmış, karbonizasyon aşamasında ise ısı bozundurulma ile ürünün yapısının bozundurulması büyük ölçüde gerçekleştirilmiş olup, fonksiyonel grupların pek çoğu yapıdan uzaklaştırılmış, uçucu maddelerin büyük bir kısmı da yapıdan uzaklaşarak gözenekli bir yapı elde edilmiştir.



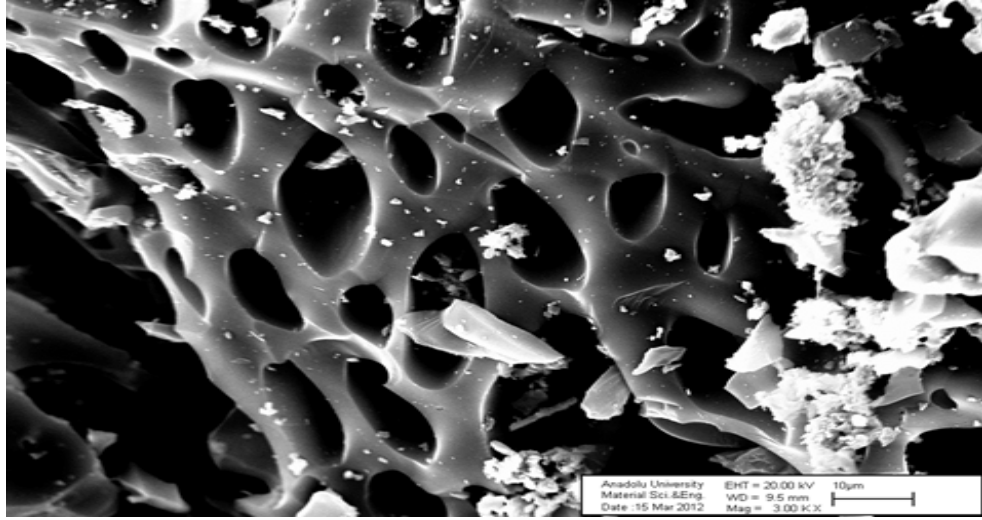
Şekil 7.10. ZnCl_2 ile doyurulmuş hammaddeden elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü (500°C)



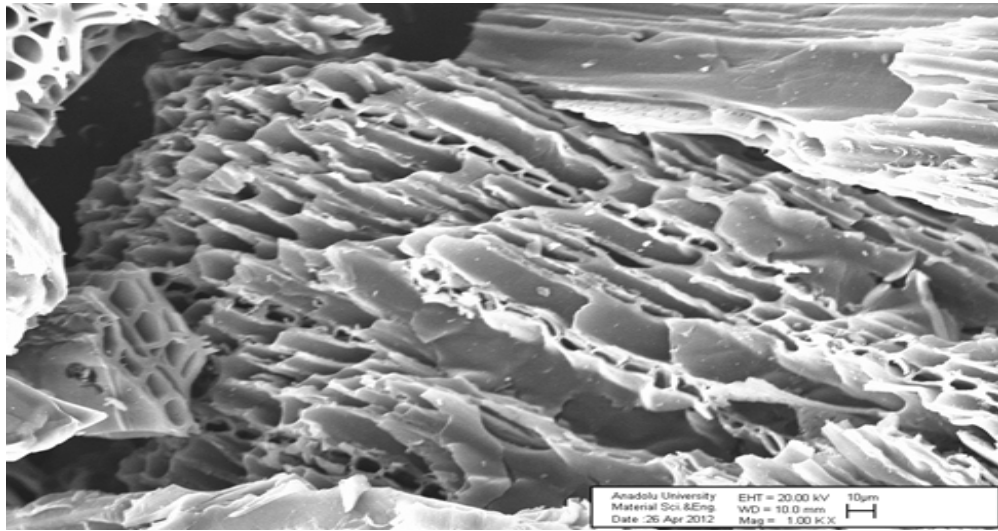
Şekil 7.11. ZnCl₂ ile doyurulmuş hammaddeden elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü (700°C)



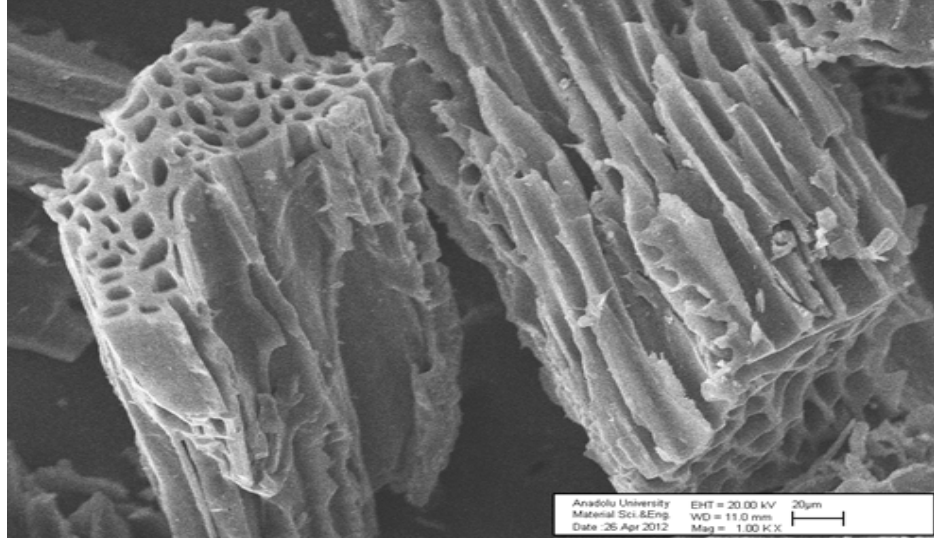
Şekil 7.12. ZnCl₂ ile doyurulmuş hammaddeden elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü (800°C)



Şekil 7.13. H₃PO₄ ile doyurulmuş hammaddeden elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü (500°C)



Şekil 7.14. H₃PO₄ ile doyurulmuş hammaddeden elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü (700°C)



Şekil 7.15. H_3PO_4 ile doyurulmuş hammaddeden elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü ($800^\circ C$)

