

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ŞEFTALİ ÇEKİRDEĞİ KABUĞUNDAN ÜRETİLEN KARBON DESTEK
MADDESİNİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE FARKLI KARBONİZASYON
ŞARTLARININ ETKİSİ**

SUNA ALAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

ŞUBAT 2019

Tezin Başığı : Şeftali Çekirdeğı Kabuğundan Üretilen Karbon
Destek Maddesinin Özellikleri Üzerine Farklı
Karbonizasyon Şartlarının Etkisi

Tezi Hazırlayan : Suna ALAN

Sınav Tarihi : 01.02.2019

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerdendirilerek Kimya Mühendisliğı Yüksek
Lisans Olarak Kabul Edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri :

Tez Danışmanı : Dr.Öğr.Üyesi Yunus Önal
İnönü Üniversitesi

Prof.Dr.Canan Akmil Başar.....
İnönü Üniversitesi

Dr.Öğr.Üyesi Nihan Kaya
Hitit Üniversitesi

Prof.Dr.Halil İbrahim Adıgüzel
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Şeftali Çekirdeği Kabuğundan Üretilen Karbon Destek Maddesinin Özellikleri Üzerine Farklı Karbonizasyon Şartlarının Etkisi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun bir biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, onurumla doğrularım.

SUNA ALAN

İMZA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ŞEFTALİ ÇEKİRDEĞİ KABUĞUNDAN ÜRETİLEN KARBON DESTEK MADDESİNİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE FARKLI KARBONİZASYON ŞARTLARININ ETKİSİ

Suna ALAN

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

145 + xxi sayfa

2019

Danışman: Dr.Öğr. Üyesi Yunus ÖNAL

Tez çalışmasının amacı tarımsal yan ürün ve hammadde kaynağı olarak kullanılan şeftali çekirdeği kabuklarına, kimyasal aktivasyon işlemi uygulayarak aktif karbon elde etmektir. Bu çalışmada ilk olarak hammaddenin bir kısmı 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıklarda azot atmosferinde (100 ml/dk.) karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Karbonize edilmiş katı ürünler ve hammaddeler belirli (1/1, 1/2, 1/3 ve 1/4) emdirme oranlarında ayrı ayrı H₃PO₄ ve KOH kimyasal maddeleri emdirilerek (impregnasyon) farklı sıcaklıklarda kimyasal aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Farklı aktivasyon şartları ile elde edilen aktif karbonların gözenek hacimleri, gözenek boyut dağılımları gibi yapısal özellikleri BET yüzey alanı ile belirlenmiştir. BET cihazıyla yapılan ölçümler sonucunda 400 °C karbonize sıcaklığındaki karbonize katı ürünün potasyum hidroksit ile 1:4 oranında emdirilmesi ve 800 °C sıcaklığında aktive edilmesiyle elde edilen aktif karbonun en büyük yüzey alanına (2091.97 m²/g) sahip olduğu görülmüştür.

Aktif karbonların yapısal özelliklerini belirlemek için Elementel, FTIR, XRD ve SEM analizleri yapılmıştır.

Sentezlenen bütün aktif karbonların 500 ppm’de metilen mavisi adsorpsiyonu çalışmaları yapılarak adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiş ve en büyük yüzey alanlı (kodu SA59 olan) aktif karbona 700 ppm ve farklı sıcaklıklar (303K, 313K, 323K) için metilen mavi boyarmaddesi ile kinetik deneyleri yapılmıştır.

Adsorpsiyon izotermelerini belirleyebilmek için de Lagmuir ve Freundlich denklemleri hesaplanarak kıyaslanmış ve Lagmuir izoterminin uygun olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak SA59 aktif karbonunun metilen mavisi adsorbsiyon kinetiğinin yalancı 2.mertebe modeline uygun olduğu görülerek sistemin aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve parçacık içi difüzyonun da metilen mavisi adsorpsiyonunda etkili olduğu ispatlanmıştır.

Ayrıca farklı sıcaklıklar için (303 K, 313 K, 323 K) için termodinamik parametlerive Entalpi (ΔH°), Entropi (ΔS°), Gibss serbest enerji değişimi (ΔG°) hesaplanmıştır.

ANAHTAR KELİMELEER: Aktif Karbon, Şeftali Çekirdeği Kabuğu, Kimyasal Aktivasyon, Adsorpsiyon, İzoterm, Kinetik.

ABSTRACT

Master Thesis

THE EFFECT OF DIFFERENT CARBONIZATION CONDITIONS ON THE CHARACTERISTICS OF CARBON SUPPORT MATERIAL PRODUCED FROM PEACH SEEDS

Suna ALAN

İnönü University

Graduate School of Natural And Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

145 + xxi pages

2019

Supervisor: Assistant Prof.Dr. Yunus ÖNAL

Activated carbon was obtained by applying chemical activation process to the peach kernel shells used as the agricultural by-product, raw material source of the thesis study. In this study, the raw materials were carbonization at 300, 400, 500, 600, 700 and 800°C temperatures at nitrogen atmosphere (100 ml/ min.). Carbonized solid product and raw material H_3PO_4 and KOH were impregnated at a certain ratio (1/1, 1/2, 1/3 and 1/4) to perform chemical activation process. Structural properties such as pore volumes and pore distributions of activated carbons obtained with different chemical and impregnation ratios were determined by BET surface area. As a result of measurements made with BET device, it is seen that the activated carbon obtained by adsorption of the carbonized solid product at 400°C at 1:4 with potassium hydroxide and activated at 800°C has the largest surface area (2091.97 m^2/g).

Elemental analysis, FT-IR, XRD and SEM analyzes were performed to determine the structural properties of activated carbons.

Adsorption capacity of all activated carbons synthesized at 500 ppm was determined. Kinetic tests were carried out at different temperatures (303K, 313K, 323K) with methylene blue dye for 700 ppm and activated carbon (SA59 code) with the largest surface area.

In order to determine the adsorption isotherms, Lagmuir and Freundlich equations were calculated and Lagmuir isotherm was found to be appropriate.

As a result, observed that the methylene blue adsorption kinetics of SA59 activated carbon was suitable for the pseudo-second model the activation energy of the system was calculated. Activated carbon has been proved that it is effective in the adsorption of methylene blue in the particle diffusion.

In addition, thermodynamic values of enthalpy (ΔH°), entropy (ΔS°) and free energy change (ΔG°) were calculated for different temperatures (303 K, 313 K, 323 K).

KEYWORDS : Activated Carbon, Peach Kernel Shell, Chemical Activation, Adsorption, Isotherm, Kinetics.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın bütün aşamalarında yardımını esirgemeyen, tez konusunun oluşturulması, araştırılması sırasında gereken özeni gösteren engin bilgi birikimiyle danışmanlığımı yürüten Sayın Dr.Öğr.Üyesi Yunus Önal’a,

Tez yazımı esnasında fikirlerini benimle paylaşan Prof.Dr.Canan Akmil Başar’a,

Tezin deneysel kısmından yazımına kadar ki süreçte yardımcı olan İlhan Küçük’e,

Bütün hayatım boyunca yanımda olan, güvenen, sevgi ve ilgilerini hiçbir zaman esirgemeyen babam, annem, kardeşlerim ve bütün ALAN ailesine,

Okul hayatım boyunca her zaman desteğini hissettiğim Suzan Alan, Prof.Dr. Ali Bayri ve Prof.Dr. Nevzat Bayri’ye,

FLY-2017-795 No’lu proje kapsamındaki tez çalışması için gereken laboratuvar malzemelerinin tedarik edilmesinde verdikleri desteklerden dolayı İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi’ne,

teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	ÖZET.....	i
	ABSTRACT.....	iii
	TEŞEKKÜR.....	v
	İÇİNDEKİLER.....	vi
	SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
	ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
	ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xx
1.	GİRİŞ.....	1
2.	KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1.	Biyokütle.....	3
2.1.1.	Biyokütle Tanım.....	3
2.1.2	Biyokütlenin Yapısı.....	3
2.1.3.	Biyokütle Kaynakları.....	5
2.1.4.	Lignoselülozik Biyokütlelerin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri.....	6
2.1.5.	Biyokütlenin Dönüşüm Yöntemleri.....	8
2.1.6.	Şeftali Çekirdeği Kabuğunun Özellikleri Ve Kullanım Alanları.....	9
2.2.	Aktif Karbon.....	10
2.2.1.	Aktif Karbon Tanımı.....	10
2.2.2.	Aktif Karbon Tarihçesi.....	10
2.2.3.	Aktif Karbon Özellikleri.....	11
2.2.3.1.	Fiziksel Özellikler.....	12
2.2.3.1.1.	Yüzey Alanı.....	12
2.2.3.1.2.	Gözenek Büyüklüğü.....	13
2.2.3.1.3.	Molekül Ve Kristal Yapısı.....	15
2.2.3.2.	Kimyasal Özellikler.....	16
2.2.4.	Aktif Karbonların Sınıflandırılması.....	17
2.2.4.1.	Toz Aktif Karbon	18
2.2.4.2.	Tanecikli (Granüllü)Aktif Karbon.....	18

2.2.4.3.	Pellet Aktif Karbon.....	19
2.2.4.4.	Polimer Kaplı Aktif Karbon.....	19
2.2.4.5.	Emprenye Aktif Karbon.....	19
2.2.4.6.	Küresel Aktif Karbon.....	19
2.2.4.7	Aktif Karbon Fiber.....	20
2.2.4.8.	Karbon Moleküler Elek (KME).....	21
2.2.5.	Aktif Karbon Üretim Yöntemleri.....	21
2.2.5.1.	Karbonizasyon	23
2.2.5.2.	Aktivasyon.....	23
2.2.5.2.1.	Fiziksel Aktivasyon.....	23
2.2.5.2.2.	Kimyasal Aktivasyon.....	25
2.2.5.2.2.1.	Fosforik Asit (H_3PO_4) Aktivasyonu.....	27
2.2.5.2.2.2.	Potasyum Hidroksit (KOH) Aktivasyonu.....	31
2.2.6.	Aktif Karbon Kullanım Alanları.....	33
2.3.	Adsorpsiyon.....	34
2.3.1.	Adsorpsiyon Çeşitleri.....	35
2.3.2.	Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	36
2.3.2.1.	pH.....	36
2.3.2.2.	Sıcaklık.....	37
2.3.2.3.	Adsorban Özellikleri.....	37
2.3.2.4.	Adsorbat Özellikleri.....	38
2.3.3.	Adsorpsiyon Termodinamiği.....	38
2.3.4.	Adsorpsiyon İzotermi.....	39
2.3.5.	Adsorpsiyon İzoterm Modelleri.....	41
2.3.5.1.	Freundlich İzoterm Modeli.....	41
2.3.5.2.	Lagmuir İzoterm Modeli.....	42
2.3.5.3.	BET İzoterm Modeli.....	43
2.3.6.	Adsorpsiyon Kinetiği.....	44
2.3.6.1.	Yalancı 1. Mertebe Kinetik Model.....	44
2.3.6.2.	Yalancı 2. Mertebe Kinetik Model.....	45
2.3.6.3.	Partikül İçi Difüzyon Modeli.....	46

2.4.	Literatür Çalışmaları.....	47
2.5.	Çalışmanın Amacı.....	52
3.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	53
3.1.	Materyal.....	53
3.1.1.	Kullanılan Hammadde.....	53
3.1.2.	Kimyasal Maddeler.....	53
3.1.3.	Cihazlar.....	54
3.2.	Yöntem.....	54
3.2.1.	Aktif Karbonların Hazırlanması.....	54
3.2.2.	Aktif Karbon Analizleri.....	56
3.2.2.1.	Verim.....	56
3.2.2.2.	Kül Tayini.....	56
3.2.2.3.	BET Cihazı.....	56
3.2.2.4.	Elementel Analiz.....	57
3.2.2.5.	FTIR Analizi.....	57
3.2.2.6.	SEM Analizi.....	57
3.2.2.7.	XRD Analizi.....	57
3.2.3.	pH Deneyi.....	58
3.2.4.	Adsorpsiyon Deneyi.....	58
3.2.5.	Kinetik Çalışmalar.....	59
4.	ARAŞTIRMA VE BULGULAR.....	60
4.1.	Hammadde Analizi Ve Sonuçları.....	60
4.2.	Şeftali Çekirdeği Kabuğunun Karbonizasyon Verimleri Ve Sonuçları.....	63
4.3.	Karbonize Madde Ve Hammaddeye Yapılan Kimyasal Aktivasyon Yöntemleri Ve Sonuçları.....	64
4.3.1.	H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Sentezlenen Aktif Karbonların Deney Ve Analiz Sonuçları.....	64
4.3.1.1.	H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Aktif Karbonların Verimleri Ve Kül Değerleri.....	64

4.3.1.2.	H ₃ PO ₄ Aktivasyonu ile Sentezlenen Aktif Karbonların Yüzey Alanları Ve Gözenek Hacimleri.....	66
4.3.1.3.	H ₃ PO ₄ Aktivasyonu ile Sentezlenen Aktif Karbonların Azot İzoterm Grafikleri.....	68
4.3.1.4.	H ₃ PO ₄ Aktivasyonu ile Sentezlenen Aktif Karbonların Azot İzoterm Grafikleri.....	70
4.3.1.5.	H ₃ PO ₄ Aktivasyonu ile Üretilen Aktif Karbonların Elementel Analiz Sonuçları.....	75
4.3.1.6.	H ₃ PO ₄ Aktivasyonu ile Sentezlenen Aktif Karbonların FTIR Analizleri Ve Sonuçları.....	78
4.3.1.7.	H ₃ PO ₄ Aktivasyonu ile Sentezlenen Aktif Karbonların XRD Analizleri Ve Sonuçları.....	83
4.3.1.8.	H ₃ PO ₄ Aktivasyonu ile Üretilen Aktif Karbonların SEM Analizleri Ve Sonuçları.....	88
4.3.1.9.	H ₃ PO ₄ Aktivasyonu ile Elde Edilen Aktif Karbonların pH Değerleri Ve Adsorpsiyon Kapasitelerinin Sonuçları.....	94
4.3.2.	KOH Aktivasyonu ile Sentezlenen Aktif Karbonların Deney Ve Analiz Sonuçları.....	96
4.3.2.1.	KOH Aktivasyonu ile Elde Edilen Aktif Karbonların Verimleri Ve Kül Değerleri.....	96
4.3.2.2.	KOH Aktivasyonu ile Sentezlenen Aktif Karbonların Yüzey Alanları Ve Gözenek Hacimleri.....	97
4.3.2.3.	KOH Aktivasyonu ile Sentezlenen Aktif Karbonların Azot İzoterm Grafikleri.....	98
4.3.2.4.	KOH Aktivasyonu ile Sentezlenen Aktif Karbonların Por Dağılım Grafikleri.....	102
4.3.2.5.	KOH Aktivasyonu ile Üretilen Aktif Karbonların Elementel Analiz Sonuçları.....	106
4.3.2.6.	KOH Aktivasyonu ile Sentezlenen Aktif Karbonların FTIR Analizleri Ve Sonuçları.....	107

4.3.2.7.	KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Aktif Karbonların XRD Analizleri Ve Sonuçları.....	111
4.3.2.8.	KOH Aktivasyonu İle Üretilen Aktif Karbonların SEM Analizleri Ve Sonuçları.....	115
4.3.2.9.	KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Aktif Karbonların pH Değerleri Ve Adsorpsiyon Kapasitelerinin Sonuçları.....	119
4.4	Kinetik Çalışmalar Ve Sonuçları.....	120
4.4.1.	Adsorpsiyon İzoterm Çalışması Ve Sonuçları.....	120
4.4.2.	Adsorplanan Madde Miktarının Zamanla Değişimi.....	122
4.4.3.	Kinetik Model Çalışması Ve Sonuçları.....	123
4.4.4.	Partikül İçi Difüzyon Kinetik Çalışma Ve Sonuçları.....	126
4.4.5.	Termodinamik Çalışma Ve Sonuçları.....	129
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	131
5.1.	Sonuçlar.....	131
5.2.	Öneriler.....	133
6.	KAYNAKLAR.....	134
	ÖZGEÇMİŞ.....	145

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

D	Çap (nm)
BET	Branauer-Emmett-Teller
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
XRD	X ışınları spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
a.u.	Göreceli Birim
Å	Angstrom
t	Zaman (dk)
T	Sıcaklık (°C, K)
Q _e	Denge Anında Adsorplanan Madde Miktarı (mg/g)
Q _t	Herhangi bir t Anında Adsorplanan Madde Miktarı (mg/g)
C _e	Denge Anında Adsorplanan Madde Derişimi (mg/L),(ppm)
C ₀	Başlangıç Derişimi (mg/L)
C _t	Herhangi bir t Anında Adsorplanan Madde Derişimi (mg/L),(ppm)
K _L	Langmuir Adsorpsiyon Sabiti
K _F	Freundlich Sabiti
R _L	Ayırma Faktörü
k ₁	Yalancı Birinci Mertebe Hız Sabiti (1/dk)
k ₂	Yalancı İkinci Mertebe Hız Sabiti (g/(mg*dk))
E _a	Aktivasyon Enerji (kJ/mol)
A	Arrhenius Sabiti
k ₃	Parçacık İçi Difüzyon Sabiti (mg/(gdk ^{1/2}))
C	Sınır Tabaka Sabiti
ΔH ⁰	Entalpi Değişimi (kJ/kmol)
ΔS ⁰	Entropi Değişimi (kJ/kmol*K)
ΔG ⁰	Serbest Enerji Değişimi (kJ/kmol)
UV	Morötesi spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Selüloz Yapısı.....	4
Şekil 2.2.	Hemiselüloz Yapısı.....	4
Şekil 2.3.	Lignin Yapısı.....	5
Şekil 2.4.	Şeftali Çekirdeği Kabuğu	9
Şekil 2.5.	Aktif Karbon Genel Yapısı.....	12
Şekil 2.6.	Aktif Karbonların Gözenek Boyut Dağılımları.....	14
Şekil 2.7.	(a) Grafit Ve (b) Aktif Karbonun Üç Boyutlu Yapısı	15
Şekil 2.8.	Aktif Karbonun Genel Düzlemsel Tabaka Yapısı.....	16
Şekil 2.9.	Asidik Fonksiyonel Gruplar.....	16
Şekil 2.10.	Bazik Fonksiyonel Gruplar.....	17
Şekil 2.11.	Toz Aktif Karbon Yapısı.....	18
Şekil 2.12.	Granül Aktif Karbon Yapısı.....	18
Şekil 2.13.	Pellet Aktif Karbon Yapısı.....	19
Şekil 2.14.	Küresel Aktif Karbon Yapısı.....	20
Şekil 2.15.	Aktif Karbon Genel Üretim Şeması.....	22
Şekil 2.16.	Kimyasal Aktivasyon Birinci Yöntem.....	26
Şekil 2.17.	Kimyasal Aktivasyon İkinci Yöntem.....	26
Şekil 2.18.	Hammaddenin Selüloz Yapısı.....	28
Şekil 2.19.	Hammaddenin Hemiselüloz Yapısı.....	28
Şekil 2.20.	Hammaddenin Lignin Yapısı.....	28
Şekil 2.21.	Fosforik Asitin Emdirilmiş Selüloz İle Levoglukosan Oluşturduğu Reaksiyon Mekanizması	29
Şekil 2.22.	Selülozun Yan Zincirleri Üzerinde Fosfat Esterlerinin Meydana Gelmesi Ve Çapraz Bağlanması.....	30
Şekil 2.23.	450°C Üzerindeki Sıcaklıklarda Fosforik Asitin Yapıdan Ayrılması.....	31
Şekil 2.24.	Adsorpsiyon İzotermi.....	40
Şekil 3.1.	Metilen Mavisinin Molekül Yapısı.....	53
Şekil 3.2.	Silindirik Fırın.....	55

Şekil 4.1.	Şeftali Çekirdeği Kabuğunun FTIR Spektrumu.....	61
Şekil 4.2.	Şeftali Çekirdeği Kabuğunun XRD Spektrumu.....	62
Şekil 4.3.	Şeftali Çekirdeği Kabuğunun SEM Görüntüleri.....	62
Şekil 4.4.	Karbonize Maddelerin 500°C Sıcaklıkta H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen SA27 Ve SA29 Kodlu Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon İzotermi.....	68
Şekil 4.5.	Hammaddelerin 500°C Sıcaklıkta H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen SA32 Ve SA33 Kodlu Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon İzotermi.....	68
Şekil 4.6.	Karbonize Maddelerin 700°C Sıcaklıkta H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen SA66 Kodlu Aktif Karbonun Azot Adsorpsiyon İzotermi.....	69
Şekil 4.7.	Hammaddelerin 700°C Sıcaklıkta H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen SA47 Ve SA48 Kodlu Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon İzotermi.....	69
Şekil 4.8.	Karbonize Maddelerin 500°C Sıcaklıkta H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA5, SA26, SA27, SA28, SA29, SA30, SA9, SA31, SA34, SA35, SA13, SA36, SA37, SA14, SA38, SA39, SA15, SA40, SA41) Olan Aktif Karbonların Por Dağılım Grafikleri.....	73
Şekil 4.9.	Hammaddelerin 500°C Sıcaklıkta H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen SA32 Ve SA33 Kodlu Aktif Karbonların Por Dağılım Grafikleri.....	73
Şekil 4.10.	Karbonize Maddelerin 700°C Sıcaklıkta H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA66, SA67, SA64, SA68, SA65) Olan Aktif Karbonların Por Dağılım Grafikleri.....	74
Şekil 4.11.	Hammaddelerin 700°C Sıcaklıkta H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen SA47 Ve SA48 Kodlu Aktif Karbonların Por Dağılım Grafikleri.....	75

Şekil 4.12.	300°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/2, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA5, SA25, SA26, SA27) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri.....	78
Şekil 4.13.	400°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/2, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA7, SA28, SA29, SA30) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri.....	79
Şekil 4.14.	500°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/2, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA9, SA31, SA34, SA35) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri.....	79
Şekil 4.15.	600°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA13, SA36, SA37) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri.....	80
Şekil 4.16.	700°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA14, SA38, SA39) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri.....	80
Şekil 4.17.	800°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddenin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında (Karbonize Madde Miktarı/ Fosforik Asit Miktarı) H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA15, SA40, SA41) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri.....	81
Şekil 4.18.	Hammaddelerin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/2, 1/4) Emdirme Oranlarında H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA32, SA33) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri..	81

Şekil 4.19.	300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C Sıcaklıklardaki Karbonize Maddelerin 1/3 Emdirme Oranı İle 700°C Sıcaklıkta H ₃ PO ₄ Aktivasyonu Sonucunda Elde Edilen Kodları (SA66, SA67, SA64, SA68, SA65) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri.....	82
Şekil 4.20.	Hammaddelerin 700°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA47, SA48) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri...	82
Şekil 4.21.	300°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/2, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA5, SA25, SA26, SA27) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri.....	84
Şekil 4.22.	Sıcaklığında Ve (1/1, 1/2, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA7, SA28, SA29, SA30) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri.....	84
Şekil 4.23.	500°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/2, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA9, SA31, SA34, SA35) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri.....	85
Şekil 4.24.	600°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA13, SA36, SA37) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri.....	85
Şekil 4.25.	700°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA14, SA38, SA39) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri.....	86
Şekil 4.26.	800°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA15, SA40, SA41) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri.....	86

Şekil 4.27.	Hammaddelerin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/2, 1/4) Emdirme Oranlarında H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA32, SA33) Olan Aktif Karbonların XRD Analizler..	87
Şekil 4.28.	300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C Sıcaklıklardaki Karbonize Maddelerin 1/3 Emdirme Oranı İle 700°C Sıcaklıkta H ₃ PO ₄ Aktivasyonu Sonucunda Elde Edilen Kodları (SA66, SA67, SA64, SA68, SA65) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri.....	87
Şekil 4.29.	Hammaddelerin 700°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA47,SA48) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri...	88
Şekil 4.30.	Karbonize Maddelerin 500°C Sıcaklıkta H ₃ PO ₄ Aktivasyonu Sonucunda Elde Edilen (SA5, SA26, SA27, SA28, SA29, SA30, SA9, SA31, SA34, SA35, SA13, SA36, SA37, SA14, SA38, SA39, SA15, SA40, SA41) Aktif Karbonların SEM Görüntüleri.....	92
Şekil 4.31.	Hammaddelerin 500°C Sıcaklıkta H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA32, SA33) Aktif Karbonların SEM Görüntüleri.....	92
Şekil 4.32.	Karbonize Maddelerin 700°C Sıcaklıkta H ₃ PO ₄ Aktivasyonu Sonucunda EldeEdilen(SA66, SA67, SA64, SA68, SA65) Aktif Karbonların SEM Görüntüleri.....	93
Şekil 4.33.	Hammaddelerin 700°C Sıcaklıkta H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA47, SA48) Aktif Karbonların SEM Görüntüleri.....	94
Şekil 4.34.	Karbonize Maddelerin 800°C Sıcaklıkta KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA22, SA3, SA23, SA24, SA6, SA42, SA59, SA43, SA63, SA44, SA60, SA45, SA61, SA46, SA62) Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon İzotermi.....	101
Şekil 4.35.	Hammaddelerin 800°C Sıcaklıkta KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen(SA51, SA53, SA55, SA57) Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon İzotermi.....	102

Şekil 4.36.	Karbonize Maddelerin 800°C Sıcaklıkta KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA22, SA3, SA23, SA24, SA6, SA42, SA59, SA43, SA63, SA44, SA60, SA45, SA61, SA46, SA62) Aktif Karbonların Por Dağılımları.....	105
Şekil 4.37.	Hammaddelerin 800°C Sıcaklıkta KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA51, SA53, SA55, SA57) Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon İzotermi.....	105
Şekil 4.38.	300°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/2, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA22, SA3, SA23, SA24) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri.....	108
Şekil 4.39.	400°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/2, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA6, SA42, SA59) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri.....	108
Şekil 4.40.	500°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA43, SA63) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri.....	109
Şekil 4.41.	600°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA44, SA60) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri.....	109
Şekil 4.42.	700°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA45, SA61) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri.....	110
Şekil 4.43.	800°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA46, SA62) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri.....	110

Şekil 4.44.	Hammaddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/2, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA51, SA53, SA55, SA57) Olan Aktif Karbonların, FTIR Analizleri.....	111
Şekil 4.45.	300°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/2, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA22, SA3, SA23, SA24) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri.....	112
Şekil 4.46.	400°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/2, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA6, SA42, SA59) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri.....	112
Şekil 4.47.	500°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA43, SA63) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri.....	113
Şekil 4.48.	600°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA44, SA60) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri.....	113
Şekil 4.49.	700°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA45, SA61) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri.....	114
Şekil 4.50.	800°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA46, SA62) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri.....	114

Şekil 4.51.	Hammaddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1,1/2,1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA51, SA53, SA55, SA57) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri.....	115
Şekil 4.52.	Karbonize Maddelerin 800°C Sıcaklıkta KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA22, SA3, SA23, SA24, SA6, SA42, SA59, SA43, SA63, SA44, SA60, SA45, SA61, SA46, SA62) Aktif Karbonların Sem Görüntüleri.....	118
Şekil 4.53.	Hammaddelerin 800°C Sıcaklıkta KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA51, SA53, SA55, SA57) Aktif Karbonların Sem Görüntüleri.....	119
Şekil 4.54.	Lagmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	121
Şekil 4.55.	Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	121
Şekil 4.56.	Zamana Karşı Yüzde Adsorblanan Madde Miktarı.....	123
Şekil 4.57.	Yalancı 1.Mertebe Kinetik Grafiği.....	124
Şekil 4.58.	Yalancı 2.Mertebe Kinetik Grafiği.....	124
Şekil 4.59.	Metilen Mavisi Adsorpsiyonunda Arrhenius Grafiği.....	125
Şekil 4.60.	Partikül İçi Difüzyon Kinetik Grafiğinin Genel Gösterimi.....	126
Şekil 4.61.	Şekil 4.59.A Bölgesi .Sınır Difüzyon (Adsorban Moleküllerinin Katı Yüzeyine Adsorpsiyonu) Grafiği.....	127
Şekil 4.62.	B Bölgesi . Partikül İçi Difüzyon (Katı Yüzeyinden İç kısımlara Difüzyon) Grafiği.....	127
Şekil 4.63.	C Bölgesi Denge Difüzyonu Grafiği.....	128
Şekil 4.64.	Van't Hoff Grafiği.....	129

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Biyokütle Kaynaklarının Fiziksel Ve Kimyasal İçerikleri...	7
Çizelge 2.2.	Biyokütle Kaynaklarının Ortalama Isıl Değerleri.....	7
Çizelge 2.3.	Bitkisel Biyokütlelerin Lignoselülozik Bileşim Yüzdeleri...	8
Çizelge 2.4.	Aktif Karbon Gözeneklerinin Sınıflandırılması.....	13
Çizelge 2.5.	Aktif Karbon Üretmesinde Kullanılan Başlıca Hammaddeler.....	22
Çizelge 2.6.	Kimyasal Aktivasyonda Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	25
Çizelge 3.1.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	53
Çizelge 3.2.	Cihazlar Ve Kullanım Amaçları.....	54
Çizelge 4.1.	Şeftali Çekirdeği Kabuğunun Lignoselülozik İçerikleri.....	60
Çizelge 4.2.	Hammaddenin Elementel Analiz Ve Kül Yüzdeleri.....	60
Çizelge 4.3.	Hammaddeye Uygulanan Karbonizasyon İşlemi Sonrası Katı, Sıvı Ve Gaz Verimi.....	63
Çizelge 4.4.	H ₃ PO ₄ İle Elde Edilen Aktif Karbonların Verimleri Ve Kül Değerleri.....	64
Çizelge 4.5.	H ₃ PO ₄ İle Sentezlenen Aktif Karbonların Yüzey Alanları	67
Çizelge 4.6.	H ₃ PO ₄ İle Üretilen Aktif Karbonların Elementel Analiz Sonuçları.....	76
Çizelge 4.7.	H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Üretilen Aktif Karbonların Külsüz Kuru Temel Üzerinden Elementel Analiz Sonuçları.....	77
Çizelge 4.8.	H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Üretilen Aktif Karbonların pH Değerleri Ve Metilen Mavi Adsorpsiyon İşlemi Sonucunda Meydana Gelen Herbir Aktif Karbonun Adsorpsiyon Kapasiteleri.....	95
Çizelge 4.9.	KOH İle Elde Edilen Aktif Karbonların Verimleri Ve Kül Değerleri.....	97
Çizelge 4.10.	KOH İle Sentezlenen Aktif Karbonların Yüzey Alanları.....	98
Çizelge 4.11.	KOH Aktivasyonu İle Sentezlenen Aktif Karbonların Elementel Analizleri.....	106

Çizelge 4.12.	KOH Aktivasyonuyla Sentezlenen Aktif Karbonların Külsüz Kuru Temel Üzerinden Elementel Analiz Sonuçları.....	107
Çizelge 4.13.	KOH Aktivasyonuyla Üretilen Aktif Karbonların pH Değerleri Ve Metilen Mavi Adsorpsiyon İşlemi Sonucunda Meydana Gelen Herbir Aktif Karbonun Adsorpsiyon Kapasiteleri.....	120
Çizelge 4.14.	Lagmuir Ve Freundlich İzoterm Değerleri.....	122
Çizelge 4.15.	Yalancı 1.Mertebe Ve Yalancı 2. Mertebe Kinetik Sonuçları.....	125
Çizelge 4.16.	Partikül İçi Difüzyon (A,B,C) Bölgelerin Sonuçları.....	128
Çizelge 4.17.	Termodinamik Sonuçlar.....	130

1.GİRİŞ

Dünya nüfusunun artmasına bağlı olarak teknolojiye sürekli olarak gelişmektedir. Düzensiz gelişim gösteren teknoloji, aşırı tüketim sorununu ortaya çıkarttığı için enerji kaynakları azalmakta ve çevresel kirlilikler artmaktadır [1].

Çevresel kirliliğe neden olan yeryüzünde bulunan tozlar ve kirlilikler yağmur, sulama kanalları, erozyon gibi çeşitli yollarla suya karıştığı için su kirlilikleri insan sağlığını çok fazla etkilemektedir. Ayrıca nüfusun artması ile temiz su kaynaklarına olan ihtiyaç gün geçtikçe artmakta fakat su kaynakları yavaş yavaş tükenmektedir. Bütün bu sebeplerden dolayı sulardaki kirliliklerin arıtılması gerekmektedir. Dolayısıyla atıkların temizlenmesi için günümüzde adsorpsiyon esaslı yöntemler üzerine araştırmalar yapılmakta ve çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır [2].

Adsorpsiyon sıvı veya gaz fazdaki atom iyon ve moleküllerin katı yüzeyde birikmesi olayıdır.

Adsorpsiyon yönteminde kil, zeolit, aktif karbon gibi adsorbanlar kullanılmaktadır [3].

Hidrofilik ve hidrofobik fonksiyonel gruplarının bulunduğu büyük gözenek hacimli ve geniş yüzey alana sahip aktif karbonların adsorplama kapasiteleri yüksek olduğu için genellikle adsorpsiyon işlemlerinde en fazla tercih edilen adsorbanlardır [4].

Aktif karbonların yapıları kullanılan hammaddelere göre değişiklik göstermektedir. Hammaddeler doğada bol miktarda bulunmalı, karbon içeriği yüksek, mineral madde ve kül içeriği düşük olmalı , maliyeti ucuz, depolanma süresi uzun olmalı ve karbonizasyon, aktivasyon gibi işlemlerin de kolaylıkla yapılabilmesi gerekmektedir.

Çevresel kirliliğe neden olan biyokütle kaynaklı tarımsal atıklardan (kayısı çekirdeği kabuğu, şeftali çekirdeği kabuğu, sığır kuyruğu, zeytin çekirdeği, saman vs.), fosil yakıtlara (kömür gibi) kadar herşey hammadde olarak kullanılabilir. Fosil yakıtlar yavaş yavaş tükendiği için günümüzde tarımsal atıklardan aktif karbon üretimi artmaktadır.

Aktif karbon üretimi fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere 2 farklı şekilde yapılmaktadır.

Fiziksel aktivasyonda su buharı, karbondioksit gibi gazlar kimyasal aktivasyonda ise H_3PO_4 , $ZnCl_2$, K_2CO_3 , KOH , $CaCl_2$, KCl , $Fe_2(SO_4)_3$ ve H_2SO_4 gibi kimyasallar kullanılmaktadır [5].

Aktif karbon genellikle şeker endüstrisi, tekstil atıklarının ayrıştırılması, altının saflaştırılması ve çözücülerin geri kazanılması gibi pekçok alanda kullanılmaktadır [6].

Gerçekleştirilen yüksek lisans tezi çalışmasında kimyasal aktivasyon yöntemi ile KOH ve H_3PO_4 kullanılarak aktif karbon elde edilmiştir. Başlangıç hammaddesi olarak şeftali çekirdeği kabuğu kullanılmaktadır.

Bu çalışmada şeftali çekirdeği kabuklarından elde edilen aktif karbonların adsorplama kapasiteleri incelenmiş, adsorpsiyon kinetiği ve izoterm çalışmaları için gerekli hesaplamalar yapılmış ve termodinamik parametreler bulunmuştur.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1.Biyokütle

2.1.1.Biyokütle Tanım

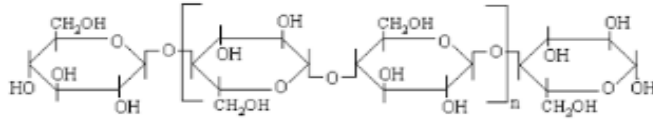
Ülkelerin gelişmişlik düzeylerini gösteren önemli unsurlardan birisi de enerjidir. Teknolojinin ve sanayinin gelişmesiyle birlikte artan enerji tüketimi fosil yakıtların azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle günümüzde biyokütlelerden alternatif ve yenilenebilen enerji kaynaklarının elde edilmesi konusunda çalışmalar yapılmaktadır [7].

Karada ve suda bulunan bitkiler ve bitkisel, hayvansal, gıda ve evsel atıkların yer aldığı, biyolojik kökenli fosil olmayan bütün organik maddelere biyokütle denir. Yeşil bitkilerin fotosentez yoluyla güneş ışığı yardımıyla su ve havada bulunan karbondioksiti kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu bitkisel biyokütleler meydana gelmektedir. Güneş ışığının kimyasal bağlarda depolandığı organik maddeler ise biyokütle kaynaklarını oluşturmaktadır. Biyokütle kaynakları, fosil yakıtlara nazaran yakıldıkları zaman atmosferde daha az CO₂ artışına neden olduğu ve sera gazı salınımını da azalttığı için çevre dostu olarak doğada genellikle hazır olarak bulunmaktadır [8].

2.1.2. Biyokütlenin Yapısı

Lignoselülozik biyokütlenin yapısında genellikle % 85-90 oranında selüloz, hemiselüloz ve lignin bulunmakla birlikte yapının geriye kalan %5-10'luk kısmında ise biyokütlenin çeşidine göre mineraller, nem ve yağ asitleri de bulunabilmektedir. Polimer selüloz ve hemiselüloz yapılar hidrojen ve kovalent bağlarla lignin yapısına bağlanarak lignoselülozik yapıları meydana getirmektedir [9].

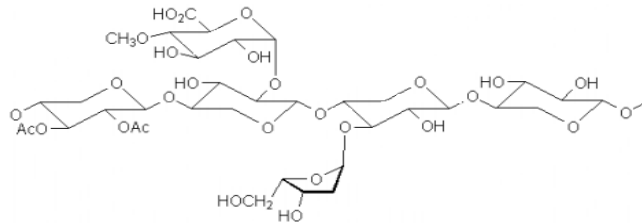
a) Selüloz: Bitki ve ağaçların yapısını oluşturan selüloz bitkilerin dik olmasını sağlamaktadır. Selüloz aynı zamanda bitkisel biyokütlenin en temel yapısal polimeri olup mikrofibril olarak adlandırılan uzun iplik şeklinde sıralanmıştır. Selülozun kapalı formülü (C₆H₁₀O₅)_n'dir [10].



Şekil 2.1.Selüloz Yapısı [1]

Şekil 2.1’de gösterildiği gibi Anhidro-D-glukoz monomerlerinin β -(1-4) bağlanmaları sonucunda selülozun hidrojen bağları meydana gelmektedir. Selüloz yapısı genellikle 300°C’nin aşağısında ve yukarısındaki sıcaklıklarda bozunmaktadır. 300°C sıcaklığın aşağısında selülozik yapının moleküler ağırlığı azalmakta, su uzaklaşmakta, karbonil ve karboksil gruplar oluşmakta, gaz salınımı artmakta ve geriye katı atık kalmaktadır. 300°C sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda ise katı, sıvı, gaz maddeleri meydana gelmekte ve sıcaklığın artması ile katı madde zamanla parçalanmaktadır.

b) Hemiselüloz: Hemiselüloz selüloza göre daha kısa zincir yapısına sahip olup kapalı formülleri $(C_5H_8O_4)_n$ dir. Hemiselüloz yapıları amorf ve düzensiz dallanma şeklindedir.



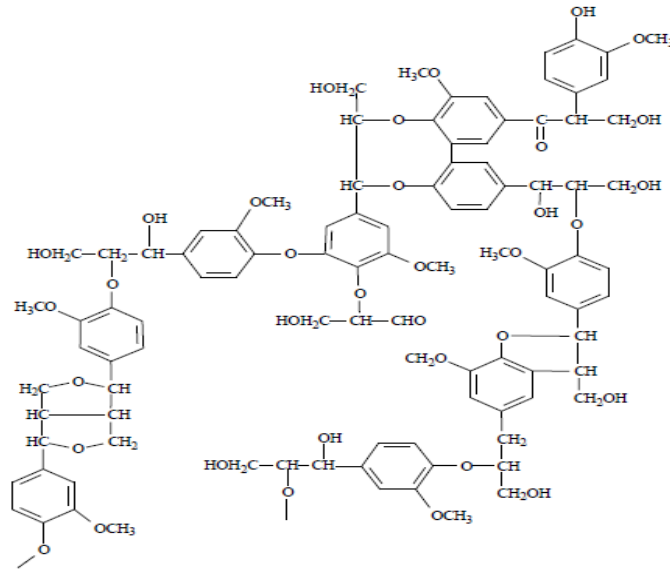
Şekil 2.2.Hemiselüloz Yapısı [1]

Şekil 2.2’de görüldüğü gibi dallanmış bir polimer olan hemiselüloz glikoz, ksiloz, galaktoz, mannoz, araninoz gibi farklı şeker monomerleri ve üronik asitten oluşmaktadır.

Selüloz ve lignin ile hidrojen bağı meydana getirdikleri için hemiselülozik yapıda çapraz bağlanmalar görülmektedir. Hemiselüloz yapısı ısıya karşı çok hassas olup 200-260°C sıcaklıklarda bozunabilmektedir. Ayrıca hemiselülozlar selülozlara kıyasla daha fazla katı ve sıvı ürün oluşturabilmektedir [9-10].

c) **Lignin** : Amorf yapıli aromatik makromolekül olan lignin bitkilerde kök veya gövdenin odunsu yapısını oluşturmakta, bitkiye elastiklik ve mekanik dayanıklılık sağlamaktadır [9].

Lignini meydana getiren monomerler selüloz ve hemiselüloza eter bağlarıyla bağlanarak karmaşık üç boyutlu polimeri meydana getirmektedir. Şekil 2.3'te gösterildiği gibi altı karbonlu halkaların üç karbonlu zincirlerle bağlanmasıyla elde edilen fenilpropan molekülleri lignin yapısını oluşturmaktadır. [1].



Şekil 2.3.Lignin Yapısı [9]

Yapıyı meydana getiren çapraz bağlar kuvvetlidir. Bu nedenle hemiselüloz yapıya göre lignin yapısı daha kararlı haldedir. Lignin 200°C ile 500°C sıcaklıklar arasında bozunmaktadır. Lignin yapısı makromoleküler olduğu için bozunma esnasında katı ürün oluşmaz. Sıvı ürün olarak fenolik bileşenler, gaz ürün olarak metan, etan ve CO₂ açığa çıkmaktadır [10].

2.1.3. Biyokütle Kaynakları

Bitkisel biyokütle, hayvansal biyokütle ,evsel ve endüstriyel biyokütle olmak üzere 3 çeşit biyokütle kaynağı bulunmaktadır [1].

Bitkisel Biyokütle ;

- Protein bitkileri (fasulye, bezelye)
- Karbonhidrat bitkileri (patates, buğday, şeker pancarı, mısır gibi)
- Yağlı tohumlu bitkiler (ayçiçek, pamuk, aspir, soya)
- İğne yapraklı bitkiler; Kızılçam, köknar, sedir gibi
- Geniş yapraklı bitkiler; Okaliptus, söğüt, kavak, ıhlamur, çınar gibi
- Ot ve çiçekler; Bambu, yonca, sorgum gibi
- Elyaf bitkileri (keten, kenevir gibi)
- Tarımsal Atıklar;
 - 🌱 Çekirdekler (şeftali, kayısı, kiraz, nar, hurma, zeytin vb)
 - 🌱 Kabuklar (badem, ceviz, fıstık, portakal, hindistan cevizi, muz gibi)
 - 🌱 Bitkisel atıklar (kök, dal, tohum, saman, kozalak gibi)
- Deniz ve tatlı su canlıları
- Yosun
- Algler
- Çimen
- Odun

Hayvansal Biyokütle;

- ✧ Gübreler
- ✧ Sığır, at, koyun, tavuk gibi hayvanların dışkıları
- ✧ Mezbahane atıkları ve hayvansal ürünlerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan atıklar
- ✧ Kemik

Evsel ve Endüstriyel Biyokütle ;

- ❖ Evsel atıklar; (Çöp, lağım gibi)
- ❖ Endüstriyel atıklar; (Kağıt, deri, gıda, tekstil, arıtma tesisleri gibi) [7].

2.1.4.Lignoselülozik Biyokütlelerin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri

Literatürde yer alan bilgilere göre Çizelge 2.1.'de biyokütle kaynaklarının fiziksel ve kimyasal içerikleri, Çizelge 2.2'de ise biyokütle kaynaklarının ısıl değerleri genel olarak gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Biyokütle Kaynaklarının Fiziksel Ve Kimyasal İçerikleri [11]

Biyokütle Kaynağı	Karbon C (%)	Hidrojen H (%)	Oksijen O (%)	Azot N (%)	Kükürt S (%)	Kül (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)
Hindistan Cevizi	53.9	6.1	39.72	0.26	0.02	0.7	74.9	24.4
Ceviz Kabuğu	45.1	6.0	48.6	0.3	0.0	1.46	80.67	17.87
Şeftali Çekirdeği Kabuğu	51.35	6.01	40.32	0.58	0.10	4.43	79.04	19.35
Kayısı Çekirdeği Kabuğu	52.38	6.57	38.78	1.07	0.15	1.02	80.40	18.58
Kayın Ağacı	49.59	6.06	44.08	0.26	0.01	0.39	88.15	11.46
Okaliptus Ağacı	47.1	5.9	46.6	0.1	0.0	0.3	85.7	14.0
Hayvansal Atıklar (Gübre)	35.1	5.3	38.7	2.5	0.4	0.4	76.5	0
Kentsel Atıklar	47.6	6.0	32.9	1.2	0.3	12.0	77	11.0

Çizelge 2.2. Biyokütle Kaynaklarının Ortalama Isıl Değerleri [1]

Biyokütle Kaynakları	Isıl Değerler (MJ/Kg)
Bitkisel Biyokütle	19.8-21.0
Hayvansal Biyokütle	13.4
Evsel Ve Endüstriyel Biyokütle	19.0

Aktif karbon üretmek için seçilecek hammaddenin karbon değerinin yüksek olması gerekmektedir. Karbon miktarının artması aynı zamanda ısıl değerinin de yüksek olmasına neden olmaktadır. Bu nedenle biyokütle kaynaklarına bakıldığı zaman bitkisel biyokütle kaynaklarındaki karbon miktarı fazla ve ısıl değeri yüksek olduğu için aktif karbon üretiminde daha fazla tercih edilmektedir.

Çizelge 2.3'te bitkisel biyokütle kaynaklarının liginoselülozik bileşim yüzdeleri verilmektedir.

Çizelge 2.3. Bitkisel Biyokütlerin Lignoselülozik Bileşim Yüzdeleri [11]

Lignoselülozik Madde	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Şeftali Çekirdeği Kabuğu	26.6	24.3	47.7
Kayısı Çekirdeği Kabuğu	39.75	34.5	25.75
Hindistan Cevizi Kabuğu	48.9	19.8	30.1
Ceviz Kabuğu	25.6	22.1	52.3
Fındık Kabuğu	25.9	29.9	42.5
Zeytin Çekirdeği	24.0	23.6	48.4
Okaliptus Ağacı	57.3	16.8	25.9
Kayın Ağacı	45.8	31.8	21.9
Ladin Ağacı	50.8	21.2	27.5
Buğday	28.8	39.1	18.6

2.1.5. Biyokütle Dönüşüm Yöntemleri

Biyokütle yenilenebilir enerji kaynağıdır. Bu nedenle biyokütlenin dönüşümü için genellikle biyokimyasal dönüşüm ve termokimyasal dönüşüm olmak üzere 2 çeşit teknoloji kullanılmaktadır.

A. Biyokimyasal Dönüşüm Teknolojisi: Fermantasyon ve anaerobik bozunma (havasız çürüme) olmak üzere 2 grupta incelenmektedir.

- Alkolik fermantasyon yönteminde amaç biyokütleden sıvı yakıt elde etmektir.
- Anaerobik bozunma yönteminde ise (şeker pancarı, pamuk, mısır gibi) bitkisel biyokütleler bakteriler tarafından oksijensiz bir ortamda metan ve karbondioksit parçalanır. Bu yöntemin amacı ise biyokütleyi biyogaza dönüştürebilmektir [1].

B. Termokimyasal Dönüşüm Teknolojisi: Yakma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz yöntemleri olmak üzere 4 grupta incelenmektedir.

✧ Yakma yöntemi, en eski yöntem olup biyokütle kaynağının direkt yakılması işlemidir [8].

✧ Gazlaştırma yöntemi, ısı işlem sonucu biyokütlenin yüksek miktarda gaz ürünü ve küçük miktarlarda katı ve küle dönüştürülmesi işlemidir.

✧ Sıvılaştırma yöntemi, düşük sıcaklıklar ve yüksek basınçlarda biyokütlenin hidrojenasyon işlemiyle hidrokarbonlara dönüştürülmesidir.

✧ Piroliz yöntemi, hava yokluğunda çok sınırlı miktarda oksitleyici maddeler ile birlikte tam yanma olmaksızın biyokütlenin termal olarak parçalanması işlemidir. Piroliz yöntemiyle yüksek miktarda yakıt üretebilen enerji yakıtları elde edilebildiği için fosil yakıt kaynaklarının yerini alabilmektedir. Bu nedenle biyokütle dönüşüm teknolojisinde en çok tercih edilen yöntemlerden birisi olup sıvılaştırma yöntemine göre daha ucuzdur. Piroliz yöntemiyle katı (char), piroliz sıvı (biyo-yag, katran) ve gaz ürünleri oluşmaktadır. Katı ürün genellikle aktif karbon elde etmek için sıvı ve gaz ürünleri ise enerji üretiminde (motor veya türbinlerde) kullanılabilir [12].

2.1.6. Şeftali Çekirdeği Kabuğunun Özellikleri Ve Kullanım Alanları

Şeftali gülgillerin (Rosaceae) ailesine ait yaz meyvesidir. Şeftali üretimi en fazla İspanya, Çin, Meksika, ABD, Türkiye, İtalya ve Fransa'da yapılmaktadır. Türkiye'de en çok Bursa'da yetiştirilen şeftali İzmir, Çanakkale, Silifke Ovasında, Adapazarı Ovasında ve Çukurova'da yetiştirilebilmektedir. Şekil 2.4'de de görüldüğü gibi şeftali çekirdeğinin kırılması sonucunda kabuk elde edilmektedir. Çok sert bir atık olan şeftali çekirdeği kabuğunun fiyatı uygun olup yakıldığı zaman kalorisi çok yüksektir [13].



Şekil 2.4.Şeftali Çekirdeği Kabuğu

Şeftali çekirdeği kabuğunun kullanım alanları;

- Aktif karbon üretimi
- Enerji kaynağı ve yakıt
- Kumlama boyama sanayisi ve tank boyası
- Kozmetik sanayi
- Yüzey temizlemede kullanılmaktadır.

2.2.Aktif Karbon

2.2.1.Aktif Karbon Tanımı

Aktif karbon yapısında yüksek miktarda karbon bulunduran geniş gözenek hacmi ve yüksek yüzey alanına sahip amorf maddelerdir.

Aktif karbon elde etmek için birden fazla yöntem vardır. Genellikle yüksek miktarda verim elde etmek için ilk olarak hammaddeler yüksek sıcaklık ve inert atmosfer koşullarında karbonize edilir ve ardından çeşitli aktivasyon işlemleri yapılarak aktif karbon üretimi gerçekleştirilmektedir [14].

