

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KAĞIT FABRİKASI ATIK SULARINDAKİ BOYAR MADDENİN
LİGNOSELÜLOZİK MALZEMEDEN ÜRETİLMİŞ AKTİF KARBON İLE
GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emrecan ARPACI

**Orman Endüstri Mühendisliği
Anabilim Dalı**

TEMMUZ 2019

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KAĞIT FABRİKASI ATIK SULARINDAKİ BOYAR MADDENİN
LİGNOSELÜLOZİK MALZEMEDEN ÜRETİLMİŞ AKTİF KARBON İLE
GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Emrecañ ARPACI
(172080702)**

Orman Endsütri Mühendisliğı Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sami İMAMOĞLU

TEMMUZ 2019

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 172080702 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Emrecan ARPACI, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “Kağıt Fabrikası Atık Sularındaki Boyar Maddenin Lignoselülozik Malzemeden Üretilmiş Aktif Karbon İle Giderilmesi” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Sami İMAMOĞLU**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Emrah PEŞMAN
Artvin Çoruh Üniversitesi

Savunma Tarihi : /..2019

FBE Müdürü : **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi
...../...../.....

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Emrecañ ARPACI





Eşime ve Aileme,

ÖNSÖZ

Kağıt Fabrikası Atık Sularındaki Boyar Maddenin Lignoselülozik Malzemeden Üretilmiş Aktif Karbon İle Giderilmesi'nin incelendiği bu çalışma, Bursa Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında, Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Çalışmanın tüm aşamaları BTÜ Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Akademik hayatım boyunca beni her konuda destekleyen, bilgi ve görüşleri ile bana yol gösteren tez danışmanım, değerli hocam sayın Prof. Dr. Sami İMAMOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma konusunda benimle fikir ve tecrübelerini paylaşan ve başlangıç safhasından bitişine kadar, yakın ilgi, teşvik ve tavsiyelerini esirgemeyen saygıdeğer hocam sayın Doç. Dr. Murat ERTAŞ'a sonsuz şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince değerli bilgileriyle bana yardımcı olan değerli hocalarım; Prof. Dr. Arif KARADEMİR ve Doç. Dr. Oktay GÖNÜLTAŞ a teşekkürü bir borç bilirim.

Temmuz 2019

Emreca ARPACI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR	viii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xii
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1 Giriş.....	1
1.2 Aktif Karbon	2
1.2.1 Aktif Karbonun Tarihçesi	3
1.2.2 Aktif Karbon Çeşitleri.....	3
1.2.3 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler,	4
1.2.4 Aktif Karbonun Fiziksel Özellikleri	5
1.2.5 Aktif Karbon Üretimi.....	6
1.2.6 Atık Kağıttan Kağıt Üretimi	8
1.2.7 Mürekkep,,Giderme İşlemi	9
1.2.8 Kağıt Endüstrisi Atıksularının Özellikleri	13
1.2.9 Kağıt Endüstrisi Atıksularının Arıtım Yöntemleri.....	15
2. LİTERATÜR ÖZETİ	17
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	19
3.1 Deneylerin Planlanması	19
3.2 Materyal Temini ve Örnek Hazırlama	20
3.2.1 Hammadde Temini.....	20
3.2.2 Kestane kabuklarının aktifleştirilmesi	20
3.2.3 Karbonizasyon	21
3.2.4 Örneklerin Numaralandırılması	22
3.2.5 Metilen Mavisi	23
3.2.6 Katı Ürün Veriminin Hesaplanması.....	23
3.2.7 Flotasyon Atık Suyunun Laboratuvar Ortamında Simüle Edilmesi	24
3.2.8 Termal analizler	26
3.2.9 FTIR analizleri	27
3.2.10 Taramalı elektron mikroskop (SEM) analizleri	27
3.2.11 X-ışını difraktometre (XRD) analizleri.....	28
3.2.12 Adsorpsiyon	28
3.2.13 Ultra-viyole spektrofotometre analiz yöntemi	29
4. BULGULAR.....	31
4.1 Kestane Kabuğuna Ait Kimyasal Analiz Sonuçları	31
4.2 Termal Analizlere Ait Bulgular	31
4.3 Aktif Karbonların SEM Görüntülerine Ait Bulgular	34

4.4 XRD Analizine Ait Bulgular.....	36
4.5 FTIR Analizine Ait Bulgular	37
4.6 Aktif Karbon Absorplama Kapasitesi ve % Adsorpsiyon.....	41
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	44
5.1 Sonuçlar	44
5.2 Öneriler	45
KAYNAKÇA	47
ÖZGEÇMİŞ.....	51



KISALTMALAR

cm	: Santimetre
dak	: Dakika
DTG	: Diferansiyal termogravimetrik analiz
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
m	: Metre
ml	Mililitre
mm	: Milimetre
µm	Mikrometre
N₂	: Azot gazı
nm	Nanometre
ppm	: Milyonda bir
TGA	: Termogravimetrik Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UV	: Ultraviyole
vb	Ve benzeri
Vis	: Görünür bölge
XRD	: X-Işını Difraksiyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.2.7: Yüzdürme sisteminin etkinliğini belirleyen önemli parametreler.....	12
Çizelge 3.2.4 : Örneklerin Numaralandırılması.....	22
Çizelge 3.2.5: Metilen mavisinin fiziksel özellikleri.....	23
Çizelge 3.2.6: Katı ürün verimi.....	24
Çizelge 4.1: Kestane Kabuğu Kimyasal Analiz Sonuçları.....	31
Çizelge 3.1.6: Birim adsorplama kapasitesi.....	43

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.2.4: Aktif karbon gözenek yapısı.....	6
Şekil 1.2.7.1: Yıkama ve yüzdürme tekniğinin mürekkep uzaklaştırabilme etkinlikleri.....	10
Şekil 1.2.7.2: Dört aşamada yüzdürme işleminin mekanizması.....	11
Şekil 1.2.7.3: Yıkama ile mürekkep giderme işleminin mekanizması.....	13
Şekil 2.1.2: Kestane kabuğunun kimyasal aktivasyonu.....	21
Şekil 2.1.3: MSE Pyrolysis 850 Piroliz Cihazı.....	22
Şekil 2.1.7.1: Ticari matbaa mürekkebi arıtım düzeneği.....	25
Şekil 2.1.7.2: Arıtım deneyi sonrası aktif karbonun görüntüsü.....	26
Şekil 2.1.8: Hi-Tech STA7200 termal analiz cihazı.....	26
Şekil 2.1.10: Carl Zeiss / Gemini 301 taramalı elektron mikroskobu.....	27
Şekil 2.1.11: Bruker AXS/Discovery D8 XRD cihazı.....	28
Şekil 2.1.12: Metilen mavisi adsorpsiyon deney düzeneği.....	29
Şekil 2.1.13: HACHLANGE DR 5000™ UV-Vis Spektrofotometre cihazı.....	30
Şekil 4.2.1: Kestane kabuğu TGA grafiği.....	32
Şekil 4.2.2: Kestane kabuğu DTG grafiği.....	33
Şekil 4.3.1: a) K b) A1 numaralı örneklerle ait SEM görüntüsü.....	34
Şekil 4.3.2: a) B1 b) C1 numaralı örneklerle ait SEM görüntüsü.....	34
Şekil 4.3.3 : a) A1 b) A2 numaralı örneklerle ait SEM görüntüsü.....	35
Şekil 4.3.3: a) B1 b) B2 numaralı örneklerle ait SEM görüntüsü.....	35
Şekil 4.3.5 : a) C1 b) C2 numaralı örneklerle ait SEM görüntüsü.....	35
Şekil 4.4: XRD grafikleri.....	37
Şekil 4.5.1: Kestane kabuğu FTIR grafiği.....	38
Şekil 4.5.2: A1 ve A2 numaralı örneklerin FTIR grafikleri.....	39
Şekil 4.5.3: B1 ve B2 numaralı örneklerin FTIR grafikleri.....	40
Şekil 4.5.4: C1 ve C2 numaralı örneklerin FTIR grafikleri.....	41
Şekil 4.6.1: Metilen mavisi kalibrasyon eğrisi.....	42
Şekil 4.6.2: %Adsorpsiyon Grafiği.....	42

Kağıt Fabrikası Atık Sularındaki Boyar Maddenin Lignoselülozik Malzemeden Üretilmiş Aktif Karbon İle Giderilmesi

ÖZET

Bu çalışmada; Bursa ilimizde fazla miktarda tüketilen kestane meyvesinin atık kabuklarından laboratuvar ortamında farklı parametrelerde üretilen aktif karbon ile atık kağıt fabrikası sularında bulunan boyar maddelerin giderilmesi denenmiştir. Her fabrikanın ve her farklı prosesin atık suları birbirinden farklı olduğundan fabrika atık suyundaki boyar maddeyi simüle etmek amacı ile metilen mavisi ile çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltiler farklı parametrelerde hazırlanmış aktif karbon örnekleri ile arıtmaya çalışılmıştır. Kestane kabuğu örnekleri Bursa ilimizde faaliyet gösteren kestane şekeri üretim fabrikalarından temin edilmiştir ve fabrikada herhangi bir kimyasal işlem görmemiştir. Alınan bu örnekler öğütüldükten sonra farklı kombinasyonlarla fosforik asit ile muamele edilmiş ve ardından farklı sıcaklıklarda piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Piroliz işlemi sonrası katı ürün verimi, termal analizler, atık su temizleme verimi, adsorbans %'leri, SEM ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlere göre kestane kabuğunun kül oranı %2 olarak belirlenmiştir. Kestane kabuğunun düşük kül oranına sahip olması, kolay depolanabilir olması, maliyetinin düşük olması(fabrika atığı) gibi nedenlerden dolayı aktif karbon üretimine uygun olduğu düşünülmektedir.

Üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen karbonizasyon işlemi sonrasında sıcaklık arttıkça katı ürün veriminin azaldığı tespit edilmiştir. Ancak 1:2 oranında fosforik asit ile aktifleştirilen örnekler, aynı sıcaklıkta 1:1 oranında fosforik asit ile aktifleştirilen örnekler ile kıyaslandığında asit oranı arttıkça katı ürün veriminde arttığı gözlemlenmiştir.

FTIR analizleri sonucunda, hammaddede tespit edilen aromatik yapıdaki bağların karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri sonucunda bozunduğu tespit edilmiştir. Aktif karbon numunesinin yüzeyinde, adsorpsiyon için önemli olan karboksilik, fenol ve alkol gruplarına ait olan C-O ve C-CH bağlarının bulunduğu tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ışığında kestane kabuğundan üretilen aktif karbonun, kağıt fabrikası flotasyon atık sularında kullanılabilir olduğu düşünülmektedir.

Adsorpsiyon sonrası Spektrofotometre ile dengeye ulaşmış çözeltilerin miktarları belirlenmiş ve en iyi birim adsorpsiyon kapasitesi 450°C sıcaklık 1:2 oranında fosforik asit oranı ile aktifleştirilmiş aktif karbon örneğinin verdiği tespit edilmiştir. En düşük birim adsorbsiyon sahip olan örneğin ise 500°C sıcaklıkta 1:1 oranında fosforik asit ile aktifleştirilmiş aktif karbon numunesinin verdiği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Kestane kabuğu, piroliz, aktif karbon, atık su, arıtma

Removal Of Colorant In Waste Water Of Paper Factory With Active Carbon Produced From Ligno Cellulosic Material

SUMMARY

In this study; It has been tried to remove the colorant in the paper mill waste waters with activated carbon produced at different parameters in the laboratory environment from the waste shells of chestnut fruit. Since the waste water of each factory and each process is different from each other, solutions were prepared with methylene blue in order to simulate the colorant in the factory waste water and these solutions were tried to be treated with activated carbon samples prepared at different parameters. Chestnut shell samples were obtained from chestnut sugar production plants operating in Bursa province and did not undergo any chemical treatment in the factory. After grinding, these samples were treated with phosphoric acid in different combinations and then pyrolyzed at different temperatures. After pyrolysis process, solid product yield, thermal analysis, waste water cleaning efficiency, %adsorbance, sem and ftir analyzes were performed. According to the analysis, the ash content of chestnut shell was determined as 2%. Chestnut shell is thought to be suitable for active carbon production due to its low ash content, easy storage and low cost (factory waste). After the carbonization process carried out at three different temperatures, it was found that the solid product yield decreased with increasing temperature. However, 1: 2 phosphoric acid-activated samples were observed to increase in solid product yield as acid ratio increased compared to 1: 1 phosphoric acid-activated samples at the same temperature. As a result of FTIR analysis, it was determined that aromatic bonds in the raw material deteriorated as a result of carbonization and activation processes. On the surface of the activated carbon sample, it was found that there are C-O and C-CH bonds belonging to the carboxylic, phenol and alcohol groups important for adsorption. In the light of the results obtained from the studies, it is thought that the activated carbon produced from chestnut shell can be used in the flotation waste water of paper mill. After adsorption, the amount of the equilibrated solutions were determined by spectrophotometer and the best unit adsorption capacity was tested by activated carbon sample with phosphoric acid ratio of 450 ° C temperature 1: 2 ratio. The sample having the lowest

unit adsorption was found to be activated by phosphoric acid activated carbon sample at a temperature of 1: 1 at 500 ° C.

Keywords: Chestnut bark, pyrolysis, activated carbon, waste water treatment



1. GENEL BİLGİLER

1.1 Giriş

Kağıt kullanımı yüzyıllardır vazgeçilmez olduğundan, üretimi her geçen gün daha da önem kazanmaktadır. Bu sebepten dolayı kağıt fabrikalarının çevre dostu, maliyeti düşük ve yüksek verimli koşullarda üretimini gerçekleştirmesi gerekmektedir. Son yıllarda, kağıdın ve türevlerinin birçok alanda tüketiliyor olması ve hammadde varlığının yetersizliği, atık kağıtların tekrar kullanılması gereksinimini ortaya çıkarmıştır. Bu geri dönüşüm işlemi için uygulanan mürekkep giderme işlemi, kısaca atık kağıtlardan tekrar temiz ve beyaz kağıt üretilmesi için, birincil kaynaktan mürekkep ve lifsel olmayan yabancı maddelerin ayrılması işlemidir. Bu işlem esas olarak iki kısımdan gerçekleşmektedir. İlk kısım atık kağıtların bireysel liflere dönüştürülerek hamur haline getirilmesi, ikinci kısım ise mürekkep ve lifsel olmayan yabancı maddelerin hamurdan uzaklaştırılmasıdır. Mürekkep ve lifsel olmayan yabancı materyallerin büyük çoğunluğu flotasyon işlemi sırasında, geriye kalan kısmı ise atık su ile uzaklaşmaktadır (Karahana, 2012). Ülkemizde atık kağıt geridönüşüm fabrikalarının kapalı devre su sistemine geçmesi ve arıtma sistemlerinin çoğunlukla yerli ürünlerden oluşması, sık kullanılan adsorbanlardan olan aktif karbon gibi malzemelerin yerli teknoloji ile üretilmesini ihtiyaç haline getirmiştir. Aktif karbon günümüzde yaygın kullanılan ve çok tercih edilen bir malzemedir (Danish ve diğ., 2011). Aktif karbon gazların saflaştırılması ve arıtılması, su ve atık su arıtımı, metal sanayiinde karbon katkısı, koruyucu kıyafet yapımı, bomba ve elektrik sistemlerine zarar veren bomba yapımı, gıda sektörü, beyazlatıcı olduğu söylenen diş macunu ve krem gibi ürünler ile kozmetik sektöründe kullanımı giderek artan bir üründür (Küçükgül, 2004). Aktif karbon üretiminde iki temel yöntem vardır; bunlar fiziksel ve kimyasal aktivasyondur. Fiziksel aktivasyonda, aktif karbon hammaddesi 800°C altında belli bir periyotta kömürleştirilir (karbonizasyon) ve daha sonra bu kömürün 800 -1200°C arasında oksidan bir ortamda (su buharı, CO₂) ısıtılması (aktivasyon işlemi) ile gözenek hacminin ve yüzey alanının artması sağlanmaktadır. Kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi ise, hammaddenin çinko

klorür, fosforik asit, sülfürik asit, gibi bir kimyasal madde ile muamele edilerek oksijensiz ortamda (azot gazı varlığı) kullanılan hammadde cinsine göre 300 -800°C arasında bir sıcaklıkta kullanılan aktivasyon kimyasalı ile reaksiyona girerek karbonize edilmesi ile gerçekleşmektedir. Hammaddeye uygulanan işlem parametreleri değiştirilerek, farklı adsorpsiyon özelliklerine sahip aktif karbonlar elde etmek mümkündür (Cox ve diğ, 1999). Kimyasal aktivasyonda kullanılan aktivatör, aktivatör derişimi,hammadde ile aktivatör arasındaki oran, aktivatör içerisinde bekletme süresi aktif karbonun fiziksel, kimyasal ve adsorpsiyon özelliklerini etkilemektedir (Çiçek, 1998). Fosforik asit derişiminin ve oranının artışı aynı hammaddeden elde edilen aktif karbonun yüzey alanını arttırmaktadır. Ayrıca kullanılan aktivatör derişiminin ve oranının hammadde kaynaklarında farklılık gösterebildiği, bu koşulların belirlenmesinde belli bir standardın olmadığını göstermektedir.