7.3.3. Elde edilen aktif karbonların yüzey alanları

Elde edilen aktif karbonların yüzey alanları Çizelge 7.2 ve 7.3’ de verilmiştir. Çizelgeler incelendiğinde BET yüzey alanlar üzerine, kimyasal aktivasyon aracı, karbonizasyon sıcaklıkları ve emdirme oranlarının farklı etkilerinin saptandığı gözlemlenmiştir. Örneğin $ZnCl_2$ aktivasyon aracı olarak kullanıldığında en yüksek alanı 1/1 emdirme oranı ve $800^\circ C$ karbonizasyon sıcaklığında elde edilmiştir. H_3PO_4 aracı olarak kullanıldığında ise en yüksek yüzey alanı 2/1 emdirme oranı ve $500^\circ C$ karbonizasyon sıcaklığında elde edilmiştir. Karbonizasyon sıcaklıkları değerlendirildiğinde $ZnCl_2$ ile doyurulan hammaddeden yüksek yüzey alanlı ürün eldesi için yüksek sıcaklıklar gerekirken, H_3PO_4 için orta sıcaklıklar yeterli olmaktadır.

H_3PO_4 hammaddenin pirolitik bozunmasına yardımcı olmasının yanısıra, bileşenler arasında bazı fosfat köprülerinin kurulmasını sağlamaktadır [84]. Bu fosfat grupları gözenek gelişimi üzerinde etkili olmaktadır. Kavak talaşı

hammaddeleri için aktifleyici aracı olarak H_3PO_4 bu olumlu etkileri karbonizasyon sıcaklığı olarak $500^{\circ}C$ ve emdirme oranı olarak ise 2/1 kullanıldığında göstermektedir. Karbonizasyon sıcaklığı açısından değerlendirildiğinde H_3PO_4 ile aktivasyon karbonizasyon sıcaklığını düşürdüğünden tercih edilebilir.

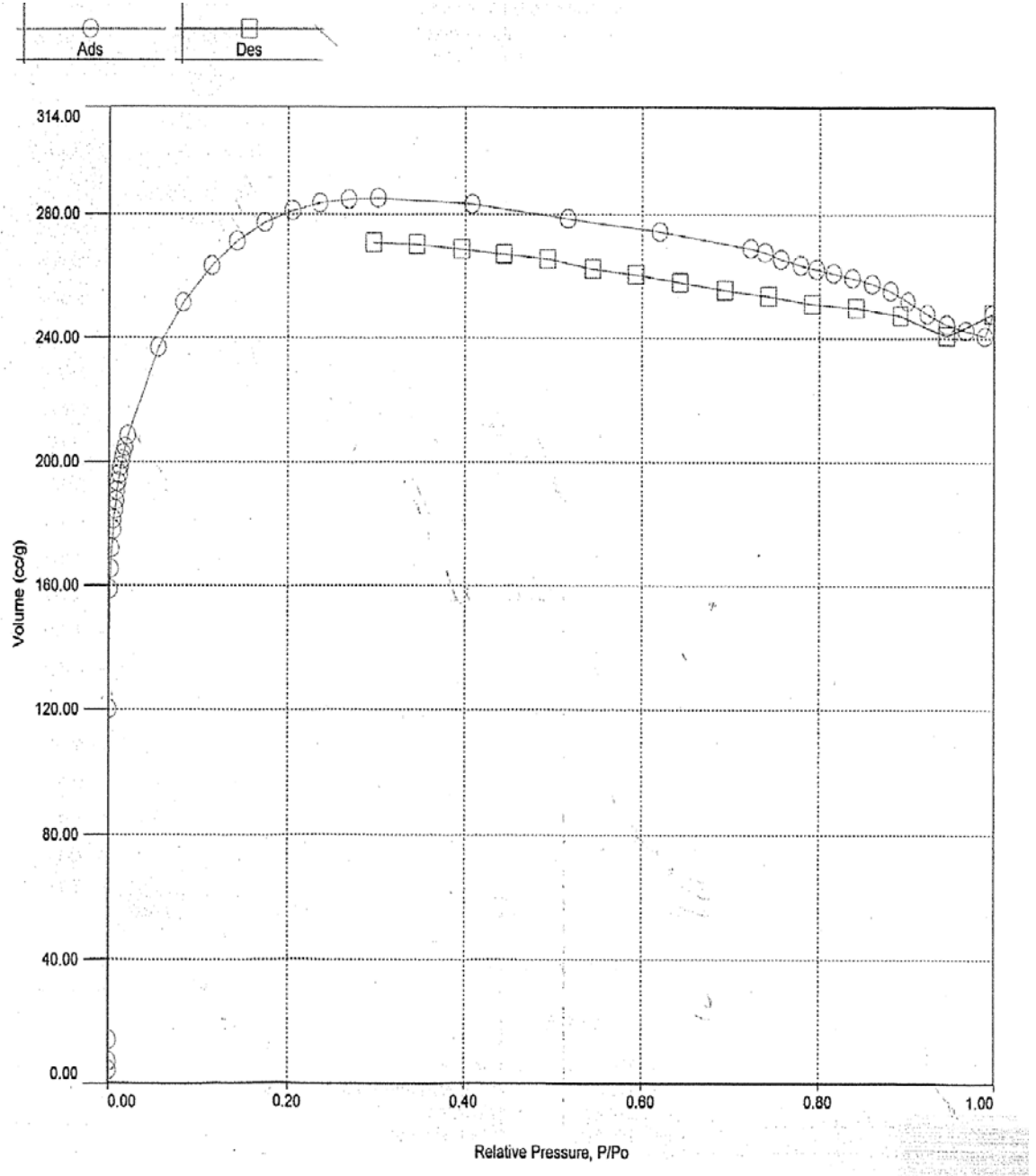
Çizelge 7.2. $ZnCl_2$ ile doyurulmuş hammaddeden elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları (m^2/g)

Emdirme Oranları	$500^{\circ}C$	$700^{\circ}C$	$800^{\circ}C$
1/1	586,664	484,959	906,692
2/1	626,765	243,607	604,614