Aktif karbonun önemli özelliklerinden birisi de yapılarında yer alan gözenekleri vasıtasıyla çözeltideki iyon ve molekülleri kendi yüzeylerine çekebilmektedir. Adsorpsiyon kapasiteleri yüksek olan aktif karbonlar genellikle gazların veya sulu çözeltilerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Endüstriyel olarak birçok alanda kullanılabilen aktif karbon üretimi için uygun yöntemin, gözenek yapısının, boyut dağılımlarının ve yüzey alanlarının geliştirilmesi konusunda yapılan araştırmalar günümüzde halen devam etmektedir [15-16].

2.2.2.Aktif Karbon Tarihçesi

Çok eski yıllardan beri üretilen aktif karbon ilk olarak M.Ö 3750 yılında Mısır ve Sümerliler tarafından odun kömüründen elde edilmiştir.

M.Ö 1500 lü yıllarda ise Mısırlılar odun kömürünü tıbbi amaçlı saflaştırma maddesi olarak kullanmışlardır. M.Ö 420 yılında Hipokrat yaralardaki kokuları gidermek için toz kömürünü kullanmış ve Antik Hindu toplumları ise kömürden filtrasyon yöntemiyle suyu arıtmaya çalışmışlardır [17,18].

1773 yılında İsviçreli kimyager Karl Wilhelm Scheele, odun kömürü ile gazların adsorpsiyonunu ilk kez gerçekleştirmiştir. 1774 yılında şeker endüstrisinde renk açma maddesi olarak aktif karbon kullanılmaya başlanmıştır.

1862 yılında içme suyunun temizlenmesi için Lipscombe tarafından aktif karbon maddesi üretilmiştir.

1881 yılında karbon gaz alınıminin ifade edilmesi için Kayser tarafından adsorbsiyon terimi ilk kez kullanılmaya başlanmış ve İngiltere’de kemik külü ve şeker çözeltisinin ağartılması için aktif karbon kullanılmıştır.

1900 ve 1901’li yıllar arasında İsviçreli Kimyager Von Ostreijko karbonun kimyasal ve fiziksel (ya da termal) aktivasyonunu metal klorürler, karbondioksit ve su buharı ile gerçekleştirilerek patent almıştır.

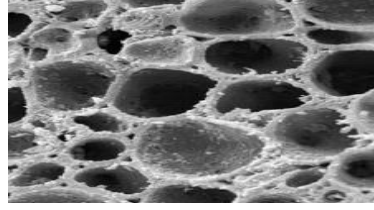
1913’lü yıllarda aktif karbonun ilk ticari üretimi Amerikan Birleşik Devletleri tarafından yapılmıştır. 1914 ve 1915’li yıllarda Avustralya’daki Ausising fabrikası ve Bayer’in boya fabrikasında ilk kez talaşın çinko klorür ile kimyasal aktivasyonu işlemi endüstriyel olarak gerçekleştirilmiştir. 1928 yılında Chicago et paketleyicileri ilk kez PAC (toz haline getirilmiş) formundaki aktif karbonları tat ve koku kontrolü için kullanmışlardır.

1.Dünya Savaşı’nda zararlı gazların adsorpsiyonu için gaz maskelerinde granüler aktif karbon kullanılmıştır. 1935 ve 1940’lı yıllarda uçucu çözücülerin geri kazanılması, şehrsel gazlardan benzenin ayrılması amacıyla talaştan çinko klorür kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretilmiştir. 1947 yılında ilk kez altının adsorplanma işlemi aktif karbonun klor çözeltisiyle yapılmıştır [17,19].

20 yüzyılda ise evsel ve endüstriyel atık suların saflaştırılarak içme suyu haline getirilmesi için daha çok aktif karbon üretimi yapılmaya başlanmıştır. Günümüzde şeker şuruplarından renklerin giderilmesinde, tad, renk, koku organik kirliliklerin arıtılmasında ve hidrometalürjide (özellikle altın geri kazanılmasında) tercih edilen bir yöntem olan aktif karbonun kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır [20,21].

2.2.3. Aktif Karbon Özellikleri

Aktif karbon yapısal bir formüle bağlı olarak özellikleri belirlenemeyen, yüksek miktarda karbon içeren amorf maddelerdir. Aynı zamanda aktif karbon gözenek yapısı ve geniş yüzey alanı nedeniyle süngerimsi yapılar olarakta ifade edilmektedir. Genellikle yüzey alanları $400 \text{ m}^2/\text{g}$ ’dan, gözenek hacimleri ise $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ ’dan fazla olup gözenek boyutları ise birkaç bin $\text{\AA}$ arasında değişiklik göstermektedir. Aktif karbondaki yüksek miktarda karbon bulunmasının yanı sıra oksijen, azot, hidrojen, sülfür gibi elementler ve aktif karbon üretiminde kullanılacak hammaddelere ya da kimyasallara bağlı olarak farklı elementler de bulunabilmektedir [21-23].



Şekil 2.5 Aktif Karbonun Genel Yapısı [24]

Şekil 2.5’te yer alan aktif karbonun genel yapılarında farklı boyutlarda gözenekler bulunmaktadır. Yapıdaki gözeneklerin farklı boyutlarda dağılım göstermeleri aktif karbonların adsorpsiyon kapasitelerini ve akış hızlarını önemli derecede etkilediği için adsorpsiyon çalışmalarında adsorban olarak kullanılmaktadır. Parçacık boyutlarının küçük olması adsorban moleküllerin penetrasyonlarını artırdıkları için adsorpsiyon hızını da artırmaktadır. Aktif karbonun özellikleri; fiziksel ve kimyasal olmak üzere genellikle 2 farklı grupta incelenmektedir [25,22].

2.2.3.1.Fiziksel Özellikler

Aktif karbonun, fiziksel özellikleri içerisinde yüzey alanı ve gözenek yapısı yer almaktadır. Ayrıca fiziksel özellikler sıcaklık, aktivasyon çeşidi, kimyasal türü ve emdirme oranına bağlı olarak değişebilmektedir [26].

2.2.3.1.1.Yüzey Alanı

Aktif karbonların yüzey alanlarını ölçmek için Bruneauer Emmett Teller tarafından önerilen BET cihazı kullanılmaktadır. BET cihazı ile 77 K’deki sıvı azot ortamında katı veya toz numunelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon (azot (N_2) gazı adsorpsiyonu) işlemi uygulanarak katı yüzeyde çoklu tabaka meydana gelmektedir. Katı numune yüzeyine farklı basınçlarda (10^{-6} ile 1 arasındaki bağıl basınçta (P/P_0)) gaz gönderilmesiyle adsorplanan gaz karışımı miktarı tayin edilmekte ve yüzey alanı hesaplanmaktadır. Aynı zamanda BET cihazı aktif karbonun yapısında oluşan gözeneklerin hacimlerini de hesaplayabilmektedir. [27-28].

Aktif karbonların yüzey alanının artması genellikle adsorpsiyon kapasitesini artırdığı için adsorbanlar arasında aktif karbonlar geniş bir kullanım alanına sahiptir [29].

2.2.3.1.2. Gözenek Büyüklüğü

Fiziksel özellikler içerisinde yer alan ve adsorpsiyon çalışmalarında kapasiteyi belirleyen diğer bir unsurda aktif karbonların gözenek yapıları ve boyut dağılımlarıdır. Farklı hammaddelerden sentezlenen aktif karbonlar, sentezlendiği hammaddelere uygun olarak farklı gözenek boyutlarında ve özelliklerde olabilirler. Aktif karbon elde etmek için kullanılan hammadde karbonizasyon veya aktivasyon işlemleri sırasında sıcaklığa bağlı olarak bozunmaya başlamakta ve özellikler gaz akış hızı, maksimum sıcaklık süresinde bile değişebilmektedir.

Sıcaklık arttıkça yapıdan karbon dışındaki atom veya moleküller uzaklaştığı için farklı boyutlarda gözenekler oluşmakta ve yapı amorf hale gelmektedir. Bunların yanı sıra aktif karbon üretimi için uygulanan fiziksel ya da kimyasal aktivasyonlarda kullanılan gazlar ve kimyasallar da aktif karbonun özelliklerinin değişmesine neden olabilmektedir [76].

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a göre aktif karbonların gözenek yapıları Çizelge 2.4’de gösterilmektedir [30,31].

Çizelge 2.4. Aktif Karbon Gözeneklerinin Sınıflandırılması [31]

Gözeneklerin Sınıflandırılması	Ayırt Edici Özellikleri			
Gözenek Yapıları	Tanecik İçi Gözenek			
	Tanecik Arası Gözenek			
Gözenek Boyutları Ve Çapları	Mikro gözenek	< 2 nm	Ultramikro gözenek	< 0.7 nm
			Süpermikro gözenek	0.7-2 nm
	Mezo gözenek	2-50 nm		
	Makro gözenek	>50 nm		
Durumuna Göre	Açık Gözenek			
	Kapalı Gözenek			
Kuvvetine Göre	Esnek			
	Katı			

Gaz adsorpsiyonu ile saptanan gözenekler genellikle açık gözenekler, gaz molekülleri tarafından algılanamayan gözenekler ise kapalı gözeneklerdir [31].

Aktif karbonun yapısında yer alan gözeneklerin boyutları şekil 2.6'da gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Aktif karbonların gözenek boyut dağılımları [32]

Mikro gözeneklerin boyutları 2 nm den küçük ve gözenek hacimleri ise genellikle $0.15-0.70 \text{ cm}^3/\text{g}$ arasındadır. Bu gözenekler aktif karbonların daha geniş yüzey alanı oluşturmada yardımcı oldukları için genellikle mikro gözenekli aktif karbonlardan yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmektedir.

Mezo gözenek boyutları 2-50 nm arasında olup gözenek hacimleri genellikle $0.1-0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ arasındadır. Mezo gözenekler genellikle daha büyük moleküllerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır [33].

Makro gözeneklerin boyutları ise 50 nm den büyük ve gözenek hacimleri yaklaşık $0.2-0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ arasındadır. Yapılarındaki büyük boşluklar nedeniyle makro gözenekler adsorplanan moleküllerin mezo gözeneklere ya da mikro gözeneklere difüzyonunu hızlandıran geçiş yoludur [32].

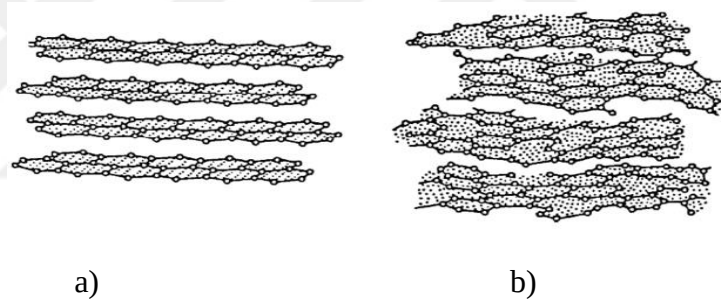
Gözenek büyüklükleri (hacimleri) ve dağılımları başlangıçta kullanılan hammaddeye, uygulanan proseslere ve aktivasyon sıcaklıkları ile emdirme oranlarına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Genellikle aktivasyon işlemi sırasında gözeneklerin boyutları küçülmemekte, gözenek sayıları ve aktif karbonun yüzey alanı artmaktadır [34,35].

Aktif karbonlarda gözenek dağılımını belirlemek için farklı yöntemler geliştirilmiştir. En fazla tercih edilen yöntem gaz adsorpsiyon izotermi ve taramalı elektron mikroskopudur. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), aktif karbonun yapısındaki gözeneklerin belirgin ve farklı büyütme seviyelerinde görüntülerini çekebilen bir analiz yöntemi olup yapı içerisindeki gözeneklerin nasıl dağıldıklarını göstermektedir [25,33].

2.2.3.1.3. Molekül Ve Kristal Yapısı

Doğada yer alan karbonun elmas, fulleren, grafit, amorf gibi allotropları bulunmaktadır. Elmasta her karbon atomu dört atoma bağlanmakta, fullerende 6 karbon atomu küresel olarak birbirine bağlanmakta, grafitte her karbon atomunun üç elektronu bağ yapmakta ve geriye kalan bir elektronu da serbest halde bulunmakta, amorf karbonlarda ise atomlar serbest dağılım göstermektedir.

Aktif karbonlar da amorf yapıda olup genellikle bu yönüyle karbon siyahı ile birbirine karıştırılmakta ancak aktif karbonun yüzey alanı karbon siyahının yüzey alanına göre daha büyük ve karbon siyahı renk pigmenti olarak boya sektöründe kullanılmaktadır. Aktif karbonun mikrokristal yapıları ise aktivasyon işlemi sonucunda meydana gelmekte ve yapı grafit yapısına benzemektedir. Fakat aktif karbon ile grafitin mikrokristal yapıları katmanlar arası uzaklıklar ve düzensizlikler bakımından farklıdır [20].

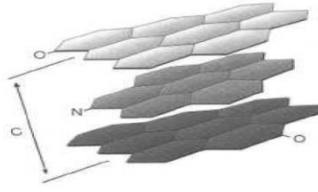


Şekil 2.7. (a) Grafit Ve (b) Aktif Karbonun Üç Boyutlu Yapısı [25]

Şekil 2.7’de a) grafit ve b) aktif karbonun üç boyutlu yapısı gösterilmekte ve genellikle katmanlar arası uzaklık grafitte 0.3354 nm iken aktif karbonda ise 0.34 ile 0.35 nm arasındadır [36].

Aktif karbon yapısı karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri sonucunda düzensiz hale gelmektedir. Karbonizasyon işlemiyle yapıdaki kristallerin yüzeylerinde bulunan karbon atomlarının dizilimi bozulmaktadır. Aktivasyon işlemiyle yapıda yer alan safsızlıklar giderilerek mikrokristal yapılarda boşluklar meydana gelmekte ve yapı daha fazla düzensizleşmektedir.

Aktif karbonun kristal yapısını oluşturan düzensiz yapıya turbo (ince tabaka) adı verilmektedir.



Şekil 2.8. Aktif Karbonun Genel Düzlemsel Tabakası Yapısı [20]

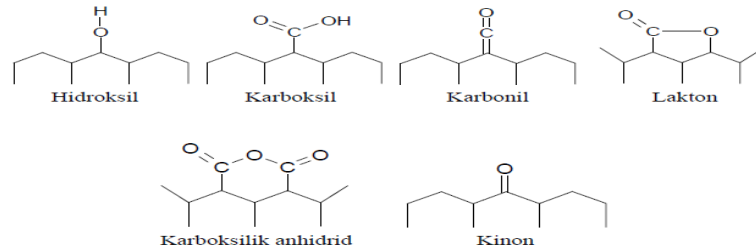
Aktif karbonun molekül yapısındaki kırık halkaların kenarlarında Şekil 2.8’de de gösterildiği gibi fonksiyonel gruplar bulunmakta ve düzlemsel katmanların köşelerinde yer alan karbon atomları ile bazı tepkimeler meydana gelebilmektedir [20].

2.2.3.2.Kimyasal Özellikler

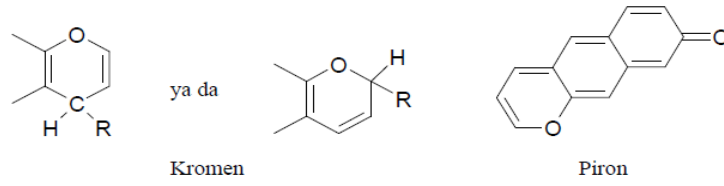
Aktif karbonların adsorpsiyon özellikleri sadece fiziksel özelliklere (gözenek yapıları ve yüzey alanlarına) bağlı olmayıp kimyasal özellikler içerisinde yer alan yüzey kimyasallarına da (yüzeye bağlı heteroatomik fonksiyonel grupların çeşitlerine) bağlıdır [14].

Aktif karbonun kristal yapısının köşe ve uç kısımlarında genellikle oksijen içerikli doymamış karbon grupları yer almaktadır. Heteroatomlar başlangıçta kullanılan hammaddelere bağlı olarak aktif karbonun elde edilmesi için yapılan karbonizasyon işlemi sonucunda meydana gelmekte ve ardından yapılan aktivasyon işlemleriyle heteroatomlar yüzeye kimyasal bağlarla birlikte bağlanmaktadır. Aktif karbonun yüzeyinde genellikle karboksiller, fenoller, laktonlar, aldehitler, ketonlar, kinonlar, hidrokinonlar, anhidrit gibi pek çok fonksiyonel gruplar bulunmaktadır.

Aktif karbon yapısında yer alan bazı fonksiyonel gruplar Şekil 2.9 ve Şekil 2.10’da gösterilmektedir [25-38].



Şekil 2.9.Asidik Fonksiyonel Gruplar [38]



Şekil.2.10.Bazik Fonksiyonel Gruplar [38]

Asidik ve bazik özellikler oksijen içeren gruplardan kaynaklanmaktadır. Asidik fonksiyonel grupların çeşitleri oksidasyon ile artırılabilirdiği gibi inert atmosfer ve 1273 K sıcaklığına bağlı olarakta artırılıp azaltılabilmektedir. Düşük sıcaklıklardaki oksidasyonlar kuvvetli asidik grupları (karboksil gibi) oluştururken, yüksek sıcaklıktaki oksidasyonlar ise zayıf asidik grupları (fenol gibi) oluşturmaktadır.

Aktif karbon 973 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda ısıtılıp inert atmosfer ortamında soğutulursa bazik özellik kazanmaktadır. Ayrıca bazik özellik hem fonksiyonel gruplardan hem de karbon yüzeyindeki elektriksel çift tabakalardan kaynaklanmaktadır [37].

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi de aktif karbonun yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların yapıları hakkında bilgi vermektedir. Genel olarak fonksiyonel gruplar adsorpsiyon işlemleri sırasında kimyasal bağların oluşumunu sağlamaktadır [16].

2.2.4. Aktif Karbonların Sınıflandırılması

Aktif karbonların çeşitli tür ve özellikleri kullanılan hammaddelere ve aktivasyon yöntemlerine bağlı olarak değişmektedir [14].

Kompleks madde olarak ifade edilebilen aktif karbonları yüzey ve kimyasal özelliklerine göre sınıflandırmak zor olduğu için sınıflandırmalar genellikle fiziksel özelliklere göre yapılmaktadır [39].

Fiziksel özellikleri ve kullanım alanlarına göre aktif karbonlar genellikle toz ve granül halde elde edilirken özel uygulamaların olduğu durumlarda pellet, küresel, fibröz, emprenye, polimer kaplı, karbon moleküler elek şeklinde de üretilmektedir [25].

2.2.4.1. Toz Aktif Karbon

Toz aktif karbonlar ortalama çapları 0.15 mm ve 0.25 mm arasında olup boyutları 1 mm den daha küçük toz ya da ince tanecikler halinde bulunmaktadırlar. Şekil 2.11’de de gösterildiği gibi toz haline getirilmiş aktif karbonun geniş bir dıő yüzey ve küçük bir yayılma mesafesi vardır.



Şekil 2.11.Toz Aktif Karbon Yapısı [39]

Toz aktif karbonların yüzey alanları büyük olduğu için adsorpsiyon kapasiteleri yüksektir. Bu nedenle küçük tanecikler toz aktif karbondaki adsorpsiyon işleminde çok etkili olmasına rağmen çökme ve uzaklaőtırma işlemlerinde ise yavaőtır [39]. Atık suların temizlenmesi, baca gazı arıtımı (baca gazı akıőından civa ve dioksinin giderilmesi), tıbbi amaçlı ve renk giderme işlemleri için toz aktif karbon kullanılabilmektedir [19].

2.2.4.2. Tanecikli (Granül) Aktif Karbon

Granül aktif karbonun boyutları genellikle 1 ile 5 mm arasında değişmektedir. Şekil 2.12’de de grldği gibi granül halindeki aktif karbonların tanecik boyutları, toz halindeki aktif karbonlara kıyasla daha büyük ve dıő yüzey alanları ise daha küçüktür. Granül aktif karbonun difüzyon hızı toz aktif karbonun difüzyon hızından daha yüksektir. Dolayısıyla difüzyon hızları daha büyük olan gazların ve buharların bütün adsorpsiyonları için granül aktif karbonlar tercih edilmektedir [39].



Şekil 2.12. Granül Aktif Karbon Yapısı [39]

Granül aktif karbonlar genellikle atık suların arıtılmasında, gazların saflaştırılmasında, çözücülerin geri kazanılmasında kullanılmaktadır [19].

2.2.4.3. Pellet Aktif Karbon

Pellet aktif karbonlar Şekil 2.13'te görüldüğü gibi 0.8-5 mm çapında ve silindir şeklindedir.



Şekil 2.13. Pellet Aktif Karbon Yapısı [39]

Pellet aktif karbonların mekanik dayanımı yüksek olduğu için gaz fazında kullanılmaktadır. Genellikle pellet aktif karbonlarda çözücülerin geri kazanılmasında, baca gazlarının temizlenmesinde, kokuların giderilmesinde ve saflaştırma işlemlerinde kullanılabilmektedir [31].

2.2.4.4. Polimer Kaplı Aktif Karbon

Gözenekleri engellemeden pürüzsüz ve geçirgen bir kaplama elde etmek için gözenekli bir karbonun biyo-uyumlu bir polimer ile kaplanmasıyla polimer kaplı aktif karbon elde edilmektedir.

Polimer kaplı aktif karbon genellikle kandaki toksik maddeleri uzaklaştırmak için hasta kanının büyük miktarının adsorban bir madde üzerinden geçtiği bir tedavide kullanılmaktadır [39].

2.2.4.5. Emprenye Aktif Karbon

İyot, çinko, demir, aliminyumun kullanılmasıyla gözenekli karbonlar elde edilmektedir. Özellikle H_2S ve SO_2 gibi gazların uzaklaştırılmasında iyot ile emprenye edilmiş aktif karbonlar katalizör olarak görev almaktadırlar [39].

2.2.4.6. Küresel Aktif Karbon

Katranın, naftalin ve tetralin karışımı içerisinde eritilmesiyle oluşan küreler öncelikle ağırlıkça %30 oksijen içeren oksidasyon gazlarıyla 373-673 K arasındaki sıcaklıklarda ısıtılmaktadır.

Oksijenin %10 u katran küreler tarafından bu aşamada adsorplanmakta ve okside küreler amonyakla 423 – 973 K arasındaki sıcaklıklar arasında tekrar ısıtılmaktadır. Daha sonra buhar ya da CO₂ ile aktivasyon işlemleri yapılarak Şekil 2.14’te gösterilen küresel aktif karbonlar elde edilmektedir.



Şekil 2.14.Küresel Aktif Karbon Yapısı [40]

Mekanik dayanıklılıkları fazla olan küresel aktif karbonların NO₂ için adsorpsiyon kapasiteleri yüksektir [40].

2.2.4.7.Aktif Karbon Fiber

Polimerik lifler (poliakrilonitril, polivinil klorür vb), zift (odun veya kömür zifti), fenolik reçine (fenolik formaldehit gibi), selüloz (palmiye yağı, hindistan cevizi lifi, kenaf, kenevir lifi vb) gibi birçok maddenin yüksek sıcaklıkta ve inert atmosferde karbonize edilmesi ve ardından aktivasyon işlemlerinin yapılmasıyla aktif karbon fiber üretilmektedir [11].

Aktif karbon fiberin diğer aktif karbon türlerine göre avantajlı yönleri;

- ❖ Aktif karbon fiberin çapı 7 ile 15 µm arasında ve boyutları toz aktif karbon ile granül aktif karbona göre daha küçük ve düzgün yapıda olduğu için aktif karbon fiberde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri daha hızlı gerçekleştirilmektedir.
- ❖ Aktif karbon fiberin mikrogözenek içeriği ve yüzey alanları da geniş olduğu için adsorbsiyon kapasiteleri granül aktif karbonlara göre daha yüksektir.
- ❖ Aktif karbon fiber yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı, elektriksel iletkenlik fazladır [11].

Aktif karbon fiberler çözücülerin geri kazanılması, biyomedikal uygulamalar, kapasitörler, kataliz, elektrokimyasal uygulamalar, gaz depolama, su arıtma, kuvvetli elastik yapılarından dolayı giysi ve kâğıt yapımında da kullanılmaktadır [16].

2.2.4.8.Karbon Moleküler Elek (KME)

Karbon moleküler elekler mikro gözenek içeren ve homojen dağılım gösteren aktif karbon grubudur. Gözenek büyüklükleri birkaç angstrom çapında olup düşük inorganik bileşiklere sahip herhangi bir karbonlu malzeme, karbon moleküler elek için hammadde olarak kullanılabilir.

Karbon moleküler elek adı verilen ultra ince gözenekli yapıları sayesinde endüstriyel ayırma işlemlerinde kullanılmaktadır. Genellikle karbondioksit ve metan, propan ve propilen, benzen ve sikloheksanın karışımlarından azot ve oksijenin ayrılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [11].

2.2.5.Aktif Karbon Üretim Yöntemleri

Aktif karbon yapısı, başlangıçta seçilen hammaddenin özelliklerine göre değiştiği için hammadde seçimi oldukça önemlidir [40].

Gözenekli aktif karbon elde etmek için kullanılacak hammaddelerin genel özellikleri şu şekildedir;

- ✚ Karbon içeriği yüksek, inorganik madde içeriği (kül miktarı) düşük olmalı,
- ✚ Maliyeti yüksek olmamalı ve her yerde kolaylıkla bulunabilmeli,
- ✚ Depolanma süresi uzun olmalı,
- ✚ Yakıldığı zaman çevreye zarar vermemeli,
- ✚ Hammaddelerin yapısının değişmesinde görev alan karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri kolaylıkla yapılabilmesi,
- ✚ Üretim sonunda aktif karbonun verimini artırabilmelidir [41].

Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerden bazıları Çizelge 2.5’te gösterilmektedir.

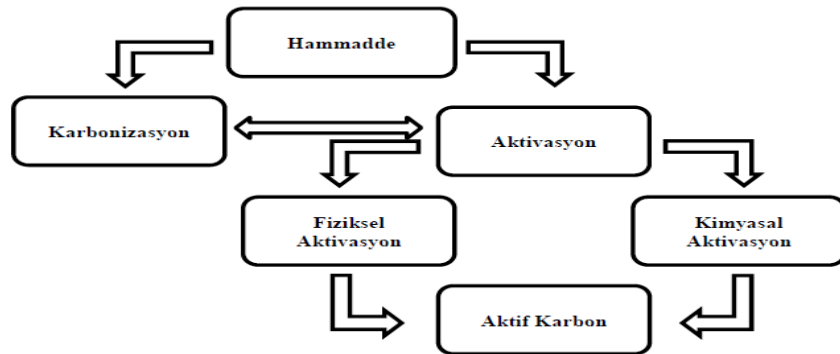
Aktif karbon üretiminin yapıldığı ilk yıllarda hammadde kaynağı olarak fosil yakıtlar (odun, kömür, petrol gibi) kullanılmıştır [42].

Fosil yakıtlı hammaddelerin inorganik madde içerikleri fazla olduğu için çevreye zarar vermektedir. Lignoselülozik biyokütlelerin (tarımsal yan ürünler ve tarımsal atıklar) ise inorganik madde içerikleri az olduğu için aktif karbon üretiminde hammadde kaynağı olarak kullanılmaktadır [35].

Çizelge 2.5. Aktif Karbon Üretilmesinde Kullanılan Başlıca Hammaddeler [43]

Şeftali Çekirdeği Kabuğu	Üzüm Sapı	Şeker Kamışı Küşpesi
Kayısı Çekirdeği Kabuğu	Zeytin Çekirdeği	Kozalak Tohumu
Kiraz Çekirdeği	Çay Artığı	Saman (Arpa samanı)
Vişne Çekirdeği	Nar Çekirdeği	Asma Yaprığı
Ayçekirdeği Kabuğu	Pirinç Kabuğu	Manyok Kabuğu
Bambu Çekirdeği	Hurma Çekirdeği	Çam Kozalağı
Badem Kabuğu	Zeytin Çekirdeği	Odun
Hindistan Cevizi Kabuğu	Yerfıstığı Kabuğu	Talaş
Antep Fıstığı Kabuğu	Demirhindi Tohumu	Yosun
Ceviz Kabuğu	Mısır Sapı	Çamur
Fındık Kabuğu	Sığır Kuyruğu	Sarımsak Kabukları
Kiraz Çekirdeği Kabuğu	Huş Ağacı	Balık
Kabak Çekirdeği	Mısır Koçanı	Kemik
Muz Kabukları	Buğday Kabukları	Kan
Mandalina Kabuğu	Okaliptus Yaprığı	Enginar Yaprığı
Kızılırcık Çekirdeği	Çam Fıstığı	Buğday Kabuğu

Ticari olarak kullanılan aktif karbonun genel üretim şeması Şekil 2.15'te gösterilmektedir. Genellikle aktif karbon üretmek için hammaddeye, karbonizasyon ve aktivasyon işlemi uygulanmaktadır. Karbonizasyon işlemiyle, hammaddenin içerisinde yer alan uçucu maddeler ve nem uzaklaştırılmakta, aktivasyon işlemiyle de aktif karbonun yapısı ve yüzey özellikleri (gözenekliliği, yüzey alanı) geliştirilebilmektedir [44].



Şekil 2.15. Aktif Karbonun Genel Üretim Şeması [44]

2.2.5.1.Karbonizasyon

Karbonizasyon, aktif karbon üretimi için seçilen hammaddenin fırın içerisinde belirli sıcaklık aralıklarında ve inert atmosfer koşullarında piroliz edilmesidir. Karbonizasyon işlemiyle uçucu maddeler termal ayrıştırma ile ortamdan uzaklaştırılarak karbon içeriği bakımından zengin ve gözenekli karbonize katı maddesi, piroliz sıvısı ve gazı elde edilmektedir.

Hammadde özellikleri, sıcaklık, azot akış hızı ve bekleme süreleri karbonizasyon işlemi için önemlidir. Sıcaklık arttıkça karbonize katının verimi azalmakta ve genellikle sıvı ve gaz verimi artmaktadır. Sıcaklığın artmasına bağlı olarak ayrıca kül ve sabit karbon yüzdesi genellikle artarken uçucu madde miktarı da azalmaktadır [44].

Karbonizasyon işlemi sonunda oluşan gözenekler katran maddeleriyle dolduğu için karbonize katı maddenin yüzey alanı ve gözenek hacmi küçüktür [45].

2.2.5.2.Aktivasyon

Aktivasyon işleminin amacı gözenek hacmini arttırmak, yüzey alanını genişletmek ve aktif karbonun gözenekliliğini arttırmaktır.

Aktivasyon yöntemi genel olarak fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olmak üzere 2'ye ayrılmaktadır [46].

2.2.5.2.1.Fiziksel Aktivasyon

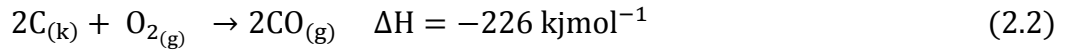
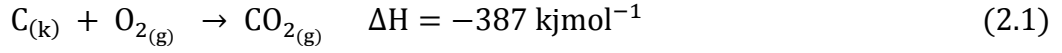
Fiziksel aktivasyon yöntemi karbonizasyon ve aktivasyon olmak üzere iki aşamada gerçekleşmektedir.

İlk olarak hammadde yüksek sıcaklıkta karbonize edilir. Ardından karbonlu yapı yüksek sıcaklıklarda karbondioksit (CO_2) , oksijen (O_2) ,su buharı gibi gazlarla veya karbondioksit ve su buharı karışımı ile aktive edilerek, ilgili reaksiyonlar gerçekleştirilir.

Fiziksel aktivasyon yönteminde kullanılan oksitleyici gazlar, fonksiyonel grupları kendilerine bağlayıp karbonlu yapıdan bu grupları uzaklaştırdığı için karbonlu yapının yüzey alanı ve gözenek hacmi artmaktadır.

Fiziksel aktivasyon sırasında oluşan tepkimeler genellikle endotermiktir. Aktivasyon hızı ise aktivasyon maddelerine ve sıcaklıklara bağlı olarak değişmektedir. Fiziksel aktivasyon yönteminde kullanılan gazların reaksiyonları ve açığa çıkardıkları entalpi miktarları şu şekildedir;

a) Oksijen İle Yapılan Aktivasyon Tepkimesi



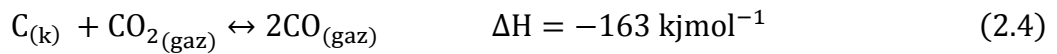
Eşitlik 2.1 ve 2.2’de yer alan tepkimeye göre; karbon oksijen ile reaksiyona girerek karbondioksit ve karbonmonoksit gazı açığa çıkartmaktadır. Sıcaklığın artması ile reaksiyon sonucu oluşan karbondioksit ve karbonmonoksit gazının miktarı da artmaktadır. Entalpinin artmasına bağlı olarak reaksiyonda kendiliğinden tutuşma meydana gelmekte ve sıcaklığı kontrol altında tutmak zordur. Bu nedenle oksijen gazı daha az tercih edilmektedir.

b) Su Buharı İle Yapılan Aktivasyon Tepkimesi



Oksijen yüksek sıcaklıklarda karbon yüzeyine tutunmakta ve kütle kaybına neden olmaktadır. Bu nedenle su buharı ile yapılan fiziksel aktivasyon işlemi yüksek sıcaklıklarda ve oksijensiz ortamda yapılmaktadır. Eşitlik 2.3’te belirtilen reaksiyonda karbon su buharı ile tepkimeye girerek hidrojen ve karbonmonoksit açığa çıkartmaktadır. H₂ gazı karbonun yapısındaki aktif merkezler tarafından adsorbe edildiği için reaksiyon hızını yavaşlamaktadır. Makromoleküler yapıdaki küçük organik gruplar ısı işlem sonucunda karbonmonoksit, karbondioksit, kondense edilebilir sıvı ürünler ve su buharının uzaklaşmasıyla yüzey alanı artmakta ve mikro-mezo gözenekler elde edilmektedir.

c) Karbondioksit Gazı İle Yapılan Aktivasyon Tepkimesi:



Eşitlik 2.4’te gerçekleşen tepkime yüksek sıcaklıklarda ve oksijensiz ortamda meydana gelmekte olup fiziksel aktivasyon işlemi sırasında karbonmonoksit gazı açığa çıkmaktadır. Genellikle katalizör maddesi olarak alkali metal karbonatları kullanılmaktadır. Karbon yapısının yüzeyinde oksidasyon işlemi gerçekleştiği için gözenekler daha fazla genişlemektedir.

Fiziksel aktivasyonda en çok kullanılan gazlar karbondioksit, su buharı ya da ikisinin karışımıdır [19].

2.2.5.2.2. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon yöntemi belirli kimyasalların kullanılmasıyla gerçekleşen aktivasyon çeşididir.

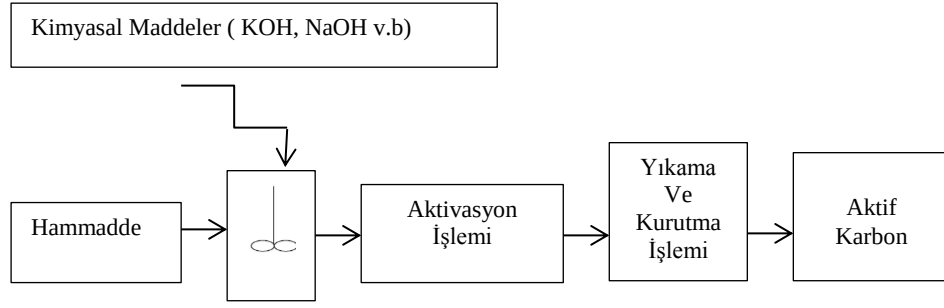
Hammadde, kimyasal maddeler, karbonizasyon sıcaklığı, emdirme oranı kimyasal aktivasyon yöntemini doğrudan etkilemektedir. Kimyasal maddeler aktif karbondaki mikrogözenek yapıların oluşmasını kolaylaştırmaktadır.

Kimyasal aktivasyon da yaygın olarak kullanılan kimyasallar Çizelge 2.6’da gösterilmektedir.

Çizelge 2.6.Kimyasal Aktivasyonda Kullanılan Kimyasallar [47]

Fosforik Asit (H_3PO_4)	Hidrojen Peroksit (H_2O_2)
Çinko Klorür ($ZnCl_2$)	Sodyum Karbonat (Na_2CO_3)
Sülfirik Asit (H_2SO_4)	Alüminyum Klorür ($AlCl_3$)
Potasyum Karbonat (K_2CO_3)	Nitrik Asit (HNO_3)
Sodyum Hidroksit ($NaOH$)	Borik Asit (H_3BO_3)
Nitrik Asit (HNO_3)	Dolomit $CaMg (CO_3)_2$
Potasyum Permanganat ($KMnO_4$)	Potasyum Sülfür(K_2S)
Potasyum Hidroksit (KOH)	Amonyum Persülfat ($(NH_4)_2S_2O_8$)
Amonyum Klorür (NH_4Cl)	Demir Klorür ($FeCl$)
Kalsiyum Hidroksit ($Ca(OH)_2$)	Potasyum Tiyosiyanat ($KSCN$)

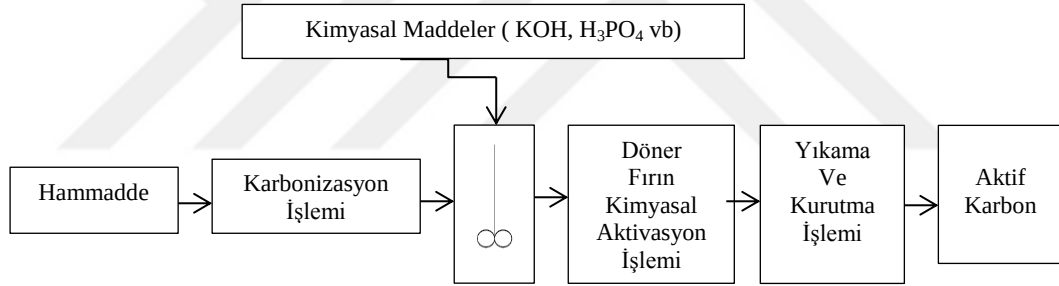
Kimyasal aktivasyon işlemi 2 farklı yöntem ile yapılmaktadır. Şekil 2.16’da birinci yöntemle yapılan aktif karbon üretim şeması yer almaktadır [48].



Şekil.2.16.Kimyasal Aktivasyon Birinci Yöntem [48]

Birinci yöntemde hammaddeler belirli sıcaklıklarda ve farklı emdirme oranlarında uygun kimyasal maddelerle karıştırılıp, belirli sıcaklıklarda karbonize edildikten sonra yıkama işlemi yapılmaktadır.

Şekil 2.17’de ikinci yöntemle de yapılan aktif karbon üretim şeması yer almaktadır.



Şekil 2.17. Kimyasal Aktivasyon İkinci Yöntem [47]

İkinci yöntemde ise öncelikle hammmadde belirli sıcaklıklarda karbonize edilir ve oluşan gözenekli yapıya farklı emdirme oranlarında uygun kimyasal maddeler eklenip döner fırında genellikle 300-800⁰C sıcaklıklarda kimyasal aktivasyon yapıldıktan sonra yıkama işlemi yapılmaktadır. Her iki yöntem ile yapılan kimyasal aktivasyon işleminde yıkama işlemi sırasında genellikle saf su kullanılmaktadır. Yıkama işleminin temel amacı gözeneklerde biriken kimyasalları temizlemektir [35,47].

Hem fiziksel hemde kimyasal aktivasyon yöntemleriyle elde edilen aktif karbonların birbirlerine göre olumlu ve olumsuz yönleri bulunmaktadır.

Kimyasal aktivasyonun fiziksel aktivasyona göre olumlu yönleri :

- Kimyasal aktivasyon işlemi, fiziksel aktivasyon işlemine göre daha düşük sıcaklıklarda yapılmaktadır.
- Kimyasal aktivasyon yöntemiyle hazırlanan aktif karbonların verimleri genellikle fiziksel aktivasyon ile hazırlanan aktif karbonların verimlerinden daha yüksektir.
- Kimyasal aktivasyon ile sentezlenen aktif karbonların gözenek hacimleri yüzey alanları, gözenek boyut dağılımları fiziksel aktivasyon yöntemine oranla daha yüksektir.
- Aktif karbon üretimi kimyasal aktivasyon yönteminde tek basamakta (karbonizasyon ve aktivasyon eş zamanlı) yapılabilirdiği gibi fiziksel aktivasyon yönteminde iki basamakta gerçekleştirilmektedir [46].

Kimyasal aktivasyonun fiziksel aktivasyona göre olumsuz yönleri :

- Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasallar fiziksel aktivasyonda kullanılan kimyasallardan daha fazla çevreye zarar verebilmektedir.
- Genellikle kimyasal aktivasyon yöntemi için kullanılan kimyasalların genel özellikleri, ısıtma hızları, emdirme oranları, sıcaklıkları aktif karbonun yapısını değiştirebilmektedir.
- Kimyasal aktivasyon için kullanılan kimyasallar fiziksel aktivasyonda kullanılan gazların çeşidine göre daha fazla olduğu için kimyasal aktivasyonda daha fazla safsızlıklar oluşmaktadır.
- Kimyasal aktivasyon yöntemi ile oluşan safsızlıkların giderilmesi için saf suyla yıkama yapılmakta ve bu durum maliyetin artmasına neden olmaktadır [39].

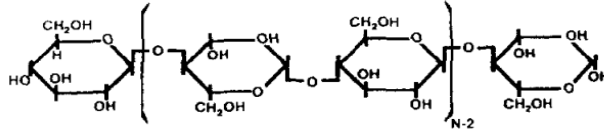
2.2.5.2.2.1.Fosforik Asit (H_3PO_4) Aktivasyonu

Lignoselülozik maddelerin, fosforik asit ile kimyasal aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbonun üretimi yaklaşık son 20 yılda artmaya başlamıştır.

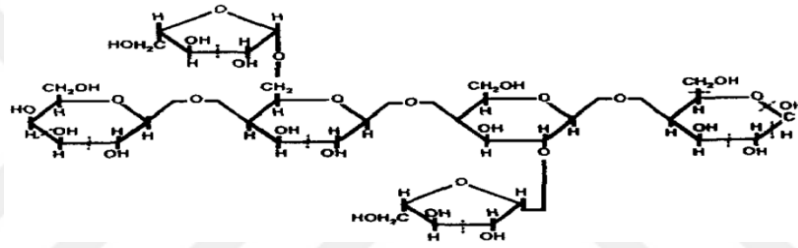
H_3PO_4 aktivasyonunu diğer aktivasyonlardan ayıran özellikleri; tek aşamada düşük sıcaklıkta yapılabilmesi, maliyetinin düşük olması, genellikle aktif karbon veriminin yüksek olması ve fosforik asitin büyük bir kısmının ekstraksiyon işlemi ile geri kazanılabilmesidir [49].

Literatür [13] 'de yer alan bilgilere göre Jagtoyen ve arkadaşları, sarı kavak ve beyaz meşe olmak üzere iki farklı ağaç çeşidinden fosforik asitin sıcaklıklara bağlı olarak yapılarını incelemişlerdir.

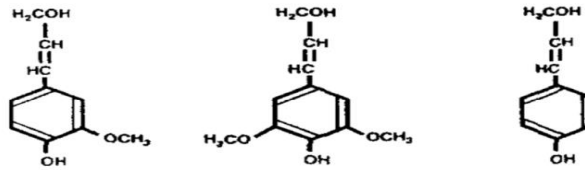
Yapılan çalışmada öncelikle seçilen hammaddelerin yapısı araştırılmış ve yapılarda Şekil 2.18, 2.19, 2.20'de gösterildiği gibi kristal şeklindeki selüloz, mikro lifler ve hemiselüloz, lignin bulunduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2.18. Hammaddenin Selüloz Yapısı [13]



Şekil 2.19. Hammaddenin Hemiselüloz Yapısı [13]



Şekil 2.20. Hammaddenin Lignin Yapısı [13]

Yapılan çalışmadada görüldüğü üzere fosforik asit aktivasyonunda sıcaklıklara bağlı olarak meydana gelen genel değişiklikler ve reaksiyon mekanizmaları şu şekildedir.

- 1) **Düşük sıcaklıklarda** ; Fosforik asitle belirli oranlarda karıştırılan hammadde yapısı yaklaşık 50°C sıcaklığa geldiği zaman fiziksel ve kimyasal olarak değişmeye başlamaktadır.

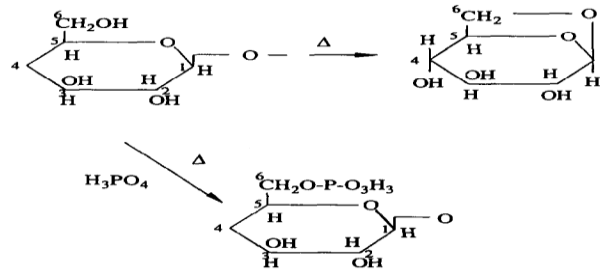
Hammaddelerin yapısı selüloz içerikli polisakkarit olduğu için fosforik asit öncelikle lignin ve hemiselüloz yapısına girerek glikosidik bağları hidrolize etmekte ve aynı zamanda ligninde bulunan aril eter bağlarını da parçalamaktadır. Bu süreçte dehidrasyon, bölünme ve yoğunlaştırma reaksiyonları meydana geldiği için biyopolimerlerin molekül ağırlıkları azalmaktadır.

Genel anlamda fosforik asit düşük sıcaklıklarda asit katalizörü olarak görev yapmaktadır.

2) Orta Sıcaklıklarda; 50°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonlar sırasında uçucu maddeler uzaklaşmakta, suda çözünebilir bileşikler oluşmakta ve hacimsel büzülme ile kütle kayıpları meydana gelmektedir.

150°C'den yüksek sıcaklıklarda suda çözünmeyen kömürler (char) oluşmaktadır. Sıcaklık arttıkça selüloz üzerinde -OH grupları ile ester bağları meydana geldiği için polimer zincirlerinin çapraz bağlanmasına neden olmaktadır.

Şekil 2.21'de gösterildiği gibi 200°C'nin altındaki sıcaklarda fosforik asit levoglukosan (birbirlerini izleyen monomer yapılardan oksijen köprülerinin kırılması sonucu meydana gelmektedir) oluşmasını önlemekte ve selülozik yapının bozulmasını engellediği için kütle kaybı da azalmaktadır.



Şekil 2.21: Fosforik Asit 'in Emdirilmiş Selüloz ile Levoglukosan Oluşturduğu Reaksiyon Mekanizması [13]

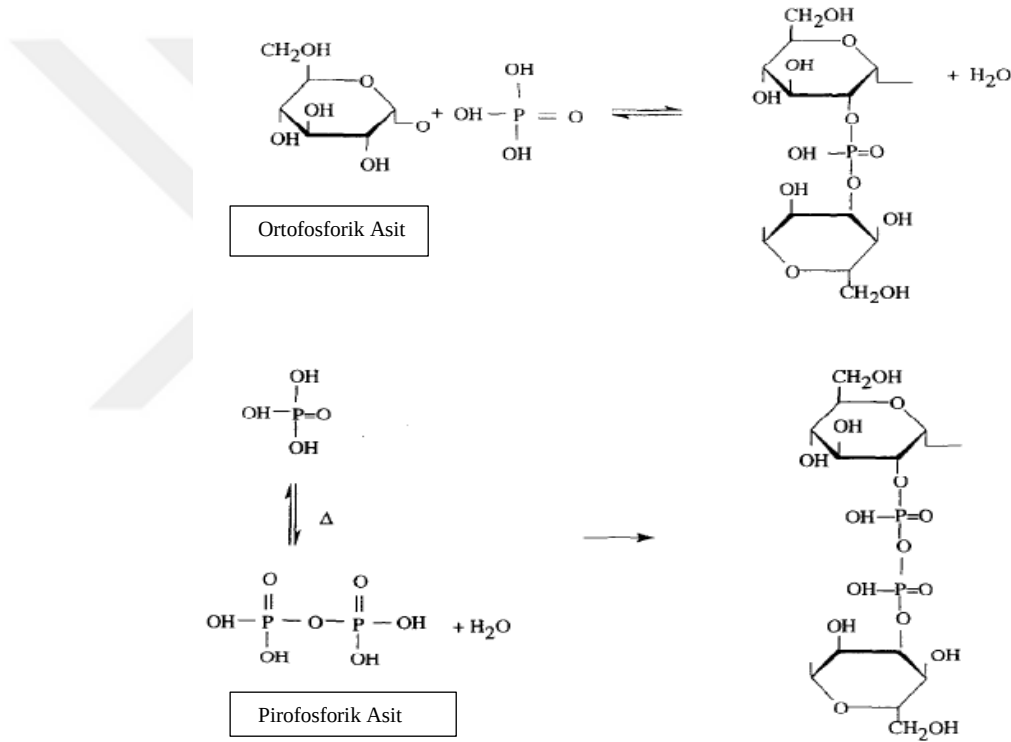
250°C'de mikro gözenekler oluşmakta ve mezo gözenek hacimlerinin oluşumu ihmal edilmektedir.

350°C sıcaklıklarda mikro gözenek hacmi hızla artmaya devam etmekte ve mezogözenek hacmi de yavaş yavaş oluşmaya başlamaktadır.

350°C'nin üstündeki sıcaklıklarda mikro gözenek hacmi azalmaya ve mezogözenek hacmi ise artmaya başlamaktadır.

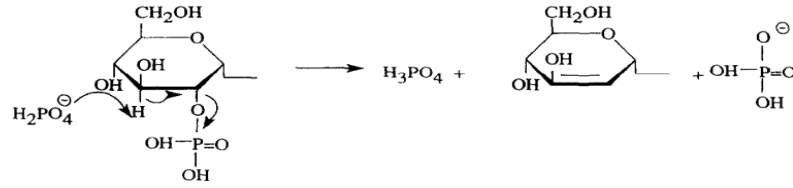
450°C'nin altındaki sıcaklıklarda fosforik asit hammadde içerisinde en büyük hacme sahiptir.

Şekil 2.22'de gösterildiği gibi selüloz yan zincirleri üzerinde fosfat esterleri oluşmakta ve çapraz bağlanma meydana gelmektedir. Kimyasal işlem sırasında fosfat ve polifosfat esterleri çapraz bağlanma yaparak yapının büzülmemesi sağlanmakta ve mezo gözenek hacim artmaya devam etmektedir. Aynı zamanda esterler orto, piro ve meta-fosforik asitlerin türevleri şeklinde de bağlanabilmektedir:



Şekil 2.22: Selülozun Yan Zincirleri Üzerinde Fosfat Esterlerinin Meydana Gelmesi Ve Çapraz Bağlanması [13]

3) Yüksek Sıcaklıkta; 450°C'nin üstündeki sıcaklıklarda çapraz bağlanmalarda yoğunluklar azaldığı için fosfat bağları termal kararlılıklarını kaybederek Şekil 2.23'te gösterildiği gibi karbon yapısından fosforik asit uzaklaşmaktadır.



Şekil 2.23. 450°C Üzerindeki Sıcaklıklarda Fosforik Asitin Yapıdan Ayrılması [13]

Fosforik asitin uzaklaşmasıyla karbon yapısının hacmi genel olarak küçülmeye başlamaktadır. Aynı zamanda karbon yapısı içerisinde mikro gözenek hacim azalmakta ve mezo gözenek hacim ise 550°C sıcaklığa kadar artmaktadır.