Bu çalışma kapsamın ülkemizde bol miktarda tüketilen kestane meyvesinin kabuklarından çeşitli parametreler ile aktif karbon üretimi, aktif karbonun karakterizasyonu ve atık kağıt sektöründe arıtma malzemesi olarak kullanılabilirliğinin etkinliği araştırılmıştır.

1.2 Aktif Karbon

Yeryüzündeki en çok bileşik yapan element karbondur ve tüm organik bileşiklerin yapı taşlarının temelini oluşturmaktadırlar. Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar için kullanılan genel bir tanımlamadır (Çankaya, 2007). Aktif karbon içeriğinde hidrojen, azot, kükürt ve oksijen gibi elementler de bulunan amorf yapıda bir malzemedir. (Küçükgül, 2004). Aktif karbonlar, bir çözeltide bulunan iyonları ve molekülleri gözenekli yapısı sayesinde iç yüzeylerine doğru çekerek adsorban görevi görür (Üçer Özaşık, 2002). İdeal bir aktif karbonda gözenek boyutları 0.2-1.0 cm³/g civarındadır. İdeal bir aktif karbonun yüzey alanı değeri ise 400-1000m²/g aralığındadır. Ancak özel kullanım amacı ile üretilen aktif karbonlarda bu değerlerinde üzerine çıkılabilmektedir. (Yüksel, 2005). Genellikle kömür, meyve çekirdekleri, meyve kabukları, odun, ağaç kabukları, suni ipek, tarımsal atıklar gibi içeriğinde karbon bulunduran maddelerden üretilmektedir. Hammadde tercihi ise malzemenin kolay ulaşılabilirliğine, ekonomik olmasına ve saflığına göre yapılır. Aktif karbon eldesi için kullanılan hindistan cevizi, kahve çekirdeği ve kestane kabuğu, meyve çekirdekleri gibi lignoselülozik

atıklar, hem ekonomik değerinin düşük olması, hem de yüksek karbon içeriğine sahip olmaları nedeniyle en tercih edilen kaynak maddelerdir (Prahas ve diğ, 2008).

1.2.1 Aktif Karbonun Tarihçesi

Karbon kullanımı, tam olarak belirlemenin imkansız olduğu geçmiş zamana uzanmaktadır. Aktif karbonun bilinen ilk kullanım alanları, Mısırlı ve Sümerlerin bronz üretiminde, karbonlaştırılmış odun veya karbonlaştırılmış kömür kullanımı olarak M.Ö. 3750 yılına kadar uzanmaktadır. Daha sonra, Hippocrates (M.Ö. 400 civarında), kötü tat ve kokuyu gidermek, aynı zamanda epilepsi, kloroz ve antraks dahil çeşitli hastalıkları önlemek için, tüketimden önce suyu odun kömürü ile süzerek arıtma sağlamıştır (Sayın ve diğ, 2016). Ticari olarak aktif karbon kullanımı 18.yüzyıl sonlarında Scheele tarafından gaz adsorpsiyonu odun kömürü kullanılarak denenmiştir. Daha sonra Lovits organik madde içeren asit çözeltisinin rengini arıtmak için odun kömürü denemiş ve olumlu sonuçlar almıştır (Küçükgül, 2004). 1900'li yılların başlarında aktif kömür su arıtma işlemlerinde kullanılmaya başlanmış, fakat ozamanlar için yaygın bir kullanım oranı sağlanamamıştır. Sonrasında, 1929 yılında Hamm Water Works, Spalding ve 1930 yılında Harrison tarafından Michigan Bay City'de, içme suyundaki kokuların uzaklaştırmak amacıyla kullanılmıştır. Son yıllarda ise aktif karbonlar, organik kirliliklerin uzaklaştırılmasından hidrometalurjiye kadar bir çok kullanım alanıyla vazgeçilmez hale gelmiştir (Türkmen, 2015).

1.2.2 Aktif Karbon Çeşitleri

Toz Aktif Karbon: Genel olarak boyutu 0.18 mm'den küçük öğütülmüş karbonlardır. Çoğunlukla karbonun kimyasal aktivasyonu sonucu üretilirler. Toz aktif karbonlar özellikle sıvı faz uygulamaları ve baca gazı emilimlerinde kullanılmaktadır.

Granüler Aktif Karbon: Granüler aktif karbonlar boyutları 0.2-5 mm arasındaki düzensiz şekilleri olan partiküller halindedirler. Çoğunlukla fiziksel aktivasyon yöntemi üretilirler. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında sıkça kullanılırlar.

Pellet Aktif Karbon: Genellikle 0.8-5 mm çapında basınç ile sıkıltıran silindirik boyutları kullanım yerlerine göre değişen bir yapıdadırlar. Çoğunlukla fiziksel aktivasyon yöntemi ile üretilirler. Mekanik dayanımlarının iyi oluşu ve düşük toz içeriklerinden dolayı, genellikle gaz fazı uygulamalarında kullanılırlar.

Küresel Aktif Karbon: Petrol, kömür katranı ve benzeri ağır hidrokarbon yağlarından, etilenden, çeşitli polimerlerden veya reçinelerden üretilirler. Hammaddesi cinsine göre farklı işlemlere tabi tutularak gözenekli küresel aktif karbona dönüştürülürler (Karaman,2019).

Polimer Kaplanmış Aktif Karbon: Fennimore ve çalışma arkadaşları, gözenekli karbon etrafına pürüzsüz ve geçirgen biyo uyumlu bir polimeri ince tabaka halinde kaplayarak polimer kaplanmış aktif karbon elde etmişlerdir (Fennimore ve diğ, 1978).

Emdirilmiş Aktif Karbon: Özellikle müze ve galerilerdeki hava kirliliği kontrolünde kullanılan emdirilmiş aktif karbonlar, gümüş, iyot, magnezyum, alüminyum, demir, çinko, kalsiyum, lityum, ketonlar, tersiyer aminler içeren karbonlar kullanılarak üretilirler. Bu aktif karbonlar Hidrojen Sülfür(H_2S) ve merkaptanların gideriminde de kullanılmaktadır (Türkmen, 2015).

Fibröz Aktif Karbon Fenolik reçine, poliakrilik reçine, viskon gibi sentetik liflerin yüksek sıcaklık ve inert atmosferde karbonizasyonu daha sonra aktivasyon süreciyle elde edilen aktif karbonlardır. Bu ürünün diğer aktif karbonlara göre bazı önemli avantajları vardır:

- Dar ve düzgün mikro gözenek yapısına sahip olması sebebiyle adsorbe edilecek faz ile daha kolay etkileşim sağlaması,
- Küçük ve düzgün lif yarıçapı ile daha hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyon sağlaması,
- Grafit yapısı nedeniyle elektrik iletkenliğinin ve sıcaklık dayanımının daha fazla olması,
- Daha kuvvetli ve elastik yapısı sayesinde kağıt ve giysi gibi farklı uygulama alanlarında kullanılabilmesi (Yang, 2003).

1.2.3 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Kimyasal yapısında karbon bulunduran ve düşük kül oranına sahip hemen hemen her madde aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Aktif karbon üretilecek hammadde de aşağıda verilen nitelikler aranmaktadır;

- Karbon içeriğinin yüksek olması
- Kül içeriğinin düşük olması
- Kolay temin edilebilir ve maliyetinin düşük olması

- Kolay depolanabilir olması
- Kolay aktive edilebilmesi (Marsh ve diğ, 1997).

Teknik uygulamalarda odun, odun talaşı, turba gibi sürdürülebilir lignoselülozik malzemeler kullanılmaktadır. Ayrıca meyve kabukları, yemiş kabukları (Hindistan cevizi, fındık, ceviz, kestane kabuğu vb.), meyve çekirdekleri(kiraz çekirdeği, zeytin çekirdeği, ığde çekirdeği vb.) aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır.

Kullanılan hammaddeye göre, aktif karbonun fiziksel, kimyasal ve adsorpsiyon özellikleri değişkenlik gösterebilmektedir. Odun, talaş, turba, ve benzeri lignoselülozik hammaddelerden genellikle kimyasal aktivasyonla aktif karbon elde edilmektedir. Gaz aktivasyonu için en uygun hammaddeler odun kömürü, fındık kabuğu kömürü ve turba veya linyit kömüründen elde edilen kok kömürüdür (Aygün, 2002).

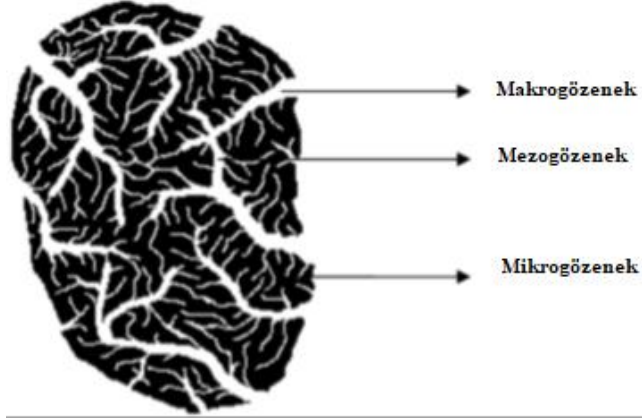
1.2.4 Aktif Karbonun Fiziksel Özellikleri

Aktif karbonun yapısı tercih edilen malzemenin yapısına göre farklılık göstermektedir. Yapısında karbon bulunmasının yanı sıra düşük miktarda oksijen ve hidrojen bulunmaktadır. Aktif karbonun temel fiziksel özelliği sahip olduğu gözenekli yapısıdır (Baytar, 2015).

Aktif karbon karmaşık bir yapıya sahip ve temel olarak amorf yapı ve grafit-benzeri mikrokristal yapıdan oluşmaktadır. Bu iki yapıdan grafit yapısı daha önemlidir çünkü grafit yapısında moleküllerin girebileceği yarıklı şekilde kanallardan oluşan boşluklar bulunmaktadır (Okman, 2013).

Grafit yapıdaki aktif karbondaki karbon atomlarının sıralanışı saf grafitteki sıralanışa benzerlik göstermektedir. Karbon atomları tabakaları grafitte olduğu gibi sıkışık düzenli hekzagonal halkalardan oluşur ve iki komşu tabaka arasındaki uzaklık grafitte 0,334 nm iken aktif karbondaki yaklaşık 0,351 nm'dir. Bir tabakadaki komşu iki karbon arasındaki uzaklık ise 0,142 nm'dir. Aktif karbondaki grafit birimi genellikle 6-7 tabakadan oluşur ve her bir birimin yaklaşık çap değeri 10 nm'dir. Birimlerin boyutu oldukça yüksek sıcaklıklarda ve inert atmosfer ortamında yapılan karbonizasyon sonucunda artış gösterebilmektedir. Bunun yanı sıra aktif karbonun gözenekli bir karbon yapıya sahip olduğu bilinmektedir. Bu gözenekler üç değişik şekilde görülürler (Marsh ve Rodriguez-Reinonso, 2006);

- mikro gözenekler
- makro gözenekler
- mezo gözenekler



Şekil 1.2.4: Aktif karbon gözenek yapısı (Do, 1998).

1.2.5 Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon, karbon içeren her türlü hammaddeden üretilebilmektedir. Geçmiş yıllarda daha çok aktif karbon üretimi için kömür, linyit gibi malzemeler tercih edilmiştir. Fakat günümüzde yapılan çalışmalarda aktif karbonun tarımsal yan ürünler ve atıklar kullanılarak elde edilmesi atık yönetimi ve maliyet düşürme amacı ile önem kazanmaktadır. Örneğin meyve kabukları, tohumlar, çekirdekleri gibi lignoselülozik ürünlerin kullanımı uygun bulunmaktadır. Tarımsal yan ürünler genel olarak iki gruba ayrılır.

- Düşük yoğunlukta, yumuşak ve sıkıştırılabilir hammadde kaynakları; örneğin pirinç sapı, şeker kamışı atığı, fıstık kabuğu, fasulye kabuğu, kestane kabuğu gibi malzemeler.
- Sert, yoğun ve kolayca sıkıştırılamayan hammadde kaynakları; örneğin meyve kabukları, kayısı, hurma, kiraz gibi meyvelerin çekirdekleri (Paraskeva ve diğ, 2008).

Tarımsal yan ürünlerden elde edilen aktif karbonlar, adsorbe kapasitelerinin yüksek olması, sürdürülebilir kaynaklardan elde edilmeleri ve çevre dostu olmaları gibi özelliklere sahiptirler.

Aktif karbon üretimi için tercih edilen hammaddeye bazı ön işlemler uygulanması gerekmektedir. Aktif karbona dönüştürülecek hammaddenin uygun parçacık boyutunda olması için parçalanma, toz haline gelme ve eleme işlemlerine uygun olması gerekmektedir. Çünkü malzemenin boyutu elde edilecek aktif karbonun özelliklerine önemli ölçüde etki etmektedir (Prahas ve diğ, 2008). Elde edilen aktif karbonun parçacık büyüklüğü ne kadar küçük olursa, yüzey alanı o kadar fazla olmaktadır (Sudaryanto ve diğ, 2006). Ayrıca kullanılan malzemenin parçacık büyüklüğü düşürüldükçe, elde edilen aktif karbonun mikrogözenek yoğunluğu artmaktadır (Lua ve Guo, 2001).

Aktif karbon üretimi temel olarak iki aşamada gerçekleştirilmektedir. Bu aşamalara karbonizasyon ve aktivasyon adı verilmektedir. Karbonizasyon aşaması kullanılan hammaddeden karbon dışı diğer maddeleri uzaklaştırmak amacı ile gerçekleştirilmektedir ancak hammadde, üretimde prosesinde uygulanan sıcaklık, reaksiyon süresi gibi parametrelere bağlı olarak aktif karbonun içeriği değişmektedir. Aktivasyon işlemi ise iki yöntemle yapılmaktadır. Bunlar:

- Fiziksel Aktivasyon
- Kimyasal Aktivasyon

Fiziksel aktivasyonda büyük boyutlu endüstriyel uygulamalarda kullanılan daha düşük yüzey alanına sahip ucuz aktif karbon üretilmektedir. Genellikle 500-800°C sıcaklıkları arasında oksijensiz ortamda karbonizasyon işlemi yapılmaktadır. Karbonizasyon işlemi takiben ise 800-1200°C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilen bir aktivasyon işlemi ile fiziksel aktivasyon işlemi gerçekleştirilir (Sayın ve diğ, 2016).

Kimyasal aktivasyon yönteminde ise daha spesifik uygulama alanı bulan yüksek yüzey alanlı aktif karbon elde edilmektedir. Kimyasal aktivasyon yönteminde karbonizasyon öncesi hammadde aktivasyon ajanı ile muamele edilerek önce aktifleştirme daha sonra karbonizasyon işlemi uygulanabileceği gibi, aynı fiziksel aktivasyon yönteminde olduğu gibi önce karbonizasyon ardından aktivasyon ajanları ile muamele edilerek aktif karbon üretmek mümkündür (Newcombe and Dixon 2006, Sezer 2010).

