



**KAMIŞTAN (*Phragmites australis*) HIZLI
MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ
İŞLEMİYLE AKTİF KARBON ÜRETİMİ
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sinem GEYİK

Danışman

Dr. Öğretim Üyesi Ahmet HELVACI

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Nisan 2019

Bu tez çalışması 17. MÜH.12 numaralı proje ile BAP tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KAMIŞTAN (*Phragmites australis*) HIZLI MİKRODALGA
DESTEKLİ PİROLİZ İŞLEMİYLE AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Sinem GEYİK

Danışman
Dr. Öğretim Üyesi Ahmet HELVACI

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Nisan 2019

TEZ ONAY SAYFASI

Sinem GEYİK tarafından hazırlanmış olan “**Kamıştan** (*Phragmites australis*) **Hızlı Mikrodalga Destekli Piroliz İşlemiyle Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu**” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 30/04/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Dr. Öğretim Üyesi Ahmet HELVACI

Başkan : Prof. Dr. Meltem DİLEK

Üye : Dr. Öğretim Üyesi İbrahim BULDUK

Üye : Dr. Öğretim Üyesi Ahmet HELVACI

İmza
İmza
İmza

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....

Prof. Dr. İbrahim EROL

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

30/04/2019


İmza
Sinem GEYİK

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

**KAMIŞTAN (*Phragmites australis*) HIZLI MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ
İŞLEMİYLE AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Sinem GEYİK
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ahmet HELVACI

Bu tezde, kamıştan (*Phragmites australis*) hızlı mikrodalga destekli piroliz yöntemi ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Tezin amacı; uygun yüzey alanına, uygun gözenekliliğe ve maksimum adsorplama kapasitesine sahip aktif karbon elde etmektir. Konvansiyonel (yavaş) piroliz yöntemine göre zamandan tasarruf sağlayan bir yöntem olan hızlı pirolizin gerçekleşmesi amacıyla laboratuvar ortamında 2,45 GHz'lık mikrodalga fırını ile hızlı piroliz sistemi kurulmuştur. Kamışı aktifleştirmek için farklı konsantrasyonlarda o-fosforik asit çözeltileri (% 30, % 40, % 50, % 60'lık) kullanılmıştır. Aktifleşmiş kamış numunelerine 350 ve 450 watt'lık mikrodalga fırın güçlerinde 10, 15, 20 ve 30 dakika sürelerinde hızlı piroliz işlemi uygulanmıştır. Aktif karbonların karakterizasyonlarını belirlemek amacıyla BET, FT-IR, XRD ve SEM ile analizler gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda en iyi sonuç 300 watt'lık fırın gücünde, 20 dakikada, % 40'lık o-fosforik asit ile aktifleştirilmiş numunenin hızlı pirolizinden elde edilmiştir. Optimum koşullarda elde edilen en iyi aktif karbon örneğinin BET yüzey alanı ise 1096,90 m²/g olarak belirlenmiştir.

2019, xiv + 107 sayfa

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, Kamış, Adsorpsiyon, Mikrodalga piroliz

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

ACTIVATED CARBON PRODUCTION AND CHARACTERIZATION FROM REED (*Phragmites australis*) BY FAST MICROWAVE ASSISTED PYROLYSIS PROCESS

Sinem GEYİK

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Ahmet HELVACI

In this thesis, active carbon produced by fast pyrolysis method and the efficiency of this carbon was studied by using reed (*Phragmites australis*). Purpose of thesis is obtaining active carbon which has good pore distribution, maximum adsorption feature and wide surface using by area. And to provide this production with a microwave oven system that can be carried out faster and in less time rather than a conventional (slow) pyrolysis system. In order to perform the pyrolysis process with the microwave oven, a rapid pyrolysis system was installed with the 2,45 GHz microwave oven in the laboratory environment. In this thesis, o-phosphoric acid asit (% 30, % 40, % 50 and % 60) was preferred to activate raw material. The pyrolysis was performed for activated reed samples at 10, 15, 20 and 30 minutes with 350 watt and 450 watt power values. Analyzes were carried out with BET, FT-IR, XRD and SEM to determine the characterization of activated carbons. In this study, the best result was obtained from the rapid pyrolysis of the sample activated with % 40 o-phosphoric acid in 20 minutes under 300 watt power. BET surface area of 1096,90 m²/g was determined as the best active carbon sample obtained under optimum conditions.

2019, xiv + 107 pages

Keywords: Active carbon, Reed, Adsorption, Microwave pyrolysis.

TEŞEKKÜR

Araştırma sürecim boyunca sağlamış olduğu katkılardan dolayı tez danışmanım Dr. Öğretim Üyesi Ahmet HELVACI ve mikrodalga sistemi kurulumundaki yardımlarından dolayı Dr. Öğretim Üyesi Özgür YAZICI ile yüksek lisans sürecimde her konuda yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Meltem DİLEK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamı 17.MÜH.12 numaralı proje ile maddi olarak desteklediği ve çalışmalarımın yürütülmesinde kolaylık sağladığı için Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP)' ne,

Son olarak da yaşamım boyunca her konuda destek olduğu gibi araştırma sürecim boyunca da bana maddi manevi destek olan annem Nuriye GEYİK ile babam Bülent Zafer GEYİK'e ve kardeşlerime, tez yazım sürecimde de tecrübeleriyle yardımını esirgemeyen sevgili Kadir KADAYİFCİ'ye teşekkür ederim.

Sinem GEYİK

AFYONKARAHİSAR, 2019

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
RESİMLER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ.....	5
2.1 Kamış (<i>Phragmites australis</i>)	5
2.2 Aktif Karbon	6
2.2.1 Aktif Karbonun Tarihçesi.....	9
2.2.2 Aktif Karbonun Özellikleri.....	10
2.2.2.1 Yüzey Alanı.....	10
2.2.2.2 Gözenek Yapısı (Porozite).....	11
2.2.2.3 Yüzey Fonksiyonel Grupları.....	14
2.2.2.4 Molekül ve Kristal Yapısı	16
2.2.3 Aktif Karbonun Adsorpsiyon Uygulamaları.....	17
2.2.3.1 Sıvı Faz Uygulamaları	17
2.2.3.2 Gaz Faz Uygulamaları	17
2.2.4 Aktif Karbon Üretimi	18
2.2.4.1 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	19
2.2.4.2 Aktif Karbon Üretiminde Fiziksel Aktivasyon ve Karbonizasyon	20
2.2.5 Aktif Karbon Türleri	21
2.2.5.1 Toz Aktif Karbon	22
2.2.5.2 Granül Aktif Karbon	22
2.2.5.3 Silindir Aktif Karbon	23
2.2.5.4 Küresel Aktif Karbon	23
2.2.5.5 Polimer Kaplanmış Aktif Karbon.....	24
2.2.6 Aktif Karbonun Diğer Adsorbentlere Göre Avantajları	25
2.2.7 Aktif Karbonun Kullanım Alanları	25

2.3 Adsorpsiyon.....	25
2.3.1 Adsorpsiyon Türleri.....	27
2.3.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon	27
2.3.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon	28
2.3.1.3 Değişim Adsorpsiyonu	28
2.3.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler	28
2.3.2.1 Absorbent Özellikleri	28
2.3.2.2 Absorbat Özellikleri	29
2.3.2.3 Adsorpsiyon Ortamının Özellikleri	29
2.3.3 Adsorpsiyon İzotermi.....	30
2.3.3.1 Freundlich Modeli	30
2.3.3.2 Langmuir Modeli	30
2.3.3.3 Redlich-Peterson İzotermi	31
2.3.3.4 Temkin İzotermi	31
2.3.3.5 Toth İzotermi	32
2.3.3.6 Sips İzotermi.....	32
2.3.3.7 Brunauer-Emmet-Teller (BET) İzotermi.....	33
2.3.4 Adsorpsiyon Kinetiği.....	34
2.4 Piroliz	34
2.4.1 Konvansiyonel Piroliz.....	35
2.4.2 Hızlı Mikrodalga Destekli Piroliz.....	35
2.4.3 Mikrodalga Piroliz Sisteminin Konvansiyonel Pirolize Göre Avantajları	37
2.5 Literatür Taraması	38
3. MATERYAL ve METOT	41
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler.....	41
3.2 Kullanılan Cihazlar	41
3.3 Kamış Hammaddesinin Ön Hazırlığı.....	41
3.4 Kamış Hammaddesinin Karakteristik Testleri.....	42
3.4.1 Kül Tayini.....	43
3.4.2 Uçucu Madde Miktarı Tayini	43
3.4.3 Sabit Karbon Miktarı Tayini	44
3.4.4 Nem Tayini	44
3.5 Kamış Hammaddesinin Aktivasyonu.....	45
3.5.1 o-Fosforik Asit ile Kamışın Aktivasyonu.....	45
3.6 Kamışın Karbonizasyonu	46

3.6.1 Hızlı Mikrodalga Destekli Piroliz Sisteminin Kurulması	46
3.6.2 Piroliz Hücresinin İç Sıcaklığının Belirlenmesi	48
3.6.3 Kamışın Hızlı Mikrodalga Destekli Piroliz İşlemiyle Karbonizasyonu	49
3.6.3.1 o-Fosforik Asit ile Aktifleştirilmiş Numunelerin Hızlı Pirolizi	49
3.7 Aktif Karbon Numunelerinin Karakterizasyon Testleri	53
3.7.1 BET Yüzey Alanı Ölçümü Analizleri	53
3.7.2 Yüzey Fonksiyonel Grupların FT-IR ile Belirlenmesi	54
3.7.3 XRD Analizi	55
3.7.4 SEM (Mikroyapı) Analizleri	55
4. BULGULAR	57
4.1 Kamışın Hammaddesinin Karakteristik Test Sonuçları	57
4.1.1 Kül Tayini Sonuçları	57
4.1.2 Uçucu Madde Miktarı Tayini Sonuçları	58
4.1.3 Sabit Karbon Miktarı Tayini Sonuçları	58
4.1.4 Nem Tayini Sonuçları	59
4.2 Piroliz Hücresinin İç Sıcaklığının Belirlenmesi	59
4.2.1 Aktifleştirilmiş Kamıştan Üretilen Aktif Karbonların Katı Verim Sonuçları	61
4.3 Aktif Karbon Numunelerinin Karakterizasyon Testleri Sonuçları	62
4.3.1 BET Yüzey Alanı Analizleri Ölçüm Sonuçları	63
4.3.2 Aktif Karbon Numunelerinin FT-IR Analizi Sonuçları	68
4.3.3 Aktif Karbon Numunelerinin XRD Analizleri Sonuçları	70
4.3.4 Aktif Karbon Numunelerinin SEM Analizleri Sonuçları	71
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	73
6. KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ	90
EKLER	92

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Å	Angstrom
C	Karbon
CO	Karbon monoksit
CO ₂	Karbon dioksit
GHz	Gigahertz
H ₂	Hidrojen gazı
K	Kelvin
K ₂ CO ₃	Potasyum karbonat
KOH	Potasyum hidroksit
mL	Mililitre
NaOH	Sodyum hidroksit
N ₂	Azot gazı
o-H ₃ PO ₄	Orto fosforik asit

Kısaltmalar

BET	Brunaur-Emmet-Teller
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
H300-3010	% 30'luk o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 300 watt güçte 10 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H300-3015	% 30'luk o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 300 watt güçte 15 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H300-3020	% 30'luk o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 300 watt güçte 20 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H300-3030	% 30'luk o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 300 watt güçte 30 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H450-3010	% 30'luk o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 450 watt güçte 10 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H450-3015	% 30'luk o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 450 watt güçte 15 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H450-3020	% 30'luk o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 450 watt güçte 20 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H450-3030	% 30'luk o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 450 watt güçte 30 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H300-4010	% 40'luk o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 300 watt güçte 10 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H300-4015	% 40'luk o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 300 watt güçte 15 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H300-4020	% 40'luk o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 300 watt güçte 20 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H300-4030	% 40'luk o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 300 watt güçte 30 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H450-4010	% 40'luk o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 300 watt güçte 30 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi

Kısaltmalar (Devam)

H450-4015	% 40'lık o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 300 watt güçte 30 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H450-4020	% 40'lık o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 450 watt güçte 20 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H450-4030	% 40'lık o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 450 watt güçte 30 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H300-5010	% 50'lik o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 300 watt güçte 10 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H300-5015	% 50'lik o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 300 watt güçte 15 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H300-5020	% 50'lik o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 300 watt güçte 20 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H300-5030	% 50'lik o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 300 watt güçte 30 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H450-5010	% 50'lik o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 450 watt güçte 10 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H450-5015	% 50'lik o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 450 watt güçte 15 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H450-5020	% 50'lik o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 450 watt güçte 20 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H450-5030	% 50'lik o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 450 watt güçte 30 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H300-6010	% 60'lik o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 300 watt güçte 10 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H300-6015	% 60'lik o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 300 watt güçte 15 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi

Kısaltmalar (Devam)

H300-6020	% 60'lık o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 300 watt güçte 20 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H300-6030	% 60'lık o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 300 watt güçte 30 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H450-6010	% 60'lık o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 450 watt güçte 10 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H450-6015	% 60'lık o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 450 watt güçte 15 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H450-6020	% 60'lık o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 450 watt güçte 20 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi
H450-6030	% 60'lık o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesinden 450 watt güçte 30 dakika süresince mikrodalga destekli hızlı piroliz işlemiyle üretilen aktif karbon numunesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1	Kamışın (<i>Phragmites australis</i>) kısımları	6
Şekil 2.2	Amorf karbon yapısı	7
Şekil 2.3	Gaz fazının adsorbent yüzeyine tutunması olayı	11
Şekil 2.4	Aktif karbon yapısındaki gözeneklilik	13
Şekil 2.5	Aktif karbonun yüzeyindeki fonksiyonel gruplar.....	14
Şekil 2.6	Aktif karbonun fonksiyonel grupları	16
Şekil 2.7	Grafit kristalleri yapısı.....	17
Şekil 2.8	Aktif karbon çalışma prensibi.....	18
Şekil 2.9	Fiziksel aktivasyon işlemine ait akım şeması.....	21
Şekil 2.10	Küresel aktif karbonun adsorpsiyon yapısı	24
Şekil 2.11	Adsorbentte gerçekleşen adsorpsiyon olayı	26
Şekil 2.12	Adsorbent üzerindeki çoklu moleküler tabakaların gösterimi.....	33
Şekil 2.13	Malzeme tiplerinin mikrodalga etkileşimi.....	36
Şekil 2.14	Konvansiyonel ısıtma ile mikrodalga ısıtmanın şematik gösterimi.....	37
Şekil 4.1	Piroliz hücresi iç sıcaklığının güç ve süreyle ilişkisi.....	60
Şekil 4.2	Sabit 300 ve 450 watt'lık mikrodalga gücünde aktivasyon ajanı konsantrasyonu ve piroliz süresi artışıyla üretilen aktif karbonların verimi.....	62
Şekil 4.3	Farklı mikrodalga fırın gücü ve sürelerde üretilen aktif karbonların BET yüzey alanlarının aktivasyon ajanı konsantrasyonu ile değişim grafiği.....	65
Şekil 4.4	300 ve 450 watt'lık fırın gücünde aktivasyon ajanı konsantrasyonu ve piroliz süresi artışıyla üretilen karbonların BET yüzey alanı sonuçları.....	65
Şekil 4.5	Sabit piroliz süreleri aktivasyon ajanı konsantrasyonu ile mikrodalga fırın gücü artışıyla elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları.....	66
Şekil 4.6	H300-4020 kodlu numunenin N ₂ adsorpsiyon izoterm grafiği.....	67
Şekil 4.7	H300-4020 kodlu aktif karbon numunesine ait FT-IR spektrumu.....	68
Şekil 4.8	H300-4030 kodlu aktif karbon numunesine ait FT-IR spektrumu	69

Şekil 4.9 H300-4020 kodlu aktif karbon numunesine ait XRD görüntüsü.....	70
Şekil 4.10 H300-4030 kodlu aktif karbon numunesine ait XRD görüntüsü	71



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Fiziksel ile kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar	27
Çizelge 3.1 Çalışma süresince yapılan analizlerde kullanılan cihazlar	41
Çizelge 3.2 Hızlı piroliz sonrası numunelerin kodlandırılması.	52
Çizelge 4.1 Kamış numunelerinin kül tayini sonuçları	57
Çizelge 4.2 Kamış numunelerinin uçucu madde miktarı sonuçları	58
Çizelge 4.3 Kamış numunelerinin sabit karbon miktarı sonuçları	58
Çizelge 4.4 Kamış numunelerinin nem tayini sonuçları	59
Çizelge 4.5 Kamış numunelerinin karakteristik analiz sonuçları	59
Çizelge 4.6 Farklı parametrelerde ulaşılan sıcaklık değerleri	60
Çizelge 4.7 300 ve 450 watt'lık fırın gücünde aktivasyon ajanı konsantrasyonu ve piroliz süresi artışıyla üretilen aktif karbonların verimi	61
Çizelge 4.8 Farklı parametrelerde hızlı mikrodalga destekli piroliz sistemi ile üretilmiş aktif karbon numunelerinin BET yüzey alanı ölçüm sonuçları	63
Çizelge 4.9 Farklı mikrodalga fırın gücünde ve sürelerde üretilen aktif karbonların BET yüzey alanlarının aktivasyon ajanı konsantrasyonu ile değişimi	64

RESİMLER DİZİNİ

Sayfa

Resim 2.1 Kamışların (<i>Phragmites australis</i>) genel yaşam alanları	6
Resim 2.2 Amorf karbon yapısı gözenekleri.....	7
Resim 2.3 Elektron mikroskopuyla görüntülenen aktif karbonun gözenek yapısı	12
Resim 2.4 Makro gözenekli aktif karbon örneği.....	13
Resim 2.5 Toz aktif karbon.....	22
Resim 2.6 Granül aktif karbon.....	23
Resim 2.7 Silindir aktif karbon	23
Resim 2.8 Küresel aktif karbon.....	24
Resim 3.1 (a) % 30 ve (b) % 40'lık o-H ₃ PO ₄ çözeltisi ile etkileştirilmiş kamış numuneleri (etüvde bekletilmeden önce)	45
Resim 3.2 (a) % 30, (b) % 40, (c) % 50, (d) % 60'lık o-H ₃ PO ₄ çözeltisi ile aktifleştirilmiş kamış numuneleri (etüvde bekletildikten sonra)	46
Resim 3.3 Hızlı mikrodalga destekli piroliz sistemi; (1) mikrodalga fırını üst baca sistemi, (2) mikrodalga fırına azot gazı giriş noktası.....	47
Resim 3.4 Piroliz hücresi; (a) baca sistemi oyukluğu, (b) kroze yatağı, (c) piroliz hücresine azot gazı giriş oyukluğu, (d) alt hücre (e) üst hücre.....	48
Resim 3.5 % 30'luk o-H ₃ PO ₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesi.....	49
Resim 3.6 Hızlı piroliz sonrası üretilen aktif karbon numune örneği	50
Resim 3.7 Yıkanmış toz aktif karbon numunesi.....	51
Resim 3.8 Yüzey alanı ölçümünde kullanılan BET cihazı.....	54
Resim 3.9 Mikroyapı analizlerinin gerçekleştiği SEM analiz cihazı.....	56
Resim 4.1 H300-4020 kodlu aktif karbon örneği için (A) 200 kat büyütülmüş, (B) 400 kat büyütülmüş, (C) 750 kat büyütülmüş, SEM görüntüsü.....	71
Resim 4.2 H300-6020 kodlu aktif karbon örneği için (A) 200 kat büyütülmüş, (B) 400 kat büyütülmüş, (C) 750 kat büyütülmüş, SEM görüntüsü.....	72

1. GİRİŞ

Çevre, insanoğlunun doğada bulunan diğer tüm varlıklarla birlikte, sosyal ve kültürel olarak her türlü ortak paydada yer aldıkları ortam olarak adlandırılmaktadır (Daştan 1999). Tüm canlı varlıklar için büyük önem teşkil eden çevre, sanayinin gelişmesiyle birlikte büyük zarara uğramaya başlamıştır. Sanayinin dünya üzerinde gelişmesi ile endüstriyel atıkların doğaya zarar vermesi, çevrenin giderek yok olmasına neden olmaktadır. Günümüzde çevre problemleri giderek artmış olup tüm canlı yaşamı için tehlikeli bir hâl almaktadır (Topacık 2000, Seçgin vd. 2010).

Bilinçli yahut bilinçsiz bir şekilde çevreye verilen ağır metallerin yüksek oranda zehir etkisi göstermesi, doğa için en büyük tehlikedir. Bu ağır metaller özellikle endüstriyel çalışmalar ile nehir, akarsu, deniz gibi su kaynaklarına hızlı bir şekilde karışmaktadır (Omgbu and Kokogbo 1993). Bu durum ekolojik sistemi bozarken, besin zinciri ile birlikte insan sağlığını da büyük oranda tehdit etmektedir (Malik 2004). Ayrıca hızlı nüfus artışıyla birlikte su kaynaklarının yetersiz gelmesi, atık suların tekrar arıtılması ihtiyacını doğurmuştur (Ahmedna *et al.* 2000, Gerçel vd. 2008).

Atık suların bertarafında biyolojik, fiziksel ve kimyasal arıtma teknikleri kullanılmaktadır (Kestioğlu ve Kılıç 2008). Bu teknikler içerisinde özellikle boyar madde arıtımında; süzme, membran, mikrobiyal bozundurma, koagülasyon gibi çok farklı yöntemlerle sular arıtılmakta olup sınırlı verimlerle sonuçlar alınmaktaydı. Bu nedenle yüksek giderim verimliliği ve kullanım kolaylığı sağlaması ile adsorpsiyon yöntemi, diğer yöntemlere göre daha çok tercih edilen bir yöntem olmuştur (Ahmedna *et al.* 2000, Gerçel vd. 2008). Adsorpsiyon işleminde en iyi adsorplayıcı hammadde aktif karbondur. Özellikle suların daha ileri düzeyde arıtılması için çoğunlukla, fizikokimyasal bir yöntem olan aktif karbon adsorpsiyonundan yararlanılmaktadır. (Eckenfelder 1977).

Adsorpsiyon, sıvı yahut gaz fazlarında bulunan moleküllerin katı yüzeyine tutunması olayıdır. Adsorpsiyon olayında adsorplayan ve adsorplanan olmak üzere iki farklı madde bulunmaktadır. Adsorplanan türe verilen isim adsorbat olmak ile birlikte, yüzeyinde adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesini sağlayan madde ise adsorbenttir.

Adsorpsiyon işleminde en yüksek verimi elde etmek için kullanılacak olan adsorbent maddenin yüzey alanını, gözenekliliğini ve diğer karakteristik özelliklerini incelemek gerekmektedir. Adsorbentin, geniş yüzey alanına sahip olması ve küçük boyutta fazla gözenekliliğinin bulunması adsorpsiyon verimliliği ile doğru orantılıdır. Yüzey alanı genişledikçe adsorbat maddenin adsorbent tarafından tutunumu daha verimli gerçekleşmektedir. Adsorbat madde ne kadar çok tutulursa adsorpsiyon o kadar verimli gerçekleşir. Bunların dışında adsorpsiyon işleminin veriminin artması adsorbat ve adsorbent maddenin kimyasal etkileşimleri ve birlikte oluşturdukları sistem özelliklerine de bağlıdır (Sağ ve Kutsal 1996, Kaya 1998, Newcombe and Dixon 2006, Sezer 2010).

Geniş yüzey alanına, yüksek karbon içeriğine ve fazla miktarda gözenekli yapı özelliğine sahip olan aktif karbonlar kimyasal yahut fiziksel yöntemlerle kolayca üretilmektedir. Belirtilen bu önemli özelliklerin arıtma proseslerinde olumlu sonuçlar vermesinden dolayı, safsızlıkların giderilmesinde adsorbent madde olarak uzun zamandır ticari aktif karbonlar tercih edilmektedir (Bansal and Goyal 2005, Marsh and Rodriguez 2006).

Endüstriyel çalışma ortamlarında ticari aktif karbon kullanımı maaliyeti arttırmaktadır. Bu nedenle maaliyeti düşürebilmek amacıyla alternatif olarak istenilen özellikleri sağlayabilecek, doğada bulunan bitkisel ürünlerden yahut atıklardan aktif karbon üretimi yöntemleri araştırılmaktadır (Küçükgül 2004, Gündoğdu 2010). Linyit, kömür, hindistan cevizi gibi aktif karbon hammaddelerinin ticari kullanımı yoğunluktadır. Bunların dışında aktif karbon üretiminde kullanılabilecek odun kömürü, meyve çekirdekleri, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, zeytin çekirdeği, göl kamışları gibi birçok alternatif hammadde bulunmaktadır (Küçükgül 2004, Gündoğdu 2010). Bu gibi biyokütle ürünlerinden piroliz ile biyo-yag ve aktif karbon elde edilebilmekte olup tüm bunların yanında açığa çıkan gaz fraksiyonlarından da yararlanılmaktadır (Antal and Gronli 2003, Mohan *et al.* 2006). Batı Anadolu'da özellikle göller bölgesindeki göllerin hemen hepsinde kendiliğinden oluşan bir biyokütle olan kamışların aktif karbon üretiminde kullanılması, kamışların bölgesel yoğunluk sağlaması ve kolay ulaşılabilirliği sebebiyle oldukça ekonomik ve pratik bir durumdur.

Piroliz, oksijenin ihtiva etmediği ortamlarda 430 °C üzerinde, adsorbent veriminin en uygun kullanıldığı sıcaklıklarda ve belirli bir basınç altında gerçekleştirilen organik maddelerin kimyasal olarak ayrılma işlemidir. Piroliz ile organik maddelerden genellikle az miktarda sıvı ve gaz içeren katı tortu elde edilir. Aşırı piroliz ile karbon kalıntısı oluşur ve bu olaya karbonizasyon denilmektedir (İnt. Kyn. 1). Karbonizasyon işlemi sonunda aktif karbon elde edilmektedir.

Geleneksel piroliz yöntemi olarak konvansiyonel (yavaş) piroliz bilinmektedir. Konvansiyonel piroliz yöntemine ilaveten bir diğer işlem de mikrodalga ile gerçekleştirilen hızlı piroliz yöntemidir. Mikrodalga ısıması ile piroliz işleminin konvansiyonel yöntemine göre çok daha hızlı ve çok daha kısa sürede gerçekleştiğinin görülmesi, karbonizasyon ile aktif karbon üretimi için ümit verici bir gelişme olmuştur (Yin 2012, Mokhtar *et al.* 2012, Motasemi and Afzal 2013). Konvansiyonel piroliz ve hızlı mikrodalga destekli piroliz yöntemleri için enerji tüketiminin karşılaştırılması sonunda, hızlı mikrodalga destekli piroliz yönteminin konvansiyonel piroliz yöntemine göre % 20'den daha fazla enerji tasarrufu sağladığı belirlenmiştir. (Fernandez and Menendez 2011).

Afyonkarahisar Bölgesi-Eber Gölü'nde bulunan ve herhangi bir alanda kullanımı gerçekleşmeyen kamışların (*Phragmites australis*) göllerde aşırı şekilde çoğalması, göl sularında biyolojik oksijen ihtiyacının azalmasına ve gölün biyolojik yaşam ortamının olumsuz etkilenmesine neden olmaktadır. Bu çalışmada ucuz ve bol miktarda bulunan bir biyokütle olan kamıştan, hızlı mikrodalga destekli piroliz sistemi kurularak hızlandırılmış bir karbonizasyon prosesiyle aktif karbon elde edilebilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla göl etrafından toplanan kamışlar kurutularak yapraklarından ayrılıp laboratuvar tipi öğütücü ile talaş haline getirilmiştir. İlk aşamada kamış numuneleri o-fosforik asit ile muamele edilerek aktifleştirme işlemi sağlanmıştır. İkinci aşamada ise azot gazı ile inert ortam sağlanan mikrodalga fırını ile hızlandırılmış karbonizasyon gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle aktif karbon üretimine; sürenin (dakika), çalışma gücünün (watt), çalışma gücü ve süreyle bağlantılı olarak sıcaklık değişiminin ve aktivasyon ajanı derişiminin etkisi incelenmiştir. Bu incelemeler BET (Brunaur-Emmet-Teller), FT-IR (Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi), XRD

(X-Ray kırınımı) ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) cihazları ile sağlanmıştır. Toz aktif karbon numunelerinin; BET ile yüzey alanlarının ölçümü, XRD ile kristal yapıları, FT-IR ile fonksiyonel grupları, SEM ile farklı oranlarda büyütülen mikroskopik görüntüleri belirlenmiştir. Bu analizler sayesinde tüm numuneler birbirleriyle kıyaslanmış olup hızlı mikrodalga destekli piroliz yöntemi ile gerçekleşen karbonizasyon için optimum koşullar tespit edilmiştir.



2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Kamış (*Phragmites australis*)

Rizomlu ve uzun yıllar canlılığını sürdürebilen kamış (*Phragmites australis*), *Poaceae* ailesinden gelmekte olup *Grundineae* sınıfına ait bir bitkidir. Bu bitki ülkemizde akarsu ve göl kenarlarında oldukça yaygın bulunmaktadır (Clayton 1967, Seçmen vd. 1995). Halk arasında birçok şekilde adlandırılan bu bitkiye verilen isimlerden biri de süpürge kamışıdır. Bu bitki türü evlerin damlarının örtülmesinde, atlar ve sığırların beslenmesinde çokça kullanılmaktadır (Baytop 1997). Halk tarafından sağlık alanında idrarı artırma özelliği ile idrar yolları hastalıklarında ve vücut içerisindeki kanı temizleme özelliği ile kan ile ilgili olan rahatsızlıklarda kamışın köklerindeki saplardan yararlanılmaktadır. Endüstride bu cins kamışın saplarından ve yapraklarından özellikle kâğıt fabrikalarında selüloz üretiminde faydalanılmaktadır (Tursun 2014).