550°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise mezo gözenek hacmi hızlı bir şekilde azalmaktadır.

450°C ve 650°C sıcaklıklar arasında hücre duvarı kalınlığı başlangıçtaki boyutuna oranla yaklaşık %30, çapı da başlangıçtaki değerine oranla yaklaşık %11 oranında azalmaktadır.

Genel anlamda fosforik asit bağ oluşumunu artırmak amacıyla biyopolimerlerle çapraz-bağlanma reaksiyonları meydana getiren, bağların parçalanması, hidroliz, dehidrasyon ve yoğunlaşma gibi işlemlerde kullanılan asit katalizörüdür.

Fosforik asit aktivasyonu; hammadde çeşitliliği, aktivasyon süresi, emdirme oranı , karbonizasyon sıcaklığına ve ısıtma süresine bağlı olarak aktif karbon yapısında değişiklikler meydana getirmektedir [50].

2.2.5.2.2.2. Potasyum Hidroksit (KOH) Aktivasyonu

Potasyum hidroksit aktivasyonu , gelişmiş gözenek yapısındaki karbonların üretiminde kullanılan bir kimyasaldır. Fosforik asit gibi diğer kimyasallar ile kıyaslandığı zaman potasyum hidroksit yüzey alanı yüksek mikrogözenekli yapılar meydana getirmektedir [51-52].

Palmiye kabuğu ile KOH aktivasyonundan aktif karbon üretimi konusunda yapılan bir çalışmada potasyum hidroksit aktivasyonunun genel reaksiyon aşamaları aşağıda sırasıyla yer almaktadır.

- i. Karbon içeren hammaddeler karbonize edilmektedir. Karbonizasyon işlemi sonucunda Eşitlik 2.5 ve 2.6'da da görüldüğü gibi karbonize katı, piroliz sıvısı ve gaz açığa çıkmaktadır.



Karbonize katıda bol miktarda karbon bulunmaktadır.

- ii. Eşitlik 2.7 ve 2.8'de karbonize katı potasyum hidroksit ile tepkimeye girmekte ve potasyum metalleri aktif hale gelmektedir.



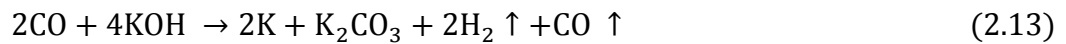
- iii. Metalik potasyum, aktivasyon sıcaklığında aktif olduğu için de, karbon tabakalar arasına bağlanmakta ve karbon tabakasını genişleterek gözenekleri oluşturmaktadır. Ayrıca, CO₂ gazlaştırma ve diğer reaksiyonlar meydana gelmektedir.



- iv. Aynı zamanda suyun gazlaşması içinde reaksiyonlar oluşmaktadır.



- v. Sıcaklık ile beraber potasyum metali daha fazla genişleyip yapıyı parçalamaktadır. Yapılan işlemin sonucunda mikrogözenekler oluşmaktadır.
- vi. En son aşamada da potasyum karbonat (K₂CO₃) oluşumu gözeneklerin artmasını sağlamakta ve 400°C (673K)'nin altındaki sıcaklıklarda eşitlik 2.13'te yer alan reaksiyon gerçekleşmektedir [53].



Başka bir çalışmada ise çok duvarlı karbon nanotüplerin KOH aktivasyonu kullanılarak gözeneklerin oluşumları TEM ile incelenmiş ve aktivasyon sıcaklıklarına göre potasyum hidroksit aktivasyonunda meydana gelen genel reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir [53].

Buna göre işlemler sırasıyla;

- ✧ Eşitlik 2.14'te 400°C (673K) sıcaklığından itibaren potasyum hidroksit ile karbon arasında indirgenme reaksiyonu oluşmaktadır. Bu sıcaklıklarda potasyum hidroksitin (KOH) tamamı potasyum karbonata K_2CO_3 e dönüşmektedir.



- ✧ 600°C (873K)'nin üstündeki sıcaklıklarda eşitlik 2.15,2.16 2.17 reaksiyonları sonucu potasyum karbonat (K_2CO_3),potasyum okside (K_2O) dönüşmektedir.



- ✧ Eşitlik 2.18 de ise 800 °C (1073 K)'de sıcaklıklarda metalik potasyum oluşmaktadır.



Sıcaklık arttıkça metalik potasyum patlayıcı özellik taşımaktadır. Bu nedenle literatürde potasyum hidroksit aktivasyonu çalışmaları için en yüksek sıcaklık 800°C alınmaktadır [54].

2.2.6.Aktif Karbon Kullanım Alanları

Aktif karbon fiziksel, kimyasal ve yüzey özelliklerinden dolayı pek çok alanda kullanılmaktadır.

Aktif karbonun yaygın olarak kullanıldığı uygulama alanları maddeler halinde gösterilmektedir :

- ✘ İçme suları ve endüstriyel atık sularda bulunan renk, koku, tad veren inorganik ve organik kirliliklerin uzaklaştırılmasında,
- ✘ Altın üretiminde ve geri kazanılmasında (Hidrometalürjide)
- ✘ Şeker endüstrisinde,
- ✘ Çözücülerin geri kazanılmasında,
- ✘ Gaz maskelerinin üretiminde,
- ✘ Aktif polimerik membranlarda,
- ✘ İlaç alanında zararlı kimyasal ve ilaç adsorpsiyonunda,
- ✘ Katalizör olarak,
- ✘ Tekstilde
- ✘ Enerji depolamada (Doğal gaz ve hidrojen depolanması),
- ✘ Gaz karışımlarının saflaştırılmasında,
- ✘ Süper kapasitörlerde enerji depolaması olarak,
- ✘ Soy metallerin geri kazanılmasında,
- ✘ Toksik maddelerin uzaklaştırılması,
- ✘ Gaz emisyonlarının kontrollerinde,
- ✘ Elektrotlarda,
- ✘ Sıvıların ve gazların ayrıştırılmasında kullanılmaktadır.

Günümüzde teknolojinin ilerlemesiyle aktif karbonun kullanım alanları da giderek artmaktadır [55-57].

2.3.Adsorpsiyon

İki faz arasındaki (sıvı-katı veya gaz-katı) arayüzeyde madde değişimi nedeniyle denge haline gelmemiş atom iyon veya moleküllerin katı yüzeyinde birikmesi olayına adsorpsiyon denir. Dolayısıyla katı maddeye adsorplayan (adsorban,adsorbent), arayüzeyde biriken maddeye ise adsoplanan (adsorbat) denir [58].

Adsorpsiyon çalışmaları çok eski yıllara dayanmaktadır.1773 yılında Scheele gaz arıtma için ilk olarak kömür ve kili kullanmıştır. 1792-1793 yılları arasında Lowitz Larvitz ve Kehl, renk giderimi için sırasıyla, odun, bitki ve hayvansal kömürlerini kullanmışlardır.

Adsorpsiyon terimini ilk kez 1881 yılında Kayser araştırmıştır.19.yüzyılın sonlarına doğru ise Amerikan fizikçi Gibbs adsorbsiyon temodinamiği hakkında araştırmalar yapmış ve 20.yüzyıldan itibaren Langmuir, Emmett Teller, Giles ve diğerleri tarafından adsorbsiyon konusu ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminde; tasarımının kolay olması, yüksek arıtım kapasitesi, toksik maddelere karşı dayanıklılığı, yenilenmesi, uygulama kolaylığı, zararlı maddelerden üretilmemesi ve maliyetinin düşük olması nedeniyle alternatif teknolojilere kıyasla daha avantajlıdır [59-60].

2.3.1.Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorplayan yüzey ile adsorplanan taneciğin çekme kuvvetine bağlı olarak meydana gelen adsorpsiyon işlemi fiziksel ve kimyasal olmak üzere 2 farklı gruba ayrılmaktadır.

Fiziksel adsorbsiyon işleminde adsorplayan ile adsorplanan arasında zayıf bağları içeren (Vander Waals, hidrojen, dipol-dipol, iyon-dipol gibi) moleküler arası ikincil etkileşimler bulunmaktadır. Adsorplanacak tanecikler katının yapısına giremedikleri için sadece katının yüzeyinde hareket etmekte ve katının yapısını bozmamaktadır.

Kimyasal adsorpsiyon işleminde ise adsorplanacak tanecik katı yüzeyine molekül içi kovalent bağlarla bağlanarak yüzeye yapışmakta ve katının yapısını bozmaktadır. [14].

Genel anlamda fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon arasında temel farklılıklar bulunmaktadır.

Fiziksel Ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Temel Farklar:

🔲 Fiziksel adsorpsiyon moleküller arasında Van der Waals çekim kuvvetleri yardımıyla, kimyasal adsorpsiyon ise moleküller içindeki fonksiyonel grupların etkileşimiyle gerçekleşmektedir.

🔲 Fiziksel adsorpsiyonu oluşturan bağlar zayıf, kimyasal adsorpsiyonu oluşturan bağlar ise kuvvetlidir.

🔲 Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıkta, kimyasal adsorpsiyon ise yüksek sıcaklıkta gerçekleşir.

Sıcaklığın artmasıyla fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona dönüşebilmektedir.

- ✚ Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı, fiziksel adsorpsiyon genellikle çok tabakalıdır.
- ✚ Fiziksel adsorpsiyon ısısı kimyasal adsorpsiyon ısısından daha düşüktür.
- ✚ Entalpi değişimi genellikle kimyasal adsorpsiyonda yüksektir.
- ✚ Aktivasyon enerjisi kimyasal adsorpsiyonda daha yüksektir. Fiziksel adsorpsiyonda ise sistem çok hızlı dengeye ulaştığı için aktivasyon enerjisi ihmal edilebilmektedir.
- ✚ Fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona göre daha hızlı gerçekleşmektedir.
- ✚ Fiziksel adsorpsiyon tersinir , kimyasal adsorpsiyon ise tersinir yada tersinmez prosestir [61].

2.3.2.Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Sıcaklık, pH, yüzey alanı, adsorban ve adsorbat özellikleri adsorpsiyonu etkileyen faktörlerdir [58].

2.3.2.1. pH

Çözelti pH'ındaki değişimler adsorbanın (adsorplayıcının) yüzey dağılımını ve adsorbat maddenin (adsorplanan) fonksiyonel gruplarını da etkilemektedir. Dolayısıyla sıvı faz uygulamalarında (H^+) hidronyum ve (OH^-) hidroksit iyonları adsorplananlarla etkileşim halinde oldukları için çözelti pH'ı farklı iyonların adsorpsiyonlarını da etkileyebilmekte ve farklı pH değerlerinde farklı iyonlar adsorplanabilmektedir [62].

Genellikle pH skalasında değer arttıkça bazik özellik, değer azaldıkça asidik özellik artmaktadır.

Ph değerinin azalmasına bağlı olarak çözelti ara yüzeyinde negatif yükler azalmakta ve adsorplayanın yüzeyinde pozitif yükler arttığı için çekme kuvvetleri nedeniyle anyonik boya adsorpsiyonunda artış meydana gelmektedir.

Dolayısıyla asidik pH'larda, yüzeydeki pozitiflik arttıkça, adsorblayanın yüzeyi, negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun olmaktadır.

Ph değerinin artmasıyla çözelti ara yüzeyinde pozitif yük azalmakta ve adsorplayan yüzeyde negatif yük artacağı için çekme kuvvetleri nedeniyle katyonik boya adsorpsiyonunda artış meydana gelmektedir. Bu nedenle bazik pH'larda negatiflik arttıkça adsorplayanın yüzeyi, pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun olmaktadır [63].

2.3.2. 2. Sıcaklık

Adsorpsiyon sürecinin ekzotermik yada endotermik olması sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisini önemli ölçüde değiştirmektedir.

Adsorpsiyon olayı endotermik ise sıcaklık arttıkça adsorplanan moleküllerinin hareketliliği ve aktif alanların sayısı arttığı için adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

Ekzotermik adsorpsiyonlar ise ısı veren bir tepkime olduğu için sıcaklığın artması ile adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır [64].

2.3.2.3. Adsorban Özellikleri

Adsorbanın yüzey alanı ve tanecik boyutu adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir işlem olduğu için adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon hızı yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Bu nedenle adsorplayıcının (adsorbanın) yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi ve hızı artmaktadır. Ayrıca adsorbanın tanecik boyutunun küçülmesi genellikle gözenekliliğin artmasına yüzey alanının genişlemesine neden olduğu için adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon hızını artırmaktadır [58].

Ticari olarak kullanılan adsorbanlar aktif karbon, zeolit, silika jel ve alümina olup en fazla tercih edilen adsorban ise aktif karbondur. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan adsorbanın genel özellikleri şu şekildedir;

- Geniş yüzey alanı
- Maliyeti ucuz
- Kolay elde edilebilir ve kullanılabilir olmalıdır.

2.3.2.4. Adsorbat Özellikleri

Adsorpatın molekül yapısı ve çözünürlüğü adsorpsiyonun kapasitesini etkilemektedir. Adsorplanan maddenin moleküler yapısı adsorpsiyon verimini etkilemektedir. Özellikle mikro gözenekli katılar adsorbe edilen maddenin moleküllerini adsorbe etmeyecek kadar küçük olursa, adsorpsiyon verimi düşer [26].

Çözelti adsorpsiyonlarında kullanılan adsorbanın hidrofilik (suda seven) ve hidrofobik özellikleri, adsorpsiyonu olumlu ya da olumsuz yönde etkilemektedir. Dolayısıyla çözünürlüğün artması ile genellikle adsorban ile adsorbat arasındaki bağ kuvvetlendiği için adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır [65].

2.3.3. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği entropi değişimi, entalpi değişimi, gibbs serbest enerjisindeki değişimlere bağlıdır. Basıncın sabit olduğu bir reaksiyonda sistemin adsorpladığı ısı ile entalpi değişimi birbirine eşittir.

Adsorpsiyon ile denge sabiti arasındaki bağıntı aşağıdaki eşitliklerde gösterilmektedir;

$$K_c = C_{ae}/C_{es} \quad (2.19)$$

Eşitlik 2.19'a göre adsorplama işlemleri çeşitli sıcaklıklarda yapılmakta ve denge izoterm verilerinden denge sabiti ($\ln K_c$) değerleri belirlenmektedir.

K_c = Denge Sabiti

C_{ae} = Adsorbatın kütlesinde yer alan miktar (mg/L)

C_{se} = Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözeltide kalan miktar (mg/L)

Basıncın sabit kalması şartıyla sıcaklık ile denge sabiti arasında Van't Hoff adı verilen Eşitlik 2.20 meydana gelmektedir.

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^0}{R} * \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (2.20)$$

ΔH^0 = Entalpi Değişimi (kJ/kmol)

ΔS^0 = Entropi Değişimi (kJ/kmol * K)

T = Mutlak Sıcaklık(K)

R = Gaz Sabiti ($8,314 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$)

Denge sabiti değerlerine ($\ln K$) karşı $1/T$ değerleri grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğiminden $-\frac{\Delta H^0}{R}$, kayma değerinden ise $\frac{\Delta S^0}{R}$ bulunmaktadır [66].

Adsorpsiyon olaylarının endotermik ya da ekzotermik olması entalpi (ΔH^0) değişiminin pozitif ya da negatif değerlerine bağlıdır. Endotermik reaksiyonlar sırasında sistem ısı adsorpladığı için entalpi değişimi pozitiftir. Ekzotermik reaksiyonlar ise dışarıya ısı verdiği için entalpi değişimleri negatiftir.

Entropi değişimi (ΔS^0) ise düzensizlik anlamına gelen bir ifadedir. Entropi değişiminin pozitif değeri düzensizliğin arttığını negatif değerleri ise düzensizliğin azaldığını göstermektedir.

Serbest enerji değişimi ΔG^0 Eşitlik 2.21 ve 2.22’de de gösterildiği gibi 2 farklı yöntemle bulunabilmektedir.

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_c) \quad (2.21)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.22)$$

ΔG^0 = Serbest Enerji Değişimi (kj/kmol)

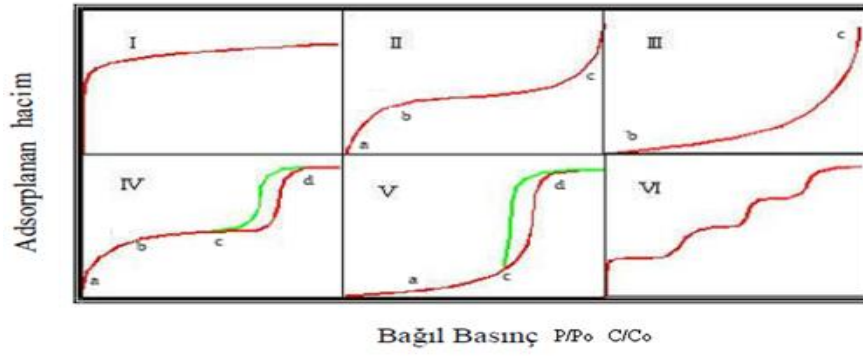
Adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleşebilmesi için serbest enerji değişiminin (ΔG^0) negatif değerler alması gerekmektedir.

ΔG^0 pozitif ise (adsorpsiyon olayının gerçekleşebilmesi için) reaksiyonun gerçekleşebilmesi için dışardan sisteme ısı verilmelidir.

2.3.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplanan madde ve adsorplayıcının yapısında oluşan gaz- yüzey arasındaki etkileşimlerin denge basıncına (veya denge derişimine) bağlı olarak eğriler oluşturmalarına adsorpsiyon izotermi denir [66].

Gaz-katı dengesi için 6 tip adsorpsiyon izotermi bulunmaktadır. IUPAC’a göre adsorpsiyon izotermi Şekil 2.24’te de gösterilmektedir [67].



Şekil 2.24. Adsorpsiyon İzotermi [28]

P/P_0 =Bağıl Denge Basıncı

V =Adsorplanan Hacim (cm^3/g)

1.Tip İzoterm: Genel olarak düşük basınçlar ve 2 nm'den küçük mikro gözenekli katıların kimyasal yada fiziksel olarak adsorplanmasından meydana gelen tek tabakalı izotermdir.

2.Tip İzoterm: Gözeneksiz yada makro gözenekli katıların adsorpsiyonunda meydana gelen izotermdir. Çok düşük basınçlarda mikrogözenekler azot gazı ile dolu olup ab yolu boyunca tek tabaka, bc yolu boyunca çoklu tabakalar meydana gelmektedir. Ayrıca ilk tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından büyük olan bu izotermde kılcal yoğunlaşma azdır.

3.Tip İzoterm: Adsorblama gücü az olan adsorbanın çok tabakalı izotermidir. İlk tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından düşük olan bu izotermde kılcal yoğunlaşma azdır.

4.Tip İzoterm: Genellikle 2-50 nm arasındaki mezogözenekli katıların adsorplanmasından meydana gelen izotermdir. İlk tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından büyük olan bu izotermde kılcal yoğunlaşma fazla olup histerizasyon olayı meydana gelmektedir. Şekil 2.24'te de gösterildiği gibi izotermde ab yolu boyunca tek tabaka, bc yolu boyunca çok tabaka, cd yolu boyunca kılcal yoğunlaşma meydana gelmektedir.

5.Tip İzoterm: Adsorblama gücü az olan mezogözenekli adsorbanın çok tabakalı izotermdir. İlk tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından düşük olan bu izotermde kılcal yoğunlaşma fazladır.

5.tip izotermde ac yolu boyunca tek yada çok tabaka oluşmakta, cd boyunca kılcal yoğunlaşma meydana gelmektedir.

6.Tip İzoterm: Farklı boyutlarda gözenekleri içeren adsorbanın çok tabakalı izotermidir [28,68].

2.3.5.Adsorpsiyon İzotermi Modelleri

Adsorpsiyon izotermi, adsorbanın adsorbat ile nasıl etkileşime gireceği ve adsorpsiyon kapasitesi hakkında bir fikir vermesi açısından önemlidir [58]. Gaz adsorpsiyonları için basınç, çözelti adsorpsiyonları için derişim önemlidir. Adsorpsiyon izoterm ilişkilerini tanımlamak için çeşitli denge modelleri geliştirilmiştir. En fazla kullanılan izoterm modelleri Freundlich ,Langmuir, ve Bet'dir [14].

2.3.5.1. Freundlich İzoterm Modeli

1906 yılında Alman Fizikokimyacı Herbert Max Finley Freundlich tarafından oluşturulan Freundlich izoterm modeli tek tabakanın oluşumuyla sınırlı olmayan ideal ve geri dönüşümlü adsorpsiyonu tanımlayan en eski bilinen modeldir. Ayrıca bu model çok katmanlı adsorpsiyonda (homojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının eşit olmayan dağılımına bağlı olarak) da kullanılabilir. Çözeltiden adsorpsiyon için Freundlich denklemin ifadesi Eşitlik 2.23'te yer almaktadır.

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (2.23)$$

q_e = Denge Halinde Hesaplanan Adsorbsiyon Kapasitesi (mg/g)

C_e = Denge Halinde Adsorblanan Maddenin Derişim (mg/L)

K_F, n = Freundlich sabiti

Eşitlik 2.23'nin lineerleştirilmesiyle Eşitlik 2.24 elde edilmektedir.

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) * \log C_e \quad (2.24)$$

$\log C_e$ verilerine karşılık $\log q_e$ verileri grafiğe geçirilir. Grafiğin eğimi $1/n$ kayması ise $\log K_F$ değerini vermektedir [69].

2.3.5.2.Langmuir İzoterm Modeli

1918 yılında Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından türetilen Langmuir izoterm modeli aşağıdaki varsayımlara dayanmaktadır.

✓ Genellikle katı yüzey üzerine adsorbe edilen moleküller tek tabakalı olup genellikle çözelti adsorbsiyonlarda adsorbsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla geliştirilen izoterm modelidir [70].

✓ Adsorpsiyon işlemi homojen yüzeylerde yapılmaktadır.

✓ Adsorbe edilen moleküller arasında etkileşim olmamaktadır.

✓ Adsorpsiyon işlemi sonunda enerji ve adsorpsiyon hızı sabittir [71].

Çözeltiden adsorpsiyon için lagmuir modeli Eşitlik 2.25'te gösterilmektedir.

$$q_e = \frac{q_m * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (2.25)$$

q_e = Denge Halinde Hesaplanan Adsorbsiyon Kapasitesi (mg/g)

K_L = Langmuir sabiti

q_m = Tek tabakalı yüzey oluşturmak için adsorplanan (maksimum) madde miktarıdır (mg/g)

C_e = Denge Halinde Adsorblanan Maddenin Derişim (mg/L)

Eşitlik 2.25 yeniden düzenleyip lineer hale getirilirse Eşitlik 2.26 elde edilmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L * q_m} \right) + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.26)$$

C_e verilerine karşılık C_e/q_e verileri grafiğe geçirilir. Grafikte y eksenini kesen nokta $1/K_L * q_m$ ve eğim ise $1/q_m$ 'dir. Adsorbsiyon kapasitesi ile q_m doğru orantılıdır. Langmuir izoterm modelinde ayırma faktörü olarak kullanılan R_L ile aşağıdaki Eşitliklere 2.27'ye göre temel özellikler belirlenmektedir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_0} \quad (2.27)$$

K_L =Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)

C_0 =Başlangıç Derişimi (mg/L)

Ayırma faktörü olan (R_L) aldığı sayısal değerlere göre adsorpsiyon işleminde farklılıklar meydana getirmekte ve adsorpsiyonun elverişli olup olmadığını göstermektedir. Buna göre ; $R_L = 0$ ise adsorpsiyon işlemi geri dönüşümü yoktur, $0 < R_L < 1$ aralığında ise adsorpsiyon işlemi kendiliğinden gerçekleşmektedir, $R_L = 1$ olması durumunda adsorpsiyon işlemi doğrusal (lineer)'dir, $R_L > 1$ adsorpsiyon işlemi için ortam uygun değildir [72].

2.3.5.3.BET İzoterm Modeli

BET izoterm modeli 1938 yılında Brunauer, Emmett ve Teller tarafından birden fazla teoriye bağlı kalınarak türetilmiştir.

- ❖ Langmuir izoterm modelinin genişletilmiş hali olan Bet izoterm modeli çok sayıda tabakanın bulunduğu adsorpsiyonlarda meydana gelmektedir. Bu yönüyle tek tabakalı Langmuir izoterm modelinden ayrılmaktadır.

- ❖ Adsorpsiyon tabakaları arasında etkileşim yoktur.

- ❖ Fiziksel adsorpsiyonlarda gözenekli katıların özgül yüzey alanlarını tespit etmek amacıyla kullanılmaktadır. [69].

Bet izoterm modeline göre adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik 2.28'de ki gibi hesaplanmaktadır [28].

$$\frac{1}{X \cdot (P_0/P - 1)} = \left(\frac{1}{X_m \cdot C} \right) + \left[\frac{C-1}{X_m \cdot C} \cdot \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (2.28)$$

Eşitlik 2.28 lineer hale getirilirse Eşitlik 2.29 elde edilmektedir.

$$\frac{P/P_0}{X \cdot (1 - P/P_0)} = \left(\frac{1}{X_m \cdot C} \right) + \left[\frac{C-1}{X_m \cdot C} \cdot \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (2.29)$$

P/P_0 = Bağıl Denge Basıncı

X = Adsorblanmış Gazın Standart Molar Ağırlığı

X_m = Tek Tabaka Halinde Katı Yüzeyinde Toplanan Adsorblanmış Gazın Ağırlığı

C = Bet Sabiti

Eşitlik 2.26'a göre $\frac{P}{P_0}$ 'ye karşı $\frac{P/P_0}{X \cdot (1 - P/P_0)}$ grafiği çizilir. Bet izoterm modeli adsorpsiyon işleminde katıların yüzey alanını hesaplamaktadır.

Eşitlik 2.30 kullanılarak katının yüzey alanı hesaplanmaktadır.

$$S = (X_m * N * a_m) \quad (2.30)$$

S= Toplam Yüzey Alanı

a_m =Adsorblanan Bir Molekülün Kapladığı Alan (m^2)

N=Avagadro Sayısı

2.3.6.Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorbsiyon kinetiği, zamana bağlı olarak adsorbsiyon işleminde değişikliklerin meydana gelmesi olayıdır. Adsorbsiyon işlemleri sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyon, difüzyon, kütle transferi hız gibi kontrol mekanizmalarının incelenmesi ve deneysel verilerin test edilmesi için Yalancı 1.mertebe, Yalancı 2. mertebe ve Partikül içi difüzyon gibi çeşitli kinetik modeller kullanılmaktadır [14].

2.3.6.1.Yalancı 1. Mertebe Kinetik Model

1898 yılında Lagergren tarafından oluşturulan modelin genel hız eşitliği aşağıdaki gibidir;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \quad (2.31)$$

Eşitlik 2.34 'ün integrali alınıp sınır şartları ($t = 0$ için $q_t = 0$ ve $q_t = q_t$) için yazılırsa eşitlik 2.32 ve 2.33'teki gibi lineer bir denklem elde edilir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 * t \quad (2.32)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 * t}{2,303} \quad (2.33)$$

q_e =Denge Anında Adsorplanan Madde Miktarıdır (mg/g)

q_t = Herhangi bir t Anında Adsorplanan Madde Miktarıdır (mg/g)

t=Zaman (h yada dk)

k_1 =Yalancı Birinci Mertebe Hız Sabiti(1/h) yada (1/dk)

Eşitlik 2.32'ye göre t değerlerine karşılık $\log(q_e - q_t)$ değerleri grafiğe geçirilerek eğimi $\frac{k_1}{2,303}$, kayması $\log q_e$ olan doğru elde edilmekte ve k_1 ile q_e değerleri hesaplanmaktadır [73].

2.3.6.2.Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Model

1999 yılında Ho and McKay, tarafından oluşturulan modelin genel hız eşitliği aşağıdaki gibidir [74].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 * (q_e - q_t)^2 \quad (2.34)$$

q_e =Denge Anında Adsorplanan Madde Miktarıdır (mg/g)

q_t = Herhangi bir t Anında Adsorplanan Madde Miktarıdır (mg/g)

k_2 =Yalancı İkinci Mertebe Hız Sabiti (g/(mg * h)) yada (g/(mg * dk))

Eşitlik 2.34 'ün integrali alınıp sınır şartları ($t = 0$ için $q_t = 0$ ve $q_t = q_t$) için yazılırsa eşitlik 2.35'deki gibi lineer bir denklem elde edilir [63].

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 * q_e^2} \right) + \frac{1}{q_e} * t \quad (2.35)$$

Eşitlik 2.34'e göre t değerlerine karşılık t/q_t değerleri grafiğe geçirilerek eğimi $\frac{1}{q_e}$, kayması $\frac{1}{k_2 * q_e^2}$ olan doğru elde edilmekte ve k_2 ile q_e değerleri hesaplanmaktadır [74].

Aktivasyon enerjisi, adsorpsiyon işleminin fiziksel yada kimyasal olarak gerçekleştiğini göstermek amacıyla denklem 2.36'da gösterilen Arrhenius eşitliği ile bulunmaktadır [75].

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R * T} \quad (2.36)$$

k =Adsorpsiyon hız sabiti

A =Arrhenius Sabiti

E_a =Aktivasyon Enerjisi(kJ/mol)

R =Gaz Sabiti ($8,314 * 10^{-3}$ kJ/mol K)

Arrhenius eşitliğine göre $1/T$ 'ye karşılık $\ln k$ grafiğe geçirilmektedir. Grafiğin eğimi $\frac{E_a}{R}$ 'yi, kayması ise $\ln A$ 'yi vermektedir. Genellikle literatürlerde fiziksel adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi 5-40 kJ/mol, kimyasal adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi 40-800 kJ/mol arasındadır [76].

2.3.6.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Çözelti adsorpsiyonlarında , istenilen taneciğin adsorban tarafından adsorplanabilmesi zamana bağlı olarak genellikle 3 basamakta gerçekleşmektedir. İşlemler sırasıyla;

- ✓ Adsorplanacak taneciklerin sınır tabaka ile çevrelenip adsorbentin yüzeyine difüzyonu (Film Difüzyonu, Sınır Tabaka Difüzyonu),
- ✓ Yüzeyde biriken taneciklerin adsorbansın gözeneklerine iletilmesi (Parçacık İçi Difüzyon, Gözenek difüzyonu)
- ✓ Adsorbanın bütün yüzeyinde adsorbsiyon işleminin meydana gelmesidir [77].

Adsorpsiyon işleminde 3. basamak çok hızlı meydana geldiği için hızın belirlenmesinde genellikle en yavaş basamak olan 1. ve 2. basamaklar dikkate alınmaktadır. Genel anlamda difüzyon hakkında bilgi alabilmek için kinetik sonuçlar parçacık içi difüzyon tarafından analiz edilmektedir.

1963 yılında Weber ve Morris tarafından, meydana gelen modelin genel hız eşitliği aşağıdaki gibidir [77].

$$q_t = k_3 * t^{1/2} + C \quad (2.37)$$

q_t = Herhangi bir t Anında Adsorplanan Madde Miktarıdır (mg/g)

k_3 =Parçacık İçi Difüzyon Sabiti (mg/(g * dk^{1/2}))

t = Zaman (dk^{1/2})

C=Sınır Tabaka Sabiti

Eşitlik 2.37'ye göre $t^{1/2}$ değerlerine karşılık q_t değerleri grafikte çizilerek k_3 değeri hesaplanmaktadır.

Çizilen grafik orjinden geçiyorsa sınır tabakanın etkisi yoktur ve hızı belirleyen sadece parçacık içi difüzyon basamağıdır.

Grafiğin orjinden geçmemesi durumunda ise kayma değeri ile sınır tabaka difüzyonunu oluşmakta ve genellikle hızı belirleyen basamaklarda hem sınır tabaka difüzyonu hemde parçacık içi difüzyonu meydana gelmektedir [75].

2.4. Literatür Çalışmaları

- Duclaux ve arkadaşları enginar yapraklarına H_3PO_4 kimyasal aktivasyon yöntemini uygulayarak aktif karbon sentezlemişler ve adsorpsiyon izotermelerini ve adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla metilen mavisi adsorpsiyonunu yapmışlardır. Ayrıca aktif karbonun karakteristik özellikleri FTIR ve Elementel analiz ile incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları 24 saat boyunca 300 rpm karıştırıcı ve oda sıcaklığında 0 ile 1000 mg/L derişim aralığında metilen mavisi kullanılarak kinetik ve adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Sonuçta 2:1 oranında fosforik asit ile etkileştirilen aktif karbonun en büyük yüzey alanı $2038 \text{ m}^2/\text{g}$, toplam gözenek hacmi $2.47 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve adsorpsiyon kapasitesi 780 mg/g olduğu görülmüştür [78].

- Molina Sabio ve arkadaşı zeytin çekirdeği ile şeftali çekirdeği kabuklarını ayrı ayrı KOH, $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kimyasal aktivasyonlarıyla aktive ederek aktif karbon sentezlemiş ve gözenek yapılarını incelemişlerdir. Sonuçlara göre bütün aktivasyonlarda mikro gözenek yapıların meydana geldiği görülmüştür. Emdirme oranların artmasına bağlı olarak çinkoklorür aktivasyonu ile mikro gözeneklerin yanısıra mezo gözeneklerin meydana geldiğini, potasyum hidroksit aktivasyonu ile mikrogözenek yapıların daha fazla yer kapladıklarını, fosforik asit aktivasyonu ile de heterojen gözenek dağılımlarının oluştuğunu gözlemlemişlerdir [79].

- Hamed ve arkadaşları metilen mavisi adsorpsiyonu için biyokütle atığı olan pH arasında, 50 ile 500 mg/L konsantrasyonunda yapılmıştır.

Çalışmalar sonucunda maksimum adsorpsiyon kapasitenin 243.90 mg/g olduğu hesaplanarak yalancı ikinci mertebe reaksiyonunun ve parçacık içi difüzyonun adsorbsiyon hızını belirlemede etkili olduğu görülmüştür [80].

- Rhoda Habor Gumus ve arkadaşları salyangoz kabuğunu 500°C ile 800°C arasında değişen sıcaklıklarda 1:3 oranında $ZnCl_2$ ve 1:1 oranında $CaCl_2$ ile aktive ederek aktif karbon elde etmişlerdir. Hazırladıkları aktif karbon sıcaklığının kül içeriği, gözenek hacmi üzerine etkisini incelemişler ve metilen mavisi adsorpsiyonunu çalışmışlardır.

Yapılan çalışmalar ile elde edilen deneysel verilere göre hem Langmuir hem de Freundlich modellerini karşılaştırmışlardır.

Sonuç olarak adsorpsiyon katsayıları Lagmuir izotermi için ZnCl_2 'de 0.996 mg/g ve CaCl_2 'de 0.957 mg/g hesaplanırken Freundlich izotermi için ise ZnCl_2 'de 0.962 mg/g ve CaCl_2 0.962 mg/g bulunmuştur. Lagmuir izotermi için ayrıca faktörleri R_L 'nin değeri, CaCl_2 ve ZnCl_2 numuneleri için sırasıyla 0.75 ve 0.38 olarak bulunmuştur. R_L 'nin 0-1 arasında olması CaCl_2 ve ZnCl_2 ile emdirilen aktif karbonun, bu çalışmada kullanılan koşullar altında metilen mavinin adsorpsiyonu için elverişli olduğunu göstermişlerdir [81].

- Lingeswarran Muniandy ve arkadaşları pirinç kabuklarını 450°C ile 850°C sıcaklıklar arasında 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 emdirme oranlarında ayrı ayrı KOH ve NaOH ile aktive ederek yüksek saflıkta aktif karbon sentezlemişlerdir. Elde edilen aktif karbonların karakteristik özelliklerini belirleyebilmek amacıyla XRD, SEM, FTIR ve BET analizlerini yapmışlardır. XRD analizleri ile yapının hafif mikrokristal özellikte amorf olduğunu, FTIR analizi ile yapıda C = C fonksiyonel grubunun bulunduğunu tespit etmişlerdir. SEM analiz ile de aktif karbonların gözenek yapıları incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda gaz akışı hızında 1:5 emdirme oranıyla 850° sıcaklıkta KOH ile sentezlenen aktif karbonun en yüksek yüzey alanına (2696 m²/g) sahip ve toplam gözenek hacminin 1.496 cm³/g olduğu yapıda daha çok mezogözeneklerin bulunduğu tespit edilmiştir [82].

- Haluk Aydın ve arkadaşı buğday kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine çalışmalar yapmışlardır. Çalışmalar sonucunda 60 dakikada adsorpsiyon işleminin dengeye geldiği ve yaklaşık olarak %95 oranında renk giderildiği görülmüştür. Adsorpsiyon izotermilerinden uygun olanı belirleyebilmek amacıyla Lagmuir ve Freundlich değerleri karşılaştırılmıştır. Lagmuir izoterminin uygun olduğu tespit edilmiştir ve adsorpsiyon kapasiteleri farklı sıcaklıklar için (303 K, 313, 323K) için sırasıyla 16.56, 20.83 ve 21.50 mg / g olarak hesaplanmıştır. Kinetik çalışmalar sonucu adsorpsiyon kinetiği grafikleri çizilerek yalancı 2.mertebe kinetik modeline uyduğu anlaşılmış ve sistemin aktivasyon enerjisi (E_a) 16.62 kJ / mol olarak hesaplanmıştır. Ayrıca adsorpsiyonun serbest enerjisi (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değişimleri hesaplanmıştır. Hesaplamalara göre entalpi değerinin pozitif çıkması sistemin endotermik olarak gerçekleştiğini ve entropi değerinin pozitif çıkması düzensizliğin arttığını göstermektedir.

Gibbs serbest enerji değişiminin farklı sıcaklıklar için sırayla negatif değerlerde bulunması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Sonuç olarak ucuz ve kolay ulaşılabilir bir malzeme olan buğday kabuğu , atıksu arıtma proseslerinde boya sökmede kullanılan daha maliyetli adsorbanlar için bir alternatif olabileceği saptanmıştır [83].

- Tan ve arkadaşları Hindistan cevizi kabuğuna 700°C sıcaklıkta 1:1 emdirm oranında KOH kimyasal aktivasyon işlemi uygulayarak aktif karbon sentezlemişlerdir. Elde edilen aktif karbonun karakteristik özellikleri için BET ve SEM analizleri yapılmıştır. BET analizine göre aktif karbonun yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi sırasıyla 2018.957m²/g , 0.6189 m³/g olarak bulunmuştur. Sentezlenen aktif karbona metilen mavi adsorpsiyon çalışması (zaman 1-30s, başlangıçtaki boya derişimi 50-500 mg / L ve çözelti sıcaklığı 30°C-50°C sıcaklıklar için) yapılmış ve adsorbsiyon kapasitesinin 434,78 mg/g olduğu hesaplanmıştır. Adsorpsiyon izotermelerinden Lagmuir, Freundlic modelleri hesaplanarak en uygun modelin Lagmuir olduğu görölmüştür. Kinetik değerler içinde gereken karşılaştırmalar yapılarak yalancı 2.derece kinetik modeli uygun ve parçacık içi difüzyonunda etkili olduğu görölmüştür. Termodinamik değerler için de (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değişimleri serbest enerjisi hesaplanmıştır. Hindistan cevizi kabuğundan sentezlenen aktif karbonun, metilen mavinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılabildiği yapılan çalışma sonucunda görölmüştür [84].

- Dilek Angin vişne çekirdeği kabuklarından elde edilen aktif karbonun pH değerleri ve çözelti sıcaklıklarındaki sulu çözeltilerden Sarı 18 olan bir tekstil boyasının uzaklaştırılması konusunda adsorpsiyon çalışması yapmıştır. Elde edilen aktif karbonun yüzey alanı ve mikrogözenek hacimleri BET cihazı ile ölçölmüş ve sırasıyla 1704 m²/g ve 0.984 cm³/g⁻¹ olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon çalışması sonucunda pH 2, adsorbsiyon kapasitesi 318 K'de 75.76 mg/g olarak bulunmuş ve deneysel verilerin Lagmuir izotermine, kinetik değerleri yalancı ikinci derece modeline uygun olduğu görölerek sistemin aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Yapılan çalışma sentezlenen aktif karbonun, Sarı 18'in atık sudan uzaklaştırılması için düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanılabildiğini göstermiştir [85].

- Wei Zhang ve arkadaşları mikrodalga ön işlemlili tütünü 1:5 oranında K_2CO_3 kimyasal aktive ederek aktif karbon sentezlemişlerdir. Mikrodalga ön işlemlili 700W gücünde süresi 30 dakikada olarak yapılmıştır. Sentezlenen aktif karbonun yapısal özellikleri analizler yapılarak BET analizi sonucunda aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek hacminin $2557 \text{ m}^2 / \text{g}$ ve $1.647 \text{ cm}^3 / \text{g}$ olduğu ve Sem analizleri sonucundada yapının az sayıda mezogözenek ve mikrogözenek içerdiği görülmüştür. Ayrıca Sentezlenen aktif karbonun metilen adsorpsiyonu ile çalışılmış ve adsorpsiyon kapasitesinin 517.5 mg/g olarak hesaplanmıştı [86].

- Yash Mishra ve arkadaşları hint meşesi yaprağına ayrı ayrı metilen mavisi ve Malahit yeşil boyarmaddeleri kullanarak adsorpsiyon çalışmasını 120 rpm 'lik karıştırma hızında pH (2–9), temas süresi (15–150 dakika), başlangıç boya konsantrasyonu ($20\text{--}120 \text{ mg} / \text{L}$) için yapmışlar ve metilen mavisi ile malahit yeşili boyarmaddesinin adsorpsiyon üzerindeki etkileri karşılaştırmışlardır. Deneyler sonunda Metilen mavisi ile (MB) pH 8 olmak üzere 120 dakikada % 98.4 oranında verim elde edilmektedir. Malahit Yeşil ile yapılan deney sonucunda pH 7 olmak üzere 90 dakikada % 95.1 oranında verim elde edildiği görülmüştür. Adsorpsiyon izotermini belirlemek amacıyla deneysel denge verileri Langmuir, Freundlich izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiş ve Freundlich izoterm modeline iyi uyduğu bulunmuştur. SEM ile adsorbentin yüzey yapısı ve morfolojisi, FTIR analizi ile de fonksiyonel grupların varlığı tespit edilmiş edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda hint meşesi yaprağının metilen mavisi ve malahit yeşili adsorpsiyonu için iyi bir adsorbat olduğu anlaşılmıştır [87].

- Silvia Álvarez ve arkadaşları öğütülen şeftali çekirdeği kabuğunu 85°C 'de 6 saat boyunca 1:2 emdirme oranı ile H_3PO_4 aktive edip 400°C 'da 4 saat boyunca karbonize işlemlili yaparak aktif karbon sentezlemişlerdir. Sentezlenen aktif karbonun BET analizi ile yüzey alanı ($1521 \text{ m}^2/\text{g}$), FTIR analizi ile fonksiyonel grupları ve SEM analizleri yapılarak yüzey yapısında mikro ve mezo gözenegın bulunduğu görülmüştür. Hazırlanan aktif karbonun metilen mavisi ile adsorpsiyon çalışması sıcaklık (30°C ve 60°C), pH 5, temas süresi (15–150 dakika), karıştırma hızı (250 r.p.m.) ve başlangıç boya konsantrasyonu ($25\text{--}200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) koşulları için yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemlili sonucunda adsorpsiyon kapasitesi 30°C için 275.7 mg/g , 60°C için 444.3 mg/g olarak bulunmuştur.

303 K, 313 K, 323 K, 333 K için denge adsorpsiyon verileri ile Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri test edilmiş ve deney adsorpsiyon verisine en uygun modelin Langmuir izoterm modeli olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca Kinetik çalışması yapılarak denklemin yalancı ikinci mertebe modeline uyduğunu görülmüş ve entalpi (ΔH°), entropi (ΔS°), serbest enerji değişim (ΔG°) hesaplanarak sistemin endotermik olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir [88].

- Ali H. Jawad ve arkadaşları bir biyokütle katı atığı olan hindistan cevizi kabuğuna Sülfürik asit (H_2SO_4) aktivasyonu kullanarak aktif karbon sentezlemişlerdir. Metilen mavisi adsorpsiyonu pH (3-11), başlangıçtaki boya konsantrasyonu (30-400 mg / L) temas süresi (0-180 dakika) ve sıcaklıklar (303-323 K) için çalışılmış ve adsorpsiyon kapasitesi sıcaklıklar için sırasıyla 126.9 mg / g, 137.0 mg / g, 149.3 mg / g olarak sıcaklıkla arttığı görülmüştür. İzoterm modeli için Langmuir Freundlich ve Temkin modelleri hesaplanmış olup Lagmuir izotermine uygun olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Kinetik çalışmaları yapılmış ve kinetik modelin yalancı ikinci derece olduğu görülmüş ve sistemin aktivasyon enerjisi olarak hesaplanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon çalışması için termodinamik değerler (ΔS° , ΔH° , ve ΔG°) hesaplanmıştır [89].

2.5.Çalışmanın Amacı

Günümüzde çevresel kirlenmeye neden olan ve insan sağlığına zarar veren boyarmaddelerin atık sulardan uzaklaştırılması veya yeniden geri kazandırılması için adsorpsiyon çalışmaları yapılmaktadır. Birden fazla alanda da kullanılabilen aktif karbonlar geniş yüzey alanları ve gözenek hacimleri sayesinde adsorpsiyon çalışmalarında adsorban malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Bu nedenle tez çalışmasının esas amacı aktif karbon sentezlemektir. Dolayısıyla karbon içeriği yüksek ve doğada hazır olarak bulunan şeftali çekirdeği kabuklarının bir kısmına farklı sıcaklıklarda karbonizasyon işlemi uygulanarak karbonize ürünler elde edilmiştir.

Ham şeftali çekirdeği kabukları ve karbonize ürünlere kimyasal aktivasyon (H_3PO_4 için belirli sıcaklıklar ve emdirme oranlarında, KOH içinde belirli sıcaklıklar ve emdirme oranlarında) yöntemi uygulanarak aktif karbonlar üretilmiştir.

Sentezlenen aktif karbonların karakteristik özelliklerini belirleyebilmek amacıyla kül tayin ve pH deneyleri yapılmıştır.

Elde edilen bütün aktif karbonların yüzey ve gözenek hacim boyutları için BET analizi, yapısal morfolojileri için SEM analizi, elementel yüzde bileşimleri için Elementel analizler, fonksiyonel gruplar için FTIR analizleri, yüzey yapısı belirlemek amacıyla XRD analizleri yapılarak incelenmiştir.

Aktif karbonların metilen mavi boyarmaddesi için adsorpsiyon çalışması yapılarak adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır.

Elde edilen aktif karbonlardan en yüksek yüzey alana ve gözenek hacmine sahip olan tespit edilerek kinetik çalışması yapılmıştır.

Yapılan çalışma sonucunda elde edilen değerler ile kinetik modellerin hız sabitleri belirlenmiş ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Ayrıca farklı başlangıç konsantrasyonları ve farklı sıcaklıklar için kinetik çalışmalar yapılarak adsorpsiyon izoterm ve termodinamik değerler bulunmuştur.

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1.Materyal

3.1.1.Kullanılan Hammadde

Tez çalışmasında, aktif karbon üretmek amacıyla hammadde olarak biyokütle (bitkisel atık) grubu içerisinde yer alan şeftali çekirdeği kabuğu kullanılmıştır.

3.1.2.Kimyasal Maddeler

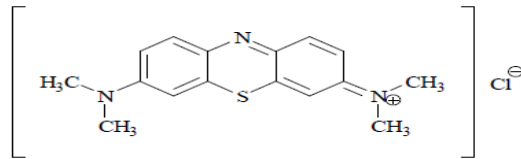
Fosforik asit ve potasyum hidroksit kimyasal aktivasyon yönteminde kullanılan kimyasal maddelerdir. Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler Çizelge.3.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge.3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Adı	Formülü	Firma Adı	Ürün No
Fosforik Asit	H ₃ PO ₄	Merck	M1953187256
Potasyum Hidroksit	KOH	Merck	M1466759230
Hidroklorik asit	HCl	Merck	M1873276853
Gümüş nitrat	AgNO ₃	Merck	M1385321869
Metilen mavisi	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S.3H ₂ O	Merck	M1159430100

Metilen mavisi adsorpsiyon deneylerinde kullanılan bir model boyarmaddedir. Katyonik (bazık) boyarmadde sınıfında yer alan metilen mavisinin adsorbsiyon kapasitesi yüksek olduğu için genellikle tekstil endüstrisi başta olmak üzere kağıt, deri, tıp ve plastik gibi bir çok endüstri alanında kullanılmaktadır.

Koyu yeşil renkli toz kristallerden meydana gelen metilen mavisinin molekül yapısı Şekil 3.1'de gösterilmektedir [90].



Şekil 3.1.Metilen Mavisinin Molekül Yapısı [91]

3.1.3.Cihazlar

Aktif karbon üretiminde ve adsorbsiyon işlemlerinde gerekli olan cihazlar Çizelge 3.2’de yer almaktadır.

Çizelge 3.2.Cihazlar Ve Kullanım Amaçları

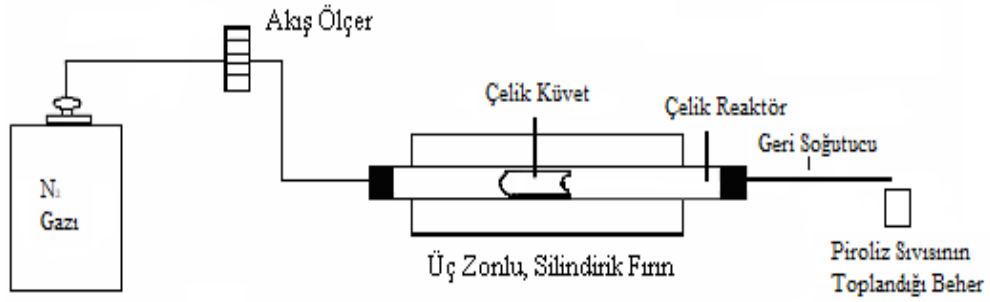
Cihazlar	Kullanım Amaçları
Protherm PZF 12/50/700 Model Borusal Fırın	Karbonizasyon Ve Kimyasal Aktivasyon İşlemleri
Denver Instrument Uhossos Ve Precisa 3100 C Terazı	Numune Tartımları
Nüve PN500	Kurutma İşlemleri
Proterm Furnace	Kül Analizleri
Micromeritics Marka Tristar 3000	Bet Analizi
Rigaku RadB-DMAX II	XRD Analizi
Perkin Elmer 100 FT-IR Spektrofotometre	FT-IR Analizleri
Merck KGaA 64271 Markalı Universalindikator	pH Ölçümü
IKA- WERKE	Karıştırıcı
Markası Shimadzu marka 2100 S UV/VIS Spektrofotometre	Adsorbsiyon
Leo EV040 Marka Taramalı Elektron Mikroskobu	SEM Analizi
LECO CHNS 932	Elementel Analiz

3.2.Yöntem

3.2.1.Aktif Karbonların Hazırlanması

Aktif karbon sentezi yapılırken şeftali çekirdeği kabuklarının bir kısmına karbonizasyon işlemi uygulanmıştır.