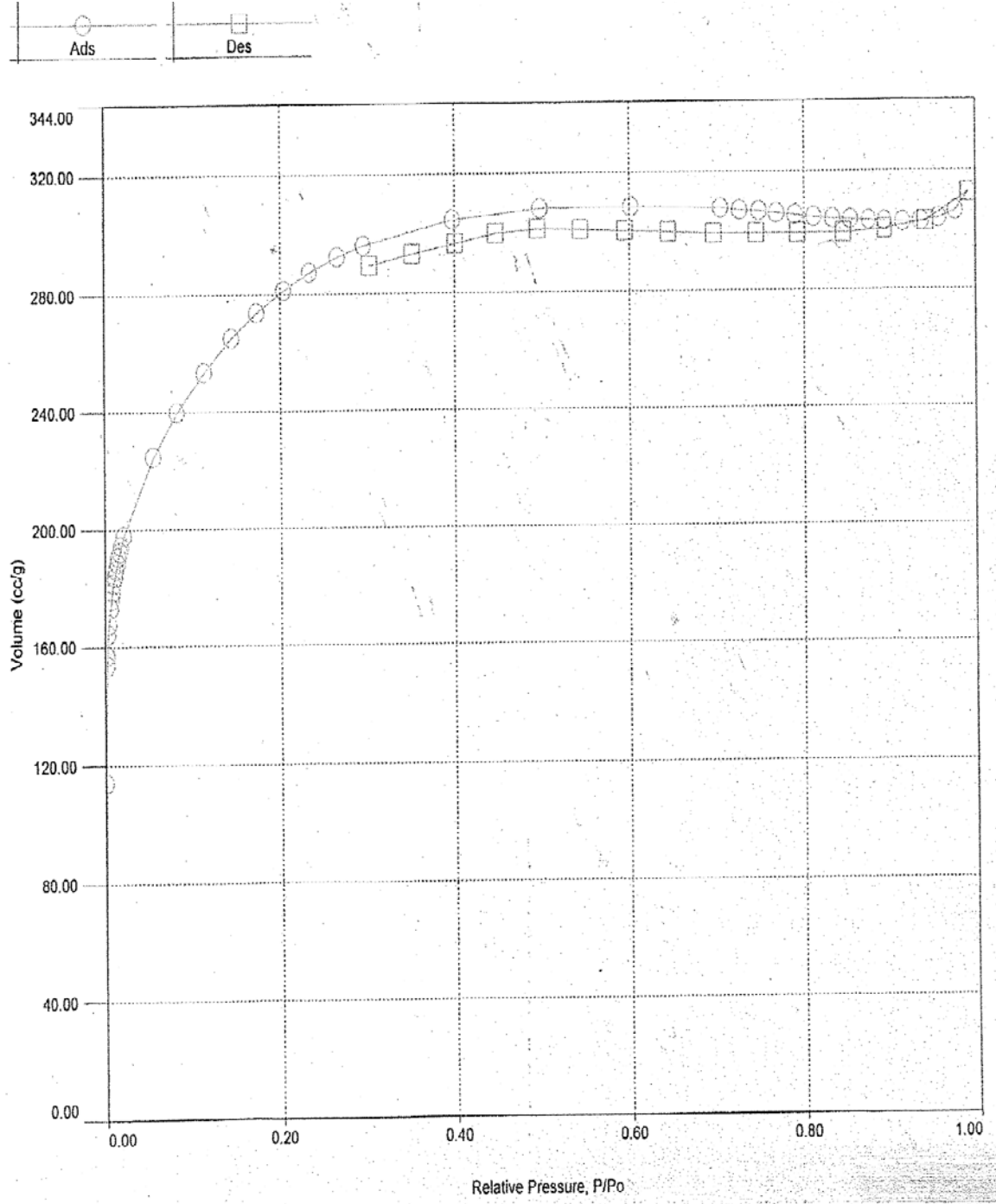
Çizelge 7.3. H_3PO_4 doyurulmuş hammaddeden elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları (m^2/g)

Emdirme Oranları	$500^{\circ}C$	$700^{\circ}C$	$800^{\circ}C$
1/1	549,7	390,1	332,8
2/1	944	634,7	418,6

Şekil 7.16 ve 7.17’ de hammaddenin kimyasal aktivasyonu sonucunda elde edilen en yüksek alanlı aktif karbonların N₂ adsorpsiyon - desorpsiyon izotermeleri verilmiştir.



Şekil 7.16. H₃PO₄ ile doyurulmuş kavak talaşı aktif karbonun N₂ adsorpsiyon - desorpsiyon izotermeleri



Şekil 7.17. ZnCl_2 ile doyurulmuş kavak talaşı aktif karbonun N_2 adsorpsiyon desorpsiyon izotermi

Çizelge 7.4 ve 7.5 te değişik parametre kullanılarak elde edilen aktif karbon ürün verimleri verilmiştir.

- Karbonizasyon sıcaklığının ürün verimi (%) üzerine etkisi : Her iki çizelgeden de görüldüğü üzere karbonizasyon sıcaklığı arttıkça ürün verimi azalmaktadır. Bunun nedeni kullanılan kimyasalların hammaddeyi bozundurmasına ilave olarak artan sıcaklıklarla da biyokütlenin ısı işlem etkisi ile kütle kaybının artmasıdır.
- Kullanılan kimyasal miktarının ürün verimi üzerine etkisi: Aktivasyon aşamasında kullanılan kimyasalın miktarı da aktif karbon üretiminde önemli bir parametredir. Hammadde, kullanılan kimyasallarla eş zamanlı tepkimelere girmektedir. Bu tepkimelerin başlıcaları dehidrasyon ve depolimerizasyon tepkimeleridir [84]. Sıcaklıklar sabit tutulduğunda kimyasal/hammadde oranı 0,5/1, 1/1 ve 2/1 seçilerek kullanılmıştır. Kimyasal oranı arttıkça kütle kaybı artmıştır. En yüksek verim düşük sıcaklık ve kimyasal/hammadde oranlarında elde edilmiştir.
- Emdirme süresinin ürün verimi üzerine etkisi: Emdirme süresi olarak 24 saat ve 48 saat seçilerek bu sürelerin ürün verimi üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Emdirme süresi arttıkça kimyasal ile hammaddenin etkileşimi de artacağından yapıda daha fazla bozunma meydana gelerek, onu izleyen karbonizasyon basamağında kütle kaybının daha da artmasından ileri gelmektedir.