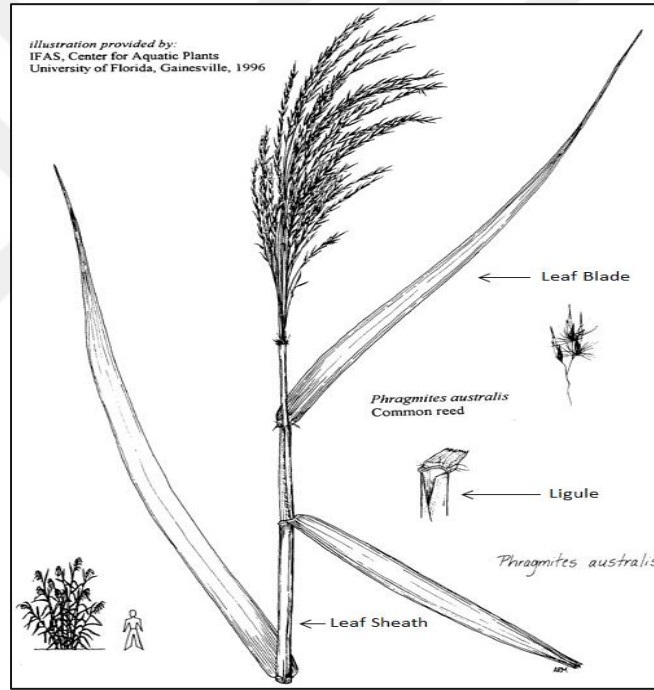
Kamışın; Asya, Avrupa, Afrika, Avustralya ve Amerika üzerinde yayılımı giderek artmaktadır (Tursun 2014). Dünyanın ılıman ve tropikal bölgeleri ile bataklık alanlarını istila eden bu makrofit bitki; azot döngüsünü değiştirmekte, aynı zamanda bataklık alanlarının doğal çeşitliliğinin bozulmasına neden olmaktadır (Havens *et al.* 1997, Mayerson *et al.* 2000). Kamışların sapları 2-6 metreye kadar uzamaktadır. Yaprakları ise mızrak şeklinde olup 20-50 santimetre uzunluğunda ve 2-3 santimetre genişliğindedir (Bonanno and Lo Giudice 2010).

Diğer bitkiler gibi fotosentez ile canlılığını koruyan kamış, 18-40 °C arasındaki sıcaklıklarda fotosentez sürecini gerçekleştirebilmektedir (Mayerson *et al.* 2000). Kamış rizomlarının artışı için optimum sıcaklık değeri 30-40 °C arasındadır. Kamış tohumlarında çimlenme gerçekleşmesi için muhakkak 10-30 °C arası sıcaklık, ısı su, ışık ve yeterli derecede havalandırma şartları sağlanmalıdır (Haslam 1968).

Resim 2.1’de kamışın yaşam alanından bir görüntü verilmiştir. Şekil 2.1’de ise kamışın detaylı yapısı belirtilmiştir.



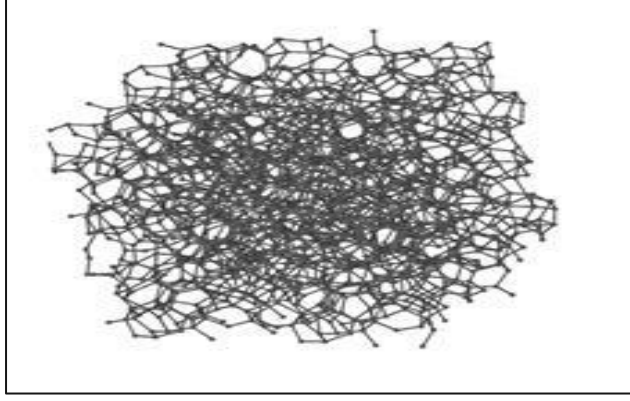
Resim 2.1 Kamışların (*Phragmites australis*) genel yaşam alanları (İnt. Kyn. 2).



Şekil 2.1 Kamışın (*Phragmites australis*) kısımları (IFAS 1996).

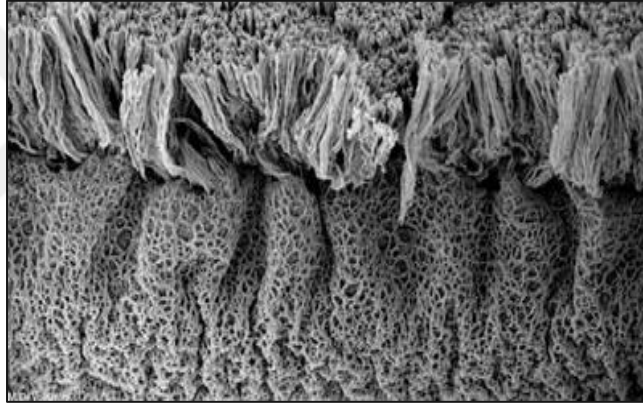
2.2 Aktif Karbon

Aktif karbonlar amorf yapıdaki malzemelerdir. Belirli bir düzen içermeyen ve atomların gelişi güzel bir şekilde dağıldığı, kristalik özellik sağlamayan yapıya amorf yapı denilmektedir. (İnt. Kyn.4) Amorf karbon yapısının gösterimi Şekil 2.2'deki gibidir.



Şekil 2.2 Amorf karbon yapısı (İnt.Kyn.6).

Amorf karbon nanotellerinin ağ görüntüsü Resim 2.2’ de verilmiştir.



Resim 2.2 Amorf karbon yapısı gözenekleri (İnt. Kyn.5).

Aktif karbon; geniş yüzey alanına ve yoğun gözenekliliğe sahip, içerisinde yüksek oranda karbon ihtiva eden büyük kristalli amorf yapıdaki malzeme olarak tanımlanmaktadır. Aktif karbonun, geniş yüzey alanı özelliği ve geniş iç gözenek yapısına sahip olması adsorpsiyon kapasitesinin artmasını sağlamaktadır (Bansal and Goyal 2005, Kong *et al.* 2013). Karbon içeriği % 86-96 oranlarında olan aktif karbonun geri kalan kısmında hidrojen, kükürt, oksijen, azot gibi bileşenler bulunmaktadır. Aktif karbonun üretimi aşamasında kullanılan aktivasyon ajanlarının içeriğine bağlı olarak, üretilen aktif karbonun yapısal özellikleri de değişmektedir (Küçükgül 2004).

Aktif karbonun uzun zamandan beri yüzey yapısı incelenmekte olup araştırmacılar tarafından daima ilgi çeken bir konu olmuştur. İç Yansıtma Spektroskopi (IRS) yöntemi ile, aktif karbonların yüzeylerinde farklı aktivasyon ajanları ile farklı aktivasyon koşulları oluşturulmasıyla birlikte beliren fonksiyonel grupların karakteristik davranışları incelenmiştir (Şengül ve Küçükgül 2001).

Aktif karbon enerji depolama alanlarında da çokça kullanılan bir malzemedir (Beder and Ouederni 2017). İnert veya indirgeme ortamlarındaki yüksek sıcaklıklarda iyi bir termostabilite göstermesi, düşük asit baz reaktivite gibi özellikleri; aktif karbonun hava kirliliği kontrolünde, çözücü geri kazanımı işlemlerinde, gıda işleme yöntemlerinde atık su arıtma yöntemlerinde (ağır metaller, boyalar, deterjanlar, herbisitler, pestisitler ve poliaromatik hidrokarbonlar), metal geri kazanımında, koku ve tad iyileştirme yöntemlerinde verimli olabileceğini göstermektedir (Cirini 2006, Pietrzak and Bandosz 2007, Cui and Zhang 2008, Mudoga *et al.* 2008, Singh *et al.* 2008, Wang *et al.* 2008). Özellikle sıvı ve gaz uygulamalarında aktif karbonlar; geniş yüzey alanı ve fazla gözenekli yapısıyla zararlı bileşenleri ortamdan uzaklaştırma işlemlerinde kullanılırlar. Genellikle aktif karbon uygulamaları sıvı faz üzerinde görülürken nadiren de gaz fazı uygulamalarında görülmektedir (Bansal and Goyal 2005).

Aktif karbon soyulmuş meyve kabuklarından meyve çekirdeklerine, hindistan cevizi kabuğundan talaşlara, tarımsal biyokütlelerden kömüre kadar pek çok çeşitteki malzemelerden üretilmektedir (Wang *et al.* 2009, Rosas *et al.* 2010, Angin 2013). İçerisinde selüloz ve lifler bulunduran hammaddelerden verimli aktif karbonlar elde edilebilmektedir. Genel olarak aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerden; kömürün içerisinde % 65-70'lik bir oranda, hindistan cevizi kabuğunda % 40-45'lik bir oranda, ağaç içerisinde ise % 35-40'lık bir oranda karbon bulunmaktadır. Karbon oranı yüksek tarım ürünlerinden üretilen aktif karbonlar büyük miktarda ekonomik avantaj sağlamaktadır (Köseoğlu 2005, İnt Kyn.3).

Adsorpsiyon yöntemlerinden azot adsorpsiyonu ile genellikle aktif karbonların gözenek hacimlerinin $0,5-1,5 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ aralığında, yüzey alanlarının ise $500-2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ aralığında olduğu belirlenmiştir. Ayrıca aktif karbonların adsorbent özelliği göstermeleri için

korrelasyon sayılarının 0,95'den büyük olması gerektiği tesbit edilmiştir (Carrott and Carrott 2007).

Aktif karbonlarda adsorpsiyon için önem teşkil eden etkenlerden biri de taneciklerin boyutsal durumudur. Adsorpsiyon işleminde adsorplama verimliliği yüzey alanı ile doğru orantılıyken tanecik boyut büyüklüğü ile ters orantılıdır. Aktif karbonlar ne kadar küçük taneciklere sahipse o kadar iyi adsorplama gerçekleştirirler (Köseoğlu 2005).

2.2.1 Aktif Karbonun Tarihçesi

İlk çağlarda Hipocrates tarafından istenmeyen kokuların odun kömürü ile yok edilebileceği ile ilgili sunulan düşünce, aktif karbonun adsorpsiyon yönündeki verimlilik özelliğini ortaya koymaktadır. Thcoboglanous tarafından 1991, Jaroniec ve Choma tarafından 1986, Lovitz tarafından ise 1785 yılı içerisinde birçok sıvının renginin aktif karbon sayesinde emildiği ve sıvının tekrar şeffaflaştığı keşfedilmiştir. Bu durum sıvı fazda adsorpsiyon işlemi konusu üzerinde çalışmalara yoğunlaşılmasını sağlamıştır (Jankowska *et al.* 1991, Kirk-Othmer 1997). Organik ve organik olmayan kirliliklerin bertaraf edilmesinin yanısıra renk, tat, koku giderilmesinde de aktif karbon çokça kullanılmaktadır. 18'inci yüzyıl sonlarında İsveçli bilim adamı William Scheele sayesinde zararlı gazlar, aktif karbon yapısında olan odun kömürünün adsorpsiyon özelliğinden yararlanılarak giderilmiştir. Bu şekilde aktif karbonların endüstriyel kullanımlarına da başlanmıştır. Her katı malzeme bir adsorbent özelliği taşıyabilme potansiyeline sahiptir (Choma and Jaroniec 1987, Thcoboglanous 1991). Adsorbentler arasında en farklı özellikleri taşıyan adsorbent aktif karbondur (Morgan and Fink 1989). Birinci Dünya Savaşı zamanında zehirli gazların yayılımından dolayı gaz maskelerine ihtiyaç duyulmuştur. Bu nedenle maskelerde filtre görevi yapmak üzere hindistan cevizi kabukları ile gaz fazı adsorpsiyonunu sağlayabilecek granül halindeki aktif karbonlar üretilmiştir (Kirk-Othmer 1997, Duranoğlu ve Gülbayır 2008, Jankowska *et al.* 1991).

19'uncu yüzyılda doğan ihtiyaçlar paralelinde farklı malzemeler hammadde olarak kullanılarak, ağartma özelliği gösteren aktif karbonlar üzerine çalışmalar sağlanmıştır. Bir araştırmacı olan Bussy, kemik charları ile kandaki potası kullanıp charların

ıslanmasını sağlamıştır. Bu şekilde ağartma gücünün otuz kat daha fazla arttığı araştırmacı tarafından belirlenmiştir (Hassler 1967). Şeker pancarının rafinasyon işlemini gerçekleştirmek amacıyla Eski Avrupa’da araştırmacılar tarafından içerisinde karbon oranı yüksek olan odun ve kok kömürü kullanılmıştır (Stawitskaya 2000).

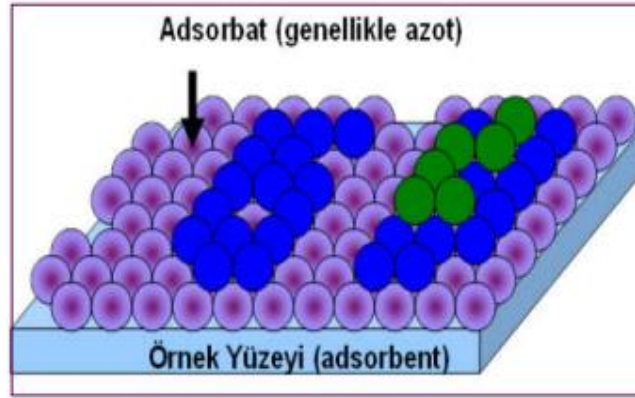
Dünyada, aktif karbon ile ilgili özellikle su arıtma konusu ve diğer tüm çevre mücadeleleri üzerinde çalışmalar giderek artmaktadır. Dünya üzerindeki aktif karbon kullanımının her geçen yıl katlanarak arttığı belgelerle tesbit edilmektedir (Lussier *et al.* 1994).

2.2.2 Aktif Karbonun Özellikleri

2.2.2.1 Yüzey Alanı

Aktif karbon bileşiğinin verimlilik kimliğini oluşturan ve karakterizasyonunu belirten önemli faktörlerin başında yüzey alanı gelmektedir. Aktif karbonun bu özelliğinin detaylı şekilde belirlenmesini sağlayan yöntem BET (Brunauer-Emmet-Teller) yöntemidir. Bu metodla gerçekleştirilen analizde helyum yahut azot gazları adsorplanmaktadır. Azot gazı ile gerçekleştirilen analizde genellikle 77 K’lık sıcaklıklarda çalışılmaktadır. Analiz sırasında fiziksel bir adsorpsiyon gerçekleşir. Bu esnada gaz fazındaki bileşenin adsorbent üzerine tutulması sağlanır ve aktif karbonun yüzey alanı hakkında bilgi sahibi olunur (Kroschwitz 1992, Bandosz 2006).

Yüzey alanı hakkında bilgi edinmek adsorpsiyon kapasitesi ile bilgi edinmekle direk bağlantılıdır. Adsorpsiyon (yüzeye tutunma olayı) kavramının prensibi göz önüne alınırsa yüzey alanının artışı adsorbatların daha fazla yüzeyde tutulmasını, bunu takiben de adsorpsiyonun daha büyük olmasını sağlayacaktır. Endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılan aktif karbonlar $500-2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ arasında yüzey alanı değerlerindedir. Daha küçük çaplı özel amaçlarda kullanılan doğal olmayan (sentetik) aktif karbonların yüzey alanları da $3500-5000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ arasındadır (Müller *et al.* 1997). Gaz fazının adsorbent yüzeyine tutunması Şekil 2.3’deki gibidir.



Şekil 2.3 Gaz fazının adsorbent yüzeyine tutunması olayı (İnt.Kyn.6).

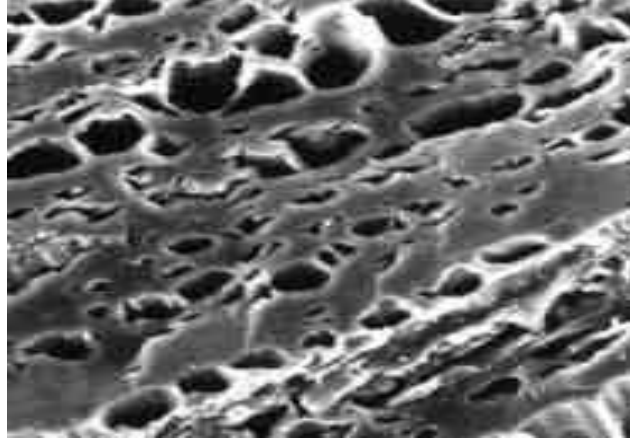
2.2.2.2 Gözenek Yapısı (Porozite)

Fazla gözeneklilik özelliği gösteren aktif karbonlar gözenek büyüklüğü yarıçapına göre; makro gözenekler, mezo gözenekler ve mikro gözenekler olarak ayrılmaktadır. Bu sınıflandırma IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından gerçekleştirilmiştir. Mezo gözenekler, dairesel ve silindrsel olarak belirtilirken makro gözenekler ise geçişli yapılar olarak belirtilmektedir. (Patrick 1995, Toles *et al.* 2000). Gözeneklerin yarıçaplarına göre adlandırma şekli aşağıdaki gibidir;

- Makro gözeneklerin yarıçapı 50 nm'den büyüktür.
- Mezo gözeneklerin yarıçapı 2 nm ile 50 nm arasında değişmektedir.
- Mikro gözeneklerin yarıçapı 2 nm'den küçüktür.

Mikro gözenekler de kendi içlerinde süper mikro ve ultra mikro olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Süper mikro gözeneklerin yarı 1 ile 2 nanometre arasında değişmekte olup ultra mikro gözeneklerin yarı çapı ise 0,5 nanometreden küçük olan gözeneklerdir (Toles *et al.* 2000).

Bir aktif karbon örneğinin gözenek yapısı Resim 2.3'deki gibidir;

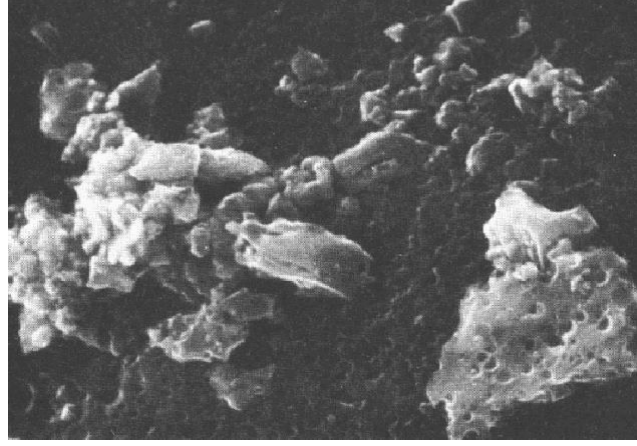


Resim 2.3 Elektron mikroskopuyla görüntülenen aktif karbonun gözenek yapısı (İnt Kyn.7).

Karbonu aktifleştiren ve adsorpsiyon özelliğini sağlayan yapılar mikro ve mezo gözenek yapılarıdır. Bu gözenek yapılarının temeli aktivasyon işlemi sırasında oluşmaktadır. Aktivasyon işlemi, gözenekliliği olmayan malzemelere gözeneklilik kazandırma durumudur (Norit 1983).

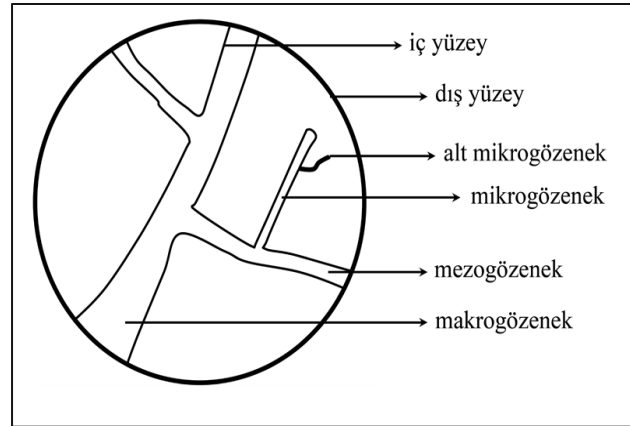
Adsorpsiyon esnasında küçük gözeneklerle sağlanan etkileşim büyük gözeneklere göre daha verimli gerçekleşmektedir. Eş sıcaklık eğrilerinin de çok rahat görüldüğü bu etkileşim sayesinde mikro gözeneklerde adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Genel olarak adsorpsiyon işlemlerinde mezo ve mikro gözenek açıklığına sahip adsorbentler tercih edilmektedir. Mikro gözenekler daha çok gaz ve buhar fazı adsorpsiyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Mezo gözenekelerde kılcalık yoğunlaşma durumu gözükmemektedir. Makro gözeneklerde ise gözenek açıklığının fazla olması eş sıcaklık eğrilerinin belirlenememesine neden olmaktadır. Bu doğrultuda adsorpsiyon kapasitesini düşüren makro gözenekli adsorbentler, adsorbsiyon işlemlerinde çok tercih edilen malzemeler değildir. Ancak büyük gözenekli yapıda olması ve molekül ağırlığı yüksek olan maddeleri eleme özelliği bulunmasından dolayı, molekül ağırlığı fazla malzemeleri adsorplamada makro gözenekler tercih edilmektedir (Genç 2005, Gürten 2008).

Resim 2.4’de elektron mikroskobu ile alınan görüntüdeki makro gözenek örneği aktif karbonun yüksek oranda gelişen gözenekliliğini belirtmektedir. İfade edilen alan $15.8 \mu \times 12.5 \mu$. ‘dir (İnt.Kyn.7).



Resim 2.4 Makro gözenekli aktif karbon örneği (İnt.Kyn.7).

Karbon yapısında mikro gözeneklerin olması buhar ve gaz fazlarının adsorpsiyonuna yeterli bir parametredir. Bu parametreye ek olarak çözeltilerde adsorpsiyonun gerçekleşmesi için makro ve mezo yapısının da olması gerekmektedir. Aktif karbonun yüzey kimyasının incelenmesi ile adsorbent verimliliği hakkında fikir edinilmektedir (Bansal and Goyal 2005). Şekil 2.4’de aktif karbon yapısındaki gözeneklilik açıkça belirtilmektedir.

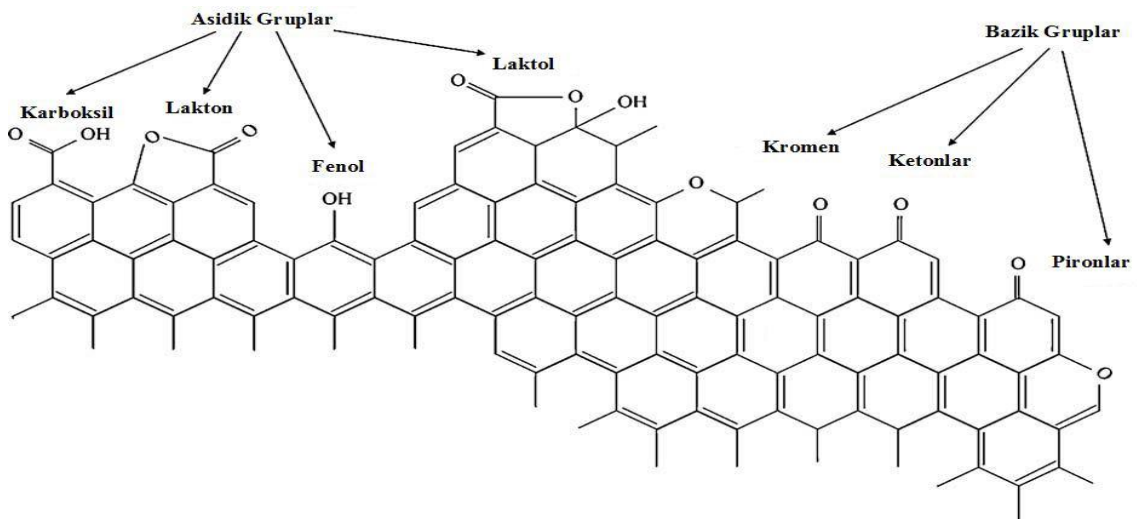


Şekil 2.4 Aktif karbon yapısındaki gözeneklilik (Zhang 2004).

2.2.2.3 Yüzey Fonksiyonel Grupları

Aktif karbonun adsorbent verimliliğini, porozite ve yüzey alanı özelliğinin yanında yüzey kimyası da etkilemektedir. Aktif karbonun yüzey kimyası ile ilgili bilgiler Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ile çok rahat bir şekilde elde edilebilmektedir (Shafeeyan and Daud 2010). Bunun haricinde X-Ray Difraktometresi (X-RD) ile de aktif karbonun kristalik yapısı çok rahat bir şekilde görülebilmektedir. Karbon yapısı için en baskın heteroatom oksijendir. En sık rastlanan karbon yüzeyindeki oksitler ise; fenolik gruplar, karboksilik gruplar, siklik peroksitler, lakton halkaları, kinon türünden yapı taşları ve asit anhidritleridir (Strelko *et al.* 2002).

Aktif karbonun içeriğinde oksijen, kükürt, karbon, fosfor, azot gibi farklı yapılar bulunabilmektedir. Aktif karbon içerisinde bu elementlerin bulunma şekli ve miktarı adsorbent hammaddenin kendine özgü yapısından ve ilave edilen aktivasyon ajanının kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır. Bunların yanında fonksiyonel gruplar aktif karbonların baziklik ve asidiklik özelliğini de belirlemektedir (Shafeeyan and Daud 2010). Şekil 2.5 'de aktif karbon yüzeyinde bulunan asidik ve bazik özellikler gösteren fonksiyonel gruplar belirtilmiştir.

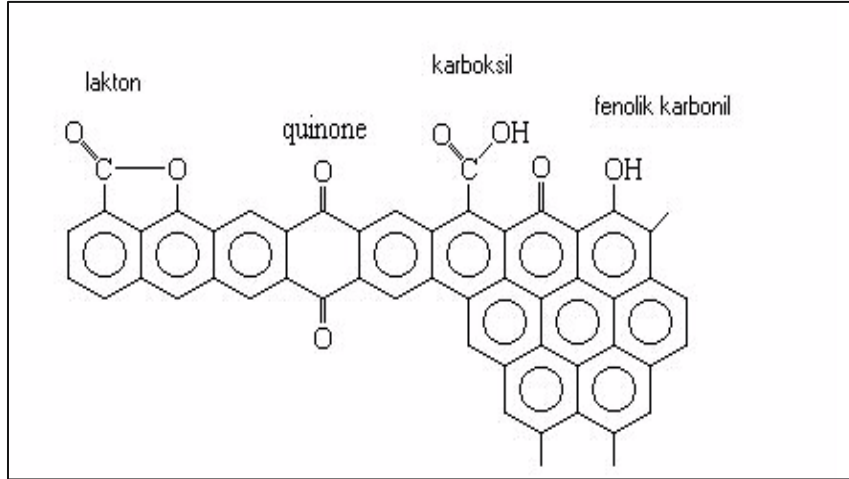


Şekil 2.5 Aktif karbonun yüzeyindeki fonksiyonel gruplar (Shafeeyan and Daud 2010).

Nötrallik çözeltinin pH değerini düşürebilme özelliği sağlayan hidrofilik yapıya sahip karbonlar asidik karbonlardır. Nötrallik veya asidik çözeltinin pH değerini yükseltmeyi

sağlayan hidrofobik özellikteki karbonlara bazik karbonlar denilmektedir (Kadlec 1979). Asidiklik durumu karboksilik gruplar ile fenolik gruplar sayesinde çok kolay bir şekilde açıklanabilmektedir. Fakat baziklik durumunun bu şekilde açıklanabilmesi mümkün değildir. Karbonun yüzeyindeki O_2 bileşikleri birçok metod sayesinde saptanabilmektedir. Bunlar Boehm metodu, su adsorpsiyonu ve sıcaklık programlı desorpsiyon yöntemleridir. Aktif karbonun içerisinde mineral maddeler de bulunmaktadır ve bu mineral maddeler aktif karbonun yapı özelliklerini de etkilemektedir. Aktif karbonda yaklaşık % 20 oranında bulunan mineral maddenin yapısı, aktif karbonun bileşimi ve cinsine göre değişmektedir (Kroschwitz 1992). Sıvı çözeltiler içerisinde metal iyonları, aktif karbondaki fonksiyonel gruplar sayesinde uzaklaştırılır. Fakat bu uzaklaştırma işlemi fonksiyonel gruplar ile iyonların kararlı yapıya sahip yüzey bileşiklerini oluşturması esasına bağlıdır. Yüzeydeki fonksiyonel grupların özellikleri doğrultusunda iyonların tutulması sağlanır. Aktif karbonun seçicilik ve adsorbentlik özelliği bu durumda önem kazanmaktadır (Orbak 2002).

Aktif karbon yapısında fonksiyonel gruplar halinde O_2 , H_2 , N_2 gibi heteroatomlar bulunmaktadır. Bu heteroatomlar arasında en baskın özellik gösteren heteroatom oksijendir. Bu fonksiyonel gruplar aktif karbonun polaritesini arttırırken reaksiyon merkezliği görevini de sağlamaktadırlar (Orbak 2002). Aktif karbonda, İnfrared analiz ile yahut kalsiyum asetat, diazometan, sodyum bikarbonat gibi tuz çözeltileri sayesinde iyon değiştirme işleminin yapılmasıyla karboksilik grupların varlığı belirlenebilmektedir (Cheremisinoff and Ellerbusch 1978). Şekil 2.6 'da aktif karbonun yapısında ihtiva eden fonksiyonel gruplar belirtilmiştir.

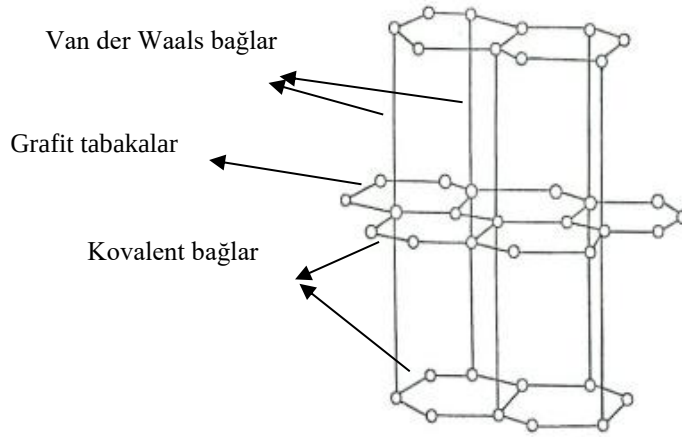


Şekil 2.6 Aktif karbonun fonksiyonel grupları (Mattson 1971).