Aktif karbon sentezleyebilmek için gerekli olan karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri Şekil 3.2’de gösterilen silindirik fırında yapılmaktadır.



Şekil 3.2. Silindirik Fırın

Karbonizasyon işlemi için yaklaşık 550 gram alınan şeftali çekirdeği kabukları üç homojen bölgeye sahip silindirik fırında 300, 400, 500, 600, 700, 800°C sıcaklıklarında, 10°C/dak ısıtma hızında ve 100 ml/dak azot akış hızında piroliz edilmiştir. Fırın çıkışına kondenser yerleştirilerek karbonize edilmiş ürün miktarı katı (char), sıvı ve gaz verimleri hesaplanmıştır.

Karbonize edilmiş katı ürün ve hammaddeden ayrı ayrı olacak şekilde yaklaşık 60 gram alınarak yeterince su ilavesi ile H_3PO_4 ve KOH kullanılarak emdirme (impregnasyon) işlemi yapılmıştır.

Emdirme oranı karbonize örnek ve/veya ham örnek/kimyasal kütleli oranı 1/1, 1/2, 1/3 ,1/4 olacak şekilde alınmıştır.

Belirli emdirme oranlarında KOH ile ayrı ayrı karıştırılan örnekler silindirik fırında 10°C/dak ısıtma hızında, 100 ml/dak azot akış hızında ve maksimum sıcaklık olan 800°C’de 1 saat tutularak aktivasyon işlemi yapılmıştır. Oda sıcaklığına soğutulan fırından numune alınarak saf su ile behere aktarılmıştır. Seyreltik HCl kullanılarak nötrleştirilen numune daha sonra kaynatılmıştır. Soğutulan karışım filtre kağıdına alınıp saf su ile süzülerek gümüş nitrat ile klorür tepkimesi vermeyinceye kadar yıkanmıştır. Etüv de kurutulan örnekler öğütüldükten sonra aktif karbon numuneleri ağzı kapalı plastik kaplarda saklanmıştır.

Üç homojen bölgeye sahip silindirik fırında belirli emdirme oranlarında H_3PO_4 ile ayrı ayrı karıştırılan örneklere 500 ve 700 °C sıcaklıkta 1 saat tutularak aktivasyon işlemi yapılmıştır.

Oda sıcaklığına soğutulan fırından fosforik asitlerle etkileştirilen numuneler ayrı ayrı alınarak saf su ile beherlere aktarılmıştır. Soğutulan karışımlar filtre kağıdıyla örnekler içerisinde fosfat kalmayınca kadar saf su ile yıkama işlemi yapılmıştır. Yıkama işleminde örnek içerisinde fosfat bulunup bulunmadığını anlayabilmek için pH kağıdı kullanılmıştır. Yıkama işlemi biten örnekler etüvde kurutulduktan sonra öğütülerek ağzı kapalı plastik kaplarda saklanmıştır.

Elde edilen aktif karbonlar için metilen mavisi adsorpsiyon deneyleri yapılarak optimum koşullar için adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon kinetiği çalışılmıştır.

3.2.2. Aktif Karbon Analizleri

3.2.2.1. Verim

Aktif karbonların yüzde verimleri aşağıdaki eşitlikte gösterildiği gibi başlangıçta alınan maddeye göre hesaplanmaktadır.

$$\text{Verim (\%)} = \left[\frac{\text{Kuru aktif karbon miktarı}}{\text{Başlangıçta alınan madde miktarı}} \right] * 100 \dots\dots\dots(3.1)$$

3.2.2.2. Kül Tayini

Sentezlenen aktif karbonlardan yaklaşık 1'er gram alınarak Proterm furnace markalı kül fırınında 650°C'de yakılmıştır. Meydana gelen örneklerin kül değerleri (%) olarak hesaplanmıştır.

3.2.2.3. BET Cihazı

Şeftali çekirdeği kabuğu kullanılarak elde edilen aktif karbonlar 105°C'de kurutularak yaklaşık 0,5 gram tartılmıştır.

Aktif karbonların yüzey karakterizasyonları (yüzey alanı, gözenek yapıları ve boyut dağılımları) 77 K'de ve 10^{-6} –1 arasındaki bağıl basınçta (P/P_0) ve N₂ adsorpsiyonu bulunan Brunauer- Emmett- Teller (BET) Tristar 3000 Micromeritics markalı Yüzey Analizör cihazı ile ölçülmüştür.

3.2.2.4.Elementel Analiz

Aktif karbondaki azot, karbon, hidrojen ve kükürt miktarını belirlemek amacıyla yapılan analiz yöntemidir. Oksijen miktarı ise farktan hesaplanır.

Bütün örneklerin elementel analizleri ve yüzde değerleri İnönü Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan LECO CHNS 932 elementel analiz cihazı ile ölçülmüştür.

3.2.2.5.FTIR Analizi

Aktif karbonların makromoleküler yapısında bulunan bağların ve fonksiyonel grupların belirlenmesinde FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) yöntemi kullanılmaktadır. FTIR spektroskopisinde belirli oluşan pikler yardımıyla dalga boyu aralıkları göz önünde bulundurularak fonksiyonel grup tayini yapılmaktadır.

Sentezlediğimiz aktif karbonların FTIR analizleri İnönü Üniversitesi Merkez FTIR Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer 100 FTIR markalı spektrometrede 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında ölçülmüştür.

3.2.2.6.SEM (Scanning Electron Microscopy) Analizi

Aktif karbonların yüzey yapıları, gözenek boyutları mikro gözeneklerin yapısı, yüzeydeki dağılımlarının ne şekilde olduğu Taramalı Elektron Mikroskobu adı verilen SEM ile resimleri çekilerek görüntülenmektedir.

Çalışma sonucu elde edilen aktif karbonunun görüntüleri İnönü Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında bulunan LECO EVO40 marka cihaz ile görüntüler çekilmiştir.

3.2.2.7.XRD Analizi

X-Ray Diffraction (XRD) spektroskopisi kristal fazın atomik dizilimlerine göre X ışınlarının belirli bir düzen içerisinde kristal faz içerisinde kırılması temeline dayanır. Çalışma prensibi genel olarak X-ışını örnek üzerinden kırılma (yansıma) yapar ve dedektör aracılığıyla kırılan ışın yansıma şiddetine bağlı olarak 2 θ değerinde grafikte gösterilir.

XRD analiz tekniğiyle aktif karbonların amorf mu kristal mi oldukları, ve külün bileşimi belirlenebilmektedir. Bu analiz yöntemiyle şeftali kabuğundan elde edilen aktif karbonların amorf yapıda olup olmadıkları kontrol edilmiştir.

XRD analizleri İnönü Üniversitesi Merkez laboratuvarında bulunan Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını diffraktometresi kullanılarak yapılmıştır.

3.2.3.Ph Deneyi

Sentezlenen aktif karbonlardan ayrı ayrı yaklaşık 1'er gram tartılmış ve içlerine magnet atılan beherlere alınmıştır. Üzerlerine ayrı ayrı 100 ml saf su konulmuş ve 120 rpm hızında magnetik karıştırıcıda 1 saat karıştırılmaya bırakılmıştır. Karışımının ardından beherler teker teker alınıp pH ölçüm cihazı ile ölçülmüştür.

3.2.4.Adsorpsiyon Deneyi

Adsorpsiyon deneyi için ilk olarak metilen mavisinden 500'er mg/L'lik standart çözelti hazırlanmıştır.100 ml'lik erlenlere magnet atılmış ve hazırlanan metilen mavisi çözeltisi 100 ml olacak şekilde erlenlere ayrı ayrı konulmuştur. Ardından sentezlemiş olduğumuz öğütülmüş aktif karbonlardan 0,1 gram alınarak erlenlere ilave edilip ağzı parafinle kapatılmış ve 24 saat karıştırılması için bekletilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesini belirleyebilmek için 24 saatin sonunda her bir erlendenden numune alınmış ve UV-VİS cihazında ölçülerek sonuçlar Eşitlik 2.41'deki gibi hesaplanmıştır.

$$q = \frac{C_0 - C_e}{w} * V \quad (2.41)$$

q = Adsorbe edilen metilen mavisi miktarı,(mg/g)

C₀= Başlangıçtaki metilen mavisi konsantrasyonu,(mg/L)

C_e= Ölçülen metilen mavisi konsantrasyon, (mg/L)

w = Aktif karbon miktarı,(mg)

V = Çözelti Hacmi,(L)

3.2.5.Kinetik Çalışmalar

Kinetik çalışması üç farklı sıcaklıkta yapılmıştır. İlk çalışma oda sıcaklığında (303 K) gerçekleştirilmiş olup diğer iki çalışma ise (313 K ve 323 K) için su banyosunda yapılmıştır. Herbir sıcaklık için aynı deney yapılmıştır.

Kinetik deneyleri için öncelikle ayrı ayrı 1L'lik balon jodede 700 mg/L'lik metilen mavisi çözeltileri hazırlanmıştır. 2L'lik beherlere karıştırmanın yapılması için magnetler atılmış ve ayrı ayrı hazırladığımız metilen mavisi çözeltileri boşaltılarak istenilen sıcaklıklara getirilmiştir. Ardından yüzey alanı en yüksek olan SA59 kodlu aktif karbondan 1 gram tartılarak beherler içerisine aktarılmış ve 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180, 210 dk zaman aralıklarında numuneler alınarak UV-VİS cihazında ölçülmüştür.

Ölçülen adsorban değerleri zamana karşı grafiğe geçirilerek uygun olan kinetik model tespit edilmiş ve hız sabitleri bulunmuştur. 700 mg/L başlangıç konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklar (303 K, 313 K, 323 K) için termodinamik değerlerin grafikleri de çizilerek hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon izoterm modelini bulmak için ilk olarak 1000 mg/L standart çözeltisi hazırlanmıştır. Bu standart çözeltiden başlangıç koşulları 600 mg/L, 700 mg/L, 800 mg/L, 900 mg/L, 1000 mg/L olacak şekilde ayrı ayrı 100 ml'lik çözeltiler elde edilmiş ve magnet atılan 100 ml'lik erlenlere aktarılarak içlerine SA59 kodlu aktif karbondan yaklaşık 0,1 gram tartılıp oda sıcaklığında (298 K) eklenmiştir.

Karıştırma hızı 400 devir/dk olan karıştırıcıda yaklaşık 2 saat karıştırılan çözeltiler UV-VİS ölçülerek Lagmuir ve Freundlich denklemleri ayrı ayrı hesaplanarak kıyaslama yapılmıştır.

4.ARAŞTIRMA VE SONUÇLAR

4.1.Hammadde Analizi Ve Sonuçları

Hammadde olarak kullanılan şeftali çekirdeği kabuğunun analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.1’de şeftali çekirdeği kabuğunda lignin miktarının fazla olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1. Şeftali Çekirdeği Kabuğunun Lignoselülozik İçerikleri

Biyokütle Atık	Hemiselüloz (%)	Selüloz (%)	Lignin (%)
Şeftali Çekirdeği Kabuğu	24.3	26.6	47.7

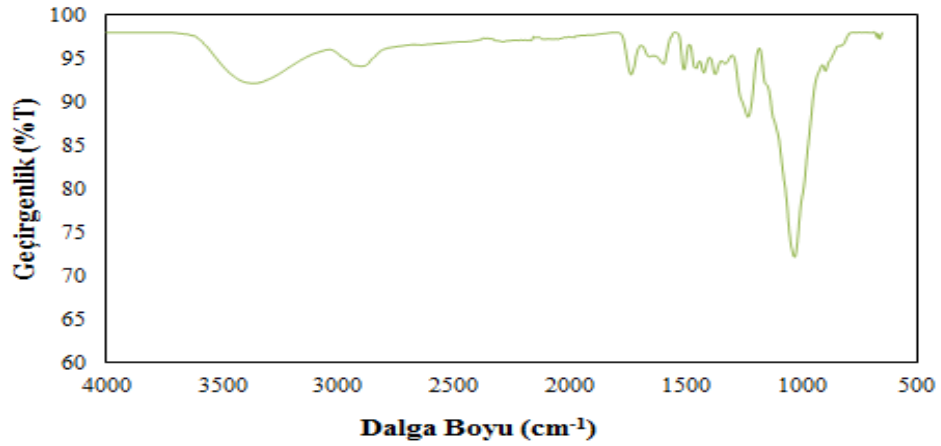
Bitkisel biyokütle atığı olarak nitelendirilen şeftali çekirdeği kabuğunun yapısında lignin miktarının fazla olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.2. Hammaddenin Elementel Analiz Ve Kül Yüzdeleri

Hammadde Adı	Karbon % C	Hidrojen % H	Azot % N	Kükürt % S	Oksijen % O	Kül Değeri %
Şeftali Çekirdeği Kabuğu	50.45	5.69	0.07	-	43.79	4.4

Çizelge 4.2’de ise şeftali çekirdeği kabuğunun elementel analizi sonucunda karbon yüzdesinin fazla olduğu görülmüştür. Bu nedenle aktif karbon sentezinde hammadde olarak şeftali çekirdeği kabuğu kullanılmıştır.

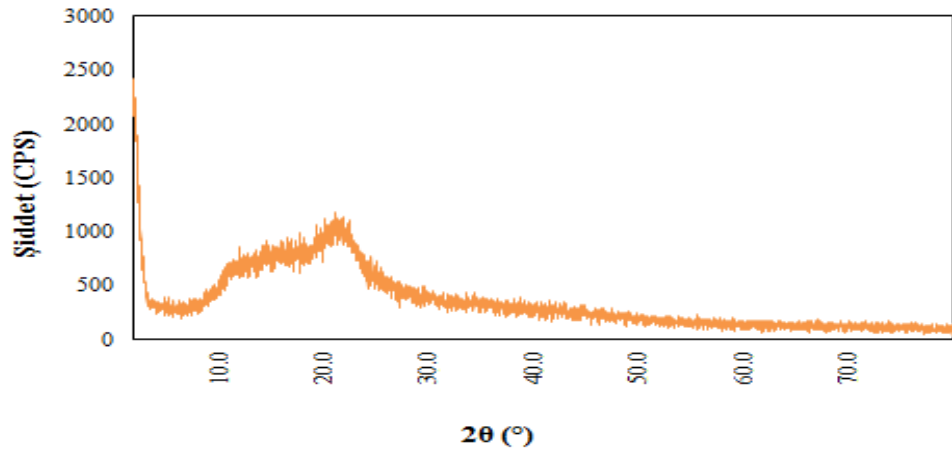
Şeftali çekirdeği kabuğunun yapısında hangi fonksiyonel grupların yer aldığını belirleyebilmek amacıyla Şekil 4.1’de gösterildiği gibi FTIR analizi yapılmış olup grafikte oluşan pikler yorumlanmıştır.



Şekil 4.1.Şeftali Çekirdeği Kabuğunun FTIR Spektrumu

Şekil 4.1’de de gösterildiği gibi FTIR spektrumlarında yer alan pikler sırasıyla yaklaşık 3400 cm^{-1} ’de görülen pik hidroksil piki olarak tanımlanıp O-H gerilimi ile bağlantılıdır. Bu pik biyokütlenin ana yapısı selülozik olduğundan selülozik yapıdaki hidroksillere ait olmaktadır. Yaklaşık $2860\text{--}2937$ ve 3000 cm^{-1} ’deki pikler alifatik C-H gerilmesinden meydana gelmektedir. Bu pikler selülozik yapıdaki alifatik CH gerilmelerine aittir. 1700 cm^{-1} civarındaki pik ise lignin yapısındaki karbonil grupları içerisinde yer alan C=O bağından meydana gelmektedir. Bu pik değerinde yapıda aldehit ve asetil türevlerinin oluşabilmektedir. Lignin yapısındaki aromatik gruplara ait CH gerilmesine ait 3030 cm^{-1} piki hidroksil piki geniş çıktığı için görülmemektedir. Ancak $860\text{--}680\text{ cm}^{-1}$ pikleri aromatik grupları doğrulamaktadır. Yaklaşık 1503 cm^{-1} de görülen pik ligninindeki aromatik yapıdaki C=C bağından kaynaklanmaktadır. 1280 cm^{-1} civarında oluşan pik değeri ise metil gruplarındaki simetrik C-H eğilmesinden kaynaklanmakta ve yapıda metil yada metilen grupları oluşabilmektedir. $1290\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ piki ise C-O bağından oluşmakta ve yapıda anhidrit, alkol, fenol ve ester bulunabilmektedir. Şeftali çekirdeği kabuğu analizi sırasında görülen pikler genel olarak lignoselülozik (hemiselüloz, selüloz, lignin) yapılarındanda oluşabileceği için hammaddenin yapısında alkol, karbonik, fenol, ester, eter gibi gruplarda bulunabilmektedir.

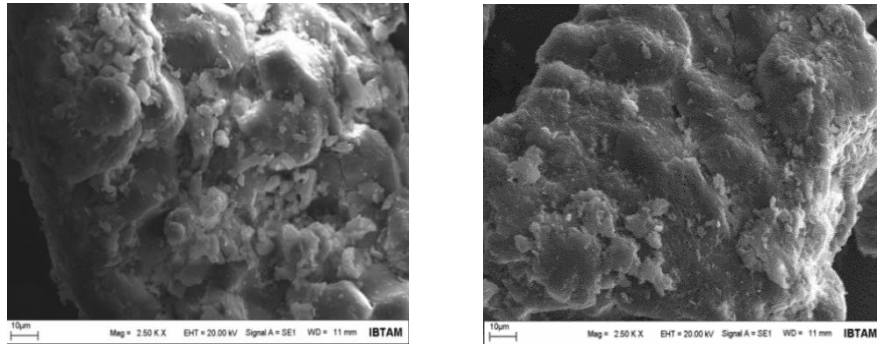
Şeftali çekirdeği kabuğunun amorf yapıli olup olmadığını anlamak amacıyla Şekil 4.2’de de gösterildiği gibi XRD analizi yapılarak yorumlanmıştır.



Şekil.4.2.Şeftali Çekirdeği Kabuğunun XRD Spektrum

Şekil 4.2’de de gösterildiği gibi şeftali çekirdeği kabuğunun yapısı genelde amorfudur. Yapıda 3 farklı amorf bölge görülmektedir. Piklerin geniş çıkması yapıda kısmen kristalli bölgeler olduğunda göstermektedir. Ayrıca yapının 3 farklı makromoleküler bölgeden oluştuğu ifade edilebilir.

Şeftali çekirdeği kabuğunun yapısal özelliklerini göstermek amacıyla Sem analizi yapılmış olup görüntüler Şekil 4.3’te yer almaktadır.



Şekil 4.3. Şeftali Çekirdeği Kabuğunun SEM Görüntüleri

Çekilen Sem görüntülerine göre şeftali çekirdeği kabuğunda gözenek yapıları net olmamakla birlikte çok azdır. Yapıdaki selülozik birimlerin katmanlar şeklinde oluştuğu ve büyük oranda yapının homojen olduğu görülmektedir. Yapısal birimler arasında hemiselüloz, selüloz ve lignin yapıları aynı yapısal konumda birbirleri ile bağlanmışlardır.

4.2. Şeftali Çekirdeği Kabuğunun Karbonizasyon Verimleri Ve Sonuçları

Hammadde olarak kullanılan şeftali çekirdeği kabuğunun farklı sıcaklıklarda karbonizasyon işlemi sonucunda yüzde katı, sıvı, gaz verimleri hesaplanarak Çizelge 4.3.'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Hammaddeye Uygulanan Karbonizyon İşlemi Sonrası Katı, Sıvı, Gaz Verimleri

Sıcaklık (°C)	Azot Gazı Akış Hızı (ml/dk)	Katı Verim (%)	Sıvı Verim (%)	Gaz Verim (%)	Kül Verim (%)
300 °C	100	41.93	38.91	19.16	0.3245
400 °C	100	34.10	35.70	30.20	0.3139
500 °C	100	30.27	34.10	35.63	0.4769
600 °C	100	27.43	34.82	37.75	0.5988
700 °C	100	26.50	35.41	38.09	0.5566
800 °C	100	26.45	35.43	38.12	0.6566

Şeftali çekirdeği kabuğu farklı sıcaklıklarda karbonizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Fırın içerisinden çıkartılan karbonize madde (char) tartılarak katı verimi elde edilmiştir. Sıvı verimi ise fırının çıkış bölgesine bağlanan geri soğutucular yardımıyla bir kaba alınmış ve tartılarak hesaplanmıştır. Gaz verimi ise katı ve sıvı verimlerin toplanıp 100'den çıkartılmasıyla elde edilmiştir. Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça katı verimi azalmakta, sıvı verimi çok fazla değişmemekle beraber gaz verimi artmaktadır. Katı verimindeki azalma sıcaklık ile makromoleküler yapıda yapısal düzenlenmenin devam ettiğini sıcaklık etkisi ile ayrılan moleküllerin gaz faza geçtiğini göstermektedir.

En yüksek katı verimi 300°C sıcaklıktaki karbonize maddede % 41,93 olarak en düşük katı verimi ise 800°C sıcaklıktaki karbonize maddede'de %26,45 olarak bulunmuştur. Bunun sebebi sıcaklık arttıkça hammadde içerisinde yer alan maddelerin yapıdan daha fazla uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak hammaddeden uzaklaşan maddelerin artması ve bu uzaklaşan maddelerin bir kısmının geri soğutucu yardımıyla sıvılaşması bir kısmının ise sıvılaşmayarak gaz halinde kalması nedeniyle sıvı verimi ve gaz verimi ise sıcaklık arttıkça artmaktadır.

Sıcaklık artışı ile kül verimlerinde artmaktadır. Sıcaklık artmasıyla organik yapıdaki kayıp külün yani inorganik maddelerin yüzdesinin artmasına sebep olmaktadır.

4.3.Karbonize Madde Ve Hammaddeye Yapılan Kimyasal Aktivasyon Yöntemleri Ve Sonuçları

Karbonizasyon işlemi yapılan katı maddelere (char) farklı sıcaklık (500°C ve 700°C) ve emdirme oranlarında (1/1, 1/2, 1/3, 1/4) ayrı ayrı H₃PO₄ ve 800°C ile emdirme oranlarında (1/1, 1/2, 1/3, 1/4) KOH aktivasyon işlemleri uygulanarak aktif karbonlar elde edilmiştir. Ayrıca Hammadde olarak kullanılan şeftaliçekirdeği kabuklarında farklı sıcaklık (500°C ve 700°C) ile emdirme oranlarında (1/1, 1/2, 1/3, 1/4) H₃PO₄ ve 800°C ile emdirme oranlarında (1/1, 1/2, 1/3, 1/4) KOH aktivasyon işlemlerinin uygulanmasıyla da aktif karbonlar elde edilmiştir. Genellikle karbonize maddenin yapısı sıcaklık ile fazla değişmez iken hammaddenin yapısı sıcaklık ile büyük ölçüde değişmektedir. Elde edilen bütün aktif karbonların karakteristik analizleri yapılmış ve sonuçlar ayrı ayrı yorumlanmıştır.

4.3.1. H₃PO₄ Aktivasyonu İle Sentezlenen Aktif Karbonların Deney Ve Analiz Sonuçları

Hammadde ve hammaddeden elde ettiğimiz karbonize ürünlere 500°C ve 700°C sıcaklıklarında ve 1/1, 1/2, 1/3, 1/4 emdirme oranlarında fosforik asit aktivasyon işlemi uygulanarak aktif karbonlar elde edilmiştir. Elde edilen Aktif karbonların analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

4.3.1.1. H₃PO₄ Aktivasyonu ile Elde Edilen Aktif Karbonların Verimleri Ve Kül Değerleri

Fosforik asit kullanılarak gerçekleştirilen aktivasyon işlemi sonucunda elde edilen aktif karbonların verimleri ve kül değerleri Çizelge 4.4'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.4. H₃PO₄ İle Elde Edilen Aktif Karbonların Verimleri Ve Kül Değerleri

Karbonizasyon Sıcaklıkları (°C)	Karbonize Numune Kodları	Emdirme Oranları	Aktivasyon Sıcaklıkları (°C)	Aktif Karbon Kodları	Aktif Karbon Verimleri (%)	Kül (%)
300	SA2	1:1	500	SA5	83.09	5.43
300	SA2	1:2	500	SA25	99.36	9.34
300	SA2	1:3	500	SA26	137.92	26.08
300	SA2	1:4	500	SA27	90.97	4.93
400	SA4	1:1	500	SA7	99.56	9.83
400	SA4	1:2	500	SA28	92.02	2.41
400	SA4	1:3	500	SA29	105.79	14.38
400	SA4	1:4	500	SA30	97.01	8.49
500	SA8	1:1	500	SA9	102.24	13.30
500	SA8	1:2	500	SA31	98.12	6.73
500	SA8	1:3	500	SA34	98.08	2.49
500	SA8	1:4	500	SA35	138.52	31.95
600	SA10	1:1	500	SA13	98.70	9.82
600	SA10	1:3	500	SA36	145.97	29.63
600	SA10	1:4	500	SA37	150.36	18.36
700	SA11	1:1	500	SA14	110.37	7.58
700	SA11	1:3	500	SA38	136.89	22.05
700	SA11	1:4	500	SA39	117.12	9.25
800	SA12	1:1	500	SA15	99.61	2.5
800	SA12	1:3	500	SA40	78.60	1.52
800	SA12	1:4	500	SA41	151.42	31.70
-	-	1:2	500	SA32	46.44	2.96
-	-	1:4	500	SA33	47.71	9.04
300	SA2	1:3	700	SA66	93.78	6.82
400	SA4	1:3	700	SA67	101.43	19.62
500	SA8	1:3	700	SA64	127.35	36.69
600	SA10	1:3	700	SA68	99.96	10.02
700	SA11	1:3	700	SA65	160.38	27.80
-	-	1:3	700	SA47	87.47	25.22
-	-	1:4	700	SA48	87.97	28.14

Çizelge 4.4'te gösterildiği gibi karbonize maddelerden elde edilen aktif karbonların verimleri hammaddeden elde edilen aktif karbonların verimlerinden daha yüksektir. 1/3 ve 1/4 (karbonize madde/fosforik asit miktarı) emdirme oranlarında genellikle aktif karbon verimleri %100'ün üzerine çıkmış ve kül değerleri artmıştır.

Emdirme oranlarında yapıya ekstradan fosfatın bağlanması verimin ve kül değerlerinin bu kadar yükselmesine sebep olmuştur. Aktif karbon verimlerindeki farklılıkların sebebi bundan kaynaklanmaktadır.

4.3.1.2. H_3PO_4 Aktivasyonu ile Sentezlenen Aktif Karbonların Yüzey Alanları Ve Gözenek Hacimleri

H_3PO_4 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek çapları Çizelge 4.5'te gösterilmiştir.

500°C aktivasyon sıcaklığında elde edilen aktif karbonların en düşük yüzey alanının 0.415 m²/g (600°C sıcaklıktaki karbonizasyon maddesinin 1:3 oranında elde edilen SA36 aktif karbon), en yüksek yüzey alanı ise 1396.64 m²/g (hammadenin 1:3 emdirme oranında elde edilen SA32 aktif karbon) , 700°C aktivasyon sıcaklığında elde edilen aktif karbonların ise en düşük yüzey alanı 23.81 m²/g (600°C sıcaklıktaki karbonizasyon maddesinin 1:3 oranında elde edilen SA68 aktif karbon) iken, en yüksek yüzey alanı ise 938.72 m²/g (300°C sıcaklıktaki karbonizasyon maddesinin 1:3 oranında elde edilen SA66 aktif karbon) olduğu görülmektedir.

Hammaddeye uygulanan aktivasyon işleminde emdirme oranının (hammadde miktarı/fosforik asit miktarı) değişmesiyle yüzey alanında farklılıklar oluşurken, Karbonize maddelere uygulanan aktivasyon işleminde ise sıcaklık ve emdirme oranına (karbonize madde/fosforik asit miktarı) bağlı olarak yüzey alanında değişiklikler meydana gelmiştir.

Kül miktarındaki artış ve yüzey alanlarının düşük çıkması esas itibarıyla fosfatın selülozik yapı ile reaksiyona girmesi sonucu yapıda kalması ile ilişkilendirilebilir. Nitekim FTIR sonuçları bu durumu doğrulamaktadır.

Yüksek fosfat içerikli bu malzemeler polimer endüstrisinde alev geciktirici malzeme olarak kullanılabilir.

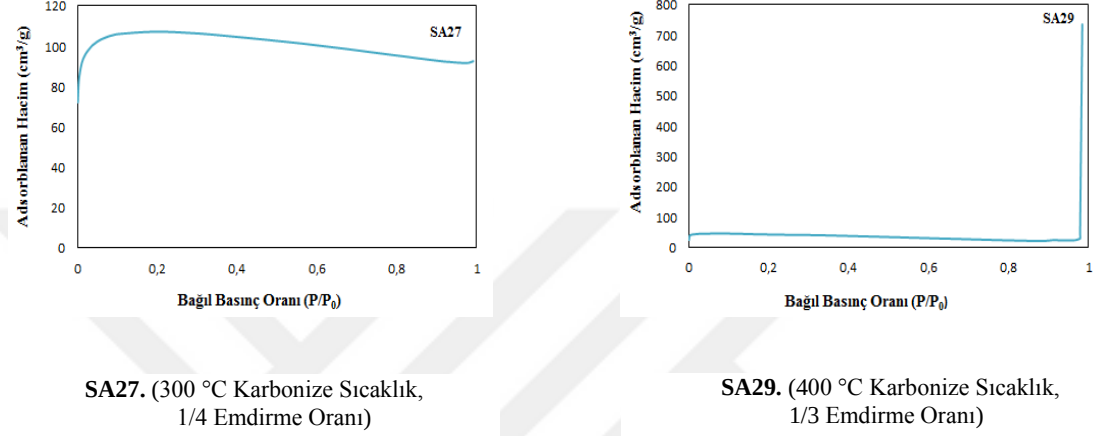
Çizelge 4.5'e genel olarak bakıldığı zaman genellikle aktif karbonların yüzey alanlarının azalmasıyla yapıda mikrogözeneklerin olduğu , yüzey alanların artmasıyla yapıda genellikle mezogözeneklerin daha fazla meydana geldiği görülmüştür.

Çizelge 4.5. H₃PO₄ İle Sentezlenen Aktif Karbonların Yüzey Alanları

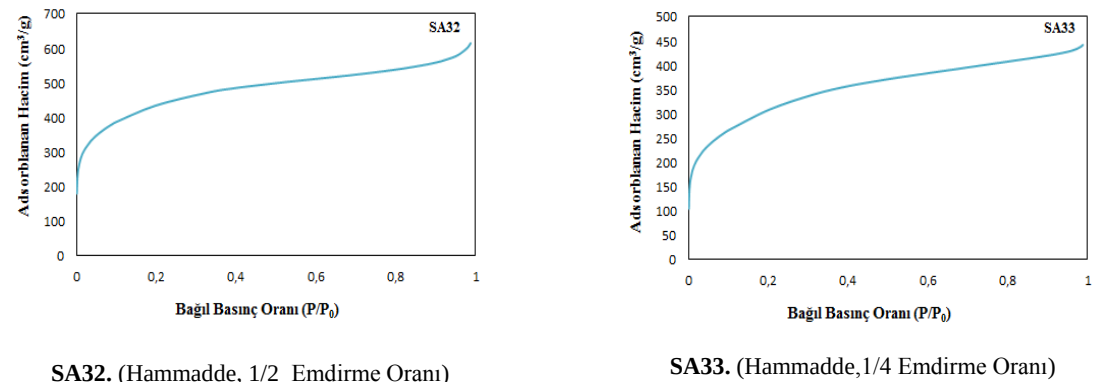
Karbonize Sıcaklıklar (°C)	Emdirme Oranları	Aktivasyon Sıcaklıkları (°C)	Aktif Karbon Kodları	S _{BET} (m ² /g)	S _{mikro} (m ² /g)	S _{mezo} (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	V _{mikro} (cm ³ /g)	V _{mezo} (cm ³ /g)	dp ^a (nm)
300	1:1	500	SA5	118.58	118.58	-	0.13	0.13	-	-
300	1:2	500	SA25	145.95	145.95	-	0.13	0.13	-	-
300	1:3	500	SA26	119.82	119.82	-	0.09	0.09	-	-
300	1:4	500	SA27	315.66	278.87	36.79	0.15	0.15	-	-
400	1:1	500	SA7	127.73	127.73	-	0.12	0.12	-	-
400	1:2	500	SA28	201.52	201.52	-	0.15	0.15	-	-
400	1:3	500	SA29	116.71	116.71	-	0.05	0.05	-	1.84
400	1:4	500	SA30	204.55	204.55	-	0.14	0.14	-	-
500	1:1	500	SA9	33.72	33.72	-	0.06	0.06	-	-
500	1:2	500	SA31	161.19	161.19	-	0.07	0.07	-	-
500	1:3	500	SA34	54.50	54.50	-	0.14	0.14	-	-
500	1:4	500	SA35	11.68	11.68	-	0.09	0.09	-	-
600	1:1	500	SA13	24.67	24.67	-	0.08	0.08	-	-
600	1:3	500	SA36	0.415	0.415	-	0.06	0.06	-	-
600	1:4	500	SA37	3.5	3.5	-	0.05	0.05	-	-
700	1:1	500	SA14	136.22	136.22	-	0.11	0.11	-	-
700	1:3	500	SA38	60.14	60.14	-	0.1	0.1	-	-
700	1:4	500	SA39	63.52	63.52	-	0.11	0.11	-	-
800	1:1	500	SA15	202.56	202.56	-	8.27	0.13	8.14	9.43
800	1:3	500	SA40	201.66	201.66	-	0.17	0.17	-	-
800	1:4	500	SA41	145.21	145.21	-	0.1	0.1	-	-
-	1:2	500	SA32	1396.64	294.26	1102.38	0.93	0.19	0.74	2.67
-	1:4	500	SA33	1032.84	86.25	946.59	0.68	0.06	0.62	2.61
300	1:3	700	SA66	938.72	871.58	67.14	0.47	0.46	0.01	2.01
400	1:3	700	SA67	123.60	123.60	-	0.11	0.11	-	-
500	1:3	700	SA64	60.26	60.26	-	0.10	0.10	-	-
600	1:3	700	SA68	23.81	23.81	-	0.10	0.10	-	-
700	1:3	700	SA65	33.72	33.72	-	0.08	0.08	-	-
-	1:3	700	SA47	285.30	135.74	149.56	0.16	0.08	0.08	2.18
-	1:4	700	SA48	273.74	160.98	112.76	0.16	0.09	0.07	2.31

4.3.1.3.H₃PO₄ Aktivasyonu ile Üretilen Aktif Karbonların Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri

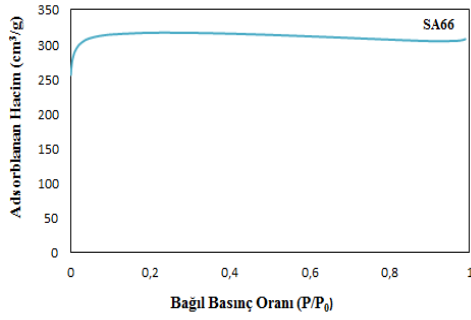
Şekil 4.4,4.5,4.6,4.4.7’de karbonize ve hammaddelerin 500°C ve 700°C Sıcaklıkta fosforik asit kullanılarak gerçekleştirilen aktivasyon işlemi sonucunda elde edilen bazı aktif karbonların azot izoterm grafikleri gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Karbonize Maddelerin 500°C Sıcaklıkta H₃PO₄ Aktivasyonu ile Elde Edilen SA27 Ve SA29 Kodlu Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon İzotermi

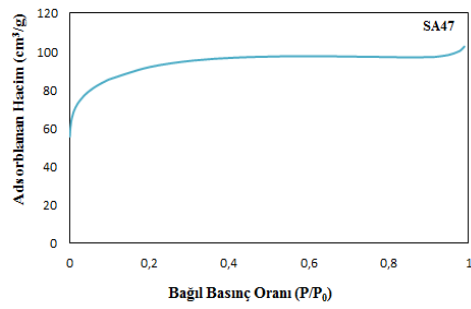


Şekil 4.5. Hammaddelerin 500°C Sıcaklıkta H₃PO₄ Aktivasyonu ile Elde Edilen SA32 Ve SA33 Kodlu Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon İzotermi

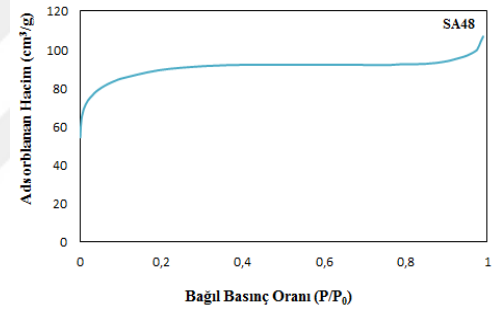


SA66. (300 °C Karbonize Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)

Şekil 4.6. Karbonize Maddelerin 700°C Sıcaklıkta H₃PO₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen **SA66** Kodlu Aktif Karbonun Azot Adsorpsiyon İzotermi



SA47. (Hammadde, 1/3 Emdirme Oranı)



SA48. (Hammadde, 1/3 Emdirme Oranı)

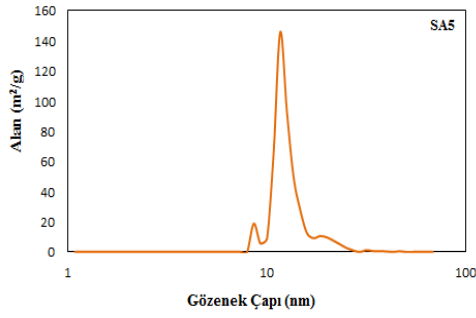
Şekil 4.7. Hammaddelerin 700°C Sıcaklıkta H₃PO₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen **SA47** Ve **SA48** Kodlu Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon İzotermi

Azot adsorpsiyon izotermi tip 1 ve tip 2'ye benzemektedir. Tip 1'deki yapıda mikro gözeneklerin fazla olduğu mezo gözeneklerin ise hemen hemen hiç olmadığı, Tip 2'de ise yapıda mikro ve mezo gözeneklerin bulunduğu görülmüştür. Ayrıca sonuçlar BET ölçümü ile verilen yüzey alanı Çizelge 4.5'te mikro ve mezo gözeneklerin bulunduğunu kanıtlamaktadır. Tip 1'de basıncın artmasıyla izoterm grafiklerinde hızlı bir yükselme görülmektedir. Tip 1 deki yükselme ile yapıda yer alan mikro gözeneklerin dolmasıyla meydana gelmekte ve izotermde bir düzleşme görülmektedir. Bunun sebebi ise mikrogözeneklerin dolmasından dolayı adsorpsiyonun durmasıdır.

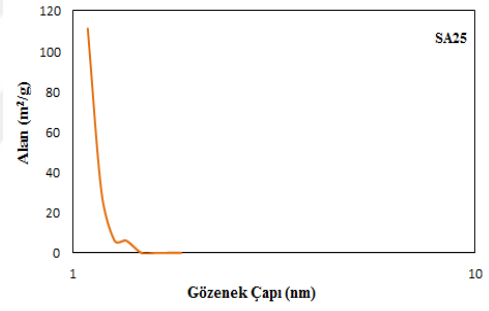
Tip 2 izotermelerinde ise yapıda hem mikro hemde mezo gözenekler bulunmaktadır. İzotermde mikrogözeneklerin dolmasıyla grafikte hızlı bir yükselme dolmanın tamamlanmasıyla izoterm grafiğinde bir düzleşme, basıncın artmasından dolayı adsorbsiyonun mezogözenekler üzerinde oluşması ile düzleşen izotermde tekrar bir yükselme görülmüştür.

4.3.1.4.H₃PO₄ Aktivasyonu ile Üretilen Aktif Karbonların Gözenek Boyut Dağılımı

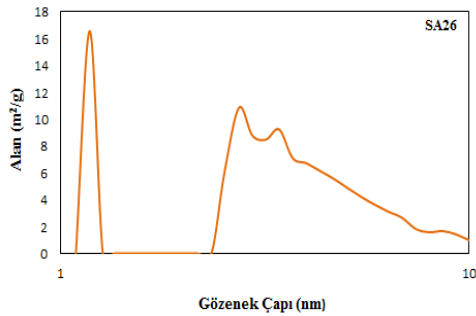
Şekil 4.8, 4.9, 4.10, 4.11’de karbonize ve hammaddelerin fosforik asit kullanılarak gerçekleştirilen aktivasyon işlemi sonucunda elde edilen bazı aktif karbonların gözenek boyut dağılımları gösterilmektedir.



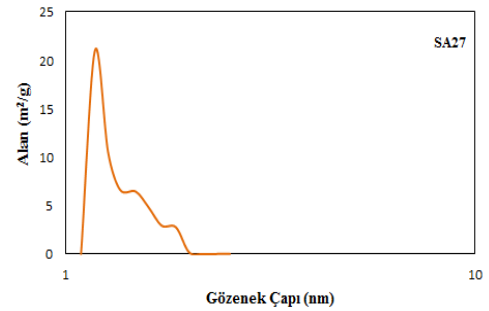
SA5. (300°C Karbonizasyon Sıcaklık, 1/1 Emdirme Oranı)



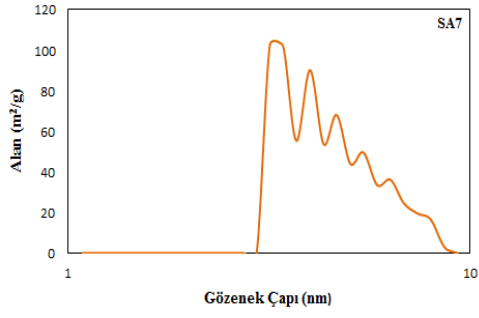
SA25. (300°C Karbonizasyon Sıcaklık, 1/1 Emdirme Oranı)



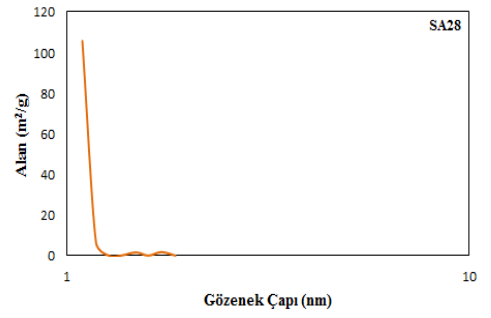
SA26. (300°C Karbonizasyon Sıcaklık, 1/1 Emdirme Oranı)



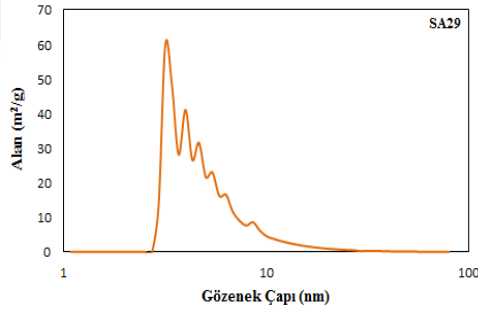
SA27. (300°C Karbonizasyon Sıcaklık, 1/4 Emdirme Oranı)



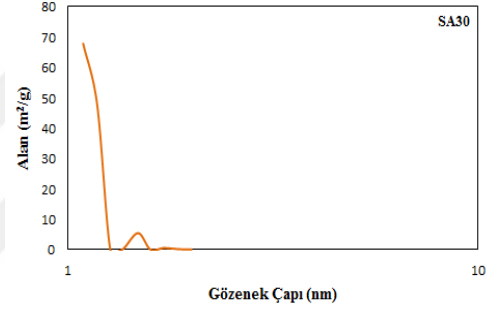
SA7. (400°C Karbonizasyon Sıcaklık, 1/1 Emdirme Oranı)



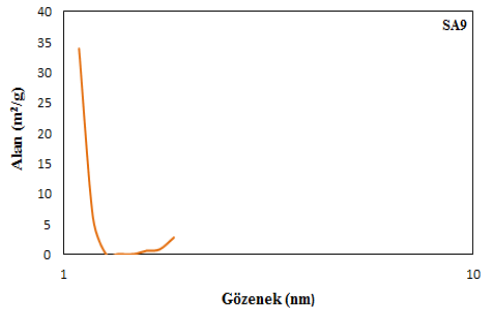
SA28. (400°C Karbonizasyon Sıcaklık, 1/2 Emdirme Oranı)



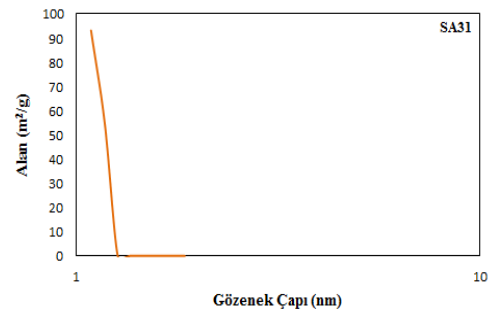
SA29. (400°C Karbonizasyon Sıcaklık, 1/3 Emdirme Oranı)



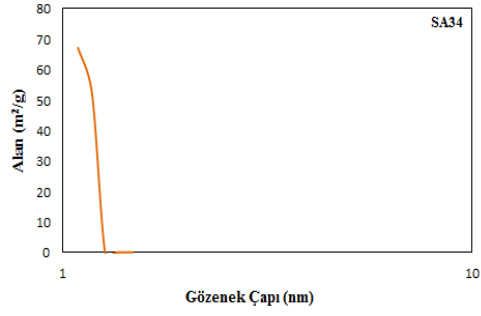
SA30. (400°C Karbonizasyon Sıcaklık, 1/4 Emdirme Oranı)



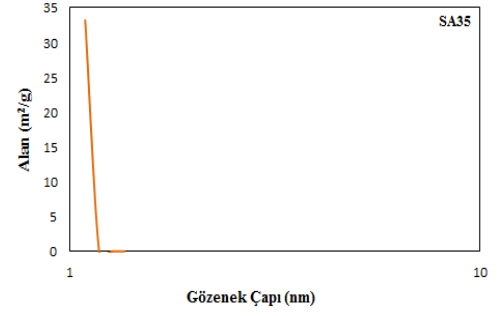
SA9. (500°C Karbonizasyon Sıcaklık, 1/1 Emdirme Oranı)



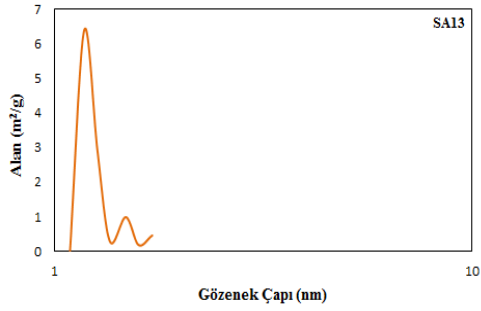
SA31. (500°C Karbonizasyon Sıcaklık, 1/2 Emdirme Oranı)



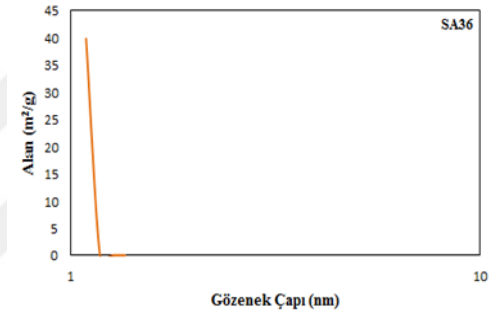
SA34. (500°C Karbonizasyon Sıcaklığı,
1/3 Emdirme Oranı,)



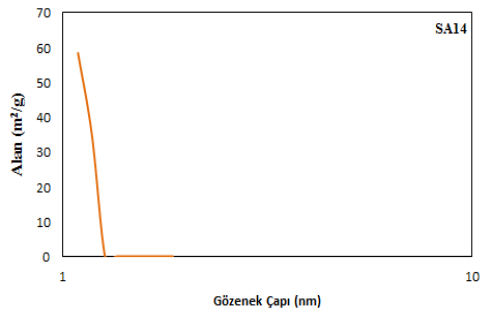
SA35. (500°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/4 Emdirme Oranı)



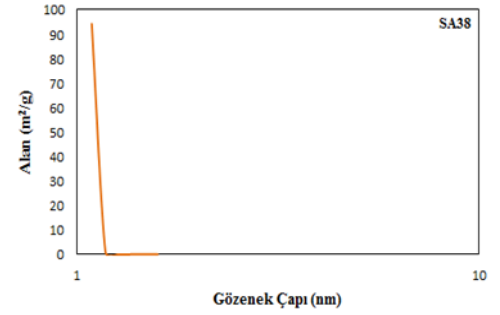
SA13. (600°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/1 Emdirme Oranı)



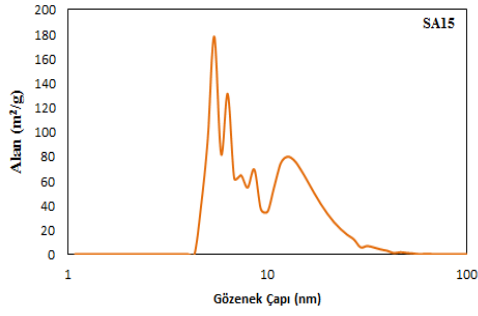
SA36. (600°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



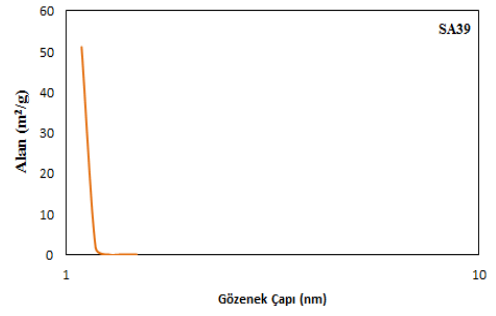
SA14. (700°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/1 Emdirme Oranı)



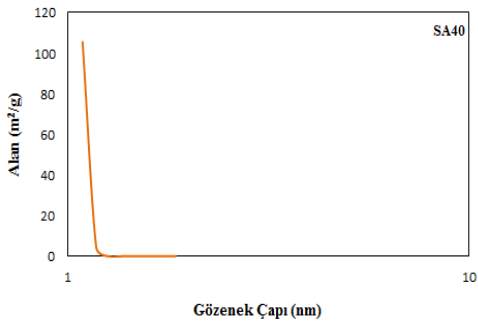
SA38. (700°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



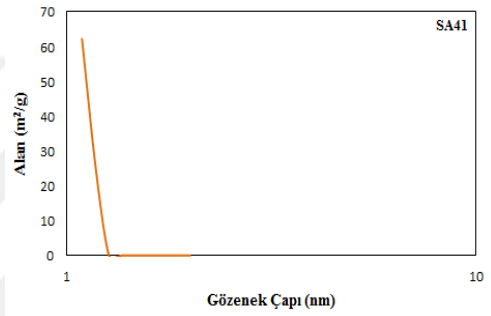
SA15. (800°C Karbonizasyon Sıcaklık, 1/1 Emdirme Oranı)



SA39. (800°C Karbonizasyon Sıcaklık, 1/4 Emdirme Oranı)

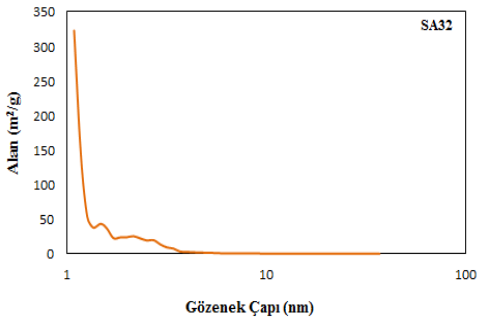


SA40. (800°C Karbonizasyon Sıcaklık, 1/3 Emdirme Oranı)

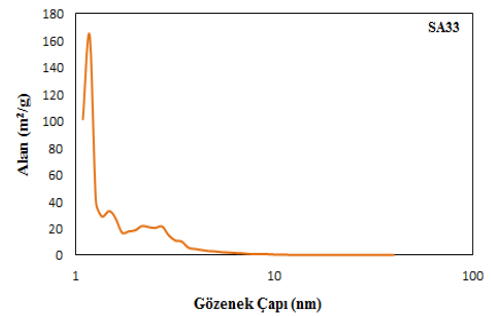


SA41. (800°C Karbonizasyon Sıcaklık, 1/4 Emdirme Oranı)

Şekil 4.8.Karbonize Maddelerin 500°C Sıcaklıkta H_3PO_4 Aktivasyonu İle Kodları (SA5, SA25, SA26 SA27, SA7 SA28, SA29, SA30, SA9, SA31, SA34, SA35, SA13, SA36, SA37, SA14, SA38, SA39, SA15, SA40, SA41) Olan Aktif Karbonların Por Dağılımları

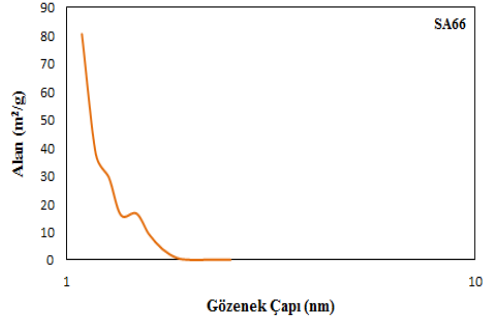


SA32. (Hammadde, 1/2 Emdirme Oranı)

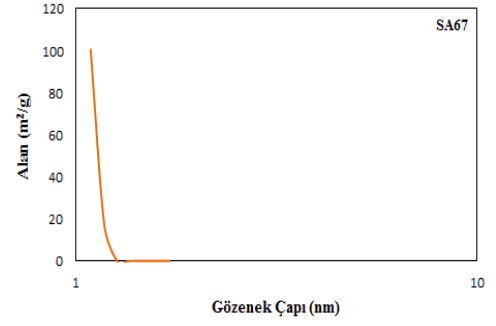


SA33. (Hammadde, 1/4 Emdirme Oranı)

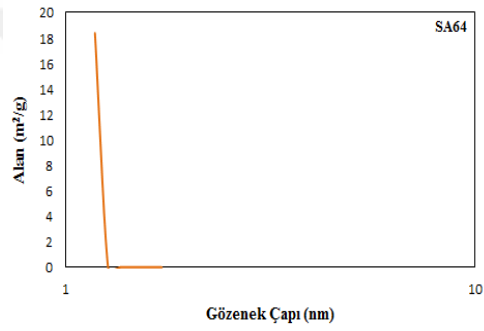
Şekil 4.9. Hammaddelerin 500°C Sıcaklıkta H_3PO_4 Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA32, SA33) Aktif Karbonların Por Dağılımları



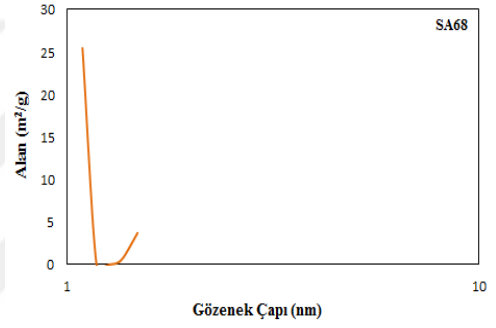
SA66. (300°C Karbonizasyon Sıcaklık, 1/3 Emdirme Oranı)



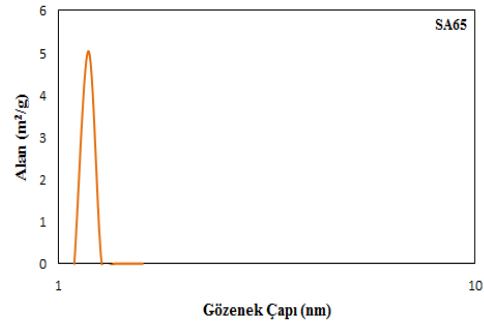
SA67. (400°C Karbonizasyon Sıcaklık, 1/3 Emdirme Oranı)



SA64. (500°C Karbonizasyon Sıcaklık, 1/3 Emdirme Oranı)

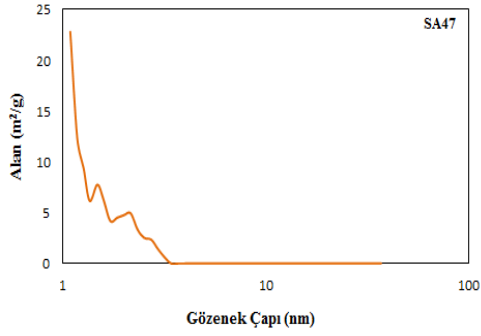


SA68. (600°C Karbonizasyon Sıcaklık, 1/3 Emdirme Oranı)

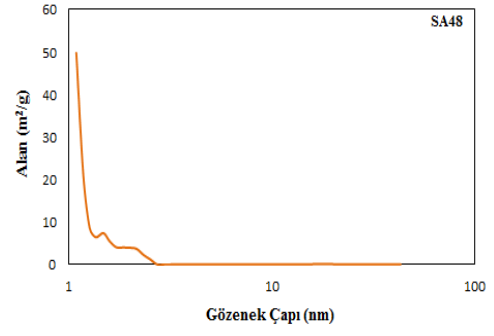


SA65. (700°C Karbonizasyon Sıcaklık, 1/3 Emdirme Oranı)

Şekil 4.10.Karbonize Maddelerin 700°C Sıcaklıkta H_3PO_4 Aktivasyonu İle (**SA66, SA67, SA64, SA68, SA65**) Aktif Karbonların Por Dağılımları



SA47. (Hammadde, 1/3 Emdirme Oranı)



SA48. (Hammadde, 1/4 Emdirme Oranı)

Şekil 4.11. Hammaddelerin 700°C Sıcaklıkta H₃PO₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA47, SA48) Aktif Karbonların Por Dağılımları

Şekil 4.8-11 incelendiğinde aktif karbon örneklerinin farklı gözenek boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Aktivasyon sıcaklık ve fosforik asit oranı değiştiğinden bu beklenen bir sonuçtur. Gözenek boyut dağılımı sonuçları yüzey alanı sonuçları ile uyum içerisindedir.