Çizelge 7.4. Kavak talaşının ZnCl_2 ile aktive edilmiş örneklerinden elde edilen aktif karbon verimleri

Deney No	Sıcaklık (°C)	Emdirme oranı (ZnCl_2 /hamma dde)	Emdirme süresi	Aktif Karbon Verimi(%)
1	500	0,5/1	24 saat	31,2
2	500	0,5/1	48 saat	30,3
3	700	0,5/1	24 saat	29,2
4	700	0,5/1	48 saat	28
5	800	0,5/1	24 saat	27,2
6	800	0,5/1	48 saat	26,4
7	500	1/1	24 saat	26,6
8	500	1/1	48 saat	25
9	700	1/1	24 saat	25
10	700	1/1	48 saat	24,3
11	800	1/1	24 saat	22
12	800	1/1	48 saat	21,6
13	500	2/1	24 saat	20,6
14	500	2/1	48 saat	20,2
15	700	2/1	24 saat	18,1
16	700	2/1	48 saat	17,1
17	800	2/1	24 saat	15
18	800	2/1	48 saat	14,7

Çizelge 7.5. Kavak talaşının H₃PO₄ ile aktive edilmiş örneklerinden elde edilen aktif karbon verimleri

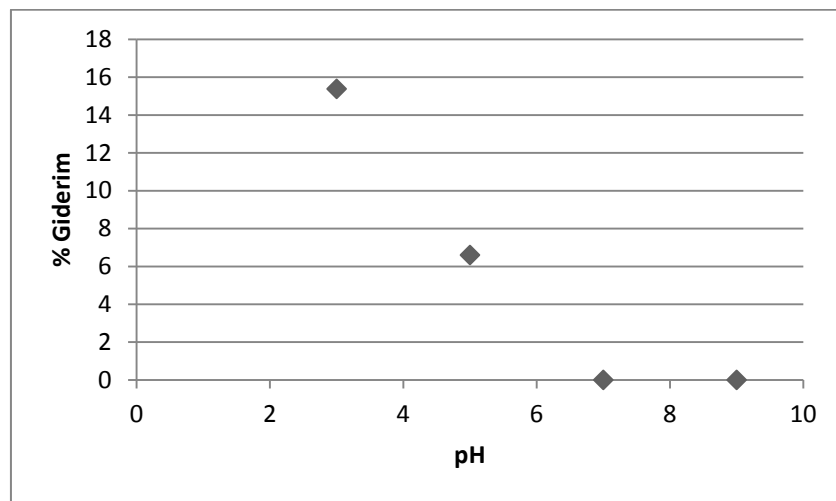
Deney no	Sıcaklık (°C)	Emdirme Oranı (H ₃ PO ₄ /hammadde)	Emdirme Süresi	Aktif Karbon Verimi (%)
1	500	0,5/1	24 saat	33
2	500	0,5/1	48 saat	32,2
3	700	0,5/1	24 saat	31
4	700	0,5/1	48 saat	30,5
5	800	0,5/1	24 saat	28,5
6	800	0,5/1	48 saat	27,8
7	500	1/1	24 saat	28,3
8	500	1/1	48 saat	27
9	700	1/1	24 saat	26,4
10	700	1/1	48 saat	25,8
11	800	1/1	24 saat	23
12	800	1/1	48 saat	22,4
13	500	2/1	24 saat	21
14	500	2/1	48 saat	19,6
15	700	2/1	24 saat	18
16	700	2/1	48 saat	16,8
17	800	2/1	24 saat	15,6
18	800	2/1	48 saat	15

7.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Bu kısımda, kavak talaşından kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonlardan, ZnCl_2 ile (1/1) oranında doyurulmuş yüksek yüzey alanına sahip ($906,692 \text{ m}^2/\text{g}$) olan örnek seçilerek, boyar madde adsorplama kapasitesi incelenmiştir. Adsorpsiyon üzerinde çözeltinin pH'ı, adsorban miktarı, başlangıç derişimi ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır.

7.4.1. Çözelti pH'ının adsorpsiyona etkisi

Hidranyum ve hidroksil iyonlarının adsorplanması, asidik ve bazik bişeliklerin iyonizasyon derecesi pH'a bağlı olduğundan adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biri pH'dır. ZnCl_2 ile aktive edilen kavak talaşının karbonizasyon işleminden sonra granül aktif karbon haline getirilerek adsorbent olarak kullanıldığı kesikli sistem çalışmalarında, başlangıç parametreleri olarak adsorbent miktarı 0,05 g, başlangıç derişimi 30 ppm ve bekleme süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir. 25°C ' de, dört farklı pH ortamında deneyler uygulanmış ve en yüksek boyarmadde gideriminin pH 3'te gerçekleştiği gözlemlenmiştir (Şekil 7.18). Rahman ve arkadaşlarının [85]; kil adsorbenti ile boyar madde giderimini incelediği çalışmasında da bu durum desteklenmektedir. Çalışma sonucunda en iyi giderim pH 3,1'de elde edilirken pH'ın artması ile giderim veriminde azalma gözlemlenmiştir.

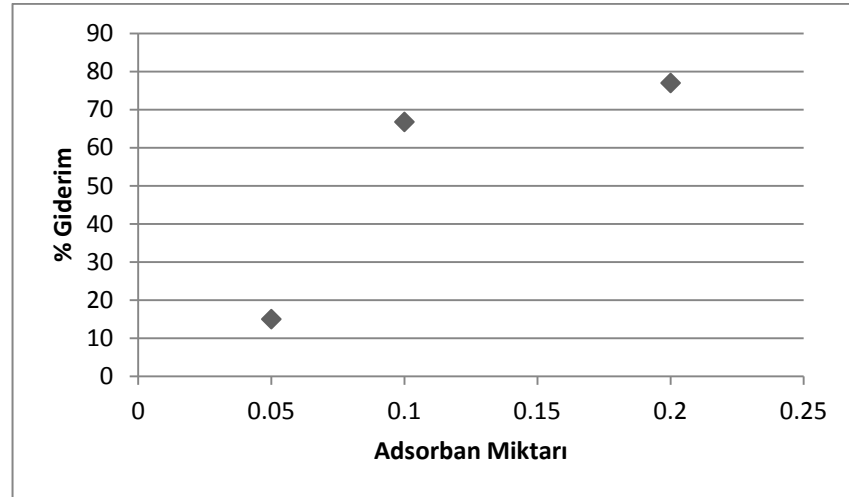


Şekil 7.18. Kavak talaşından kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonun boyar madde gideriminde pH'ın etkisi

7.4.2. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının miktarının çok, partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Boyar madde adsorpsiyonunda aktif karbon miktarının etkisini gözlemlemek amacıyla yapılan çalışmalarda, 25°C sıcaklık, 30 ppm başlangıç boya derişimi, pH 3’de, 50 mL çözelti hacmi ve 120 dk’lık adsorpsiyon süresi parametreleri sabit tutulmuştur. 0,05 gr ile 0,2 gr aralığında 3 farklı adsorbent miktarı ile çalışılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda Şekil 7.19’da görüldüğü üzere adsorbent miktarı arttıkça adsorplama yüzdesinin arttığı gözlemlenmiştir.