2.2.2.4 Molekül ve Kristal Yapısı

Aktif karbonun kristal yapısı ile molekül yapısı ancak yüzey kimyasının çok iyi bir şekilde öğrenilmesinin ardından anlaşılabilir. Aktif karbon terimi haricinde bu terime çok benzeyen karbon siyahı terimi, aktif karbondan çok daha küçük iç yüzey alanı yapısına sahipken ikisini birleştiren nokta yapılarının saf grafitin yapısına benzemesidir. Aktif karbonun grafitin yapısına benzeyen mikrokristal yapısı karbonizasyon işlemi sırasında meydana gelmektedir. Aktif karbon ile grafitin kristal yapısını birbirinden ayıran durum, katmanlar arası mesafelerdir. Aktif karbondaki mesafeler 0,34 ile 0,35 nanometre arasındayken grafitte bu değer 0,335 nanometre civarındadır. Aktif karbonun mikrokristal yapısı grafitin yapısına göre, kafes yapı boşluğu ile içerisinde hidrojen ve oksijen gibi heteroatomlar bulundurmasından kaynaklı daha düzensizdir (Cheremisinoff and Ellerbusch 1978, Bansal and Goyal 2005). Aktif karbon adsorplama işlemlerinde kullanılırken karbon siyahı ise boyama işlemlerinde kullanılan bir maddedir.

Grafitte ait üç boyutlu kristal yapı şekil 2.7'deki gibidir;



Şekil 2.7 Grafit kristalleri yapısı (Cheremisinoff and Ellerbusch 1978).

2.2.3 Aktif Karbonun Adsorpsiyon Uygulamaları

2.2.3.1 Sıvı Faz Uygulamaları

Renkli yapılar gibi molekül ağırlığı yüksek maddelerin adsorpsiyonu, sıvı faz uygulamaları sayesinde gerçekleşmektedir. Mikro gözenekler, boyutundan dolayı bu yapıdaki maddeleri kabul edemezler. Bu nedenle makro gözenekli aktif karbonlar ile adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilir (Weber and Canale 1972). İdeal aktif karbonun boyutu adsorbat maddenin büyüklüğünden daha fazla olmalıdır ve çok daha fazla sayıda gözeneklilik içermelidir (Küçükgül 2004).

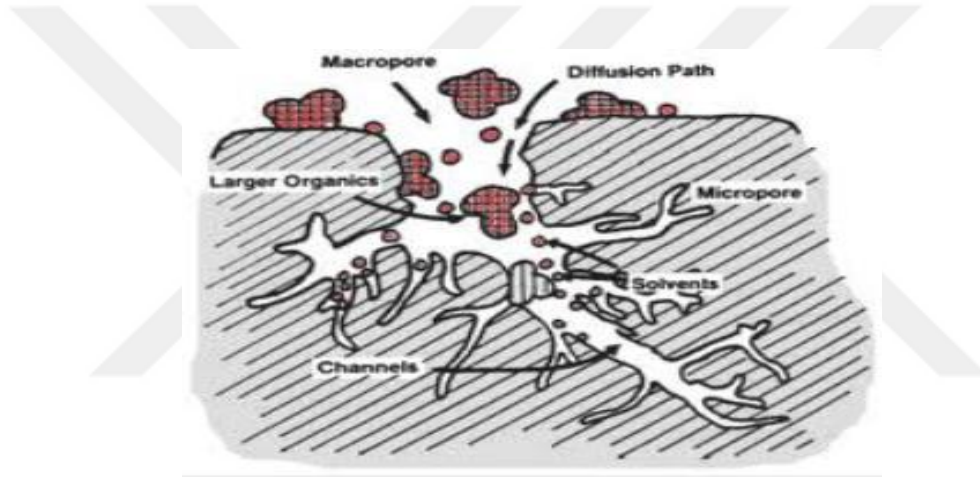
2.2.3.2 Gaz Fazı Uygulamaları

Gaz fazında adsorpsiyon uygulamaları gerçekleştirilirken, sıvı fazda kullanılan adsorbentlere göre daha güçlü ve yüksek yoğunluk değerindeki rijit granül haldeki aktif karbonlar kullanılmaktadır. Sıvı fazda gerçekleşen adsorpsiyon işleminde verimliliğin artması için büyük gözeneklilik istenirken gaz fazı uygulamalarında tam tersi olan küçük gözeneklilik durumu istenmektedir. Küçük gözeneklilik, organik buharlar için seçicilik oluşturduğundan ve adsorpsiyon işleminde yüksek verim sağladığından dolayı gaz fazı uygulamalarında daha çok tercih edilmektedir.

Aktif karbon ile gerçekleştirilen gaz fazı adsorpsiyon uygulamaları sayesinde;

- Endüstriyel uygulamalarda çözücülerin geri kazanımı,
- Havalandırma sistemleri kurulumunda filtrelerde gazların giderimi,
- Motorlu taşıtlarda egzoz filtreleri içerisinde zararlı gazların tutulması,
- Zehirli gazlardan korunabilme amaçlı gaz maskelerinin yapılması, gibi işlemler gerçekleştirilmektedir (Ioannidou and Zabaniotou 2007).

Şekil 2.8’de aktif karbonun çalışma prensibi açık bir şekilde gösterilmektedir;



Şekil 2.8 Aktif karbon çalışma prensibi (İnt.Kyn.8).

2.2.4 Aktif Karbon Üretimi

Yoğun karbon içeriğine sahip hammaddeye, inert bir gaz ortamında yüksek sıcaklık uygulamalarının ard arda gerçekleşmesi ile aktif karbon meydana gelmektedir. Karbon hammaddesine inert gaz ortamı sağlanması durumu aktivasyon olarak açıklanırken ardından sağlanan yüksek sıcaklıkta bırakma olayı ise karbonizasyon yani pirolizin son adımı olarak belirtilmektedir (Cheremisinoff and Ellerbusch 1978). Aktif karbonun gözenekleri tamamen karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri sonrası oluşmaktadır. Bu oluşum grafit tabakalarının parçalarının oksidasyonu yahut uçta bulunan grupların giderimi sonrası meydana gelmektedir. Grafitlerin sınırları arasında kalan kanallarda

bulunan 1000 Å'dan daha büyük çatlaklar makro gözenekler olarak adlandırılırlar. Grafit tabakaları içerisinde bu tabakalara paralel olan 10-1000 Å çapındaki yarıklar mikro gözeneklerdir (Şengül ve Küçükgül 2001).

Aktif karbonun üretim süreci fiziksel aktivasyon, kimyasal aktivasyon ve fizikokimyasal aktivasyon olmak üzere üç aşamadan geçmektedir (Gürten 2008). Fiziksel aktivasyon prosesinde karbonun karakteristik özelliği doğrultusunda inert ortamda, 350-900°C' deki sıcaklıklarda karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Gözenekli yapının meydana gelmesi ise karbonizasyon işlemi ardından malzemenin oksitleyici bir gaz ile (CO₂, su buharı gibi) aktive edilmesi sayesinde gerçekleşmektedir (Gürten 2008).

Kimyasal aktivasyon, hammaddenin aktifleşmesini sağlayacak kimyasal aktivasyon ajanları sayesinde gerçekleşmektedir. İlk olarak hammadde, belirlenen bir kimyasal (H₃PO₄, KOH vb.) ile etkileşime sokulur. Ardından belirlenen bir gaz ile (Örn. N₂) malzemeye inert ortamda yüksek sıcaklıklarda aynı anda karbonizasyon ve aktivasyon işlemi uygulanır. Aktivasyon işlemini gerçekleştiren kimyasal aktivasyon ajanları dehidrasyon ve oksidasyon görevi de görmektedir. Kimyasal aktivasyonu sağlayan kimyasallar H₃PO₄, KOH, ZnCl₂, K₂CO₃ şeklindedir (Gürten 2008).

2.2.4.1 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Karbon içeriği fazla olan, doğada kolay bulunabilen ve ekonomik açıdan maliyetin düşük olduğu tüm katı organik maddelerden aktif karbon üretimi sağlanabilmektedir. Aktif karbon hammaddelerinde aranılan diğer özellikler; hammaddelerdeki mineral içeriğinin az olması, hammaddenin karbonizasyon ve aktivasyona kolay uğrayabilmesi ve en önemlisi ise stok durumunda bozunmama özelliğine sahip olmasıdır (Gündüzoğlu 2008).

Antrasit ve grafit gibi maddeler adsorpsiyon işleminde istenilmeyen küçük ve fazla gözenekli yapılara sahiplerdir. Bu nedenle bu hammaddeler adsorpsiyon işleminde çok tercih edilmezler. Zor aktivasyona uğrayan yüksek karbonlu yapılar ve yaş kömürü gibi

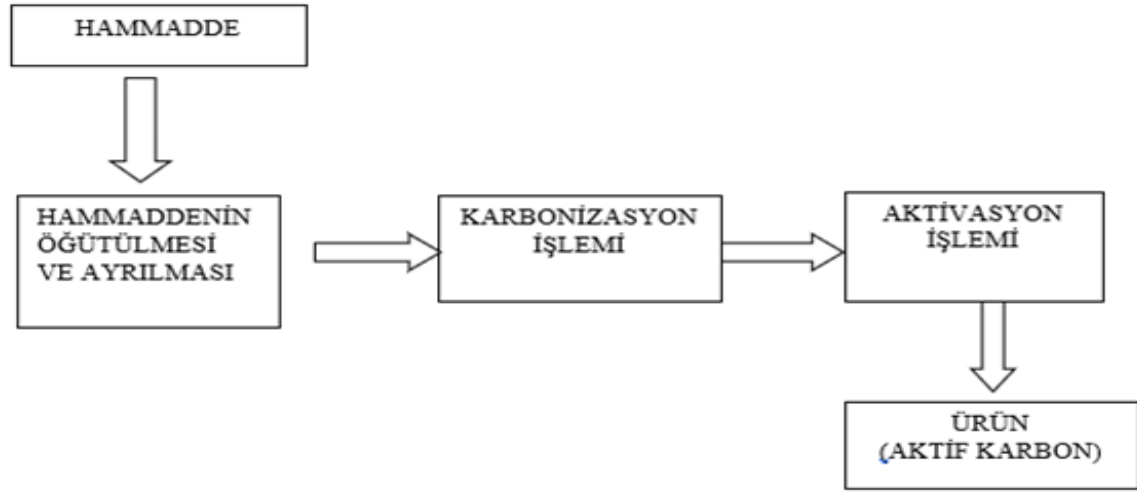
hammadeler için klor ve oksijen ile aktivasyon sağlanır ve uygun adsorpsiyon kapasitesine getirilir (Dertli 2004, Gündüzoğlu 2008).

2.2.4.2 Aktif Karbon Üretiminde Fiziksel Aktivasyon ve Karbonizasyon

İlk olarak karbonizasyon sürecinde gözenekler oluşur, ardından da aktivasyon işlemi gerçekleştirilerek gözeneklerin hacim ve yarıçapları artar. Hatta bunları takiben yeni gözeneklerin oluşumu da başlar. Gözenek boyut dağılımını belirleyen en büyük parametre karbonizasyon koşullarıdır. Aktivasyon esnasındaki kimyasal aktivasyon ajanının oksijen içeriği, karbon iskeletindeki reaktif kısmını da doğrudan etkiler. Aktivasyon derecesini belirleyen parametrelerden biri de gazın yapısı ve aktivasyon sıcaklığıdır (İlgar 2001, Marsh and Rodriguez 2006).

İki aşamadan oluşan fiziksel aktivasyonun ilk aşaması hammaddenin ısıl bozunması yani karbonizasyon işlemidir. Karbonizasyonu sağlanan hammaddenin aktivasyonu ise ikinci aşamadır. Karbon içeren hammaddede pirolitik ayrışma gerçekleşir ve bunun sonunda azot, oksijen, kükürt ve hidrojen ayrılır. Diğer aşamada ise düşük molekül ağırlığına sahip olan tüm uçucu maddeler, ardından da aromatik bileşikler ortamdaki ayrılır. Son aşamada H₂ gazının ortaya çıkmasıyla karbon yapıları kömür oluşur (Bandosz 2006). Karbonizasyon gerçekleştirildikten sonra adsorpsiyon için yetersiz gelen hammadde için karbondioksit veya hava atmosferi ile fiziksel aktivasyon uygulanır. Karbon atomuyla gazların reaksiyonu sonucunda katı yüzeyindeki maddeler uzaklaşır ve ardından gözenek hacmi ile yüzey alanı artışı sağlanarak gelişmiş mikro yapıdaki gözenekler elde edilir (Bandosz 2006). Genelde akışkan yataklı sistemler ile döner fırınlar sayesinde fiziksel aktivasyon ve karbonizasyon gerçekleşir (Othmer 1971).

Fiziksel aktivasyona ait akım şeması Şekil 2.9 'da açıkça gösterilmiştir.



Şekil 2.9 Fiziksel aktivasyon işlemine ait akım şeması

Geniş yüzey alanına sahip aktif karbon üretmenin bir diğer yöntemi de kimyasal aktivasyondur. Kimyasal aktivasyonda hammadde kimyasal aktivasyon ajanı ile aktifleştirilir. Ardından aktifleşen hammadde, inert gaz ortamında yüksek sıcaklıkta karbonizasyon işlemine tabi tutulur. Bu prosesde aktivasyon ve karbonizasyon aynı anda gerçekleşmektedir (UEIC 1986, Gürten 2008).

Kullanılan aktivasyon ajanına göre değişen karbonizasyon işlemi genellikle 673–1073 K arasındaki sıcaklıklarda sağlanmaktadır. Örneğin; KOH aktive edici kimyasalı 873–973 K’de, $ZnCl_2$ 773 K’ de, H_3PO_4 ise 1073 K’de ortamdan uzaklaşır. Üretilen aktif karbonun karakteristik özelliklerini karbonizasyon sıcaklığı belirlemektedir (Marsh 1987). Sıcaklık arttıkça gözenek hacmi ve yüzey alanı artarken bu doğrultuda katı hammaddenin ürün verimi azalır (Şentorun vd. 2006).

2.2.5 Aktif Karbon Türleri

Aktif karbonu sınıflandırırken yapısal özelliklerine bakarak sınıflandırma işlemi çok doğru bir işlem sayılmamaktadır. Çünkü aktif karbonların her bir yapısal özelliği kendilerine farklı özellikler katmakta ve farklı alanlarda tercih edilirken verimlilik parametrelerini değiştirmektedir. Aktif karbonlar genel olarak görünüşlerine göre ayrı

bir değerlendirmeye alındığında, genel adsorplama kapasitelerine bakılabilmektedir (Akyıldız 2007).

2.2.5.1 Toz Aktif Karbon

Tanecik halinde bulunan ve 100 μm 'den daha küçük boyutlara sahip ve ortalama yarı çap değerinin 15-25 μm aralığında bulunduğu aktif karbonlar toz aktif karbonlardır. Genelde baca gazı arıtımı ile sıvı faz uygulamalarında kullanılan bu aktif karbon türünün yüzey alanı oldukça geniş ve difüzyon mesafesi çok kısa bir aralıktadır. Uygulama işlemleri aktif karbonun çözeltiye eklenip 5 dakika ve 30 dakika süre aralığında karıştırılması, ardından da süzme işlemine tabi tutulması şeklinde gerçekleşir. Toz aktif karbonlar özeltiilerden renk giderme işlemleri ve geniş çapta tıbbi alanda kullanılmaktadır (Akyıldız 2007, Türkoğlu 2010). Resim 2.5'de toz aktif karbon örneği görölmektedir.



Resim 2.5 Toz aktif karbon (İnt.Kyn.9).

2.2.5.2 Granöl Aktif Karbon

Düzensiz partiküllere sahip olan granöl aktif karbonlar, toz aktif karbonlarla kıyaslandığında çok daha büyük tanecik boyutuna sahiptir. Bunun yanında yüzey alanı da küçüktür. Gaz veya sıvı faz uygulamalarında kullanımı çok rahattır (Akyıldız 2007, Türkoğlu 2010). Resim 2.6'da granöl aktif karbon örneği görölmektedir.



Resim 2.6 Granül aktif karbon (İnt.Kyn.9).

2.2.5.3 Silindir Aktif Karbon

Basınç altında sıkıştırılan ve 0,8-5 milimetre aralığında çapa sahip olan silindir görünümlü aktif karbonlara silindirik aktif karbonlar denilmektedir. Yüksek mekanik dayanım, düşük basınç ve az miktarda toz içerdiğinden dolayı genellikle gaz fazı uygulamalarında tercih edilirler (Gündoğdu 2010). Resim 2.7’de silindir aktif karbon örneği görülmektedir.



Resim 2.7 Silindir aktif karbon (İnt.Kyn.10).

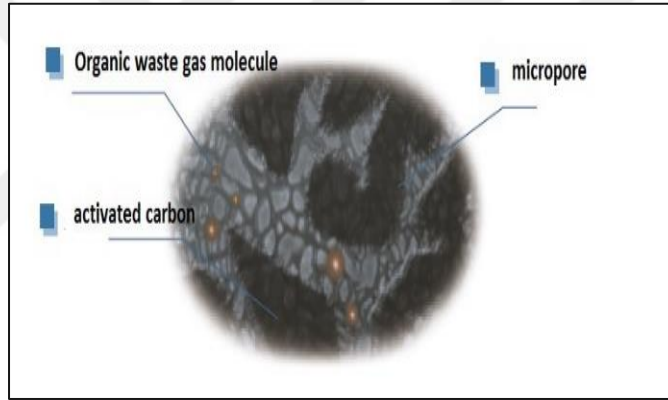
2.2.5.4 Küresel Aktif Karbon

Küresel aktif karbonlar; katranın naftalin ve tetralin içerisinde eritilmesi, ardından da kürelerin nafta çözücüsü ile temas ettirilip naftalinin ekstraktesinin gerçekleşmesiyle elde edilir. Gözenek yapıları belirgin hale gelmiş malzeme, % 30 oranındaki oksijen bulunduran oksidasyon gazlarının ortamında 423-973 K sıcaklıklarına kadar ısıtılır

(Türkoğlu 2010). Resim 2.8’de küresel aktif karbon örneği, Şekil 2.10’da ise küresel aktif karbonun adsorpsiyon şekli görülmektedir.



Resim 2.8 Küresel aktif karbon (İnt.Kyn.9).



Şekil 2.10 Küresel aktif karbonun adsorpsiyon yapısı (İnt.Kyn.11).

2.2.5.5 Polimer Kaplanmış Aktif Karbon

Fennimore ve çalışma arkadaşı tarafından gözenekli karbonların etrafına ince tabakalar halinde geçirgen polimerler kaplanmıştır. Bu kaplama pürüzsüz bir kaplamadır. Bu şekilde oluşan aktif karbonlara polimer kaplanmış aktif karbonlar denilmektedir (Fennimore *et al.* 1978).

2.2.6 Aktif Karbonun Diğer Adsorbentlere Göre Avantajları

Aktif karbonlar; adsorpsiyon sırasında verimliliği arttırmada büyük önem gösterirken belirli parametreleri sayesinde adsorpsiyon işlemlerinde diğer adsorbentlere göre daha çok tercih edilmektedirler. Bu parametreler;

- Aktif karbonlarda ayırma yahut saflaştırma işlemi gerçekleştirilmeden önce nem alımı işlemine ihtiyaç duyulmaması,
- Apolar veya düşük polarlık özelliği gösteren moleküllerde dahi adsorplama özelliği gösterebilmesi,
- Geniş iç yüzeye sahip olması,
- Gözenekliliği sayesinde çok iyi adsorbent özelliği göstermesi, gibidir (Yang 2003).

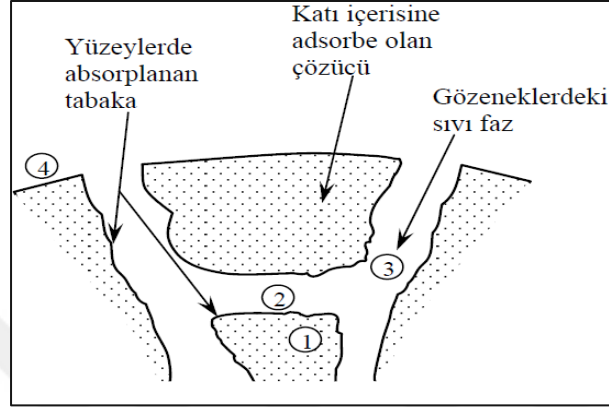
2.2.7 Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Geçmişten günümüze dek aktif karbon kullanım alanları giderek artmaktadır (Köseoğlu 2005). Aktif karbonlar genellikle; gaz fazı uygulamalarında gazların saflaştırılması ve arıtımında, elektronik sistemlerinde, farklı karışımları birbirinden ayırmada, savunma sanayisinde, sağlık sektöründe, gıda işlemlerinde saflaştırma amaçlı ve en önemlisi su arıtma sistemlerinde atık su arıtımında kullanılmaktadır. Arıtma işleminde genellikle biyolojik arıtma yöntemi ve fizikokimyasal arıtma yöntemleri uygulanmaktadır. Bu işlemlerin zorluğu nedeniyle aktif karbonlardan, çözültide asılı kalan parçacıkların ayrılması işlemi amacıyla yararlanılmaktadır (Küçükgül 2004, Köseoğlu 2005).

2.3 Adsorpsiyon

Bir sıvı madde yahut bir katı maddenin sınır yüzeyinde derişiminin değişmesi olayına adsorpsiyon denilmektedir. Adsorpsiyon, maddenin sınır yüzeyindeki moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemesi sonucu meydana gelmektedir (Perry and Green 1984). Adsorpsiyon olayında; üzerinde adsorbsiyon işleminin gerçekleştiği maddeye adsorbent denilirken adsorbent üzerinde birikim gösteren bileşiklere adsorbat denilmektedir (İnt

Kyn.12). Eğer adsorpsiyon işlemi ile absorpsiyon aynı zamanda meydana geliyorsa ve bu işlemler sırasında yüzey çökmesi oluşuyorsa bu olaya da sorpsiyon denilmektedir. (Pattersen and Murray 1970). Şekil 2.11’de katı adsorbent madde tarafından gaz veya sıvının adsorplanma durumu gösterilmektedir.



Şekil 2.11 Adsorbentte gerçekleşen adsorpsiyon olayı (Perry and Green 1984).

Şekil 2.11’de taşınım olayındaki kademelerin yerleri ve fiziksel yapısı gösterilirken üzerindeki numaralar da kütle transfer mekanizmasını belirtmektedir. Her bir kademe, matematiksel olarak farklı şekilde incelenebilmektedir (Perry and Green 1984). Bir numaralı kademeye, tanecik fazlı difüzyon olarak da adlandırılabilen adsorplanmış durumdaki difüzyon denilmektedir. İki numaralı kademeye, faz sınır tabakalarında gerçekleşen tepkime kademesi denilmektedir. Üç numaralı kademede taneciklerin içerisinde sıvı fazda gözenek difüzyonu gerçekleşir. Dört numaralı kademede sorbent taneciklerin dış kısımları ve onun etrafındaki akışkan olan faz arasında karşılıklı kütle transferi gerçekleşir (Perry and Green 1984).

Adsorbentin bulunduğu faz durgunsa; adsorpsiyon hızı çok yavaş gerçekleşir ve bu durum ilk aşama olarak adlandırılır. Akışkan tabakası durgun halden hareketli duruma geçerse yüzey tabakasında incelme gerçekleşir ve adsorpsiyon olayı hız kazanır bu olay da ikinci aşama olarak adlandırılır. Son aşamada adsorpsiyon aşırı hızlı gerçekleşir ve hız belirleyici aşama olarak adlandırılır. Adsorpsiyon sırasında ilk dakikalar boyunca ikinci aşama gerçekleşirken geriye kalan sürede üçüncü aşama gerçekleşmektedir (Keskin vd 2003).

Adsorpsiyon işlemi endüstriyel çalışmalarda genel olarak; atık su arıtmaları, su arıtımı, gazlardan nem uzaklaştırılması işlemleri, renk ve koku giderim işlemleri, tat giderim işlemleri, ağır metallerin giderimi gibi uygulamalarda kullanılmaktadır (Belser 2014).

2.3.1 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon olayı fiziksel (Van der Waals adsorpsiyonu), kimyasal ve değişim adsorpsiyonları olmak üzere üç şekilde gerçekleşebilmektedir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun başlıca belirleyici özellikleri Çizelge 2.1’de görülmektedir (Berkem *et al.* 1994).

Çizelge 2.1 Fiziksel ile kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar (Berkem *et al.* 1994).

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbent	Bütün katılar uygun	Bazı katılar uygun
Adsorbat	Kritik sıcaklık altı gazlar	Kimyasal reaktif gazlar
Kaplanma	Çoklu tabaka	Tekli tabaka
Adsorpsiyon ısısı	20-40 kJ/mol	>80 kJ/mol
Adsorpsiyon hızı	273 K’de hızlı	273 K’de yavaş
Desorpsiyon	Kolay	Zor

2.3.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorbat ve adsorbent maddeler arasında herhangi bir elektron alışverişi ve elektron paylaşımının olmadığı, zayıf Van der Waals bağlarıyla adsorbent yüzeyindeki aktifleşmiş bölgeler ile adsorbat molekülleri arasında etkileşimin gerçekleştiği adsorpsiyon çeşidine fiziksel adsorpsiyon denilmektedir. Yüzeyde tutulan moleküllerin geri bırakılması olayına da desorpsiyon denilmektedir (Başural 1996, Dinçer 2007). Fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamda aktivasyon enerjisi çok düşüktür ve bundan dolayı işlem için yüksek sıcaklık gerekmez. Fiziksel adsorpsiyon işleminde yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaması ve bu işlemin desorpsiyon özelliğine de sahip olması endüstriyel alanda çokça tercih edilmesini sağlamaktadır (Onyanha *et al.* 2008, Yuana *et al.* 2009, Bozkaya 2010).

2.3.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon işleminde fiziksel adsorpsiyondaki gibi zayıf Van der Waals bağları yerine daha güçlü olan iyonik ve kovalent bağlar sayesinde süreç gerçekleşir. Bu işlemde tersinirlik durumu söz konusu değildir (Sarıkaya 2003). Kimyasal adsorpsiyondaki enerji, fiziksel adsorpsiyon enerjisine göre daha yüksektir; kimyasal adsorpsiyonun hızı, fiziksel adsorpsiyon hızına göre daha yavaştır (Üstün 2005).

2.3.1.3 Değişim Adsorpsiyonu

Bir diğer adı da iyonik adsorpsiyon olan değişim adsorpsiyonunda iyonlar elektrostatik çekim kuvveti etkisiyle adsorbent yüzeyindeki yüklü alanlara tutunur. Buradaki önemli konu, adsorbentle adsorbat moleküllerinin iyon yükleri ve adsorbent molekülünün gözenek yapısıdır.

2.3.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

Adsorpsiyon sürecini etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Adsorpsiyon olayında; adsorbent ve adsorbat seçimi, birbirine uyumları, ortam şartlarının uygunluğu gibi parametreler çok önemlidir. Uygulanan adsorpsiyon işlemine hangi parametrenin daha çok etki ettiği proses başlangıcında belirlenmelidir (Weber 1972, Bansal and Goyal 2005, Florence and Siewmann 2009). Burada adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden; adsorbent özellikleri, adsorbat özellikleri, adsorpsiyon ortamının özellikleri ve adsorpsiyon izotermine değinilmiştir.

2.3.2.1 Adsorbent Özellikleri

Adsorpsiyon uygulamasında verimliliği etkileyen en önemli parametrelerden biri adsorbenttir. Adsorbentin gözenekliliği, yüzey alanı genişliği, gözenek yapısı doğrudan adsorpsiyon olayını şekillendirir. Adsorbent yüzey alanının geniş olması; yüzey alanı genişledikçe daha fazla molekül tutulabileceğinden adsorpsiyon için önemli bir parametredir. Adsorplanacak malzemenin cinsine ve adsorpsiyon işleminin

uygulanacağı ortama (faza) göre, uygun adsorbent malzemesi seçilmelidir (Weber 1972).

Adsorbent seçiminde önemli olan bir diğer parametre de gözeneklilik konusudur. Adsorpsiyon esnasında makro gözenekler adsorbatın adsorbent içerisine nüfus etmesini, mezo gözenekler daha iç kısımlara doğru ilerlemesini, mikro gözenekler ise yüzeyde moleküllerin tutulmasını sağlamaktadır (Othmer 2008). Adsorbent maddenin küçük parçalara ayrılması ile birim hacimde tuttuğu molekül sayısının artması sağlanır. Bu sebeple adsorbent maddenin tanecik boyutundaki değişim de adsorbsiyonu doğrudan etkiler. Ayrıca adsorbentin yapısındaki fonksiyonel gruplar da adsorbatın yüzeye çekilmesinde çektiği molekül büyüklüğünü belirleyeceğinden adsorpsiyon işleminde belirleyici parametreler olarak bilinirler (Özçimen 2007, Othmer 2008).

2.3.2.2 Adsorbat Özellikleri

Adsorplanacak maddenin sudaki çözünürlüğü yüksekse (hidrofiliklik) adsorpsiyon özelliği artacaktır. Bir diğer özellik de adsorbat maddenin büyüklüğüdür. Özellikle endüstriyel çalışmalarda adsorpsiyonun belirleyici parametresi olarak adsorbat büyüklüğüne dikkat edilmektedir. Adsorbat maddenin moleküllerinin adsorbent maddenin merkezine ulaşabilmesi için adsorbent maddenin gözenek genişliğinden daha küçük olması gerekmektedir (Weber 1972, Bansal and Goyal 2005, Florence and Siepmann 2009).