SA65, SA64, SA67, SA39, SA40, SA41, SA14, SA38, SA13, SA31, SA9, SA35, SA36 ve SA28 örneklerinin homojen ve dar gözenek boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Bu gözenekler genellikle mikro gözenek olup yüzey alanının düşük çıkmasının temel sebebidir.

Por dağılımları grafiklerinde de gözenek çaplarının bazıları 2nm'nin altında iken bazılarında ise 2 nm'nin üzerine çıktığı görülmektedir. 2 nm altındaki porlara mikrogözenek, 2nm'nin üzerindeki porlara mezogözenek denilmektedir. Bu gözeneklerin kapladıkları yüzey alanları Çizelge 4.5'teki BET yüzey alanı tablosunda görülmektedir.

4.3.1.5. H₃PO₄ Aktivasyonu İle Üretilen Aktif Karbonların Elementel Analiz Sonuçları

Çizelge 4.6, karbonize ve hammaddelerin 500°C ve 700 °C sıcaklıklarda fosforik asit kullanılarak gerçekleştirilen aktivasyon işlemi sonucunda elde edilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları gösterilmektedir.

Çizelge 4.6. H₃PO₄ Aktivasyonu ile Üretilen Aktif Karbonların Elementel Analizleri

Karbonize Sıcaklıklar (°C)	Emdirme Oranları	Aktivasyon Sıcaklıkları (°C)	Aktif Karbon Numune Kodları	Karbon % C	Hidrojen % H	Azot % N	Kükürt % S	Oksijen % O
Orijinal biyokütle				50.45	5.69	0.07	-	43.79
300	1:1	500	SA5	71.16	2.91	0.18	-	25.75
300	1:2	500	SA25	54.82	2.21	-	-	42.97
300	1:3	500	SA26	32.96	1.41	-	0.020	65.61
300	1:4	500	SA27	66.55	2.99	0.04	-	30.42
400	1:1	500	SA7	62.04	2.95	0.12	-	34.89
400	1:2	500	SA28	73.13	3.04	0.15	-	23.68
400	1:3	500	SA29	47.39	2.06	0.14	-	50.41
400	1:4	500	SA30	69.81	2.74	-	-	27.45
500	1:1	500	SA9	63.89	2.71	0.20	-	33.20
500	1:2	500	SA31	82.40	3.75	0.23	-	13.62
500	1:3	500	SA34	72.72	3.22	-	0.081	23.98
500	1:4	500	SA35	44.90	1.83	-	0.080	53.19
600	1:1	500	SA13	74.81	2.51	0.20	-	22.48
600	1:3	500	SA36	43.40	1.64	-	0.01	54.95
600	1:4	500	SA37	51.02	1.67	0.14	-	47.17
700	1:1	500	SA14	73.69	1.74	0.18	-	24.39
700	1:3	500	SA38	57.57	1.15	0.18	-	41.1
700	1:4	500	SA39	74.34	1.84	0.30	-	23.52
800	1:1	500	SA15	82.22	0.91	0.21	-	16.66
800	1:3	500	SA40	89.84	1.43	0.33	-	8.3
800	1:4	500	SA41	41.32	0.73	0.18	-	57.77
-	1:2	500	SA32	81.31	2.77	-	-	15.92
-	1:4	500	SA33	74.08	2.39	-	-	23.53
300	1:3	500	SA66	54.63	1.71	0.25	-	43.41
400	1:3	500	SA67	42.55	1.58	0.19	-	55.68
500	1:3	500	SA64	38.95	1.16	-	0.04	59.85
600	1:3	500	SA68	46.31	1.17	-	0.05	52.47
700	1:3	500	SA65	34.94	0.99	0.05	-	64.02
-	1:3	500	SA47	32.00	1.12	0.30	-	66.58
-	1:4	500	SA48	28.55	1.02	0.05	-	70.38

Çizelge 4.7’de karbonize ve hammaddelerin 500°C ve 700 °C sıcaklıklarda fosforik asit kullanılarak gerçekleştirilen aktivasyon işlemi sonucunda elde edilen aktif karbonların külsüz kuru temel üzerinden elementel analiz sonuçları gösterilmektedir.

Çizelge 4.7. H₃PO₄ Aktivasyonu ile Üretilen Aktif Karbonların Külsüz Kuru Temel Üzerinden Elementel Analiz Sonuçları.

Karbonize Sıcaklıklar (°C)	Emdirme Oranları	Aktivasyon Sıcaklıkları (°C)	Aktif Karbon Numune Kodları	Karbon % C	Hidrojen % H	Azot % N	Kükürt % S	Oksijen % O
Orijinal biyokütle				50.45	5.69	0.07	-	43.79
300	1:1	500	SA5	75.25	3.08	0.19	-	20.32
300	1:2	500	SA25	60.47	2.44	-	-	37.09
300	1:3	500	SA26	44.59	1.91	-	0.03	53.47
300	1:4	500	SA27	70.00	3.13	0.05	-	26.82
400	1:1	500	SA7	68.80	3.27	0.13	-	27.80
400	1:2	500	SA28	74.94	3.11	0.15	-	21.80
400	1:3	500	SA29	55.35	2.41	0.16	-	42.08
400	1:4	500	SA30	76.29	2.99	-	-	20.72
500	1:1	500	SA9	73.70	3.12	0.23	-	22.95
500	1:2	500	SA31	88.35	4.02	0.25	-	7.39
500	1:3	500	SA34	74.59	3.30	-	0.08	22.03
500	1:4	500	SA35	65.98	2.69	-	0.12	31.21
600	1:1	500	SA13	82.96	2.78	0.22	-	14.04
600	1:3	500	SA36	61.67	2.33	-	0.01	35.98
600	1:4	500	SA37	62.49	2.05	0.17	-	35.29
700	1:1	500	SA14	79.73	1.88	0.19	-	18.19
700	1:3	500	SA38	73.86	1.48	0.23	-	24.43
700	1:4	500	SA39	81.92	2.03	0.33	-	15.72
800	1:1	500	SA15	84.33	0.93	0.22	-	14.52
800	1:3	500	SA40	91.21	1.46	0.33	-	7.00
800	1:4	500	SA41	60.50	1.07	0.26	-	38.17
-	1:2	500	SA32	83.80	2.85	-	-	13.35
-	1:4	500	SA33	81.44	2.63	-	-	15.93
300	1:3	500	SA66	58.63	1.84	0.27	-	39.27
400	1:3	500	SA67	52.94	1.97	0.20	-	44.86
500	1:3	500	SA64	60.95	1.81	-	0.06	37.18
600	1:3	500	SA68	51.47	1.30	-	0.05	47.18
700	1:3	500	SA65	48.40	1.37	0.07	-	50.16
-	1:3	500	SA47	42.98	1.50	0.40	-	55.12
-	1:4	500	SA48	39.73	1.42	0.07	-	58.78

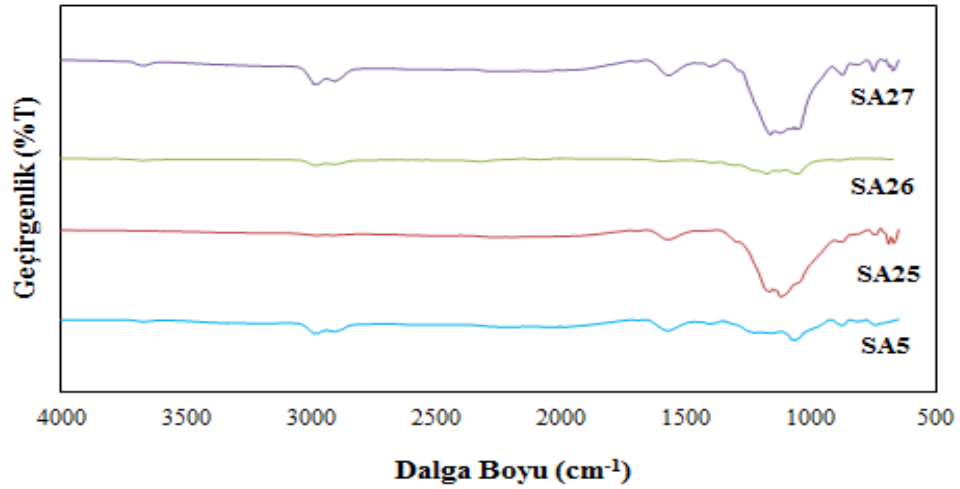
Elementel analiz sonuçları incelendiğinde orijinal örneğe tüm aktif karbon örneklerinin karbon oranı artarken hidrojen oranları düşmektedir. Yapısal düzenleme ile sübstitüye gruplar yapıdan ayrıldığı için hidrojen oranı düşmektedir. Bunun sonucu karbon zenginleşmektedir.

Oksijenin çok fazla değişkenlik göstermesi fosfatın organik yapı ile birleşmesi sonucu bazı numunelerde yapıya girmesi ile açıklanabilir. Nitekim kül oranları yüksek olan aktif karbon örneklerinin oksijen içeriği yüksek çıkmaktadır.

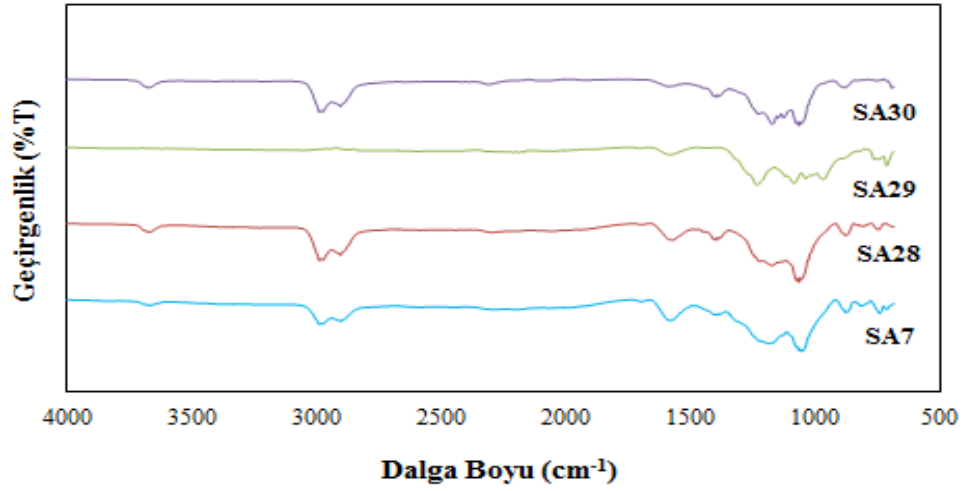
4.3.1.6. H₃PO₄ Aktivasyonu İle Sentezlenen Aktif Karbonların FTIR Analizleri Ve Sonuçları

500°C aktivasyon sıcaklığı ve farklı emdirme oranlarında 300°C ,400°C ,500°C ,600°C ,700°C ,800°C sıcaklıklarda karbonize maddelere uygulanan fosforik asit aktivasyonu sonucu sentezlenen (Şekil 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17’de yer alan) aktif karbonların ve hammaddelere fosforik asitin uygulanmasıyla elde edilen (Şekil 4.18’de gösterilen) aktif karbonların FTIR spektrumları aşağıdaki grafiklerde sırasıyla gösterilmektedir.

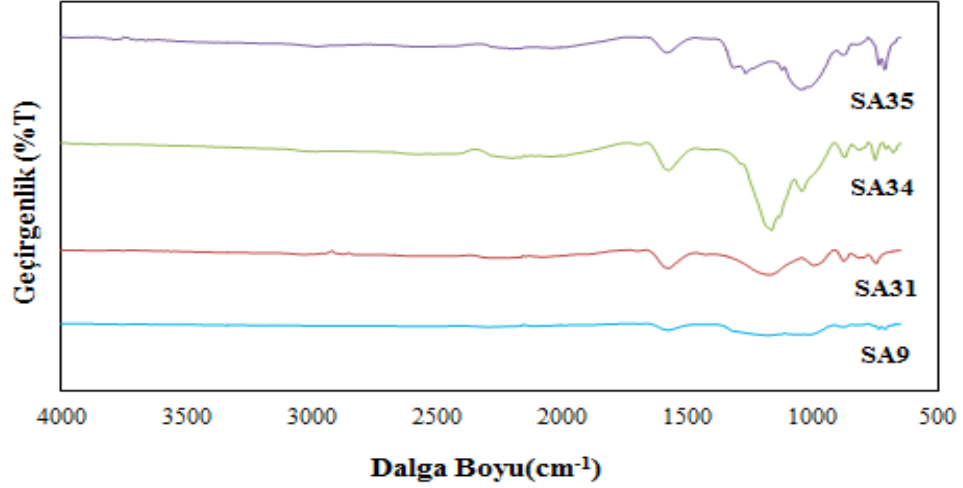
700°C aktivasyon sıcaklığı ve farklı emdirme oranlarında 300°C, 400°C, 500°C , 600°C ,700°C ,800°C sıcaklıklarda karbonize maddelere uygulanan fosforik asit aktivasyonu sonucu sentezlenen (Şekil 4.19’da yer alan) aktif karbonların ve hammaddelere fosforik asitin uygulanmasıyla elde edilen (Şekil 4.20’de gösterilen) aktif karbonların fonksiyonel grupları aşağıdaki grafiklerde sırasıyla gösterilmektedir.



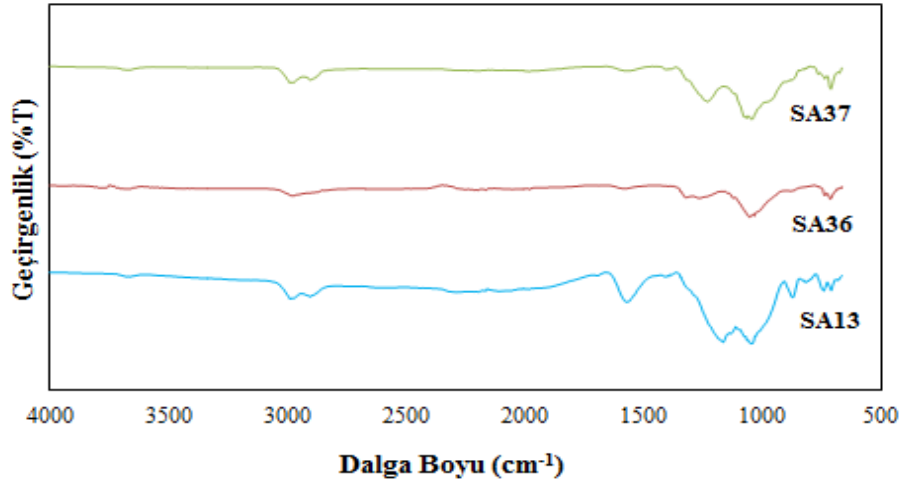
Şekil 4.12. 300°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/2, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında (Karbonize Madde Miktarı/Fosforik Asit Miktarı) H₃PO₄ Aktivasyonu ile Elde Edilen Kodları (SA5, SA25, SA26, SA27) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri



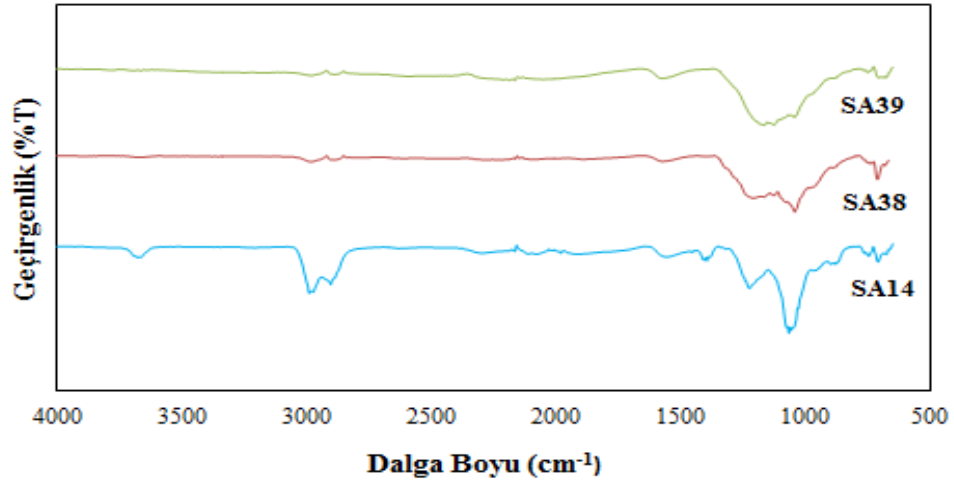
Şekil 4.13. 400°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddenin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/2, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında (Karbonize Madde Miktarı/Fosforik Asit Miktarı) H_3PO_4 Aktivasyonu ile Elde Edilen Kodları (SA7, SA28, SA29, SA30) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri



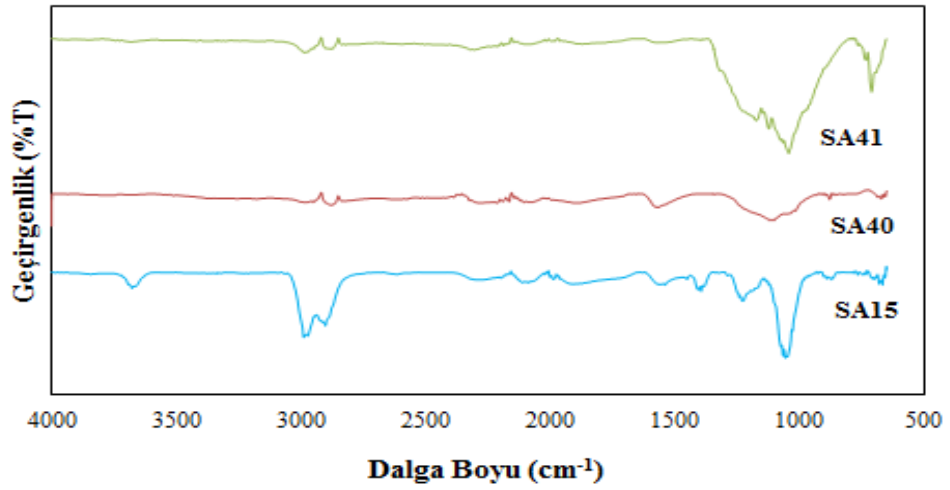
Şekil 4.14. 500°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddenin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/2, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında (Karbonize Madde Miktarı/Fosforik Asit Miktarı) H_3PO_4 Aktivasyonu ile Elde Edilen Kodları (SA9, SA31, SA34, SA35) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri



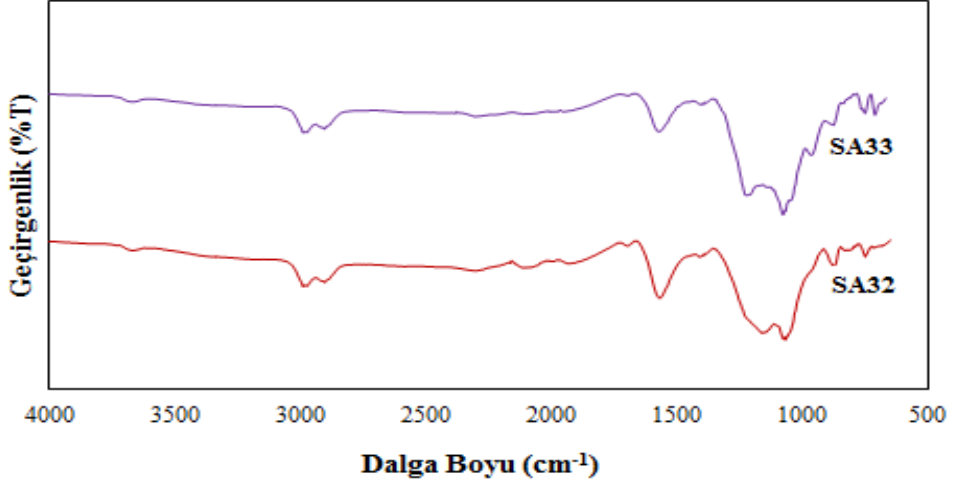
Şekil 4.15. 600°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddenin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında (Karbonize Madde Miktarı/Fosforik Asit Miktarı) H_3PO_4 Aktivasyonu ile Elde Edilen Kodları (SA13, SA36, SA37) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri



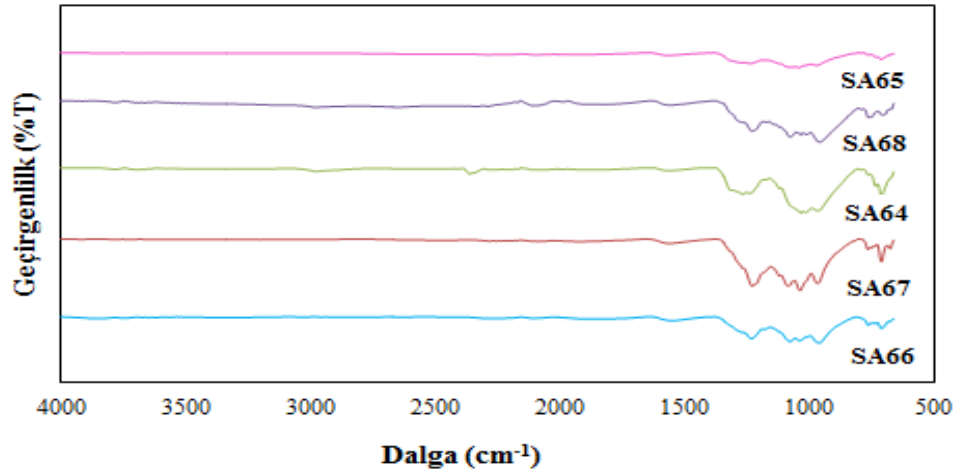
Şekil 4.16. 700°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddenin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında (Karbonize Madde Miktarı/Fosforik Asit Miktarı) H_3PO_4 Aktivasyonu ile Elde Edilen Kodları (SA14, SA38, SA39) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri



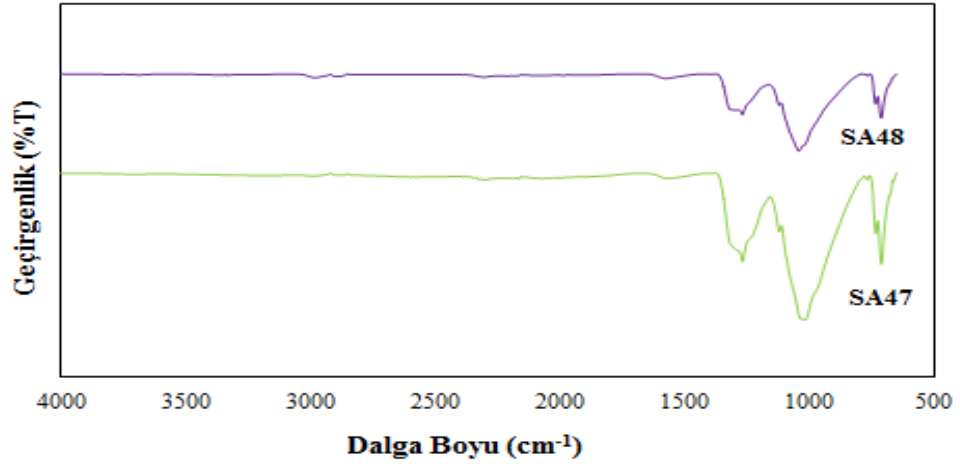
Şekil 4.17. 800°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddenin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında (Karbonize Madde Miktarı/Fosforik Asit Miktarı) H₃PO₄ Aktivasyonu ile Elde Edilen Kodları (**SA15**, **SA40**, **SA41**) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri



Şekil 4.18. Hammaddelerin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/2, 1/4) Emdirme Oranlarında (Karbonize Madde Miktarı/Fosforik Asit Miktarı) H₃PO₄ Aktivasyonu ile Elde Edilen Kodları (**SA32**, **SA33**) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri



Şekil 4.19. 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C Sıcaklıklardaki Karbonize Maddelerin 1/3 Emdirme Oranı İle 700°C Sıcaklıkta H₃PO₄ Aktivasyonu Sonucunda Elde Edilen Kodları (SA66, SA67, SA64, SA68, SA65) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri



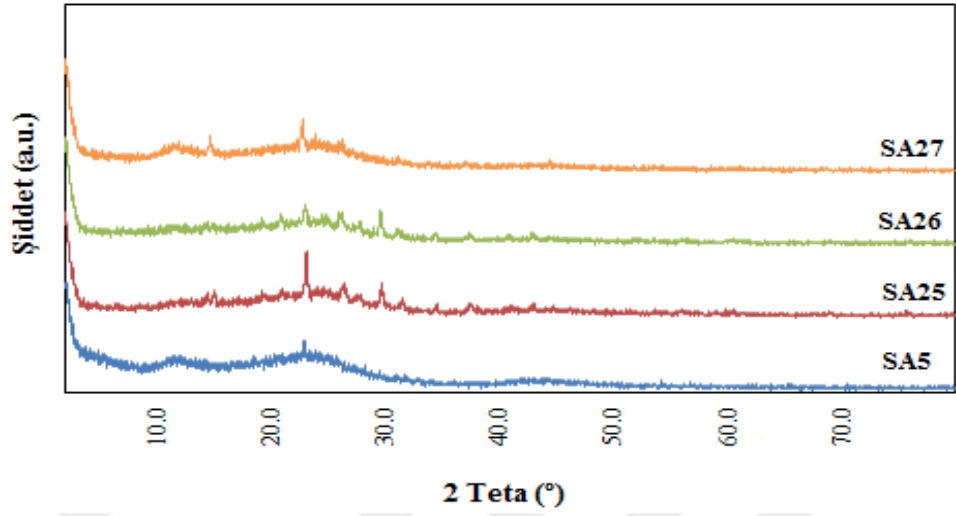
Şekil 4.20. Hammaddelerin 700°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında H₃PO₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA47, SA48) Olan Aktif Karbonların FTIR Analizleri

Şekil 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, 4.20’de gösterilen FTIR spektrumlarında yer alan pikler yer almaktadır. Yaklaşık 3550 cm⁻¹’de görülen pik hidroksil piki olarak tanımlanıp aktif karbon yapısında yer alan O-H gerilimi ile bağlantılıdır.

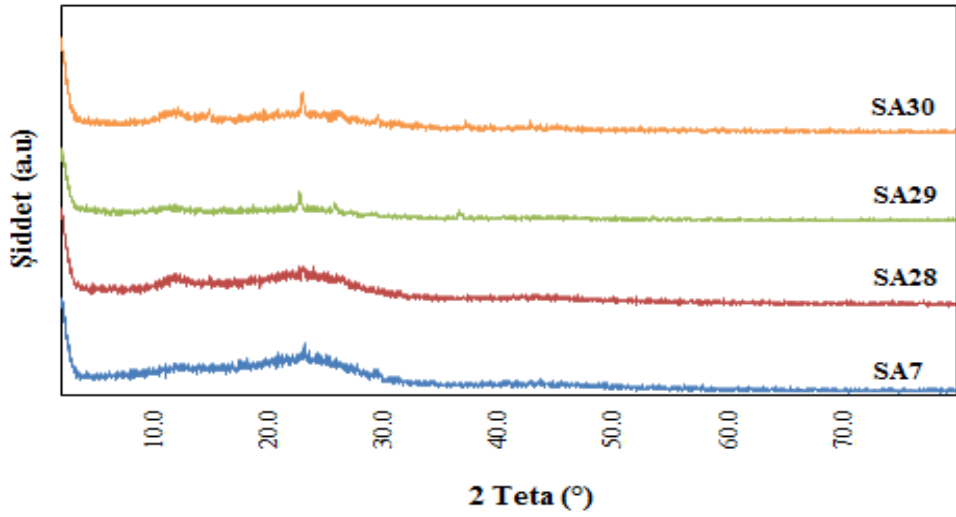
2850 cm^{-1} civarındaki pik alifatik C-H titreşiminden meydana gelmektedir. 1600-1800 cm^{-1} civarındaki pik ise karbonil grupları içerisinde yer alan C=O bağından meydana gelmektedir. 1000-1300 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikler genellikle C-O, P=O, P-O-C-, P=O-OH gruplarının bulundugunu göstermektedir. Bütün fosforik asit aktivasyonu sıcaklıklarında yer alan dalga boylarında bu pikler meydana gelmekte fakat hangi grubun oluştugu kesin bir şekilde belirtilmemektedir. 1080-1070 cm^{-1} arındaki dalga boylu pikte fosforik esterlerin içerisindeki P^+-O^- iyonik bağı ve P-O-P simetrik titreşimleri meydana gelebilmektedir. Yaklaşık 900-600 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen pikler genellikle inorganik yapıların bulundugu göstermektedir. Bu piklerin belirginliğinin artması kül içeriğinin artmasına neden olmaktadır. Fosforik asit aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların FTIR spektrumları aynı ölçekte olduğu dikkate alındığında yapısal farklılıkların olması fosforun organik yapıya bağlanması miktarı ve aktivasyon sıcaklığı ile ilişkilidir. Yüksek sıcaklıkta yapısal düzenlenme daha fazla olacağı için alifatik CH gerilmeleri ait pik görülmeyebilir veya başka bölgedeki pik şiddeti fazla olursa beklenen pik gerilmeye ait pik görülmeyebilir. Genelde fosfatın bağlandığı ve kül oranı yüksek örneklerde başta alifatik CH gerilmelere ait pikler görünmemektedir. Sonuç olarak aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları literatür ile uyduğu görülmektedir.

4.3.1.7. H_3PO_4 Aktivasyonuyla Sentezlenen Aktif Karbonların XRD Analizleri Ve Sonuçları

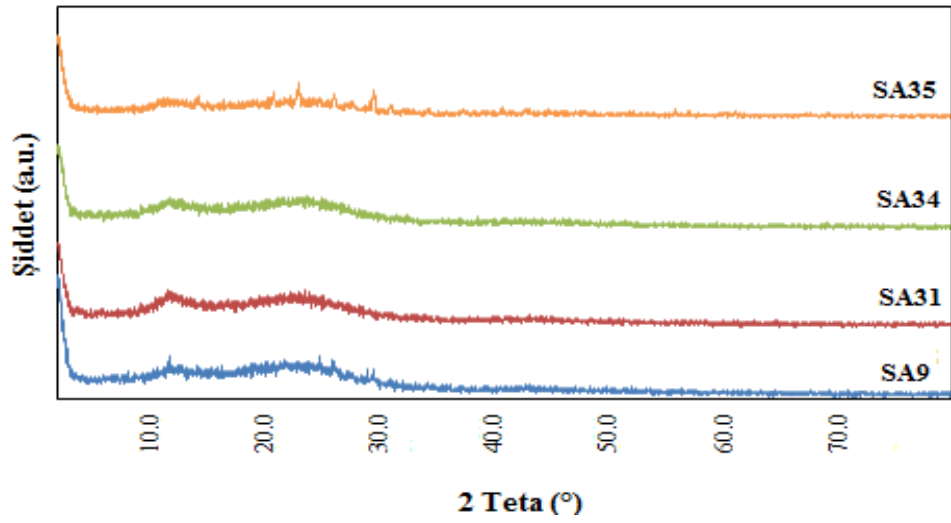
500°C aktivasyon sıcaklığında farklı emdirme oranları ile farklı sıcaklıklarda karbonize maddelere uygulanan fosforik asit aktivasyonu sonucu sentezlenen (Şekil 4.21, 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, 4.26) aktif karbonların ve hammaddelere fosforik asitin uygulanmasıyla elde edilen (Şekil 4.27) aktif karbonların XRD izleri gösterilmektedir. 700°C aktivasyon sıcaklığı ve farklı emdirme oranlarında 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C sıcaklıklarda karbonize maddelere uygulanan fosforik asit aktivasyonu sonucu sentezlenen (Şekil 4.28) aktif karbonların ve hammaddelere fosforik asitin uygulanmasıyla elde edilen (Şekil 4.29) aktif karbonların XRD izleri sırasıyla gösterilmektedir.



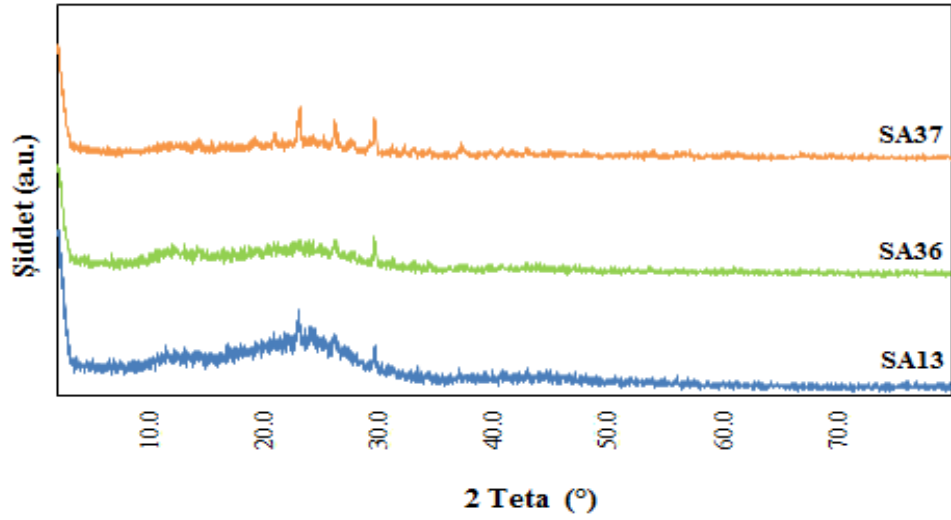
Şekil 4.21. 300°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/2, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında (Karbonize Madde Miktarı/Fosforik Asit Miktarı) H_3PO_4 Aktivasyonu ile Elde Edilen Kodları (SA5, SA25, SA26, SA27) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri



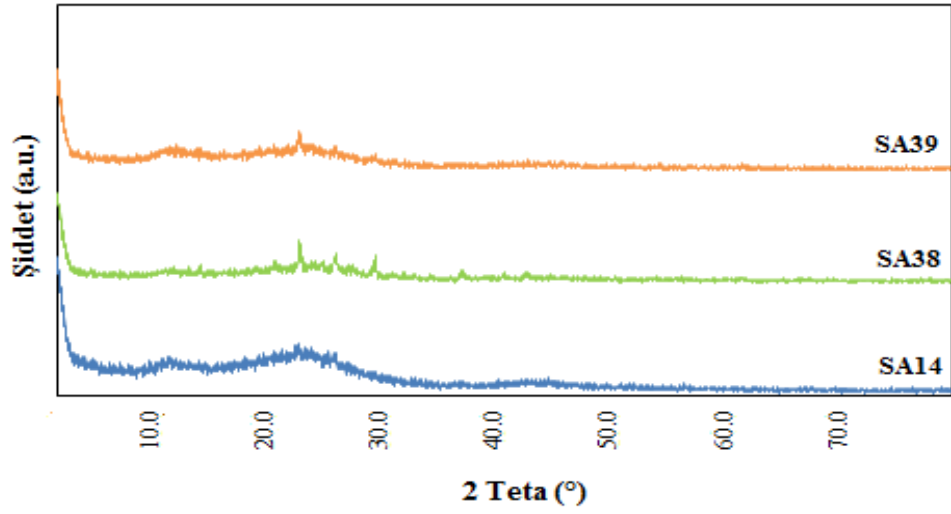
Şekil 4.22. 400°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/2, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında H_3PO_4 Aktivasyonu ile Elde Edilen Kodları (SA7, SA28, SA29, SA30) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri



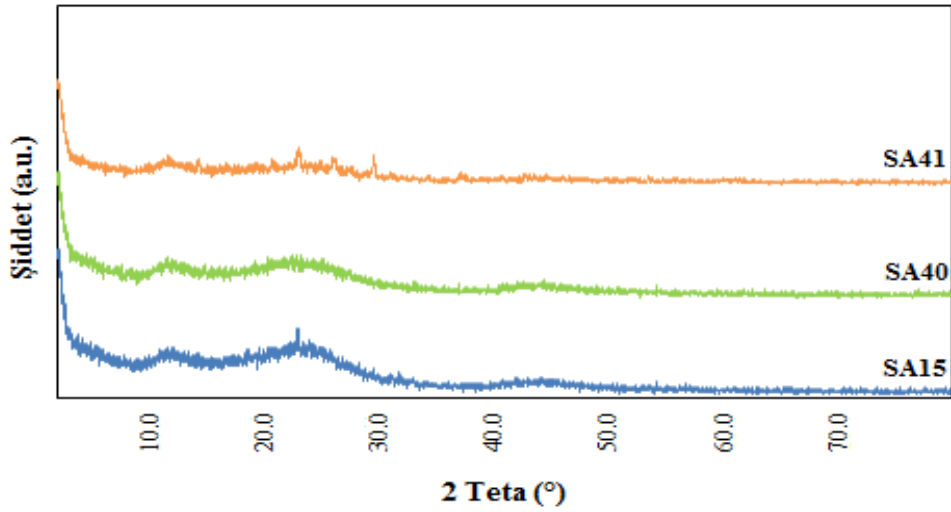
Şekil 4.23. 500°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/2, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında H₃PO₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (**SA9, SA31, SA34, SA35**) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri



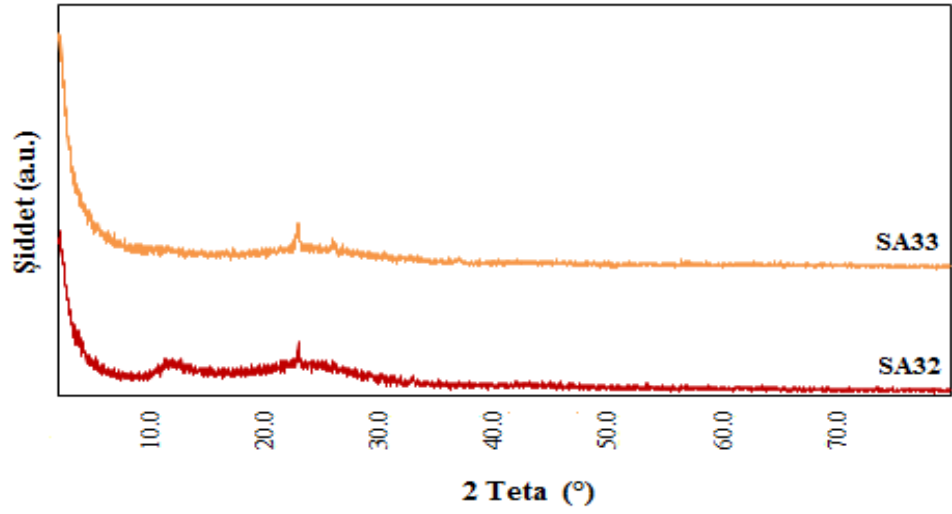
Şekil 4.24. 600°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında H₃PO₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (**SA13, SA36, SA37**) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri



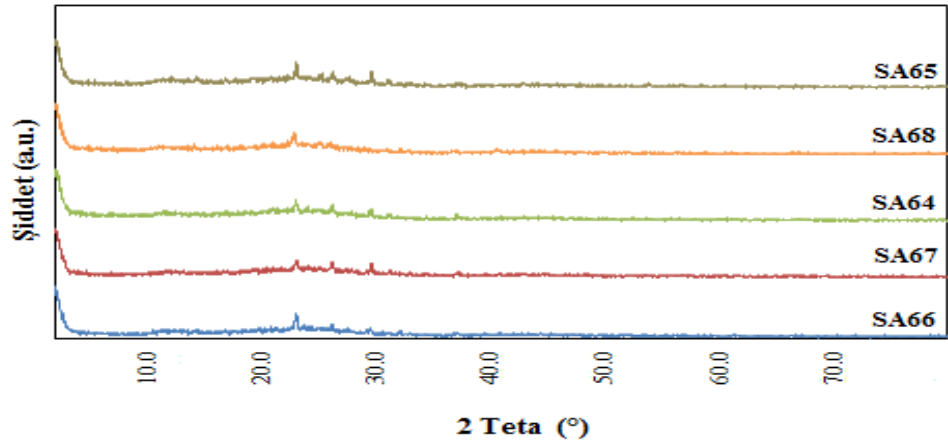
Şekil 4.25. 700°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında H₃PO₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (**SA14, SA38, SA39**) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri



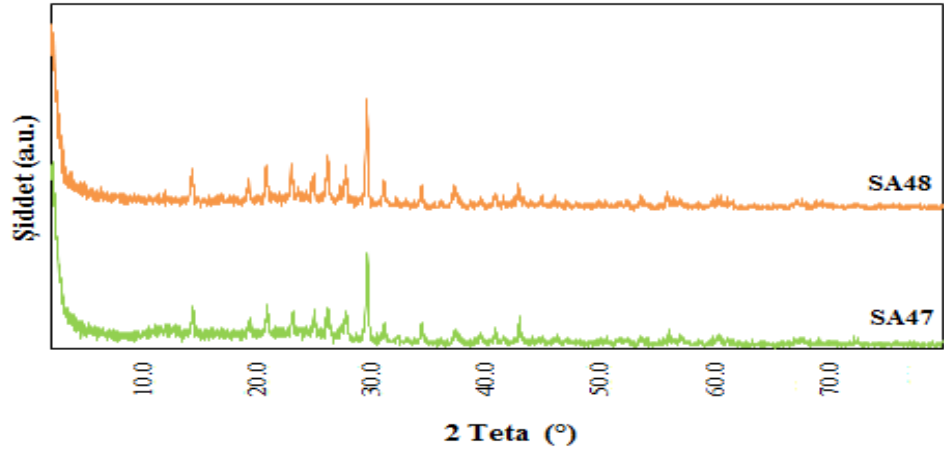
Şekil 4.26. 800°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında H₃PO₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (**SA15, SA40, SA41**) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri



Şekil 4.27. Hammaddelerin 500°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/2, 1/4) Emdirme Oranlarında H₃PO₄ Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA32, SA33) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri



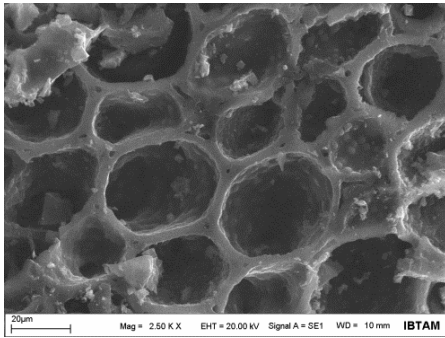
Şekil 4.28. 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C Sıcaklıklardaki Karbonize Maddelerin 1/3 Emdirme Oranı İle 700°C Sıcaklıkta H₃PO₄ Aktivasyonu Sonucunda Elde Edilen Kodları (SA66, SA67, SA64, SA68, SA65) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri



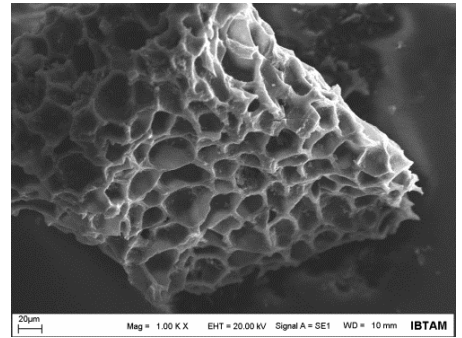
Şekil 4.29. Hammaddelerin 700°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında H_3PO_4 Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA47,SA48) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri

Şekil 4.21,4.22,4.23,4.24,4.25,4.26,4.27,4.28,4.29’da görülen XRD grafiklerinden tüm aktif karbon numunelerinin amorf yapıda olduğu görülmektedir. Ancak amorf yapı ile birlikte yaklaşık 23 2 teta değerinde görülen pik yapıdaki kristal fazda yer alan bileşenlere aittir.