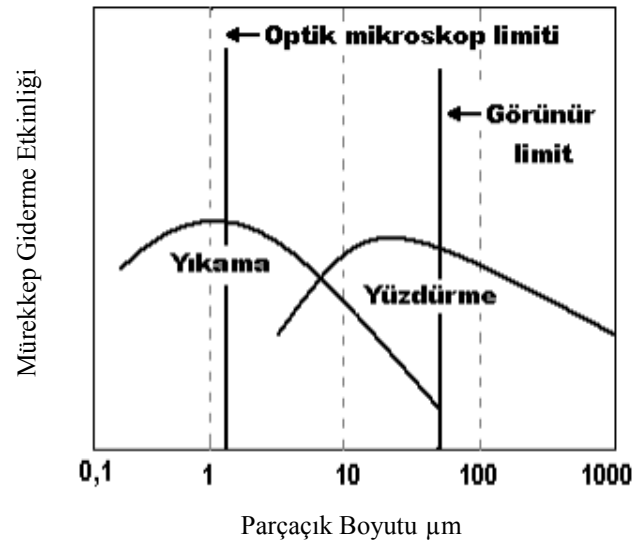
1.2.6 Atık Kağıttan Kağıt Üretimi

Kağıt-karton üretim fabrikalarından çıkan kenar ıskartaları olarak adlandırılan ilk tüketici atıkları ile yazılı bilgi iletişimi aracı olan kağıtlar (gazete, dergi, kitap vb.) ve sargılı kağıtlardan meydana gelen son tüketici atıkları “atık kağıt” olarak tanımlanmaktadır. Biricil hammaddelerden elde edilen kağıtların daha iyi niteliklere sahip olmasına karşılık, kaynakların yetersiz olması, dünyada ve ülkemizde ormanlık alanların sınırlı oluşu, hammadde kaynağının yetiştirme süresinin uzun yıllar alması, varolan kaynakları koruma ihtiyacı, hammadde ve enerji maliyetlerinin yükselmesi, atık kağıt veya ikincil lif kullanımının önem kazanmasına sebep olmuştur (Doğanay, 2014). Atık kağıttan elde edilen kağıtlarda en önemli dezavantaj; liflerin tekrar bireysel hale getirilmesi sonucunda elde edilen hamurun birincil hamura göre kısa lifli olması sebebiyle mukavemet değerlerinde düşüş olması, daha çok belirli türde kağıtların üretiminde kullanabilmesine neden olmaktadır. Ülkemizde toplanan atık kağıtlardan elde edilen bazı ürünler; fluting ve test liner (oluklu mukavva, dış ambalaj kutuları vb.), kromo karton (ilaç, deterjan vb.), temizlik kağıtları (peçete, mendil, tuvalet kağıdı vb.), yazı kağıtları (defter, kitap vb.), yumurta kartonları ve çatı kaplamaları şeklindedir. Literatürde atık kağıtlardan kağıt elde edilmek istenildiğinde, kağıdın geri dönüşüm sayısının maksimum beş, toplam kullanım döngüsünün ise dört olduğu belirtilmektedir. Beş defa üretimden prosesinden geçtikten sonra kağıdın içindeki lifler çok fazla küçüldüğünden tekrar kağıt yapımı sırasında elekteki yarıklardan geçerek su ile uzaklaştığından safhiya oluşturup tekrar kağıt haline gelmesi mümkün değildir (Ceren, 2003; Soyer, 2004). Kullanılmış kağıtlardan elde edilen kağıt üretiminde fabrikaya gelen atık kağıtlar öncelikle hamurlaştırıcıda(pulper) su ile ıslatılarak hamurlaştırıcı cinsine göre belli kesafetlere getirilerek karıştırılır. Böylece birbirine tutunarak kağıdı oluşturan lifleri birbirinden ayrılır ve bireysel hale getirilirler. İkinci aşamada, elde edilen lif kütlesi temizlenir. Bu amaç için fabrikalarda eğişik temizleyiciler kullanılır. Kirli lif hamuru, konik silindir içinde girdap yaparak döner. Kağıttan daha hafif olan maddeler hızla dönerek üst kısımda kalır. Ağır materyaller alt kısımda kalır. Alt kısımdaki elek ve yarıklarda cam ve plastik gibi ağır materyaller giderilir. Sonraki aşamada ise mürekkep giderme işlemi uygulanır. Esas olarak yüzdürme(flötasyon) ve yıkama olmak üzere iki temel mürekkep giderme prosesi vardır. Yüzdürme işlemi, mürekkep partiküllerinin seyreltik, atık kağıt hamurundan yüzdürülerek uzaklaştırıldığı bir

prosestir. Yüzdürme işleminde sabun, yağ asitlerinin alkali tuzları gibi heteropolar kimyasallar kullanılmaktadır.. Bu kimyasallar mürekkep partiküllerini sararak, hidrofilik özellik gösteren mürekkebin kağıt liflerinden kolaylıkla ayrılması sağlarlar. Suda dağılan mürekkep partikülleri, sabun molekülleri yardımıyla hava kabarcıklarının üzerinde birikirler. Mürekkep taşıyan hava kabarcıkları yüzeye doğru yükselerek köpük tabakasını oluştururlar. Köpük bir savak ya da vakum yardımıyla ortamdan uzaklaştırılır. Yıkama ise boyanın kağıt liflerinden giderimi için kullanılan mekanik bir metottur. Mürekkep giderme işleminden sonra üretilmesi istenen kağıt türüne göre ağartma işlemi uygulanır yada uygulanmaz. Kağıt hamuru istenilen niteliklere getirildikten sonra kesafeti yükseltilecek depolana bilir yada direkt olarak kağıt üretimine alınabilir. Üretime alınan hamurlar, presleme ve kurutma silindirleri yardımı ile tekrar kağıt haline getirilebilir. Üretilen kağıtlar rulo halinde sarılarak ebatlamaya alınır ve istenilen ölçülerde ebatlanarak kullanıma hazır hale gelirler (Lua ve Guo, 2001).

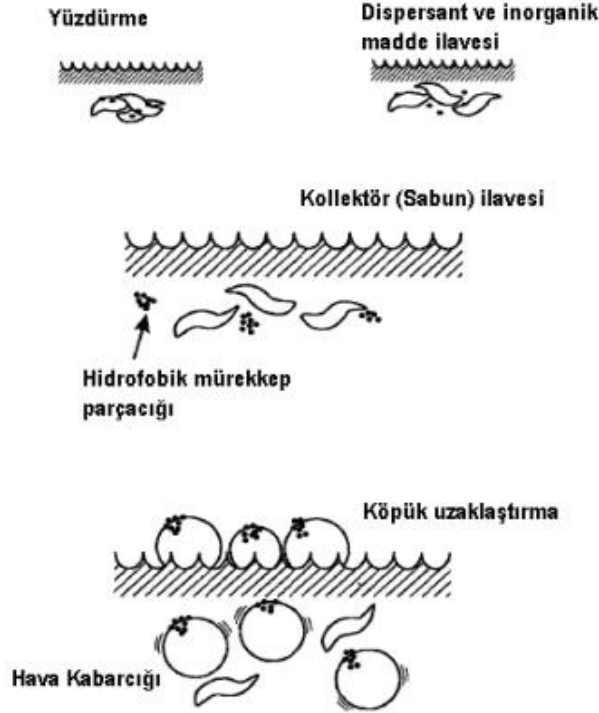
1.2.7 Mürekkep Giderme İşlemi

Yeniden yazı-baskı kağıdı veya gazete kağıdı olarak üretilmesi istenilen atık kağıtların geri dönüşümünde, hamurlaştırma ve diğer işlemler ile serbest hale gelen ve suya karışan mürekkebin ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir (Peşman, 2010). Mürekkep giderme işlemi, temel olarak yüzdürme ve yıkama metodu ile gerçekleştirilmesine rağmen flotasyon metodunun, daha yüksek verimli olması, proses suyunu daha az kirletmesi gibi sebeplerden dolayı yıkama metoduna göre daha fazla tercih edilmektedir (İmamoğlu, 2002). Diğer yandan yüzdürme yöntemi küçük boyutlu mürekkep parçalarının giderilmesinde yıkama yöntemi kadar, yıkama yöntemi ise büyük parçacıklarının giderilmesinde yüzdürme yöntemi kadar etkili değildir (Scheldorf ve diğ, 1996).



Şekil 1.2.7.1: Yüzdürme ve yıkama tekniğinin mürekkep uzaklaştırabilme etkinlikleri (Scheldorf ve diğ, 1996).

Hem kimyasal hem mekanik bir işlem olan yüzdürme sistemi havanın kullanıldığı seçici bir ayrıştırma uygulamasıdır. Bu proses çeşitli parçacıkların farklı yüzey özelliklerini kullanarak mürekkep pigmentlerini hamur içerisinden ayırmaktadır. Yüzdürme işlemi için mürekkep parçacıklarının en optimal boyut büyüklüğü 30 ile 80 µm arasındaki büyüklüktür (Karahana, 2012). Yüzdürme işleminin temeli, baskı mürekkeplerinin hidrofobik ve liflerin de hidrofilik özellik göstermesine bağlıdır. Bununla birlikte bazı lifler su itici özellikte olurken bazı mürekkep parçacıkları da hidrofilik olabilmektedir (Peşman, 2010). Yüzdürme işleminin etkinliğini artırmak için hamurlaştırıcı, yoğurucu veya yüzdürme haznesi içerisine palmitik, stearik veya oleik yağ asitlerinin sodyum tuzları eklenmektedir. Sabun, sulu ortamda yeterli miktarda kalsiyum iyonlarının bulunması ile çözünmez kalsiyum tuzlarını oluşturur. Oluşan bu vaksın, benzer yapının mürekkep parçacıklarının yüzeyini kapladığı ve su itici özellik kazandırdığına inanılmaktadır. Böylece, yüzeyi hidrofobik özellikte olan mürekkep parçacıkları hava kabarcığına yapışarak süspansiyon içerisinden uzaklaştırılmaktadır. Bu nedenle yüzdürme sistemi içine ilave edilen sabun ise, kollektör veya toplayıcı olarak isimlendirilmektedir. Şekil 1.2.7.2’de dört aşamada yüzdürme işleminin gerçekleşme süreci gösterilmektedir (Borchardt, 1999).



Şekil 1.2.7.2: Dört aşamada yüzdürme işleminin süreci (Ferguson, 1992).

Yüzeye biriken köpükler, tekrar sisteme karışmaması için hızlı bir biçimde yüzdürme hücresinden uzaklaştırılmaktadır. Endüstride yaygın olarak tercih edilen üç tip köpük uzaklaştırma sistemi vardır. Hava kabarcıkları ile yüzdürme hücresinin üst kısmında toplanan mürekkepler (İmamoğlu, 2002);

- Taşırılarak kendiliğinden aşağıya akıtılarak uzaklaştırılması sağlanır (taşırma),
- Hareketli bıçaklar yardımıyla yüzeyden sıyrılarak uzaklaştırılır (sıyırma),
- Basınçlı hava veya vakum yardımıyla emilerek uzaklaştırılır (aspirasyon). Yüzdürme işleminin etkinliği, aşağıda sıralanan faaliyetlerin gerçekleştirilebilmesine bağlıdır (Peşman, 2010).
- Mürekkebin parçacıklar halinde liflerden ayrılması,
- Mürekkep parçacıklarının hava kabarcığına tutunabilirliğinin arttırılması,
- Hava kabarcığı-mürekkep parçacıkları kompleksinin oluşumu,
- Kompleksin süspansiyon yüzeyine hareketi,
- Mürekkep ve liflerin tekrar birbirine tutunmasının engellenmesi.

Yüzdürme işlemi üzerinde değişkenleri fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır (İmamoğlu, 2002). Uygun bir mürekkep giderme işlemi için değişkenlerin kontrolü ve optimum değerlerde tutulması gerekmektedir.

- Fiziksel Değişkenler
 1. Mürekkep parçacıklarının boyutları ve yoğunluğu
 2. Verilen hava kabarcıklarının boyutları
 3. Süspansiyon kesafeti ve sıcaklığı
 4. Süspansiyonun karıştırma hızı ve akış şartları
- Kimyasal Değişkenler
 1. Süspansiyonun pH'ı
 2. Kullanılan yardımcı malzemeler

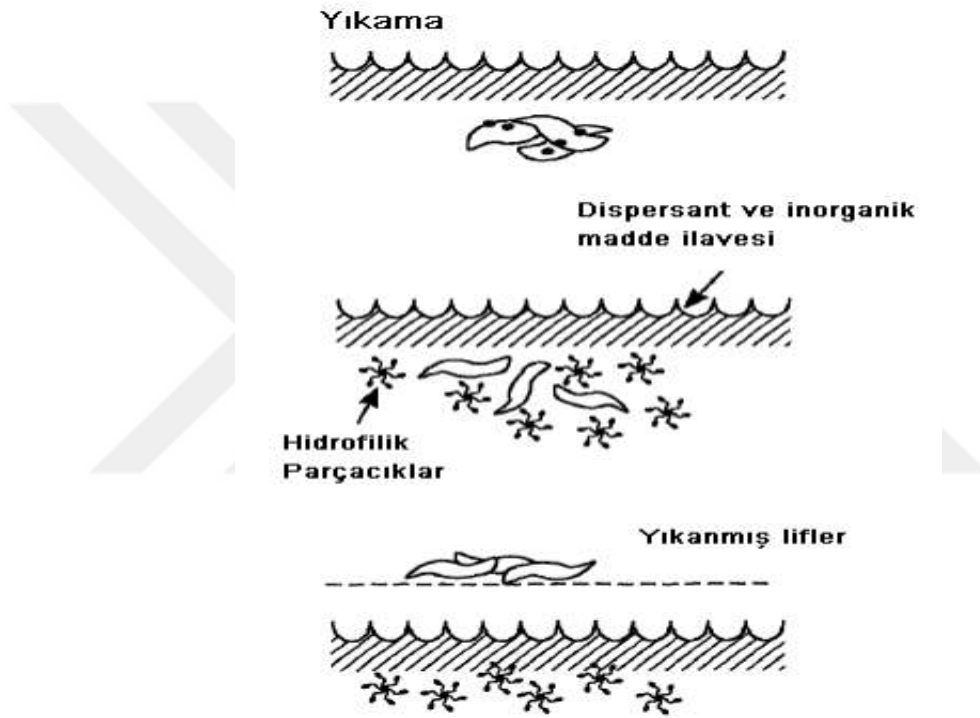
Yüzdürme işlemi olasılığa dayalı bir işlem olmasından dolayı bir çok değişkenden etkilenen komplike bir sistemdir. Çizelge 1.2.7’de yüzdürme işlemini etkileyen önemli parametreler verilmiştir (İmamoğlu vePeşman, 2012).

Çizelge 1.2.7: Yüzdürme sisteminin etkinliğini belirleyen önemli parametreler [34].

Mürekkep Parçacığı	HavaKabarcığı	Proses Şartları	Karıştırma
Miktarı	Tipi (Gaz)	Atık kağıdın türü	Şekli
Boyutu	Sayısı	Mürekkep miktarı ve türü	Şiddeti
Şekli	Boyutu	İnorganik madde miktarı	Süresi
Yoğunluğu	Yüzey Kimyası	Lif karakterisliği	
Yüzey Kimyası	Yapısı (çözülmüş veya dağınık)	Yüzdürme konsantrasyonu	
Aglomerasyon		Yüzdürme sıcaklığı	
		Yüzdürme süresi	
		Yüzdürme hücresinin dizaynı	
		Ortamin pH'ı	
		Kimyasal ortam	

Yıkama işlemi, parçacıkların yıkama makinesi eleğinden geçebilecek kadar küçük ($10\mu\text{m}$ ’nin altında, ideal olarak $5\mu\text{m}$ ’nin altında) ve elekten rahatça süzüleebilecek kadar hidrofilik olmasının sağlanması amacına dayanmaktadır (Ferguson,

1992). Mürekkep uzaklaştırma etkinliği; mürekkep parçacıklarının büyüklüğüne, şekline ve yoğunluğuna bağlıdır. Genelde 150 μm 'den daha büyük mürekkep parçacıkları eleme kademesinde, 25–150 μm büyüklüğündeki parçacıklar yüzdürme hücresinde daha küçük boyutlu parçacıklar ise yıkama işlemi sırasında uzaklaştırılmaktadır. Yıkama işlemiyle, uzaklaştırılan kirlilik oranı, yıkamanın cinsine, kirin doğal yapısına ve kullanılan makinenin tipine bağlı olarak farklılık göstermektedir. İşlemin ana prensibi, lif kesafetinin yoğunlaştırılması ve tekrar seyreltilerek suyun dolayısı ile suya geçen kirliliğin uzaklaştırılmasıdır (İmamoğlu, 2002).



Şekil 1.2.7.3: Yıkama yöntemi ile mürekkep giderme prosesinin mekanizması (Ferguson, 1992).

1.2.8 Kağıt Endüstrisi Atıksularının Özellikleri

Kağıt endüstrisi, hem kullanılan su miktarı açısından hem de oluşturduğu atıksu miktarı ve atıksuyunda bulunan kirlilik düzeyi bakımından ciddi boyutta çevre kirlenmesine sebep olan endüstrilerden biridir. Üretilen kağıt tipine bağlı uygulanan proseslerle orantılı olmakla birlikte 1 ton kağıt başına 15-60 m^3 su kullanılmaktadır (Doğanay, 2014). En iyi özellikte üretilen kağıttan yaklaşık 1000 m^3 /ton atıksu meydana gelmektedir (Şengül, 1991). Kağıt hamuru ve kağıt üretimi fabrikalarından çıkan atıkların yol açtığı başlıca problemler şunlardır;

Alıcı ortamlara deşarj edilen atık suların kahverengi oluşu alıcı ortam sularında ışık penetrasyonunu düşürmekte, bu durum ortamda yaşayan canlıların ve habitatın büyümesini engellemektedir. Bu renk oluşumu, lignin ve ligninin bozunmasıyla ortaya çıkan atıklardan kaynaklanmaktadır. Atık sudaki yüksek kapasiteli organik maddeler alıcı ortamdaki biyolojik oksijen gereksinimini arttırır ve çözünmüş oksijen miktarını azaltır.

Atık sularda kalıcı, biyo-birikimli ve toksik kirleticilerin bulunması ve bu kirleticilerin uzun mesafelere kadar taşınması, deniz ve göllerin en uzak noktalarına dahi kontaminasyona yol açar (Sumathi ve Hung, 2006).

Kağıt endüstrisi sebebiyle oluşan kirlilik üretimde kullanılan hammadeler, kullanılan kimyasallar ve üretim teknolojisine bağlıdır. Genel olarak incelendiğinde üretilen kağıt türüne bağlı olarak kağıt sanayi atıksuyu fenoller, furanlar, selüloz bazlı kirleticiler, lignin bileşikler, hemüselüloz, sülfat likörü, dioksinler ve mineraller gibi kirleticiler içerir. Hammadde olarak atık kağıt kullanılması halinde üretim prosesi ve teknolojisi büyük ölçüde değiştiği için atıksu özellikleri de değişmektedir (Amat ve diğ., 2005). Atık kağıttan kağıt üreten fabrikaların atıksularında bulunabilecek organik kirleticiler 5 ana grupta incelenebilir:

- Odunun ana bileşenleri (reçine ve yağ asitleri): Atık kağıttan kağıt üreten fabrikalarda kağıt hamurundan çok eski kağıt kullanılmasına rağmen su numunelerinde reçine ve yağ asitleri tespit edilmiştir. Reçine asitleri, kağıt endüstrisi atıksularında ve proses sularında odun maddesinin çözünmesi ve kolloidal olarak dağılması sonucu diğer ekstraktiflerle (yağ asitleri, hemiselülozlar, lignanlar, trigliseridler, steril esterler) birlikte bulunur. En çok rastlanılan reçine asitleri; dehidroabietik, abietik, primarik ve isoprimarik asit, yağ asitleri; yağ asitleri palmitik, stearik ve oleik asittir.
- Fenolik bileşenler: Fenolik bileşenlerin kaynağı lignindir. Atıksularda tespit edilen fenolik bileşenler; fenol, p-kresol, 3,4 dimetil fenoldür (DMP). Belirlenen diğer fenolik bileşenler ise bütilbenzen, fenoksietanol, benzilalkol ve mequinol dur. BPA (Bisfenol A), mürekkebin bir bileşeni olduğundan atık kağıttan kağıt üreten fabrikalarda mürekkep giderme işlemi sırasında atıksulara karışır. BPA, termal kağıt ve karbonsuz kopya

kağıdı üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu nedenle kağıdı geri kazanan birçok fabrikanın BPA'yı atıksuya verdiği düşünülmektedir.

- Nişastanın bozunma ürünleri: Karton fabrikası atıksuları ayrıca nişastanın bozunma ürünlerinden ileri gelen asidik fraksiyonu içerir.
- Biositler: TCMBT (2 tiosianometiltiobenzotiazol) kağıt endüstrisinde sıklıkla kullanılan bir biosittir. Suda hidrolize olur ve fotolize uğrayarak MBT'ye (merkaptobenzotiazol) dönüşür. MBT ise biyoakümülyasyon sonucu MTBT (2 metiltiobenzotiazol) ve fotolize uğrayarak BT'ye (benzotiazol) dönüşür. Biosit olarak %20'lik 2,2 dibroma3nitrilpropiyonamid-DBNPA- da kullanılmaktadır.
- Sürfaktanlar: Alkilfenol etoksilatlar (APEs) atık kağıttan kağıt elde eden fabrikalarda mürekkep uzaklaştırma işleminde kullanılır. APEs, beyaz sularda oktifenol (OP) ve nonilfenol (NP) ye dönüşür. Atıksularda sürfaktan olarak lineeralkil sülfonat-LAS, nonilfenol etoksikarboksilat-NP1EC ve nonilfenol tespit edilmiştir (Rigol ve diğ, 2002).

1.2.9 Kağıt Endüstrisi Atıksularının Arıtım Yöntemleri

Kağıt endüstrisi atıksularının arıtımında endüstrinin su tüketimi ve kirletici parametreleri göz önünde bulundurularak bir çok arıtım yöntemi kullanılmaktadır:

- Fizikokimyasal arıtım yöntemleri (sedimentasyon/flotasyon, koagülyasyon ve çöktürme, adsorpsiyon, elektrokimyasal oksidasyon, kimyasal oksidasyon, membran filtrasyonu, ozonlama)
- Biyolojik arıtma yöntemleri (aerobik arıtma, havalandırmalı lagünler, anaerobik arıtma, anaerobik+aerobik arıtma, alglerle arıtım)
- Hibrit arıtım prosesleri (koagülyasyon+ıslak oksidasyon, ozonlama+biofilm reaktörleri, kimyasal oksidasyon+ozonlama, ozonlama+aktif çamur prosesi vb.)

Sedimentasyon ve flotasyon, kağıt atıksularının arıtımında daha çok biyolojik arıtma öncesinde ön arıtım olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemler ile % 80'in üzerinde AKM (Askıda Katı Madde) giderimi sağlanabilmektedir. Fakat atık suda çözünmüş organik maddelerin ön arıtma yöntemi ile temizlenmesi oldukça düşük oranlarda gerçekleşmektedir (Thompson ve diğ, 2001).

Yarar (2009), kağıt fabrikasındaki atık suların, katı madde, organik madde ve iletkenliklerinin yüksek konsantrasyonda olduğunu, bu atık suların ultra filtrasyon

teknolojisi ile arıtılması sonucunda katı madde gideriminin de % 95-98 verim elde edilebileceğini belirtmektedir. Buna karşın yöntemin çözünmüş organik maddelerin giderilmesinde başarılı olmadığı, ancak bu yöntemle elde edilen çıkış sularının düşük kaliteli kağıt üretimi için kullanılabileceği belirtilmiştir (Özçelep, 2009).

Rafatullah vd. (2010), düşük maliyetli adsorbanlar üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonu ile ilgili yaptıkları çalışmada; zirai atıklar, endüstriyel katı atıklar, biyokütle, kil mineralleri ve zeolitler gibi düşük maliyetli adsorbanların düşük maliyetleri yanında yüksek adsorplama kapasiteleri ile oldukça çevre dostu malzemeler olduğunu belirtmektedirler.



2. LİTERATÜR ÖZETİ

Soleimani ve Kaghazchi (2008); kayısının sert kabuklarının fosforik asitle aktivasyonu sonucu elde ettikleri aktif karbonu, altın kaplama atık suyundan altının geri kazanımında kullanmışlardır. Adsorban etkinliğine, tane boyutu, pH ve karıştırma hızının etkisini incelendiğinde maksimum altın adsorpsiyonunun 1.5 saat sürede ve adsorpsiyon hızının bu süre içinde maksimum değer verdiği tespit etmişlerdir. Optimum koşullar sağlandığında altın iyonlarının yaklaşık olarak %100'ü aktif karbon tarafından adsorplanmıştır.

Bagheri ve Abedi (2009); hammadde olarak mısır koçanından kimyasal aktivasyon ajanı olarak potasyum hidroksit kullanarak elde edilen aktif karbonların gözenekliliği ve depolama kapasitesi, azot ve metan adsorpsiyonu ile belirlenmiş, Kimyasal/biyokütle oranı ile karıştırma yönteminin, biyokütlenin kimyasal aktivasyonunda en önemli parametreler olduğu tespit edilmiştir.

Özçimen (2007); tarafından yapılan tez çalışmasında hammadde olarak fındık kabuğu, kayısı çekirdeği ve kestane kabuğu tercih edilmiştir. Bu lignoselülozik malzemelerden üretilen aktif karbonları, farklı pH ve sıcaklıkta, Cu adsorpsiyonu için kullanılmış, pH değeri yükseldiğinde adsorpsiyon kapasitesinin yükseldiği tespit edilmiş ve bu etki en fazla kestane kabuğundan elde edilen aktif karbondaki görüldüğü belirtilmiştir. Adsorpsiyon sıcaklığının yükseltilmesi diğer malzemelerden de elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesinde artışa neden olmuştur.

Yapılan farklı bir çalışmada kömürden elde edilen aktif karbon karbondioksit atmosferinde uygulanan piroliz işlemi ile farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon miktarındaki değişimler incelenmiştir. Adsorpsiyon için metilen mavisi kullanılmıştır. Piroliz işlemi gerçekleştirilmiş örneklerin zeta potansiyel ölçümleri, yüzeyindeki fonksiyonel grupları ve adsorpsiyon kapasitesinin uygulanan sıcaklığına bağlı olarak değişiklik gösterdiği belirtilmiştir (Karaca ve diğ. 2004).

Adinata ve diğ. (2007); hurma kabuğu kullanarak elde ettikleri aktif karbondaki ile ilgili çalışmada, karbonizasyon sıcaklığı (873K -1273K) ve potasyum karbonat ve hammadde oranının (0.5–2) katı ürün verimine olan etkisini araştırılmıştır.

Karbonizasyon sıcaklığı ve potasyum karbonat ve hammadde oranı arttıkça, katı ürün verimin azaldığı ve karbondioksit adsorpsiyonunun arttığı belirtilmiştir.

Fındık kabuğu ile odun artığı elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon etkinliğini metilen mavisi ve asit mavisi kullanarak çalışmıştır. 2,5-4,2 pH aralığındaki en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin, odun artığına kıyasla fındık kabuğunda daha yüksek değerde olduğu saptanmıştır (Ferrero, 2007).

Aravindhan ve diğ. (2009); iki ayrı türde deniz yosunu kullanarak elde ettikleri aktif karbonları fenol gideriminde kullanmışlardır. Çinko klorür kullanılarak aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Optimum şartlarda, (%30'luk Çinko klorür, karbonizasyon sıcaklığı 1073 K ve süresi 2 saat) elde edilen aktif karbonların fenol adsorpsiyon kapasitelerinin maksimum olduğu belirtilmiştir.

Franca ve diğ. (2009); atık kahve telvesinden elde edilen aktif karbon kullanarak metilen mavisi adsorpsiyonunu çalışmışlardır. İşlemler 25 °C'de gerçekleştirilmiş ve temas süresi, adsorban miktarı, pH etkileri incelenmiştir. 3-11 pH aralığında meydana gelen adsorpsiyon miktarındaki artışı, pH artışı ile % 81'den % 95'e artmaktadır.

Siyah çay atıklarından elde edilen aktif karbon ile metilen mavisinin sulu çözeltiden uzaklaştırması Uddin ve diğ. (2009) tarafından yapılan çalışma ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, çay atıklarının metilen mavisi adsorpsiyon miktarı 85.16 mg g⁻¹ olduğu belirtilmiştir.

El Ashtoukhy ve diğ.; hammadde olarak nar kabuğu tercih etmişlerdir. Ürettikleri aktif karbonları, Cu ve Pb adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Maksimum adsorpsiyon miktarında pH değerleri, Pb ve Cu için sırasıyla 5.6 ve 5.8 olduğu belirtilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Deneylerin Planlanması

Deney planı olarak ilk aşamada kullanılacak lignoselülozik malzeme yerine lif içeriğinde bulunduğundan Viking Kağıt Fabrikasından temin edilen flotasyon çamuru denenmiştir. Flotasyon çamurunun kül miktarı yaklaşık %70 olarak tespit edilmiştir. Bu oran malzemenin aktif karbon üretmek için ideal olmadığını göstermiştir ancak flotasyon çamurunun bertaraf edilmesi gereken bir atık olması maliyetinin olmaması ve kimyasal içermesi sebebi ile neredeyse sadece çimento dolgu maddesi olarak kullanılabilmesinden dolayı piroliz işlemine tabi tutularak elde edilecek katı üründe bulunan kül oranına bakılmıştır. 400°C , 450°C ve 500°C sıcaklıklarda yapılan karbonizasyon denemeleri sonucunda ortalama %96-97 arasında bir kül oranı bulunmuştur.

Flotasyon çamuru hammaddesinin denenmesinin ardından baskı hataları bulunan seconder lif kaynaklarından defalarca tekrar üretilmiş olan gazete kağıtları denenmiştir. Atık kağıt geri kazanımı olan bir üründür ancak üretim yöntemi üretilen kaynak gibi birçok farklı parametre bu liflerin kaç kez geri kazanım yapabileceğini etkilemektedir ve literatürde yer alan kaynaklara göre ortalama 4-6 geri kazanımın ardından tekrar liflendirme yapıldığında lif boyutları oldukça küçülerek elekalı suyunun içinde ortamdan uzaklaşmakta dolayısı ile kağıt safiyası oluşturmamaktadır. Bu sebeplerden ötürü bu tarz kağıtların farklı bir biçimde değerlendirilebilmesi amacı ile Bursa Varanoğlu Matbaasından temin edilen gazete kağıtları üzerinde çalışılmıştır. Yapılan kül tayini sonucunda ortalama % 6 civarında bir kül oranı bu değer hammaddenin aktif karbon üretimine uygun olduğunu göstermektedir. Kağıtlar yaklaşık 1cm² civarında parçalara ayrılarak 400°C, 450°C ve 500°C sıcaklıklarında karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan karbonizasyon işlemleri sonucunda sırasıyla %60, %55 ve %40 oranlarında katı madde verimi elde edilmiştir ve 1:1 oranında fosforik asit ile aktifleştirme işlemi karbonizasyon işlemi sonrasında 2 saat süre ile yapılmıştır. Aktif karbonun arıtma

işleminde kullanılması için önemli parametrelerinden biri de parçacık boyutudur. Atık gazete kağıtlarından üretilen aktif karbon numuneleri karbonizasyon işlemi öncesi el ile ayarlanan 1cm² ye yakın bir şekilde fiziksel formunu koruduğundan dolayı arıtma deneylerinde başarılı sonuç göstermemiştir, bu nedenle hammadde olarak aktif karbon üretiminde kullanılabilirliği bilinen ve Bursa ilinde çok sayıda firma tarafından üretilen kestane şekeri fabrikalarından atık olarak çıkan ve köylülere verilerek yakılan kestane kabuğu tercih edilmiştir.

3.2 Materyal Temini ve Örnek Hazırlama

3.2.1 Hammadde Temini

Bursa Kardelen Kestane Şekeri fabrikasından temin edilen kestane kabukları, Fritsch/pulverisette 19 marka öğütücüde 1 mm tane boyutu altına indirildikten sonra elenmiş ve bu sayede daha homojen boyutlarda örnekler elde edilmesi sağlanmıştır. Malzeme tane boyutu 0,5 mm altında, 1 mm'nin üstünde olmamak üzere hazırlanmıştır. Aktifleştirilmek ve karbonizasyon işlemlerinde kullanılmak üzere ağzı kapalı saklama kabında muhafaza edilmiştir.

3.2.2 Kestane kabuklarının aktifleştirilmesi

Aktifleştirme işlemi, içerisinde 100 g kuru kestane kabuğu 1 litrelik bir beher içerisine 1:1 ve 1:2 olmak üzere iki farklı oranda fosforik asit ve reaksiyon ortamı oluşturması açısından toplam karışım miktarı 600 ml oluncaya kadar saf su ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Kestane kabuğu ile fosforik asit çözeltisinin homojen şekilde temasını sağlamak için beher içeriği ilk 5 dakika cam baget ile karıştırılmış ardından 25 dakika boyunca manyetik balık yardımı ile manyetik karıştırıcıda karıştırılması sağlanmıştır. Karıştırma işlemi sonrasında karışım kaba süzgeç kağıdı üzerine alınarak buhner hunisi, nuçe erlen ve vakum motoru yardımı ile vakumlu ortamda süzölmüş ve asit faslasını uzaklaştırmak amacı ile 1000 ml saf su ile yıkanarak süzölmüştür. Fosforik asitle aktifleştirilmiş kestane kabukları, tam kuru hale gelinceye kadar etüvde kurutulmuştur ve kurutulan örnekler piroliz cihazında oksijensiz ortamda karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.2.2: Kestane kabuğunun kimyasal aktivasyonu.

3.2.3 Karbonizasyon

Piroliz işlemi için 400°C, 450°C, 500°C sıcaklıklar literatür özeti ve yapılan ön çalışmalar ile belirlenmiştir. Hazırlanan hammaddeler sırası ile 10°C/dk ısıtma hızında, 100ml/dk azot akışında 400°C, 450°C ve 500°C sıcaklık değerlerinde 30dk reaksiyon süresi ile MSE_Pyrolysis_850 marka tüp reaksiyon hazneli piroliz cihazında karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur ve reaksiyon sonunda örnekler atmosfer sıcaklığına inene kadar azot gazı akışına devam edilmiştir. Örnekler atmosfer sıcaklığına geldikten sonra alınarak sıcaklık ve asit oranına bağlı olarak değişen katı ürün verimi hesaplanmış ve sonraki analizlerde kullanılmak üzere kilitli poşetlerde muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.2.3: MSE Pyrolysis 850 Piroliz Cihazı.

3.2.4 Örneklerin Numaralandırılması

400°C, 450°C ve 500°C reaksiyon sıcaklığı ve 1:1, 1:2 oranında fosforik asit ile aktifleştirilmiş örneklerin numaralandırılması Çizelge 3.2.4’de verilmiştir. İşlem görmemiş kestane kabuğu bazı deneylerde kontrol grubu olarak kullanılmıştır bu nedenle “K” olarak numaralandırılmıştır.

Çizelge 3.2.4: Örneklerin Numaralandırılması.

Kodu	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Asit Oranı (Kestane Kabuğu/Asit)(g/g)	Sıcaklık Artış Hızı (°C/dk.)	Azot Gazı Akış Hızı (ml/dk.)	Karbonizasyon Reaksiyon süresi (dk)
A1	400	1:1	10	100	30
A2	400	1:2	10	100	30
B1	450	1:1	10	100	30
B2	450	1:2	10	100	30
C1	500	1:1	10	100	30
C2	500	1:2	10	100	30

3.2.5 Metilen Mavisi

Metilen mavisi ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$) (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) su (4g/l), etanol ve kloroform gibi çözücülerde kolaylıkla çözünen koyu mavi renkli bir boyar maddedir. Metilen mavisi boyar madde olarak difteri bakteri hücrelerini ve sinir dokusunu boyamak için kullanılabildiği gibi, pamuğu saf mavi tona boyamak için de kullanılabilir (Yaşar ve Özcan, 2004). Metilen mavisi molekülünün açık formülü özellikleri Çizelge 3.2.5’de görülmektedir.

Çizelge 3.2.5: Metilen mavisinin fiziksel özellikleri (Kertmen, 2006).

Sınıflandırma numarası	52015
Suda çözünürlük	%3,55
Alkolde çözünürlük	%1,48
λ max 665 nm	665 nm
Molekül ağırlığı	319,9 g/mol
Boya grubu	Tiyazin
İyonizasyon	Asidik

Bu çalışmada metilen mavisinin tercih edilme nedeni, kolay temin edilebilir olması, adsorplanmasının yüksek olması ve literatürde benzer konularda yaygın olarak kullanılan bir boyar madde olmasıdır.

3.2.6 Katı Ürün Veriminin Hesaplanması

Piroliz işlemi sonrası reaksiyon tüpünden alınan örnekler hassas terazi yardımı ile tartılmıştır ve katı ürün verimi;

$$[M = \frac{W_2}{W_1} \times 100] \quad (3.1)$$

formülü ile hesaplanmıştır ve Çizelge 3.2.6’da verilmiştir.

M: Katı Ürün Verimi(%)

W1: Aktifleştirilmiş Kestane Kabuğu(g)

W2: Piroliz Sonrası Katı Ürün(g)

Çizelge 3.2.6: Katı ürün verimi.

Örnek Kodu	Verim(%)
A1	55,6
A2	69
B1	55
B2	66,15
C1	42,88
C2	56,5

3.2.7 Flotasyon Atık Suyunun Laboratuvar Ortamında Simüle Edilmesi

Laboratuvar ortamında flotasyon atık suyunun(Kağıt Fabrikası) simüle edilmesi amacı ile önçalışmalar kapsamında degussa 10 metoduna uygun olarak tekrar mürekkep giderme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Flotasyon sonrası kağıt hamurundan süzme yöntemi ile ayrılan atık sular analiz edildiğinde her flotasyon işlemi sonrası ortaya çıkan atık suyu etkileyen kullanılan atık kağıt türü, sıcaklık, kullanılan kimyasal madde, köpük sıyırma için beklenen süre, flotasyon zamanı gibi bir çok değişken olması sebebi ile atık su analizleri homojen sonuçlar vermemiştir.

Flotasyon işleminden homojen değerler alınamadığından, mürekkep giderme suyunda bulunan askıda ve çözünmüş maddeler göz önünde bulundurulduğunda suyun arıtılmasını asıl zorlaştıran faktörün çözünmüş katı madde oranı olduğu düşünülmüştür. Bu nedenle piyasadan su bazlı bir matbaa mürekkebi alınarak derişimi bilinen çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltiler 1/100 oranında seyreltilerek UV/VIS Spektrofotometre ile dalga boyu taramasına tabi tutulmuştur ve en uygun dalga boyu 190nm olarak belirlenmiştir.

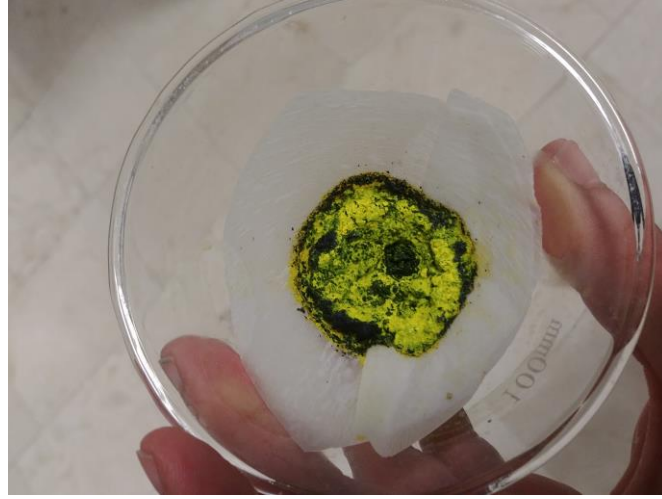
Hazırlanan çözeltiler musluklu ve ölçülü kolonlara doldurulmuştur. Kolun altına huni ve kaba filtre kağıdı içerisinde her numune için ayrı ayrı 5g olacak şekilde ve

kolondan akış hızı 2ml/ dakika şeklinde örneklerin üzerine damlatılmıştır. İşlem sonrasında bazı örneklerin sarı renkli çözeltinin rengini oldukça açtığı, bazı örneklerin ise tamamen renksiz hale getirdiği gözlenmiştir. Arıtıldığı düşünülen örnekler kontrol örnekleri ile aynı oranda seyreltilerek UV/VIS Spektrofotometre de 190nm dalga boyunda analiz edilmiştir ve tamamen renksiz olan örneklerin bile tamamen sarı olan kontrol çözeltisi ile neredeyse aynı absorpsiyon değerini verdiği gözlemlenmiştir.

Bu denemelerin de bilimsel olarak kanıtlanamaması ticari matbaa mürekkebinin birçok bileşen içermesi ve ticari bir ürün olması nedeni ile içeriğinin bilinmemesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Aktif karbon numunelerinin sarı pigmenti veren kimyasalı absorbe ettiği göz ile görülsede UV/VIS Spektrofotometre de yüksek absorpsiyon değeri alınması ile sonlandırılmış ve bu denemeler ile kesin bir kanıya varılamayacağı düşünülmüştür. Bu nedenle literatürde sıkça rastlanan metilen mavisi absorpsiyon analizi yapılmasına ve alınan sonuçların eşdeğer olup olmadığının görülmesine karar verilmiştir.



Şekil 3.2.7.1: Ticari Matbaa Mürekkebi Arıtım Düzenegi.



Şekil 3.2.7.2: Arıtım deneyi sonrası aktif karbonun görüntüsü.

3.2.8 Termal analizler

Kontrol ve test örnekleri termal analizleri (TGA ve DTA) eşzamanlı olarak Hitachi Hi-Tech STA7200 termal analiz cihazında gerçekleştirilmiştir.. TGA/DTA inert azot atmosferinde (100 ml/dk), 10-800 °C sıcaklık aralığında 10 °C /dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir.



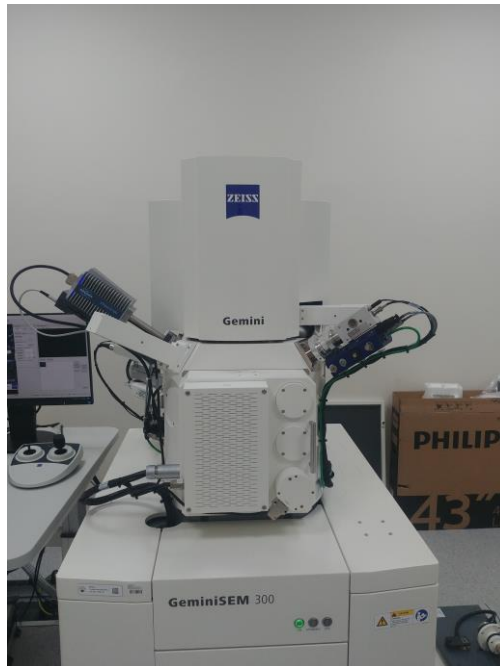
Şekil 3.2.8: Hi-Tech STA7200 termal analiz cihazı.

3.2.9 FTIR analizleri

Kestane kabuğu ve farklı parametrelerde üretilen aktif karbon örneklerinin FTIR (Fourier transform infra-red) spektroskopi analizleri, Bruker Optics Tensor37 ile gerçekleştirilmiştir. Örneklerin FTIR analizleri $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında spektrum alınacak şekilde yapılmıştır ve kestane kabuğu kontrol grubu olarak alınarak üretilen aktif karbonların kontrol grubu ile aynı aromatik gruplara sahip olup olmadığı karşılaştırılmıştır.

3.2.10 Taramalı elektron mikroskop (SEM) analizleri

Kestane kabuğu ve bazı aktif karbon örneklerinin taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri Carl Zeiss / Gemini 301 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizlenecek örnekler etilalkol ile karıştırılmıştır. Hazırlanan bu süspansiyon yaklaşık 15 dakika ultrasonik su banyosunda tutularak taneciklerin homojen olarak dağılması sağlanmıştır. Bu süre sonunda süzgeç kağıdından süzülerek $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ etüvde kurutulmuştur. Böylece numune yüzeyinde meydana gelebilecek elektrostatik alan oluşumu ve buna bağlı olarak analiz sırasında elektronların saparak düzgün tarama ve algılamayı engellemesi önlenmiştir. Yüksek çözünürlüğe ve kontrasta sahip görüntü elde etmek için, incelenecek her bir numune için vakum altında, $\sim 2\text{ nm}$ kalınlığında Au/Pd ile yüzey kaplama işlemi uygulanmıştır.



Şekil 3.2.10: Carl Zeiss / Gemini 301 taramalı elektron mikroskobu.

3.2.11 X-ışını difraktometre (XRD) analizleri

Test örneklerinin kristal yapısını incelemek ve kestane kabuğu kristal yapısı ile karşılaştırılarak daha amorf bir yapı elde edilip edilmediğini görmek amacı ile XRD analizleri yapılmıştır. Bu analiz Bruker AXS/Discovery D8 XRD cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2.11: Bruker AXS/Discovery D8 XRD cihazı.

3.2.12 Adsorpsiyon

Çalışmada adsorplayıcı olarak kestane kabuğundan üretilen aktif karbon örnekleri, adsorplanan olarak metilen mavisi kullanılmıştır. Adsorpsiyonda kullanılan metilen mavisinin sudaki çözeltileri, kapaklı cam balon jojelerde, tartımları hassas terazide alınarak hazırlanmıştır. Her adsorplanan maddeden öncelikle 5 ppm, 25 ppm 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm ve 250 ppm derişiminde stok çözeltiler hazırlanmıştır. Yapılan ön çalışmalarda üretilen aktif karbon örneklerinin 5 ppm ve 25 ppm derişimde ki örneklerine 0,25 g eklenmiş ve metilen mavisinin tamamını adsorpladığı görülmüştür. Uygun bir kıyaslama yapılabilmesi amacı ile tüm aktif karbonların tamamen arıtamadığı 150 ppm standart çözeltiler kullanılmıştır. Her deney seti için standart çözeltiler yeniden hazırlanarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde karıştırma işlemi sabit sıcaklıkta tutulan manyetik karıştırıcılarda yapılmıştır. Adsorpsiyon deney karıştırma hızı 250 rpm olarak ayarlanmıştır. Tüm adsorpsiyon

deneylerinde 0,5 g adsorplayıcı madde kullanılmıştır. Yapılan önçalışmalar neticesinde 24 saat içerisinde adsorplayıcıların doygunluk noktasına ulaştığı görüldüğünden deney süresi 24 saat olarak uygulanmıştır. Belirlenen deney süresinin sonunda adsorbent-çözelti karışımı kaba filtre kağıdı ile süzülerek analiz için hazırlanmıştır. Süzüntüler kapaklı, cam deney tüplerinde korunmuştur.



Şekil 3.2.12: Metilen mavisi adsorpsiyon deney düzeneği.

3.2.13 Ultra-viyole spektrofotometre analiz yöntemi

Ultra-viyole (UV) spektrumlarındaki pik yüksekliği elektronik geçiş yapan moleküllerin sayısına bağlıdır. Bu nedenle, bir karışımı oluşturan herhangi bir bileşiğin derişimi, karışımın ve saf bileşiğin pik yüksekliklerinin ölçülmesiyle bulunabilmektedir (Erdik ve diğ, 2000). Analizlerde Hachlange Dr 5000™ UV-Vis Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Tek ölçüm hücreli spektrofotometre cihazında gerçekleştirilen tüm ölçümlerden önce safsu (çözücü) ile absorbans düzeltmesi yapılmıştır. Böylece analiz sırasında çözücünün absorbansı çıkarılarak, doğrudan örneğe ait absorbans değeri kaydedilmiştir. 150 ppm derişimde hazırlanan metilen mavisi çözeltisi 1/100 oranında seyreltilerek 190 - 1100 nm aralığında dalga boyu taraması yapılmıştır. Kantitatif analiz için metilen mavisine en uygun dalga boyu, 663 nm olarak belirlenmiştir. Sabit dalga boyunda ölçülen absorbans değerlerinden örnek çözelti derişimi 5, 10, 15, 25, 50, 100 ve 150 ppm olarak hazırlanan standart çözeltiler, belirlenen dalga boyunda analizlenmiştir. Derişimi bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbans değerleri, çözelti derişimine karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. 24 saatlik deney süresinin

sonunda kaba filtre kağıdı ile içerisinde bulunan aktif karbondan ayrılan çözeltiler 1/100 oranında seyreltilmiş ve 663 nm dalga boyunda analiz edilerek alınan değerler kalibrasyon eğrisi denkleminde yerleştirilerek ppm cinsinden değerler elde edilmiştir. Başlangıç derişimi ile denge durumunda adsorplanamayan madde derişimi arasındaki farktan katı yüzeyine adsorplanan madde derişimi hesaplanmıştır ve adsorbentin birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarını hesaplamak için aşağıda verilen eşitlik kullanılmıştır:

$$qe(x/m) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W}$$

qe: Adsorbentin birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (mg/g)

x: Adsorplanan maddenin kütlesi (mg/L)

m: Adsorbentin kütlesi (g/L)

C₀: Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

V = Kullanılan çözelti hacmi (L)

W = Kullanılan adsorbentin miktarı (g)



Şekil 3.2.13: Hachlange Dr 5000™ UV-Vis Spektrofotometre cihazı.

4. BULGULAR

4.1 Kestane Kabuğuna Ait Kimyasal Analiz Sonuçları

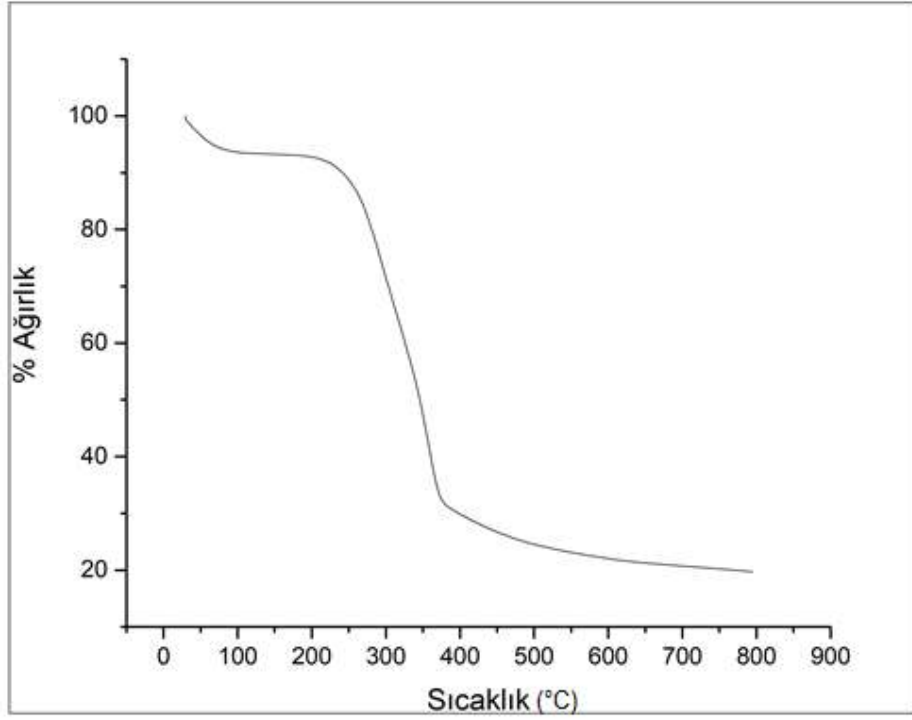
Kestane kabuğuna ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.1’ da verilmiştir.

Çizelge 4.1: Kestane Kabuğu Kimyasal Analiz Sonuçları.

Deney	Deney Sonucu(%)
Kül Tayini	2
Soğuk Su Çözünürlüğü	11
Sıcak Su Çözünürlüğü	26
Lignin Tayini	32
Holoselüloz Tayini	35
Alkol-Siklo Hekzan Çözünürlüğü	19
Etil Alkol Çözünürlüğü	3

4.2 Termal Analizlere Ait Bulgular

Aktif karbon üretiminde kullanılan kestane kabuğunun Termogravimetrik analiz (TGA) grafiği Şekil 4.2.1’de gösterilmiştir..



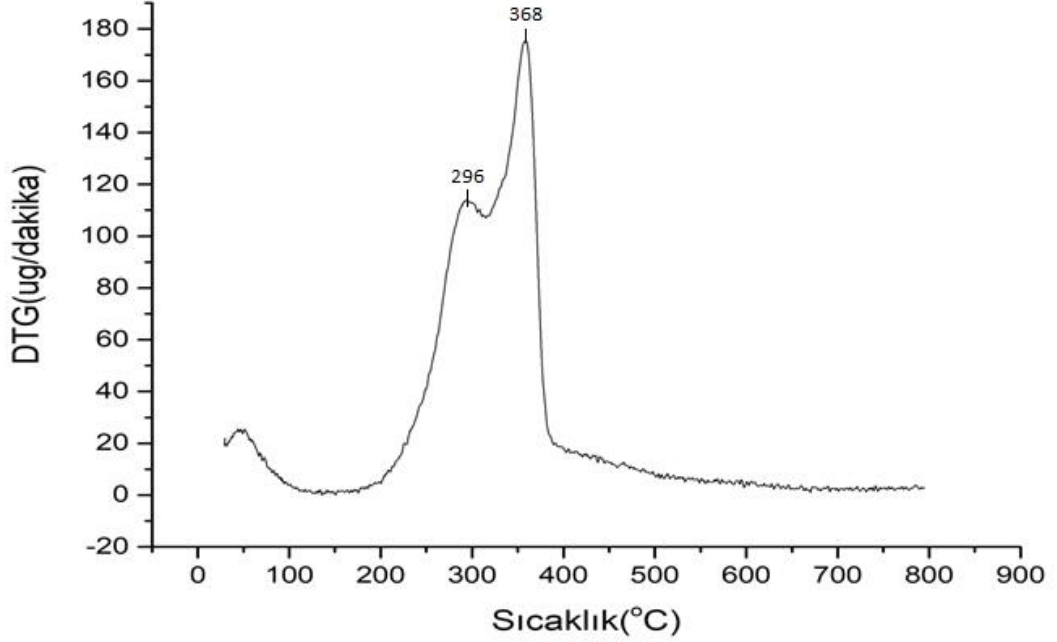
Sıcaklık(°C)	85°C	225°C	296°C	368°C
TG(%)	94	91	72	34

Şekil 4.2.1: Kestane kabuğu TGA grafiği

Genel olarak aktif karbon üretebilmek için düşük kül oranı, yüksek karbon oranı ve uçucu madde içeriğine sahip materyaller tercih edilmektedir. Literatürde yapılan araştırmalarda; uçucu madde içeriği %20 -70, sabit karbon içeriği %17-70 ve kül içeriği %0.3-5.0 arasında olan lignoselülozik atıkların aktif karbon üretiminde kullanılmasının uygun olduğu belirtilmektedir. Bu tez çalışmasında kullanılan kestane kabuğu analiz bulgularına göre; %2 kül içeriğiyle aktif karbon üretimi için uygun olduğu görülmektedir..

TGA, kullanılan materyalin karbonizasyon işlemindeki parametreleri belirlemede kullanılan önemli bir yöntemdir. Şekil 4.2.1 incelendiğinde, yaklaşık 85°C sıcaklıktaki ağırlık kaybının kestane kabuğuna absorbe olan nem çıkışından kaynaklanmaktadır. 296°C sıcaklık değerinde kestane kabuğunun selülozik bileşenleri bozunmaya başlamaktadır. Lignin ise genellikle hammaddenin kimyasal bileşenlerinden ilk bozunmaya uğrayan olmasına rağmen, degradasyon hızı oldukça yavaştır. Bozunmanın en fazla olduğu sıcaklık değeri yaklaşık 368°C olarak

görülmektedir. Bu sıcaklıkta kestane kabuğunun bileşenleri hızlı bir şekilde ısıl bozunmaya uğrayarak ağırlık kaybı en üst seviyeye ulaşmaktadır. Bozunma olayı yaklaşık 550°C’de sonlanmaya başlar ve yaklaşık 800°C’de hammadde ağırlık kaybı hafif azalarak sona ermiştir.



Şekil 4.2.2: Kestane kabuğu DTG grafiği

Kestane kabuğu numunesinin DTG (Diferansiyel Termogravimetrik) eğrisi Şekil 4.2.2’de görülmektedir. Ağırlık kaybının en yüksek olduğu sıcaklık yaklaşık 368°C sıcaklıkta olduğu eğriden tespit edilmektedir. Bu maksimum pik sıcaklığından sonra, sıcaklık arttıkça ağırlık kaybında düşüş görülmüş ve yaklaşık 800°C sıcaklıkta sona ermektedir.

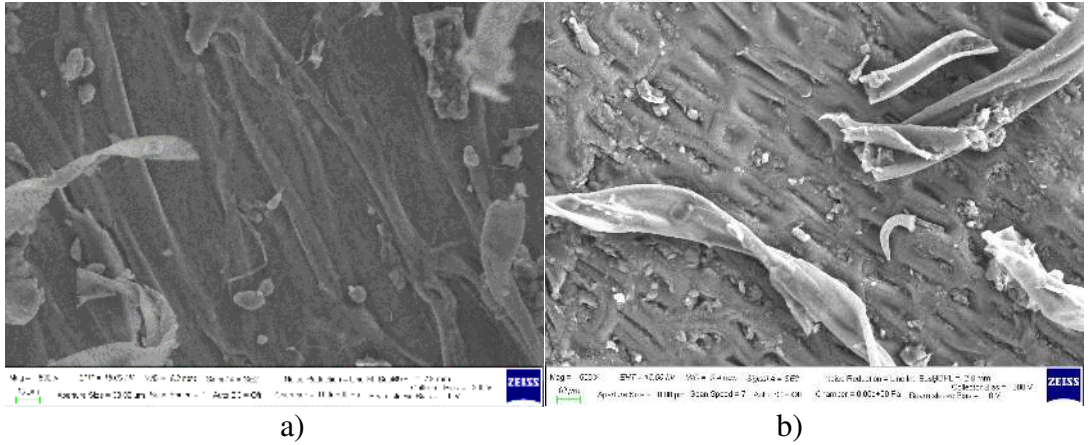
Şekil 3.2.1’de görülen TGA ve Şekil 3,2,2 ’de görülen DTG eğrilerinin irdelenmesi sonucunda, bu çalışmada aktif karbon üretilmek üzere seçilmiş olan kestane kabuğunun aktivasyon sıcaklıklarının 400, 450 ve 500°C olmasına karar verilmiştir.

Literatürde lignoselülozik malzemelerden aktif karbon üretimine yönelik yapılan çalışmalarda, aktivasyon sıcaklığı için oldukça geniş bir aralık verilmektedir. Aygün ve ark. (2010), yaptıkları bir çalışmada meyve çekirdeklerinden ve kabuklarından aktif karbon üretmiş, aktivasyon sıcaklıklarını 750 800 ve 850°C olarak belirlemiştir.

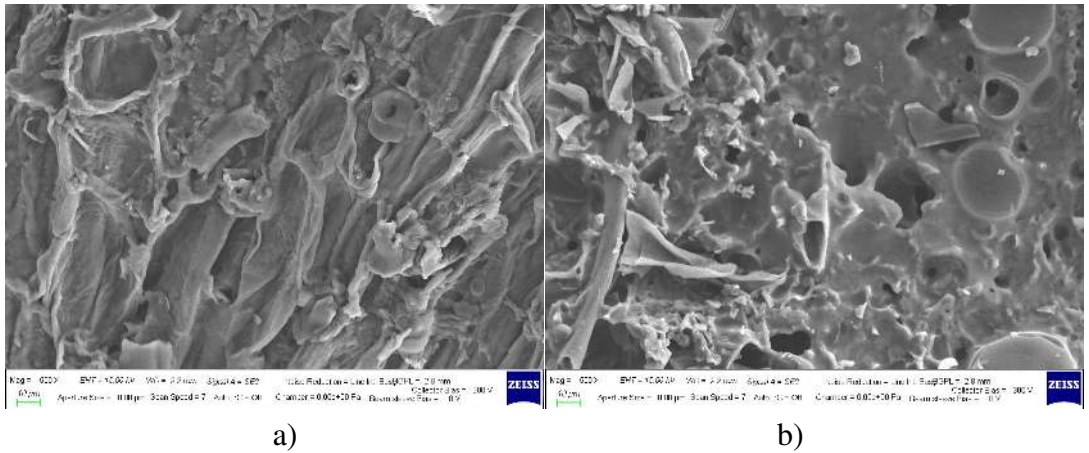
Dertli ve ark. (2008), vişne çekirdeğinden aktif karbon üretimini yaptığı araştırmasında, kullandığı malzemeye ait TGA grafiğinden uygun karbonizasyon sıcaklıklarını 500 ve 700°C olduğunu belirtmektedir.

4.3 Aktif Karbonların SEM Görüntülerine Ait Bulgular

Farklı sıcaklık ve asit derişimlerinde elde edilen aktif karbonların poroz yüzey yapısını, şeklini karakterize etmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi uygulanmıştır. Kestane kabuğu hammaddesinden fosforik asit kullanılarak aktifleştirilen 400°C, 450°C ve 500°C olmak üzere farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların ve hammadde olarak kullanılan öğütölmüş kestane kabuğu numunesinin 500 kez büyütölmüş SEM görüntöleri sırasıyla Şekil 4.3.1, Şekil 4.3.2, de verilmiştir. Kendi aralarında aynı sıcaklık ve farklı fosforik asit oranları ile aktifleştirilmiş aktif karbonların SEM görüntöleri Şekil 4.3.3, Şekil 4.3.4 ve Şekil 4.3.5 'de verilmiştir.



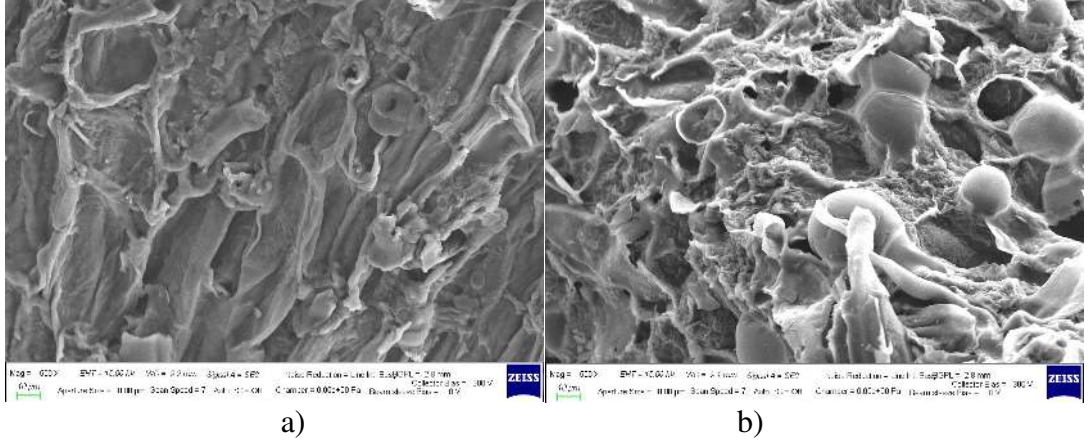
Şekil 4.3.1: a) K b) A1 numaralı örneklere ait SEM görüntüsü.



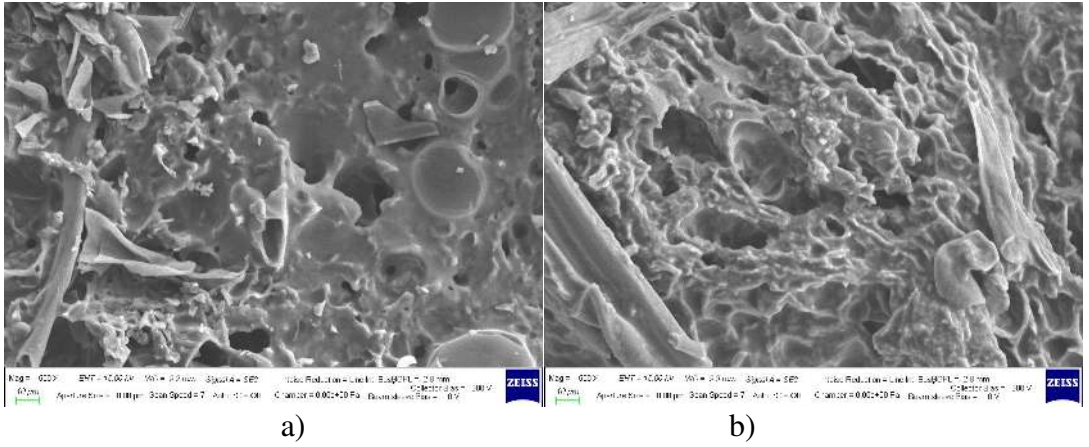
Şekil 4.3.2 : a) B1 b) C1 numaralı örneklere ait SEM görüntüsü.



Şekil 4.3.3 : a) A1 b) A2 numaralı örneklere ait SEM görüntüsü.



Şekil 4.3.4 : a) B1 b) B2 numaralı örneklere ait SEM görüntüsü.



Şekil 4.3.5 : a) C1 b) C2 numaralı örneklere ait SEM görüntüsü.

Piroliz sırasında farklı uçucu bileşiklerin aşamalı olarak hammaddeden çıkması sıcaklık artışına bağlıdır. Piroliz sıcaklığı katı ürünün parçacık boyutu ve şeklini etkilemektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak genelde boşlukların boyutunda ve oranında artış görülürken hücre duvarı kalınlığında azalma görülmektedir (Ertaş, 2010).

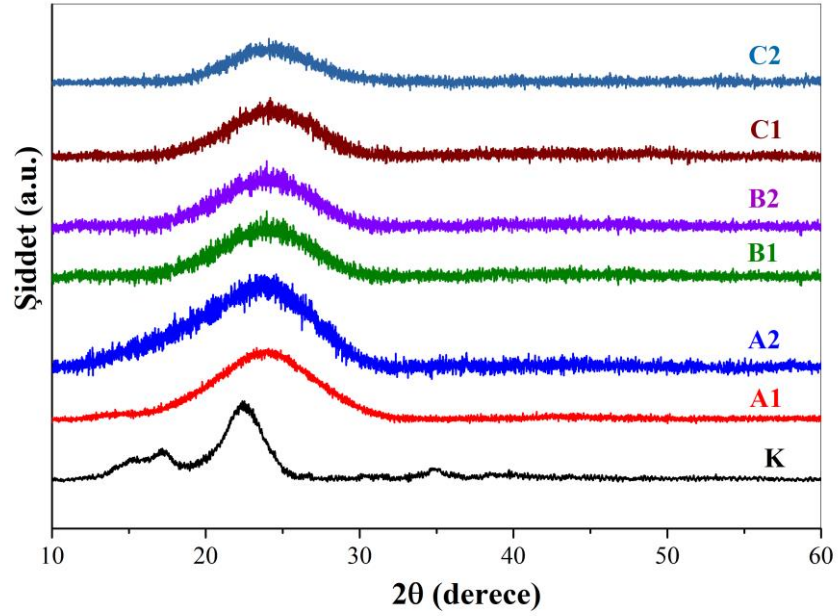
Düşük sıcaklıklarda (400°C) elde edilen aktif karbonun hücre duvarlarının kalın ve katran aglomeratları ile kaplı olmasına rağmen daha yüksek sıcaklıklarda (450°C, 500°C) elde edilen katı ürünler daha poroz, daha boşluklu ve daha biçimsiz bir yapıya sahiptir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda ürünlerin hücre duvarları daha ince ve kırılgan bir hal almıştır. Elde edilen SEM sonuçlarına göre sıcaklık arttıkça SEM porozitesinin arttığı söylenebilir.

Literatür bazında H_3PO_4 'ün aktifleştirme ajanı olarak kullanıldığı birçok çalışma mevcuttur. H_3PO_4 'ün aktifleştirme prosesindeki rolü ile ilgili mekanizma hakkında kesin ve net bilgiler bulunmamasına karşın, kullanılan fosforik asidin karbonizasyon sırasında yüzeyde gözenekli bir karbon birikintisine neden olduğu belirtilmektedir (Laine ve Calafat, 1989). Aktif karbon numunelerinin yüzey alanı aktif karbondaki bulunan mikro gözeneklerin sayısı ile doğru orantılıdır. Ayrıca aktifleştirmede kullanılan H_3PO_4 'ün kullanılan hammaddenin hücre çeperinde bulunan selüloz ve lignin yapısındaki bağların kırılmasını hızlandırdığı ve çapraz bağlı yeni ürünlerin oluşumuna yol açtığı ifade edilmektedir (Jagtoyen ve Derbyshire, 1998). Şekil 4.3.3, Şekil 4.3.4 ve Şekil 4.3.5 'de görülen SEM görüntüleri bu düşüncüyü destekler niteliktedir.

4.4 XRD Analizine Ait Bulgular

Her bir test örneği ve kontrol grubu için Şekil 4.4'de verilen X-ışını kırınım grafikleri incelendiğinde farklı sıcaklıklar ve farklı asit oranları ile aktifleştirilerek elde edilen aktif karbonların hammadde olarak kullanılan kestane kabuğunda 16°-22° arasında ortaya çıkan selüloz kırınım piklerinin neredeyse geniş amorf bantlara dönüştüğü ve kontrol örneği ile benzer özellik göstermediği görülmektedir. Katı ürünlerde neredeyse geniş amorf bantlara dönüşmektedir (Tserki ve diğ., 2005). Sıcaklığın artmasıyla örneklerdeki selülozdan ileri gelen kristal yapının amorf yapıya dönüşmesi sonucu, başlangıçta görülen kristal pikler görülmemektedir. Benzer sonuçlar literatürde lignoselülozik malzemelerden elde edilen farklı ısıtma hızlarında

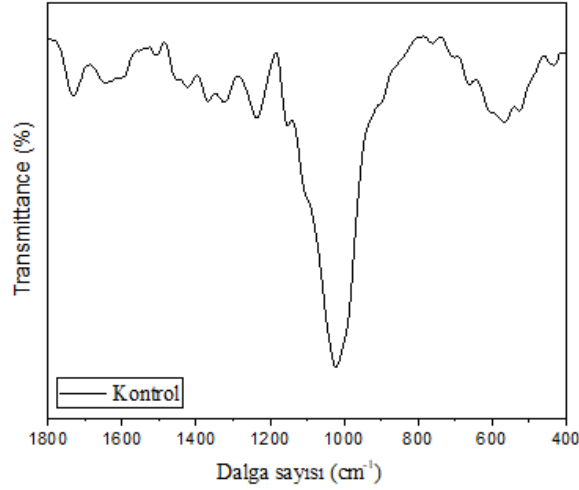
hazırlanan karbon örneklerinde elde edilmiştir. Aynı zamanda X-ışını kırınım grafikleri örneklerin içerdiği selüloz miktarı hakkında da bilgi vermektedir. Bu oran ne kadar fazla olursa selülozun kristal pik şiddeti de paralel doğrultuda fazla olmaktadır. Buna göre kestane kabuğu X-ışını kırınım grafiği incelendiğinde selüloz kristal pikinin test örneklerine göre daha şiddetli olduğu görülmektedir (Ertaş, 2010). Örneklerde sıcaklık artışı ile pik şiddeti arasında bir ilişki gözlenmiş olsada, aktifleştirme işleminde kullanılan fosforik asit oranının XRD grafiklerinde bir değişime sebep olduğu gözlenmemiştir.



Şekil 4.4: Kestane kabuğu, A1, A1, B1, B2, C1, C2 numunelerine ait XRD grafikleri.

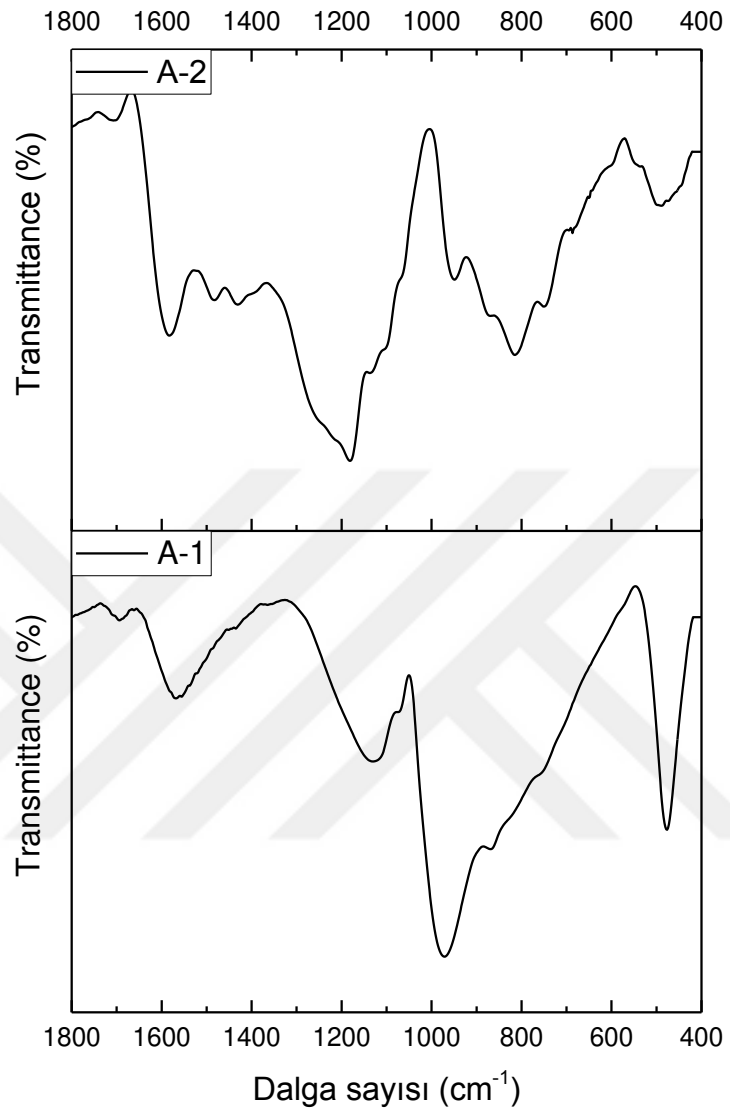
4.5 FTIR Analizine Ait Bulgular

Kontrol örneklerine ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, $1700-1800\text{ cm}^{-1}$ Aromatik COOH, 1600 cm^{-1} Aromatik C=C halka gerilmesi, 1320 cm^{-1} Alifatik CH₂ gerilmesi, $1200-1300\text{ cm}^{-1}$ Aromatik CO- gerilmesi, $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ Alifatik eter C-O ve alkol C-O gerilmesi peakleri görülmektedir.

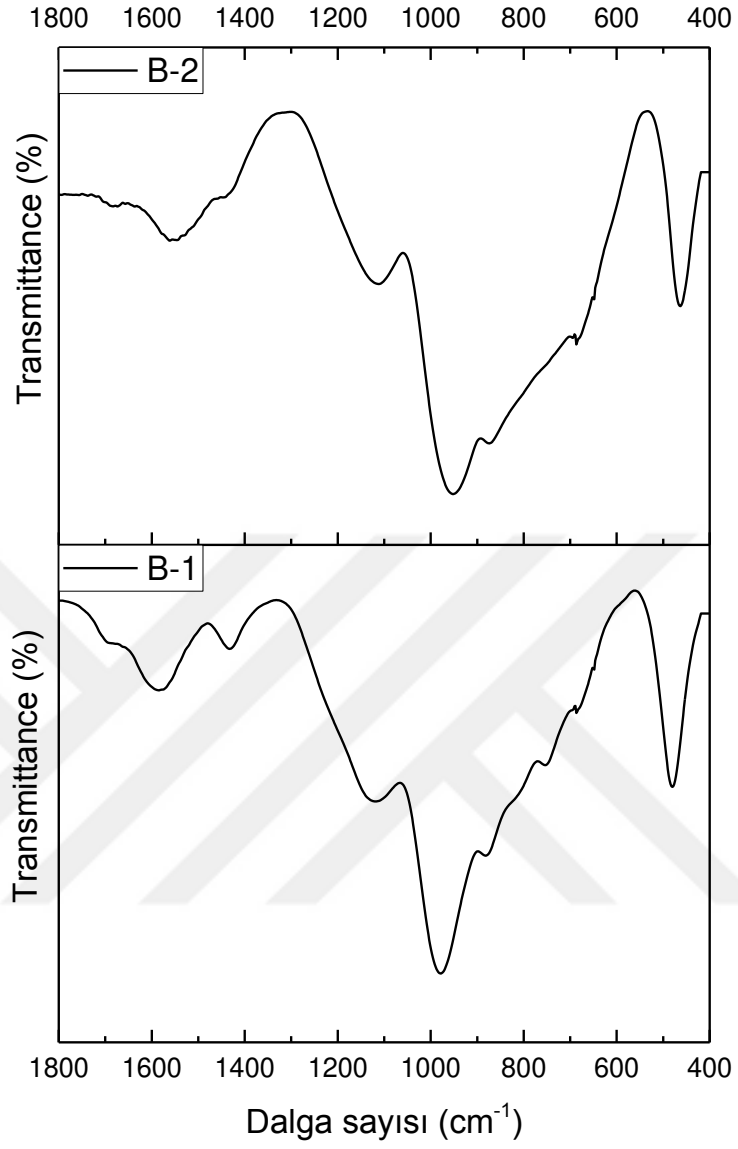


Şekil 4.5.1: Kestane kabuğu FTIR grafiği.

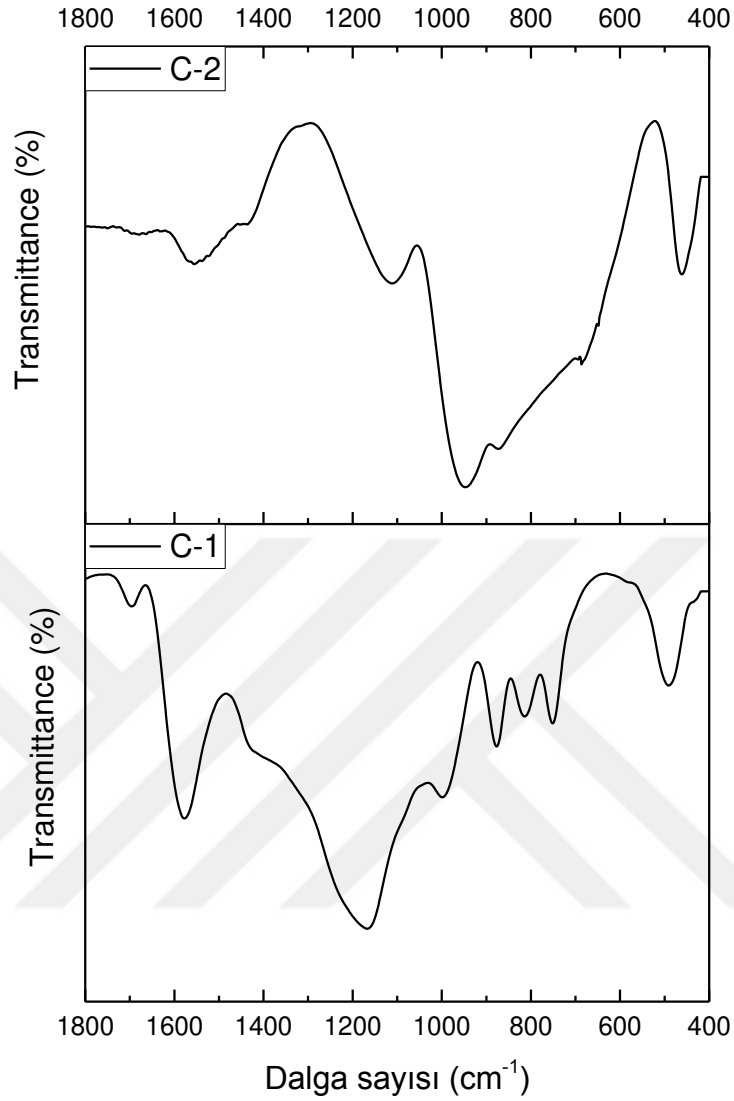
Test örneklerine ait FTIR spektrumları incelendiğinde, 1700-1900 cm^{-1} aralığında görülen pik karboksilik asitlerin varlığından kaynaklanmaktadır (Shen ve diğ, 2008). 1590–1600 cm^{-1} aralığındaki pikler literatürde karboksil – karbonatlar olarak tanımlanırken, pek çok araştırmacı tarafından tam olarak açıklanamamış ve karbon içeren maddelerde aromatik C=C gerilimlerinin sonucunda oluşan pikler olarak bildirilmiştir (Tan ve diğ, 2008). Bu nedenle bu dalga boyu aralığındaki pik her bir test örneğinin FT-IR spektrum sonucunda görülmektedir. 1500 cm^{-1} dalga boyunda görülen piklerde karbonatlar ya da karboksil gruplardan neden olduğu ön görülmektedir (Shen ve diğ, 2008). 1400 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikler ise C-CH₃ bozunmasından ileri geldiği düşünülmektedir (Tan ve diğ, 2008). 1400-1300 cm^{-1} band aralığında görülen değişiklikler, aktif karbon elde edilmesinde farklı parametreler kullanılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Karbonatlar ya da karboksil gruplar 1500 cm^{-1} bandında piklerinin oluşumuna neden olabilmektedirler (Shen ve diğ, 2008). 1120–1200 cm^{-1} dalga boylarında görülen küçük pikler ise alkollerden, eter içindeki C-O ve fenolik gruplardaki C-OH ve O-H geriliminden kaynaklanmaktadır. 800-1000 cm^{-1} bandı ile 600 cm^{-1} bandında görülen pikler C-OH gerilmelerinden kaynaklanabilir (Shen ve diğ, 2008; Tan ve diğ, 2008). Kestane kabuğunun karbonizasyon öncesine ait FTIR grafiğinde 800-1000 cm^{-1} bandı ile 600 cm^{-1} bandında en fazla pik yoğunluğu saptanmış, göreceli olarak karbonizasyon sonrası numuneye ait FTIR grafiğinde pik yoğunluğunun daha az, ancak 500-400 cm^{-1} bant aralığında keskin bir pik olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5.2: A1 ve A2 numaralı örneklerin FTIR grafikleri.



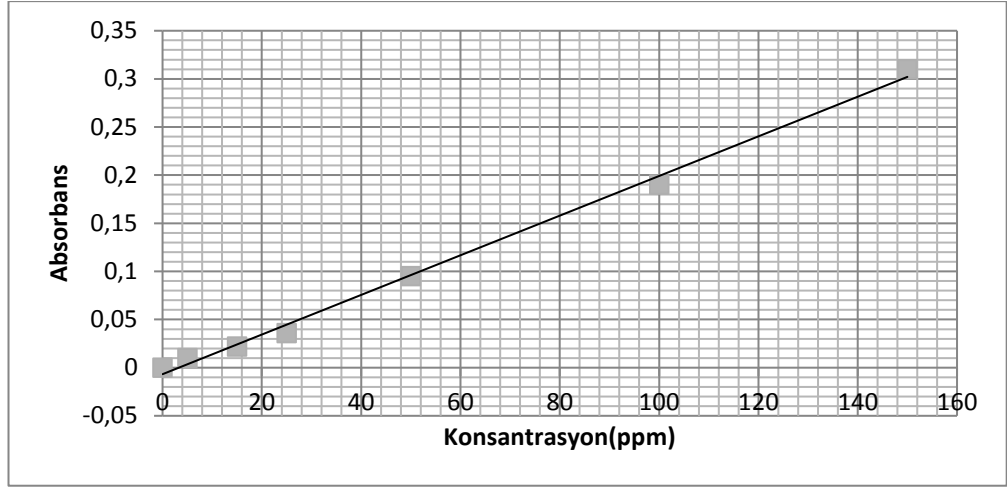
Şekil 4.5.3: Sırasıyla B1 ve B2 numaralı örneklerin FTIR grafikleri.



Şekil 4.5.4: Sırasıyla C1 ve C2 numaralı örneklerin FTIR grafikleri.

4.6 Aktif Karbon Absorplama Kapasitesi ve % Adsorpsiyon

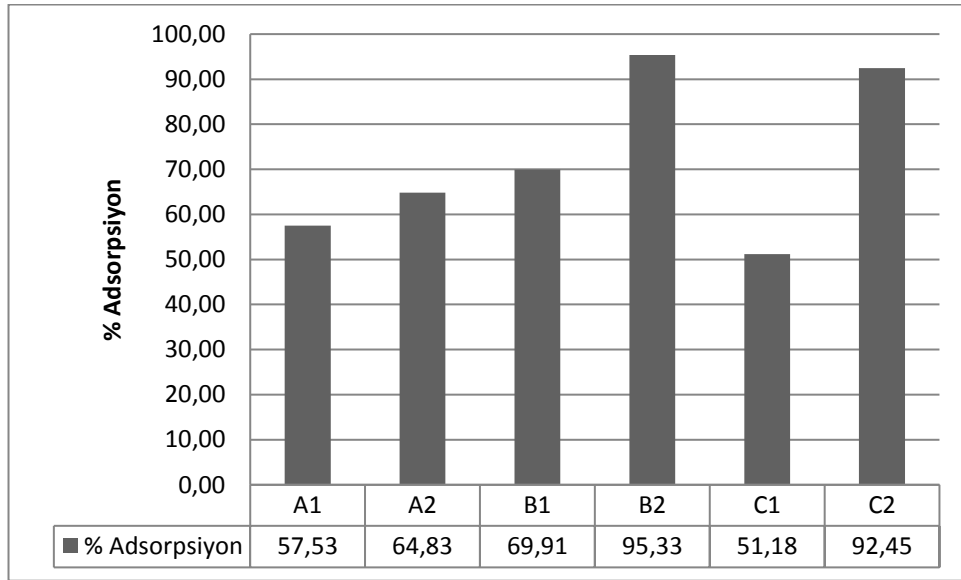
Üretilen aktif karbonlar 100 ml hacminde konsantrasyonu 150 ppm olan metilen mavisi çözeltisi ile 20°C sıcaklıkta, 250 rpm hızda karıştırılmıştır. 24 saatlik karıştırma süresinin ardından üretilen aktif karbonlar tarafından adsorplanamayan metilen mavisi UV/Vis Spektrofotometresi tarafından ölçülmüştür. Kalibrasyon eğrisi yardımıyla UV Spektrofotometresinde ölçülen değerler ppm cinsine dönüştürülmüştür.



Şekil 4.6.1: Metilen mavisi kalibrasyon eğrisi

Çizelge 4.6 incelendiğinde aktif karbon örneklerinin birim adsorpsiyon kapasitelerinin 15,354 mg/g ile 28,6 mg/g arasında değiştiği görülmektedir. 24 saatlik deney süresinin ardından en başarılı ürünün B2 olduğu görülmektedir. C1 ise 15,354 mg/g'lık değeri ile birim adsorpsiyon kapasitesi en düşük olan üründür.

Şekil 4.6.2' de ise başlangıçta hazırlanan çözeltilerde bulunan boyar madde miktarlarının yüzde olarak ne kadarını adsorpladığı gösterilmektedir.



Şekil 4.6.2: %Adsorpsiyon Grafiği

Çizelge 4.6 : Birim adsorplama kapasitesi.

Örnek No	Deney Öncesi Çözelti Konsantrasyonu(ppm)	Deney Sonrası Çözelti Konsantrasyonu(ppm)	Birim Adsorpsiyon Kapasitesi(mg/g)
A1	150	63,7	17,3
A2	150	52,8	19,4
B1	150	45,1	21,0
B2	150	7,0	28,6
C1	150	73,2	15,4
C2	150	11,3	27,7

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada kestane kabuğu kullanılarak farklı parametrelerde üretilen aktif karbonların karakterizasyonu yapılmış ve kağıt fabrikası flotasyon atık sularının arıtılmasında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Kestane kabukları 1:1 ve 1:2 oranında fosforik asit ile aktifleştirilmiş, ardından 400, 450, 500°C derece sıcaklık ve 100 ml/dk azot akışı altında oksijensiz ortamda reaksiyon süresi 30 dk olacak şekilde karbonizasyon işlemine maruz bırakılmıştır. Yapılan bu çalışma sonrasında aşağıda belirtilen sonuçlar elde edilmiştir.

Kestane kabuğunun düşük kül oranı(%2) içermesinden dolayı aktif karbon üretimine uygun bir hammadde olduğu tespit edilmiştir.

Üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen karbonizasyon işlemi sonrasında sıcaklık arttıkça katı ürün veriminin azaldığı tespit edilmiştir. Ancak 1:2 oranında fosforik asit ile aktifleştirilen örnekler, aynı sıcaklıkta 1:1 oranında fosforik asit ile aktifleştirilen örnekler ile kıyaslandığında asit oranı arttıkça katı ürün veriminde arttığı gözlenmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu(SEM) analizleri incelendiğinden literatürde görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça poroz yapının arttığı tespit edilmiştir. Fosforik asit ile aktifleştirme işleminin bu poroz yapıya katkısının olup olmadığı literatür bazında kesin olarak kanıtlanmamış olmasına rağmen, yapılan analizlerde asit oranı ile poroz yapının arttığı düşünülmektedir.

Yapılan XRD analizleri sonrası kestane kabuğunda 16° ve 22° derece arasında görülen selüloz kristal piklerinin birleşerek daha geniş ve tek bir amorf banta dönüştüğü tespit edilmiştir.

FTIR analizleri sonucunda, hammaddede tespit edilen aromatik yapıdaki bağların kaktivasyon ve karbonizasyon işlemleri sonucunda bozunduğu tespit edilmiştir. Aktif karbon numunesinin yüzeyinde, adsorpsiyon için önem taşıyan karboksil, fenol ve alkol gruplarına ait olan C-O ve C-CH bağlarının bulunduğu tespit edilmiştir.

Üretilen aktif karbon numuneleri metilen mavisi adsorpsiyonunda denenmiştir. Yapılan ön çalışmalar neticesinde aktif karbonun doyum noktasına ulaşması için 24 saatin yeterli olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon sonrası Spektrofotometre ile dengeye ulaşmış çözeltilerin miktarları belirlenmiş ve en iyi birim adsorpsiyon kapasitesi 450°C sıcaklık 1:2 oranında fosforik asit oranı ile aktifleştirilmiş aktif karbon örneğinin verdiği testip edilmiştir. En düşük birim adsorbsiyona sahip olan örneğin ise 500°C sıcaklıkta 1:1 oranında fosforik asit ile aktifleştirilmiş aktif karbon numunesinin verdiği görülmüştür. Adsorpsiyonun yüksek olmasının sebebi yüzey alanına dolayısı ile poroz yapıya bağlıdır. Asit oranı ve sıcaklığın poroz yapıyı arttırdığı sem analizleri sonucunda görülmektedir. Ancak C1 örneği asit oranının düşüklüğü ve sıcaklığın yüksek olması neticisinde hücre çökmeleri yaşanmış ve buna bağlı olarak gözenekli yapısında kayıp gözlemlenmiş adsorpsiyon değerinin en kötü olması bu durumla ilişkilendirilebilir.

5.2 Öneriler

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ışığında kestane kabuğundan üretilen aktif karbonun, kağıt fabrikası flotasyon atık sularında kullanılabilir olduğu ancak üzerine daha fazla çalışma yapılarak bu düşüncenin kesinleştirilebileceği düşünülmektedir.

Aktif karbon üretiminde kimyasal aktivasyondaki asit oranının elde edilen üründe bariz değişikliklere sebebiyet verdiği düşüncesi yapılan çalışmalar neticesinde desteklenmiştir. Sonraki çalışmalarda asit oranı ve asit ile muamele süresi arttırılarak daha iyi sonuçlar elde edilebileceği düşünülmektedir.

Her ne kadar sıcaklık artışına bağlı olarak gözenekliliğin arttığı bilinsede en kötü sonuç veren örnek ile aynı sıcaklıkta ancak 1:2 oranında asit ile aktifleştirilen örnek kıyaslandığında, asit oranı yüksek örneğin tüm örnekler arasında en iyi ikinci örnek olduğu görülmüştür. Bu durumun sebebinin yüksek sıcaklıklara çıkıldığında gazlaşmanın daha hızlı olması neticesinde hücre yapılarının çökmesi olduğu düşünülmektedir.

500°C ve üzeri sıcaklıkların katı ürün verimini bariz şekilde düşürmesi ve 500°C sıcaklıkta piroliz işlemine tabi tutulan 1:1 oranında fosforik asit ile aktifleştirilmiş örneğin en düşük birim adsorpsiyon değerini vermesi bu sıcaklıkta ancak yüksek asit oranları ile çalışılması gerektiğini göstermektedir.

Yapılan taramalı elektron mikroskobu(SEM) analizleride sıcaklık artışına bağlı olarak bu düşünceyi destekler niteliktedir.



KAYNAKÇA

Amat, A. M., Araques, M. A., Miranda, M. A., Lopez, F., (2005). Use of ozone and/or UV in the treatment of effluents from board and paper industry. *Chemosphere*,60, 1111-1117.

Adinata, D., Daud, W. M. A. W., & Aroua, M. K., (2007). Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 . *Bioresource technology*,98(1), 145-149.

Aravindhana, R., Rao, J. R., & Nair, B. U., (2009). Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass. *Journal of Hazardous Materials*,162(2-3), 688-694.

Aygün, A., (2002). *Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Baytar, O., (2015). *İğde çekirdeği ve kayın ağacından üretilen aktif karbonun ağır metal ve boyarmadde gideriminde kullanılması*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,

Bagheri, N., & Abedi, J., (2009). Preparation of high surface area activated carbon from corn by chemical activation using potassium hydroxide. *Chemical engineering research and design*,87(8), 1059-1064.

Borchardt, J.K., (1999). An Introduction to Deinking Chemistry, In: *Papier Recycling Challenge-Deinking and Bleaching*,18-30.

Çankaya, M., (2007), *Elektrokimyasal Yöntemle Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu*. Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi.

Ceren, A., (2003). *Akışkan yataklı biyofilm reaktörde kağıt sanayi sentetik atıksuyunda substrat gideriminin kinetiği*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Adana.

Çiçek, İ., (1998). *Tarımsal kaynaklı atıklardan aktif karbon üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

Cox, M., El-Shafey, El., Pichugin, A.A. ve Appleton, Q., (1999). Preparation and characterisation of a carbon adsorbent from flax shive by dehydration with sulfuric acid, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*,74, 1019-1029.

Danish, M., Hashim, R., Ibrahim, M. M., Rafatullah, M., Ahmad, T., & Sulaiman, O. (2011). Characterization of Acacia mangium wood based activated carbons prepared in the presence of basic activating agents. *BioResources*,6(3), 3019-3033.

Do, D. D., (1998). *“Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics”*, Imperial College Press, London,2-7.

- Doğanay, M.** (2014). Kağıt atıksularının palmye kabuğu kökenli aktif karbon adsorpsiyonu ile arıtılması. Doktor Tez. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- El-Ashtoukhy, E. S., Amin, N. K., & Abdelwahab, O.,** (2008). Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination*, 223(1-3), 162-173.
- Erdik, E., Obalı M., Yüksekışık, N., Öktemer A., Pekel T., İnsanoğlu E.** (2000). Denel Organik Kimya (Redaksiyon Erdik, E.), *AÜFF Döner Sermaye İşletmesi Yayın No: 44*, Ankara.
- Ertaş, M.** (2010). *Bazi artık biyokütlelerin yavaş pirolizi ve piroliz ürünlerinin karakterizasyonu*. Doktora Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Franca, A. S., Oliveira, L. S., & Ferreira, M. E.,** (2009). Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination*, 249(1), 267-272.
- Fennimore, J., Ruder, G., & Simmonite, D.** (1978). U.S. Patent No. 4,076,892. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Ferguson, E. S.** (1992). *Engineering and the Mind's Eye*. MIT press.
- Ferrero, F.,** (2007). Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 144-152.
- İmamoğlu, S.,** (2002). Atık Kâğıt Hamurlarının Formamaidin Sülfirik Asit (FAS) ile Ağartılması. Doktora Tez. İstanbul Üniversitesi, Fen Bil. Ens., İstanbul.
- İmamoğlu, S., & Peşman, E.** (2012). Flotasyon süresinin mürekkep giderme işlemi ve hamur kalitesine etkisi. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 13(2), 250-269.
- Jagtoyen, M., & Derbyshire, F.** (1998). Activated carbons from yellow poplar and white oak by H3PO4 activation. *Carbon*, 36(7-8), 1085-1097.
- Karaca, S., Gürses, A., & Bayrak, R.** (2004). Effect of some pre-treatments on the adsorption of methylene blue by Balkaya lignite. *Energy Conversion and Management*, 45(11-12), 1693-1704.
- Karahan, Ö.,** (2012). Input-output indicators of knowledge-based economy and Turkey. *Journal of Business, Economics*, 1, 2.
- Karahan, S.** (2012). *Ultrasonik Enerji ve Enzim Kullanımının Lazer Baskılı Ofis Kağıtlarından Yüzdürme Esaslı Mürekkep Giderme İşlemi Üzerine Etkileri*. Doktora Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Karaman, İ.,** (2010). *Soma Linyitinin Fiziksel Aktivasyonu Ve Aktiflenmiş Ürüne Boyar Madde Adsorpsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Küçükgül, E. Y.,** (2004). Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6(3), 41-56.

- Laine, J., & Calafat, A.** (1989). Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated with phosphoric acid. *Carbon*,27(2), 191-195.
- Lua, A. C., & Guo, J.** (2001). Preparation and characterization of activated carbons from oil-palm stones for gas-phase adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,179(2-3), 151-162.
- Marsh, H, Heintz, E.A. ve Rodriguez-Reinoso, F.,** (1997). *Introduction to Carbon Technologies*, Universidad de Alicante, Scretariado de Publicaciones, Espa.
- Marsh, H., & Rodriguez-Reinsono, F.** (2006). *Activated carbon*. Elsevier Science & Technology Books,89-100, Amsterdam.
- Molina-Sabio, M., & Rodriguez-Reinoso, F.** (2004). Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,241(1-3), 15-25.
- Okman, İ.,** (2013). *Üzün Çekirdeğinden Kimyasal Aktivasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Üretimi*. Yüksek Lisans Tez, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük.
- Özçelep B. Z.,** (2009). *Kağıt Endüstrisi Atıksularının Membran Prosesleriyle İleri Arıtımı*. Doktora Tez, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özçimen, D.,** (2007). *Çeşitli Bitkisel Atıkların Karbonizasyon Yoluyla Değerlendirilmesi*, Doktora Tez, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Paraskeva, P., Kalderis, D., & Diamadopoulos, E.** (2008). Production of activated carbon from agricultural by- products. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*,83(5), 581-592.
- Peşman, E.** (2010). *Atık Gazete ve Magazin Kâğıtlarının Mürekkep Uzaklaştırma ve Ağartma Özelliklerinin Belirlenmesi*. Doktora Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., & Ismadji, S.** (2008). Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal*,140(1-3), 32-42.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A.** (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of hazardous materials*,177(1-3), 70-80.
- Rigol, A., Latorre, A., Lacorte, S., Barcelo, D.,** (2002). Determination Of Toxic Compounds in Paper-Recycling Process Waters by Gas Chromatography-Mass 209 Spectrometry and Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, *Journal Of Chromatography A*,963, 265-275.
- Sayın, Z. E., Kumaş, C., & Ergül, B.** (2016). Fındık Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*,16(2), 409-419.
- Scheldorf, J. M., & Strand, B. C.** (1996). Simulation of ink removal at a newsprint deinking facility. *Tappi journal*,151-162.

- Şengül, F.** (1991). Endüstriyel atıksuların özellikleri ve arıtılması. Yüksek Lisans Tez. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen bilimleri enstitüsü, İzmir.
- Shen, W., Li, Z., & Liu, Y.** (2008). Surface chemical functional groups modification of porous carbon. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1(1), 27-40.
- Soleimani, M., & Kaghazchi, T.** (2008). Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones—An agricultural waste. *Bioresource Technology*, 99(13), 5374-5383.
- Soyer, N.**, (2004). *Avrupa Birliği'ne uyum sürecinde Türkiye'de kağıt sektörü için çevre standartları ve atık kağıt geri kazanımı*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Sudaryanto, Y., Hartono, S. B., Irawaty, W., Hindarso, H., & Ismadji, S.** (2006). High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *Bioresource technology*, 97(5), 734-739.
- Sumathi, S., & Hung, Y. T.** (2006). Treatment of pulp and paper mill wastes. Waste treatment in the process industries, 453-497.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., ve Hameed, B. H.**, (2008), Preparation of Activated Carbon from Coconut Husk: Optimization Study on Removal of 2,4,6-trichlorophenol Using Response Surface Methodology, *Journal of Hazardous Materials*, 153: 709–717.
- Temmink, H., & Grolle, K.** (2005). Tertiary activated carbon treatment of paper and board industry wastewater. *Bioresource technology*, 96(15), 1683-1689.
- Thompson, G., Swain, J., Kay, M., Forster, C. F.**, (2001). The treatment of pulp and paper mill effluent: a review, *Bioresource Technology*, 77, 275-286.
- Toles, C.A., Marshall, W.E. ve Johns, M.M.**, (1998). Phosphoric acid activation of nutshells for metals and organic remediation: process optimization, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 255-263.
- Tserki, V., Zafeiropoulos, N. E., Simon, F., & Panayiotou, C.**, (2005). A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 36(8), 1110-1118.
- Türkmen, Ş. N.**, (2015). *Çeşitli Meyve Kabuklarından Biyochar Üretim Yöntemlerinin Geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Üçer Özaşık, A.**, (2002). *Aktif kömür üzerinde ağır metal ve ağır metal komplekslerinin adsorpsiyonu ve adsorpsiyona tanik asitin etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun
- Yang, T.Y.**, (2003). *Adsorbent: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc. Publications, New Jersey
- Yüksel, E. F.**, (2005). *Mikrogözenekli Katıların İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Zhang, Q., & Chuang, K. T.** (2001). Adsorption of organic pollutants from effluents of a Kraft pulp mill on activated carbon and polymer resin. *Advances in Environmental Research*, 5(3), 251-258.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Emre Can ARPACI
Doğum Tarihi ve Yeri : 19.01.1991 Bakırköy
E-posta : emreacan.arpaci@btu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM

- Bursa Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalı Araştırma Görevlisi olarak akademik hayatıma devam etmekteyim.