2.3.2.3 Adsorpsiyon Ortamının Özellikleri

Adsorpsiyonun kapasitesini; adsorpsiyon ortamının sıcaklığı, pH'ı ve ortamdaki molekül çeşitliliği belirlemektedir. Adsorpsiyon uygulamasında endotermik ortamda adsorplama kapasitesi artarken ekzotermik ortamda ise bu kapasite azalmaktadır (Resmi Gazete 2004, Li *et al.* 2008).

2.3.3 Adsorpsiyon İzotermi

Sıcaklığın değişmediği ortamda adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi veya basıncı arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denilmektedir. Aktif karbonun adsorplanacak maddeyi ne kadar adsorplayabileceği konusu ile ilgili fikir adsorpsiyon izotermi sayesinde edinilir (Akyıldız 2007).

2.3.3.1 Freundlich İzotermi

Belli miktarda adsorbent tarafından adsorplanan madde; basınç ve derişim sayesinde önce hızla artmakta olup ardından katı adsorbent yüzeyi üzerinde gaz molekülleri tamamen doygun hale geldiğinde artış yavaşlamaktadır. Freundlich izoterminin temelini alan bu olay; su ile atık suyun işlenmesi gibi proseslerde adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerini tanımlamakta sıkça kullanılmaktadır.

Bu izotermin matematiksel şekilde ifadesi denklem 2.1’de belirtilmektedir;

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.1)$$

q_e = m kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı

C_e = adsorplanılan madde derişim değeri

K_f = adsorbent ve adsorbat ile sıcaklığa bağlı sabit

n = adsorbent ve adsorbat ile sıcaklığa bağlı sabit (Freundlich 1906).

2.3.3.2 Langmuir İzotermi

Özellikle kimyasal adsorpsiyon sistemlerinde olmak üzere birçok durumda doymuşluk durumuna ulaşılmaktadır. Bir x/m değeri adsorbent üzerinde kaplı haldeki adsorplanan gazın monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılık gelen sınır değerdir.

Bu değeri açıklayamayan Freundlich izotermi üzerine Irving Langmuir tarafından yüzeyde gerçekleşen kimyasal adsorplamanın tek moleküler tabaka şeklinde olduğu Langmuir izotermiyle belirtilmiştir.

Bu izotermin matematiksel şekilde ifadesi denklem 2.2’de belirtilmektedir;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L \cdot C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2.2)$$

q_e = m kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı

q_m = m kütlesinin adsorpladığı maksimum madde miktarı

C_e = adsorbat maddenin derişimi

K_L = adsorbent ve adsorbat ile sıcaklığa bağlı sabit (Langmuir 1916).

2.3.3.3 Redlich-Peterson İzotermi

Redlich-Peterson izotermi sayesinde Freundlich ve Langmuir izotermi bir araya getirilerek tek bir eşitlik ile anlatılmıştır.

Bu izotermin matematiksel şekilde ifadesi denklem 2.3’de belirtilmektedir;

$$q_e = \frac{K_{PR} \cdot C_e}{1 + A \cdot C_e^{bR}} \quad (2.3)$$

K_{PR} , A_{PR} , b_R (1/g) = Redlich-Peterson izoterm sabitleridir (Redlich 1959).

2.3.3.4 Temkin İzotermi

Temkin izotermi ile Freundlich eşitliğine farklı bir bakış açısı getirilmiş olup adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün üstel değil doğrusal olduğu belirtilmiştir.

Bu izotermin matematiksel şekilde ifadesi denklem 2.4’de belirtilmektedir;

$$q_e = \frac{R.T}{b_T} \ln(A_T \cdot C_e) \quad (2.4)$$

A_T, B_T (l/mmol)= Temkin izoterm sabiti

R (J/mol.K)= Gaz sabiti

T = Kelvin cinsi mutlak sıcaklık (Aharoni and Sparks 1991).

2.3.3.5 Toth İzotermi

Heterojen yapısındaki adsorbentlerin kullanıldığı adsorpsiyon işlemlerindeki sistemleri ifade eden bir izotermdir. Bu izoterm, adsorpsiyon merkezlerinin genellikle düşük adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu varsayımındadır.

Bu izotermin matematiksel şekilde ifadesi denklem 2.5’de belirtilmektedir;

$$q_e = \frac{K_t \cdot C_e}{(a_t \cdot C_e)^{1/t}} \quad (2.5)$$

K_t, a_t, t = İzoterm sabitleri (Toth 1971).

2.3.3.6 Sips İzotermi

Langmuir-Freundlich olarak da adlandırılabilen bu izoterm, Sips izotermidir.

Bu izotermin matematiksel şekilde ifadesi denklem 2.5’de belirtilmektedir;

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \cdot C \cdot (1-\theta)^2 - k_d \cdot \theta^2 \quad (2.6)$$

Bu denklemin m adsorpsiyon merkezi ve denge varsayımı altında türetilmiştir (Dany *et al.* 2004).

2.3.3.7 Brunauer, Emmett ve Teller (B.E.T.) İzotermi

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından aşağıdaki varsayımlar yapılmıştır;

- Adsorbent üzerinde çoklu moleküler tabakalar oluştuktan sonra tek moleküler tabaka halinde kaplanmaktadır,
- Adsorpsiyon dengesi gerçekleştikten sonra her bir tabaka için denge durumu oluşmaktadır.

Bu izotermin matematiksel şekilde ifadesi denklem 2.7’de belirtilmektedir;

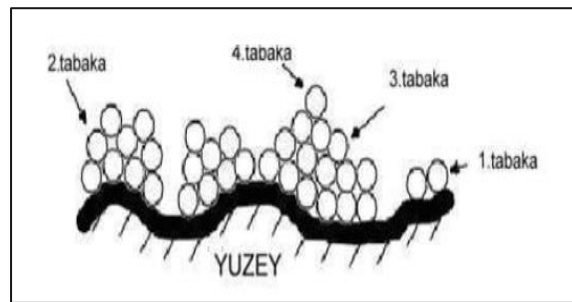
$$V = V_m \frac{C \times P}{(P_0 - P) \times \left[1 + \frac{(C-1) \cdot P}{P_0}\right]} \quad (2.7)$$

V = P basıncı ile T sıcaklığında adsorplanan gazın standart koşullarda hesaplanmış hacmi

P_0 = T sıcaklığında adsorplanan gazın doymuş buhar basıncı

V_m = Adsorbent yüzeyinin moleküler tabaka ile kaplanması halindeki gaz hacminin standart koşul değeri

C = Herhangi bir sıcaklıktaki sabit değeri (Brunauner *et al.* 1972).



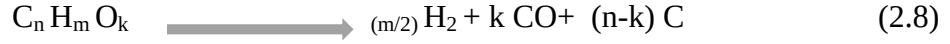
Şekil 2.12 Adsorbent üzerindeki çoklu moleküler tabakaların gösterimi (Kayacan 2007).

2.3.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Zamana bağılı bir süreç olan adsorpsiyona göre, bu işlemin sistem tasarımının yapılması için adsorpsiyon mekanizmasının kinetiğinin belirlenmesi gerekmektedir. Adsorpsiyon mekanizma ve süresi pH, karıştırma, fiziksel ve kimyasal özelliklere bağlıdır (Özacar vd. 2008). Ayrıca adsorpsiyon hız sabitlerinin bilinmesi de adsorpsiyon süresi için önemli parametredir (Li *et al.* 2008).

2.4 Piroliz

İnert yahut vakumlu ortamda gerçekleşen organik maddelerin ısı bozunma durumuna piroliz denilmektedir. Piroliz ile organik maddeler, oksijensiz ortamda bozunmaktadır. Ardından da katı, sıvı, gaz ürünlerin oluşumu gerçekleşmektedir (Iwasaki 2003, Qi *et al.* 2007). Piroliz işlemi yaklaşık 1920'li yıllardan beri kullanılmaktadır. Bu işlem genellikle 400-800°C'ler arasında gerçekleşir. Pirolizi gerçekleştirecek malzeme için bu aralıktaki en uygun, en çok verim elde edilen sıcaklık belirlenerek proses devam ettirilir (Veringa 2005, Schuck 2006). Piroliz sayesinde doğal haliyle değerlendirilmesi zor olan biyokütlelerden çok daha değerli olan sıvı, katı, gaz maddeler elde edilmektedir. Bunun yanında biyokütle hammaddelerinden çeşitli yakıtlar ve verimli aktif karbon hammaddeleri elde edilebilmektedir. Önemli biyokütlelerden olan lignoselülozik materyallerden piroliz işlemi sonucu katılar, sıvılar ve yoğun yanıcı özellikte gazlardan meydana gelen gaz karışımları elde edilir (Türe 2001). Piroliz metodunun asıl amacı piroliz işleminin gerçekleştirileceği malzemeden en çok verimi elde edebilmek için en uygun sıcaklığı, süreci ve diğer parametreleri bulmaktır (Mohammed *et al.* 2017). Piroliz sonucu oluşan katı üründe; elementel karbon, organik materyeller ve hidrojen bulunmaktadır. İçerik bakımından zengin olan bu maddeden endüstriyel alanda oldukça fazla yararlanılmaktadır (Goyal *et al.* 2006). Endüstride; genellikle endüstriyel kazanlar için değişik şekilde katı yakıt olarak (Liew *et al.* 2018), adsorpsiyon işlemlerinde aktif karbon olarak, kültür mantarlarında biyofertilizatör olarak (Nam *et al.* 2018), toprak verimliliğinin artırılmasında ve daha birçok uygulamada ana malzeme olarak kullanılmaktadır (Goyal *et al.* 2006, Visioli *et al.* 2016). Ana piroliz reaksiyonu denklem 2.8'deki gibidir:



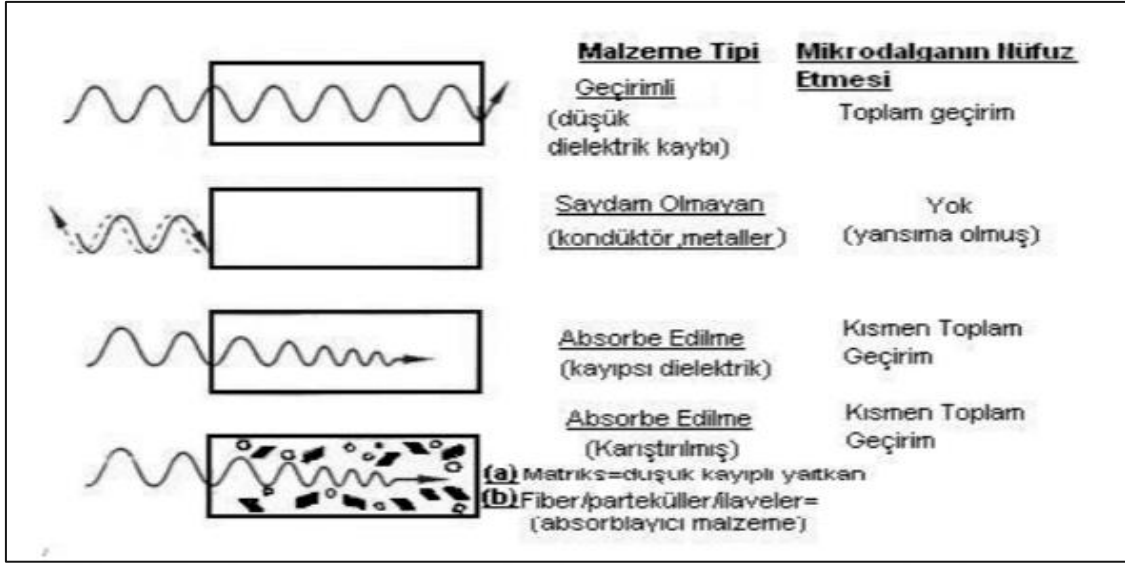
Piroliz işleminde ortamdaki; sıcaklık, ısıtma hızı, basınç, katalizörler, alıkonma süresi, parçacık boyutu piroliz verimini önemli derecede etkilemektedir (Iwasaki 2003). Piroliz işlemi; yavaş piroliz, hızlı piroliz ve flaş piroliz olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Piroliz yöntemlerini birbirinden ayıran parametreler sıcaklık aralığı, ısıtma hızı ve alıkonma süreleri şeklindedir. Piroliz işlemi, geleneksel fırında oksijensiz ortamda yavaş yakma işlemi ile ve mikrodalga fırın ile oksijensiz ortamda hızlı yakma işlemi ile gerçekleştirilebilmektedir.

2.4.1 Konvansiyonel Piroliz

Uzun sürede ve kademeli ısıtma ile hammaddeyi, oksijensiz ortamda yakma olayına konvansiyonel (yavaş) piroliz denilmektedir. Konvansiyonel piroliz işleminde ısıtma hızı 1 °C/s'nin altında, çalışma sıcaklığı 300-700 °C aralığında, alıkonma süresi ise 450 saniyeden daha fazladır. Genellikle 500-550°C arasındaki çalışma sıcaklıklarında verimli sonuçlar alınmaktadır (Motasemi and Afzal 2013, Papari and Hawboldt 2015, Chen *et al.* 2016, Kan *et al.* 2016, Saber *et al.* 2016). Bu yöntem ile gerçekleşen piroliz sonrası elde edilen sıvı ürün kolay depolanabilir ve taşınabilir özelliktedir. Ayrıca bu sıvı ürün hem yakıt olarak hem de dizele eşdeğer sayılabilecek bir ürün olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında konvansiyonel piroliz sonunda elde edilen katı maddeler de yakıt ve aktif karbon olarak kullanılmaktadır (Qi *et al.* 2007).

2.4.2 Hızlı Mikrodalga Destekli Piroliz

Dalga boyu 1 milimetre ile 1 metre arasında olan ve 0.3 GHz civarındaki frekanslardaki deiyonize elektromanyetik radyasyonlara “mikrodalga enerjisi” denilmektedir. Bu enerji ilerlemesi uzayda ışık hızında gerçekleşmektedir (Yağmur 2003). Şekil 2.13’de çeşitli malzemelerin mikrodalga enerjisiyle etkileşimi görülmektedir.



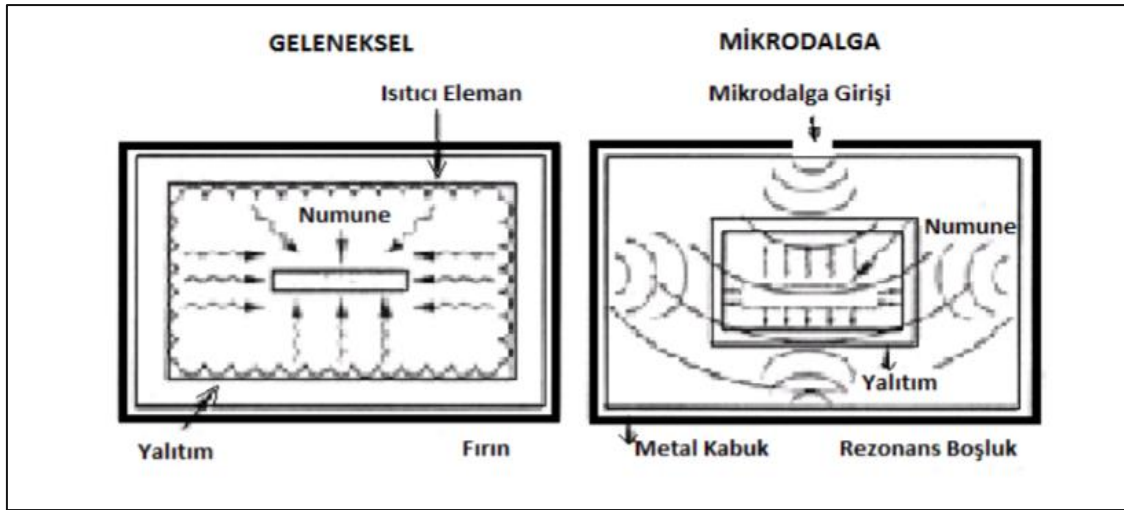
Şekil 2.13 Malzeme tiplerinin mikrodalga etkileşimi (Yağmur 2003).

Mikro dalga fırınındaki vakum (magnetron) tüpü ile doğru akıma sahip elektrik enerjilerinden mikrodalgalar oluşur ve bu şekilde mikrodalga fırını çalışmaya başlar. Mikrodalga fırını, su moleküllerinin rezonans frekansı olan 2.450 MHz 'lık frekansla çalışmaktadır. Bu frekanstaki ışıma en çok su molekülleri tarafından sağlandığı için ışımaya maruz bırakılan maddeler de içerisinde ihtiva eden su molekülleri sayesinde adsorplanmaktadır. Dalgaların dalga boyları ve frekansları arasında ters bir orantı vardır. Mikrodalga fırınında dalgaların frekansı normal fırın sistemine göre düşüken dalga boyları ise normal fırın sistemine göre daha yüksektir (Jones *et al.* 2002). Mikrodalga fırını ile gerçekleştirilen hızlı piroliz yönteminde; ısıtma hızı 10-300 °C/s aralığında, çalışma sıcaklığı 550-1250 °C aralığında, alıkonma süresi ise 05-20 s. aralığındadır. Flaş piroliz yönteminde ise ısıtma hızı 100 °C/s'den daha fazla, çalışma sıcaklığı 800-1300 °C aralığında, alıkonma süresi ise 0,5 saniyeden daha azdır (Motasemi and Afzal 2013, Papari and Hawboldt 2015, Chen *et al.* 2016, Kan *et al.* 2016, Saber *et al.* 2016).

Genellikle hızlı piroliz ve flaş piroliz yöntemleri ile ürün verimliliğinin ve enerji tasarrufunun sağlanması, analizin daha kısa sürede gerçekleşmesi gibi avantajlar elde edilmesi nedeniyle bu piroliz yöntemlerinin, konvansiyonel piroliz yöntemine göre daha

umut verici yöntemler olduğu elirlenmiştir. Bu piroliz yöntemleri ile ilgili araştırmalar da giderek artmaktadır (Papari and Hawboldt 2015, Chen *et al.* 2016, Saber *et al.* 2016).

Konvansiyonel yöntemle uygulanan piroliz işlemlerinde piroliz yüzeyde gerçekleşir ve yavaş yavaş yüzeyden malzemenin derinliklerine doğru inmektedir. Fakat bir diğer işlem olan mikrodalga piroliz yönteminde mikrodalga enerjileri direk malzemenin derinlerine nüfus eder. Bu şekilde piroliz işlemi, malzemenin her bölgesinde eşit şekilde gerçekleşebilmektedir (Zhang *et al.* 2017). Bu iki yöntem arasındaki fark Şekil 2.14’de görülmektedir.



Şekil 2.14 Konvansiyonel ısıtma ile mikrodalga ısıtmanın şematik gösterimi (İnt.Kyn.13).

Hızlı mikrodalga destekli pirolizin verimliliğini, piroliz işlemi uygulanacak hammaddenin cinsi önemli derecede etkilemektedir. Biyokütle hammaddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri mikrodalga pirolizi direk yönlendirmektedir (Zhang *et al.* 2017).

2.4.3 Mikrodalga Piroliz Sisteminin Konvansiyonel Pirolize Göre Avantajları

Hızlı mikrodalga destekli piroliz sisteminin konvansiyonel piroliz yöntemine göre pek çok avantajı bulunmaktadır. Bunlar aşağıda belirtildiği şekildedir;

- Mikrodalga fırınında; ısı kaynağı ve ısıtılan malzeme ile doğrudan temas sağlanmaz, konvansiyonel ısıtımında direkt temas sağlanır.
- Mikrodalga fırınında; daha kısa sürede daha yüksek sıcaklıklara ulaşılırken alıkonma süresi konvansiyonel yöntemle göre çok daha fazla azalır.
- Mikrodalga fırını sisteminde dalgalar aynı anda homojen bir şekilde ısıtılan malzemenin her noktasına nüfus ederken, konvansiyonel sistemde malzemeye yüzeyden malzemenin iç noktasına doğru kademeli bir şekilde inen temas sağlanır.
- Mikrodalga fırınına daha yüksek ve seçici ısıtma sağlanır.
- Mikrodalga sisteminde daha az ekipmana ihtiyaç duyulur.
- Mikrodalga sistemi ile uygulanan işlem konvansiyonel sisteme göre daha kısa sürede gerçekleşir.
- Mikrodalga sisteminde enerji tasarrufu daha yüksektir (Zlotorzynski 1995, Will *et al.* 2004, Lam and Chase 2012, Gawande 2014).

Hızlı piroliz yönteminin konvansiyonel (yavaş) piroliz yöntemine göre en büyük avantajı ise piroliz yönteminde önemli parametre olan elde edilen uçucu ürün veriminin hızlı piroliz yönteminde daha yüksek olmasıdır. Konvansiyonel-yavaş piroliz yönteminde ısıtma hızının düşük, alıkonma süresinin fazla olmasından dolayı yavaş pirolizde oluşan uçucu ürünler kraking ve tekrar katıya dönüşme reaksiyonları verebilmektedir. Bu ise uçucu ürün verimini azaltan bir faktördür (Bridgwater and Peacocke 2000, Raveendran *et al.* 1998). Selüloz, hemiselüloz ve lignin tarafından mikrodalga enerjilerinin emilim kapasitesi çok yüksektir. Bu nedenle bu maddeler mikrodalga emiciler olarak adlandırılırlar (Suriapparao and Vinu 2015). Belirtilen tüm bu nedenlerden dolayı; önemli bir biyokütle olan kamışın pirolizi, daha çok hızlı mikrodalga destekli piroliz işlemleri ile gerçekleştirilmelidir.

2.5 Literatür Taraması

Lam vd. (2017), kimyasal aktivasyonla aktifleştirmiş oldukları portakal kabuklarına hızlı mikrodalga destekli piroliz yöntemini uygulayarak boya çözeltilerinden boyayı adsorplamak amacıyla boya adsorbenti oluşturmuşlardır. Bu adsorbenti oluşturabilmek amacıyla mikrodalga piroliz sistemini oluşturup optimize etmişlerdir. NaOH ve KOH

kimyasalları ile 1:1 oranında distile suyla hazırlanan çözeltiler ile aktivasyon sağlamışlardır. Mikrodalga sistemini optimize edip piroliz işlemine hazırlamaları ardından sistem sıcaklığını ölçmek nedeniyle K tipi termokapl kullanmışlardır. Mikrodalga sistemi ile 112 °C/dk 'lık hızlı bir ısıtma hızı, 460-490 °C arasındaki düşük sıcaklıklarda toplamda 25 dakikalık bir sürede aktif karbon oluşumu sağlamışlardır. Oluşan % 85'lik katı verimine sahip aktif karbonun yüzey alanı 1350 m²/g olarak ölçülmüş olup Malakit yeşil boyası ile hazırlanan fiziksel testlerden yüksek verimli sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışma doğrultusunda araştırmacılar, hızlı mikrodalga destekli piroliz işleminin kimyasal aktivasyon ile yüksek verimde sonuçlar verdiğini ve bu yöntemle portakal kabuğundan üretilen aktif karbonun atık su arıtımında iyi bir adsorbent olacağını belirtmişlerdir.

Yu vd. (2010), çalışmalarında inert gaz ortamında mısır koçanının pirolizini 300°C-600°C aralıklarındaki sıcaklık değerlerinde mikrodalga destekli piroliz sisteminde incelemişlerdir. Bu sıcaklık aralığında mısır koçanından elde edilen aktif karbonların karakterizasyonunu inceleyerek hızlı mikrodalga destekli piroliz sisteminde en verimli sıcaklık değerini bulmayı amaçlamışlardır. Bu hedef doğrultusunda araştırmacılar aktif karbonların karakterizasyon analizlerini SEM, FT-IR, BET ve ICP cihazları ile gerçekleştirmişlerdir. Analizler ardından edilen kömürleşmiş katı ürünün veriminin, 600°C sıcaklıktan daha fazla sıcaklıklarda azalmaya başladığını görmüşlerdir. FT-IR sonuçlarını incelemelerinin ardından ürün üzerindeki aromatik grubun maksimum 600°C'ye kadar dayandığını ve bu sıcaklık üzerinde bozunmaya uğradığını görmüşlerdir. SEM sonuçları doğrultusunda ürün içerisindeki organik maddelerin eriyerek uçucu maddelerin gözenek boşluklarını doldurduğunu tesbit etmişlerdir.

Liew vd. (2018), tekstil boya atıklarının gideriminde hızlı mikrodalga destekli piroliz yöntemi ile adsorplayıcı madde üretimini incelemişlerdir. Düşük kül ve % 5'den az nem içeriğine sahip olmasından dolayı hammadde olarak muz kabuğunu tercih etmişlerdir. Piroliz işleminden önce muz kabuğunun kimyasal aktivasyonunu KOH ve NaOH'un belirli oranlarda karışımlarından oluşturan araştırmacılar, aktivasyon ardından hızlı mikrodalga destekli piroliz ile mikro gözenekli aktif karbon üretimi gerçekleştirmişlerdir. Çalışma kapsamında aktif karbon verimine; piroliz süresinin,

mikrodalga fırın gücünün ve aktivasyon ajan oranları değişiminin etkisi incelenmiştir. İncelemeler sonunda % 29'luk en iyi katı ürün verimi, $0,80 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'lık gözenek hacmine ve $1038 \text{ m}^2/\text{g}$ 'lık en iyi BET yüzey alanı değerlerine ulaşıldığı mikro yapılı gözeneklerin görülmesiyle tesbit edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda yapılan fiziksel denemelerle, üretilen aktif karbonun iyi bir tekstil boya adsorbenti (% 90'luk adsorplama kapasitesi) olduğu araştırmacılar tarafından belirtilmiştir.

Prathiba vd. (2018), çalışmalarında polistiren plastik hammaddesinden aktif karbon üretimini farklı metodlar ile incelemişlerdir. Bu metodlardan biri konvansiyonel (yavaş) pirolizken diğeri ise hızlı mikrodalga destekli piroliz yöntemi olmuştur. Araştırmacılar bu iki farklı yöntem şekliyle aktif karbon üretimi sağlarken aktif karbon verimine; polistiren hammaddesinin oranının, proses sıcaklığının ve reaksiyon süresinin değişimlerinin etkilerini incelemişlerdir. Ayrıca polistiren hammaddesinden elde edilen yağın kalitesi ise yakıt üretiminde kullanılması amacıyla araştırılmıştır. İncelemeler sonunda her iki metod için en iyi sonuçlar karşılaştırıldığında; konvansiyonel (yavaş) piroliz yönteminde 60 dakikada $418 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de elde edilen en iyi sonuçlar, hızlı mikrodalga destekli piroliz yönteminde 5,5 dakikada $330 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta elde edildiği belirtilmiştir. Polistiren polimerinden 450 Watt'lık güç değerinde %10'luk verimde aktif karbon ile %90'luk yüksek verimde yağ elde edilmiştir.

Yağmur vd. (2008), çay fabrikasından çıkan biyokütle atıklarını fosforik asit ile kimyasal aktivasyona uğratarak aktif karbon elde etmişlerdir. Aktifleşme işlemini konvansiyonel (yavaş) ve hızlı mikrodalga destekli piroliz yöntemleri ile denemişlerdir. Tüm bu çalışmaların ardından mikrodalga ile gerçekleşen piroliz işleminde ($1157 \text{ m}^2/\text{g}$) yüzey alanının konvansiyonel yöntemle ($928,8 \text{ m}^2/\text{g}$) göre daha çok arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca mikrodalga ön işleminin enerji ve zaman tasarrufunun sağladığının büyük bir avantaj olduğunu açıklamışlardır.

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

Deneyin ana hammaddesi olan kamış (*Phragmites australis*), Afyonkarahisar İli'nin Bolvadin İlçesi'ndeki Eber Gölü'nden temin edilmiştir. Aktivasyon işlemini gerçekleştirmek için MERCK marka % 85'lik o-fosforik asit kullanılmıştır. Aktif karbonlar S&H Labware marka slow (Ø=125 mm) filtre kâğıdı ile saflaştırılmıştır.

3.2 Kullanılan Cihazlar

Çalışma süresince yapılan analizlerde kullanılan tüm cihazlar Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Çalışma süresince yapılan analizlerde kullanılan cihazlar.

Kullanılan Cihazlar	Detaylar
Analitik Terazî	Ohaus PA214C (0,0001g hassasiyet)
Öğütücü	Empero SD 06
Kül Fırını	Protherm (max. 1100°C (±1))
Nem Tayin Cihazı	OHAUS MB 90
Isıtıcıli Manyetik Karıştırıcı	Wisestir MSH-20A
Mikrodalga Fırını	Samsung (max. 800 watt- 2.4 GHz.)
Dijital Termometre	UNI-T UT 208 1000 A AC-DC
Etüv	Lab Comp. AAH14022K (max. 220 °C)

Afyon Kocatepe Üniversitesi bünyesinde Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (TUAM) bulunan BET ile yüzey alanı analizleri, SEM ile malzemelerin üç boyutlu detaylı mikroyapı görüntüleri, XRD ile kristal yapıları belirlenmiştir.

3.3 Kamış Hammaddesinin Ön Hazırlığı

Afyonkarahisar İli Bolvadin İlçesi'ndeki Eber Gölü'nden alınan kamışlar oda sıcaklığında 15 gün süreyle kurutulmuştur. Ardından kamışların yaprakları soyulmuş ve

gövde kısımları laboratuvar tarzı öğütücü ile öğütülerek talaş haline getirilmiştir. Talaş haline getirilen numuneler aktifleştirme işlemi için hazır halde bekletilmiştir.

3.4 Kamış Hammaddesinin Karakteristik Testleri

Aktif karbonun üretiminde aktif karbon verimliliği; kullanılacak olan hammaddenin selüloz barındırma özelliğine, lifliliğine, yüksek uçucu organik madde içeriğine, kül miktarı oranının düşüklüğüne, içerisinde fazla miktarda sabit karbon barındırmasına bağlıdır. Literatür taraması sonunda bitkisel yapılı malzemelerin kül içeriğinin % 0,3-% 5 arası, sabit karbon içeriğinin % 10-% 70 arası, uçucu madde oranlarının da % 20- % 90 arasında olduğu belirlenmiştir (Cheremisinoff and Ellerbusch 1978, Rouguerol *et al.* 1999, Zhang 2004, Akyıldız 2007). Bu nedenle mikrodalga destekli hızlı piroliz işleminin uygulanması için bitkisel yapılı hammadde olan kamış tercih edilmiştir.