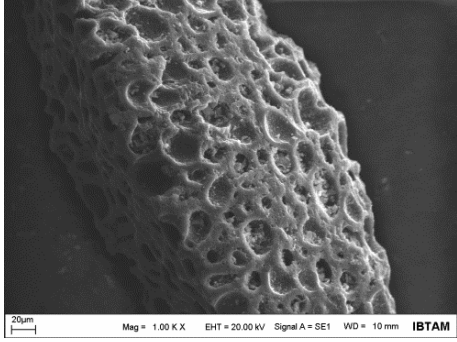
4.3.1.8. H_3PO_4 Aktivasyonu İle Üretilen Aktif Karbonların SEM Analiz Sonuçları



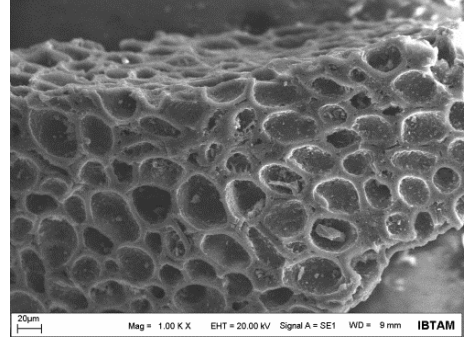
SA5. (300°C Karbonizasyon Sıcaklık, 1/1 Emdirme Oranı)



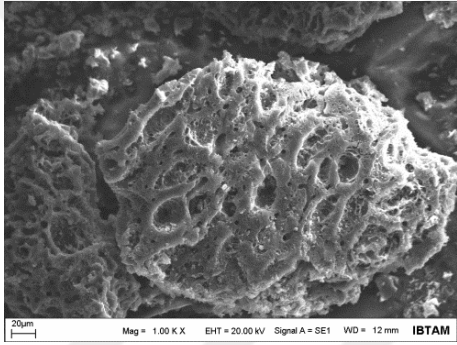
SA25. (300°C Karbonizasyon Sıcaklık, 1/2 Emdirme Oranı)



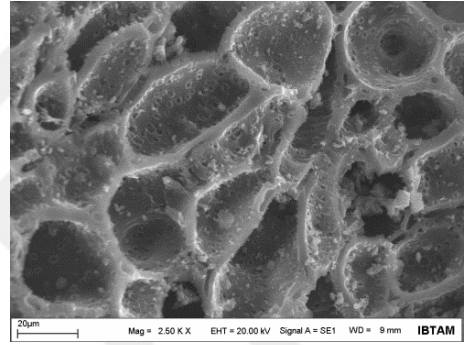
SA26. (300°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



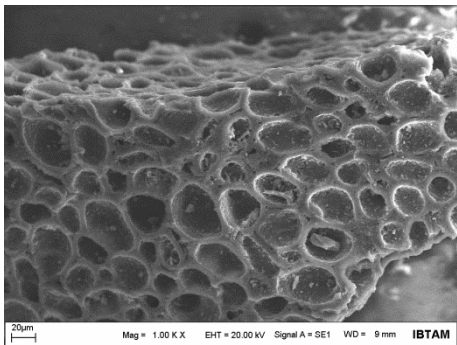
SA27. (300°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/4 Emdirme Oranı)



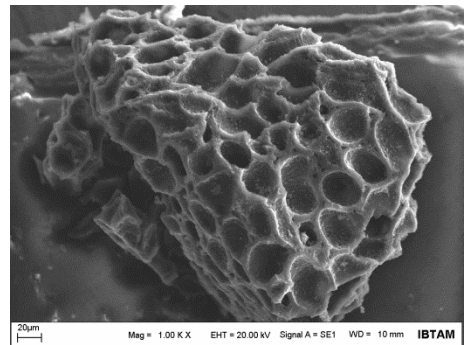
SA7. (400°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/1 Emdirme Oranı)



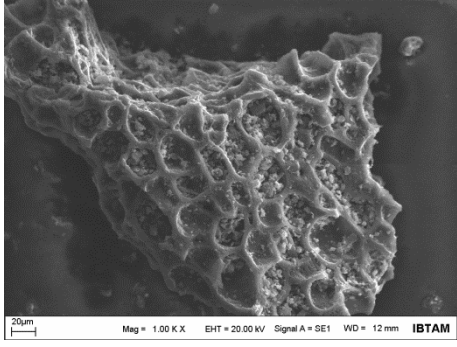
SA28. (400°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/2 Emdirme Oranı)



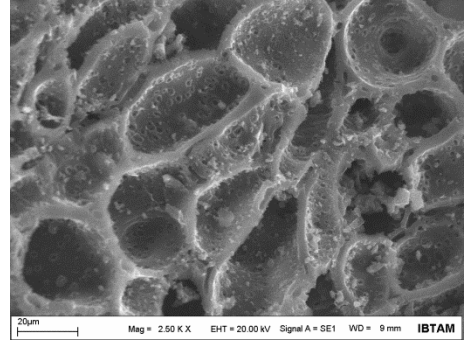
SA29. (400°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



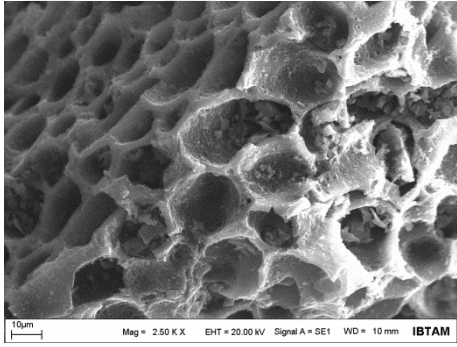
SA30. (400°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/4 Emdirme Oranı)



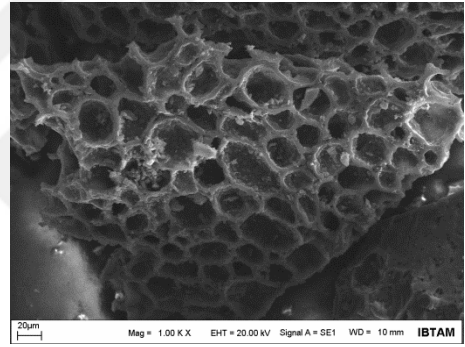
SA9. (500°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



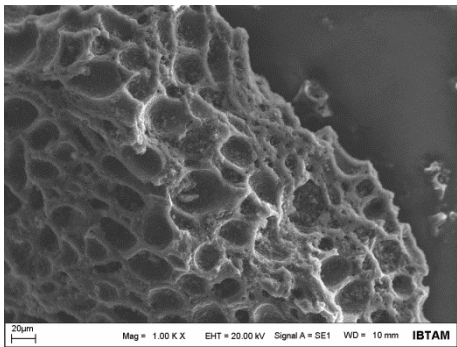
SA31. (500°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/2 Emdirme Oranı)



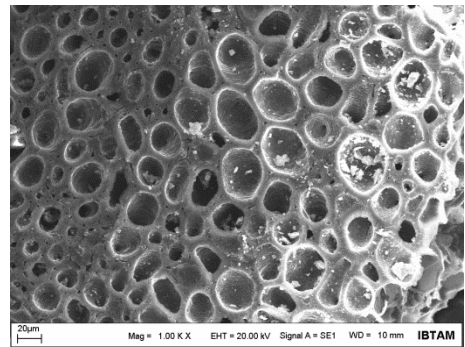
SA34. (500°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



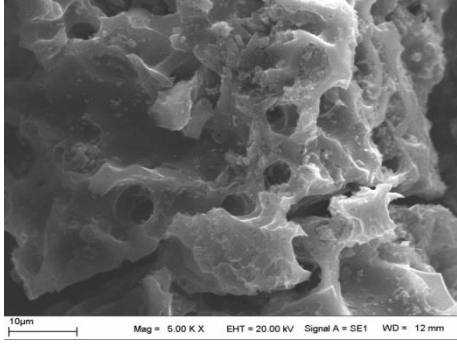
SA35. (500°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/4 Emdirme Oranı)



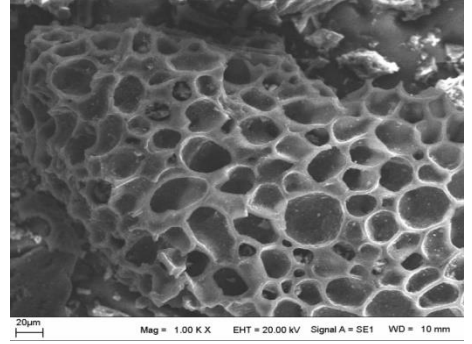
SA13. (600°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/1 Emdirme Oranı)



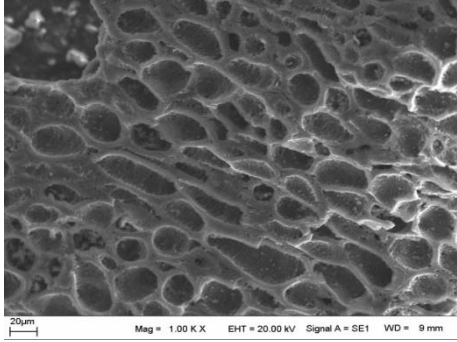
SA36. (600°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



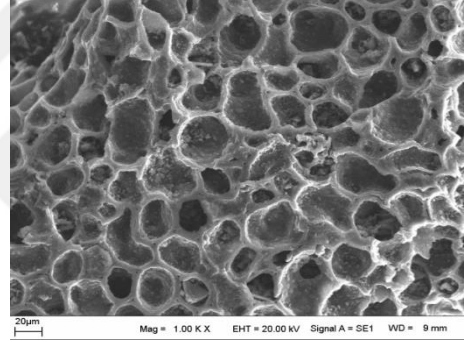
SA37. (600°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/4 Emdirme Oranı



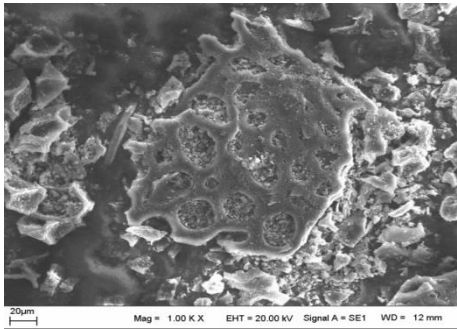
SA14. (700°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/1 Emdirme Oranı



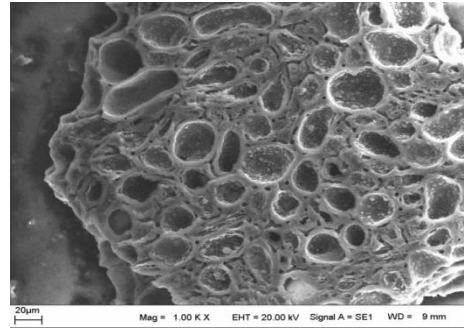
SA38. (700°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı



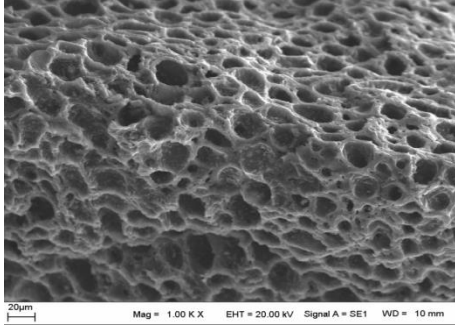
SA39. (700°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/4 Emdirme Oranı



SA15. (800°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/1 Emdirme Oranı

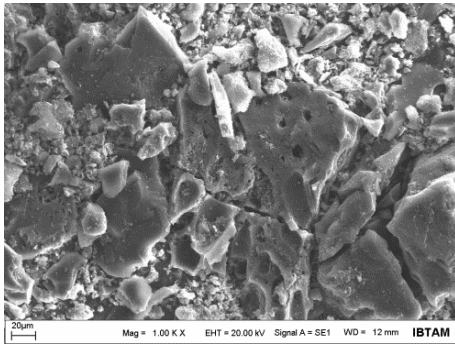


SA40. (800°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı

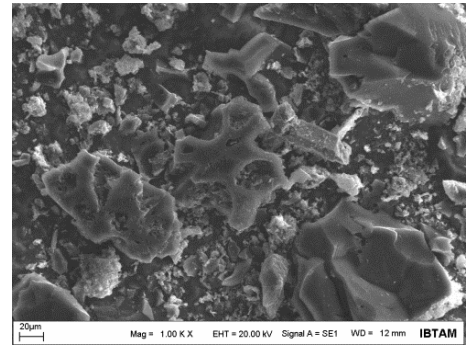


SA41. (800°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/4 Emdirme Oranı)

Şekil 4.30. Karbonize Maddelerin 500°C Sıcaklıkta H_3PO_4 Aktivasyonu Sonucunda Elde Edilen (**SA5, SA26, SA27, SA28, SA29, SA30, SA9, SA31, SA34, SA35, SA13, SA36, SA37, SA14, SA38, SA39, SA15, SA40, SA41**) Aktif Karbonların SEM Görüntüleri

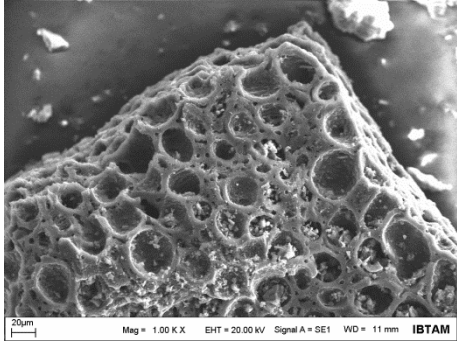


SA32. (Hammadde, 1/2 Emdirme Oranı)

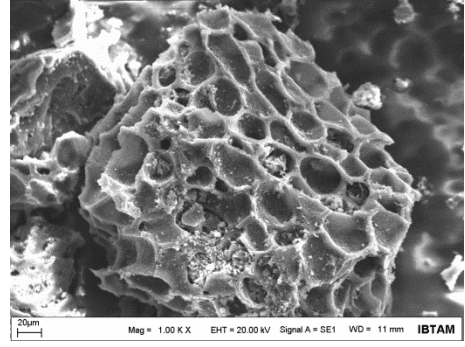


SA33. (Hammadde, 1/4 Emdirme Oranı)

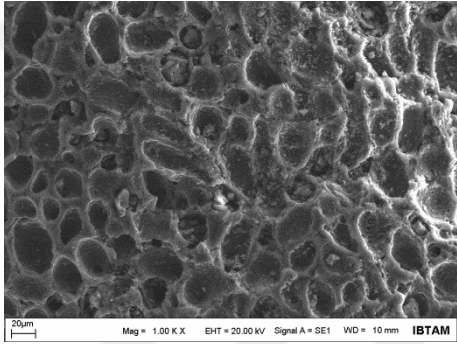
Şekil 4.31. Hammaddelerin 500°C Sıcaklıkta H_3PO_4 Aktivasyonu İle Elde Edilen (**SA32, SA33**) Aktif Karbonların SEM Görüntüleri



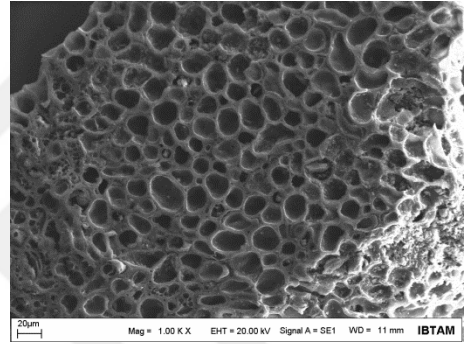
SA66. (300°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı



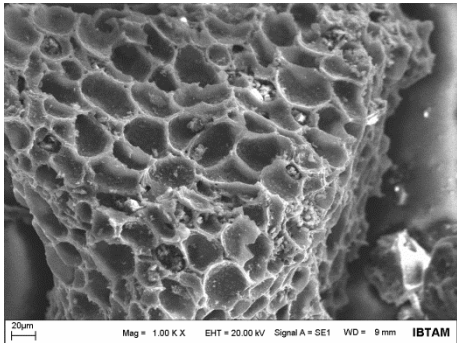
SA67. (400°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı



SA64. (500°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı

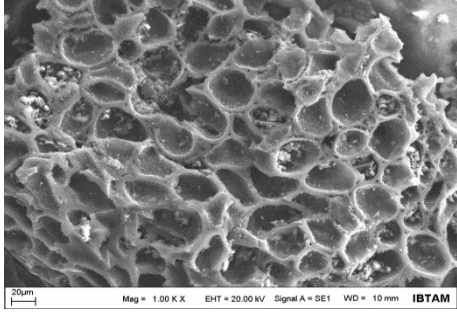


SA68. (600°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı

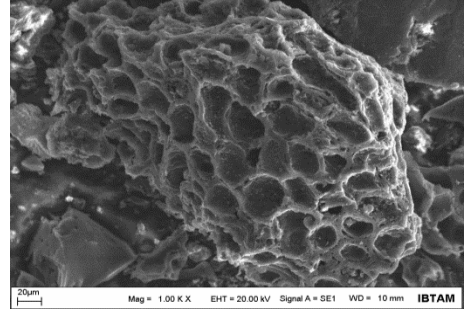


SA65. (800°C Karbonizasyon Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı

Şekil 4.32. Karbonize Maddelerin 700°C Sıcaklıkta H_3PO_4 Aktivasyonu Sonucunda Elde Edilen (SA66, SA67, SA64, SA68, SA65) Aktif Karbonların SEM Görüntüleri



SA47. (Hammadde, 1/3 Emdirme Oranı)



SA33. (Hammadde, 1/4 Emdirme Oranı)

Şekil 4.33. Hammaddelerin 700°C Sıcaklıkta H_3PO_4 Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA47, SA48) Aktif Karbonların SEM Görüntüleri

Ham ve karbonize edilen şeftali çekirdeği kabuğunun yüzey özelliklerini tanımlamak için çekilen Şekil 4.30 ve 4.31’de 500°C sıcaklıktaki fosforik asit Şekil 4.32 ve 4.33’te ise 700°C sıcaklıktaki fosforik asit ile sentezlenen aktif karbonların SEM görüntüleri yer almaktadır. Tüm SEM görüntülerinde aktif karbon örneklerinin yüzeyinin dairesel gözeneklere sahip olduğu görülmektedir. Gözenek oluşumu şekil itibarıyla oldukça düzenli iken gözenegin derinliğinin olmaması yüzey alanının yüksek olmasını engellemiştir. Bunun temel sebebi fosforik asidin organik yapı ile reaksiyona girerek işlevini yitirmesi ile açıklanabilir. Oranın artması ile yüzey alanının artması bu açıklamayı desteklemektedir.

Sıcaklığın farklı olduğu aktif karbon örnekleri için SEM görüntüleri incelendiğinde sıcaklık arttıkça gözeneklerin daha da derinleştiği dolayısıyla yüzey alanının arttığı gözlenmiştir. Özetle; fosforik asit aktivasyonunda fosforik asit oranının artması yanında sıcaklığın artması gözenek oluşumuna önemli ölçüde katkı yapmakta ve sonuçta yüzey alanı artmaktadır.

4.3.1.9. H_3PO_4 Aktivasyonu İle Elde Edilen Aktif Karbonların pH Değerleri ve Adsorpsiyon Kapasitelerinin Sonuçları

500°C ve 700 °C aktivasyon sıcaklıklarında H_3PO_4 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların pH değerleri ve herbir aktif karbonun metilen mavi boyarmaddesiyle gerçekleştirdiği adsorpsiyon işlemi sonunda ayrı ayrı adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanarak Çizelge 4.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. H₃PO₄ Aktivasyonu ile Üretilen Aktif Karbonların pH Değerleri Ve Metilen Mavi Adsorpsiyon İşlemi Sonucunda Meydana Gelen Herbir Aktif Karbonun Adsorpsiyon Kapasiteleri

Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	Emdirme Oranları	(H ₃ PO ₄) Aktivasyon Sıcaklıkları	Aktif Karbon Kodları	S _{BET} (m ² /g)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	pH
300	1:1	500	SA5	118.58	100.66	3.44
300	1:2	500	SA25	145.95	81.8	3.64
300	1:3	500	SA26	119.82	73.6	4.08
300	1:4	500	SA27	315.66	67.01	5.13
400	1:1	500	SA7	127.73	79.34	3.95
400	1:2	500	SA28	201.52	79.34	3.59
400	1:3	500	SA29	116.71	72.8	3.70
400	1:4	500	SA30	204.55	49	3.82
500	1:1	500	SA9	33.72	80.98	3.67
500	1:2	500	SA31	161.19	62.94	3.61
500	1:3	500	SA34	54.50	62.94	3.60
500	1:4	500	SA35	11.68	78.52	4.29
600	1:1	500	SA13	24.67	62.94	4.97
600	1:3	500	SA36	0.415	78.11	4.04
600	1:4	500	SA37	3.5	53.51	3.88
700	1:1	500	SA14	136.22	83.44	5.33
700	1:3	500	SA38	60.14	26.04	5.46
700	1:4	500	SA39	63.52	66.63	5.36
800	1:1	500	SA15	202.56	69.91	5.48
800	1:3	500	SA40	201.66	32.19	6.10
800	1:4	500	SA41	145.21	68.27	5.62
-	1:2	500	SA32	1396.64	219.4	3.33
-	1:4	500	SA33	1032.84	260.56	3.35
300	1:3	700	SA66	938.72	31.52	4.31
400	1:3	700	SA67	123.60	62.12	3.85
500	1:3	700	SA64	60.26	113.78	4.72
600	1:3	700	SA68	23.81	73.6	4.31
700	1:3	700	SA65	33.72	85.08	5.20
-	1:3	700	SA47	285.30	115.7	3.86
-	1:4	700	SA48	273.74	98.01	3.94

Adsorpsiyon deneyleri 500 ppm’de 100 ml metilen mavisi çözeltisi içerisinde 0.1 gram aktif karbon numunesi konularak 24 saat beklenilerek UV-VIS ‘da ölçülerek adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır.

Sentezlenen aktif karbonların pH özellikleri incelenmiş ve aktif karbonların asidik özellik gösterdiği görülmüştür. Farklı emdirme oranlarında sentezlenen aktif karbon numunelerinin farklı pH'larda olduğu saptanmıştır.

Tüm aktif karbon örneklerinin pH değerlerinin asidik çıkması yapıda fosfatın yer aldığını göstermektedir. Bu durum sulu çözelti adsorpsiyonunda önemli bir parametre olan pH değerinin tampon çözelti ile ayarlanması zorunluluğunu ortadan kaldırmaktadır. Gerek boya gerekse iyon adsorpsiyonunda genelde asidik bölgede çalışma gerektiğinden çözeltinin pH değeri doğal olarak asidik değerde kalacaktır.

Aktif karbonların adsorbsiyon kapasiteleri genellikle yüzey alanlarıyla değişiklik göstermektedir. Yüzey alanlarındaki artış genellikle adsorbsiyon kapasitelerini olumlu etkilemekte ve yapılardaki mezogözenek miktarını artırmaktadır. Adsorblanan metilen mavisinin boyu 1,45 nm olduğundan yapılarda oluşan 1,45 nm'nin altındaki mikro gözenekler adsorbsiyon kapasitesine bir katkısı bulunmamaktadır.

4.3.2. KOH Aktivasyonu İle Sentezlenen Aktif Karbonların Deney Ve Analiz Sonuçları

Hammadde ve hammaddeden elde ettiğimiz karbonize ürünlere 500°C ve 700°C sıcaklıklarında ve 1/1, 1/2, 1/3, 1/4 emdirme oranlarında potasyum hidroksit aktivasyon işlemi uygulanarak aktif karbonlar elde edilmiştir.

Elde edilen Aktif karbonların analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

4.3.2.1. KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Aktif Karbonların Verimleri Ve Kül Değerleri

Hammaddelerin ve karbonize maddelerin 800°C Aktivasyon sıcaklığında ve farklı emdirme oranlarında potasyum hidroksit kullanılarak gerçekleştirilen aktivasyon işlemi sonucunda sentezlenen aktif karbonların verimleri ve kül değerleri Çizelge 4.9'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.9. KOH İle Elde Edilen Aktif Karbonların Verimleri Ve Kül Değerleri

Karbonizasyon Sıcaklıkları (°C)	Karbonize Numune Kodları	Emdirme Oranları	Aktivasyon Sıcaklıkları (°C)	Aktif Karbon Numune Kodları	Verim (%)	Kül (%)
300	SA2	1:1	800	SA22	59.38	4.05
300	SA2	1:2	800	SA3	62.37	1.76
300	SA2	1:3	800	SA23	75.46	16.55
300	SA2	1:4	800	SA24	53.16	9.81
400	SA4	1:2	800	SA6	75.25	1.60
400	SA4	1:3	800	SA42	69.86	10.04
400	SA4	1:4	800	SA59	63.89	4.43
500	SA8	1:3	800	SA43	76.27	6.34
500	SA8	1:4	800	SA63	83.00	3.77
600	SA10	1:3	800	SA44	78.74	3.83
600	SA10	1:4	800	SA60	78.08	3.38
700	SA11	1:3	800	SA45	78.51	8.50
700	SA11	1:4	800	SA61	76.74	2.65
800	SA12	1:3	800	SA46	77.96	1.19
800	SA12	1:4	800	SA62	71.01	1.95
-	-	1:1	800	SA51	11.72	8.96
-	-	1:2	800	SA53	11.56	9.94
-	-	1:3	800	SA55	4.41	22.78
-	-	1:4	800	SA57	7.12	6.21

Çizelge 4.9’da gösterildiği gibi karbonize edilen aktif karbonların verimleri hammaddeden sentezlenen aktif karbonların verimlerinden daha yüksektir.

Emdirme oranlarının farklılaşmasıyla aktif karbon verimi ve kül değerlerinde değişim gözlenmiştir.

4.3.2.2.KOH Aktivasyonu ile Sentezlenen Aktif Karbonların Yüzey Alanları Ve Gözenek Hacimleri

KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların aktif karbonların gözenek hacimleri ve yüzey alanları, Çizelge 4.10’da gösterilmiştir.

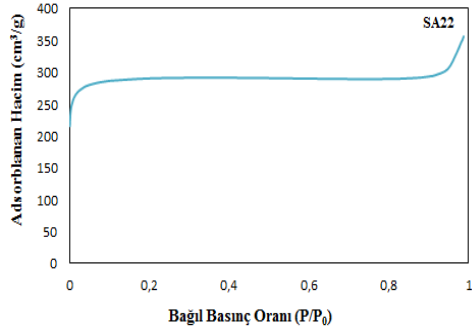
Çizelge 4.10. KOH İle Sentezlenen Aktif Karbonların Yüzey Alanları

Karbonize Sıcaklıklar (°C)	Emdirme Oranları	Aktivasyon Sıcaklıklar (°C)	Aktif Karbon Kodları	S _{BET} (m ² /g)	S _{mikro} (m ² /g)	S _{mezo} (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	V _{mikro} (cm ³ /g)	V _{mezo} (cm ³ /g)	dp ^a (nm)
300	1:1	800	SA22	864.74	765.22	99.52	0.54	0.41	0.13	2.48
300	1:2	800	SA3	1114.23	895.27	218.96	0.48	0.48	-	11.4
300	1:3	800	SA23	895.56	367.43	528.13	0.63	0.22	0.41	2.82
300	1:4	800	SA24	1247.13	691.65	555.48	0.40	0.40	-	-
400	1:2	800	SA6	965.78	891.98	73.81	0.49	0.47	0.02	2.02
400	1:3	800	SA42	977.69	798.75	178.94	0.52	0.43	0.09	2.11
400	1:4	800	SA59	2091.97	533.33	1558.64	1.33	0.31	1.02	2.53
500	1:3	800	SA43	1389.58	554.14	835.44	0.79	0.37	0.42	2.27
500	1:4	800	SA63	1166.66	470.99	695.66	0.64	0.28	0.36	2.18
600	1:3	800	SA44	1345.31	519.73	825.58	0.38	0.38	-	-
600	1:4	800	SA60	1657.24	651.23	1006.01	0.94	0.46	0.48	2.26
700	1:3	800	SA45	1272.94	989.52	283.42	0.67	0.55	0.12	2.10
700	1:4	800	SA61	1651.07	1058.65	592.42	0.88	0.62	0.26	2.14
800	1:3	800	SA46	1171.41	991.05	180.36	-	0.5	-	-
800	1:4	800	SA62	1277.18	980.65	296.53	0.66	0.54	0.12	2.05
-	1:1	800	SA51	902.88	567.75	335.14	0.50	0.31	0.19	0.22
-	1:2	800	SA53	876.08	524.18	351.89	0.51	0.29	0.22	2.31
-	1:3	800	SA55	1584.32	-	1584.32	0.96	-	0.96	2.42
-	1:4	800	SA57	1878.19	282.72	1595.47	1.14	0.17	0.97	2.42

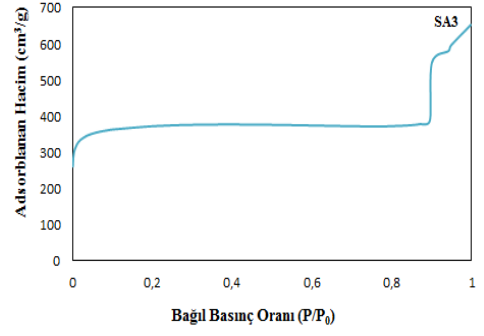
Çizelgeye göre 800°C aktivasyon sıcaklığındaki aktif karbonların en düşük yüzey alanı 864.74 m²/g (300°C sıcaklıktaki karbonizasyon maddesinin 1:1 oranında elde edilen SA22 aktif karbon) iken ,en yüksek yüzey alanı ise 2091.97 m²/g (400°C sıcaklıktaki karbonizasyon maddesinin 1:4 emdirme oranında elde edilen SA59 aktif karbon) 'dır. Ayrıca genel olarak çizelgede görülen mikro ve mezo gözeneklerin artması aktif karbonların yüzey alanlarının artmasına neden olmuştur.

4.3.2.3. KOH Aktivasyonu ile Sentezlenen Aktif Karbonların Azot İzoterm Grafikleri

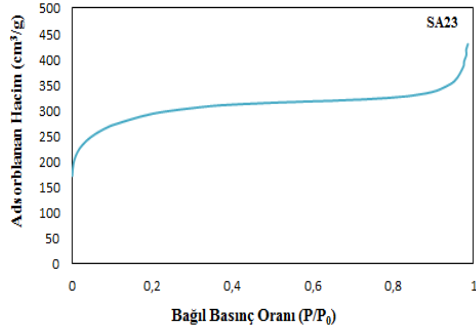
Hammadde ve karbonize ürünlerin 800°C sıcaklıkta potasyum hidroksit aktivasyonu ile sentezlenmesiyle elde edilen aktif karbonların azot izoterm grafikleri Şekil 4.34, 4.35'te gösterilmektedir.



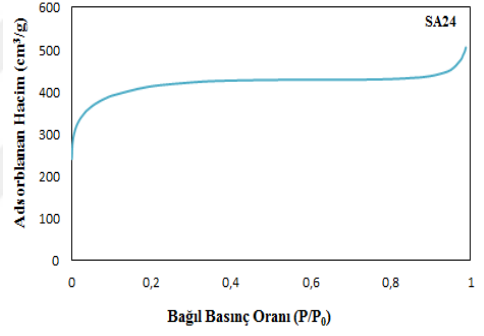
SA22. (300 °C Karbonize Sıcaklık,
1/1 Emdirme Oranı)



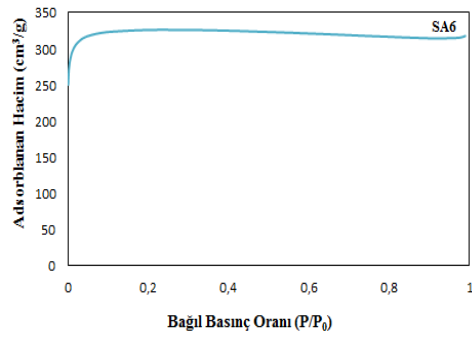
SA3. (300 °C Karbonize Sıcaklık,
1/2 Emdirme Oranı)



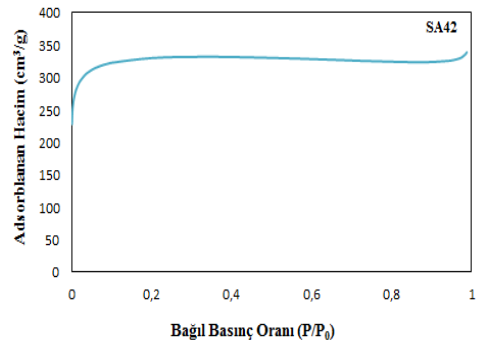
SA23. (300 °C Karbonize Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



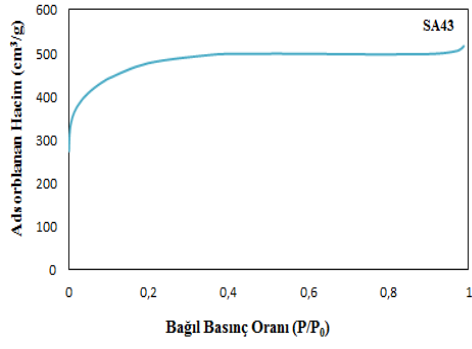
SA24. (300 °C Karbonize Sıcaklık,
1/4 Emdirme Oranı)



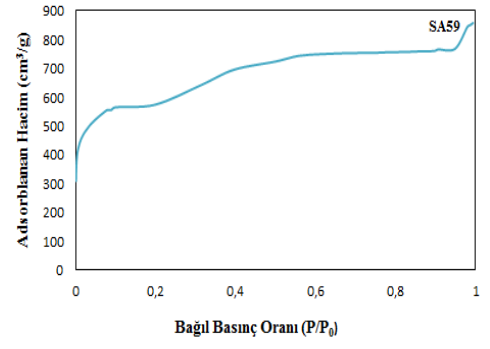
SA6. (400 °C Karbonize Sıcaklık,
1/2 Emdirme Oranı)



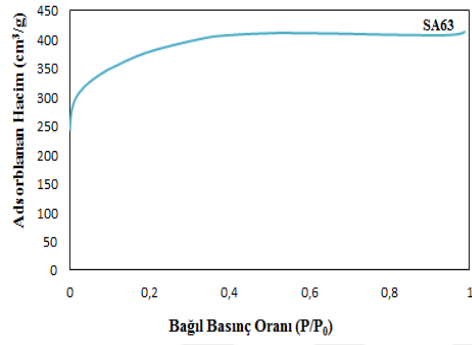
SA42. (400 °C Karbonize Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



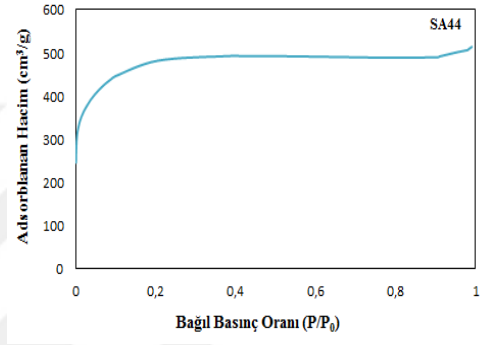
SA43. (400 °C Karbonize Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



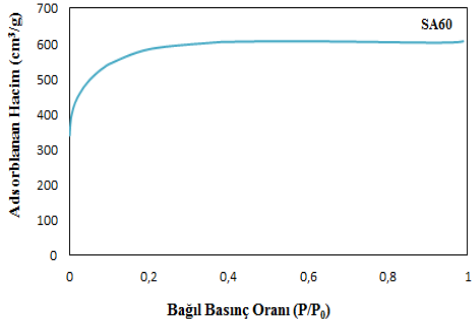
SA59. (400 °C Karbonize Sıcaklık,
1/4 Emdirme Oranı)



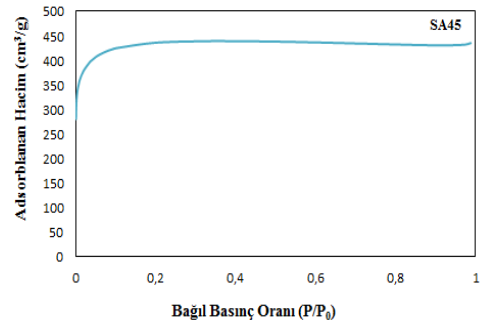
SA60. (600 °C Karbonize Sıcaklık,
1/4 Emdirme Oranı)



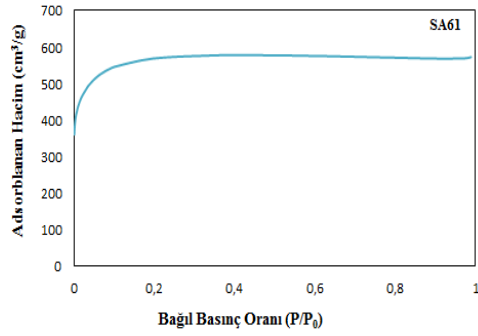
SA44. (600 °C Karbonize Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



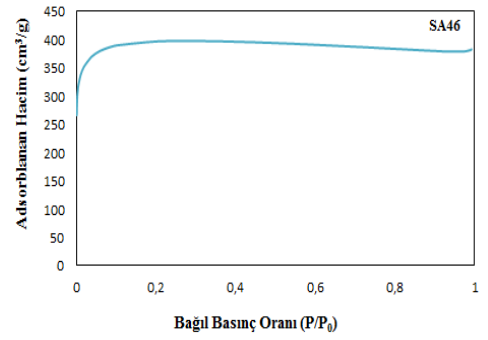
SA63. (500 °C Karbonize Sıcaklık,
1/4 Emdirme Oranı)



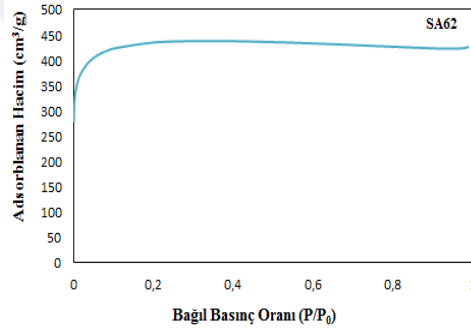
SA45. (700 °C Karbonize Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



SA61. (800 °C Karbonize Sıcaklık, 1/3 Emdirme Oranı)

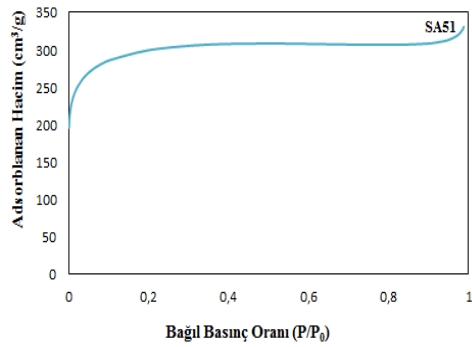


SA46. (800 °C Karbonize Sıcaklık, 1/3 Emdirme Oranı)

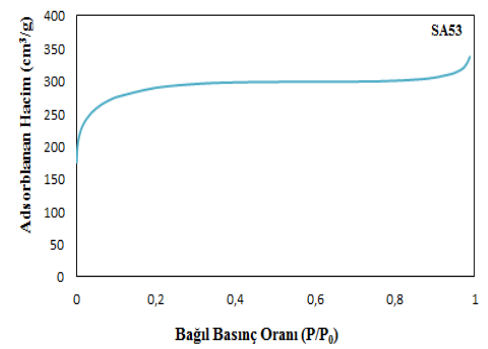


SA62. (800 °C Karbonize Sıcaklık, 1/4 Emdirme Oranı)

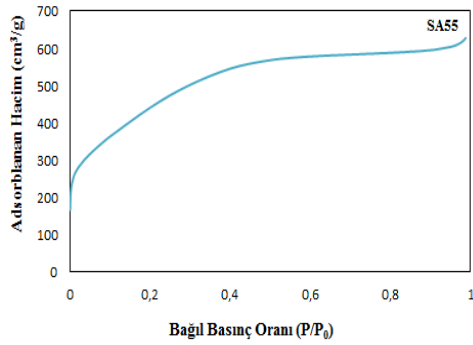
Şekil 4.34. Karbonize Maddelerin 800°C Sıcaklıkta KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA22, SA3, SA23, SA24, SA6, SA42, SA59, SA43, SA63, SA44, SA60, SA45, SA61, SA46, SA62) Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon İzotermi



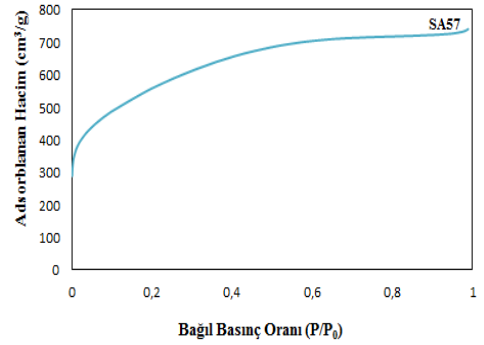
SA51. (Hammadde, 1/1 Emdirme Oranı)



SA53. (Hammadde, 1/2 Emdirme Oranı)



SA55. (Hammadde, 1/3 Emdirme Oranı)

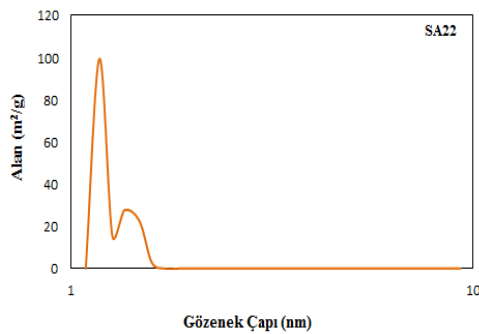


SA57. (Hammadde, 1/4 Emdirme Oranı)

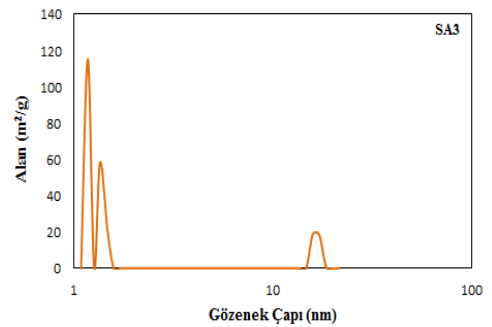
Şekil 4.35. Hammaddelerin 800°C Sıcaklıkta KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA51, SA53, SA55, SA57) Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon İzotermi

4.3.2.4. KOH Aktivasyonu ile Sentezlenen Üretilen Aktif Karbonların Gözenek Boyut Dağılım Grafikleri

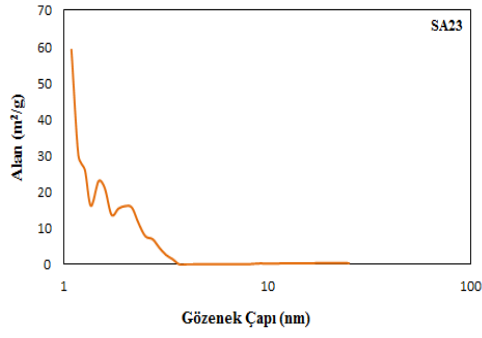
Karbonize ve hammaddelerin potasyum hidoksit kullanılarak gerçekleştirilen aktivasyon işlemi sonucunda elde edilen aktif karbonların por dağılım grafikleri Şekil 4.36 ve 4.37’de gösterilmektedir. Azot adsorpsiyon izoterm grafikleride tip 1 ve tip 2’ye benzemektedir. Tip 1’deki yapıda mikro gözeneklerin fazla olduğu mezogözeneklerin ise çok fazla gözlenmediği, Tip 2’de ise yapıda mikro ve mezo gözeneklerin meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca bet ölçümü ile verilen ölçülen değerler Çizelge 4.10’da gösterilmiş ve mikro ve mezo gözeneklerin varolduğunu kanıtlanmıştır.



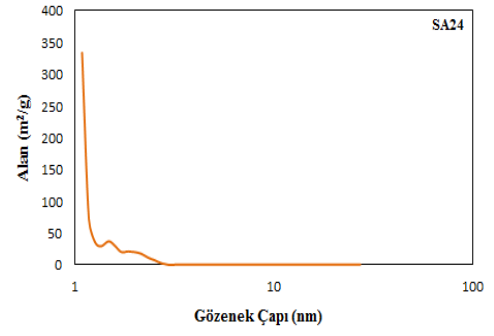
SA22. (300 °C Karbonize Sıcaklık, 1/1 Emdirme Oranı)



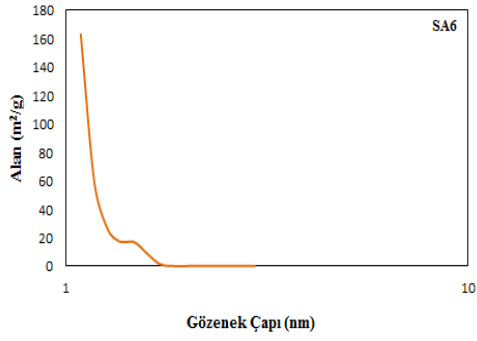
SA3. (300 °C Karbonize Sıcaklık, 1/2 Emdirme Oranı)



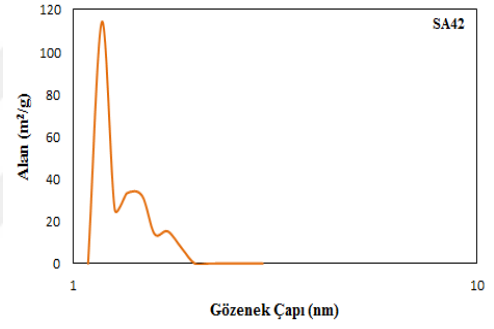
SA23. (300 °C Karbonize Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



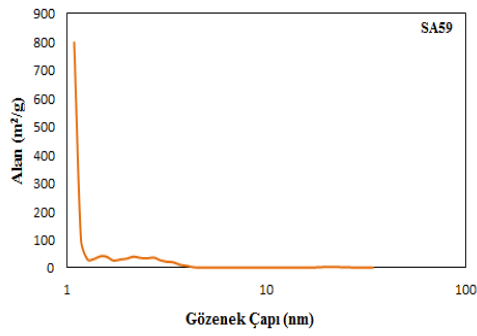
SA24. (300 °C Karbonize Sıcaklık,
1/4 Emdirme Oranı)



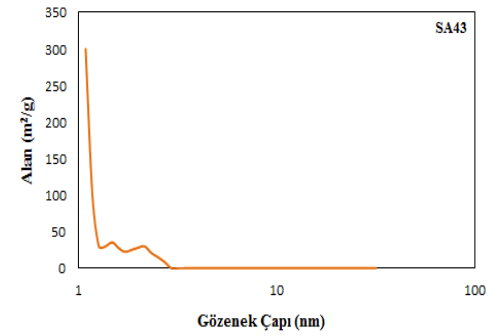
SA6. (400 °C Karbonize Sıcaklık,
1/2 Emdirme Oranı)



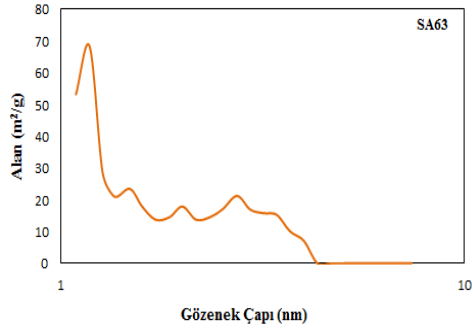
SA42. (400 °C Karbonize Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



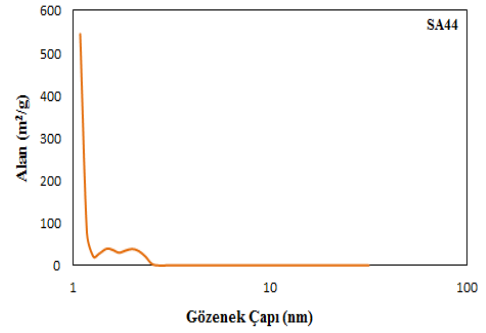
SA59. (400 °C Karbonize Sıcaklık,
1/4 Emdirme Oranı)



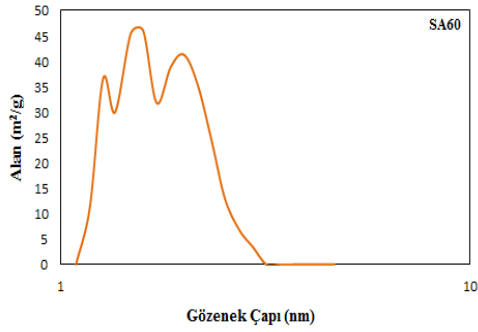
SA43. (500 °C Karbonize Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



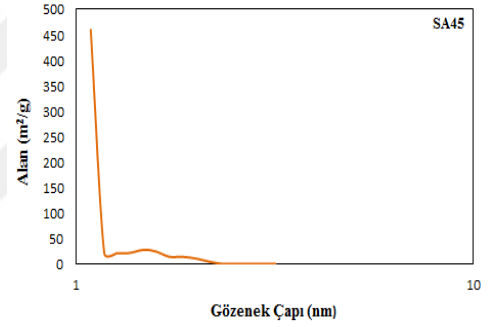
SA63. (500 °C Karbonize Sıcaklık,
1/4 Emdirme Oranı)



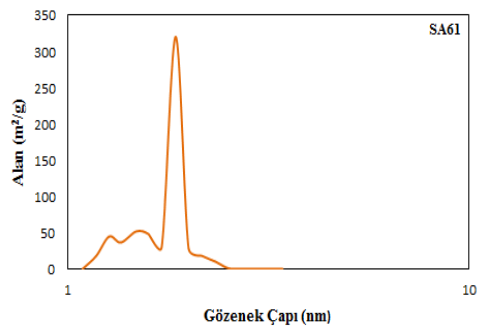
SA44. (600 °C Karbonize Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



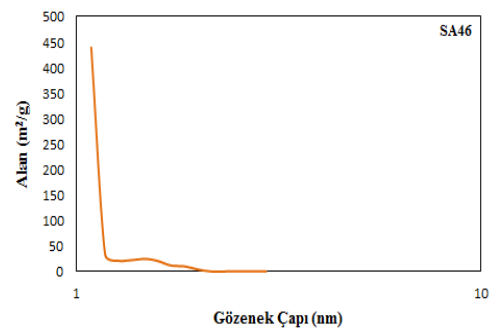
SA60. (600 °C Karbonize Sıcaklık,
1/4 Emdirme Oranı)



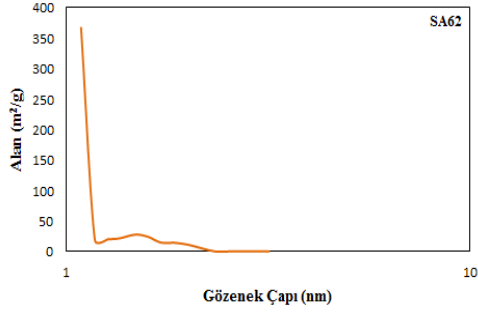
SA45. (700 °C Karbonize Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



SA61. (700 °C Karbonize Sıcaklık,
1/4 Emdirme Oranı)

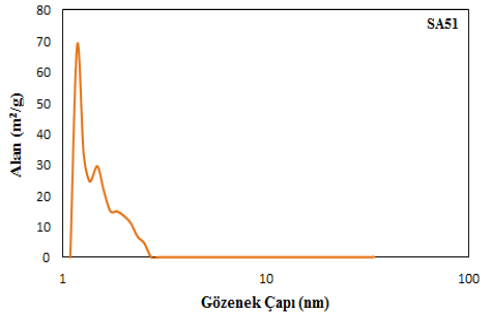


SA46. (800 °C Karbonize Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)

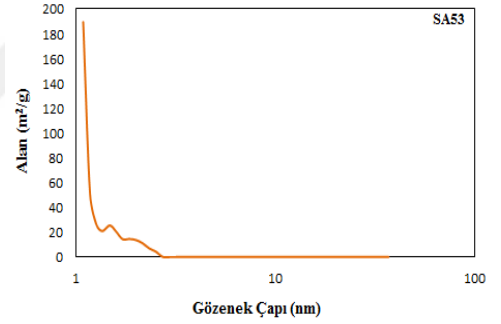


SA62. (800 °C Karbonize Sıcaklık,
1/4 Emdirme Oranı)

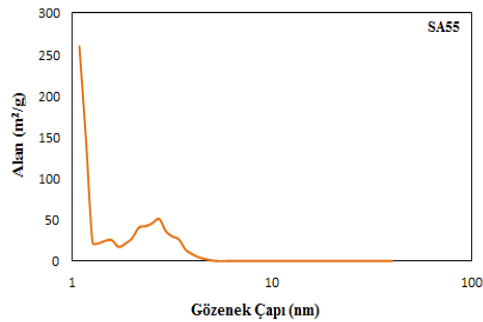
Şekil 4.36. Karbonize Maddelerin 800°C Sıcaklıkta KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA22, SA3, SA23, SA24, SA6, SA42, SA59, SA43, SA63, SA44, SA60, SA45, SA61, SA46, SA62) Aktif Karbonların Por Dağılımlar



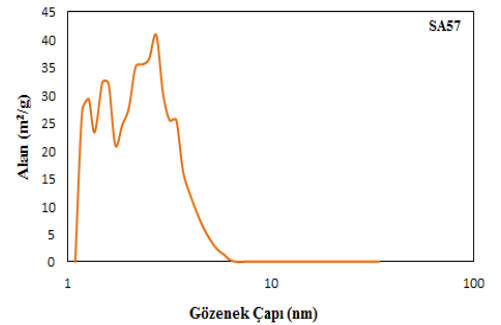
SA51. (Hammadde, 1/1 Emdirme Oranı)



SA53. (Hammadde, 1/2 Emdirme Oranı)



SA55. (Hammadde, 1/3 Emdirme Oranı)



SA57. (Hammadde, 1/4 Emdirme Oranı)

Şekil 4.37. Hammaddelerin 800°C Sıcaklıkta KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA51, SA53, SA55, SA57) Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon İzotermi

Por dağılımları grafiklerinde gözenek boyut dağılımları genellikle 10 nm'nin altında oluşmuştur. Bu gözeneklerin kapladıkları yüzey alanları Çizelge 4.10'daki BET yüzey alanı tablosundada görülmektedir.