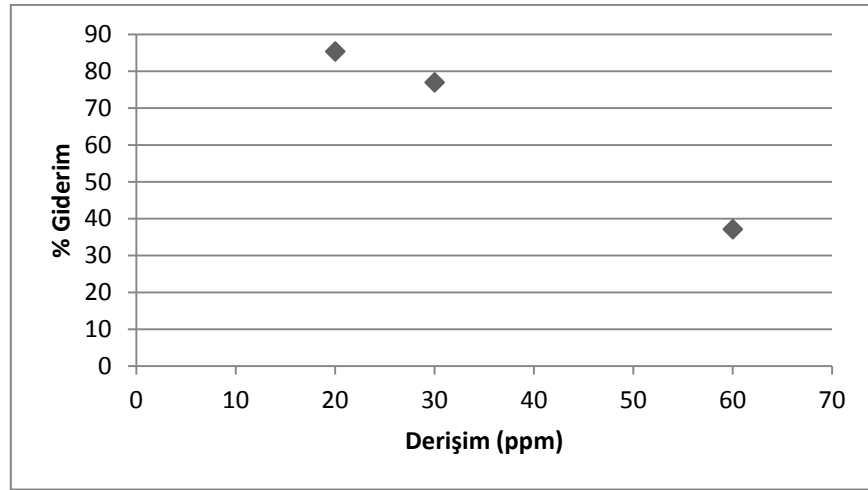
Morad ve arkadaşlarının [86]; Fe_3O_4 emdirilmiş mısır koçanı tozunun katyonik boya giderimini incelediği çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Artan adsorbent miktarıyla birlikte, adsorbentin yüzey alanının da artmasından dolayı giderim yüzdesinin arttığını gözlemişlerdir.



Şekil 7.19. Kavak talaşından kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonun boyar madde giderimine adsorban miktarının etkisi

7.4.3. Başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisi

Başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisi, 20, 30, 60 ppm başlangıç boyar madde derişimlerinde incelenmiştir. 25°C’ de, pH 3’de, adsorbent miktarı 0,2 gr’da sabit tutulmuştur. Şekil 7.20’de de görüldüğü gibi 20 ppm’de en yüksek boyarmadde giderimi elde edilmiştir. Rahman ve arkadaşlarının [85]; kil adsorbenti ile yaptığı çalışmada da çözelti derişiminin artmasıyla % giderimin azaldığı görülmüştür. 40, 80, 120, 160, 200 mg/L başlangıç derişimlerinde boyarmadde gideriminin % 99,33’den % 46,80’e düştüğü gözlemlenmiştir.

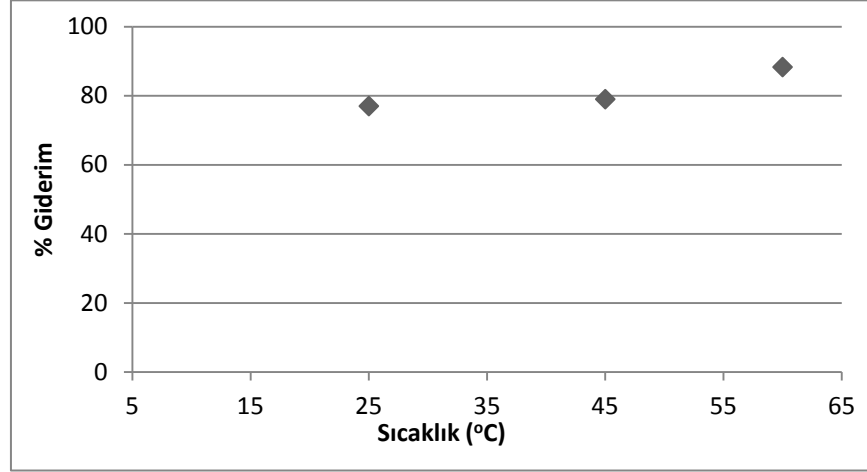


Şekil 7.20. Kavak talaşından kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonun boyar madde giderimine başlangıç derişiminin etkisi

7.4.4. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Sıcaklığının adsorpsiyona etkisini incelemek amacıyla 25°C, 45°C, 60°C sıcaklıkta deneyler gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon miktarı 0,2 gr, pH 3, çözelti derişimi 30 ppm ve bekleme süresi 120 dakika sabit tutulmuştur. Şekil 7.21’den de görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça adsorpsiyon giderim yüzdesi artmıştır. El Haddad ve arkadaşlarının [87]; sulu çözeltilerden boyar madde giderimini

incelediği çalışma da sıcaklığın artmasıyla birlikte çözeltinin vizkozitesinin düşmesinden dolayı, adsorbe olan moleküllerin difüzyonunun arttığı görölmüşür. 20°C' den 50°C'ye artan sıcaklıkta, boyarmadde gideriminin 22,31 mg/g' dan 24,23 mg/g'a çıktığı gözlemlenmiştir.



şekil 7.21. Kavak talaşından kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonun boyar madde giderimine sıcaklığın etkisi

8.SONUÇLAR

Yapılan bu çalışmada, kavak talaşından farklı koşullarda aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiş, elde edilen aktif karbonların sıvı çözeltiden boyarmadde adsorpsiyonu gözlemlenmiştir. Aşağıda bu çalışmadan elde edilen sonuçlar verilmiştir.

- ❖ Kavak talaşının ön analizi sonucunda, düşük kül (%4), yüksek uçucu madde (%75) ve sabit karbon (%13,1) içeriğiyle, aktif karbon eldesi için uygun bir hammadde olduğu görülmüştür.
- ❖ Kavak talaşına üç farklı sıcaklıkta (500°C, 700°C ve 800°C) ve iki farklı kimyasalla (ZnCl_2 , H_3PO_4), farklı emdirme oranları uygulanan karbonizasyon ve aktivasyon deneylerinin sonucunda; sıcaklığın artması ile, aktif karbon ürün veriminin düştüğü tespit edilmiştir.
- ❖ Aktif karbon eldesinde kullanılan kimyasalların, kavak talaşının kapalı kanallı yapısını açarak gözenek oluşumu sağladığı görülmüştür.
- ❖ ZnCl_2 ile doyurularak elde edilen aktif karbonlardan en yüksek yüzey alanına sahip olan örnek ($906,692 \text{ m}^2/\text{g}$) 800°C’de elde edilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla yüzey alanının arttığı gözlemlenmiştir. ZnCl_2 aktivasyon sırasında dehidrasyona sebep olduğu için geriye mikro ve mezo gözenek yapısına sahip bir ürün oluşmasına sebep olmuştur.
- ❖ H_3PO_4 ile doyurularak elde edilen en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon ($943,951 \text{ m}^2/\text{g}$) 500°C’de elde edilmiştir. Aynı emdirme oranlarında sıcaklığın artmasıyla yüzey alanının azaldığı görülmüştür.
- ❖ FTIR analizleri sonucunda, kimyasalların hammaddede bulunan alifatik yapıyı bozduğu gözlemlenmiştir. Orijinal hammaddede $1000\text{-}1750 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenen piklerin büyük bir bölümü ya çok azalmış ya da kaybolmuştur. Ayrıca 3000 cm^{-1} civarında gözlenen C-H bağları aktif karbonlarda gözlenmemektedir. $1400\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında gözlenen piklerin asitler, alkoller, fenoller ve esterlerde bulunan C-O bağlarından kaynaklandığı tespit edilmiştir.

- ❖ Sıcaklık, emdirme oranı ve kullanılan kimyasal parametreleri sabit tutulduğunda, emdirme süresinin artmasıyla aktif karbon veriminin düştüğü gözlemlenmiştir.
- ❖ Kullanılan kimyasal, sıcaklık ve emdirme süresi sabit tutulduğunda emdirme oranının artmasıyla aktif karbon veriminin azaldığı görülmüştür.
- ❖ $ZnCl_2$ ile doyurulmuş hammaddeden elde edilen en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun sulu çözeltiden boyarmadde giderim yüzdesi araştırılmış, bu amaçla yapılan deneylerde çözelti pH'ı, adsorban miktarı, çözelti başlangıç derişimi ve çözelti sıcaklığı gibi parametrelerin adsorpsiyon üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir.
- ❖ pH'ın adsorpsiyon üzerindeki etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmalar, 30 ppm başlangıç boyarmadde derişimi, 25°C sıcaklık, 0,05 g adsorban varlığında, pH 3-9 aralığında gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin pH değeri yükseldikçe adsorplama yüzdesi azalmıştır. pH 3 olduğunda adsorplama yüzdesinin en yüksek değeri elde edilmiştir.
- ❖ Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerindeki etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmalar, pH 3, 30 ppm başlangıç derişimi, 25°C sıcaklık, 0,05-0,2 g adsorban miktarı aralığında gerçekleştirilmiştir. Adsorban miktarı arttıkça adsorplama yüzdesi artmıştır. 0,2 g adsorban varlığında en yüksek değer elde edilmiştir.
- ❖ Başlangıç derişimi etkisinin incelendiği çalışmalar, 0,2 g adsorban varlığında, pH 3, 25°C sıcaklık ve 10-60 ppm derişim aralığında yapılmıştır. Başlangıç derişimi arttıkça boyarmadde gideriminin azaldığı görülmüştür. En yüksek boyarmadde giderimi olan (%85) verime , başlangıç derişimi 20 ppm olduğunda ulaşılmıştır.
- ❖ Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalar sonucunda, sıcaklığın artmasıyla boyarmadde gideriminde artış gözlemlenmiştir. 60°C'de en yüksek boyar madde giderimi (% 88,3) olarak elde edilmiştir.

Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar doğrultusunda, kavak talaşından kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbonun boyarmadde gideriminde kullanılabileceği öngörülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] <http://cevreonline.com/DES.F/aritma.htm>
- [2] Kocaer, F.O., Alkan, U., “Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri” Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7, 1, 2002.
- [3] Tatlı, İ. A., “Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 2003
- [4] Manocha, S.M., “Porous carbons”, 28, 335–348, 2003.
- [5] Mc Dougall, G.J., “The physical nature and manufacture of activated carbon”, *Journal of South African Institute Mining and Metallurgy*, 91-4, 109–120, 1991.
- [6] Apaydın, E., *Farklı biyokütlelere değişik ısı işlemler uygulanması ve elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
- [7] Küçükgül, E.Y., “Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi,” *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6 (3), 41-56, 2004.
- [8] Miller, F.P., Vandome, A.F., McBrewster, J., *Activated Carbon*, Alphascript Publishing, U.S.A., U.K., Germany, 2010.
- [9] Akyıldız, H., *H₃PO₄ aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [10] Hassler, J., *Activated Carbon*, Chemical Publishing Co. Inc., Leonard Hill, London, 1967.

- [11] Seydioğlu, G., *Bitkisel atıkların granül aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009.
- [12] Bansal R.C., Donnet J.B., ve Stoeckli F., *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1988.
- [13] Yang, J., Qiu, K., “Development of high surface area mesoporous activated carbons from herb residues”, *Chemical Engineering Journal*, 7, 2010.
- [14] Kılıç, M., *Euphorbia rigida 'dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009.
- [15] Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J., Sanchez-Polo, M., “Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review”, *Journal of Environmental Management* , **85**, 833–846, 2005.
- [16] Othmer, K., *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley&Sons, **4**, 1015-1035, New York, 1992.
- [17] Hassler, J.W., *Purification with Activated Carbon*, Chemical Publishing Co. Inc., 169-199, New York, 1974.
- [18] Grayson, M., *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley&Sons, **4**, 561-569, UK , 1978.
- [19] Ceballos C.D.C., “Production of Bio-Coal and Activated Carbon from Biomass’’, The School of Graduate and Postdoctoral Studies, The University of Western Ontario London, , Canada, 2013.
- [20] Celzard, A., Fierro, V., Martin, E., Broust, F., Zoulalian, A., *Catalytic decomposition of Methane over a wood char cocurrently activated by a pyrolysis gas. Applied catalysis*, **346**, 164-173, 2008.

- [21] Guo, J., Luo, Y., Lua, A.C., Chi, R., Chen, Y., Bao, X., Xiang. S., “Adsorption of Hydrogen Sulphide (H₂S) by Activated Carbons Derived from Oil-Palm Shell”, *Carbon*, **45**, 330-336, 2007.
- [22] White, A.J., Development of an activated carbon from anaerobic digestion by product to remove hydrogen sulfide from biogas [dissertation], University of Toronto, 2010.
- [23] Klasson, K.T., Lima, I.M., Boiher L.L., “Poultry Manure as raw material for mercury adsorbents in gas application”, *J. Appl. Poult. Res.* **18**, 562-569, 2009.
- [24] Rajput, S., Singh, V.K., Steele, P.H., Pittman, C.U., “Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green Adsorbent “ *Journal of Hazardous Materials*, **188**, 319-333, 2011.
- [25] Timur, S., Kantarli, I.C., Onenc, S., Yanik, S., “Characterization and application of activated carbon produced from oaks cups pulp”, *Journal of Anal. and App. Pyrolysis*, **89**, 129-136, 2010.
- [26] Boonamnuyvitaya, V., Sae-ung, S., Tanthapanichakoon. W., “Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde” *Separation and Purification Technology*, **42**, 159-168, 2005.
- [27] Molina-Sabio, M., Almansa, C., Rodríguez-Reinoso, F., “Phosphoric acid activated carbon Discs for methane adsorption”, *Carbon*, **41**, 2113- 2119, 2003.
- [28] Darabi Mahboub, M.J., Ahmadpour, A., Rashidi, H., “Improving methanestorage on wet activated carbons at various amounts of water” *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **40**, 385-389, 2012.
- [29] Dastgheib, S.A., Rockstraw, D.A., “Pecan shell activated carbon: synthesis, characterization, and application for the removal of copper from aqueous solution”, *Carbon*, **39**, 1849-1855, 2001.

- [30] Dermibaş, E., Dizge, N., Sulak, M.T., Kobya, M., “Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions hazelnut shell activated carbon”, *Chemical Engineering Journal*, **148**, 480-487, 2009.
- [31] Hameed, B.H., Rahman, A.A., “Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material”, *Journal of Hazardous Materials*, **160**, 576-581, 2008.
- [32] Jindarom, C., Meeyoo, V., Kitiyanan, B., Rirksomboon, T., Rangsunvigit, P., “Surface characterization and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/ gasification of sewage sludge”, *Chemical Engineering Journal*, **133**, 239- 246, 2007.
- [33] Zhang, K., Cheung, W.H., Valix, M., “Roles of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption of lead Ions.”, *Chemosphere* **60**, 1129 – 1140, 2005.
- [34] Cao, X., Ma, B., Harris , W., “Dairy-Manure Derived Bio-Char Effectively Sorbs Lead and Atrazine”, *Environmental Science Technology*, **43**, 3285-3291, 2009.
- [35] Chen, Y., Zhu, Y., Wang, Z., Li, Y., Wang, L., Ding, L., Gao, X., Ma, Y., Guo, Y., “Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical - thermal process - A review”, *Advances in Colloid and Interface Science*, **163**, 39- 52, 2011.
- [36] Çuhadar, Ç., *Production and characterization of activated carbon from hazelnut Shell and hazelnut husk*, The Degree Of Master Of Sciences, Chemical Engineering, Ankara, 2005.
- [37] Wolff, W. F., “A Model of Active Carbon”, *J. Phys. Chem.*, **63**, 653- 659, 1959
- [38] “Activated Carbon Manufacture, Structure & Properties” *Cameron Carbon Incorporated* , Activated Carbon & Related Technology, 2006.

- [39] Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., Crfao, J. J. M., “Modification of surface chemistry of activated carbons”, *Carbon*, **37**, 1379 – 1389, 1999.
- [40] Dermanlı, Y., *Gıda fabrikasyon atıklarından aktif karbon üretimi ve soya yağını ağartma performansının incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006.
- [41] Gerhartz, W., Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, A5., 124-140, VCH, Almanya, 1986.
- [42] Hayashia, J., Uchibayashia, M., Horikawaa, T., Muroyama, K., Gomes, V., “Synthesizing activated carbons from resins by chemical activation with K_2CO_3 ”, *Carbon*, **40**, 2747–2752, 2002.
- [43] Wigmans, T., Carbon and Coal Gasification. (Edited by Figueriedo, J. L. and Moulijn, J. A.), Martinus Nijhoff Pub., Lancaster, 559-601, 1985
- [44] Budinova, T., Ekinci, E., Yardim, F., Grimm, A., Bjornbom, E., Minkova, V., Goranova, M., “Characterisation and application of activated carbon produced by H_3PO_4 and water vapor activation”, *Fuel Processing Technology*, 87, 899-905, 2006.
- [45] Cookson, J. T., Carbon Adsorption Handbook, (Edited by Cheremisinoff, P. N. and Ellerbusch, F.), Ann Arbor Sci., Michigan, 241-279, 1980
- [46] Faust, S. D. and Aly, O. M., Chemistry of Water Treatment, Butter Wort Pub., Woburn, 1983
- [47] Balcı, S., PhD Dissertation, METU, Ankara ,1992
- [48] Yağşı, N.U., *Production and characterization of activated carbon from apricot Stones*, M.Sc. Dissertation, METU, Ankara, 2004.
- [49] Uzun, I., *Kavak ağacı artıklarından aktif karbon üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2008.