Bu çalışmada ön hazırlık testleri olarak kamış hammaddesinin; kül, uçucu madde, sabit karbon ve nem içerikleri belirlenmiştir.

3.4.1 Kül Tayini

Kül tayini, hammaddelerin içerisinde bulunan ve külleşmeye neden olan maddeleri belirlemek amacıyla kül fırını ile gerçekleştirilen bir analiz türüdür. Analizi gerçekleştirebilmek amacıyla, kül fırını 650 °C'ye (± 10 °C) ayarlanmıştır. Fırın istenilen dereceye geldiğinde ilk olarak 5 farklı porselen kroze sabit tartıma getirilmek amacıyla birkaç defa bu sıcaklıkta yaklaşık birer saat ısıtılıp desikatörde bekletilmiştir. Krozelerde soğuma gerçekleşmesi ardından krozelerin tartımları alınmıştır. Tartımların arasındaki fark yaklaşık $\pm 0,0005$ gram hassasiyetlik değerine ulaştıktan sonra krozelerin analize hazır hale geldiği kanısına varılmıştır. Ardından her bir krozenin boş haldeyken tartımları gerçekleştirilmiş ve her birinin içerisine 1'er gram talaş haldeki kamışlardan tartılmıştır. Kül fırını başlangıç sıcaklığındayken içerisinde numune bulunan krozeler fırına yerleştirilmiştir. Sıcaklık 650 °C'ye (± 10 °C) gelene kadar krozeler içerisindeki numuneler kademeli olarak ısıtılmış olup numunelerin yüksek sıcaklık değerinde bir anda alev alması önlenmiştir. Fırın 650 °C (± 10 °C) değerine ulaştıktan sonra yaklaşık 3

saat boyunca krozeler içerisinde numune ile bekletilmiştir. Sürenin dolması ile analiz tamamlanmıştır. Analizin gerçekleşmesinin ardından krozeler desikatöre alınıp 15 dakikalık sürede soğumaya bırakılmıştır. Soğuma gerçekleştirildikten sonra krozeler tekrar tartılmış olup gerekli hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Numunelerdeki kül değerinin belirlenmesi için denklem 3.1'deki formül kullanılmıştır;

$$K (\%) = \frac{(D-B)}{(N-B)} \times 100 \quad (3.1)$$

K = Kül oranı (%)

B = Boş krozenin kütlesi (g)

N = Numune ihtiva eden krozenin yakma öncesi kütlesi (g)

D = Yakma işlemi sonunda kül ihtiva eden krozenin kütlesi (g)

3.4.2 Uçucu Madde Miktarı Tayini

Uçucu maddeler, hammaddelerin içerisinde bulunan ve sıcaklık altında gaz fazına dönüşen maddelerdir. Numunelere uçucu madde tayininin gerçekleştirilebilmesi için kül fırını 950 °C'ye (± 10 °C) ayarlanmıştır. Fırın, istenilen dereceye ulaştığında 5 farklı porselen kroze kapaklarıyla birlikte sabit tartıma getirilmek amacıyla birkaç defa bu sıcaklıkta yaklaşık birer saat ısıtılıp desikatörde bekletilmiştir. Ardından kapaklarıyla birlikte krozelerin tartımı gerçekleştirilmiştir. Tartımların arasındaki fark yaklaşık $\pm 0,0005$ g hassasiyetlik değerine ulaştıktan sonra krozelerin uçucu madde analizi için hazır hale geldiği anlaşılmıştır. Hazır hale gelen krozeler tekrar boş halde kapaklarıyla birlikte tartıldıktan sonra içerisine birer gram kamyş numunesi konulup tekrar kapağı kapalı tartılıp kül fırınına yerleştirilmiştir. İşlem sonrasında 950 °C (± 10 °C) sıcaklıkta ağzı kapalı krozeler yaklaşık bir saat boyunca bekletilmiştir. Bir saat sonunda krozeler alınıp desikatörde 15 dakika boyunca soğumaya bırakılmıştır. Bu işlem sonunda krozelerin içerisindeki numuneler kül halinde değil, karbon halinde bulunmaktadır. Soğuma gerçekleştirildikten sonra içerisinde kamyş karbonu bulunan krozeler yine kapaklarıyla birlikte tartıma alınmıştır. Tartım sonrası denklem 3.2'deki gibi hesaplamalar yapılarak numuneye ait uçucu madde miktarı elde edilmiştir.

$$UM (\%) = \frac{(N-D)}{(N-B)} \times 100 \quad (3.2)$$

UM = Uçucu maddenin miktarı (%)

B = Kapaklı boş krozenin kütlesi (g)

N = Kapaklı krozenin kütlesi+ analiz öncesi numunenin kütlesi (g)

D = Kapaklı krozenin kütlesi+ analiz sonrası maddenin kütlesi (g)

3.4.3 Sabit Karbon Miktarı Tayini

Sabit karbon miktarı ile hammaddenin içerisinde sabit bulunan karbon miktarı bulunur. Aktif karbon üretimi için hammadde içerisinde karbon miktarının fazla olması gerekmektedir. Kamış hammaddesinin sabit karbon değerini elde etmek için hesaplanmış olan ortalama uçucu madde miktarı ve ortalama kül miktarı değerlerine bakılmıştır. Denklem 3.3’de belirtilen formül yardımıyla gerekli hesaplamalar gerçekleştirilmiştir;

$$SK=100-(UM+KD) \quad (3.3)$$

SK = Sabit karbon miktarı (%)

UM= Uçucu madde miktarı (%)

KD = Kül miktarı (%)

3.4.4 Nem Tayini

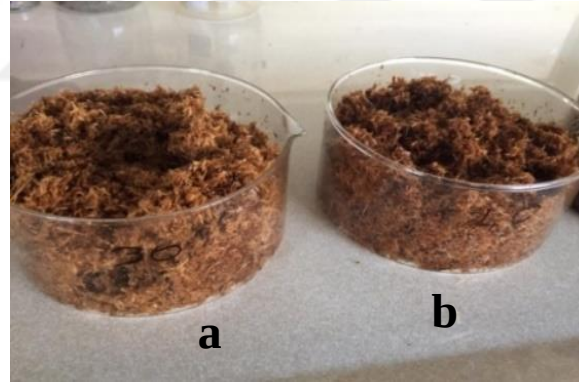
Kamış numunesinin nem tayini, OHAUS marka MB 90 model dijital nem tayin cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Nem tayini gerçekleştirilirken 5 ayrı kamış talaşı numunesinden sert alüminyum numune kabı üzerine yaklaşık 2’şer gram tartım yapılarak alınmıştır ve numune alüminyum kabın üzerinde yaydırılarak düzeltilmiştir. Ardından sert alüminyum numune kabı, cihaz haznesine yerleştirilip kapağı kapatıldıktan sonra analiz ayarına getirilip analiz gerçekleştirilerek dijital ekranda sonucun alınması beklenilmiştir.

3.5 Kamış Hammaddesinin Aktivasyonu

Hızlı mikrodalga destekli aktif karbon üretimi gerçekleştirebilmek için ilk önce kamışların aktivasyonu sağlanmıştır. Kimyasal aktivasyon gerçekleştirmek amaçlı kullanılan aktivasyon ajanı o-fosforik asittir. % 85'lik o-fosforik asitten % 30, % 40, % 50 ve % 60'luk 250'şer mililitrelik çözeltiler hazırlanmıştır.

3.5.1 o-Fosforik Asit ile Kamışın Aktivasyonu

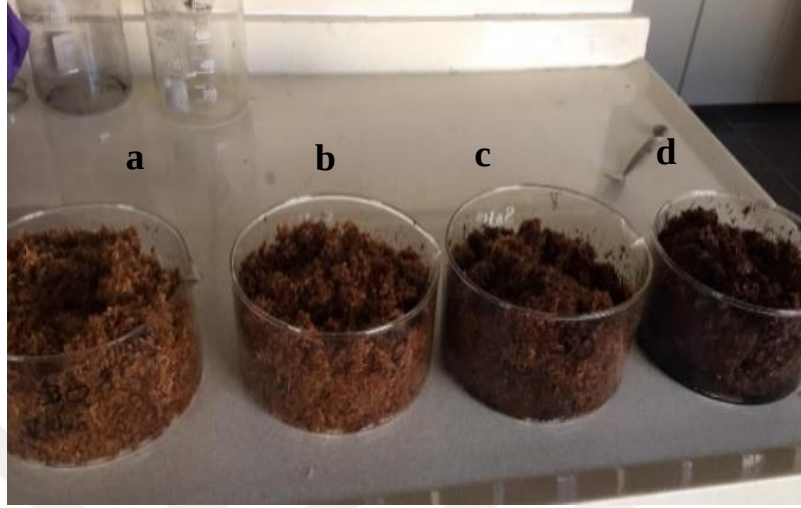
Kamışın asidik aktivasyonunun sağlanabilmesi için o-fosforik asit ile etkileşim haline sokulması gerekmektedir. Bu nedenle cam kristallendirme kabı içerisine 100 gram kamış numunesi tartılmıştır. Ardından üzerine 250 mL % 30'luk o-fosforik asit çözeltisi çeker ocak içerisinde eklenmiştir. Karışım 2 saat boyunca çeker ocak içerisinde 15 dakikada bir karıştırılmıştır. Talaş hâlindeki kamış numunesi, sıvı çözeltiyi tamamen eminceye dek karıştırma işlemi devam etmiştir.



Resim 3.1 (a) % 30 ve (b) % 40'luk $\text{o-H}_3\text{PO}_4$ çözeltisi ile etkileştirilmiş kamış numuneleri (etüvde bekletilmeden önce).

Çeker ocak içerisinde karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra numunenin ağzı kapatılarak etüv içerisinde $105\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 8 saat beklemeye bırakılmıştır. Etüvde 8 saatlik bekleme sırasında saat başı etüvün kapağı açılarak numune karıştırılmış olup numunenin renginin her saat başı biraz daha karardığı görülmüştür. 8 saat sonunda numune etüvden çıkarılmıştır. Ardından numune cam kavanoza alınarak kapağı kapatılmıştır. Numunenin kararması aktifleşme işleminin gerçekleştiğinin göstergesidir.

Aynı işlemler % 40, % 50 ve % 60'lık o- o-fosforik asit çözeltileri için de sırasıyla gerçekleştirilmiştir. Böylece karbonizasyona hazır dört farklı stok numune hazırlanmıştır.



Resim 3.2 (a) % 30, (b) % 40, (c) % 50, (d) % 60'lık o-H₃PO₄ çözeltisi ile aktifleştirilmiş kamış numuneleri (etüvde bekletildikten sonra).

Resim 3.1 ve 3.2'den de anlaşılacağı gibi konsantrasyon arttıkça rengin daha da koyulaştığı ve aktifleşmenin daha iyi olduğu görülmüştür.

3.6 Kamışın Karbonizasyonu

3.6.1 Hızlı Mikrodalga Destekli Piroliz Sisteminin Kurulması

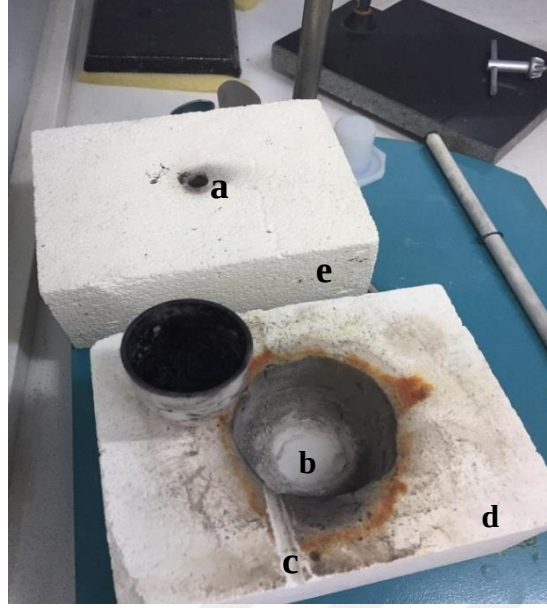
Stok numunelerinin karbonizasyonu için mikrodalga destekli hızlı piroliz sistemi hazırlanmıştır. Resim 3.3'de de görüldüğü üzere mikrodalga fırını çeker ocağa yerleştirilip üzerine duman çıkışı olabilmesi için delik açılmış ve baca görevi görecektir bir düzenek (1) sağlanmıştır. Sistem içerisine azot gazının verilip inert ortamın sağlanması için mikrodalga fırınının sol tarafına bir delik daha açılmıştır (2).



Resim 3.3 Hızlı mikrodalga destekli piroliz sistemi; (1) mikrodalga fırını üst baca sistemi, (2) mikrodalga fırına azot gazı giriş noktası.

Pirolizin gerçekleşmesi için Resim 3.4’deki gibi alümina (alüminyum oksit) maddesi ile kapaklı piroliz hücresi oluşturulmuştur. Piroliz hücresinin alüminadan yapılmasının nedeni, bu maddenin erime noktasının yaklaşık 2072°C olmasıdır. Bu özelliği sayesinde mikrodalga’nın ulaşacağı sıcaklıkta, hücre herhangi bir bozunmaya uğramayacaktır. Hazırlanan hücrenin alt bölümündeki oyukluğun etrafına (b) alüminanın tozları serpiştirilip daha iyi bir ısınma sağlanmıştır. Piroliz hücresinin ağız bölgesine uzun ince bir oyuk (c) daha açılmıştır. Bu oyukluk sayesinde hücre içerisine azot gazı girişi ile inert bir ortam sağlanmıştır. Son olarak hücrenin üst kapak kısmına küçük bir oyukluk (a) açılarak baca sisteminin hücre içerisine girişi gerçekleştirilmiştir. Böylece piroliz sırasında açığa çıkan gaz, mikrodalga fırını içerisinde kalmayacak olup direk mikrodalga dışarısına yani çeker ocak ortamına verilecektir.

Alüminyum oksitten oluşturulmuş piroliz hücresi sistemi Şekil 3.4’deki gibidir.



Resim 3.4 Piroliz hücresi: (a) baca sistemi oyuğu, (b) kroze yatağı, (c) piroliz hücresine azot gazı giriş oyuğu, (d) alt hücre, (e) üst hücre.

3.6.2 Piroliz Hücresinin İç Sıcaklığının Belirlenmesi

Piroliz işleminin gerçekleşmesi için mikrodalga fırında, ayarlanan güç ve süre parametrelerinde ulaşılan sıcaklık değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle mikrodalga fırın ilk olarak 300 watt'lık güç değerine ayarlanmış olup yapılacak piroliz analizi ile aynı şartların uygulanması için piroliz hücresine azot akışı sağlanmıştır. Azot akışı ile birlikte mikrodalga fırına 300 watt'lık güç değerinde 10 dakika boyunca enerji verilmiştir. 10 dakikalık süre sonunda dijital termometrenin termokapl uçları piroliz hücresi içerisine sarkıtılarak piroliz hücresinin iç sıcaklıkları belirlenmiştir. Aynı işlemler yine 300 watt'lık güç değerinde 15, 20, 30 dakikalık süreler için ve 450 watt'lık güç değerinde 10, 15, 20, 30 dakikalık süreler için tekrarlanmıştır. Bu tekrarlar sonunda, belirli güç değerlerinde ve belirli sürelerde yapılacak olan hızlı piroliz işleminde ulaşılabilecek piroliz hücresi iç sıcaklık değerleri belirlenmiştir. Bu sayede piroliz işlemi için en önemli parametrelerden biri olan sıcaklık tesbitleri gerçekleştirilmiştir.

3.6.3 Kamışın Hızlı Mikrodalga Destekli Piroliz İşlemiyle Karbonizasyonu

Aktivasyon ajanı olarak o-fosforik asit kullanılarak hazırlanmış olan 4 adet stok numunesine, farklı güç ve sürelerde hızlı mikrodalga destekli piroliz işlemi uygulanmıştır.

Mikrodalga ışınları, su molekülleri sayesinde çok daha verimli bir şekilde adsorplanmaktadır (İnt. Kyn.14). Bu bilgi doğrultusunda nemli numunelerin mikrodalga destekli hızlı piroliz sistemine daha verimli cevap vereceği düşünülmüştür. Bu nedenle etüvden 8 saat sonunda hafif nemli çıkan numuneler piroliz işlemi için ayrılmıştır. Mikrodalga fırını içerisindeki piroliz hücresi, yüksek sıcaklıktan etkilenmeyecek ve herhangi bir zarar görmeyecek olan alüminadan yapılmıştır. Numuneler porselen krozelere konulup piroliz hücresine yerleştirilerek piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir.

3.6.3.1 o-Fosforik Asit ile Aktifleştirilmiş Numunelerin Hızlı Karbonizasyonu

% 30'luk o-H₃PO₄ ile aktifleştirilmiş numuneye hızlı karbonizasyon işlemi, aşağıda anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.



Resim 3.5 % 30'luk o-H₃PO₄ ile aktifleştirilmiş kamış numunesi.

% 30'luk o-fosforik asit ile aktifleştirilmiş stok kamış numunesinden bir porselen krozeye 16 gram tartılmıştır. Kroze özel olarak hazırlanmış olan alümina piroliz hücresine yerleştirilmiştir. Krozenin etrafına alümina tozu konulmuş ve alümina hücrenin üst kapağı ile alt kapağı arasına da alümina tozu serpilerek kapatılmıştır.

Hücreye azot gazı verilerek inert ortamda 300 watt fırın gücünde 10 dakika süreyle hızlı mikrodalga piroliz işlemi uygulanmıştır. Karbonizasyon işlemi sonunda kroze, azot gazı altında soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan aktif karbon numunesinin tartımı alınarak verimi hesaplanmıştır. Resim 3.6'da hızlı piroliz işlemi sonrasında tartımı alınmış aktif karbon numunesi görülmektedir.



Resim 3.6 Hızlı piroliz sonrası üretilen aktif karbon numune örneği.

Verimi hesaplanan aktif karbon numunesi proselen havanda öğütülerek toz haline getirilmiştir. Elde edilen aktif karbon numunesi, safsızlıklarından arındırılması için 250 mililitrelik beherde 100 mL saf suda kaynatılıp manyetik karıştırıcı ile 15 dakika boyunca karıştırılarak yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonrasında mavi bant filtre kağıdından süzölmüş, ardından etüvde 105 °C'de iki saat süreyle kurutulmuş ve kurutulan numune kilitli numune poşeti içerine doldurulmuştur. Böylece numune, karakterizasyon testlerine uygun hale getirilmiştir.

Tüm bu işlemler % 30, % 40, % 50, % 60'lık o-fosforik asit ile aktive edilmiş kamış numuneleri için, 300 ile 450 watt'lık mikrodalga fırın güçlerinde ve 10, 15, 20, 30 dakikalık sürelerde tüm kamış numunelerine uygulanmıştır. Böylece 2 farklı fırın gücünde, 4 farklı konsantrasyon ve 4 farklı sürede toplam 32 numune grubu elde edilmiştir.

Resim 3.7'de aktivasyon kimyasalından arındırılmış toz haldeki aktif karbon numunesi görülmektedir;



Resim 3.7 Yıkanmış toz aktif karbon numunesi.

Elde edilen tüm numuneler (32 adet) tartılarak verimleri hesaplanmıştır. Hesaplama işlemi denklem 3.4'e uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

$$AK = \frac{YS-BK}{DK} \times 100 \quad (3.4)$$

AK = Aktif karbon verimi (%)

YS = Yanma sonunda kalan numune miktarı (g)

BK = Boş kroze tartım miktarı (g)

DK = o-fosforik asit ile aktifleşmiş numunenin yanma öncesi miktarı (g)

Çizelge 3.2'de hızlı piroliz işlemleri sonrasında elde edilmiş 32 farklı numune kodlandırılmıştır. Örneğin; H300-3010 kodlu numunede H: Fosforik asidi, 300: 300 watt'lık mikrodalga fırın gücünü, 30: %30'luk o-fosforik asitle aktivasyonu ve 10: 10 dakika hızlı piroliz süresini ifade etmektedir.

Çizelge 3.2 Hızlı piroliz sonrası numunelerin kodlandırılması.

Derişim (%)	Güç (watt)	Süre (dk)	Kod
30	300	10	H300-3010
		15	H300-3015
		20	H300-3020
		30	H300-3030
40	300	10	H300-4010
		15	H300-4015
		20	H300-4020
		30	H300-4030
50	300	10	H300-4010
		15	H300-4015
		20	H300-4020
		30	H300-4030
60	300	10	H300-4010
		15	H300-4015
		20	H300-4020
		30	H300-4030
30	450	10	H450-3010
		15	H450-3015
		20	H450-3020
		30	H450-3030
40	450	10	H450-4010
		15	H450-4015
		20	H450-4020
		30	H450-4030
50	450	10	H450-5010
		15	H450-5015
		20	H450-5020
		30	H450-5030
60	450	10	H450-6010
		15	H450-6015
		20	H450-6020
		30	H450-6030

3.7 Aktif Karbon Numunelerinin Karakterizasyon Testleri

Hızlı mikrodalga destekli piroliz yöntemiyle üretilen aktif karbonların karakteristik özelliklerini belirlemek amacıyla BET ile yüzey alanı testleri, FT-IR ile fonksiyonel grupları, XRD ile kristal yapı analizleri ve SEM ile mikroyapı görüntüleri belirlenmiştir. Bu sonuçlarla farklı aktivasyon ajanı değişimi, farklı fırın gücü ve farklı ısıtma sürelerinde üretilen aktif karbon numunelerinin karşılaştırmaları yapılmıştır

3.7.1 Yüzey Alanı Analizleri (BET Analizleri)

Granül yahut toz haldeki katı malzemelerin yüzey alanlarını, tek tabaka halinde adsorplanan moleküller ile sağlayan (fiziksel adsorpsiyon metodu) cihaza ‘BET’ cihazı denilmektedir. Bu cihaz, korozyona sebep olabilecek gazlardan etkilenmemesi amacıyla paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Gaz fazı ile katı malzemenin yüzeyi arasında adsorplanan kısmın dengesel dağılımlarının; basınca, adsorplayıcı alanın karakteristiğine, sıcaklığa, adsorplanan gazın cinsine bağlı olduğu deneysel olarak belirlenmiş ve belgelendirilmiştir. Çok tabakalı adsorpsiyon olan ve basit bir izoterm geliştiren Brunauer, Emmett ve Teller, bu izotermi tek tabaka kapasitesi ile yüzey alanı belirlenmesinde kullanmışlardır. Bu şekilde malzemelerin, gözenek boyutları ile ilgili ve yüzey alanı ile ilgili detaylı bilgiler elde edilmeye başlanmıştır (Akikol 2005, İnt Kyn.15).

Mikrodalga destekli hızlı piroliz yöntemi ile üretilmiş olan aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenebilmesi amacıyla yüzey alanlarının ve mikro gözenek yapılarının incelenmesi gerekmektedir. Bu önemli parametrelerde verimliliği etkileyen pek çok durum vardır. Bunlar; kullanılan aktivasyon ajanının konsantrasyonu, hızlı pirolizin gerçekleştiği mikrodalga fırınının ulaştığı güç değeri, analizin gerçekleştiği süre ve bunlarla doğrudan bağlantılı olan piroliz hücresi iç sıcaklığıdır. Bu karakteristik özelliklerde gerçekleşen değişim, aktif karbon yapısının gözenek özellikleri ile yüzey alanında gerçekleşecek farklıları doğrudan etkilemektedir.

Bu çalışmada; toz haldeki aktif karbon numunelerinin, yüzey alanlarının belirlenmesi amacıyla BET analiz yöntemi tercih edilmiştir. Yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon

kapasitesi artacağından aktif karbon yüzey alanının belirlenmesi çok önemlidir. BET cihazı ile gerçekleştirilen analizler ile yüzey alanlarının büyüklüğüne; aktivasyon ajanı konsantrasyonu, fırın gücü ve aktivasyon süresi değişiminin etkileri incelenmiştir. Bu analizler; Micromeritics marka, Gemini 2360 model BET cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Hızlı mikrodalga destekli piroliz işlemlerinin ardından elde edilen 32 numune arasından aktif karbon katı verimi daha iyi olan 16 adet numune için BET analizleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerin yüzey alanlarının belirlenmesi için, numuneler toz numune cam ölçüm kabına yerleştirilmiştir. Ardından $-198\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sıvı azot ortamında toz numunelerin m^2/g cinsinde yüzey alanları azot (N_2) gazı adsorpsiyonu tekniği ile ölçülmüştür. Numunelerin korelasyon sayıları belirlenmiştir. Bu analiz tekniği sayesinde $0,01\text{ m}^2/\text{g}$ değerine kadar ölçüm yapılabilmektedir. Sonuçlar multi-point BET yüzey alanı, single-point BET yüzey alanı ve Langmuir yüzey alanı değerleri şeklinde belirlenmiştir. Resim 3.8'de, analizlerde kullanılan Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (TUAM) bulunan BET Analiz cihazının görüntüsü verilmiştir.



Resim 3.8 Yüzey alanı ölçümlerinde kullanılan BET cihazı.

3.7.2 Yüzey Fonksiyonel Grupların FT-IR ile Belirlenmesi

FT-IR çekimleri numunelerin fonksiyonel gruplarının ve maruz kaldıkların süreç değişimlerinin belirlenmesi için uygulanmıştır. FT-IR çekimleri Afyon Kocatepe

Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Bünyesindeki Perkin Elmer Spectrum BX model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Analiz dalga boyu aralığı ise 400-4000 cm^{-1} olarak seçilmiştir. Analizi gerçekleştirilecek toz haldeki aktif karbon numunelerinin FT-IR ile önce "background" çekimi yapılmıştır. Bu ön çekim ile ölçüm ortamında oluşabilecek olası hatalar engellenmeye çalışılmıştır. 400-4000 cm^{-1} aralığında belirlenen absorbans değerleri ile bunlara karşılık gelen gruplar tespit edilmiştir. FT-IR analizi sayesinde fonksiyonel grup ve değişimleri belirlenmiştir.

Bu amaçla ön hazırlık aşamasından geçirilen kamış hammaddesinden yola çıkılarak % 40 H_3PO_4 aktivasyon ajanı ile 300 watt fırın gücünde 20 ve 30 dakika karbonizasyon süresinde üretilen aktif karbon örneklerine (H300-4020 ve H300-4030 kodlu numuneler) fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FT-IR analizleri yapılmıştır.

3.7.3 XRD Analizi

X-Işını Kırınım tekniği sayesinde (XRD); kendine özgü atomik dizilişe sahip olan her bir kristalin, X-ışınları ile belirlenmesi sağlanır. XRD cihazında çok az miktardaki numunelerin bile analizi gerçekleştirilebilmektedir. Bu analiz sonrasında analiz edilen numune hiçbir şekilde tahribata uğramaz ve farklı analizlerde tekrar kullanılabilir (İnt. Kyn.15). Bu çalışmada yüzey alanı en yüksek aktif karbon numunelerinden biri ve yüzey alanı ortalama değerlerde olan aktif karbon numunelerinden birisi seçilerek 2 farklı aktif karbon numunesi için, Bruker marka D 8 Advance model XRD cihazı ile kristal yapı incelemesi gerçekleştirilmiştir.

3.7.4 SEM (Mikroyapı) Analizi

SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu), yüksek çözünürlük varlığında şekillerin görülmesini sağlayan, numune hakkında üç boyutlu fikirler elde edilmesine imkan tanıyan ve şekilleri yüksek çözünürlükte gösterebilen çok yönlü analiz cihazıdır. Ekran üzerinde incelenebilen şekiller, ikincil yahut geri saçılan elektronların dedektör tarafından hapsedilmesiyle belirlemektedir.

Bu çalışmada LEO 1340 VP model SEM cihazı sayesinde, hızlı mikrodalga destekli piroliz işlemi uygulanan ve distile su ile aktivasyon ajanlarından arındırılmış olan aktif karbon numunelerinin görüntüleri elde edilmiştir. Bu sayede aktif karbonların farklı büyütme işlemleri ile ulaşılan mikro yapıları incelenmiştir. SEM analizleri BET yüzey alanları en yüksek olan 8 aktif karbon numunesinde gerçekleştirilmiştir. SEM cihazı ile gerçekleştirilen analizlerde büyütme oranları 200 x, 400 x ve 750 x olarak ayarlanmıştır.

Analizlerin yapıldığı Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (TUAM) bulunan SEM Analiz cihazının görüntüsü Resim 3.9’da verilmiştir.



Resim 3.9 Mikroyapı analizlerinin gerçekleştiği SEM analiz cihazı.

4. BULGULAR

4.1 Kamış Hammaddesinin Karakteristik Test Sonuçları

Aktif karbon üretimi için kullanılacak hammaddenin bazı özelliklerinin belirli parametrelerde olması gerekmektedir. Bitkisel kaynaklı hammaddelerde kül, uçucu madde, sabit karbon özellikleri için istenilen parametreler bulunmaktadır. Bunlar; hammaddenin içerisinde yüksek miktarda uçucu madde ihtiva etmesi, düşük kül miktarına sahip olması ve yüksek sabit karbon değerini vermesi gibidir. Aktifleştirme ve hızlı mikrodalga destekli piroliz işlemleri uygulanmadan önce kamış hammaddesine nem tayini, kül tayini, uçucu madde tayini ve sabit karbon tayini gibi analizler yapılmış olup gerekli parametreler ölçülerek hesaplanmıştır. Sonuçlar doğrultusunda hammaddenin hızlı mikrodalga destekli piroliz işlemine uygun olup olmadığı kararlaştırılmıştır.

4.1.1 Kül Tayini Sonuçları

Kamış numunesinden alınan 5 farklı örnekle yapılan kül tayini test sonuçları aşağıdaki gibidir;

Çizelge 4.1 Kamış numunelerinin kül tayini sonuçları.

Numune	Kül Miktarı (%)	Ortalama (%)
1	2,35	2,24
2	2,12	
3	2,25	
4	2,26	
5	2,25	

Ortalama % 2,24'lük kül içeriğine sahip kamış numunesi, hızlı mikrodalga destekli piroliz sistemi için uygun görülebilecek bir değerdir.

4.1.2 Uçucu Madde Miktarı Tayini Sonuçları

Kül analizi gerçekleştirilmiş ve uygun görülmüş olan, kamış talaşı numunesinden alınan 5 farklı örneğin bir kısmı da uçucu madde miktarı tayini yapılmak için ayrılmıştır. Ayrılan numunelerle uçucu madde tayini testleri gerçekleştirilmiş olup Çizelge 4.2’deki gibi ortalama değere ulaşılmıştır.

Çizelge 4.2 Kamış numunelerinin uçucu madde miktarı sonuçları.

Numune	Kül Miktarı (%)	Ortalama (%)
1	84,70	84,83
2	85,03	
3	84,84	
4	84,75	
5	84,83	

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi kamışın ortalama uçucu madde miktarı % 84,83 olarak tespit edilmiştir. Bu yüksek değer, hızlı mikrodalga destekli piroliz sistemi için kamış numunesinin uygun olduğunu belirtmektedir.

4.1.3 Sabit Karbon Miktarı Tayini Sonuçları

Sabit karbon tayini, kül ve uçucu madde miktarı analizleri değerlerinin ortalamalarından elde edilen sonuçlar doğrultusunda hesaplanmıştır. Elde edilen ortalama sabit karbon miktarı Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Kamış numunelerinin sabit karbon miktarı sonuçları.

UM (%)	KD (%)	SK (%)
84,83	2,24	13,9

Çizelge 4.3’de de görüldüğü gibi % 13,9’luk sabit karbon miktarı hızlı mikrodalga destekli piroliz uygulaması için yeterli görülmüştür.

4.1.4 Nem Tayini Sonuçları

Kamış hammaddesinden alınan numunelerle 5 paralel şekilde nem tayini testleri yapılmış olup sonuçları Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Kamış numunelerinin nem tayini sonuçları.

Numune	Nem Miktar (%)	Ortalama (%)
1	5,06	5,06
2	5,05	
3	5,06	
4	5,07	
5	5,05	

Hammaddede hafif nemlilik istenildiği için %5,06 ’lık nem değeri, hızlı mikrodalga destekli piroliz uygulaması için yeterli bir değerdir. Ayrıca kamış hammaddesinin genel karakteristik analizlerine ait ortalama değerler ise Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5 Kamış numunelerinin karakteristik analiz sonuçları.

Ort. Kül (%)	Ort. Uçucu Madde	Ort. Sabit Karbon	Ort. Nem (%)
2,24	84,89	13,9	5,06

Hammaddenin karakteristik analiz sonuçları incelendiğinde; düşük miktarda kül içeriği (% 2,24) ile yüksek uçucu madde miktarı (% 84,83), uygun sabit karbon (% 13,9) ve uygun nem (% 5,06) değerleri ile kamış hammaddesinin aktif karbon üretimi için uygun bir malzeme olduğu sonucuna varılmıştır.

4.2 Piroliz Hücresinin İç Sıcaklık Sonuçları

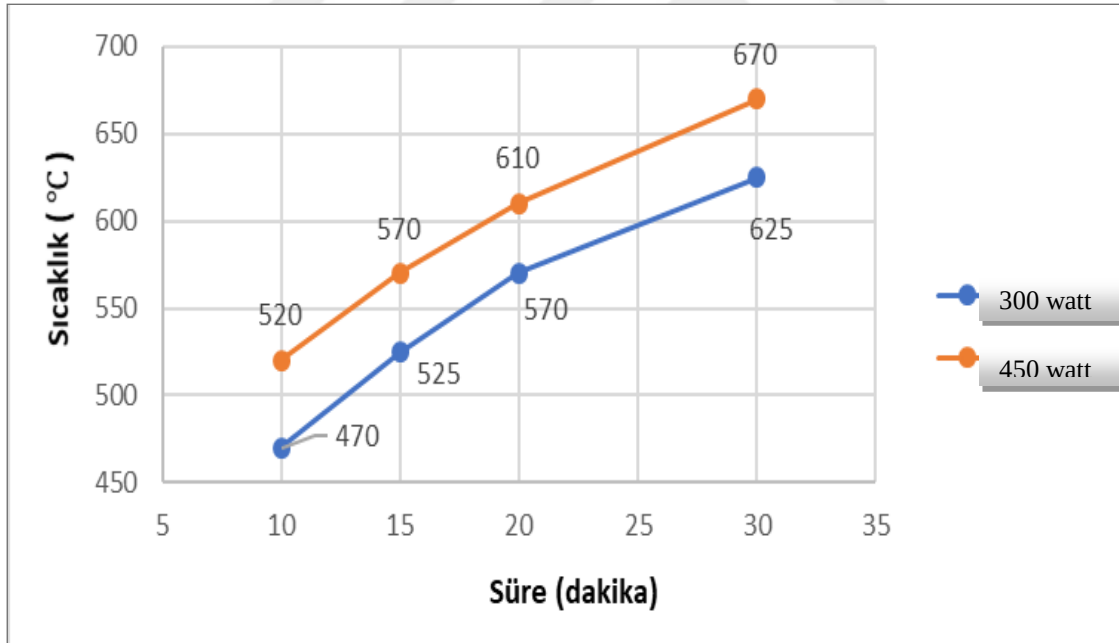
Mikrodalga fırınında ayarlanılan farklı güç ve süre parametrelerinde piroliz hücresinin içerisinde hangi sıcaklıklara ulaşıldığını belirlemek amacıyla ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu ön denemelere göre güç değeri arttıkça aynı piroliz süresinde fırının içerisinde ulaşılan sıcaklık değerinin arttığı tesbit edilmiştir. Bunun yanında sabit fırın güç değerinde de süre artışıyla yine sıcaklık değerinin arttığı belirlenmiştir.

10, 15, 20 ve 30 dakikalık süreler için 300 watt ile 450 watt'lık güçlerde üçer defa analizler tekrarlanmıştır. Yapılan sıcaklık ölçümlerinin ortalamaları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Farklı parametrelerde ulaşılan sıcaklık değerleri.

Süre (dakika)	300 watt	450 watt
10	470 °C ($\pm 30^\circ\text{C}$)	520 °C ($\pm 30^\circ\text{C}$)
15	525 °C ($\pm 30^\circ\text{C}$)	570 °C ($\pm 30^\circ\text{C}$)
20	570 °C ($\pm 30^\circ\text{C}$)	610 °C ($\pm 30^\circ\text{C}$)
30	625 °C ($\pm 30^\circ\text{C}$)	670 °C ($\pm 30^\circ\text{C}$)

Piroliz hücresinin iç sıcaklık sonuçlarının karşılaştırılabilmesi ve sıcaklık değişimlerinin daha iyi anlaşılabilmesi için Çizelge 4.6'da verilen sonuçlar grafiğe de dönüştürülmüştür ve ilgili grafik Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Piroliz hücresi iç sıcaklığının güç ve süreyle ilişkisi.

Şekil 4.1'deki grafikten kolayca anlaşılacağı gibi süre ve fırın gücü değerinin artışıyla mikrodalga fırının sıcaklığının arttığı belirlenmiştir. 300 watt'lık güç değerinde 10 dakika olarak belirlenen en düşük sürede 470 °C'lik sıcaklığa ulaşılan piroliz hücre iç

sıcaklığı, 30 dakikada olarak belirlenen en uzun sürede ise 625 °C'lik sıcaklığa çıkmıştır. Aynı şekilde 450 watt'lık güç değerinde 10 dakikada 520 °C'lik sıcaklığa ulaşan piroliz hücresi iç sıcaklığı 30 dakikalık en yüksek sürede 670 °C'yi bulmuştur. Sonuç olarak 150 watt'lık mikrodalga güç değişiminin piroliz hücresi içerisinde yaklaşık 40-50 °C'lik sıcaklık artışı sağladığı belirlenmiştir.

4.2.1 Aktifleşmiş Kamıştan Üretilen Aktif Karbonların Verim Sonuçları

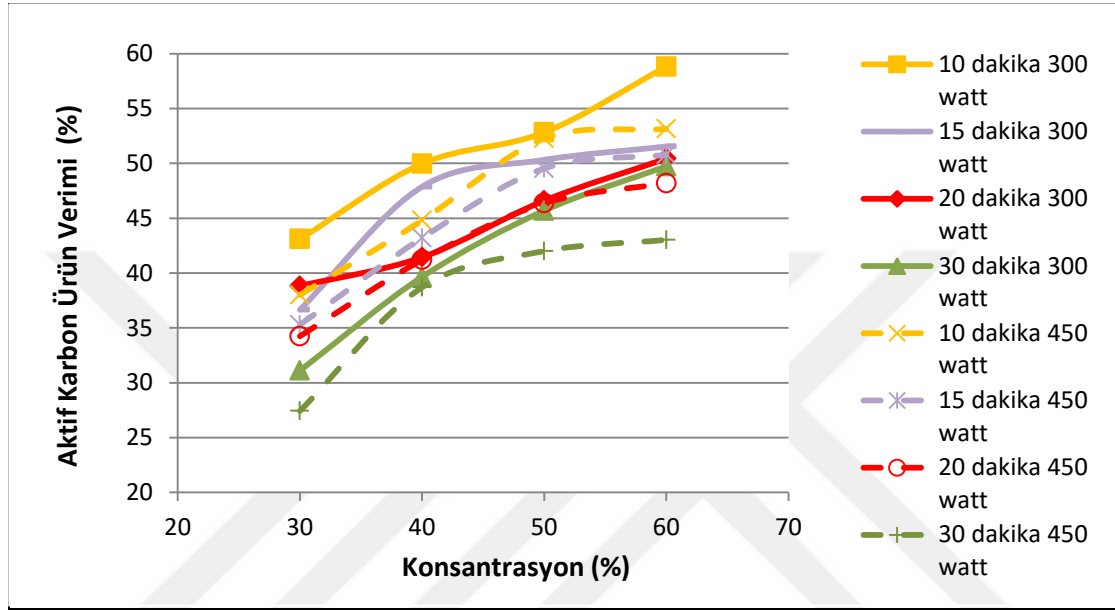
Ön hazırlığı gerçekleştirilmiş olan % 30, % 40, % 50 ve % 60'lık o-H₃PO₄ ile aktivasyon işlemine uğratılmış stok kamış numuneleri mikrodalga fırın ile hızlı piroliz işlemine tabi tutularak karbonizasyon sağlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmaların ardından ürün veriminin; aktivasyon ajanı konsantrasyonu ile değişimi, karbonizasyon süresi ile değişimi ve fırın gücünün değişimi ile olan ilişkisi belirlenmiştir.

Çizelge 4.7 300 ve 450 watt'lık fırın gücünde aktivasyon ajanı konsantrasyonu ve piroliz süresi artışıyla üretilen aktif karbonların verimi.

Konsantrasyon (%)	Süre (dakika)	300 watt	450 watt
30	10	43,10	38,00
	15	36,65	35,28
	20	38,82	41,20
	30	31,10	38,70
40	10	49,97	44,80
	15	47,87	43,20
	20	41,44	41,20
	30	39,65	38,70
50	10	52,82	52,27
	15	50,32	49,54
	20	46,60	46,37
	30	45,69	42,00
60	10	58,83	53,15
	15	51,54	50,79
	20	50,44	48,20
	30	49,74	43,03

Çizelge 4.7'de görüldüğü üzere 300 watt'lık fırın gücü değerinde aktivasyon ajanı konsantrasyonu artışıyla aynı karbonizasyon süresinde ürün verimi artmış olup; aynı aktivasyon ajanı konsantrasyonunda karbonizasyon süresi artışıyla da ürün veriminin

azaldığı görülmektedir. 450 watt'lık fırın gücü değerinde de benzer şekilde aktivasyon ajanı konsantrasyonu artışıyla aynı karbonizasyon süresinde ürün verimi artmakta; aynı aktivasyon ajanı konsantrasyonunda karbonizasyon süresi artışıyla da genel olarak ürün verimi azalmaktadır. Bu durum, verilerle çizilen ve Şekil 4.2'de verilen grafikten de açıkça anlaşılmaktadır.



Şekil 4.2 Sabit 300 ve 450 watt'lık mikrodalga gücünde aktivasyon ajanı konsantrasyonu ve piroliz süresi artışıyla üretilen aktif karbonların verimi.

300 watt'lık ve 450 watt'lık güç değerlerindeki grafikler ve veriler incelendiğinde güç artışıyla ürün veriminin genel olarak azaldığı belirlenmiştir. En yüksek ürün verimi H300-6010 kodlu numuneden % 58,83 olarak ve en düşük ürün verimi ise H450-3030 kodlu numuneden % 27,42 oranında elde edilmiştir. Tüm bunların yanında, mikrodalga fırınına verilen güç ve süre değerlerinin artmasıyla analiz koşullarının zorlandığı ve birtakım külleşmelerin başladığı tesbit edilmiştir. Bu nedenle beklendiği gibi süre ve güç artışıyla aktif karbon ürün veriminde azalmalar görülmüştür.

4.3 Aktif Karbon Numunelerinin Karakterizasyon Testleri Sonuçları

Hızlı mikrodalga destekli piroliz yöntemiyle üretilen aktif karbonların karakteristik özelliklerini belirlemek amacıyla BET ile yüzey alanı testleri, FT-IR ile fonksiyonel

grup belirleme testleri, XRD ile kristal yapı analizleri ve SEM ile mikroyapı görüntüleri belirlenmiştir.

4.3.1 Aktif Karbon Numunelerinin BET Yüzey Alanı Analizleri Ölçüm Sonuçları

Yapılan çalışmalardan elde edilen 32 adet numune grubu incelediğinde 10 ve 15 dakikalık karbonizasyon süresinin bazı numuneler için yeterli olmadığı görülmüştür. Bu nedenle karbonizasyon işleminin daha iyi sonuç verdiği 20 ve 30 dakikalık karbonizasyon sürelerinde elde edilen numuneler incelenmiştir. Bu amaçla toplam 16 numunenin BET yüzey alanı ölçümleri gerçekleştirilmiştir ve aktivasyon ajanı değişimi, fırın gücü değişimi ve karbonizasyon süresi değişiminin BET yüzey alanı üzerine etkisi belirlenmiştir. BET yüzey alanı analizlerinden elde edilen tüm sonuçlar Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Farklı parametrelerde hızlı mikrodalga destekli piroliz sistemi ile üretilmiş aktif karbon numunelerinin BET yüzey alanı ölçüm sonuçları.

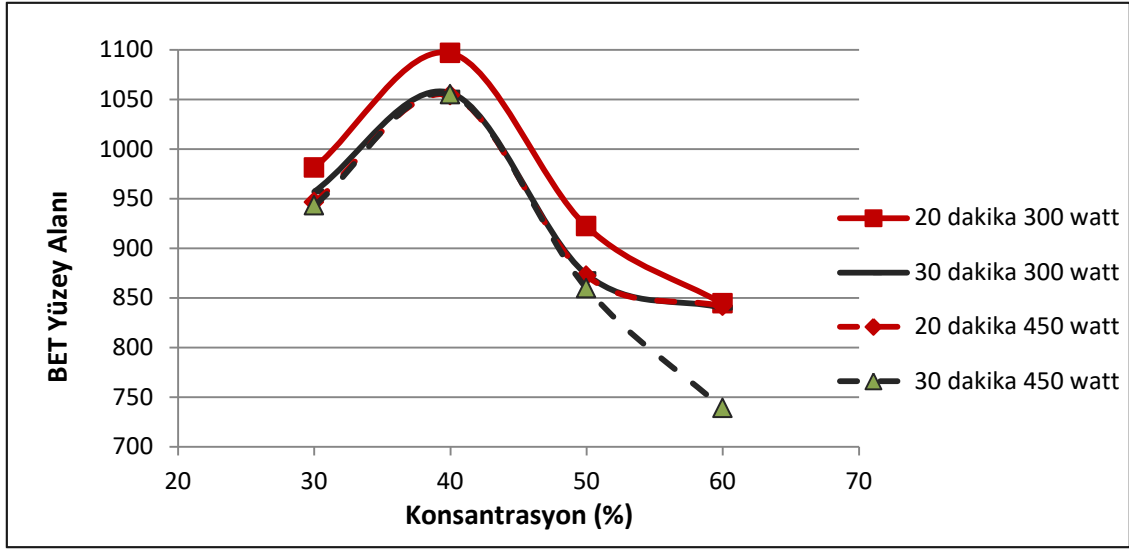
Numune	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Korelasyon Katsayısı (R ²)
H300-3020	981,16	0,9997096
H300-3030	957,16	0,9997415
H450-3020	946,54	0,9997659
H450-3030	943,19	0,9997677
H300-4020	1096,90	0,9998383
H300-4030	1056,73	0,9999166
H450-4020	957,16	0,9997415
H450-4030	1054,19	0,9999702
H300-5020	922,10	0,9996790
H300-5030	873,82	0,9996451
H450-5020	872,27	0,9997113
H450-5030	859,78	0,9997049
H300-6020	844,38	0,9997560
H300-6030	839,92	0,9998176
H450-6020	841,77	0,9996566
H450-6030	738,89	0,9998044

Çizelge 4.8 yardımıyla yüzey alanı üzerine aktivasyon ajanı derişimine ait genel veriler belirlenmiştir. Bu veriler yardımıyla aktif karbon numuneleri hakkında pek çok çizelgesel ve grafiksel çıkarımlar yapmak mümkündür.

Çizelge 4.8’de elde edilen BET yüzey alanı sonuçları ve konsntrasyon, süre, mikrodalga fırın gücü gibi diğer üretim parametreleri ile Çizelge 4.9 oluşturulmuş olup bu çizelge doğrultusunda da Şekil 4.3’deki grafik elde edilmiştir.

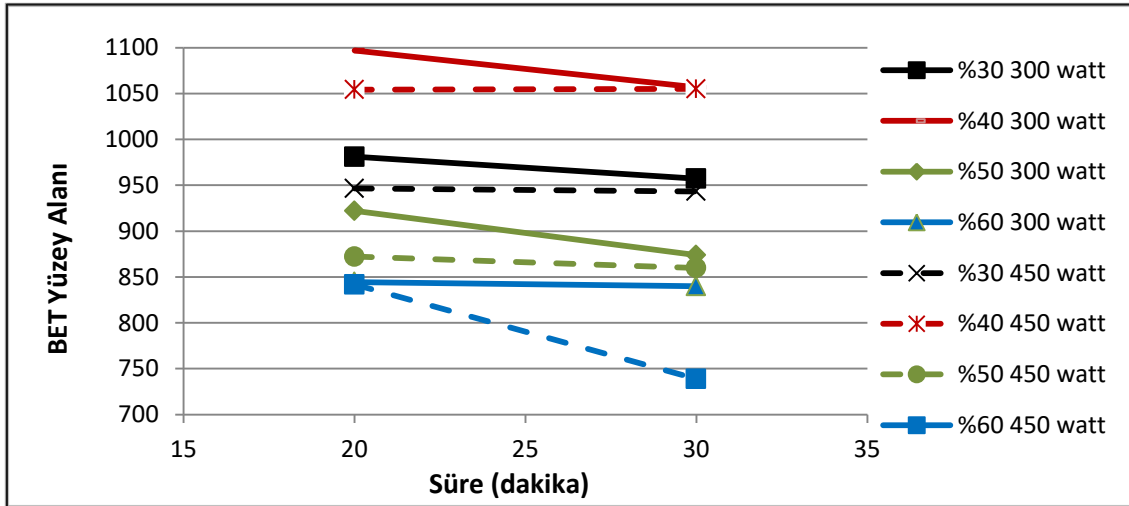
Çizelge 4.9 Farklı mikrodalga fırın gücünde ve sürelerde üretilen aktif karbonların BET yüzey alanlarının aktivasyon ajanı konsantrasyonu ile değişimi.

Fırın Gücü (watt)	Süre (dakika)	Konsantrasyon(%)	BET (m²/g)
300	20	30	981,16
		40	1096,90
		50	922,10
		60	844,38
300	30	30	957,16
		40	1056,73
		50	873,82
		60	839,92
450	20	30	946,54
		40	957,16
		50	872,27
		60	841,77
450	30	30	943,19
		40	1054,19
		50	859,78
		60	738,89



Şekil 4.3 Farklı mikrodalga fırın gücü ve sürelerde üretilen aktif karbonların BET yüzey alanlarının aktivasyon ajanı konsantrasyonu ile değişim grafiği.

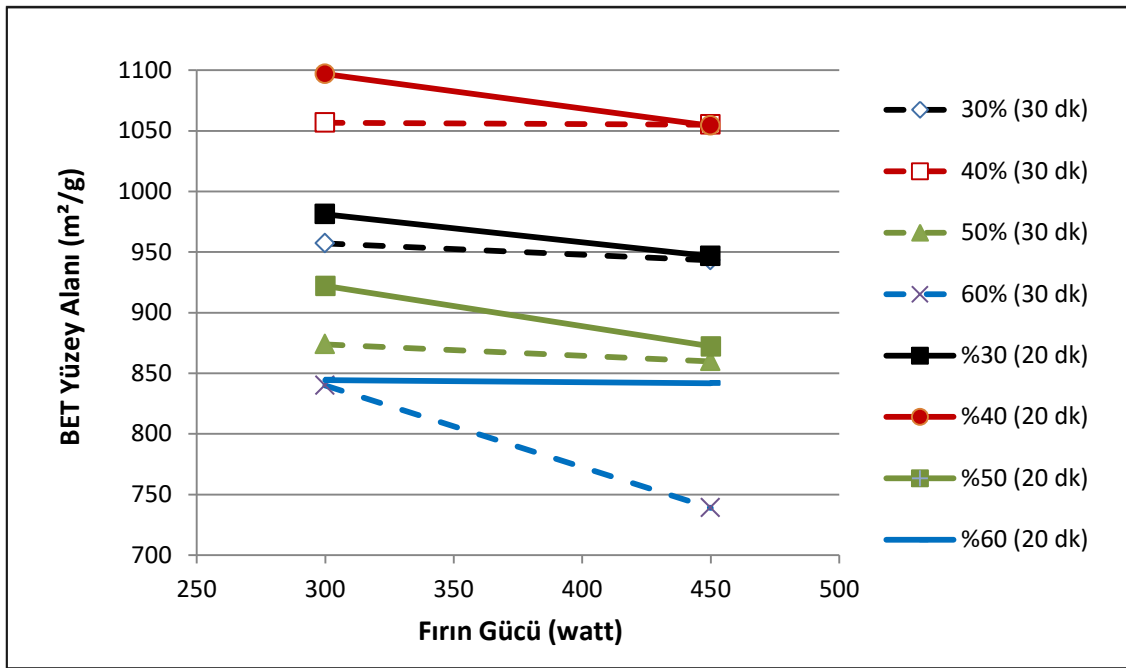
Şekil 4.3'deki grafikten anlaşılabacağı gibi farklı fırın gücü ve farklı karbonizasyon süreleri için birbirine uyumlu olarak aktivasyon ajanı derişiminin % 30'dan % 40'a çıkmasıyla yüzey alanının arttığı ve % 50'den itibaren yeniden azaldığı görülmektedir. Buradan, kullanılan aktivasyon ajanı derişiminin % 40 olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Şekil 4.4'de Çizelge 4.9'daki verilerden yararlanarak yüzey alanı üzerine karbonizasyon süresi derişiminin etkisi verilmiştir.



Şekil 4.4 300 ve 450 watt'lık fırın gücünde aktivasyon ajanı konsantrasyonu ve piroliz süresi artışıyla üretilen karbonların BET yüzey alanı sonuçları.

Şekil 4.4'deki grafikten anlaşılabacağı gibi genel olarak karbonizasyon süresi artışıyla yüzey alanlarında az da olsa bir azalış görülmektedir. Bu durum hem 300 watt hem de 450 watt gücü değeri için de geçerlidir. Bu verilerden karbonizasyon süresinin de 20 dakika olması gerektiği sonucuna varılabilir.

Ayrıca verilerden yüzey alanı üzerine fırın gücü değişiminin etkisine aşt grafik Şekil 4.5'de verilmiştir.



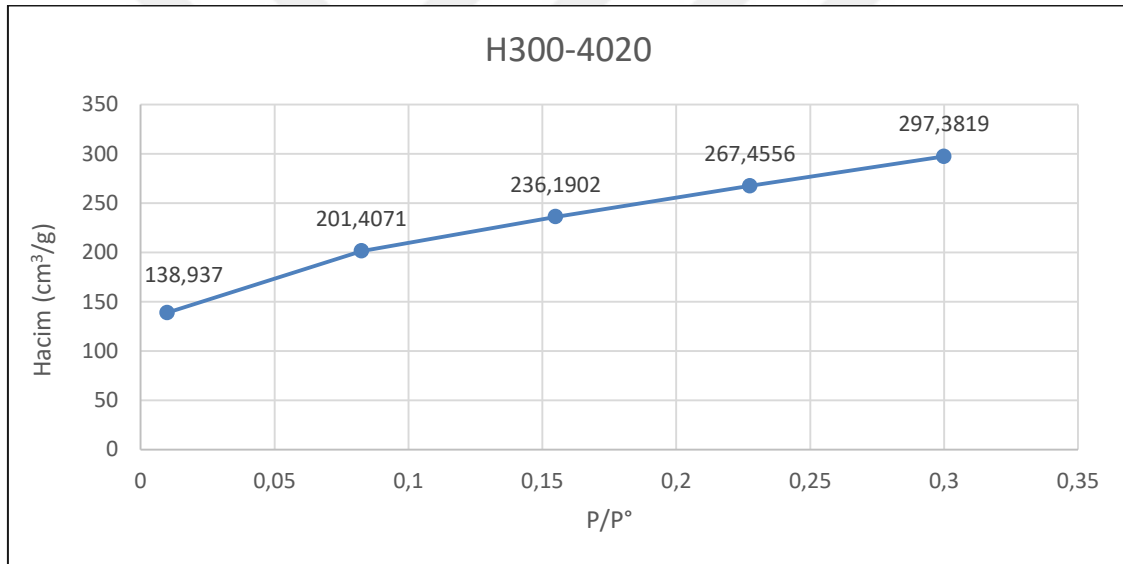
Şekil 4.5 Sabit piroliz süreleri ve aktivasyon ajanı konsantrasyonlarında mikrodalga fırın gücü değişimiyle elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları.

Şekil 4.5'deki grafikten anlaşılabacağı gibi önceki grafiğe benzer şekilde genel olarak fırın gücü artışıyla yüzey alanlarında az da olsa bir azalış görülmektedir. Buradan 300 watt fırın gücünün yeterli olduğu hem 20 dakika hem de 30 dakika karbonizasyon süreleri için söylenebilir.

Sonuç olarak tüm veri ve grafiklerden anlaşılabacağı gibi aktivasyon ajanı derişiminin % 30'dan % 40'a çıkmasıyla yüzey alanının arttığı ve % 50'den itibaren yeniden azaldığı görülmektedir. En yüksek yüzey alanı olan numuneler dikkate alındığında; fırın

gücünün 300 watt olması gerektiği ve karbonizasyon süresinin de 20 dakika olması gerektiği sonucuna varılabilir. Fırın gücü artışı (yani sıcaklık artışı) ile elde edilen aktif karbonlarda ürün verimlerinin azaldığı da unutulmamalıdır. Aktif karbon numunelerine ait korelasyon katsayılarının (R^2) 0,95 değerinden daha yüksek bir değere sahip olmaları adsorpsiyonun BET izotermi ile açıklanabileceğini kanıtlamaktadır (Soysal, 2015).

Çalışmalar sonunda elde edilen numuneler içerisinde en yüksek yüzey alanının 300 watt fırın gücünde, % 40 aktivasyon ajanı derişiminde ve 20 dakika karbonizasyon süresinde elde edilen aktif karbon numunesi (H300-4020 kodlu numune) için 1096,90 m²/g olduğu belirlenmiştir. Bu aktif karbon numunesi için BET yüzey alanı analizi sonunda belirlenen N₂ adsorpsiyon izoterm grafiğı Şekil 4.6'daki gibidir.



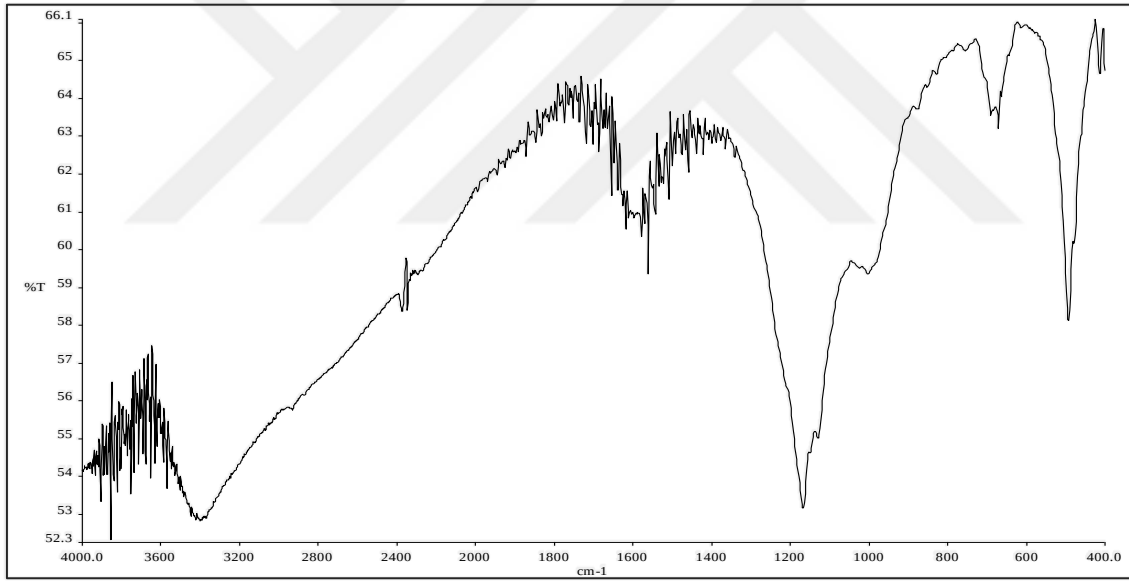
Şekil 4.6 H300-4020 kodlu numunenin N₂ adsorpsiyon izoterm grafiğı.