4.3.2.5. KOH Aktivasyonu ile Üretilen Aktif Karbonların Elementel Analiz Sonuçları

Çizelge 4.11'de karbonize ve hammaddelerin 800 °C sıcaklıklarda potasyum hidroksit kullanılarak gerçekleştirilen aktivasyon işlemi ile sentezlenen aktif karbonların elementel analiz sonuçları gösterilmektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre bütün aktif karbon numunelerinde karbon içeriği fazladır.

Çizelge 4.11. KOH Aktivasyonu ile Sentezlenen Aktif Karbonların Elementel Analizleri

Karbonize Sıcaklıklar (°C)	Emdirme Oranları	Aktivasyon Sıcaklıkları	Aktif Karbon Numune Kodları	Karbon % C	Hidrojen % H	Azot % N	Kükürt % S	Oksijen % O
Orijinal Biyokütle				50.45	5.69	0.07	-	43.79
300	1:1	800	SA22	62.20	0.50	-	-	37.30
300	1:2	800	SA3	84.20	0.63	0.32	-	14.85
300	1:3	800	SA23	69.81	1.52	0.25	-	28.42
300	1:4	800	SA24	71.40	0.82	0.22	-	27.56
400	1:2	800	SA6	68.49	0.73	-	-	30.78
400	1:3	800	SA42	68.41	1.08	0.03	-	30.48
400	1:4	800	SA59	83.84	1.64	0.34	-	14.18
500	1:3	800	SA43	64.86	0.90	0.38	-	33.86
500	1:4	800	SA63	63.86	1.41	0.09	-	34.64
600	1:3	800	SA44	74.56	0.81	0.15	-	24.48
600	1:4	800	SA60	75.94	1.48	0.04	-	22.54
700	1:3	800	SA45	60.58	0.71	-	-	38.71
700	1:4	800	SA61	76.42	0.93	0.14	-	22.51
800	1:3	800	SA46	82.76	0.80	-	-	16.44
800	1:4	800	SA62	72.19	1.05	0.12	-	26.64
-	1:1	800	SA51	72.83	1.11	0.44	-	25.62
-	1:2	800	SA53	53.15	1.41	0.28	-	45.16
-	1:3	800	SA55	46.51	0.88	0.72	-	51.89
-	1:4	800	SA57	64.56	1.39	1.34	-	32.71

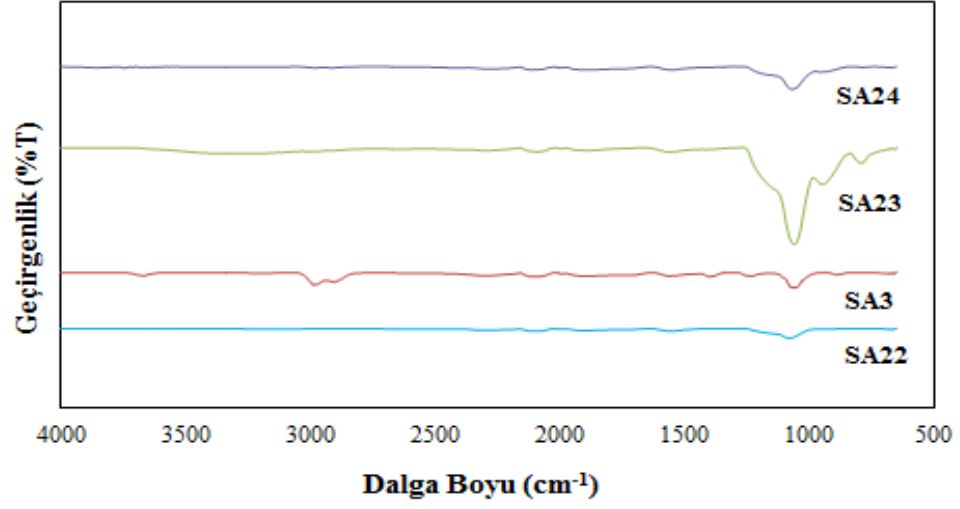
Çizelge 4.12’de karbonize ve hammaddelerin 500°C ve 700 °C sıcaklıklarda fosforik asit kullanılarak gerçekleştirilen aktivasyon işlemi sonucunda elde edilen aktif karbonların külsüz kuru temel üzerinden elemental analiz sonuçları gösterilmektedir.

Çizelge 4.12. KOH Aktivasyonu ile Sentezlenen Aktif Karbonların Külsüz Kuru Temel Üzerinden Elemental Analiz Sonuçları

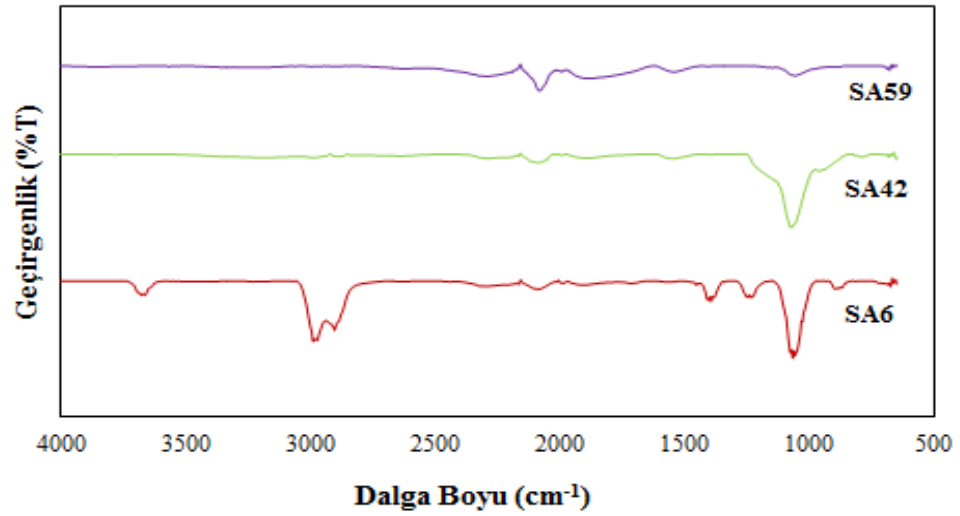
Karbonize Sıcaklıklar (°C)	Emdirme Oranları	Aktivasyon Sıcaklıkları	Aktif Karbon Numune Kodları	Karbon % C	Hidrojen % H	Azot % N	Kükürt % S	Oksijen % O
Orijinal biyokütle				50.45	5.69	0.07	-	43.79
300	1:1	800	SA22	64.82	0.52	-	-	34.66
300	1:2	800	SA3	85.71	0.64	0.33	-	13.32
300	1:3	800	SA23	83.66	1.82	0.3	-	14.22
300	1:4	800	SA24	79.17	0.91	0.24	-	19.68
400	1:2	800	SA6	69.60	0.75	-	-	29.65
400	1:3	800	SA42	76.05	1.20	0.03	-	22.72
400	1:4	800	SA59	87.73	1.72	0.35	-	10.20
500	1:3	800	SA43	69.25	0.96	0.41	-	29.38
500	1:4	800	SA63	66.36	1.47	0.09	-	32.08
600	1:3	800	SA44	77.53	0.84	0.16	-	21.47
600	1:4	800	SA60	78.60	1.53	0.04	-	19.83
700	1:3	800	SA45	66.21	0.78	-	-	33.01
700	1:4	800	SA61	78.50	0.96	0.14	-	20.40
800	1:3	800	SA46	83.76	0.81	-	-	15.43
800	1:4	800	SA62	73.63	1.07	0.12	-	25.18
-	1:1	800	SA51	80.00	1.22	0.48	-	18.30
-	1:2	800	SA53	59.02	1.57	0.31	-	39.10
-	1:3	800	SA55	60.23	1.14	0.93	-	37.70
-	1:4	800	SA57	68.84	1.48	1.43	-	28.25

4.3.2.6. KOH Aktivasyonu ile Sentezlenen Aktif Karbonların FTIR Analizleri Ve Sonuçları

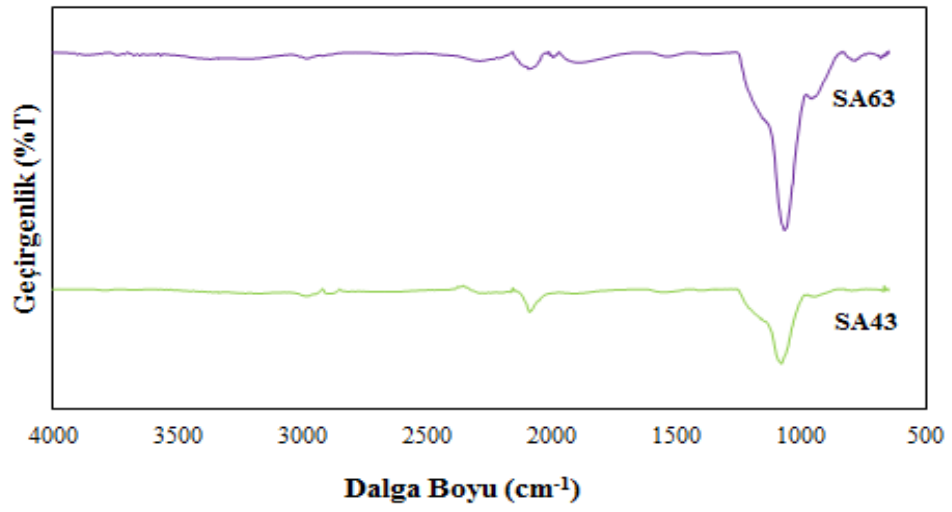
800°C aktivasyon sıcaklığında karbonize maddelere 1/3 ve 1/4 emdirme oranlarında uygulanan potasyum hidroksit aktivasyonu sonucu sentezlenen (Şekil 4.38, 4.39, 4.40, 4.41, 4.42, 4.43’de yer alan) aktif karbonlar ile 800°C aktivasyon sıcaklığında hammaddelere farklı emdirme oranlarında potasyum hidroksit aktivasyonu uygulanmasıyla elde edilen (Şekil 4.44’te gösterilen) aktif karbonların fonksiyonel grupları aşağıdaki grafiklerde sırasıyla gösterilmektedir.



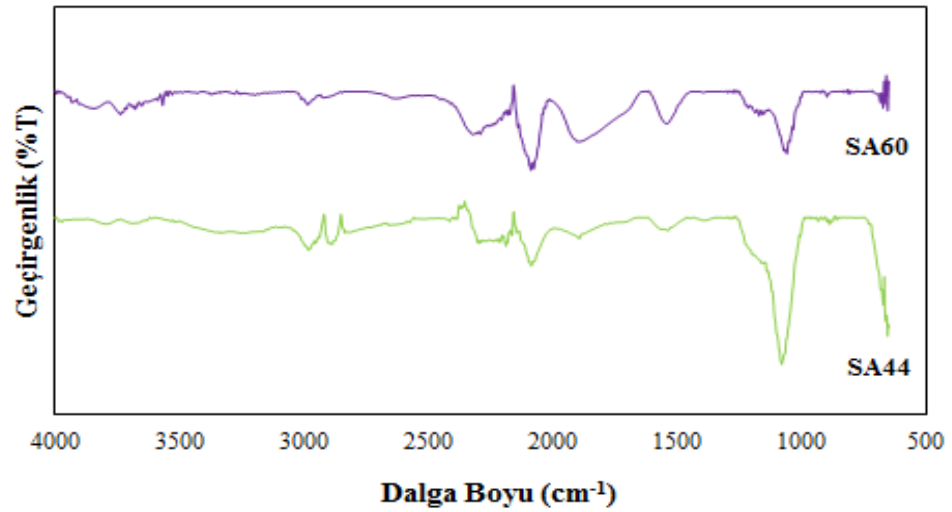
Şekil 4.38. 300°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/2, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA22, SA3, SA23, SA24) Aktif Karbonların FTIR Analizleri



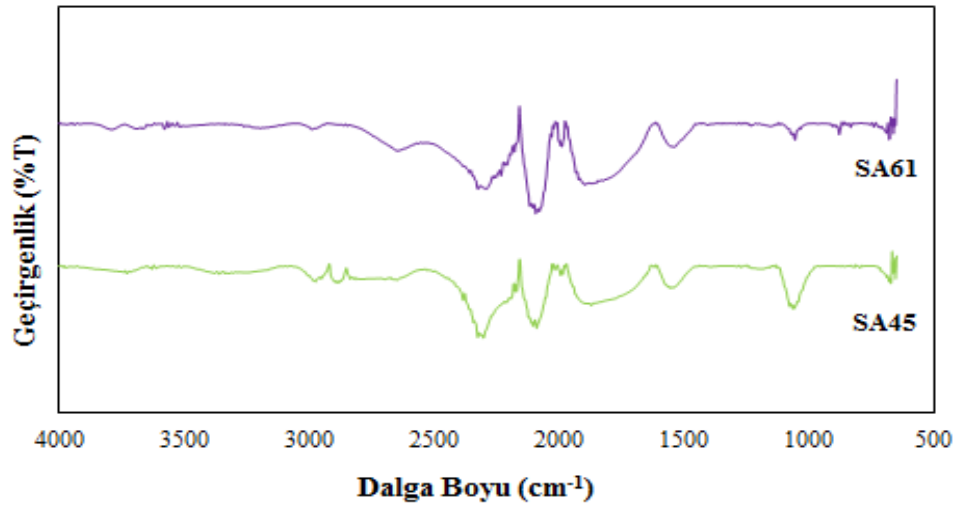
Şekil 4.39. 400°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/2, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA6, SA42, SA59) Aktif Karbonların FTIR Analizleri



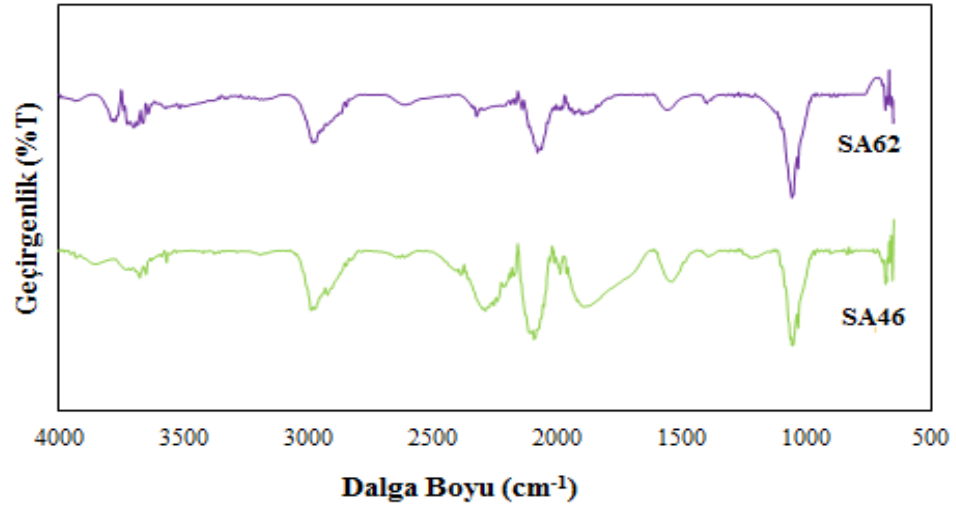
Şekil 4.40. 500°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA43, SA63) Aktif Karbonların FTIR Analizleri



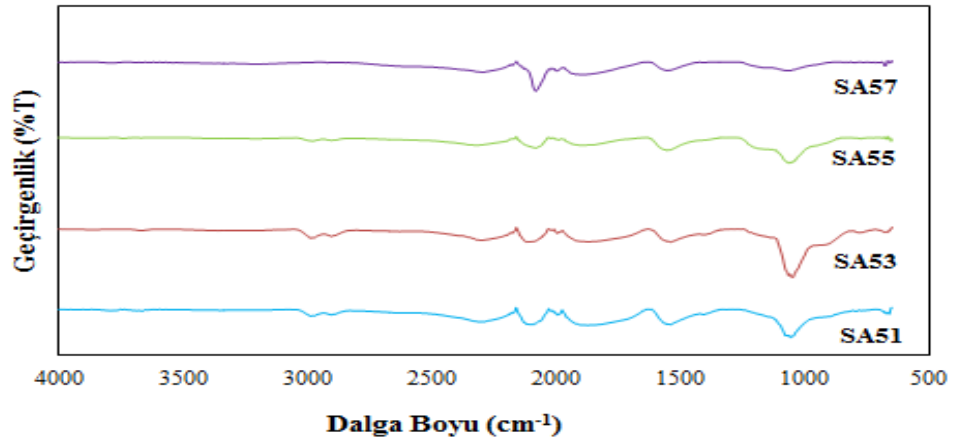
Şekil 4.41. 600°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA44, SA60) Aktif Karbonların FTIR Analizleri



Şekil 4.42. 700°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA45, SA61) Aktif Karbonların FTIR Analizleri



Şekil 4.43. 800°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA46, SA62) Aktif Karbonların FTIR Analizleri



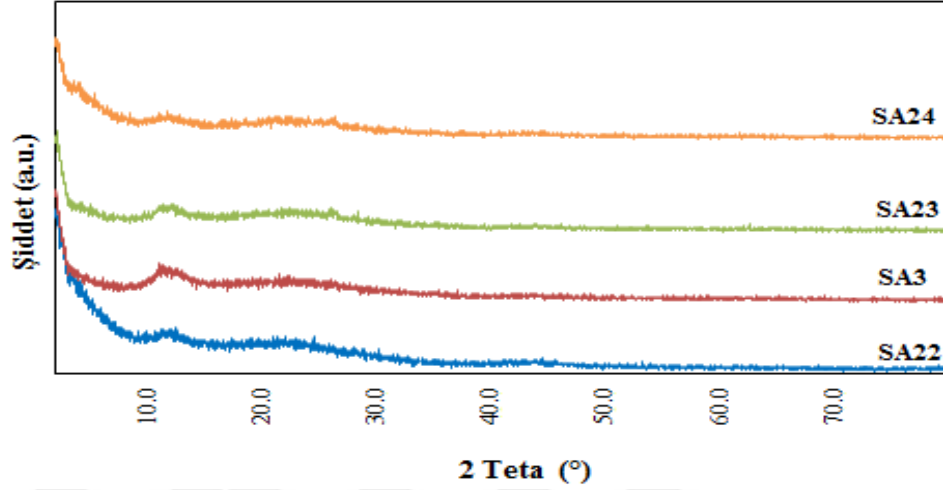
Şekil 4.44.Hammaddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1,1/2,1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA51, SA53, SA55, SA57) Aktif Karbonların FTIR Analizleri

Şekil 4.38, 4.39, 4.40, 4.41, 4.42, 4.43, 4.44'de gösterildiği gibi ftir spektrumlarında yer alan pikler sırasıyla şu şekildedir. 3500 cm⁻¹civarında meydana gelen görülen pik hidroksil piki olarak tanımlanıp O-H gerilimi ile bağlantılı olup sentezlenen aktif karbonların nem yanında yapısında yer alan fenolik grupların varlığını göstermektedir. 2920 cm⁻¹ civarındaki pikler alifatik C-H gerilmesine aittir. Yaklaşık 1600 cm⁻¹ deki pikler C=C pikleriyle C=O piklerinin üst üste gelmesi 1100-1150 cm⁻¹ civarındaki küçük pikler ise alkoller, eter içindeki C-O ve fenolik gruplardaki C-OH ve O-H gerilimlerinden meydana gelmektedir. Yaklaşık 1000 cm⁻¹ dalga boyunda gözlenen geniş ve keskin pik genellikle inorganik yapıların (M-O-M) bulunduğu göstermektedir. Dolayısıyla kül miktarının artması bu piklerin artmasına neden olmaktadır.

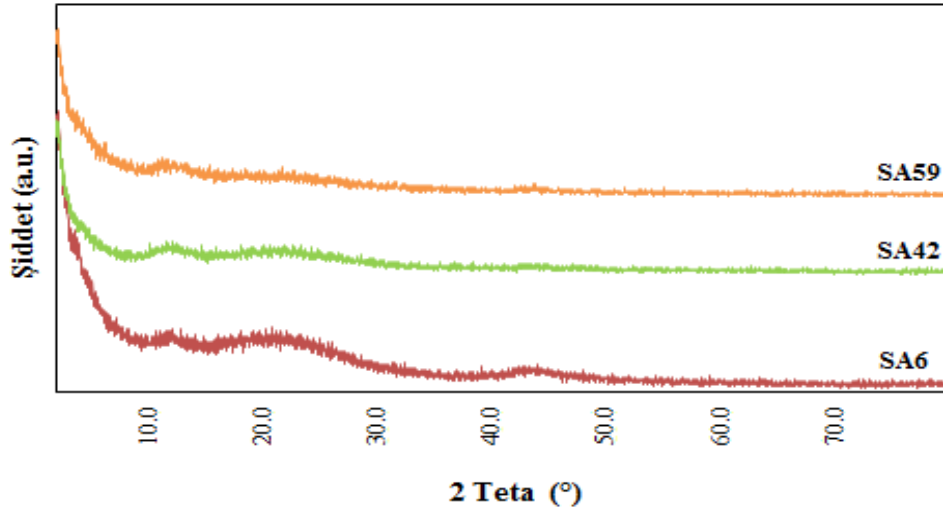
4.3.2.7. KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Aktif Karbonların XRD Analizleri Ve Sonuçları

800°C aktivasyon sıcaklığı ve farklı sıcaklıklarda karbonize maddelere 1/3 ve 1/4 emdirme oranlarında uygulanan potasyum hidroksit aktivasyonu sonucu sentezlenen aktif karbonların XRD spektrumları Şekil 4.45, 4.46, 4.47, 4.48, 4.49, 4.50 gösterilmektedir.

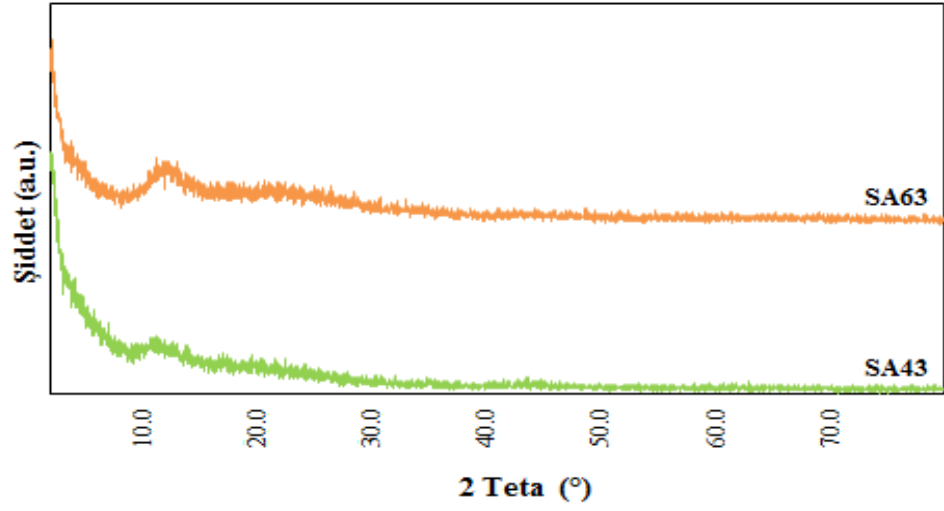
800°C aktivasyon sıcaklığında hammaddelere 1/1, 1/2, 1/3, 1/4 emdirme oranlarında uygulanan potasyum hidroksit aktivasyonu sonucu sentezlenen aktif karbonların XRD spektrumları Şekil 4.51’de gösterilmektedir.



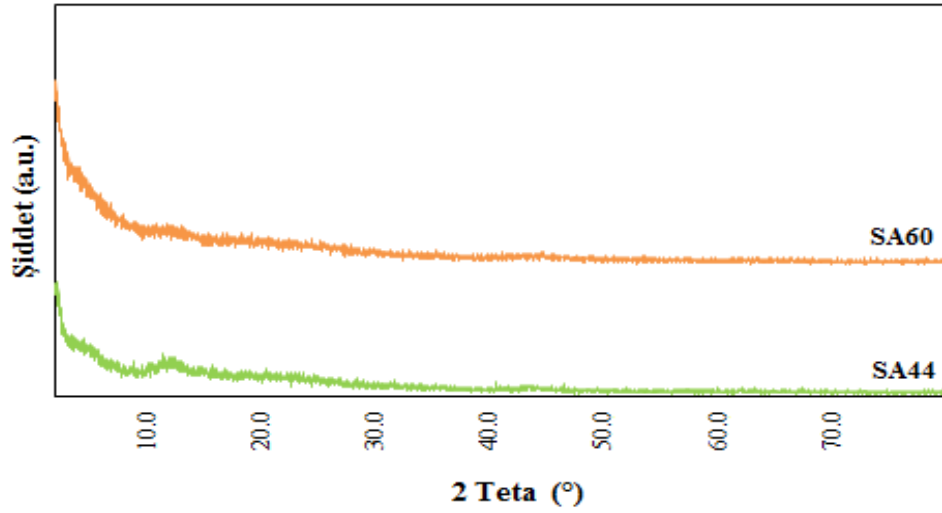
Şekil 4.45. 300°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1, 1/2, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA22, SA3, SA23, SA24) Aktif Karbonların XRD Analizleri



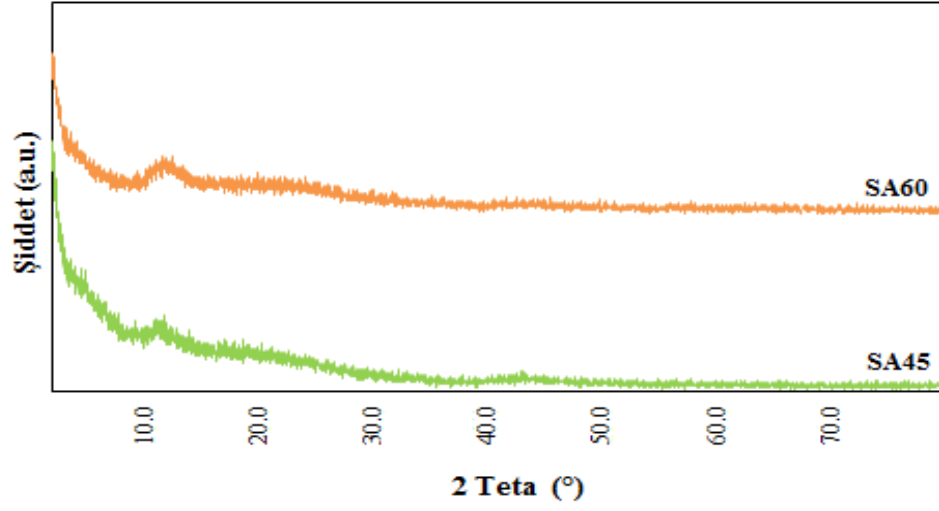
Şekil 4.46. 400°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/2, 1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA6, SA42, SA59) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri



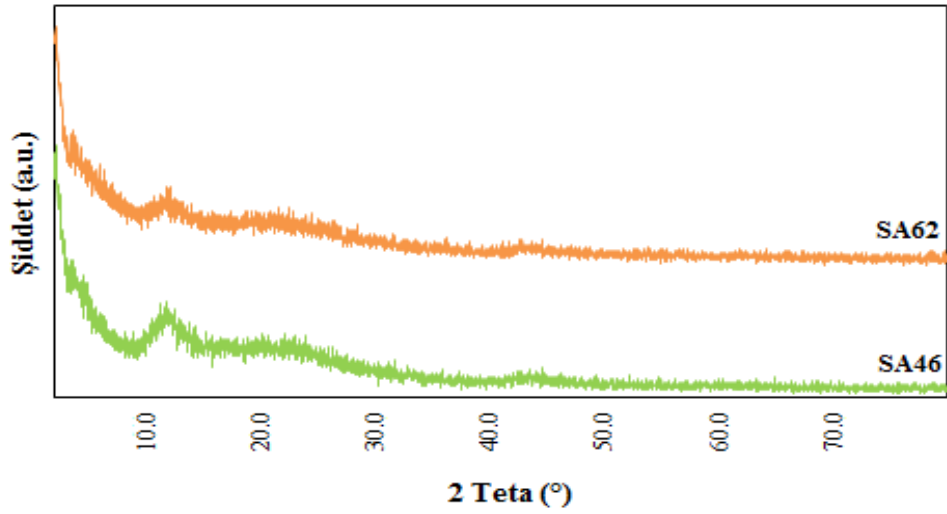
Şekil 4.47. 500°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA43, SA63) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri



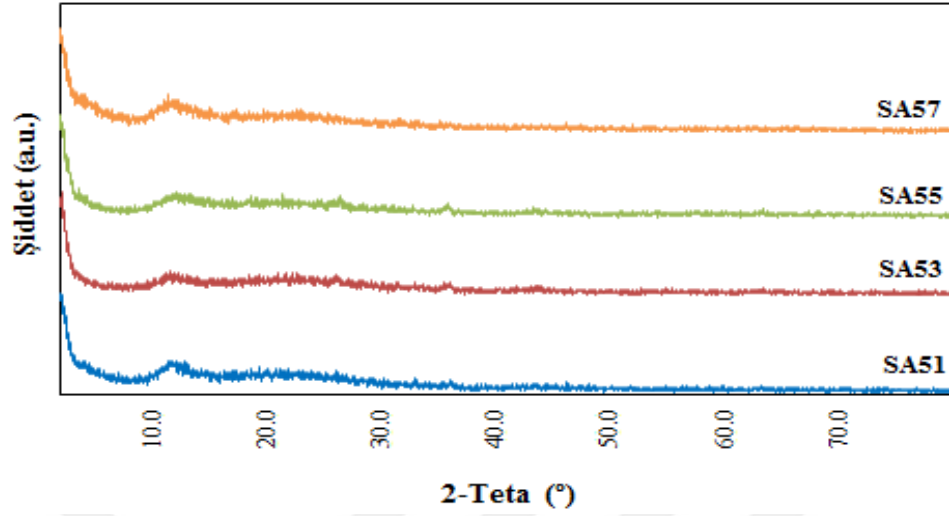
Şekil 4.48. 600°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA44, SA60) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri



Şekil 4.49. 700°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA45, SA61) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri



Şekil 4.50. 800°C Sıcaklıktaki Karbonize Maddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA46, SA62) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri

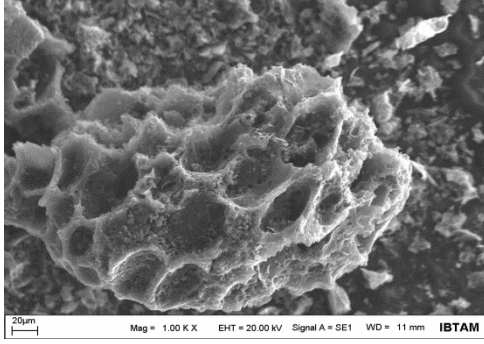


Şekil 4.51. Hammaddelerin 800°C Aktivasyon Sıcaklığında Ve (1/1,1/2,1/3, 1/4) Emdirme Oranlarında KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Kodları (SA51, SA53, SA55, SA57) Olan Aktif Karbonların XRD Analizleri

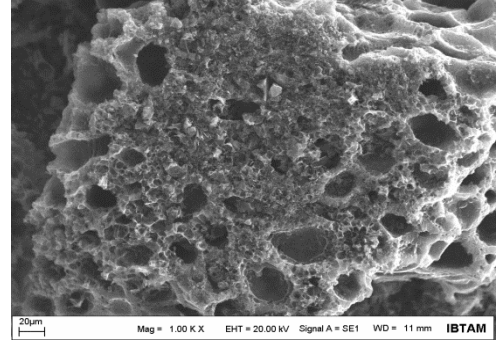
Şekil 4.45, 4.46, 4.47, 4.48, 4.49, 4.50, 4.51’de görülen XRD izlerinden tüm aktif karbon numunelerinin amorf yapıda olduğu görülmüştür. Fosforik asidin aksine kül değeri düşük olduğu için kristal yapı mevcut değildir. Tüm örneklerde iki farklı amorf birim görülmektedir. Fosforik asit aktivasyonunda 3 farklı amorf birim mevcut iken KOH aktivasyonunda iki farklı amorf birim çıkması KOH ile yapı düzenlenmesinin daha fazla olması ile açıklanabilir. Amorf piklerin geniş olmaması daha yayvan ve dar olması makromoleküler yapının grafit benzer düzlemsel bir makromoleküler yapıda düzenlendiğini göstermektedir.

4.3.2.8.KOH Aktivasyonu İle Üretilen Aktif Karbonların SEM Analizleri Ve Sonuçları

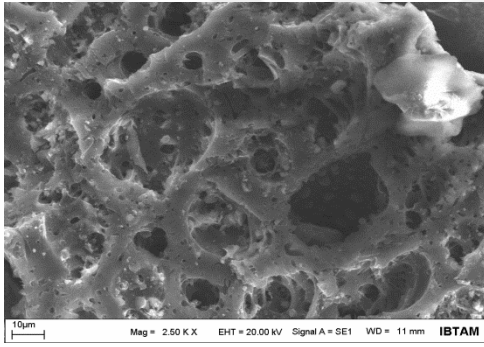
Ham ve karbonize edilen şeftali çekirdeği kabuklarının yüzey özelliklerini ifade etmek için çekilen Şekil 4.52 ve 4.53’te 800°C sıcaklıktaki potasyum hidroksit ile sentezlenen aktif karbonların Sem görüntüleri yer almaktadır.



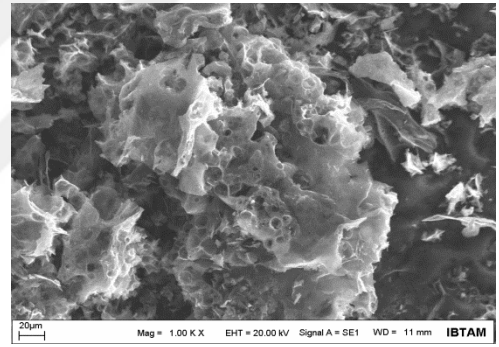
SA22. (300 °C Karbonize Sıcaklık,
1/1 Emdirme Oranı)



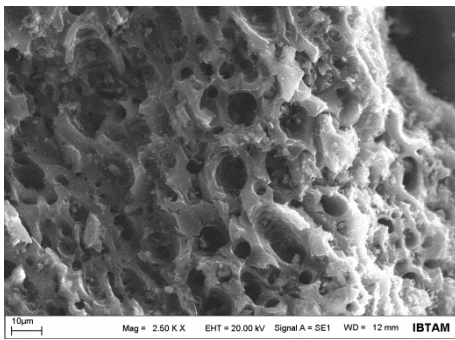
SA3. (300 °C Karbonize Sıcaklık,
1/2 Emdirme Oranı)



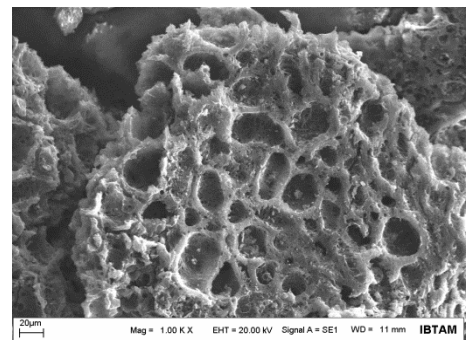
SA23. (300 °C Karbonize Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



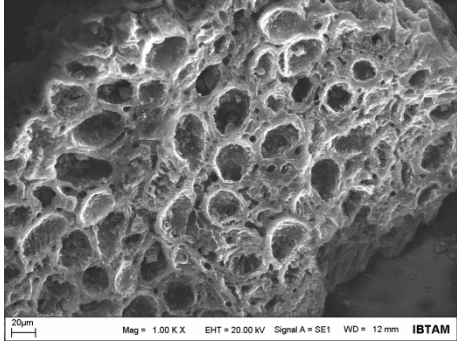
SA24. (300 °C Karbonize Sıcaklık,
1/4 Emdirme Oranı)



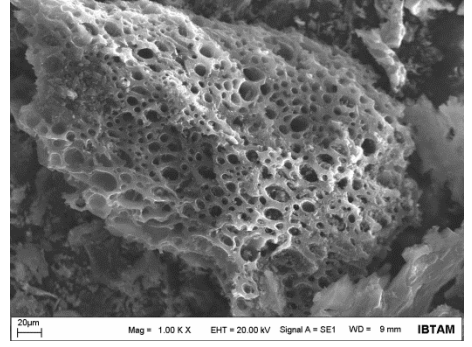
SA6. (400 °C Karbonize Sıcaklık,
1/2 Emdirme Oranı)



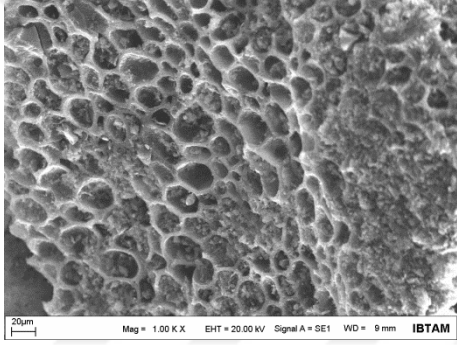
SA42. (400 °C Karbonize Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



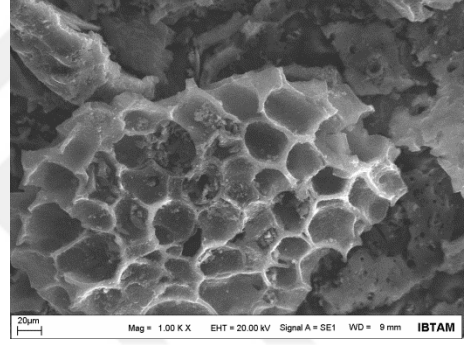
SA59. (400 °C Karbonize Sıcaklık,
1/4 Emdirme Oranı)



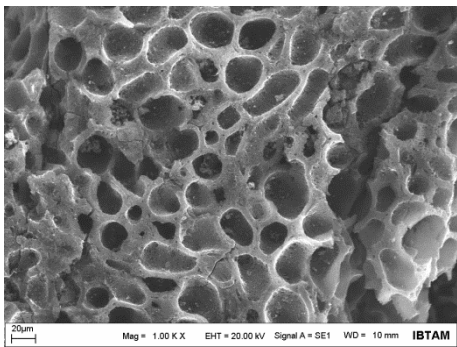
SA43. (500 °C Karbonize Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



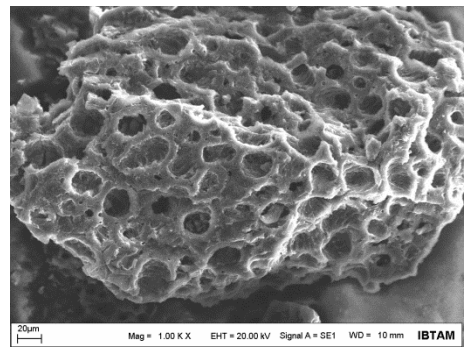
SA63. (500 °C Karbonize Sıcaklık,
1/4 Emdirme Oranı)



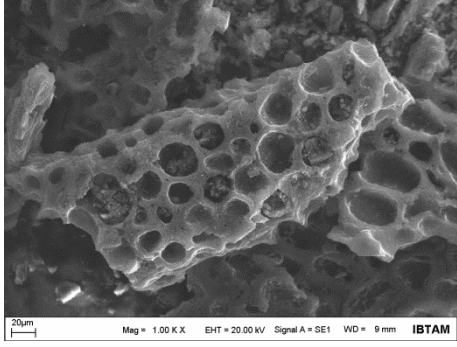
SA44. (600 °C Karbonize Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



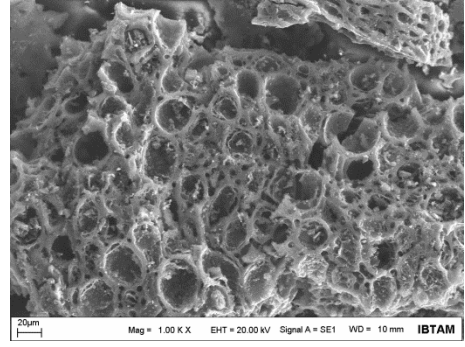
SA60. (600 °C Karbonize Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



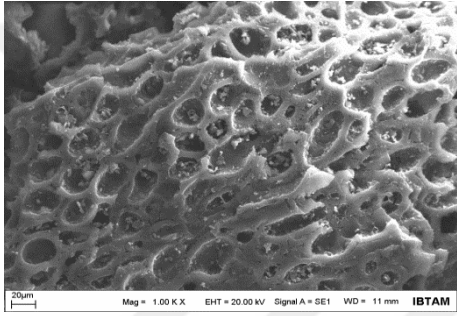
SA45. (700 °C Karbonize Sıcaklık,
1/3 Emdirme Oranı)



SA61. (700 °C Karbonize Sıcaklık, 1/4 Emdirme Oranı)

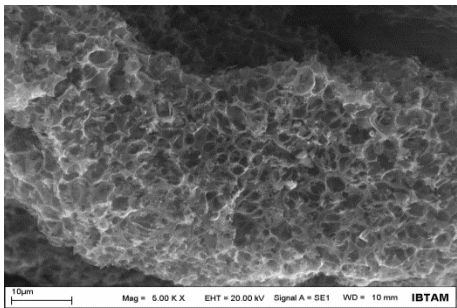


SA46. (800 °C Karbonize Sıcaklık, 1/3 Emdirme Oranı)

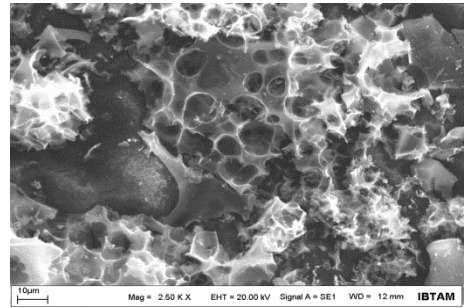


SA62. (800 °C Karbonize Sıcaklık 1/4 Emdirme Oranı)

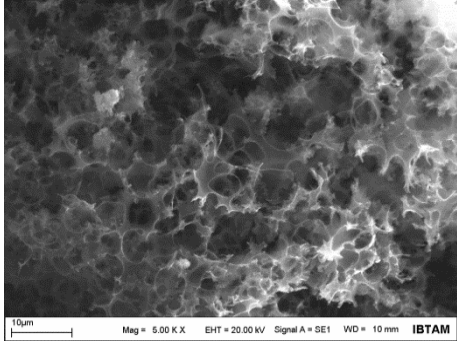
Şekil 4.52. Karbonize Maddelerin 800°C Sıcaklıkta KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen (SA22, SA3, SA23, SA24, SA6, SA42, SA59, SA43, SA63, SA44, SA60, SA45, SA61, SA46, SA62) Aktif Karbonların Sem Görüntüleri



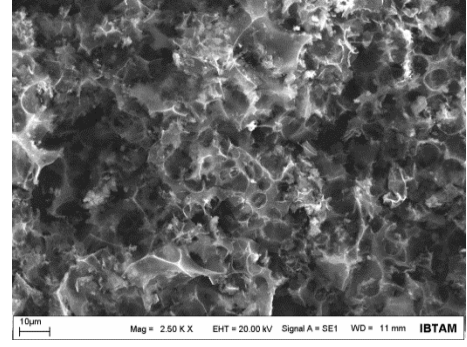
SA51. (Hammadde, 1/1 Emdirme Oranı)



SA53. (Hammadde, 1/2 Emdirme Oranı)



SA55. (Hammadde, 1/3 Emdirme Oranı)



SA57. (Hammadde, 1/4 Emdirme Oranı)

Şekil 4.53. Hammaddelerin 800° C Sıcaklıkta KOH Aktivasyonu İle EldeEdilen (SA51, SA53, SA55, SA57) Aktif Karbonların Sem Görüntüleri

KOH kimyasal aktivasyonu sonucunda sentezlenen aktif karbonların SEM görüntülerinde genel olarak yapıların gözenekli ve gözeneklerin düzgün ve homojen bir şekilde dağıldığını görülmektedir. Ancak gözenek yapısındaki düzenlilik fosforik asit aktivasyonundaki kadar düzenli değildir. Bunun nedeni KOH ile yapı düzenlenmesinin daha fazla olması ile açıklanabilir. Ancak gözenekler daha derin ve mikro-mezo gözenek ağırlıklıdır. Bu durum yüzey alanını artırmaktadır.

KOH aktivasyonunda mezo gözeneklerin kapladıkları hacimlerin daha fazla olduğu Çizelge 4.10'da da görülmektedir.

4.3.2.9. KOH Aktivasyonu İle Elde Edilen Aktif Karbonların pH Değerleri Ve Adsorpsiyon Kapasitelerinin Sonuçları

Ham ve karbonize maddelerden 800°C aktivasyon sıcaklığında KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların pH değerleri ve her bir aktif karbonun metilen mavi boyarmaddesiyle gerçekleşen adsorpsiyon işlemi sonunda ayrı ayrı adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanarak Çizelge 4.13'te gösterilmiştir. Potasyum hidroksit aktivasyonu ile elde edilen tüm örneklerin pH değerleri fosforik asit aktivasyonundan elde edilen aktif karbon örneklerine göre daha yüksektir. Yüzey alanı arttıkça pH değerinin yükselmesi asidik karakterdeki fonksiyonel grupların azaldığını göstermektedir.

Çizelge 4.13. KOH Aktivasyonu ile Üretilen Aktif Karbonların pH Değerleri Ve Metilen Mavi Adsorpsiyon İşlemi Sonucunda Meydana Gelen Aktif Karbonun Adsorpsiyon Kapasiteleri

Karbonize Sıcaklıklar (°C)	Emdirme Oranları	(KOH) Aktivasyon Sıcaklıkları	Aktif Karbon Kodları	S _{BET} (m ² /g)	Adsorbsiyon Kapasitesi (mg/g)	pH
300	1:1	800	SA22	864.74	350.76	5.63
300	1:2	800	SA3	1114.23	482.36	5.08
300	1:3	800	SA23	895.56	324.52	4.89
300	1:4	800	SA24	1247.13	469.13	4.83
400	1:2	800	SA6	965.78	351.99	5.49
400	1:3	800	SA42	977.69	422.1	5.69
400	1:4	800	SA59	2091.97	497.58	5.19
500	1:3	800	SA43	1389.58	499.63	5.55
500	1:4	800	SA63	1166.66	393.95	6.52
600	1:3	800	SA44	1345.31	499.28	5.44
600	1:4	800	SA60	1657.24	499.6	5.51
700	1:3	800	SA45	1272.94	499.63	5.75
700	1:4	800	SA61	1651.07	499.97	6.24
800	1:3	800	SA46	1171.41	499.01	6.16
800	1:4	800	SA62	1277.18	499.44	5.72
-	1:1	800	SA51	902.88	386.02	4.78
-	1:2	800	SA53	876.08	354.45	5.70
-	1:3	800	SA55	1584.32	451.21	5.54
-	1:4	800	SA57	1878.19	474.99	5.87

4.4. Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları ve Sonuçları

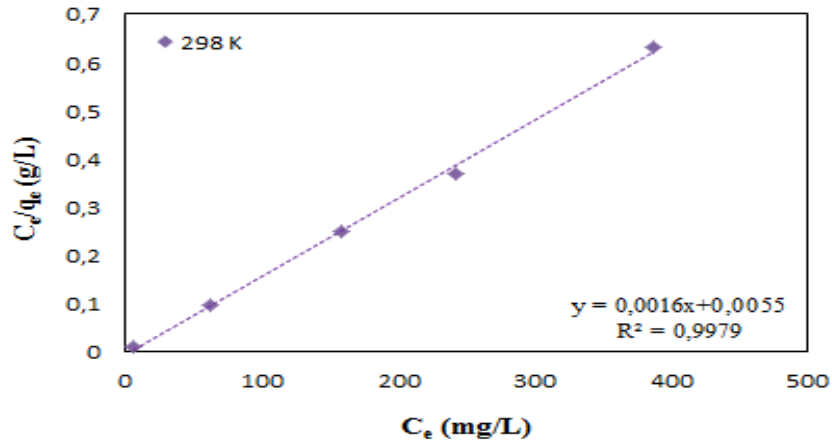
Kinetik çalışması en yüksek yüzey alanına sahip SA59 (Şeftali çekirdeği kabuğu 400°C 100 ml/dk N₂ ile karbonizasyon ve 800°C 100 ml/dk KOH ile etkileştirilerek hazırlanan) aktif karbonu için yapılmıştır.

4.4.1. Adsorbsiyon İzoterm Çalışması Ve Sonuçları

Adsorpsiyon izoterm modelini bulmak için ilk olarak 1000 mg/L standart çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan standart çözeltiden başlangıç koşulları 600 mg/L, 700 mg/L, 800 mg/L, 900 mg/L, 1000 mg/L olacak şekilde ayrı ayrı 100 ml'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Magnet atılan 100 ml'lik erlenlere hazırlanan çözeltiler aktararak içlerine SA59 kodlu aktif karbondan yaklaşık 0,1 gram tartılıp oda sıcaklığında (298 K) eklenmiştir.