- [50] Smisek, M., Cerny, S., Active Carbon Manufacture, Properties and Application, Elsevier Publishing Company, London, 1970.
- [51] Ahmadpour, A., Do, D.D., The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation, *Carbon*, **35**,1732,1997.
- [52] Allen, S.J., Whitten, L., “The production and characterisation of activated carbon, A Review”, *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, **6** (5): 231-261,1998.
- [53] Thomas, W.J., Crittenden, B., Adsorption technology and design, Oxford-Boston, Butterworth-Heinemann,1-7, 1998.
- [54] Tantekin, T., *Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kayısından Elde Edilen Aktif Karbon İle Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 2006.
- [55] Sarıkaya, Y., Fizikokimya , 5. Baskı, Baran Ofset, Ankara, 633-653, 2004.
- [56] Sarıkaya, Y., Fizikokimya, Gazi Kitabevi, 633-653,Ankara, 2000.
- [57] McKendry, P.,“Energy production from biomass: Overview of biomass,” *Bioresource Technology*, **83**, 37–46, 2002.
- [58] Savcı, S., *Veteriner ve Beşeri Amaçlı Kullanılan Bazı Farmasotiklerin Canlı Aktif Çamur Tarafından Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana, 2010.
- [59] Akgün, A.M., *Sorption of Cadmium and Lead on Activated Carbons Produced From Resins and Agricultural Wastes*, The Degree Of Master Of Science, Middle East Technical University, Chemical Engineering, Ankara, 2005.

- [60] Karacan, S., *Haşhaş Sapı İle Bazı Ağır Metallerin Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2011.
- [61] Weber , W. J., *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, John Wiley and Sons, New York, 1972.
- [62] Molina-Sabio, M., Almansa, C., Rodríguez-Reinoso, F., “Phosphoric acid activated carbon discs for methane adsorption”, *Carbon*, **41**, 2113–2119, 2003.
- [63] Sollars, C. J., Miguel, G. S., Fowler, G.D., “ A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber” *Carbon*, **41**, 5, 1009–1016, 2003.
- [64] Tseng, R.L., “ Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation”, *Journal of Hazardous Materials*, **147**, 1020–1027, 2007.
- [65] Matsuda, H., Kawano, T., Kubota, M., Onyango, M.S., Watanabe, F., “Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump”, *Applied Thermal Engineering*, **28**, 865–871, 2008.
- [66] Izquierdo, M.T., Yuso, A.M., Rubio, B., Pino, M.R., “Conversion of almond shell to activated carbons: Methodical study of the chemical activation based on an experimental design and relationship with their characteristics”, *Biomass and bioenergy*, **35**, 1235-1244, 2011.
- [67] Saka, C., “BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, Iodine number analysis and preparation of activated carbon from a corn shell by chemical activation with $ZnCl_2$ ”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **95**, 21–24, 2012.
- [68] Hayashia, J., Horikawaa, T., Takedaa, I., Muroyamaa, K., Ani, F.N., “Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 ” *Carbon*, **40**, 2381–2386, 2002.

- [69] Ruangviriyachai, C., Tongpoothorn, W., Sriuttha, M., Homchan, P., Chanthai, S., “Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties”, *Chemical Engineering Research and Design*, **89**, 335–340, 2011.
- [70] Daud, W., Adinata, D., Ashri, W.M., Aroua, M.K., “Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 ”, *Bioresource Technology*, **98**, 145–149, 2007.
- [71] Reddy, K.S.K., Shoaibi, A.A., Srinivasakannan, C., “A comparison of microstructure and adsorption characteristics of activated carbons by CO_2 and H_3PO_4 activation from date palm pits”, *New Carbon Materials*, **27**, 344–351, 2007.
- [72] Cai, Q., Huang, Z.H., Kang, F., Yang, J.B., “Preparation of activated carbon microspheres from phenolic-resin by supercritical water activation”, *Carbon*, **42**, 775–783, 2004.
- [73] Pirajan, J. C. M., Giraldo, L., “Study of Activated Carbons by Pyrolysis of *Mangifera Indica* Seed (Mango) in Presence of Sodium and Potassium Hydroxide”, *Departamento de Química*, Bogotá, Colombia, 2011.
- [74] Danish, M., Sulaiman, O., Rafatullah, M., Hashim, R., Ahmad, A. “Kinetics for the removal of paraquat dichloride from aqueous solution by activated date (*Phoenix dactylifera*) stone carbon”, *Journal of Dispersion Science*, **31(2)**, 248-259, 2010.
- [75] Anonim, <http://www.turkcebilgi.com/ansiklopedi/kavak>, 2013.
- [76] Anonim, <http://www.elektrotekno.com/about16948.html>, 2013.
- [77] Anonim, T.C. Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Enstrümental Analiz Laboratuvarı Deney Föyü
<http://kimya.bilecik.edu.tr>, 2013.

- [78] http://www.bayar.edu.tr/besergil/IR_4_FTIR.pdf
- [79] Anonim, <http://taum.erciyes.edu.tr/bety.html>, 2013.
- [80] Anonim, <http://ue.anadolu.edu.tr/eKitap/KIM202U.pdf>, 2013.
- [81] Anonim, https://www.google.com.tr/search?q=uv+spektroskopisi&rlz=1C1ASUT_enTR552TR552&espv=210&es_sm=93&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ei=YwOhUuKfPITPhAept4CoBg&ved=0CAkQAUoAQ&biw=1241&bih=566
- [82] Ateş, F., Tezcan, U., “Production of char from hornbeam sawdust and its performance evaluation in the dye removal”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **103**,159-166, 2013.
- [83] Mohamed, F.S., Khater, W.A., Mostafa, M.R., “Characterization and phenols sorptive properties of carbons activated by sulphuric acid,” *Chemical Engineering Journal*, **116** (1), 47-52, 2006.
- [84] Ozmak, M., *Biyokütle Atıklarından Aktif Karbon Üretimi*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010.
- [85] Rahman, A., Urabeb, T., Kishimoto, N., “Color removal of reactive procion dyes by clay adsorbents”, *Procedia Environmental Sciences*, **17**, 270 – 278, 2013.
- [86] Morad, N., Tan, K.,A., Teng, T.,T., Norli, I., Panneerselvam, P., “Removal of Cationic Dye by Magnetic Nanoparticle (Fe₃O₄) Impregnated onto Activated Maize Cob Powder and Kinetic Study of Dye Waste Adsorption”, *ICESD*, 5-7 January, Hong Kong,2012.
- [87] El Haddad, M., Slimani, R., Mamouni , R., ElAntri , S., Lazar, S., “Removal of two textile dyes from aqueous solutions onto calcined bones”, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*,**14**, 51–59, 2013.