Şekil 4.6'da belirtilmiş olan aktif karbon numunesine ait N₂ adsorpsiyon izotermi incelendiğinde bu aktif karbon numunesinin Tip II olarak adlandırılan izoterm yapısına uyduğu belirlenmiştir. Çok tabakalı adsorpsiyon sistemi ve fiziksel adsorpsiyon, Tip II izoterm yapısı ile açıklanmaktadır. Kılcal yoğunlaşmanın eser miktarda görüldüğü bu izoterm yapısındaki katılarda; adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısına göre çok daha büyüktür. Tek tabakada adsorpsiyon işlemi tamamlanmadan diğer tabakalar oluşmaya başlamaktadır. Bu tabakaların oluşması ise yüksek basınçlar altında gerçekleşmektedir.

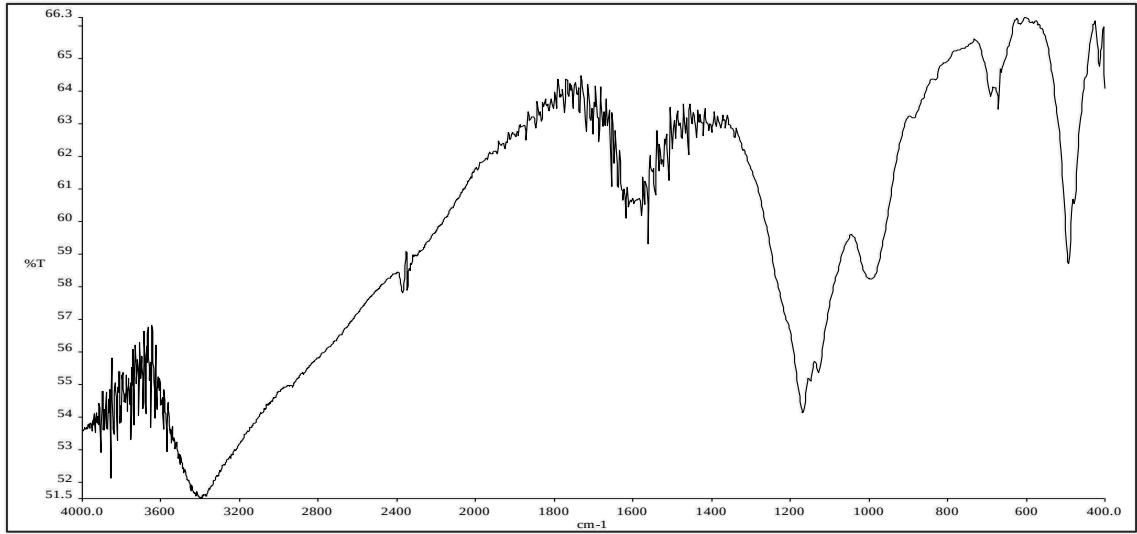
Fakat grafikte de görüldüğü üzere $P/P_0=0,1$ 'den sonra izotermelerin yukarı doğru pozitif bir eğim ile devam etmesi, aktif karbon numunesinin içerisinde bir miktar da mezo yapılı gözeneklerin bulunduğunun göstergesidir.

4.3.2 Aktif Karbon Numunelerinin FT-IR Analizi Sonuçları

Ön hazırlık aşamasından geçirilen kamış hammaddesinden yola çıkılarak % 40 $\text{o-H}_3\text{PO}_4$ aktivasyon ajanı ile 300 watt fırın gücünde 20 ve 30 dakika karbonizasyon süresinde üretilen aktif karbon örneklerinin (H300-4020 ve H300-4030 kodlu numuneler) fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FT-IR analizleri yapılmıştır. H300-4020 ve H300-4030 kodlu numunelere ait FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.7'de ve Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.7 H300-4020 kodlu aktif karbon örneğine ait FT-IR spektrumu.



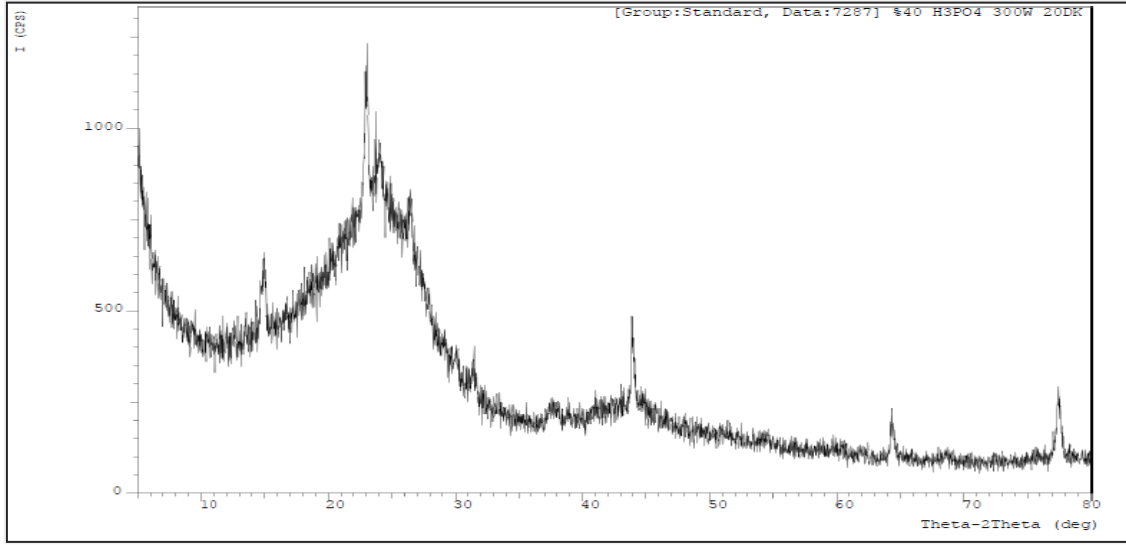
Şekil 4.8 H300-4030 kodlu aktif karbon örneğine ait FT-IR spektrumu.

Şekil 4.7 ve 4.8 incelendiğinde $\text{o-H}_3\text{PO}_4$ 'ün farklı derişimleri kullanılarak 300 watt fırın gücünde farklı karbonizasyon sürelerinde üretilen aktif karbon örneklerinin FT-IR analizleri benzer görüntülere sahiptir. FT-IR spektrumları incelendiği zaman; $3400\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen geniş ve yayvan pik --OH gerilim bandına ait olabilir. Bunun nedeni $\text{o-H}_3\text{PO}_4$ 'ün dehidrasyona sebep olmasıdır ve böylece uçucu yapıya sahip kimyasal maddelerin serbest kalmaları şeklinde açıklanabilir. Ayrıca $\text{o-H}_3\text{PO}_4$ kamış yapısında bulunan birçok aromatik ve alifatik türlerin kırılmasına ve serbest kalmasına da sebep olmuştur. Karbonizasyon işlemi ile hammaddede bulunan oksijen yapıdan uzaklaşır ve bu nedenle hammadde içerisinde bulunan aromatik yapılar kırılarak çapraz bağa sahip sağlam karbon yapılarına dönüşmektedirler.

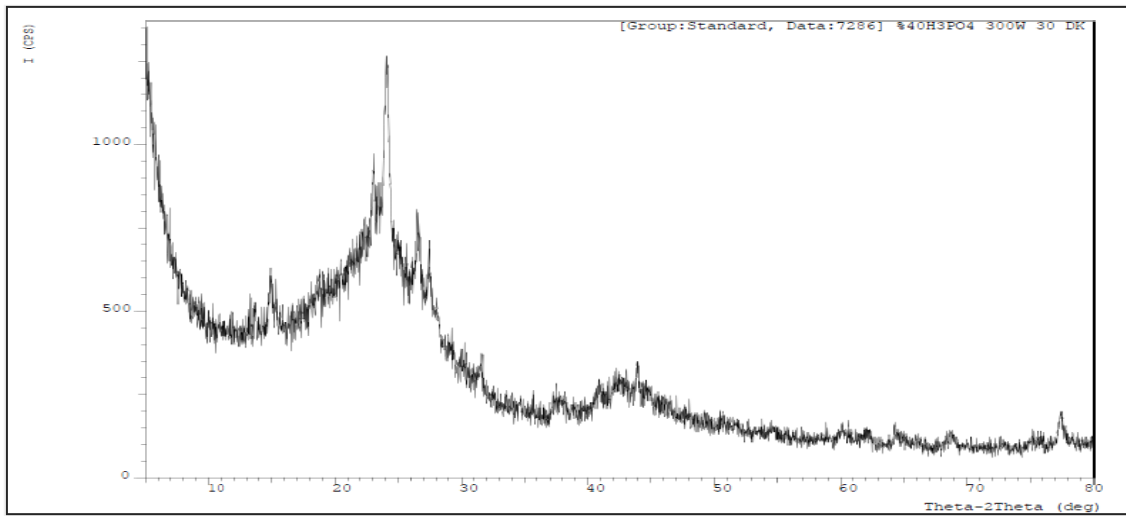
Aktif karbon numunelerinin spektrumları da birbirine benzer titreşim bantlarının olduğunu göstermektedir. $1650\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ arasında bulunan piklerin $\text{C}=\text{C}$ gerilim bandına ait aktif karbon yapısında bulunan aromatik yapılardan kaynaklandığı düşünülmektedir. $1700\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ arasında bulunan pik de $\text{C}=\text{O}$ gerilme bandı olabilir. $1170\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ 'deki kuvvetli pik ise fosforik asit bileşiklerinde gerçekleşen $\text{P}=\text{O}$ titreşiminden, C-O-P bağlarında bulunan C-O bağ titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. $1000\text{--}990\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan orta şiddetli pik ise Alifatik eter C-O-C gerilmesine ait pik olabilir.

4.3.3 Aktif Karbon Numunelerinin XRD Analizleri Sonuçları

En yüksek yüzey alanı sonuçlarının alındığı numunelerin 300 watt fırın gücünde ve % 40 aktivasyon ajanı derişiminde 20 ve 30 dakikalık karbonizasyon sürelerinde elde edilen numunelerin (H300-4020 ve H300-4030 kodlu numuneler) XRD analizleri yapılmıştır. H300-4020 ve H300-4030 kodlu numunelere ait XRD görüntüleri Şekil 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.9 H300-4020 kodlu aktif karbon numunesine ait XRD görüntüsü.

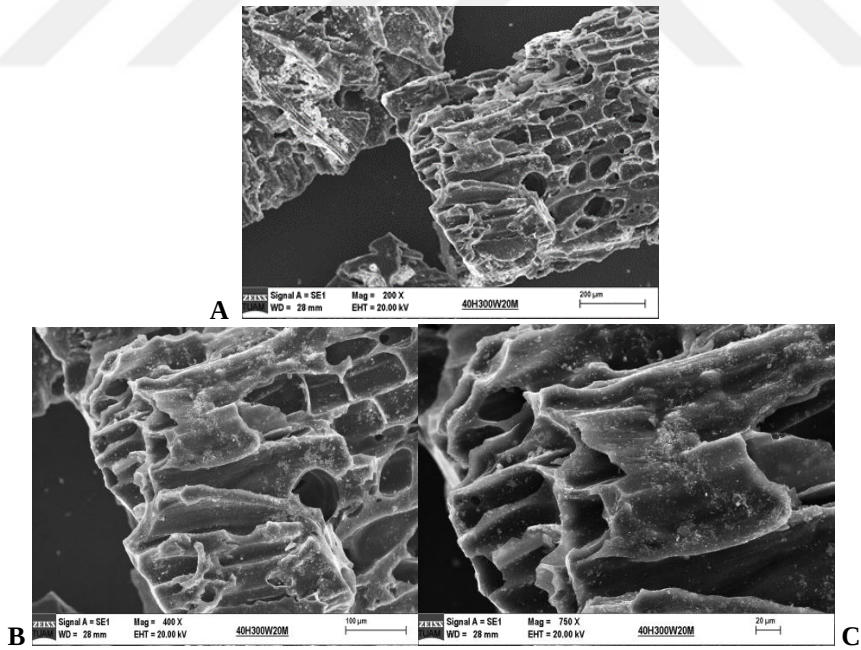


Şekil 4.10 H300-4030 kodlu aktif karbon numunesine ait XRD görüntüsü.

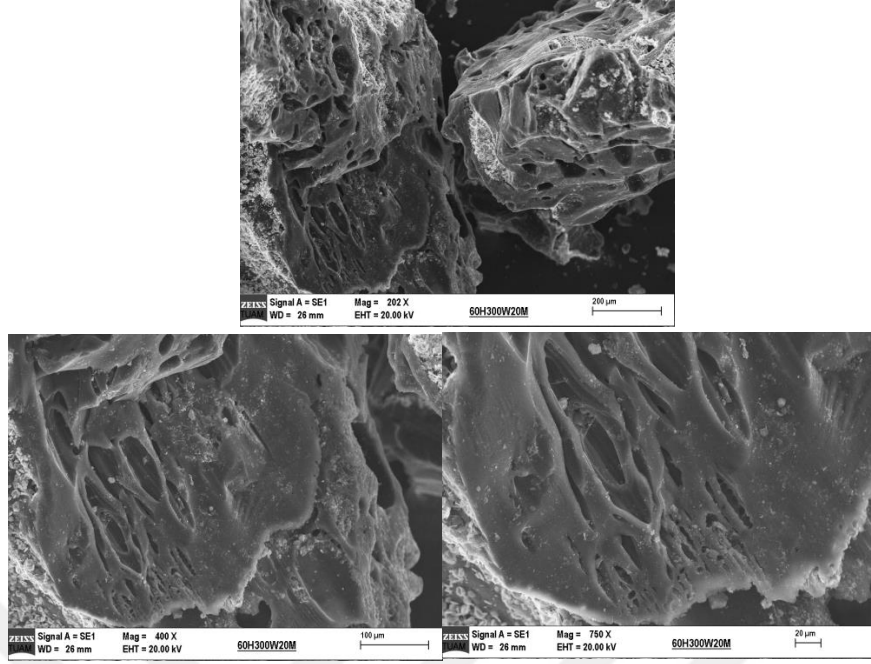
Numunelerin XRD difraktogramları incelendiğinde tam bir kristal yapının oluşmadığı yani aktif karbon numunelerinin amorf yapıda oldukları anlaşılmaktadır. Bu durum aktif karbonlar için zaten beklenen bir durumdur ve literatürle paralellik göstermektedir.

4.3.4 Aktif Karbon Numunelerinin SEM Analizleri Sonuçları

o-Fosforik asit ile hızlı mikrodalga destekli piroliz sisteminde üretilen numuneler içerisinde en yüksek (H300-4020 kodlu numune) ve en düşük yüzey alanına sahip numunelerden biri (H300-6020 kodlu numune) seçilerek Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ile mikro yapı ve gözeneklilik resimleri alınmıştır. Numunelerin görüntüleri 200x, 400x ve 750x'lik büyütme oranlarında alınmıştır. H300-4020 kodlu numune kodlu aktif karbon örneğinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri Resim 4.1'de ve H300-6020 kodlu numunenin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri de Resim 4.2'de verilmiştir. Elde edilen mikroyapı resimlerinde numunelerin gözenek yapıları oldukça net bir şekilde görülmüştür.



Resim 4.1 H300-4020 kodlu aktif karbon örneği için (A) 200 kat büyütülmüş, (B) 400 kat büyütülmüş, (C) 750 kat büyütülmüş, SEM görüntüsü.



Resim 4.2 H300-6020 kodlu aktif karbon örneği için (A) 200 kat büyütülmüş, (B) 400 kat büyütülmüş, (C) 750 kat büyütülmüş, SEM görüntüsü.

Resim 4.1 ve 4.2 incelendiğinde, 200 ve 400 kat büyütme ile aktif karbon numunelerinin genel gözenek yapısının nasıl oluştuğu açıkça gözükmemektedir. Numunelerin daha iç kısımlarını gösteren 750 kat büyütme oranları ile oluşan gözeneklerin sayıca çokluğu, büyüklükleri ve düşük büyütmelerde görülemeyen çok küçük gözeneklerin de olduğu ayrıntılı bir şekilde gözükmemektedir. H300-4020 kodlu numunenin mikroyapı resimlerinde aktif karbon numunelerinin çubuğumsu yapıda olduğu ve hem yüzeysel hem de hacimsel olarak gözenekler içerdiği görülmektedir. Yani süngerimsi bir yapıda olduğu söylenebilir. H300-6020 kodlu aktif karbon örneğinin mikroyapı resimlerinden de numunelerin çubuğumsu yapıdan uzaklaştığı yani daha küresel şekil aldığı ve gözenek oranının düştüğü açıkça görülmektedir.

Kimyasal aktifleştirme metodu ile elde edilen numunelerin üzerlerinde farklı yabancı maddelere de rastlanılmıştır. Bu yabancı maddelerin, çalışmalar sırasında gerçekleştirilen yıkama ve süzme olayından kalma kalıntılar olduğu düşünülmektedir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Kamış (*Phragmites australis*) hammaddesine ön hazırlık işleminin uygulanması ardından $\text{o-H}_3\text{PO}_4$ ile aktifleştirilmesi sonrasında farklı güç değerlerinde (300 watt, 450 watt) ve farklı sürelerde (10 dakika, 15 dakika, 20 dakika, 30 dakika) her bir konsantrasyon değerleri için gerçekleştirilen hızlı mikrodalga destekli piroliz karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbon örneklerine ait analizler sayesinde belirlenen sonuçlar aşağıdaki maddeler halinde özetlenebilir.

- Hammadde içerisinde düşük kül miktarı (ortalama % 2,24), yüksek uçucu madde miktarı (ortalama % 83,6) ve yeterli oranda sabit karbon (ortalama % 13,95) içerdiği tespit edilmiştir. Ayrıca nem miktarının ise % 5,07 değerinde olduğu belirlenmiştir. Bu değerlerden hammaddenin aktif karbon üretimi için uygun olduğu söylenebilir.
- Kamış ile hızlı mikrodalga destekli piroliz işleminin gerçekleştirilmesi için 300 watt ve 450 watt'lık güç değerlerinde 10, 15, 20 ve 30 dakikalık sürelerde deneysel ortam koşullarında piroliz hücresi içi sıcaklık ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bulunan sonuçlar doğrultusunda sabit güç değerinde süre artışı ile yaklaşık 50 °C'lik sıcaklık artışlarının olduğu ve sabit sürelerde 150 watt'lık güç artışında yine 50 °C'lik piroliz hücresi içi sıcaklık artışı olduğu görülmüştür. 300 watt'lık ve 450 watt'lık çalışma güçlerinde 10, 15, 20 ve 30 dakika piroliz süreleri için çalışma sıcaklığının minimum 470 °C maksimum 670 °C olduğu belirlenmiştir.
- $\text{o-H}_3\text{PO}_4$ ile aktifleştirilmiş kamışın hızlı mikrodalga destekli karbonizasyon verimleri; aynı fırın gücü ve aynı piroliz süresi değerinde konsantrasyon artışı ile artmakta olup, aynı fırın gücü ve aynı konsantrasyon değerinde süre artışı ile ürün verimi azalmaktadır.
- 300 watt'lık ve 450 watt'lık fırın güçlerinde 10, 15, 20 ve 30 dakikalık sürelerde farklı aktivasyon ajanı konsantrasyonları için toplam 32 adet numune hazırlanmıştır. Fırın içi sıcaklıkları ve numunelerin durumları göz önüne alındığında 10 ve 15 dakikalık karbonizasyon sürelerinin yeterli olmadığı

görülmüştür. Bu yüzden 20 dakika ve 30 dakika karbonizasyon sürelerinde gerçekleştirilen analizler sonucu elde edilen 16 adet aktif karbon numunesine BET karakterizasyon analizi gerçekleştirilmiştir.

- Çalışmalarda aktivasyon ajanı derişiminin % 30'dan % 40'a çıkmasıyla yüzey alanının arttığı ve % 50'den itibaren yeniden azaldığı görülmüştür. BET yüzey alanı analizi gerçekleştirilen 16 adet numune içerisinde en iyi sonuç H300-4020 kodlu numuneden elde edilmiş olup bu numunenin yüzey alanı değeri 1096,90 m²/g olarak ölçülmüştür. Bu bilgi doğrultusunda en iyi yüzey alanı verimi elde edilen sıcaklığın da 570 °C olduğu deneysel verilerden tesbit edilmiştir. En yüksek yüzey alanı olan numuneler dikkate alındığında; fırın gücünün 300 watt olması gerektiği ve karbonizasyon süresinin de 20 dakika olması gerektiği sonucuna varılabilir.
- BET Analizi gerçekleştirilen aktif karbon numunelerin korelasyon sayılarının $R^2 = 0,95$ 'den büyük olması adsorpsiyonun BET izotermi ile aktif karbon özelliği gösterdiğini kanıtlamıştır.
- Aktif karbon örneklerine ait FT-IR analiz sonuçları incelendiği zaman piklerin, aktivasyon ajanı kalıntıları ve yüzey fonksiyonel grupları ile aktivasyon ajanının tepkimesi sonucu meydana gelen moleküllerden kaynaklandığı söylenebilir.
- Numunelerin XRD difraktogramları incelendiğinde tam bir kristal yapının oluşmadığı bu durumdan da aktif karbon numunelerinin amorf yapıda oldukları anlaşılmaktadır. Bu sonuç aktif karbonlar için zaten beklenen bir sonuçtur ve literatürle paralellik göstermektedir.
- Numunelerin SEM mikroyapı resimleri incelendiğinde genel gözenek yapısının nasıl oluştuğu açıkça gözükmemektedir. 750 kat büyütme ile alınan resimlerde düşük büyütmelerde görülemeyen çok küçük gözeneklerin de olduğu ayrıntılı bir şekilde gözükmemektedir. H300-4020 kodlu numunenin mikroyapı resimlerinde aktif karbon numunelerinin çubuğumsu yapıda olduğu ve hem yüzeysel hem de hacimsel

olarak gözenekler içerdiği görülmektedir. Yani süngerimsi bir yapıda olduğu söylenebilir.

- Kimyasal aktifleştirme metodu ile elde edilen numunelerin üzerlerinde farklı yabancı maddelere de rastlanılmıştır. Bu yabancı maddelerin, çalışmalar sırasında gerçekleştirilen yıkama ve süzme olayından kalma kalıntılar olduğu düşünülmektedir.
- Yapılan çalışmalar ve elde edilen tüm sonuçlardan Kamıştan (*Phragmites australis*) Hızlı Mikrodalga Destekli Piroliz İşlemiyle Aktif karbon Üretimi'nin mümkün olduğu ve elde edilen numunelerin yüzey alanlarının da oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir.
- Bu çalışma çerçevesinde tüm sonuçlar bir arada değerlendirildiğinde; asidik aktivasyon ajanı ile aktifleştirilen kamış numunelerinden hızlı mikrodalga destekli piroliz işlemi ile karbonizasyon gerçekleştirilerek; konvansiyonel yöntemle göre daha kısa sürede, yüksek enerji tasarrufuyla aktif karbon üretilebileceği görülmüştür. Bu metod sayesinde adsorpsiyon işlemlerinde adsorbent olarak ucuz ve çevre dostu biyokütle olan kamışların kullanımına daha da çok yönelebileceği karsına varılmıştır.

TARTIŞMA;

- Bu çalışmada kullanılan o-fosforik asit aktivasyon ajanı haricinde farklı özellikte bazik aktivasyon ajanları ile çalışmalar tekrarlanabilir.
- Çalışmamızda elde edilen aktif karbon numunelerinin endüstriyel atık sularının arıtılması vb. uygulamaları yapılabilir. Örneğin tekstil atık sularının arıtılması veya altın üretiminde kullanılabilirliği araştırılması gibi.
- Hızlı mikrodalga destekli piroliz işlemi ile sağlanan aktif karbon eldesinde, çıkış maddesi olarak selüloz oranı yüksek farklı bitkisel kökenli malzemeler kullanılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Aharoni, C. and Sparks, D. L. (1991). Kinetics of soil chemical reactions-a theoretical treatment. In: Sparks, D.L., Suarez, D.L. (Eds.), Rates of Soil Chemical Processes. Soil Science Society of America, Madison, WI, 1–18.
- Ahmedna, M., Marshall, W.E. and Rao, R.M. (2000). Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical. Chemical And Adsorption Properties. *Bioresource Technology*, **71**: 113-123.
- Akikol, İ. (2005). Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar ile Sudan Ağır Metal Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Akyıldız, H. (2007). H₃PO₄ Aktivasyonu ile Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Angin, D. (2013). Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride. *Fuel*. **115**: 804–11.
- Antal, M.J., Gronli, M. (2003). The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42**: 1619-40.
- Bandosz, T.J. (2006). Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. Elsevier Science & Technology Books, U.S.A, 5-391.
- Bansal, R. C. and Goyal, M. (2005). Activated Carbon Adsorption. Taylor & Francis Group CRC Press, USA.
- Başural, Y. (1996). Çeşitli Adsorbanlarla Fosfat Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Baykal, B. (2014). Adsorption and Ion Exchange in Environmental Engineering, Environmental Sciences and Engineering Program, (ders notları) İstanbul Technical University, İstanbul.
- Baytop, T. (1997). Türkçe Bitki Adları Sözlüğü, Türk Dil Kurumu Yayınları, No: 578.

- Beder, N., Ouederni, A. (2017). Functionalized and metal-doped biomass-derived activated carbons for energy storage application. *J. Energy Storage*, **13**:268–76.
- Berkem, A.R., Baykut, S. and Berkem, M.L. (1994). Fizikokimya, İ.Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul.
- Bonanno, G., Lo Giudice, R. (2010). Heavy metal bioaccumulation by the organs of *Phragmites australis* (common reed) and their potential use as contamination indicators. *Ecological Indicator*, **10(3)**: 639–645.
- Bozkaya, O. (2010). Civa İyonlarının Çinko ve Nikel İyonları İçeren Sulu Ortamda 4-Vinil Piridin Aşılantı Polimeri (etilen tereftalat) Lifler ile Seçimli Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bridgwater, A.V. ve Peacocke, G.V.C. (2000). Fast Pyrolysis Processes for Biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **4**: 1-73.
- Brunauer, S., Emmett, S.P.H. and Teller, E. (1972). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, **60**: 309-319.
- Carrott, S.P.J.M. and Carrott, M.M.L.R. (2007). Lignin—from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*, **98**: 2301–2312.
- Chen, P., Xie, Q., Addy, M., Zhou, W., Liu, Y., Wang, Y., Cheng, Y., Li, K., Ruan, R. (2016). Utilization of municipal solid and liquid wastes for bioenergy and bioproducts production. *Bioresource Technology*, **215**: 163–172.
- Cheremisinoff, P.N. and Ellerbusch F. (1978). Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science Publishers, New York.
- Choma, J., Jaroniec, M. (1987). Materials Chemical Physics, **18**: 409.
- Clayton, W. D. (1967). Studies in the Gramineae: XIV. *Kew Bulletin*, **21**: 111-117.
- Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour Technoogy*, **97**: 1061–85.
- Cui, J., Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review. *Journal Hazard Material*, **158**: 228–56.

- Dany, C. K., Cheung, C. W., Choy, K.H.H., Porter, J. F. and McKay, G. (2004). Sorption equilibria of metal ions on bone char. *Chemosphere*, **54**: 273–281.
- Daştan, H. (1999). Çevre Koruma Bilinci ve Duyarlılığının Oluşmasında Eğitimin Yeri ve Önemi. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara.
- Dertli, H. (2004). Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Aktif Karbon Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dinçer, A. (2007). Sepiyolit ve Genleşmiş Perlit Üzerine Katyonik Poliakrilamid Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Duranoğlu, Gülbayır D. (2008). Şeftali Çekirdeği ve Polimer Esaslı Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Krom (VI) Giderimi. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Eckenfelder, W. W. (1997). Industrial water pollution control. Mc-Graw Hill, USA, 100-118.
- Fennimore, J., Ruder, G. and Simmonite, D. (1978). U.S. Paten, No: 4076892.
- Fernández, Y., Menéndez, JA. (2011). Influence of feed characteristics on the microwave-assisted pyrolysis used to produce syngas from biomass wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **91**: 316-22.
- Florence, A. T., and Siepmann, J. (2009). Modern Pharmaceutics, Volume 1: Basic Principles and Systems, 5. Baskı, Informa Healthcare, New York, ABD.
- Freundlich, H.M.F. (1906). Over the adsorption in solution. *Physical Chemistry*, **57**: 385–470.
- Gawande, M., Shelke, S., Zboril, R., Varma, R. (2014). Microwave-assisted chemistry: synthetic applications for rapid assembly of nanomaterials and organics. *Accounts of Chemistry Research*. **47(4)**: 1338–1348.

- Genç, N. (2005). Applicability of agricultural by-product as adsorbent in wastewater treatment. *Journal of Engineering and Natural Sciences, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 2.
- Gerçel, Ö., Gerçel, H.F., Koparal, A.S., Ögütveren, Ü.B. (2008). Removal of Disperse dye from Aqueous Solution by Novel Adsorbent Prepared from Biomass Plant Material. *Journal Hazardous Materials*, **160**: 668-674.
- Goyal, H.B., Seal, D., Saxena, R.C. (2006). Bio-fuels from thermochemical onversion of renewable resources: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- Gündoğdu, A. (2010). Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 217s.
- Gündüzoğlu, G. (2008). Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Gürten, İ.I. (2008). Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.
- Haslam, S.M. (1968). The Biology Of Reed (*Phragmites Communis*) In Relation To Its Control. Proceedings of 9th British Weed Control Congress, 382-387.
- Hassler, J. (1967). Activated Carbon Chemical Publishing Co. Inc. Leonard Hill-London.
- Havens, K.J., Priest, W., Berquist, H. (1997). Investigation and long-term monitoring of *Phragmites australis* within Virginia's constructed wetland sites, *Environmental Management*, **21**:599-605.
- IFAS, (1996). Center for Aquatic Plants, University of Florida, Gainesville.
- İlgar, G. (2001). Kömür Esaslı Aktif Karbon Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Iwasaki, W. (2003). A consideration of the economic efficiency of hydrogen production from biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, **28**: 939-944.

- Ioannidou, O., Zabaniotou, A. (2007). Renewable and Sustainable Energy Reviews, **11**: 1966-2005.
- Jankowska, H., Swiatkowski, A., and Choma, J. (1991). Active Carbon (Chichester, West Sussex: Ellis Horwood).
- Jones, D.A., Lelyveld, T.P., Mavrofidis, S.D., Kingman, S.W., Miles, N.J. (2002). Microwave heating applications in environmental engineering-a review, Resources, Conservation And Recycling United Kingdom, **34**: 75-90.
- Kan, T., Strezov, V., Evans, T.J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters. Renewable Sustainable Energy Review, **57**: 1126–1140.
- Kadlec, O. (1979). The Characterization of Porous Solids. Proceeding Swiss-British Symposium SCI, London.
- Kaya, A. (1998). İkili ve Üçlü Ağır Metal İyon Karışımlarının Çok Bileşenli Biyosorpsiyonunun İncelenmesi ve Yarışmalı Adsorpsiyon Modellerinin Uygulanması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kayacan, S. (2007). Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Keskinkan, O., Göksu, M.Z.L., Yüceer, A., Başbüyük, M., Forster, C.F. (2003). Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*). *Process Biochemistry*, **39-2**: 179-183.
- Kestioğlu, K. ve Kılıç, M.Y. (2008). Endüstriyel Atık suların Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulanabilirliğinin Araştırılması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **13**: Sayı 1, Bursa.
- Kirk-Othmer (1997). Encyclopedia of Chemical Technology, Vitamins to Zone Refining, Vol. 25.

- Kong, J., Yue, Q., Huang, L., Gao, Y., Sun, Y., Gao, B., Li, Q., Wang, Y. (2013). Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of leather waste based activated carbon via physical and chemical activation. *Chemical Engineering Journal*, **22**: 62–71.
- Köseoğlu, E. (2005). Tarımsal Yan Ürünlerden Kimyasal Aktivasyon İle Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu Ve Sulu Çözeltilerden Katyon Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Kroschwitz, J.I. (1992). Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology. John Wiley & Sons, **4**: 1015-1035.
- Küçükgül, E.Y. (2004). Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, DEÜ *Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, **6(3)**: 41-56.
- Lam, S. and Chase, H. (2012). A review on waste to energy processes using microwave pyrolysis, *Energies* 5, **10**: 4209–4232.
- Lam, S.S, Liew, R.K., Wong, Y. M., Yek, P.N.Y., Ma N.L., Lee, C.L., Chase H.A. (2017). Microwave-assisted pyrolysis with chemical activation, an innovative method to convert orange peel into activated carbon with improved properties as dye adsorbent, *Journal of Cleaner Production*, **162**: 1376-1387.
- Langmuir, I. (1916). The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. *Journal American Chemistry Society*, **40**: 1361–1403.
- Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., and Guo, S. (2008). Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb (II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies, *Industrial Crops and Products*, **28**: 294–302.
- Liew, R.K., Nam, W.L., Chong, M.Y., Phang, X.Y., Su, M.H., Yek, P.N.Y., Ma, N.L., Cheng, C.K., Chong, C.T., Lam, S.S. (2018). Oil palm waste: an abundant and promising feedstock for microwave pyrolysis conversion into good quality biochar with potential multi-applications, *Process Safety and Environmental*, **115**: 57–69.

- Liew, R.K., Azwar, E., Yek, P.N.Y., Lim, X.Y., Cheng, C.K., Ng, J.H., Jusoh, A., Lam, W.H., Ibrahim, M.D., Ma, N.L., Lam, S.S. (2018). Microwave Pyrolysis with KOH/ NaOH mixture activation: A new approach to produce micro-mesoporous activated carbon for textile dye adsorption, *Biocsource Technology*, **266**:1-10.
- Lussier, M.G., Shull, J.C. and Miller, D.J. (1994). Activated Carbon from Cherry Stones. *Carbon*, **32**: 1493-1498.
- Malik, A. (2004). Metal bioremediation through growing cells. *Environ International*, **30**: 261-278.
- Marsh, H. (1987). The preparation of active carbons from coal by physical and chemical activation.
- Marsh, H. and Rodríguez-Reinoso, F. (2006). Activated Carbon. *Elsevier Science*, 536.
- Mattson, J.S. and Mark, H.B. (1971). Activated Carbon, Marcel Dekker, New York.
- Mayerson, L. A., Saltonstall, K., Windham, L., Kiviat, E., Findlay, S. (2000). A Comparison Of Phragmites Australis In Freshwater And Brackish Marsh Environments In North America. *Wetlands Ecology And Management*, **8**: 89-103.
- Mohammed, IY., Abakr, YA., Yusup, S., Kazi, FK. (2017). Valorization of Napier grass via intermediate pyrolysis: optimization using response surface methodology and pyrolysis products characterization, *Journal Cleaner Production*, **142**: 1848–1866.
- Mohan, D., Pittman, CU., Steele, PH. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, **20**: 848-89.
- Mokhtar, NM., Omar, R., Idris, A. (2012). Microwave pyrolysis for conversion of materials to energy: A brief review. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, **34**: 2104-22.
- Morgan I., Fink, C. E. (1989): “Activated Carbon Production”, *Chemical Industrial Engineering*, **2**: 219.

- Motasemi, F., Afzal, MT. (2013). A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **28**: 317-30.
- Mudoga, H.L., Yucel, H., Kincal, N.S. (2008). Decolorization of sugar syrups using commercial and sugar beet pulp based activated carbons. *Bioresourch Technology*, **99**: 3528–33.
- Müller, P.J., Hesse, K.F., Erwin, B.W., (1997): Alkenone and coccolithophorid species changes in late Quaternary sediments from the Walvis Ridge: Implications for the alkenone paleotemperature method. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **135(1-4)**: 71-96.
- Nam, W.L., Phang, X.Y., Su, M.H., Liew, R.K., Ma, N.L., Rosli, M.H.N.B., Lam, S.S., (2018). Production of bio-fertilizer from microwave vacuum pyrolysis of palm kernel shell for cultivation of Oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus*). *Sci. Total Environ.*, **624**: 9–16.
- Newcombe, G. ve Dixon, D. (2006). *Interface Science in Drinking Water Treatment*. Elsevier, Marrickville, NSW Australia.
- Norit. (1983). *Activated Carbon. Main Grades of Norit Activated Carbon and their Applications*, Amersfoort, The Netherlands.
- Omgbu, JA., Kokogbo, MA. (1993). Determination of Zn, Pb, Cn and Hg in soils of Ekpan, Nigeria. *Environmental International*, **19**: 611-612.
- Onyancha, D., Mavura, W., Ngila, J. C., Ongoma, P., and Chacha, J. (2008). Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algaebiosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizoclonium hieroglyphicum*. *Journal of Hazardous Materials*, **158**: 605–614.
- Orbak, İ., (2002), *Tunçbilek Linyitinden Kimyasal Aktivasyon Yöntemi İle Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
- Othmer, K. (1971). *Encyclopedia of Chemical Technology*, Marcel Dekker Inc. 2.

- Othmer, K. (2008). Separation Technology, Second Edition, John Wiley&Sons, USA., **1**: 85-156.
- Özacar, M., Şengil, İ.A., Türkmenler, H. (2008). Equilibrium and kinetic data and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin, *Chemical Engineering Journal*, **143(1-3)**: 32–42.
- Özçimen, D. (2007). Çeşitli Bitkisel Atıkların Karbonizasyon Yoluyla Değerlendirilmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Papari, S., Hawboldt, K., (2015). A review on the pyrolysis of woody biomass to bio oil: focus on kinetic models. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, **52**: 1580–1595.
- Patrick, J.W. (1995). Porosity In Carbons, Edward Arnold, London.
- Patterson, S., Murray, H., (1970). Clays, Industrial Minerals And Rocks, American Institute Of Mining, Metallurgical And Petroleum Engineering, 185-200.
- Perry, R. H. and Green, D. (1984). Perry's Chemical Engineer' Handbook. Sixth Edition, McGraw-Hill, NewYork.
- Pietrzak, R., Bandosz, T.J. (2007). Activated carbons modified with sewage sludge derived phase and their application in the process of NO₂ removal, *Carbon*, **45**: 2537–46.
- Prathiba, R., Shruthi M., Miranda, L.R., (2018). Pyrolysis of polystyrene waste in the presence of activated carbon in conventional and microwave heating using modified thermocouple, *Waste Management*, **76**: 528–536.
- Qi, Z., Jie, C., Tiejun, W. and Ying, X. (2007). Review of Biomass Pyrolysis Oil Properties and Upgrading Research. *Energy Conversion and Management*, **48**: 87-92.
- Redlich, O. and Peterson, D. L. (1959). A useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry*, **63**, **6**:1024.
- Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 31 Aralık 2004, 25687.

- Rosas, JM., Bedia, J., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T. (2010). On the preparation and characterization of chars and activated carbons from orange skin. *Fuel Process Technology*, **91**:1345–54.
- Saber, M., Nakhshiniev, B., Yoshikawa, K. (2016). A review of production and upgrading of algal bio-oil. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, **58**: 918–930.
- Sağ, Y., Kutsal, T. (1996). The selective biosorption of chromium (VI) and copper (II) ions from binary metal mixtures by *R. Arrhizus*. *Process Biochemistry*, **31**: 561-572.
- Sarıkaya, Y. (2003). Fizikokimya, Genişletilmiş 4. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Schuck, S., (2006). Biomass as an energy source. *International Journal of Environmental Studies*, **63(6)**: 823-835
- Seçgin, F., Yalvaç, G., Çetin T. (2010). İlköğretim 8. Sınıf Öğrencilerinin Karikatürler Aracılığıyla Çevre Sorunlarına İlişkin Algıları. International Conference on New Trends in Education and Their Implications, Antalya.
- Seçmen, Ö., Gemici, Y., Görk, G., Bekat, L., Leblebici, E. (1995). Tohumlu Bitkiler Sistematigi, Ege Üniv., Fen Fak., Kitaplar Serisi, 116, İzmir.
- Sezer, K. (2010). Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Atık Sulardaki 2,4-D ve Metribuzin Pestisitlerinin Adsorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Shafeeyan, M.S. and Daud, W.M.A.W. (2010). A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **89**: 143–151.
- Singh, K.P., Malik, A., Sinha, S., Ojha, P. (2008). Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material. *Journal Hazard Material*, **150**: 626–41.
- Soysal, S. (2015). Kamıştan (*Phragmites australis*) Aktif Karbon Üretimlerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar.

- Stavitskaya, S.S. (2000). Catalytical Properties of Active Carbon and The Mean Factors Determining Them, 1st Carbon Conference on Carbon, Vol 2, Berlin- Germany.
- Strelko, Jr. V., Malik, D.J. and Streat, M. (2002). Characterization of the Surface of Oxidised Carbon Adsorbents. *Carbon*, **40**: 95-104.
- Suriapparao, D.V., Vinu, R., (2015a). Bio-oil production via catalytic microwave pyrolysis of model municipal solid waste component mixtures. *Royal Society of Chemistry*, **5**: 57619–57631.
- Suriapparao, D.V., Vinu, R. (2015b). Resource recovery from synthetic polymers via microwave pyrolysis using different susceptors. *Journal Analytical Applications Pyrolysis*, **113**: 701–712.
- Şengül, F., Küçükgül, E. Y. (2001). Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, Dokuz Eylül Üniversitesi, *Mühendislik Fakültesi Yayınları*, No:153, İzmir.
- Şentorun-Shalaby, Ç. and Ucak–Astarlıoğlu, M., Artok, L. and S. C. (2006). Preparation and characterization of activated carbons by one. Step pyrolysis/activation from apricot stones, *Microporous and Mesoporous Materials*, **88**: 126-134.
- Thcoboglanous, W.M. (1991). Wastewater Engineering Treatment-Disposal-Reus. 3rd. McGraw-Hill International, USA.
- Toles, C. A., Marshall, W. E., Wartelle, L.H., McAloon, A. (2000). Steam- or carbon dioxide-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated costof production. *Bioresource Technology*, **75**:197-203.
- Topacık, D. (2000). Atıksu Arıtma Tesisleri İşletme El Kitabı, İstanbul Büyükşehir Belediyesi, DSKD Genel Müdürlüğü.
- Toth, T. (1971). State equations of the solid–gas interface layer. *Acta Chemica Hungaricae*, **69**: 311-317.
- Tursun, N., (2014). Phragmites Australis, İnönü Ü. Bitki Koruma Bölümü, 1-9 s.
- Türe, S. (2001). Biyokütle Enerjisi, Temiz Enerji Vakfı Yayınları, **7**: 1-26, Ankara.

- Türkoğlu, S. (2010), Sudaki Fenolik Kirleticilerin Farklı Adsorplayıcılara Adsorpsiyonu ve Katının Mikrodalga Rejenerasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Üstün, N. (2005). Uçucu Küllerin Peletlenmesi ve Çinko (II), Bakır(I) ve Krom (III) Adsorpsiyonunda Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Veringa, H.J., (2005). Advanced techniques for generation of energy from biomass and waste, Pdf.
- Visioli, G., Conti, F.D., Menta, C., Bandiera, M., Malcevschi, A., Jones, D.L., Vamerali, T., (2016). Assessing biochar ecotoxicology for soil amendment by root phytotoxicity bioassays. *Environmental Monit Assess Journal*, **188(3)**: 1–11.
- Wang, X., Zhu, N., Yin, B. (2008). Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment. *Journa lof Hazardous Materials*, **153**: 22–7.
- Wang, T., Tan, S., Liang, C., (2009). Preparation and characterization of activated carbon from wood via microwave-induced $ZnCl_2$ activation. *Carbon New York*, **47**: 1880–3.
- Weber, J.Jr., Canale, R.P., (1972). Physicochemical Processes for Water Quality Control. USA.
- Weber, W. J. (1972). *Physicochemical Processes: For Water Quality Control*, Wiley Interscience, NY.199-255.
- Will, H., Scholz, P., Ondruschka, B. (2004). Heterogeneous gas-phase catalysis under microwave irradiation- a new multi-mode microwave applicator. *Topic in Catalysist*, **29(3-4)**: 175–182.
- Yağmur, E. (2003). Türk linyitlerinin mikrodalga ışınlım enerjisi ile hidrojen verici ortamda sıvılaştırılmasına katalizörlerin etkisi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi.
- Yağmur, E., Özmak, M., Aktaş, Z., (2008). A Novel Method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy, *Science Direct*, **87**: 3278-3285.

- Yang, R.T. (2003). Adsorption: Fundamentals And Applications. *Wiley-Interscience*, 410.
- Yin, C., (2012). Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production. *Bioresource Technology*, **120**: 273-84.
- Yu, F., Steele, P.H, Ruan, R., (2010). Microwave pyrolysis of corn cob and characteristic of the pyrolytic char, *Energy Sources, Part A*, **32**: 475–484.
- Yuana, H., Zhanga, J., Lua, Z., Mina, H. and Wuc, C. (2009). Studies on biosorption equilibrium and kinetics of Cd_2^+ by *Streptomyces* sp. K33 and HL-12. *Journal of Hazardous Materials*, **164**: 423–431.
- Zhang, T. (2004). Preparation And Characterization Of Carbon Molecular Sieves And Activated Carbons. Doktora Tezi, Kansas State University, Department Of Chemical Engineering, Manhattan, Kansas, 163.
- Zhang, Y., Chen, P., Liu, S., Peng, P., Min, M., Cheng, Y., Anderson, E., Zhou, N., Fan, L., Liu, C., Chen, G., Liu, Y., Lei, H., Li, B., Ruan, R. (2017). Effects of feedstock characteristics on microwave-assisted pyrolysis, A review. *Bioresour. Technol*, **230**: 143–151.
- Zlotorzynski, A. (1995). The application of microwave radiation to analytical and environmental chemistry. *Critical Review Analytical Chemistry*, **25**: 43–76.

İnternet Kaynakları;

- 1- <https://www.azocleantech.com/article.aspx?ArticleID=336>, 19.11.2018
- 2- <https://www.maxpixel.net/Common-Reed-Plant-Phragmites-Australis-Reed-3161992>, 25.11.2018 .
- 3- http://www.lapiskimya.com/wp-content/uploads/2015/07/Aktif-Karbon-Teknik-Bilgi_Foyu.pdf, 21.11.2018
- 4- http://www.academia.edu/5371544/Karbon_sunum, 18.11.2018
- 5- <https://www.nanomanufacturing.eng.cam.ac.uk/NanoScapes/AmorphousCarbon/amorphous-carbon-nanowire-network.tif/view>, 08.11.2018
- 6- <https://merlab.metu.edu.tr/tr/system/files/Belgeler/TanitimBrosurleri/YGL.pdf>, 08.11.2018

- 7- <http://www.activated-carbon.com/carbon.html>, 02.11.2018
- 8- <http://metalurjist.blogspot.com/2012/08/aktif-karbonactivated-carbon.html>, 03.11.2018
- 9- <http://delta-med.com.tr/aktif-karbon-nedir-nasil-bir-aritma-saglar>, 23.11.2018
- 10- <http://www.dinamikfiltre.com/urun-detay/koku-tutucu-filtre>, 24.11.2018
- 11- <http://www.iclears-tr.com/commerical-electrostatic-precipitator/electrostatic-precipitators-esp-cb-series/coal-based-spherical-activated.html>, 10.11.2018
- 12- <http://www.selcuk.edu.tr/dosyalar/files/046016/Adsorpsiyon.pdf>, 1.10.2018
- 13- www.mikrodry.com, 1.12.2018
- 14- <http://www.dunyagida.com.tr/haber/mikrodalga-teknolojisiigidalarda-mikrodalga-sistemlerinin-uygulanmalari/3320>, 1.10.2018
- 15- https://www.selcuk.edu.tr/ileri_arge/birim/web/sayfa/ayrinti/5877/tr, 10.01.2019



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sinem GEYİK
Doğum Yeri ve Tarihi : Bakırköy / İSTANBUL – 19.04.1994
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 0552 332 94 94

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Bakırköy Lisesi (2008-2012)
Lisans : Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü (Bölüm Birinciliği)
(2012-2016)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü (2016-2019)

Çalıştığı Kurum ve Kuruluşlar

Kalite Kontrol ve Ar&Ge Danışmanlığı (2019- Devam ediyor)
Herplast Plastik (Kalite Kontrol ve Güvence Sorumlusu) (2018-2019)
Berat Pet (Kalite Kontrol Sorumlusu) (2016-2018)
Boztoprak Gıda (Üretim Mühendisi) (2016-2016)
Oruçoğlu Yağ (Stajyer -İşletme) (2015-2015)
Çimsa Çimento (Stajyer-Laboratuvar) (2014-2014)

Diğer Konular:

Türk Standartları Enstitüsünden Firma Markalandırma (TS EN 15344-15345) 2018
İSO 9001-OHSAS-14001 Eğitimleri 2018

5S, Kaizen, Yalın Üretim Teknikleri Eğitimleri	2018
İntihal Programı Eğitimi -	2015
Çevre Dostu Yöntem ve Kimyasallarla Laktik Asidin Tepkimeli Özütlenmesi, TÜBİTAK (2241-A Sanayi Odaklı Lisans Bitirme Projesi- Proje desteklendi)	2016
Pirüvik Asidin Tepkimeli Özütleme Yöntemi İle Etkili Özütleyiciler ve Çevre Dostu Çözücüler Kullanılarak Sulu Çözeltilerinden Geri Kazanımı – Ulusal Biyoteknoloji Kongresi (Poster sunumu)	2015
Using non-toxic solvents as the replacement of organic diluents for the recovery of pyruvic acid by reactive extraction – BEC 2015	2015



EKLER

EK-1 H300-3020 Kodlu Numunenin BET Analiz Sonuçları



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-582-%30 H3PO4 300W 20DK
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-582.SMP

Started: 31.05.2018 15:27:37
Completed: 31.05.2018 17:12:58
Report Time: 01.06.2018 10:58:07
Free Space Diff.: -0.8872 cm³
Free Space Type: Measured
Gemini Model: 2380

Analysis Adsorptive: N2
Equilibration Time: 10 s
Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Sample Mass: 0.1591 g
Sample Density: 1.000 g/cm³

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.300030797$: 983.9481 m²/g

BET Surface Area: 981.1587 m²/g

EK-2 H300-3030 Kodlu Numunenin BET Analiz Sonuçları



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-573-%30H3PO4 300W 30DK
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-573.SMP

Started: 29.05.2018 11:22:09
Completed: 29.05.2018 13:34:24
Report Time: 01.06.2018 10:47:57
Free Space Diff.: -0.8944 cm³
Free Space Type: Measured
Gemini Model: 2380

Analysis Adsorptive: N2
Equilibration Time: 10 s
Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Sample Mass: 0.2798 g
Sample Density: 1.000 g/cm³

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.300030797$: 940.1967 m²/g

BET Surface Area: 957.1640 m²/g

EK-3 H450-3020 Kodlu Numunenin BET Analiz Sonuçları



Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-581-%30 H3PO4 450W 20DK
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-581.SMP

Started: 31.05.2018 13:17:16	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 31.05.2018 15:14:19	Equilibration Time: 10 s
Report Time: 01.06.2018 10:57:16	Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Free Space Diff.: -0.3827 cm ³	Sample Mass: 0.1755 g
Free Space Type: Measured	Sample Density: 1.000 g/cm ³
Gemini Model: 2380	

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.300023964$: 928.7546 m²/g

BET Surface Area: 946.5428 m²/g

EK-4 H450-3030 Kodlu Numunenin BET Analiz Sonuçları



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-577-%30H3PO4 450W 30DK
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-577.SMP

Started: 30.05.2018 13:39:19
Completed: 30.05.2018 15:30:37
Report Time: 01.06.2018 10:52:57
Free Space Diff.: -0.8771 cm³
Free Space Type: Measured
Gemini Model: 2380

Analysis Adsorptive: N2
Equilibration Time: 10 s
Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Sample Mass: 0.2263 g
Sample Density: 1.000 g/cm³

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.3000171111$: 927.8828 m²/g

BET Surface Area: 943.1933 m²/g



EK-5 H300-4020 Kodlu Numunenin BET Analiz Sonuçları



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-583-%40H3PO4 300W 20DK

Operator: H.S.

Submitter: AHMET HELVACI

File: C:\GEMINI\DATA\000-583.SMP

Started: 01.06.2018 13:57:23

Completed: 01.06.2018 15:39:08

Report Time: 01.06.2018 15:41:01

Free Space Diff.: -0.9653 cm³

Free Space Type: Measured

Gemini Model: 2380

Analysis Adsorptive: N2

Equilibration Time: 10 s

Sat. Pressure: 730.325 mmHg

Sample Mass: 0.1611 g

Sample Density: 1.000 g/cm³

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.300071872$: 1078.5106 m²/g

BET Surface Area: 1096.9037 m²/g

EK-6 H300-4030 Kodlu Numunenin BET Analiz Sonuçları



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-574-%40 H3PO4 300W 30DK
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-574.SMP

Started: 29.05.2018 13:40:39	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 29.05.2018 15:45:17	Equilibration Time: 10 s
Report Time: 01.06.2018 10:49:12	Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Free Space Diff.: -0.5531 cm ³	Sample Mass: 0.3405 g
Free Space Type: Measured	Sample Density: 1.000 g/cm ³
Gemini Model: 2380	

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^\circ = 0.300030797$: 725.2273 m²/g

BET Surface Area: 738.8896 m²/g

EK-7 H450-4020 Kodlu Numunenin BET Analiz Sonuçları



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-573-%40H3PO4 450W 20DK

Operator: H.S.

Submitter: AHMET HELVACI

File: C:\GEMINI\DATA\000-573.SMP

Started: 29.05.2018 11:22:09

Completed: 29.05.2018 13:34:24

Report Time: 01.06.2018 10:47:57

Free Space Diff.: -0.8944 cm³

Free Space Type: Measured

Gemini Model: 2380

Analysis Adsorptive: N2

Equilibration Time: 10 s

Sat. Pressure: 730.325 mmHg

Sample Mass: 0.2798 g

Sample Density: 1.000 g/cm³

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.300030797$: 940.1967 m²/g

BET Surface Area: 957.1640 m²/g

EK-8 H450-4030 Kodlu Numunenin BET Analiz Sonuçları



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-571-%40H3PO4 450W 30DK
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINIDATA\000-571.SMP

Started: 28.05.2018 14:38:07	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 28.05.2018 16:22:22	Equilibration Time: 10 s
Report Time: 01.06.2018 10:45:12	Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Free Space Diff.: -0.4834 cm ³	Sample Mass: 0.2443 g
Free Space Type: Measured	Sample Density: 1.000 g/cm ³
Gemini Model: 2380	

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.154978942$: 1039.7978 m²/g

BET Surface Area: 1054.1929 m²/g

EK-9 H300-5020 Kodlu Numunenin BET Analiz Sonuçları



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-576-%50H3PO4 300W 20DK
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-576.SMP

Started: 30.05.2018 11:16:46
Completed: 30.05.2018 13:17:34
Report Time: 01.06.2018 10:52:08
Free Space Diff.: -0.3140 cm³
Free Space Type: Measured
Gemini Model: 2380

Analysis Adsorptive: N2
Equilibration Time: 10 s
Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Sample Mass: 0.1881 g
Sample Density: 1.000 g/cm³

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.299996574$: 906.1982 m²/g

BET Surface Area: 922.1036 m²/g

EK-10 H300-5030 Kodlu Numunenin BET Analiz Sonuçları



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-568-%50H3PO4 30DK 300WAT
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-568.SMP

Started: 24.05.2018 14:10:03	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 24.05.2018 16:15:04	Equilibration Time: 10 s
Report Time: 01.06.2018 10:41:57	Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Free Space Diff.: -0.4720 cm ³	Sample Mass: 0.3467 g
Free Space Type: Measured	Sample Density: 1.000 g/cm ³
Gemini Model: 2380	

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.154978942$: 854.2827 m²/g

BET Surface Area: 873.8177 m²/g

EK-11 H450-5020 Kodlu Numunenin BET Analiz Sonuçları



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-580-%50 H3PO4 450W 20DK
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-580.SMP

Started: 31.05.2018 11:29:59	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 31.05.2018 13:07:51	Equilibration Time: 10 s
Report Time: 01.06.2018 10:56:16	Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Free Space Diff.: -0.5323 cm ³	Sample Mass: 0.1808 g
Free Space Type: Measured	Sample Density: 1.000 g/cm ³
Gemini Model: 2380	

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.300023964$: 857.0483 m²/g

BET Surface Area: 872.2700 m²/g

EK-12 H450-5030 Kodlu Numunenin BET Analiz Sonuçları



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-579-%50H3PO4 450W 30DK
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-579.SMP

Started: 31.05.2018 9:27:34	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 31.05.2018 11:25:27	Equilibration Time: 10 s
Report Time: 01.06.2018 10:54:46	Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Free Space Diff.: -0.9033 cm ³	Sample Mass: 0.2727 g
Free Space Type: Measured	Sample Density: 1.000 g/cm ³
Gemini Model: 2380	

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.300030797$: 843.9429 m²/g

BET Surface Area: 859.7802 m²/g

EK-13 H300-6020 Kodlu Numunenin BET Analiz Sonuçları



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-578-%60H3PO4 300W 20DK
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINIDATA\000-578.SMP

Started: 30.05.2018 15:34:36
Completed: 30.05.2018 17:10:16
Report Time: 01.06.2018 10:54:00
Free Space Diff.: -0.9931 cm³
Free Space Type: Measured
Gemini Model: 2380

Analysis Adsorptive: N2
Equilibration Time: 10 s
Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Sample Mass: 0.1541 g
Sample Density: 1.000 g/cm³

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.300010259$: 830.8282 m²/g

BET Surface Area: 844.3754 m²/g

EK-14 H300-6030 Kodlu Numunenin BET Analiz Sonuçları



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-572-%60H3PO4 300W 30DK
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-572.SMP

Started: 29.05.2018 9:28:38
Completed: 29.05.2018 11:13:49
Report Time: 01.06.2018 10:46:46
Free Space Diff.: -1.0739 cm³
Free Space Type: Measured
Gemini Model: 2380

Analysis Adsorptive: N2
Equilibration Time: 10 s
Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Sample Mass: 0.2210 g
Sample Density: 1.000 g/cm³

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.300051334$: 824.4088 m²/g

BET Surface Area: 839.9218 m²/g

EK-15 H450-6020 Kodlu Numunenin BET Analiz Sonuçları



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-570-%60 H3PO4 450W 20DK
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMIN\DATA\000-570.SMP

Started: 25.05.2018 13:44:50
Completed: 25.05.2018 15:10:52
Report Time: 01.06.2018 10:43:45
Free Space Diff.: -0.3918 cm³
Free Space Type: Measured
Gemini Model: 2380

Analysis Adsorptive: N2
Equilibration Time: 10 s
Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Sample Mass: 0.1320 g
Sample Density: 1.000 g/cm³

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.300112948$: 827.5150 m²/g

BET Surface Area: 841.7711 m²/g



EK-16 H450-6030 Kodlu Numunenin BET Analiz Sonuçları



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-574-%60 H3PO4 450W 30DK
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-574.SMP

Started: 29.05.2018 13:40:39
Completed: 29.05.2018 15:45:17
Report Time: 01.06.2018 10:49:12
Free Space Diff.: -0.5531 cm³
Free Space Type: Measured
Gemini Model: 2380

Analysis Adsorptive: N2
Equilibration Time: 10 s
Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Sample Mass: 0.3405 g
Sample Density: 1.000 g/cm³

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.300030797$: 725.2273 m²/g

BET Surface Area: 738.8896 m²/g