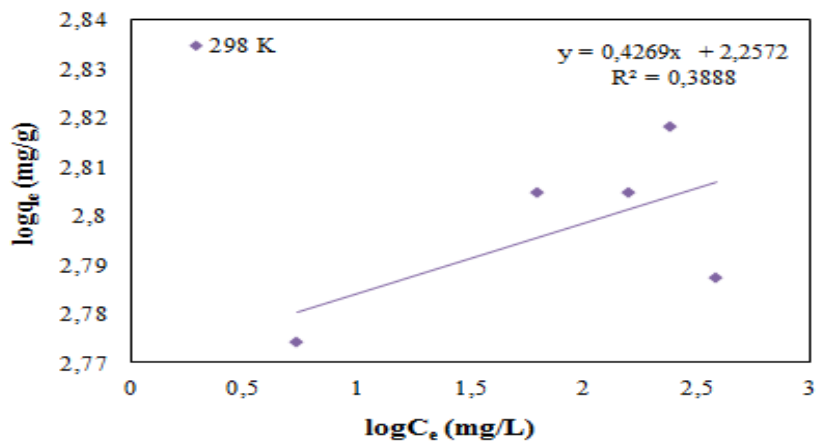
Karıştırma hızı 400 devir/dk olan karıştırıcıda yaklaşık 2 saat karıştırılan çözeltiler UV-VİS ölçülmüştür. Ölçülen değerler Lagmuir ve Freundlic denklemlerine göre grafikleri Şekil 4.54 ve Şekil 4.55'te çizilmiş ve Çizelge 4.14'e göre kıyaslama yapılmıştır.

298 K sıcaklığında metilen mavi adsorpsiyonu için eşitlik 2.26'ya göre çizilen Langmuir izoterm grafiği Şekil 4.54 'deki gibidir.



Şekil 4.54. Lagmuir Adsorpsiyon İzotermi

298 K sıcaklığında metilen mavi adsorpsiyonu için eşitlik 2.24'e göre çizilen Frenundlich izoterm grafiği Şekil 4.55'deki gibidir.



Şekil 4.55. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Çizelge 4.14. Lagmuir Ve Freundlich İzoterm Değerleri

T (K)	C ₀ (mg/L)	Lagmuir İzotermi				Freundlich İzotermi		
		R _L	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	K _F (L/g)	1/n	R ²
298	600	0.0057	625	0.2909	0.9979	180.80	0.4269	0.3888
	700	0.0049						
	800	0.0042						
	900	0.0038						
	1000	0.0034						

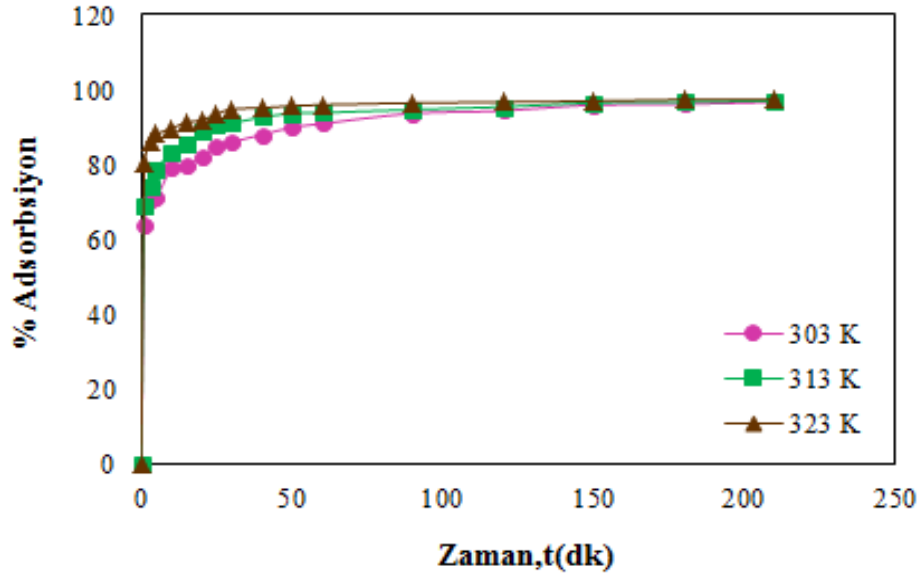
Çizelge 4.16’da Lagmuir ve Freundlich denklemleri ile hesaplanan izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları gösterilmektedir.

Her iki izotermin korelasyon katsayıları (R²) kıyaslandığı zaman Lagmuir izoterm modelinin R²’sinin Freundlich izoterm modelinin modelinin R²’sinden daha büyük ve 1’e yakın olduğu görülmektedir. Bu nedenle SA59 kodlu aktif karbonun (farklı başlangıç konsantrasyonları ve oda sıcaklığında) metilen mavisi ile gerçekleştirdiği adsorpsiyonu sonucunda Lagmuir izoterm modelinin daha uygun olduğutespit edilmiştir.

Lagmuir izoterm modelinde yer alan ayırma faktörünün 0<R_L<1 aralığında olması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.

4.4.2. Adsorplanan Madde Miktarının Zamanla Değişimi

303 K, 313 K, 323 K olmak üzere üç farklı sıcaklık için 700 mg/L ‘lik metilen mavisi çözeltisi hazırlanmış ve 1 gram SA59 kodlu aktif karbon numunesi konularak ölçümler alınmış ve adsorblanan miktarlar % şeklinde hesaplanarak Şekil 4.56’’daki gibi zamana karşı grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 4.56. Zamana Karşı Yüzde Adsorblanan Madde Miktarı

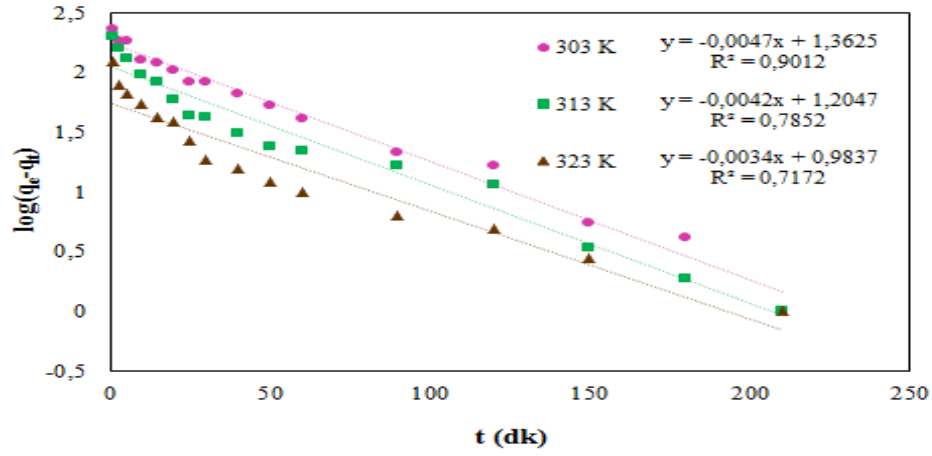
Şekil 4.56'ya bakıldığında artan zamanla birlikte adsorplanan madde yüzdesi artmış ve her üç sıcaklık içinde 90. dk'da dengeye geldiği görülmüştür.

Sıcaklığın artması sonucunda SA59 kodlu aktif karbon numunesinin, 700 mg/L konsantrasyonunda metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorplama hızını artırmakta ve adsorpsiyon kısa sürede tamamlanmaktadır.

4.4.3. Kinetik Model Çalışma Ve Sonuçları

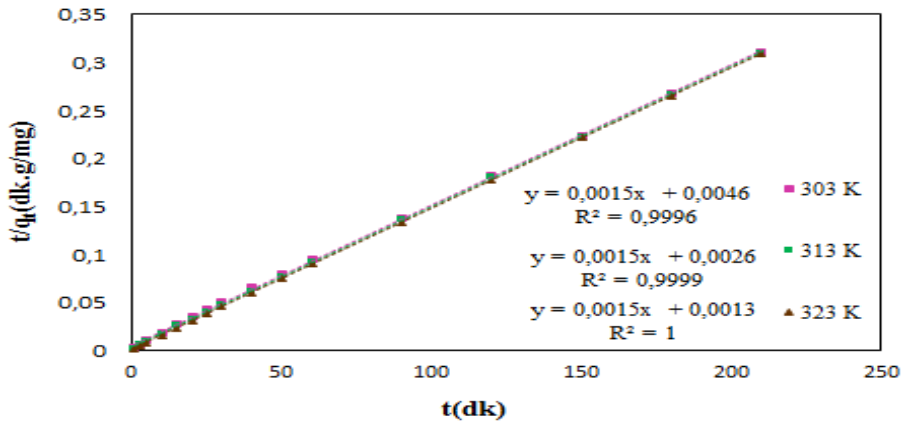
700 mg/L başlangıç derişimli metilen mavi çözeltisiyle farklı sıcaklıklar (303 K, 313 K, 323 K) için deneysel çalışma yapılarak kinetik model grafikleri (yalancı 1. mertebe ve yalancı 2. Mertebe) Şekil 4.57 ve 4.58'e göre çizilmiştir. Çizilen grafikler sonucu değerler Çizelge 4.13'te gösterilerek kıyaslama yapılmıştır.

Yalancı 1. Mertebe kinetik modeli eşitlik 2.33'e göre hesaplanarak Şekil 4.57'ye göre grafiği çizilmiştir.



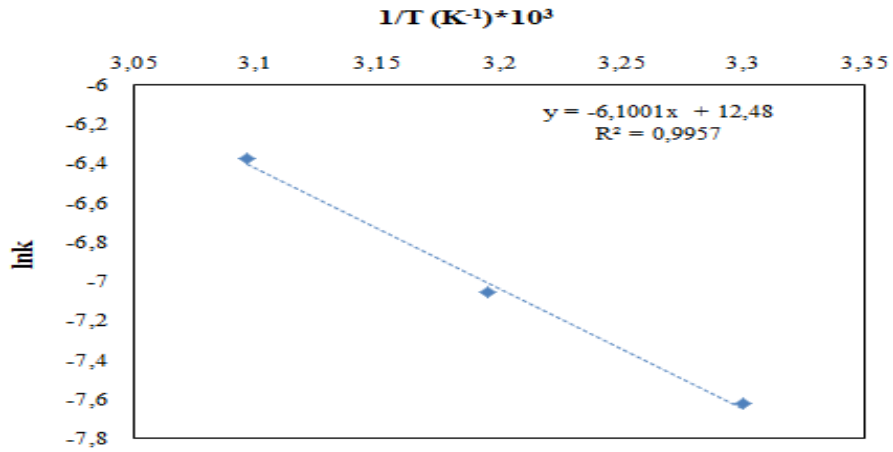
Şekil 4.57. Yalancı 1. Mertebe Kinetik Grafiği

Şekil 4.57’de gösterilen Yalancı 1. Mertebe kinetik grafiği denklem 2.33’e göre çizilerek hesaplamalar yapılmış ve değerler Çizelge 4.13’te gösterilmiştir.



Şekil 4.58. Yalancı 2. Mertebe Kinetik Grafiği

Şekil 4.58’de gösterilen Yalancı 2. Mertebe kinetik grafiği denklem 2.33’e göre çizilerek hesaplamalar yapılmış ve değerler Çizelge 4.15’e gösterilmiştir. Ayrıca aktivasyon enerjisini hesaplamak için eşitlik 2.36’ya göre hesaplamalar yapılmış ve Şekil 4.59’daki grafik çizilmiştir.



Şekil 4.59. Metilen Mavisi Adsorpsiyonunda Arrhenius Grafiği

Çizelge 4.15. Yalancı 1. Mertebe Ve Yalancı 2. Mertebe Kinetik Sonuçları

Sıcaklık (K)	q_e (mg/g) Deneyssel	Yalancı 1. Mertebe Kinetik Değerleri			Yalancı 2. Mertebe Kinetik Değerleri			
		q_e (mg/g)	k_1 (dk ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg*dk)	R^2	E_a kJ/mol
303 K	676.76	177.13	$1.08 \cdot 10^{-2}$	0.9832	666.67	$4.89 \cdot 10^{-4}$	0.9960	50.71
313 K	678.79	112.07	$1.15 \cdot 10^{-2}$	0.9595	666.67	$8.637 \cdot 10^{-4}$	0.9999	
323 K	681.24	63.28	$1.47 \cdot 10^{-2}$	0.8458	666.67	$1.72 \cdot 10^{-3}$	1	

Kinetik modeller (yalancı 1.mertebe ve yalancı 2.mertebe) içerisinde en uygun modelin tespit edilmesi için korelasyon sayıların (R^2) 1'e yakın olması ve deneysel olarak hesaplanan q_e değerlerinin Şekil 4.57 ve Şekil 4.58 grafik eşitliklerine göre hesaplanan q_e değerlerinin birbirine yakın olması gerekmektedir.

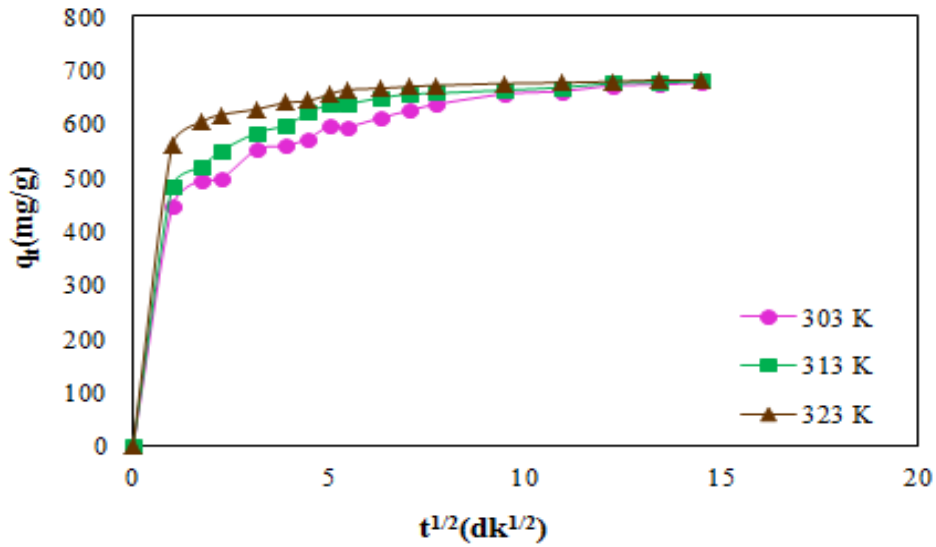
Çizelge 4.17 incelendiği zaman Yalancı 2. Mertebe modelin her üç sıcaklık (303 K, 313 K, 323 K) için q_e değerleri (666.67 mg/g, 666.67 mg/g, 666.67 mg/g), deneysel olarak hesaplanan q_e değerlerine (676.76 mg/g, 678.79 mg/g, 681.24 mg/g) yakın ve R^2 'leride 1'e yakın olması nedeniyle bu çalışma için en uygun modelin Yalancı 2. Mertebe Kinetik Modeli olduğu tespit edilmiştir.

Sistemin aktivasyon enerjisi denklem 2.36'ya bağı olarak Yalancı 2.Mertebe kinetik modelindeki hız sabitlerinin (k_2),sıcaklıklara (303 K,313 K,323 K) karşı grafiğe geçirilmesiyle 50.71kj/mol olarak bulunmuştur. Literatürde genellikle fiziksel adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi 5-40 kj/mol, kimyasal adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi 40-800 kj/mol arasında olduğu ifade edilmektedir [76].

Hesaplanan aktivasyon enerjisi 50.71 kj/mol olduğu için metilen mavi çözeltisinin SA59 kodlu aktif karbon ile adsorpsiyonunun kimyasal adsorpsiyon olarak gerçekleştiğini ispatlamaktadır.

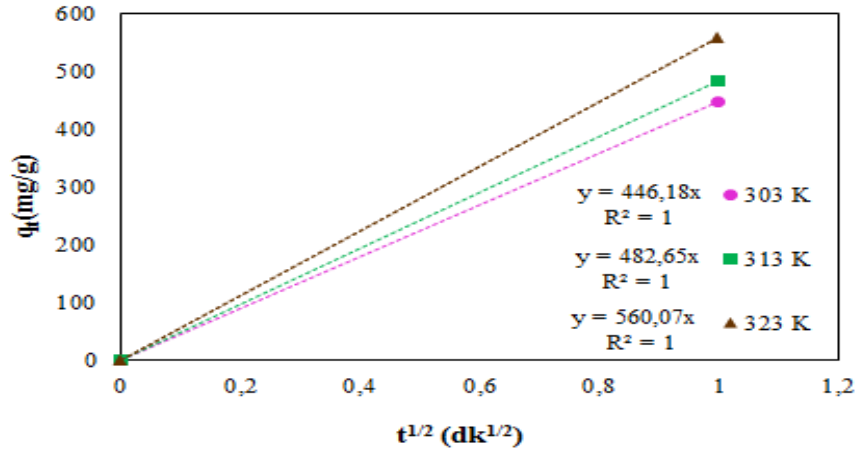
4.4.4. Partikül İçi Difüzyon Kinetik Çalışma Ve Sonuçları

700 mg/L başlangıç derişimli metilen mavi çözeltisiyle farklı sıcaklıklar (303 K,313 K,323 K) için deneysel çalışma yapılarak partikül içi difüzyon grafiği tüm bölgeleriyle birlikte Şekil 4.60 'da genel olarak gösterilmiştir.



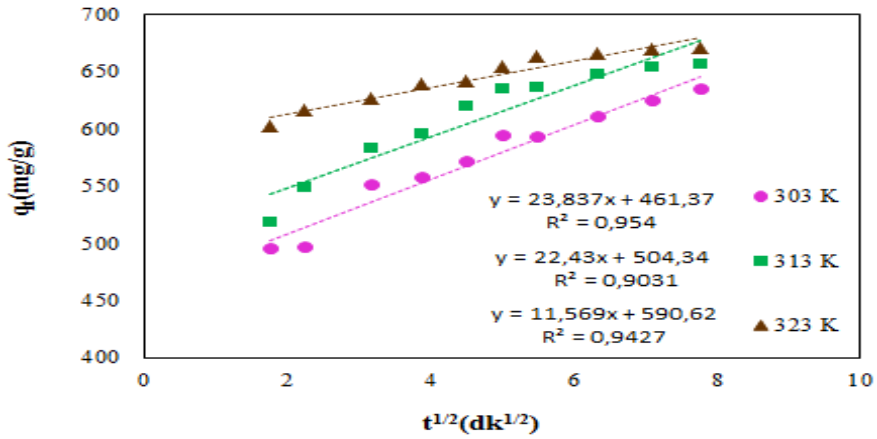
Şekil.4.60. Partikül İçi Difüzyon Kinetik Grafiğinin Genel Gösterimi

Çözelti adsorbsiyonlarında , istenilen taneciğin adsorban tarafından adsorblanabilmesi zamana bağı olarak genellikle 3 bölgede gerçekleşmekte ve her bir bölge Şekil 4.61, 4.62 ve 4.63 olmak üzere 3 ayrı grafikte çizilerek eşitlik 2.37'ye göre gerekli hesaplamalar yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.16'da gösterilmiştir.



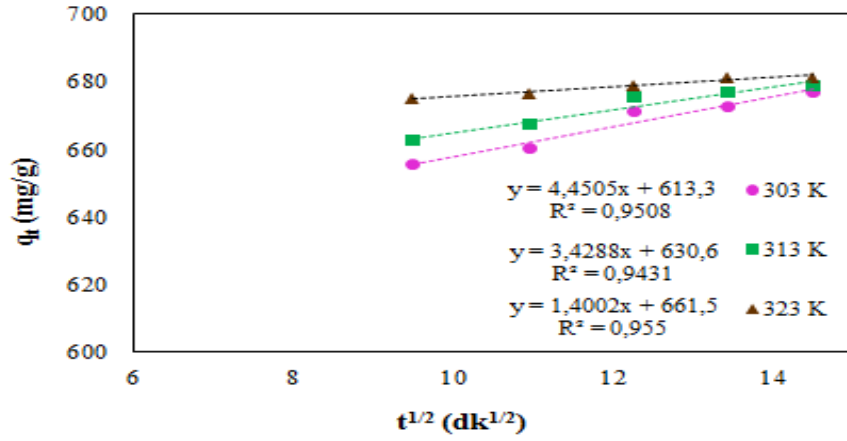
Şekil.4.61. **A Bölgesi.** Sınır Difüzyon (Adsorban Moleküllerinin Katı Yüzeyine Adsorpsiyonu) Grafiği

Şekil 4.61’de çizilen A bölgesinde; Adsorblanacak taneciklerin sınır tabaka ile çevrelenip adsorbentin yüzeyine difüzyonu sonucu Film Difüzyonu yada Sınır Tabaka Difüzyonu gerçekleşmektedir.



Şekil.4.62. **B Bölgesi.** Partikül İçi Difüzyon (Katı Yüzeyinden İç kısımlara Difüzyon) Grafiği

Şekil 4.62’de çizilen B Bölgesinde; Yüzeyde biriken taneciklerin adsorbansın gözeneklerine iletilerek Parçacık İçi Difüzyon, Gözenek Difüzyonu meydana gelmektedir.



Şekil.4.63.C Bölgesi Denge Difüzyonu Grafiği

Şekil 4.63'te çizilen C Bölgesinde; Adsorbanın bütün yüzeyinde adsorbsiyon işlemi gerçekleşerek Denge Difüzyonu oluşmaktadır.

700 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ve farklı sıcaklıklarda (303 K,313K,323K) SA59 kodlu aktif karbon için metilen mavi adsorpsiyonu A,B,C olmak üzere 3 bölgede ayrı ayrı incelenerek hesaplanmış ve Çizelge 4.16'da ayrı ayrı gösterilerek bölge bölge ifade edilmiş ve hangi bölgenin partikül içi difüzyonda etkili olduğu yorumlanmıştır.

Çizelge 4.16. Partikül İçi Difüzyon (A,B,C) Bölgelerin Sonuçları

Sıcaklıklar (K)		303	313	323
A Bölgesi. Sınır Difüzyon (Katı Yüzeyinde Gerçekleşen Difüzyon) Grafiği	k_{d1} (mg/g*dk ^{1/2})	446.18	482.65	560.07
	C	0	0	0
	R ²	1	1	1
B Bölgesi. Partikül İçi Difüzyon (Katı Yüzeyinden İç Kısımlara Difüzyon) Grafiği	k_{d2} (mg/g*dk ^{1/2})	23.84	22.43	11.57
	C	461.37	504.34	590.62
	R ²	0.9545	0.9031	0.9427
C Bölgesi Denge Difüzyonu Grafiği	k_{d3} (mg/g*dk ^{1/2})	4.45	3.42	1.40
	C	613.32	630.6	661.5
	R ²	0.9508	0.9431	0.955

A bölgesinde;Sınır tabaka kalınlığı 0 olarak hesaplanmış ve hız sabiti değerleri yüksektir.

B bölgesinde;Sınır tabaka kalınlığı sıcaklıkla arttığı için hız sabiti azalmıştır.

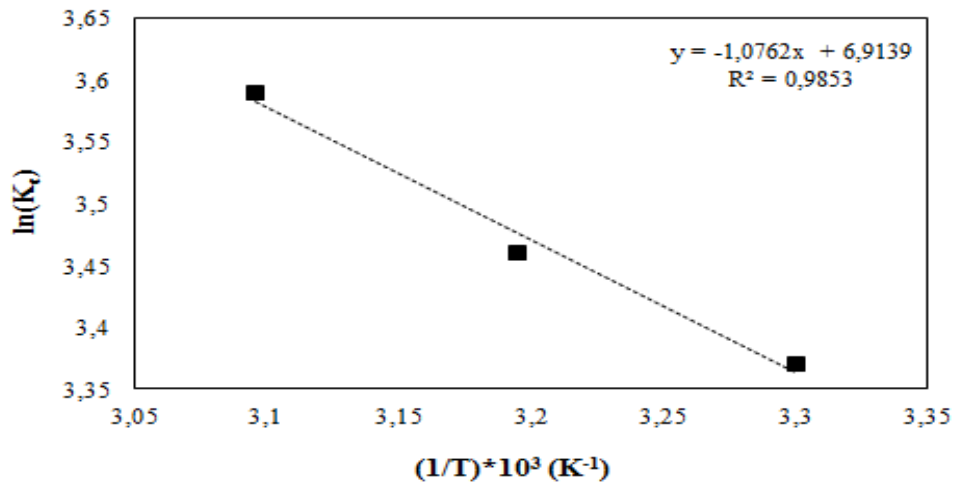
C bölgesinde;Sınır tabaka kalınlığı sıcaklıkla arttığı için hız sabiti azalmış fakat işlem çok hızlı geliştiği için genellikle bu bölge ihmal edilmektedir.

Şekil 4.60'tada gösterildiği gibi partikül içi difüzyon grafiği orjinden geçtiği (0 dan başladığı) için A bölgesinde sınır tabakanın kalınlığının (C değerinin 0 olarak hesaplanması nedeniyle) etkisi yoktur.

Çizelge 4.14'te A ve B bölgelerinin hız sabitlerine bakıldığı zaman B bölgesinin hız sabitinin daha düşük olduğu görülmektedir. Hız sabitinin düşük olan bölge partikül içi difüzyon hızını kontrol eden basamaktır.Bu nedenle Partikül içi difüzyon hızını kontrol eden bölge tek başına parçacık içi difüzyonun gerçekleştiği B bölgesidir.

4.4.5.Termodinamik Çalışma Ve Sonuçları

700 ppm ve 303 K, 313 K 323 K sıcaklıkta yapılan termodinamik çalışmaları yapılarak eşitlik 2.19 ve eşitlik 2.20'ye Şekil 4.59'daki grafik çizilmiştir.



Şekil 4.64. Van't Hoff grafiği

Şekil 4.64 Van't Hoff grafiğinde Denge sabiti değerlerine ($\ln K$) karşı $1/T$ değerlerine bağlı olarak grafik çizilmekte ve doğrunun eğiminden ΔH^0 kayma değerinden ise ΔS^0 bulunmaktadır [66].

ΔG^0 değeri ise eşitlik 2.21,2.22'ye göre hesaplanarak sonuçlar Çizelge 4.17'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.17 Termodinamik Sonuçlar

T (K)	Denge Sabiti (K_c)	$-\Delta G^0$ (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol K)
303	29.24	8.48	8.94	57.48
313	32.00	9.00		
323	36.31	9.69		

Çizelge 4.17 incelendiği zaman ΔG^0 değerlerinin negatif, ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerinin pozitif işaretli olduğu görülmektedir.

ΔH^0 değerinin (8.98 kJ/mol) pozitif işaretli olması sistemin endotermik olduğunu ΔS^0 (57.48 J/molK) değerinin pozitif işaretli olması düzensizliğin arttığını ve adsorpsiyon işlemi boyunca katı ve çözelti arasında rastgele hareketliliğin meydana geldiğini göstermektedir.

ΔG^0 değerlerinin her üç sıcaklık (303K, 313K, 323K) içinde negatif işaretli olması metilen mavisi adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğini ifade etmektedir.

5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1.Sonuçlar

Yapılan yüksek lisans tez çalışmasında şeftali çekirdeği kabukları 300, 400, 500, 600, 700, 800°C karbonizasyon işlemi uygulanarak karbonize ürünler elde edilmiştir. Ham şeftali çekirdeği kabukları ve karbonize ürünlere kimyasal aktivasyon (H_3PO_4 için 500 ve 700°C sıcaklıklarda ve 1/1, 1/2, 1/3, 1/4 gibi farklı emdirme oranları, KOH içinde 800°C ve 1/1, 1/2, 1/3, 1/4 gibi farklı emdirme oranları) yöntemi uygulanarak toplamda 49 adet aktif karbon sentezlenmiştir. Elde edilen 49 adet aktif karbonun ayrı ayrı kül tayin deneyleri, pH deneyleri, BET, SEM, FTIR, XRD ve Elementel analizleri yapılmıştır.

Sentezlenen bütün aktif karbonların 500 mg/L başlangıç konsantrasyonunda metilen mavi ile adsorpsiyon çalışmaları yapılarak adsorpsiyon kapasiteleri bulunmuştur. Ayrıca SA59 kodlu aktif karbonun metilen mavisi ile farklı sıcaklıklar (303 K, 313 K, 323 K) ve 700 ppm başlangıç konsantrasyonunda kinetik çalışmaları yapılarak adsorpsiyon izoterm modelleri, kinetik modelleri, partikül içi difüzyonu ve termodinamik değerleride hesaplanmıştır.

Bu çalışma kapsamında elde edilen başlıca deneysel sonuçlar aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

1. H_3PO_4 aktivasyonu ile sentezlenen aktif karbonların verimi KOH aktivasyonu ile sentezlenen aktif karbonların veriminden yüksek olduğu tespit edilmiştir.
2. SEM Ve BET analizleri sonucunda H_3PO_4 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların yapısında daha çok mikrogözenekler, KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun yapısında mikro ve mezo gözenekler bulunduğu görülmektedir.
3. XRD analiz ile tüm aktif karbon yapılarının genellikle amorf halde olduğu gözlenmiştir.
4. Sentezlenen aktif karbonların karakteristik özelliklerine bakıldığında KOH aktivasyonu (400°C karbonizasyon sıcaklığı, 800°C aktivasyon sıcaklığı ve 1/4 emdirme oranında) ile elde edilen SA59 kodlu aktif karbon en büyük yüzey alana ($2091.97 \text{ m}^2/\text{g}$) ve gözenek hacmine ($1.33 \text{ cm}^3/\text{g}$) sahip olup pH değeri 5.19 ve adsorpsiyon kapasitesi 497.58 mg/g 'dır.

5. Sentezlenen aktif karbonlar azot (N₂) adsorpsiyon izotermine göre genellikle Tip1 ya da Tip 2'ye benzemektedir.

6. H₃PO₄ aktivasyonu ile sentezlenen bütün aktif karbonların yüzey alanları 0.415 m²/g- 1396.64 m²/g aralığında, toplam gözenek hacimleri 0.06 cm³/g-1.33 cm³/g arasında, pH değerleri 3.33 ile 6.10 arasında olup adsorpsiyon kapasiteleri 49-260.56 mg/g arasında ölçülmüştür.

7. KOH aktivasyonu ile sentezlenen aktif karbonların yüzey alanları 864.74m²/g ile 2091.97 m²/g aralığında, toplam gözenek hacimleri 0.54-1.33 cm³/g arasında ,pH değerleri 3.63 ile 6.52 arasında olup adsorpsiyon kapasiteleri 324.52- 499.97 mg/g arasında ölçülmüştür.

8. SA59 kodlu aktif karbonun farklı sıcaklıklarda metilen maviboyarmaddesiyle yapılan kinetik çalışma ile Adsorbsiyon izoterm modellerinden hangisinin uygun olduğunu belirlemek amacıyla Lagmuir, Freundlic modellerin grafikleri çizilmiş ve hesaplanarak en uygun modelin Lagmuir olduğu görülmüştür.

9. 303K, 313K, 323K sıcaklıklar ile yapılan kinetik çalışmalar sonucunda Adsorplanan Madde Miktarının Zamanla Değişimi grafiğe geçirilerek her üç sıcaklığında 90.dk'da dengeye geldiği görülmüştür.

10. Kinetik modellerden hangisinin bu çalışmada uygun olduğunu belirlemek amacıyla Yalancı 1. Mertebe ve Yalancı 2. Mertebe Kinetik Modellerin grafikleri çizilip hesaplamalar yapılmış ve her iki kinetik modelin kıyaslanması sonucunda Yalancı 2. Mertebe Kinetik modelin bu tez çalışması için uygun olduğu tespit edilmiş ve sistemin aktivasyon enerjisi 50.71 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi 40 kJ/mol'den büyük olduğu için kimyasal adsorpsiyon işlemi meydana gelmektedir. Partikül içi difüzyon grafiği çizilerek ayrı ayrı 3 parçaya ayrılmış ve herbir bölgenin hız sabitleri belirlenerek parçacık içi difüzyonun sistemi kontrol eden basamağı olduğu görülmüştür. Termodinamik hesaplamalar ile denge sabitinin sıcaklıkla arttığı görülmüştür. Hesaplamalar sonucunda entalpi pozitif işaretli (8.94 kJ/mol), entropi pozitif işaretli (57.48 J/molK) ve serbest enerji değişim değerleri negatif işaretli (-8.48 ve 9.00 ve 9.69 kJ/mol)olarak bulunmuştur. Entalpi değerinin pozitif olması sistemin endotermik olduğunu, entorpi değerinin pozitif işaretli olması düzensizliğin arttığını ve her üç sıcaklık içinde serbest enerji değişimlerinin negatif işaretli olması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.

5.2.Öneriler

Hammaddeye uygulanan Karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinin daha yüksek sıcaklıklarda yapılmasıyla hammadde yapısının nasıl etkilendiği gözlemlenebilir.

Şeftali çekirdeği kabuklarından KOH ve H₃PO₄ aktivasyonu dışında farklı emdirme oranlarında farklı kimyasal maddeler kullanarak aktif karbon sentezi yapılabilir. Ayrıca fiziksel aktivasyonuylada aktif karbon sentezi yapılarak kimyasal aktivasyon yöntemleriyle kıyaslanabilir.

Çevresel kirliliğe neden olan atıkların sadece tekstil atıklarından kaynaklandığı düşünülmemeli diğer atıklarında aktif karbon sentezinde hammadde kaynağı olarak kullanılabilmesi için çalışmalar yapılmalıdır.

Biyokütle atıkları belirli oranlarda karıştırılıp farklı aktivasyon yöntemleri ile aktif karbon sentezlenebilir.

Adsorpsiyon çalışmaları için tekstil boyarmaddelerinin yanısıra kullanılan ilaçların doğaya zararını azaltmak amacıyla aktif karbon sentezlenerek adsorpsiyon çalışmaları yapılabilir.

6.KAYNAKLAR

- [1] İrem Okman. *Üzüm çekirdeğinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi* " Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi Türkiye, 2013.
- [2] Ali Gündoğdu. *Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorbsiyon özelliklerinin incelenmesi* " Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Türkiye, 2010.
- [3] İlkün Orbak. *Aktif Karbon İle Çevre Kirleticisi Bazı Unsurların Giderilmesi* " Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Türkiye, 2009.
- [4] M. Soleimani and T. Kaghazchi, *Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones – an agricultural waste*, **Bioresource Technology**, 99:2 (2008) 5374-5383.
- [5] E. Raie, A.E.S, K.M. Abdelbary, N. K. Ismail and A. Amer, *Production of activated carbon from agricultural residues*, **International Journal Of ChemTech Research**, 9:8 (2016) 62-69.
- [6] T. Uysal, G. Duman, Y. Önal, İ.Yasa, J.Yanik, *Production of activated carbon and fungicidal oil from peach stone by two-stage process*, **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, 108:1 (2014) 47-55.
- [7] E. Kapluhan, *Enerji Coğrafyası Açısından Bir İnceleme: Biyokütle Enerjisinin Dünyadaki ve Türkiye'deki Kullanım Durumu*, Marmara Coğrafya Dergisi, İstanbul, Türkiye, 2014, 97-125.
- [8] G. Kurt and N. Nacar Koçer, *Malatya İlinin Biyokütle Potansiyeli ve Enerji Üretimi*, Vol. 26, Bilim ve Teknoloji, İstanbul, 2010, p.240-247.
- [9] V.Pasangulapati, K.D.Ramachandriya, A.Kumar, M. R. Wilkins, C.L. Jones and R.L.Huhnke, *Effects Of Cellulose, Hemicellulose And Lignin On Thermochemical Conversion Characteristics Of The Selected Biomass*, **Bioresource Technology**, Vol. 114, NewYork, 2012, p.663–669.

- [10] Kadir Sevimli. *Kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak atık çay çalısından aktif karbon üretimi* " Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Türkiye, 2017.
- [11] A.R. Mohamed, M. Mohammadi and G. Najafpour Darzi, *Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: a review*, **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, 14:4 (2010) 1591-1599.
- [12] M.F. Demirbaş, M. Balat and H. Balat, *Potential contribution of biomass to the sustainable energy development*, **Energy Conversion And Management**, 50:1 (2009) 1746-1760.
- [13] Anonim. (2018). https://www.turkiyekuruyemis.com/bilgiler_seftali_cekirdegi-kabugu_74.htm (on-line access on 18 September, 2018).
- [14] M. O. Abdullah, I.A.Wei Tan and L. Lim, *Automobile adsorption air-conditioning system using oil palm biomass-based activated carbon: a review*, **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, 15:7 (2011) 2061-2072.
- [15] İ.Demiral and C. Aydın Şamdan. *Preparation and Characterisation of activated carbon from pumpkin seed shell using H_3PO_4* " PhD Thesis Eskişehir Osmangazi University February 2016.
- [16] T.Yang, *Fundamentals And Applications*, A John Wiley&Sons Inc Publications, New Jersey, 2003, 1-295.
- [17] F.Çeçen And Ö.Aktaş, *Activated Carbon For Water And Wastewater Treatment: Integration Of Adsorption And Biological Treatment*, First Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2011, 1388.
- [18] E.P.Leimkuehler, *Production Characterization And Applications Of Activated Carbon*, Master Of Science, University Of Missouri U.S, 2010, p.15-30.

- [19] Menendez-Diaz and J.A.Martin-Gullon, *Activated Carbon Surfaces In Enviromental Remediation-Chapter1: Types of Activated Carbon Adsorbents and Their Production*, Elsevier Science & Technology, Amsterdam, 2006, p.1-577.
- [20] Marsh and H.Rodriguez-Reinoso, *Activated Carbon, 1st Edition*, Elsevier Science & Tech, Ingiltere, 2006, p.1-542.
- [21] M.Dougall and G.J., *The physical nature and manufacture of activated carbon*, ***Journal of South African Institute Mining And Metallurgy***, 91:4 (2000) 109-120.
- [22] Verla, M. Horsfall (Jnr), E.N Verla, A.I. Spiff and O.A. Ekpete, *Preparation and characterization of activated carbon from fluted pumpkin (telfairia occidentalis hook.f) seed shell*, **Asian Journal Of Natural & Applied Sciences**, 1:3 (2012) 39-50.
- [23] D. Prahas, Y. Kartika, N. Indraswati, S. Ismadji, *Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization*, **Chemical Engineering Journal**, 140 (2008) 32-42.
- [24] J. Chen, X. Pan, J. Chen, *Regeneration of activated carbon saturated with odor by non-thermal plasma*, **Chemosphere**, 92:8 (2013) 725-730.
- [25] Roop Chand Bansal and Meenakshi Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press Taylor & Francis Group, USA, 2005, p.1-487.
- [26] Hawraz Luqman Rahman. *As (V)removal from aqueous solutions with magnetic activated carbon prepared from almond shell, apricot and peach stones mixture "* Master Thesis, Republic Of Firat University The Graduate School Of Natural And Applied Sciences Turkey, 2017.

- [27] D. Duranoğlu, W. Trochimczuk, U. Beker, *A comparison study of peach stone and acrylonitrile-divinylbenzene copolymer based activated carbons as chromium(VI) sorbent*, **Chemical Engineer Engineering Journal**, 165:5 (2010) 56-63.
- [28] Nina Hwang and A.R. Barron, *BET surface area analysis of nanoparticles*, **OpenStax-CNX Module: M.38278**, 1:1 (2011) 1-11.
- [29] R. H. Hesas, W. M. A. W. Daud, J.N. Sahu, A. Arami-Niya, *The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: a review*, **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, 100 (2013) 1-11.
- [30] M. O. Ilomuanya , B. Nashiru, Ndu D. Ifudu, Cecilia I. Igwilo, *Effect of pore size and morphology of activated charcoal prepared from midribs of elaeis guineensis on adsorption of poisons using metronidazole and escherichia coli O157:H7 as a case study*, **Journal of Microscopy And Ultrastructure**, 5:1 (2017) 32-38.
- [31] M. Inagaki, *Pores in carbon materials-importance of their control*, **New Carbon Materials**, 24:3 (2009) 193-232.
- [32] Buse Gerçek. *Toluenin çeşitli ticari aktif karbon filtrelerle adsorpsiyonunun incelenmesi* " Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Türkiye, 2015.
- [33] A. M. Abioye and F. Nasir Ani, *Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: a review*, **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, 52 (2015) 1282-1293.
- [34] E. Y. Küçükgül. “*Ticari Aktif Karbon Üretimi Ve Özelliklerinin Belirlenmesi*”, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi, Cilt: 6 ,Dokuz Eylül Üniversitesi İzmir, Türkiye. (2004),

- [35] B.S Girgis, S.S Yunis, A. Soliman, *Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation*, **Materials Letters** , 57:1 (2002) 164-72.
- [36] Z. Tai, Q. Zhang ,Y. Liu, H. Liu, S. Dou, Activated carbon from the graphite with increased rate capability for the potassium ion battery, **Carbon**, 123:8 (2017) 54-61.
- [37] M. S. Shafeeyan, W. M. Adhri Wan Daud, A.Houshmand, Ahmad Shamiri, *A review on surface modification of activated carbon for carbondioxide adsorption*, **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, 89 (2010) 143-151.
- [38] C. Yang Yin, M. Kheireddine Aroua, W. Mohd Ashri Wan Daud, *Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions*, **Separation And Purification Technology**, 52:18 (2007) 403-415.
- [39] James F. Kwiatkowski Editor, *Activated Carbon Classification, Properties And Applications*, Nova Science Publishers, Inc. New York, 2011, p.1-572.
- [40] Mehmet Şehmuz Çetinkaya. *Badem kabuğu ve çam fıstığı kabuğundan kimyasal yöntem ile aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu* " Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Üniversitesi Türkiye, 2015.
- [41] Nurul'ain Jabit, *The Production And Characterization Of Activated Carbon Using Local Agricultural Waste Through Chemical Activation Process*, Thesis Submitted In Fulfillment Of The Requirements For The Degree Of Master Of Science, 2007, p.1-43.
- [42] J. Hayashi, T. Horikawa, I. Takeda, K. Muroyama and F. Nasir Ani, *Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3* , **Carbon** , 40 (2002) 2381-2386.

- [43] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim and A. Ahmad, *Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review*, **Journal Of Hazardous Materials**, 177 (2010) 70–80.
- [44] Mustafa Erdem Akbulut. *Linyit ve biyokütle karışımından aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu " Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Türkiye, 2015.*
- [45] O.Ioannidou and A.Zabaniotou, *Agricultural residues as precursors for activated carbon production-a review*, **Renewable And Sustainable Energy Reviews** , 11 (2007) 1966–2005.
- [46] N. Mohamad Nor, L. Lee Chung, L. Keat Teong and A. Rahman Mohamed, *Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control-a review*, **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, 1 (2013) 658–666.
- [47] M. A. Yahya , Z.Al-Qodah and C.W.Zanariah Ngah, *Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review*, **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, 46 (2015) 218–235.
- [48] Özlem Akçakal. *Badem kabuğu ile kayısı ve şeftali çekirdeğinden hazırlanan ligno-selülozik karışımından kimyasal aktivasyonla aktif karbon eldesi " Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Türkiye, 2017.*
- [49] V. Hernández-Montoya, J. García-Servin and J. I. Bueno-López, *Thermal Treatments and Activation Procedures Used In The Preparation of Activated Carbons*, Intech, 2012, p.1-38.
- [50] M. Jagtoyen and F. Derbyshire, *Activated carbons from yellow poplar and white oak by H_3PO_4 activation*, **Pergamon Carbon**, 36:7 (2000) 1085-1997.

- [51] Sinem Mutyılmaz. *Evsel bir atıksu arıtım çamurundan aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu* " Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Türkiye, 2014.
- [52] Dilek Duranoğlu Gülbayır. *Şeftali çekirdeği ve polimer esaslı aktif karbon ile sulu çözeltilerden krom (VI) giderimi* " Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Türkiye, 2008.
- [53] Jia Guo and A. Chong Lua, *Textural and chemical characterization of adsorbent prepared from palm shell by potassium hydroxide impregnation at different stages*, **Journal Of Colloid and Interface Science**, 254 (2002) 227-233.
- [54] E. Raymundo-Pinero , P. Azais , T. Cacciaguerra , D. Cazorla Amoro, A. Linares-Solano and F. Be'guin, *KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation*, **Carbon**, 43 (2005) 786-795.
- [55] J.N. Sahu, Jyotikusum Acharya and B.C. Meikap, *Optimization of production conditions for activated carbons from tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology*, **Bioresource Technology**, 101 (2010) 1974-1982.
- [56] H. Hadoun , Z. Sadaoui, N. Souami, D. Sahel and I. Toumert, *Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H_3PO_4 chemical activation*, **Applied Surface Science**, 280 (2013) 1-7.
- [57] W.C. Lim, C. Srinivasakannan and N. Balasubramanian, *Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon*, **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, 88 (2010) 181-186.
- [58] M. T. Yagub , T. K. Sen, S. Afroze and H.M. Ang, *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review*, **Advances in Colloid and Interface Science**, 209 (2014) 172-184.

- [59] Güven Seydioğlu. *Bitkisel atıkların granül aktif karbon üretiminde* " Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Türkiye, 2009.
- [60] G Crini., *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review*, **Bioresour Technol**, 97:9 (2006) 1061-85.
- [61] Eckenfelder, *Industrial Water Pollution Control*, McGraw-Hill Companies Inc., U.S.A , 2000, p.357-407.
- [62] Zeynep Ceren Buminoğlu. *Preparation of color removing chitosan compoties and assessments on adsorption kinetics* " M.Sc. Thesis, Istanbul Technical University Graduate School Of Science Engineering And Technology Türkiye, 2014.
- [63] M. Amran M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. Azlina W. A.Karim and A. Idris, *Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review*, **Desalination**, 280 (2011) 1-13.
- [64] A.E. Ofomaja and Y.S. Ho, *Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent*, **J. Dyes Pig**, 74 (2007) 60-66.
- [65] Canan Aydın Şamdan. *Kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi boya ve ağır metal gideriminde değerlendirilmesi* " Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Türkiye, 2013.
- [66] M.L. Soto, A. Moure , H. Dominguez and J. C. Parajo, *Recovery concentration and purification of phenolic compound by adsorption : a review*, **Journal Of Food Engineering**, 105 (2011) 1-27.
- [67] Meryem Ozmak. *Biyokütle atıklardan aktif karbon üretimi* " Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Türkiye, 2010.
- [68] Tuğçe Aktar. *Tarımsal yan ürünlerinden düşük maliyetli yüksek gözenekli aktif karbonların hazırlanması, karakterizasyonu ve adsorpsiyon kapasiteleri* " Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Türkiye, 2011.

- [69] K.Y. Foo and B.H. Hameed, *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*, **Chemical Engineering Journal**, 156 (2010) 2-10.
- [70] N.Ayawei, A.Newton Ebelegi and D.Wankasi, *Modelling and interpretation of adsorption isotherms*, **Journal of Chemistry**, 3 (2017) 1-12.
- [71] D. Suteu and T. Malutan, *Industrial cellolignin wastes as adsorbent for removal of methylene blue dye from aqueous solutions*, **Bioresources**, 8:1 (2013) 427- 446.
- [72] J. Pang, F. Fu, Z. Ding, J. Lu, N. Li and B. Tang, *Adsorption behaviors of methylene blue from aqueous solution on mesoporous birnessite*, **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, 77 (2017) 168-176.
- [73] S. S. Gupta and K. G. Bhattacharyya, *Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review*, **Advances In Colloid and Interface Science** 10:8 (2011) 1-21.
- [74] S.M.Miraboutalebi, S. K. Nikouzad, M. Peydayesh, N. Allahgholi, L. Vafajoo and G. M.Kayc, *Methylene blue adsorption via maize silk powder:kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and residual error analysis*, **Process Safety And Environmental Protection**, 106 (2017) 191-202.
- [75] A. Kara and E. Demirbel, *Adsorption of Ni(II)ions from aqueous solutions onto magneticpoly (divinylbenzene-Co-vinylimidazol) microbeads: physicochemical studie*, **Anadolu University Journal Of Science And Technology-A**, 13:1 (2012) 31-49.
- [76] Nollet, H. Roels, M. Lutgen, P. Vander Meeren, and P. Verstraete, *Removal of PCBs from wastewater using fly ash.*, **Chemosphere**, 53:6 (2003) 655-665.
- [77] S. Nethaji, *Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from juglans regia shell biomass*, **Int.J. Environ.Sci.Technol**, 10 (2013) 231-242.

- [78] M. Benadjemia , L. Millière , L. Reinert , N. Benderdouche and L. Duclaux, *Preparation, Characterization and methylene blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves*, **Fuel Processing Technology**, 92 (2011) 1203-1212.
- [79] M. Molina-Sabio and F. Rodr'iguez-Reinoso, *Role of chemical activation in the development of carbon porosity*, **Colloids And Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 241 (2004) 15-25.
- [80] B.H. Hameed, D.K. Mahmoud and A.L. Ahmad, *Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste*, **Journal Of Hazardous Materials**, 158 (2008) 499-506.
- [81] R. H. Gumus, I. Okpeku, "Production of Activated Carbon and Characterization From Snail Shell Waste (*Helix pomatia*)", **Advances in Chemical Engineering And Science**, 5 (2015) 51-61.
- [82] L. Muniandy, F. Adam, A. R. Mohamed and Eng-Poh Ng, *The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH*, **Microporous And Mesoporous Materials**, 197 (2014) 316-323.
- [83] Y. Bulut and H. Aydın, *A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells*, **Desalination**, 194 (2006) 259-267.
- [84] I. Tan, A. Ahmad and B.Hameed, *Adsorption of basic dye on high surface-area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*, **Journal Of Hazardous Materials**, 154:1 (2008) 337-346.
- [85] D. Angin, *Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of yellow 18 from aqueous solutions*, **Bioresource Technology**, 168 (2014) 259-266.

- [86] W. Li, L.-B.Zhang, J.-H. Peng, N. Li and X.-Y. Zhu, *Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K_2CO_3 activation using microwave radiation*, **Industrial Crops And Products**, 27 (2008) 341-347.
- [87] Y.Mishra, V. Sowmya and S. Shanthakumar, *Adsorption studies of basic dyes onto teak (*tectona grandis*) leaf powder*, **Journal Of Urban And Environmental Engineering**, 9:2 (2015) 102-108.
- [88] S.Álvarez-Torrellas, R.García-Lovera, A. Rodríguez and J. García, *Removal of methylene blue by adsorption on mesoporous carbon from peach stones*, **Chemical Engineering Transactions**, 43 (2015) 1963-1968.
- [89] A.H.Jawad, R.A.Rashid, M.Azlan, M. Ishak and L.D. Wilson, *Adsorption of methylene blue onto activated carbon developed from biomass waste by H_2SO_4 activation: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies*, **Desalination And Water Treatment Taylor Francis**, 57 (2016) 25194-25206.
- [90] D. Prahas, Y. Kartika, N. Indraswati and S.Ismadji, *The use of activated carbon prepared from jackfruit (*artocarpus heterophyllus*) peel waste for methylene blue removal*, **Journal Of Environmental Protection Science**, 2:8 (2008) 1-10.
- [91] Harun Abak. *Sulu çözeltilerden metilen mavisinin fındık kabuğu yüzeyine adsorbsiyon ve adsorbsiyon kinetiği* " Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Türkiye, 2008.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Suna ALAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Malatya, 27.01.1989

Adres: Aslantepe Cad. Sancaktar Mah. Terzi Ahmet Apart. Kat:4 No:7

E-Posta: snln90@hotmail.com

Lisans: İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü