

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**SELÜLOZ BAZLI KUMAŞTAN ÜSTÜN ÖZELLİKLİ AKTİF KARBON
KUMAŞ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Can Muhittin YÖRÜK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZİRAN 2019

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**SELÜLOZ BAZLI KUMAŞTAN ÜSTÜN ÖZELLİKLİ AKTİF KARBON
KUMAŞ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Can Muhittin YÖRÜK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZİRAN 2019

ANTALYA

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

**SELÜLOZ BAZLI KUMAŞTAN ÜSTÜN ÖZELLİKLİ AKTİF KARBON
KUMAŞ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Can Muhittin YÖRÜK
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi
tarafından FYL-2019-4304 nolu proje ile desteklenmiştir.**

HAZİRAN 2019

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SELÜLOZ BAZLI KUMAŞTAN ÜSTÜN ÖZELLİKLİ AKTİF KARBON
KUMAŞ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

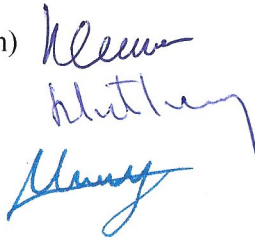
Can Muhittin YÖRÜK
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 20/09/2019 tarihinde jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Numan HODA (Danışman)

Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU

Prof. Dr. Yüksel İKİZ



ÖZET

SELÜLOZ BAZLI KUMAŞTAN ÜSTÜN ÖZELLİKLİ AKTİF KARBON KUMAŞ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Can Muhittin YÖRÜK

Yüksek Lisans Tezi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Numan HODA

Haziran, 2019; 58 sayfa

Aktif karbon; herhangi bir kimyasal formül ile tarif edilemeyen, yüksek gözenek alanına sahip, karbon içeriği yüksek, adsorban bir malzemedir. Bu adsorban özelliğinden dolayı günümüzde aktif karbon; su arıtımından, gaz filtrasyonuna, farmakolojik ürün reçetelerinin içeriğinden kozmetik endüstrisine kadar çeşitli alanlarda tercih edilmektedir.

Aktif karbon üretimi iki basamaklıdır; karbonizasyon ve aktivasyon. Karbonizasyon işleminin temel amacı yapıdaki nem ve uçucuları uzaklaştırarak karbon iskelet yapısını ortaya çıkarmaktır. Bu işlem sırasında temel gözenek oluşumu gerçekleşmektedir. Aktivasyon ile amaçlanan oksidasyon işlemidir. Karbonizasyondan önce veya sonra uygulanabilmektedir. Amaç, karbonizasyon ile oluşan gözenek yapısını geliştirmektir.

Bu çalışmada, son yıllarda endüstrinin artan bir ilgiyle takip ettiği lif/kumaş formundaki aktif karbonun hammaddeye dönüşme süreci incelenmiş ve karakterizasyon sonuçları sunulmuştur. Hedef olarak aktif karbon kumaşının üretiminin seçilme nedeni ise kumaş formunun diğer formlara göre daha homojen mikrogözenek boyut dağılımına, daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve hızına sahip olmasıdır. Kumaş formunun esnek olması ise bir diğer avantajdır. Bu konu ile ilgili birçok çalışma yayınlanmıştır ancak bütün çalışmalarda benzer metotlar denenmiştir. Bu çalışmada ise kimyasal aktive edici ajanlar olarak bilinen ve geniş gözenek oluşumuna katkı veren H_3PO_4 ile dar gözenek oluşumunu sağlayan $ZnCl_2$ 'nin bir arada kullanılmasıyla kontrol edilebilir bir gözenek yapısına sahip yeni bir yapının ortaya konulması öngörülmüştür. Bu nihai ürün ortaya çıkarılırken ısıtma hızları ve aktivasyon sıcaklıkları seçilen diğer parametrelerdir ve ürüne doğrudan etkileri araştırılmıştır. Bunların sonucu olarak kontrol edilebilir gözenek yapısına sahip olmasından dolayı seçicilik özelliği yüksek aktif karbon kumaşı üretim parametreleri ortaya konmuştur.

ANAHTAR KELİMELER: Adsorpsiyon, Aktif karbon, Aktif karbon kumaşı, Teknik tekstiller.

JÜRİ: Prof. Dr. Numan HODA

Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU

Prof. Dr. Yüksel İKİZ

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVE CARBON FABRIC WITH SUPERIOR PROPERTIES FROM CELLULOSE BASED FABRIC

Can Muhittin YÖRÜK

MSc. Thesis in Department of Material Science Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Numan HODA

June 2019; 58 pages

Activated carbon which cannot be defined by any chemical formula, is an adsorbent material with a high porosity and high carbon content. Due to this adsorption capacity property, activated carbon is used in water treatment, gas filtration, pharmacological product prescription, cosmetic industry etc.

Activated carbon is produced in two steps: carbonization and activation. The main purpose of the carbonization process is to reveal the structure of carbon skeleton by removing moisture and volatiles in the structure. Basic pore formation occurs during this process. Activation is the process of oxidation. It can be applied before or after carbonization. The aim is to improve the pore structure formed during carbonization.

In this study, the results of production of activated carbon in the form of fiber / fabric which have an increasing interest in the industry was demonstrated. The reasons for choosing the production of activated carbon fabric as the target product is that the fabric form has a more homogenous micropore size distribution than the other forms, the higher the adsorption capacity and the kinetics. Another advantage is its flexibility. There are many studies published on this subject, but similar methods have been tried to produce activated carbon fabric from cellulose based fabrics. In this study, it is proposed to introduce a new structure with a controllable pore diameter by using a combination of H_3PO_4 which contributes to the wide pore formation and $ZnCl_2$ which provides a narrow pore formation. In the production stages, activation temperatures and other selected parameters that have direct effect on the product were investigated. As a result, because of having controllable pore diameter, the parameters of production of highly active carbon fabric are revealed.

KEYWORDS: Adsorption, Active carbon, Active carbon fabric, Technical textile materials.

COMMITTEE: Prof. Dr. Numan HODA

Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU

Prof. Dr. Yüksel İKİZ

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimi hazırlama çalışmalarında bana her türlü imkânı sunan, fikir ve tavsiyelerinden yararlandığım saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Numan HODA'ya teşekkürlerimi borç bilirim.

Deneyisel çalışmalarım ve aktif karbon kumaşının karakterizasyonu sırasında benden yardımlarını esirgemeyen ve bana yol gösteren Dr. Öğr. Gör. Zerin YEŞİL ACER'e teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında yanımda olan, maddi manevi desteklerini esirgemeyen annem İnci YÖRÜK'e ve babam Mehmet YÖRÜK'e sonsuz teşekkür ederim. Son olarak FYL-2019-4304 nolu proje ile maddi olarak destekleyen *Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimine* teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
AKADEMİK BEYAN	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Aktif Karbonun Tanımı	3
2.2. Aktif Karbonun Tarihsel Süreci	4
2.3. Moleküler ve Kristal Yapısı	6
2.4. Yüzey Alanı.....	7
2.5. Gözeneklilik (Porozite)	8
2.6. Kimyasal Özellikleri ve Yüzey Fonksiyonel Grupları	10
2.7. Aktif Karbonun Üretim Aşamaları.....	12
2.7.1. Fiziksel aktivasyon.....	13
2.7.2. Kimyasal aktivasyon	14
2.8. Aktif Karbon Kumaşının Üretimi.....	17
2.9. Aktif Karbonun Ticari Olarak Üretilen Formları	21
2.10. Aktif Karbonun Uygulama Alanları	21
2.11. Adsorpsiyon Mekanizmasının İşleyişi.....	23
2.12. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermi	23
2.12.1. Adsorpsiyon izotermi	24
2.12.2. Langmuir izoterm eşitliği	26
2.12.3. Brunauer, Emmett ve Teller veya B.E.T. izotermi.....	28
2.12.4. Freundlich denklemi.....	29
3. MATERYAL VE METOT	30
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	30
3.2. Selüloz Bazlı (Viskon) Kumaşın Kimyasal Aktivasyonu	30
3.3. Kimyasal Aktivasyon Yapılmış Kumaşların Karbonizasyonu.....	31
3.4. Aktif Karbon Kumaşının Karakterizasyonu.....	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	34
4.1. Aktif Karbon Kumaşının Verimi.....	34

4.2.	Boyut Analizi Sonuçları	36
4.3.	Termogravimetrik Analiz	38
4.4.	BET (Brunauer-Emmett-Teller) Testi Sonuçları.....	43
4.4.1.	Karbonizasyon sıcaklığının etkisi	43
4.4.2.	İmpregnasyon oranının etkisi	44
4.5.	İyot Numarasının Belirlenmesi	45
4.6.	Yüzey Fonksiyonel Grupların Belirlenmesi	45
4.7.	SEM (Scanning Electron Microscope) Görüntüleri	49
5.	SONUÇLAR	54
6.	KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ		



AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Selüloz Bazlı Öncü Kumaştan H_3PO_4 $ZnCl_2$ Aktivasyonu ile Karbon Kumaşı Üretimi ve Karakterizasyonu” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak bulunduğunu belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.



20/09/2019

Can Muhittin YÖRÜK

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

m	: metre
cm	: santimetre
µm	: mikrometre
nm	: nanometre
g	: gram
mg	: miligram
dak	: dakika
L	: litre
M	: molarite
K	: Kelvin
C	: Celsius
kg	: kilogram
mL	: mililitre
mm	: milimetre
P	: basınç

Kısaltmalar

ASTM	: American society for testing materials
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
IUPAC	: The International Union of Pure and Applied Chemistry
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
XRD	: X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Aktif karbonun amorf yapısı.....	3
Şekil 2.2. Grafit yapısının şematik gösterimi	6
Şekil 2.3. Karbonun allotropları olan; (a) elmas yapısının, (b) fulleren yapısının, (c) karbon nanotüp yapısının şematik gösterimi	7
Şekil 2.4. (a) Grafitik düzenli tabakalı yapıya sahip bir karbon yapısını göstermektedir (b) aktif karbonun da sahip olduğu amorf yapıdaki karbon yapısını göstermektedir.....	7
Şekil 2.5. Zeytin çekirdeğinden üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006)	8
Şekil 2.6. Aktif karbonun gözenek yapısının ve türlerinin şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.7. Zeytin çekirdeğinde aktif karbonun SEM görüntüsü (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006)	10
Şekil 2.8. Aktif karbon yüzeyinde bulunabilen başlıca fonksiyonel gruplar	11
Şekil 2.9. Oksitlenmiş bir aktif karbon yüzeyinde bulunabilecek fonksiyonel grupların şematik gösterimi	11
Şekil 2.10. Aktif karbon üretiminin akış şeması.....	13
Şekil 2.11. Farklı oranlarda hazırlanan $ZnCl_2$ çözeltileri ile aktive edilmiş ve $500^\circ C$ de karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiş aktif karbonların adsorpsiyon izotermi. Oranlar ağırlıkça $ZnCl_2$ -hammadde oranı olarak verilmiştir. (A) 0,24 - (B) 0,48 - (D) 0,96 ve (C) 0,96 (C numunesi $800^\circ C$ 'de karbonize edilmiştir).....	16
Şekil 2.12. Vizkon rayon öncüsü ile üretilen aktif karbon kumaşında dar, geniş, mezo gözenek dağılım grafiği.....	18
Şekil 2.13. (a) Çeşitli kimyasalların ağırlıkça hammadde – empreye oranı ve kopma yükü arasındaki ilişki. (b) gözenek hacmi ve kimyasal – hammadde oranı arasındaki ilişki	20
Şekil 2.14. Aktif karbonun; monolit, kumaş, pelet, toz, granül ve fiber halleri gösterilmiştir (soldan sağa sırasıyla).....	21
Şekil 2.15. Adsorpsiyon izotermlerinin karakteristik tipi.....	24
Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda ve farklı H_3PO_4 konsantrasyonlarında empreye edilen kumaşların karbonizasyon-aktivasyon sonundaki verimleri	36
Şekil 4.2. Öncü selüloz bazlı kumaş kesim şekli	36
Şekil 4.3. 0,5 M H_3PO_4 ile muamele edilmiş kumaşların TGA analizi	39
Şekil 4.4. 1,0 M H_3PO_4 ile muamele edilmiş kumaşların TGA analizi	40
Şekil 4.5. 0,5 M H_3PO_4 – 0,5 M $ZnCl_2$ karışımı ile muamele edilen kuşların TGA analizi	40
Şekil 4.6. 0,5 M $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu ile elde edilmiş kumaş için TGA analizi	41

Şekil 4.7. 1 M H_3PO_4 ve 0,5 M $ZnCl_2$ karışımı ile muamele edilen selülozik bazlı kumaşın TGA grafiği	42
Şekil 4.8. Üzerine hiçbir kimyasal ajan yüklenmemiş kumaşın TGA sonuçları	42
Şekil 4.9. Sıcaklık artışı ile BET yüzey alanı arasındaki ilişkinin grafiksel gösterimi.....	44
Şekil 4.10. Üzerine hiçbir kimyasal ajan yüklenmemiş ve karbonizasyon işlemi uygulanmamış numune için FTIR spektrum grafiği	46
Şekil 4.11. 0,5 M H_3PO_4 emdirilmiş ve 900°C (A9053) numune için verilen FTIR spektrum grafiği	47
Şekil 4.12. 0,5 M $ZnCl_2$ emdirilmiş ve 900°C (B9053) numune için verilen FTIR spektrum grafiği	48
Şekil 4.13. 0,5 M $ZnCl_2$ ve 0,5 M H_3PO_4 emdirilmiş ve 900°C (AB9053) numune için verilen FTIR spektrum grafiği	48
Şekil 4.14. 0,5 M H_3PO_4 ve 0,5 M $ZnCl_2$ emdirilerek üretilen aktif karbon kumaşına (AB9053) ait SEM görüntüsü (sırasıyla 5000X, 2500X ve 100X büyütme)	49
Şekil 4.15. 1,0 M H_3PO_4 emdirilerek üretilen aktif karbon kumaşına (A9103) ait SEM görüntüsü (sırasıyla 5000X, 2500X ve 100X büyütme)	50
Şekil 4.16. 0,5 M H_3PO_4 emdirilerek üretilen aktif karbon kumaşına (A9053) ait SEM görüntüsü (sırasıyla 5000X, 2500X ve 100X büyütme)	51
Şekil 4.17. 1 M H_3PO_4 ve 0,5 M $ZnCl_2$ emdirilerek üretilen aktif karbon kumaşına (AB9153) ait SEM görüntüsü (sırasıyla 5000X, 2500X ve 100X büyütme).....	52
Şekil 4.18. 0,5 M $ZnCl_2$ emdirilerek üretilen aktif karbon kumaşına (B9053) ait SEM görüntüsü (sırasıyla 5000X, 2500X ve 100X büyütme)	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Aktif karbonun ve adsorpsiyon teoremlerinin keşfinin tarihsel sürecinin kronolojik sıralaması (Dabrowski, 2001; Hoda, 2004)	4
Çizelge 2.2. IUPAC'a göre gözenek boyutlarının sınıflandırılması	8
Çizelge 2.3. Endüstride kullanılan başlıca aktif karbon hammaddeleri (Bansal ve Goyal, 2005).....	12
Çizelge 2.4. Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal ajanlar	15
Çizelge 2.5. Gaz fazı uygulamalarında kullanılan aktif karbon tipi ve özellikleri (d: gözenek çapı)	22
Çizelge 4.1. Aktif karbon kumaşının ağırlıkça verimi.....	35
Çizelge 4.2. Karbonizasyon sonrası yapılan en boy ölçüm verileri.....	37
Çizelge 4.3. Aktivasyon ajan konsantrasyonları ve TGA için kullanılan numune ağırlıkları	38
Çizelge 4.4. Aktif karbon kumaşları için, BET yüzey alanı (S_{BET}), t-plot mikro gözenek alanı (S_{mikro}), dış gözenek alanı (S_{ext}), toplam gözenek hacmi (V_{toplam}), mikrogözenek hacmi (V_{mikro}) ve ortalama gözenek çapı D_p (nm) değerleri	43
Çizelge 4.5. Aktif karbon kumaşı numunelerinin iyot sayısı değerleri	45
Çizelge 4.6. Elde edilen aktif karbon kumaşların örneklerinin Boehm's titrasyonu ile belirlenen yüzey fonksiyonel gruplar	46

1. GİRİŞ

Dünyada ve ülkemizde artan nüfus yoğunluğu ve endüstrinin gelişimine paralel olarak çevre kirliliğinde de yoğun bir artış meydana gelmiştir. Çevre kirliliğinde meydana gelen bu artış doğaya katastrofik hasarlar verirken insan sağlığını da doğrudan etkilemektedir. Özellikle endüstriyel üretimin yan ürünü olan toksik maddelerin doğrudan ya da dolaylı olarak doğaya salınması ile bu kirleticilerin toprak, su ve havada birikmesi canlılığı tehdit etmektedir.

Ağır metallerin yer altı ve yer üstü sularına karışması özellikle bu ortamda yaşayan canlıların yaşamlarını tehlikeye sokarken tarımsal alanlarda biriken zehirli maddeler ise insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Endüstriyel petrol şirketlerinin denizlerde yürüttüğü çalışmalar sırasında meydana gelen kazalar sonucunda milyonlarca ton ham petrol doğaya karışmakta başta balık ölümleri olmakla birlikte bütün canlı hayatını tehdit eder hale gelmektedir. Günümüzde ise bu ve benzeri kirliliklerin giderilmesin büyük önem arz eden bir konudur. Hatta kirleticilerin doğaya temasından önce tutulması zaruri hale gelmiştir ve bu konuyla alakalı adsorpsiyon temelli metotların kullanılmasına yönelik birçok çalışma yapılmaktadır.

İyi bir adsorban olan aktif karbon, ağır sanayide gazların saflaştırılması ve filtrasyonunda, metal sanayinde karbon katkısı olarak, gıda sanayinde safsızlıkların giderilmesinde, doğrudan kullanılabilir suyun arıtılmasında ve atık suların içeriğinin temizlenmesinde, sağlık sektöründe ve savunma sanayinde tercih edilen, endüstrinin vazgeçemediği önemli bir malzemedir (Karapınar ve Kargı, 2000).

Aktif karbon; karbon içeriği yüksek doğal veya sentetik bir başlangıç malzemesi ile üretilmektedir. Ülkemizde ise aktif karbon üreten bir tesis bulunmamakta, bu malzeme ithal edilerek kullanılmaktadır. Gümrük kayıtlarında da çeşitli kimyasallar, reaktif maddeler adı altında geçtiği için ithalatına dair net bir rakam söz konusu değildir (Küçükgül, 2004).

Aktif karbonun başlıca çeşitleri toz, granül ve liftir (kumaş). Toz ve granül formu kolay üretilibilmeleri ve ekonomik olmalarından dolayı sanayide en fazla kullanılan formlarıdır. Aktif karbon kumaşlar ise son yıllarda kullanım miktarı sahip olduğu özelliklerden dolayı artmakta ve üzerinde en fazla araştırma yapılan türlerden birisidir. Aktif karbon kumaşının birçok polimerik liften ya da sentetik fiberden üretimi mevcuttur. Aktif karbon kumaşının ismi 1970'li yılların başlarında Bailey vd (1971) ve Economy'nin (1973) aldığı patentlerle duyulmaya başlamıştır. Akademik literatüre bakıldığında, öncü olarak en çok kullanılan selüloz bazlı doğal polimerler , PAN (poliakrilonitril), nomex, kevlar, polifenol, polietileteterftalat ve zifttir ((Rangel-Mendez ve Streat, 2002; Wu vd. 2004; You ve Park, 2000; Villar-Rodil vd. 2005; Marsh vd. 1997; Oshida vd. 1995; Alcaniz-Monge, 1994; Baudu, 1991; Kasaoka vd. 1989; Barton ve Koresh, 1983; Huidobro vd, 2001; Pastor vd. 1999; Ryu, 1990; Phan vd. 2006; Ramos vd. 2011; Ramos vd. 2008; Aber vd. 2009; Suarez-Garcia vd. 2004; Macia-Agullo vd. 2004; Ryu vd. 2002; Park vd. 2003; Nabais vd. 2005; Su, 2007; Su, 2008; Usmani, 2002; Rodriguez-Reinoso vd. 2000). Akademik çalışmaların yanında aktif karbon lifi ya da kumaşı üretimi için bir çok firma ve kişi tarafından alınmış patentler mevcuttur. Yapılan bu çalışmada ise aktif karbon kumaşı öncüsü olarak viskon

rayon kumaş kullanılmıştır. Bu kumaştan aktif karbon üretiminin toz ya da granül aktif karbon üretiminden bir farkı yoktur.

Yapılan bu çalışmanın amacı ise selüloz bazlı viskon rayon öncü kumaşın H_3PO_4 ile $ZnCl_2$ aktive edici ajanlarıyla farklı derişimlerde karıştırılarak ve farklı aktivasyon sıcaklıklarındaki üretimleri gerçekleştirilerek karakteristik özellikleri ortaya koymaktır.

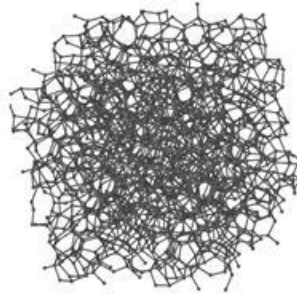


2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Aktif Karbonun Tanımı

Aktif karbon, karbon içeren hammaddelerden imal edilen bileşimindeki karbon miktarı %87 – 97 arasında farklılık gösteren yüksek gözekli siyah bir malzemedir (Akyıldız, 2007). Bunlardan farklı olarak bileşiminde hidrojen, oksijen, kükürt ve azot bulundurulabilir. Yapısında bulunan istenmeyen maddeler kül içeriğinin düşürülmesi ile yapıdan uzaklaştırılır. Adsorban olarak kullanılabilmesi için kül içeriğinin %0,1– 0,2 oranlarına düşürülmesi gerekmektedir. Ayrıca bileşimine sonradan eklenen elementleri de yapısında taşımaktadır (Bansal ve Goyal, 2005).

Aktif karbonun kullanılmasındaki temel amaç sıvı veya gaz fazındaki üstün adsorpsiyon kapasitesinden yararlanmaktır. Adsorpsiyon mekanizması geniş yüzey alanı sayesinde gerçekleşmektedir ve iç yapısındaki mikro ve mezo gözeneklerin varlığı bu geniş yüzey alanının temel sebebidir. Aktif karbondaki bu gözenek hacmi $0,2 - 1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ arasındadır (Sayın 2016). Yüzey alanı ise alt sınır olarak 400 m^2 ile tanımlanmakla birlikte üst limit özel kullanımlar da özellikle polimer öncülerle imal edilen aktif karbon ürünlerde 2500 m^2 ye kadar çıkabilmektedir. Gözenek çapı ise $1-3 \text{ }^\circ\text{A}$ arasında değişiklik gösterebilmektedir. Aktif karbonun morfolojisi ise amorf malzemelerde olduğu gibi ağısı bir yapı göstermektedir (Şekil 2.1) (Küçüköl 2004).



Şekil 2.1. Aktif karbonun amorf yapısı

Aktif karbon adsorban bir malzeme olarak geniş kullanım alanlarına sahip insan sağlığına zararlı olmayan bir malzemedir. Adsorblayıcı özelliğinin ana sebebi de sahip olduğu geniş yüzey alanı ve gözenek yapısından kaynaklanmaktadır. Gözenek hacmi ve gözenek boyutunun yüksek olması ona temel karakteristik özelliğini kazandırmaktadır. Adsorpsiyon özelliğine doğrudan etki eden bu gözenek yapısı, gözenek boyut dağılımı, yüzey alanı ve gözenek hacmi BET testi ile ölçülebilmektedir. Gözenek boyut dağılımı ve hacmi bu test ile ölçülebilirken küçük molekül adsorbsiyonunun tespiti için iyot numarası testi ve daha büyük molekül adsorbsiyonunun belirlenmesi için de metilen mavisi testleri uygulanabilmektedir. İyi bir aktif karbonun iyot numarasının 900 mg/g 'a eşit veya büyük olması beklenmektedir. Tipik iyot sayısı değerleri $500-1200 \text{ mg/g}$ aralığındadır (Shen vd. 2008).

Aktif karbon adsorbsiyonunun temelinde iki mekanizma etkindir ve bu mekanizmalar onu diğer tüm adsorbentlerden üstün kılmaktadır. Bunlar;

1- Geniş yüzey alanı: Bu sayede fazla miktarda maddeyi bünyesinde tutabilmektedir.

2- Aktifleştirilmiş yüzey: Bu yapı sayesinde moleküller Van der Waals bağları ile yüzeye tutunabilmektedir. Bu mekanizma ile gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon işlemi tersinirdir.

2.2. Aktif Karbonun Tarihsel Süreci

Karbon insanlığın ilk zamanlarından beri sadece yakıt aracı olarak değil tıbbî hastalıkların tedavisinde ve suların arıtımında da kullanılmaktadır. Çizelge 2.1’de aktif karbonun, adsorpsiyon teoremlerinin ve mekanizmalarının keşfinin tarihsel gelişim süreci verilmiştir.

Çizelge 2.1. Aktif karbonun ve adsorpsiyon teoremlerinin keşfinin tarihsel sürecinin kronolojik sıralaması (Dabrowski, 2001; Hoda, 2004)

Tarih	Kaşif	Kullanım amacı ve Şekli
M.Ö. 3750	Mısırlılar Sümerler	Bronz üretiminde bakır, çinko ve kalay filizlerini indirmek için kullanılmıştır.
M.Ö. 1550	Mısırlılar	Kömür tıbbî bir araç olarak, iltihaplı yaralarda koku ve nemi emmesi için kullanılmıştır.
M.Ö. 460	Hipokrat	Epilepsi ve şarbon dahil çok geniş bir yelpazede kömür tıbbî bir araç olarak kullanılmıştır.
M.Ö. 460	Fenikeliler	Kayıt edilen içme suyunun ilk kez kömür ile filtrasyonu gerçekleşmiştir.
157	Bergamalı Galen	Çeşitli tıbbî rahatsızlıkları tedavi etmek için bitki ve hayvan kökenli kömür kullanılmıştır.
1773	Scheele	Kömürün gaz tutucu özelliğine dair kantitatif gözlemler yapılmıştır.
1777	Fontana	
1786	Lowitz	Kömür yardımı ile tartarik asitten içerdiği organik safsızlıkları uzaklaştırılarak renksizleştirme işlemi yapılmıştır.
1788		
1794		İlk kez İngilterede endüstriyel şeker üretiminde kömür şeker şurubunun renginin ağırtılmasında kullanılmıştır.

Çizelge 2.1.'in devamı

1814	De Sausurre	Adsorpsiyona dair çeşitli sistematik çalışmalar başlatılarak deniz köpüğü, kömür, asbest gibi poröz yapıların adsorpsiyonuna ilişkin çalışmalar yapılmış ve adsorpsiyonun ekzotermik özelliği ortaya konmuştur.
1881	Kayser	Adsorpsiyon teorisi geliştirildi ve izoterm, izoterm eğrileri gibi kavramlar tanıtılmıştır.
1901	Ostrejko	İlk ticari aktif karbonun patenti alınmıştır. Bu işlemde bitkisel kaynaklı maddeler metal klorürlerle karıştırılarak uygun sıcaklıkta karbonize edilmiştir. Yapılan bir diğer çalışmada ise bitkisel odun karbondioksit atmosferinde yüksek sıcaklıklarda aktive edilmiştir.
1903	Twist	Klorofil ve diğer bitki pigmentlerinin ayrılması sırasında seçici adsorpsiyon fenomeni keşfedilmiştir. Sütun katı sıvı adsorpsiyon kromatografisi terimi ortaya çıktı. Bu keşif sadece analitik bir çalışmayı değil yeni bir yüzey bilimi alanını ortaya çıkarmıştır.
1904	Dewar	Nitrojen karışımından kömür ile oksijenin seçici adsorpsiyonu keşfedilmiştir.
1911	Norit firması	Amsterdam da aktif karbon şirketi olan Norit firması kurulmuş ve halen günümüzde de önemli bir aktif karbon üreticisi olarak faaliyetlerine devam etmektedir.
1915	Zelinsky	1. Dünya Savaşı sırasında bir çok insanın yaşamına mal olan kimyasal gaz silahlarına karşı, Moskova Üniversitesin de profesör olan Zelinsky aktif karbon filtreli maskelerin kullanımını önermiştir.

Adsorpsiyon izotermelerini yorumlarken kullanılan Freundlich eşitliği ise 1888 yılında Bemmelen tarafından ortaya atılmıştır. Bu eşitliğin Freundlich eşitliği olarak literatüre geçmesinin sebebi ise bu eşitliği kullanarak birçok çalışmayı literatüre katan kişinin Freundlich olmasıdır. Birtakım kısıtlamalar içerse de 1918 yılında Langmuir tek tabaka adsorpsiyon kavramını içeren teoriyi ortaya atmış fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon işlemlerinde kullanmıştır (Dabrowski, 2001).

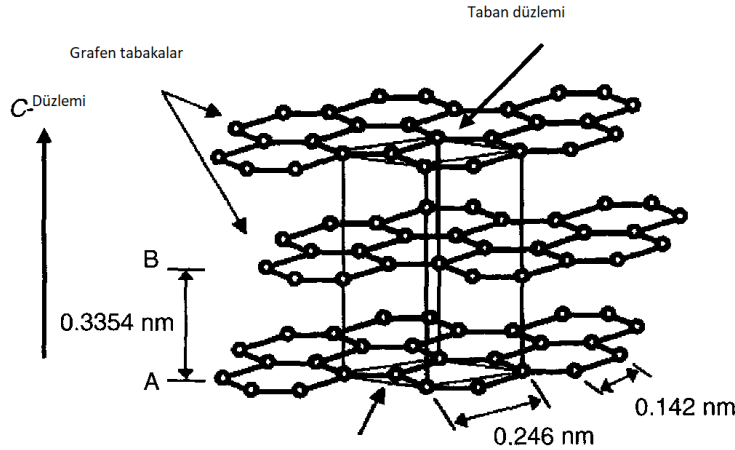
Amerika da ilk aktif karbon üretimi kâğıt endüstrisinin bir yan ürünü olan siyah külün ağartma özelliğinin keşfi ile gerçekleştirilmiştir. Bu ürün Westvaco Corp. tarafından Filtchar adı altında piyasaya sunulmuştur (Gökçe, 2014).

Aktif karbona ait birçok çalışma 1. Dünya Savaşı sırasında başlayıp 2. Dünya Savaşı sırasında devam etmiştir. Tarafların kullandığı kimyasal silahlardan korunma yöntemi olarak hindistan cevizi kabuğundan üretilen toz aktif karbon, gaz maskelerine filtre olarak uygulanmıştır (Duranoğlu ve Gülbayır, 2008).

Günümüzde ise aktif karbon yaygın olarak içme sularından renk, tat, koku ve safsızlıkların giderilmesinde kullanılmaktadır. Aktif karbonun çevresel uygulamalarının, ki buna suların arıtılması da dahildir, yaklaşık 300 milyon kilogramdır ve bu rakam her sene %7 artmaktadır. Bunların yanı sıra aktif karbon endüstride kimyasal ürünlerin saflaştırılmasında ve ilaç sanayinde farmakolojik reçetelerde kullanılmaktadır. Hidro – metalürji tekniği ile sudan kobalt, altın, gümüş gibi metallerin tutulması da yine aktif karbon sayesinde gerçekleştirilmektedir (Bansal ve Goyal, 2005).

2.3. Moleküler ve Kristal Yapısı

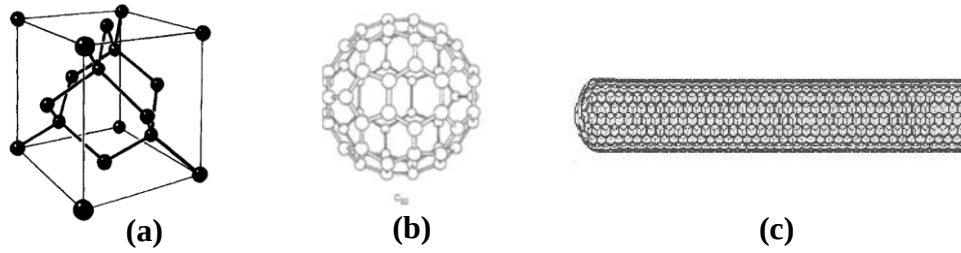
Aktif karbon, yapı ve özellik bakımından grafit benzemektedir ancak grafit kadar düzenli tabaka yapısı göstermemektedir. Grafit, karbon atomlarının bir araya gelmesiyle oluşturdukları hegzagonal (altıgen) yapıların tabakalar halinde sıralanarak meydana getirdikleri yapı bütünüdür. X-ışını ile yapılan incelemeler sonucu grafit atomları arasındaki mesafe $1,42 \text{ \AA}$ kadar ölçülmüş olup, tabakalar arası uzaklık $3,35 \text{ \AA}$ olarak belirlenmiştir (Şekil 2.2) (Çakıroğlu, 2005).



Şekil 2.2. Grafit yapısının şematik gösterimi

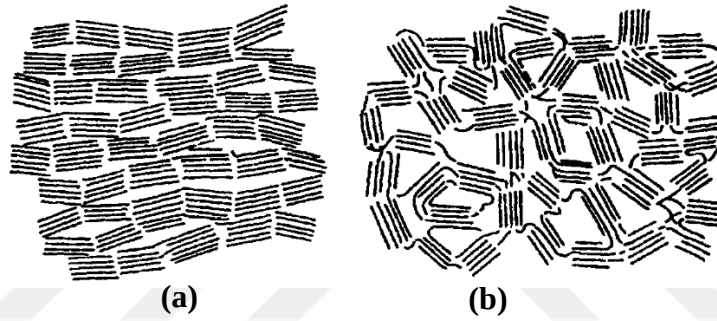
Grafit için temel karakter şu şekildedir; karbon atomunun son yörüngesinde bulunan 4 elektrondan üçü komşu karbon atomları ile kovalent bağ yapmakta olup, serbest elektron ise yapı içerisinde dolaşmaktadır. Bu sayede atomlar arasında arası çift bağ yapısı oluşmaktadır.

Karbonun bir diğer allotropu elmadır. Elmas karbon atomlarının yüksek basınç ve sıcaklıkla oluşan kararlı, tetragonal dizilmiş karbon atomlarına sahip bir modifikasyonudur. Elmas ve grafit haricinde karbonun yapay allotroplarına ise fulleren, camsı karbon, karbon nanotüp gibi örnekler verilebilir (Şekil 2.3). Aktif karbonun ise bu yapılar gibi düzenli bir yapı yerine amorf karbon olarak bilinen düzensiz bir morfolojisi vardır (Şekil 2.4).



Şekil 2.3. Karbonun allotropları olan; **(a)** elmas yapısının, **(b)** fulleren yapısının, **(c)** karbon nanotüp yapısının şematik gösterimi

Aktif karbonun bu amorf yapısını gösteriyor oluşunun üretimden ya da kendi hammaddesinden kaynaklı birçok sebebi bulunur. Bunlar temel olarak; karbonizasyon sırasında yapıdan uzaklaşan uçucuların yapıyı bozması ve aktivasyon sırasında kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli sıralanışı bozulmasıdır. Üretim sırasında yapıdaki safsızlıkların varlığı da bu amorf yapısının oluşumuna sebep olabilir (Akyıldız, 2007).



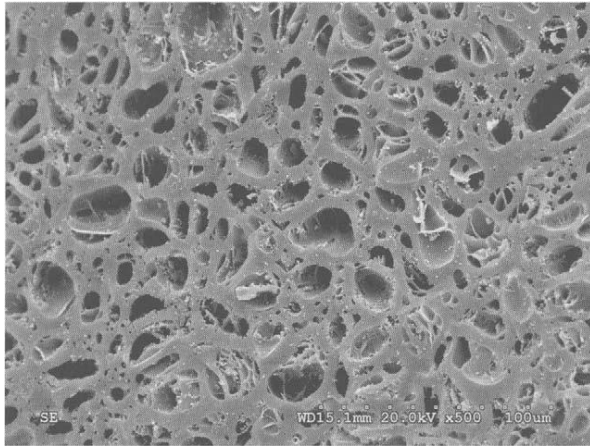
Şekil 2.4. **(a)** Grafitik düzenli tabakalı yapıya sahip bir karbon yapısını göstermektedir **(b)** aktif karbonun da sahip olduğu amorf yapıdaki karbon yapısını göstermektedir

2.4. Yüzey Alanı

Aktif karbona karakteristik özelliğini kazandıran sahip olduğu yüksek yüzey alanıdır. Aktif karbonun yüzey alanı (m^2/g olarak), gözenek hacmi, ortalama gözenek boyutu BET (Brunauer- Emmet-Teller) yöntemi ile belirlenebilmektedir. Bu yöntemde adsorban madde olarak çoğunlukla azot – helyum gaz karışımı kullanılır. Metot temel olarak gazların yüzeye fiziksel adsorpsiyon ile tek tabaka şeklinde tutunduğunu varsayar. Adsorblanan gaz ile yüzey alanı arasında bir bağıntı kuar. Numune yüzeyine farklı basınçlarda gönderilen gazın konsantrasyon farkından yüzey alanı ve gözeneklilik ile ilgili sonuçlar elde edilir. Kullanım amacına ve alanına göre aktif karbonun yüzey alanı ve şekli farklılık göstermektedir. Bu duruma bir örnek vermek gerekirse suların arıtımında kullanılan aktif karbonun yüzey alanının $1000 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ olması beklenmektedir (Ekici, 2007).

Piyasada bulunan ticari aktif karbonun yüzey alanı genellikle $500 - 2000 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ arasında değişiklik göstermektedir. Ayrıca özel kullanımlar alanlarına uygun $3500 - 5000 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ yüzey alanına sahip aktif karbonlar da üretilmektedir. Genel olarak kullanılan ticari aktif karbonların gözenek hacmi ise 100 g 'ında 30 m^3 ve üzerindedir. Gözenek çapı ise $0,3 \text{ nm} - 1000 \text{ nm}$ arasında değişiklik göstermektedir (Bansal ve Goyal, 2005; Dias vd., 2007). Şekil 2.5'te zeytin çekirdeğinden üretilen aktif karbonun

yüzey alanının ve gözenekliliğinin daha anlaşılır olması bakımından SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.5. Zeytin çekirdeğinden üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006)

2.5. Gözeneklilik (Porozite)

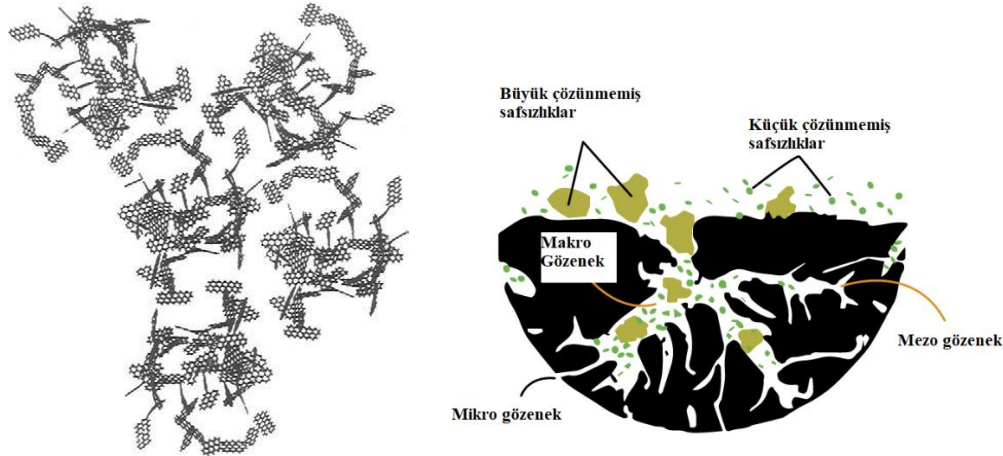
Aktif karbonun karakterini belirleyen bir diğer faktör gözenek yapısıdır. Adsorpsiyon uygulamalarında bu gözenek yapısı (büyüklüğü ve şekli) büyük önem taşımaktadır. Adsorpsiyon uygulamalarında bir adsorbanın özgül yüzey alanının büyüklüğü kadar, adsorbanın gözenek boyutu da önemlidir.

Adsorbanın özgül yüzey alanı ile de gözenek genişliği arasında bir bağıntı vardır. Bu bağıntı ise kabaca şu şekilde açıklanabilmektedir, adsorbanın gram başına düşen yüzey alanı arttıkça malzemenin gözenek çapı azalacaktır. Aslında bu ampirik bir yaklaşımdır ancak bize yüzey alanı ve gözenek çapı arasında bir bakış açısı kazandırır. Bu durum da yüzey alanının çok yüksek değerleri çıkması adsorblanmak istenen molekül büyüklüğünden daha küçük gözeneklerin varlığına sebep olur denebilir. Gözenek genişliğinin sınıflandırılması ise IUPAC'a göre Çizelge 2.2'te verilmiştir.

Çizelge 2.2. IUPAC'a göre gözenek boyutlarının sınıflandırılması

Mikro gözenekler	Yarıçap boyutu < 1 nm
Mezo gözenekler	Yarıçap boyutu 1 – 25 nm
Makro gözenekler	Yarıçap boyutu > 25 nm

Aktif karbona ise adsorpsiyon özelliğini kazandıran gözenekler ise mikro gözenekler ile mezo gözeneklerdir. Makro gözeneklerin asıl görevi ise adsorblanan moleküllerin geçiş yollarını sağlamaktır. Şekil 2.6.'da aktif karbona ait gözenek yapısı verilmiştir. Aktif karbonlarda bu tip açık gözeneklerin bulunabileceği gibi diğer gözeneklerle ya da yüzeyle bağlantısı olmayan kapalı gözeneklerde bulunabilir.

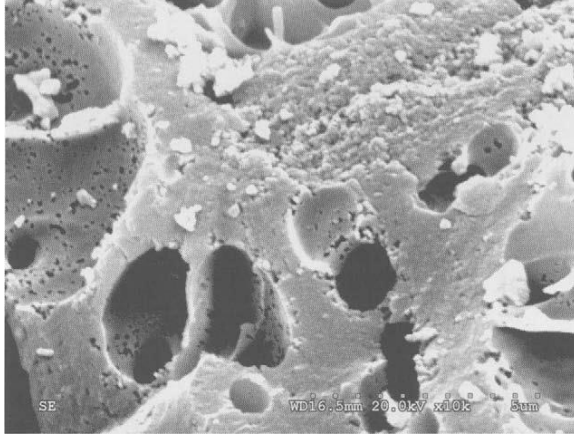


Şekil 2.6. Aktif karbonun gözenek yapısının ve türlerinin şematik gösterimi

Odun, ağaç kabukları, bitkisel posalar ve ağaç lifleri gibi bitkisel öncülerle hazırlanan aktif karbonlar yapılarında selüloz ve lignin içermektedirler. Bu bitkisel öncüler doğalarından kaynaklanan üç boyutlu polimer yapısına veya makro moleküler ağ yapısına sahiptirler.

Aktif karbonun hazırlanışı sırasında uygulanan piroliz işleminde çıkılan yüksek sıcaklıklar bu polimerik yapının bozulmasına neden olur. 700°C den düşük sıcaklıklarda yüzeyde temel değişiklikler meydana gelirken bu sıcaklığın üzerinde aromatik karbon atomları meydana gelmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte yapıdan öncelikle alifatik asitler, karboniller, alkollerle birlikte H₂O, CO₂ gibi küçük moleküller uzaklaşır. Bu moleküllerin yapıdan uzaklaşmasıyla oluşan yeni yapı karbonca çok daha zengindir. Gaz halinde uzaklaşan moleküller ise etraflarında oluşturdukları basınç sayesinde mikro kanallar açarlar.

Sıcaklık artışıyla birlikte selülozik iskelet karbon yapısına dönüşürken çapraz bağlı ana yapı bozulmamaktadır ve uzaklaşan moleküllerle birlikte ana yapı termodinamik kararlılığı yüksek grafit benzeyen bir yapıya dönüşür. Oluşan yeni yapı grafitteki düzenli sıralanmış tabakalar yerine amorf yapıya benzer bir morfolojidedir (Patrick, 1995). Şekil 2.7.'de aktif karbonun gözenek yapısını görebilmek adına, hammadde olarak zeytin çekirdeği kullanılarak üretilen aktif karbonun gözenek yapısı görüntüsü verilmiştir.



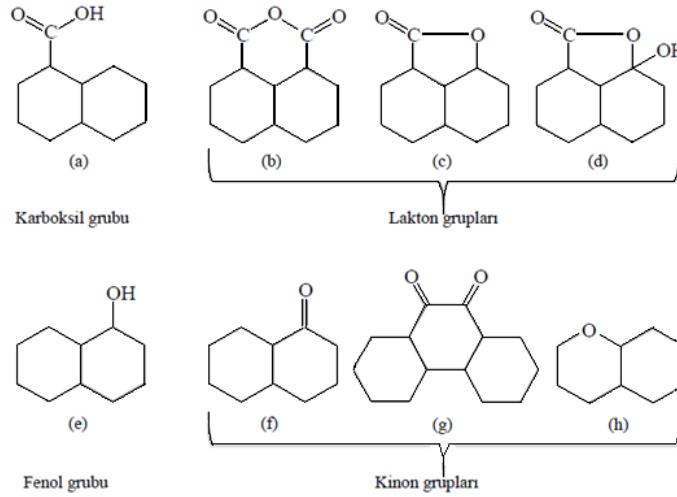
Şekil 2.7. Zeytin çekirdeğinde aktif karbonun SEM görüntüsü (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006)

2.6. Kimyasal Özellikleri ve Yüzey Fonksiyonel Grupları

Aktif karbonun sahip olduğu yüksek adsorpsiyon kapasitesi her ne kadar yüzey alanı, gözenek kapasitesi ve gözenek boyutu ile ilişkilendirilse de sahip olduğu kimyasal yapı da bu adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. Aktif karbonun sahip olduğu farklı yüzey grupları dikkatle incelenmelidir.

Aktif karbon içerisinde karbonizasyonun ideal olarak gerçekleşmemesinden kaynaklanan tek atom veya fonksiyonel grup halinde birçok hetero atom bulunur. Kullanılan başlangıç maddesine bağlı olarak da silikatlar, alüminatlar, eser miktarda da olsa magnezyum, potasyum, kalsiyum gibi inorganik maddeler aktif karbonun yapısında %1 – 20 oranında bulunsada, karbon matris içerisinde en yoğun bulunan hetero atom oksijendir (Bansal ve Goyal, 2005).

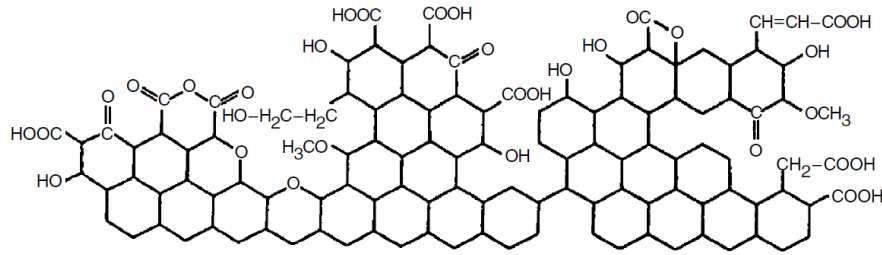
Yapılan X-ray çalışmaları sonucu göstermiştir ki; aktif karbonun grafitik karbon levhalarının kenar ve köşelerinde yüzey kompleksleri bulunmaktadır (Bansal ve Goyal, 2005). Bu yüzey kompleksleri; köşelerde ya da boşta kalan karbon atomlarının kendisini çevreleyen elektronlarını dolduramaması sonucu oksijen, hidrojen, azot, sülfür ya da halojenlerle bileşikler oluşturması sonucu meydana gelmektedir. Bu yüzey kompleksleri hem aktif karbonun yüzey karakteristiğini belirler hem de reaksiyon bölgeleridir. Bu fonksiyonel grupların bulunduğu alanlar başlıca adsorpsiyon merkezleri olarak görev yapmaktadır. Bu yüzey grupları, yüzeyin polaritesini, asidik karakterini, hidrofobik özelliğini etkileyerek aktif karbonun kimyasal özelliklerine doğrudan bir etki de bulunmaktadır. Bu yüzey grupları ısı bozunma esnasında ortaya çıkan ürünlerin karbon atomlarına bağlanması sonucu oluşmaktadır. Aktif karbon içerisinde bulunan başlıca fonksiyonel gruplar Şekil 2.8. ve 2.9’da gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Aktif karbon yüzeyinde bulunabilen başlıca fonksiyonel gruplar

Karbon yüzeyinde ısı bozulma esnasında ortaya çıkan ürünlerin bağlanması ile yüzey fonksiyonel grupları oluşabilirken, dışarıdan bir etki ile de oksidasyona uğratılabilir.

Bu yüzey gruplarının kontrol edilmesi ile aktif karbonun adsorpsiyon özellikleri kontrol edilebilmektedir. Bu yapıların tespiti IR spektrometresi ile yapılabilirken, karboksilik gruplar, laktanlar, ve fenolik gruplar gibi asidik karakterli yüzey oksitleri Boehm titrasyonu (Boehm, 1966) ile nötralize edilerek de tespit edilebilir. NaHCO_3 , NaCO_3 , NaOH ve sodyum etoksit, karboksilik grupları nötralize etmektedir (Bansal ve Goyal, 2005).



Şekil 2.9. Oksitlenmiş bir aktif karbon yüzeyinde bulunabilecek fonksiyonel grupların şematik gösterimi

Yüzeye fonksiyonel grupları kazandırmaktaki amaç ise, malzeme içinde polar grupların azlığından dolayı malzemenin apolar özellik göstermesinden dolayı yapı matrisi üzerine oksijen atomlarını bağlayarak polar grupların sayısını arttırmaktır. Bu sayede hidrofobik özellik gösteren malzeme, oksijen atomlarının su molekülleri ile hidrojen bağı yapabilmesi sayesinde hidrofilik karakter kazanmaktadır.

Oksijen içeren yüzey komplekslerini kazandırmanın çeşitli yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemler, oksitleyici gazların ve çözeltilerin biri ya da birkaçının kullanılması olabilir. Kullanılabilecek oksitleyici gazlar CO_2 , su buharı, azot oksitlerdir.

Oksitleyici çözeltiler ise asidik potasyum permanganat, nitrik asit, sülfürik asit, sodyum hipoklorit, amonyum persülfat gibi kimyasal ajanlardır (Bansal ve Goyal, 2005; Bandosz, 2006).

2.7. Aktif Karbonun Üretim Aşamaları

Aktif karbon üretiminde seçilen hammaddeler yüksek karbon içeriğine ve düşük inorganik madde miktarına sahip olmalıdır, yapıdaki inorganik bileşikler aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini düşürmektedir (Badie vd. 2007).

Ayrıca istenen bir diğer özellik verimliliklerdir. Isıl işlem sırasında çok yüksek oranlarda kütle kaybı gerçekleşmektedir ve bu ürün verimini düşürürken maliyetleri yükseltmektedir. Selülozik bazlı hammaddelerden elde edilen aktif karbonun verimi % 5-10 arasındadır ve bu oran oldukça düşüktür (Bandosz, 2006).

Bunlar dışında kolay tedarik edilebilirlik, düşük maliyet, saklama koşulları altında yapıda bozulmaların gerçekleşmemesi aranan diğer özelliklerdir. Ticari olarak piyasada birçok ürün hammadde olarak kullanılmaktadır ancak en çok tercih edilen hammaddeler kömür ve hindistan cevizidir. Çizelge 2.4'te ticari olarak kullanılan hammaddeler verilmiştir.

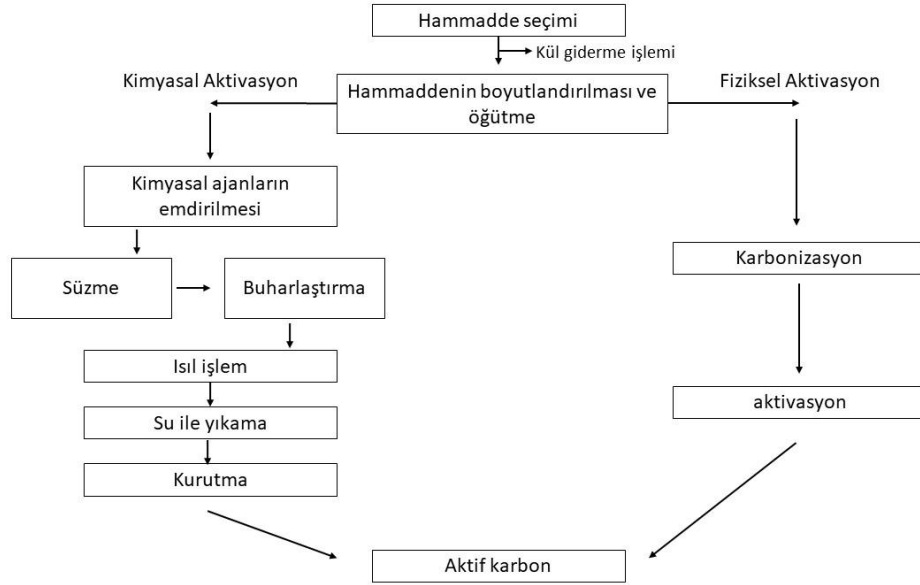
Çizelge 2.3. Endüstride kullanılan başlıca aktif karbon hammaddeleri (Bansal ve Goyal, 2005)

Başlangıç Hammaddesi	Kullanım Oranı %
Odun	35
Taş kömürü	28
Linyit	14
Turba	10
Hindistan cevizi kabuğu	10
Diğer	3

Seçilen hammadde ile üretilen aktif karbonun nihai özellikleri değişmektedir. Düşük yoğunluğa sahip talaş ve turbadan üretilen toz aktif karbonlar sıvı faz uygulamalarında veya gıda sektöründe ağartma uygulamalarında tercih edilmektedir. Yüksek yoğunluğa sahip hindistan cevizi, kok kömürü, odun kömürü gibi hammaddelerden pelet ve granül formları olarak üretilenler ise gaz fazı uygulamalarında tercih edilmektedir (Bandosz, 2006).

Aktif karbon, seçilen hammaddenin yüksek sıcaklıklarda pirolizi ve ardından aktivasyon işlemleriyle elde edilir. Piroliz işlemindeki amaç hammadde içerisindeki suyu ortamdan uzaklaştırmak ve karbonizasyon işlemini gerçekleştirmektir. Aktivasyon

işlemi ile oluşan gözeneklerin iyileştirilmesi ve yeni gözenek oluşu sağlanması amaçlanır.



Şekil 2.10. Aktif karbon üretiminin akış şeması

Aktif karbon üretiminde en önemli parametre olan yeni gözeneklerin oluşumu ve gelişimi aktivasyon işlemleri ile sağlanır (Gergova ve Eser, 1996; Bandosz, 2006).

2.7.1. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon Şekil 2.10’da görüldüğü gibi ısı işlem ile yapının karbonize olması ve ardından gerçekleşen aktivasyon işlem kademelerini içermektedir.

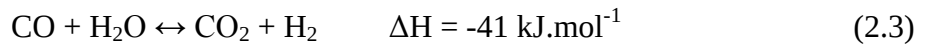
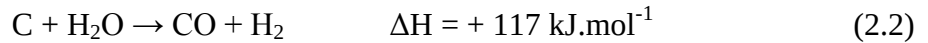
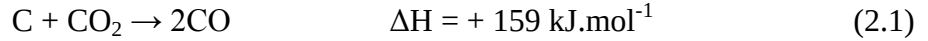
Karbonizasyon işlemi 300 ile 1100°C arasında seçilen bir sıcaklıkta gerçekleştirilir (Küçükgül, 2004). Karbonizasyon işlemi ile oksijen, hidrojen ve azot gibi karbon dışı elementlerin çoğu, başlangıç malzemesinden ısı ayrışma ile uzaklaştırılır. Önce düşük molekül ağırlıklı moleküller yapıdan uzaklaşırken ardından aromatik bileşikler ve hidrojen gazı yapıdan ayrılır.

Isıl işlem süresince temel karbon atomları kendilerini rastgele çapraz bağlanmış aromatik tabaka yığınları halinde gruplandırır. Bu aromatik tabakalar düzensiz şekildedir ve bu durum yapıda boşlukların oluşmasına neden olur. Karbonizasyon işlemi ile bir miktar gözeneklilik sağlansa da bu gözenekler adsorpsiyon mekanizmasının çalışması için yeterli değildir. Bu adımda gözeneklilik büyük oranda başlangıç hammaddesine bağlıdır. Gözenek gelişimini devam ettirmek için işleme aktivasyon adımı ile devam edilir (Bansal ve Goyal, 2005).

Bunun için elde ettiğimiz karbon yapısı oksitleyici bir ortama maruz bırakılmalıdır. Fiziksel aktivasyon için tercih edilen oksitleyici ortamlar su buharı, karbondioksit gazı ya da hava ortamı olabilir (Küçükgül, 2004).

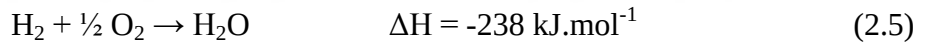
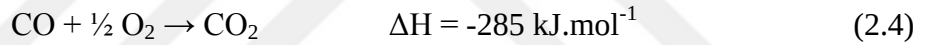
Aktivasyon işlemi için ise 850 – 950°C gibi daha yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir. Bu sıcaklık aralığında saf grafit ile yapılan deneylerde su buharının, karbondioksit göre 8 kat daha reaktif olduğu gözlenmiştir (Patrick, 1995).

Oksijen ise fiziksel aktivasyon işleminde aktivasyon ajanı olarak kullanılmaz. Çünkü karbon – oksijen reaksiyonu ekzotermiktir ve moleküler oksijenin düşük kısmi basınçları kullanılmadığı sürece reaksiyonun kontrol edilmesi imkansızdır. Karbonun, karbondioksit ve su buharı ile reaksiyonları endotermiktir ve kinetiği aşağıda verilmiştir.

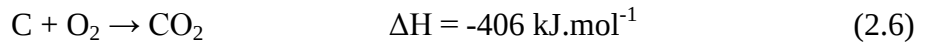


Karbondioksit ve buharla olan aktivasyon işleminin endotermik karakteri, fırında deneysel koşulların kontrolünü kolaylaştırmaktadır. Bu koşulların sağlanması için ise reaksiyon sıcaklığının kontrolü çok önemlidir. 800°C ve altında tepkime hızı azalır ve aktivasyon işlemi durur.

Aktivasyon işlemi sırasında fırına belli bölgelerden hava girişi yapılır. Bu sayede ısı temini fırın içerisinde bulunan CO ve H₂ gazlarının yanması ile elde edilir (Akikol, 2005).



Açığa çıkan CO ve H₂ inhibitör görevi görerek aktivasyon işlemine olumsuz etkide bulunur. Bu gazların yanması sadece konsantrasyonlarını azaltmakla kalmaz, aynı zamanda aktifleştirici maddenin kısmi basıncını da artırır. Su buharı ve karbondioksitle yapılan aktivasyon işleminde tepkime mekanizması kullanılan ajanlardan bağımsız olarak da karbonun yanabildiğini göstermiştir.



Aktif karbonun endüstriyel üretiminin bazılarında ısı kaynağı olarak baca gazı ve su buharı karışımı (aktifleştirici ajan olarak) ile sağlanmaktadır. Bir diğer endüstriyel uygulama da ise ısı tedariki karbonizasyon sırasında oluşan gazların fırın içine şarjı ile sağlanmaktadır. Bu iki işlemde de bir miktar karbonun yanmasıyla ürün kaybı yaşanacağından doğrudan ısıtılan fırınlarda bu iki yönteme göre verim daha fazladır (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

2.7.2. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon, fiziksel aktivasyona göre tek adımda gerçekleşmektedir. Kimyasal aktivasyon işlemi ise iki farklı yöntemle gerçekleştirilebilir. Bunlardan ilki hammaddeye çeşitli kimyasalların emdirilmesi ve ardından uygulanan karbonizasyon

işlemidir. İkincisi ise karbonize edilmiş yapıya kimyasal işlemlerin uygulanmasıdır. Lignin ve selüloz bazlı hammaddeler de ise birinci yöntem tercih edilir.

Lignin bazlı tipik bir aktif karbon öncüsünün kimyasal içeriği ağırlıkça; %48 C, %6 H, %45 O ve çok düşük oranlarda da inorganik madde içermektedir. Aktif karbon üretim sürecinde O ve H yapıdan uzaklaştırılırken, yapının karbona dönüşüm derecesi hammaddeden hammaddeye farklılıklar göstermektedir. Tipik bir karbonizasyon işleminde ise dönüşümün mükemmel bir şekilde gerçekleşmemesinden dolayı ağırlık kaybı %20 – 30 arasında olmaktadır. Aktive edici ajanların dehidre edici karakterinden ötürü, kimyasal aktivasyonun, verimi arttıracak fakat aynı zamanda hammaddenin termal bozunma davranışını değiştireceği ve böylece gözeneklilik gelişiminde değişimlere yol açacağını göstermektedir.

Çinko klorür ve fosforik asit endüstride en çok tercih edilen kimyasal ajanlardır (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006). Çizelge 2.4'te ise çeşitli çalışmalarda kullanılan kimyasal ajanlar verilmiştir (Patrick, 1995).

Çizelge 2.4. Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal ajanlar

Alüminyum klorür	Demir tuzları	Siyanitler
Hidrojen klorür	Kalsiyum fosfat	Kalsiyum klorür
Klor	Mangan dioksit	Potasyum permanganat
Sodyum fosfat	Sülfürik asit	Sodyum klorür
Fosfor pentaoksit	Potasyum hidroksit	Sodyum hidroksit

Lignin bazlı öncülerde karbonizasyonla beraber %75'e kadar ağırlık kaybı gerçekleşirken, %30'a varan ölçülerde hacimce daralma gerçekleşmektedir. Kimyasal aktivasyon da ise boyuttaki bu daralma daha düşüktür. Bunun sebebi şu şekilde açıklanabilir; hammadde içine giren kimyasal ajanlar yapı içerisinde ikinci bir iskelet oluşturarak karbonizasyon sırasında yapıdaki büzülmeyle engelleyecektir. Bu işlemin bir diğer avantajı ise oluşan bu yeni iskeletin mikro-poroziteyi artırmasıdır.

Kimyasal aktivasyon ile daha yüksek yüzey alanları elde edilmesi ürün veriminin artırılması ve kullanılan kimyasalların geri kazanımı bu işlemi tercih edilen bir yöntem haline getirmiştir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

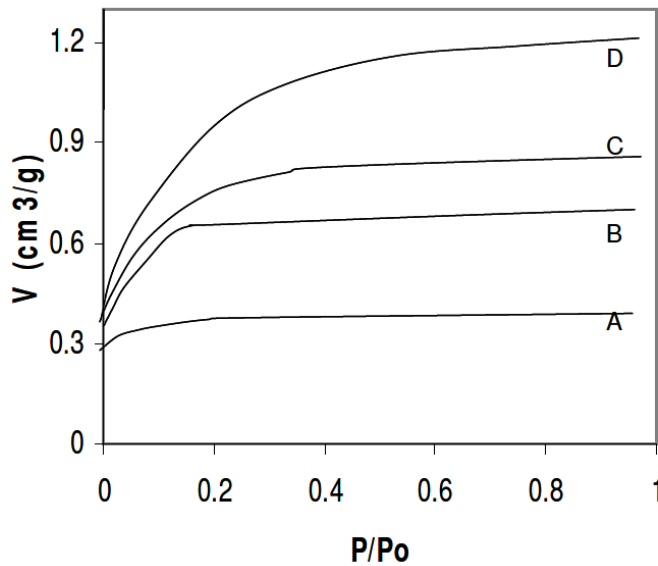
ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyon işlemi 1970'lerden beri uygulanmakta ve günümüzde hala uzak doğu ülkelerinde tercih edilen bir üretim yöntemidir. Genellikle lignin ve selüloz bazlı yüksek uçucu oranlarına sahip hammaddelerde tercih edilmektedir.

İşlem adımları olarak hammaddemiz kimyasal bir çözeltiyle karıştırılır ve sonrasında buharlaştırma işlemi gerçekleştirilir. Buharlaştırma sırasında hidroliz reaksiyonları ile uçucu madde kayıpları yaşanırken selülozik yapı şişerek ayrışmalar oluşturur. Çinko klorür miktarındaki artış ise uçucu miktarda artışa sebep olmaktadır.

Sonrasında empreye edilmiş yapı 500 ile 900°C arasında seçilen bir sıcaklıkta karbonizasyon işlemine tabi tutulur (Bandosz, 2006).

ZnCl₂ katran oluşumunu sınırlarken yapının büzülmesini engeller ve mezo gözeneklerin oluşumunu engellerken mikro gözeneklerin oluşumunu sağlar (Şamdan, 2013). Bunun sebebi ise ZnCl₂'ün hammaddenin yapısını sıkıştırmasıdır. Katran yapısı denilen yapı ise, grafitik karbon yapısı yerine oluşan kısmen alifatik kısmen aromatik sonsuz sayıda zincirden oluşan çapraz bağlı polimer yapısı olarak düşünülebilir.

ZnCl₂ aktivasyonu fiziksel aktivasyona göre daha yüksek yüzey alanları ve homojen dağılmış gözeneklere neden olur (Bandosz, 2006). Şekil 2.11.'de ZnCl₂ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların azot adsorpsiyon izotermi vermiştir (Bandosz, 2006).



Şekil 2.11. Farklı oranlarda hazırlanan ZnCl₂ çözeltileri ile aktive edilmiş ve 500°C de karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiş aktif karbonların adsorpsiyon izotermi. Oranlar ağırlıkça ZnCl₂-hammadde oranı olarak verilmiştir. (A) 0,24 - (B) 0,48 - (D) 0,96 ve (C) 0,96 (C numunesi 800°C'de karbonize edilmiştir)

Şekil 2.11'den de anlaşılacağı gibi kimyasal aktivasyon ile fiziksel aktivasyondan çok daha yüksek adsorpsiyon kapasiteli, gözenek oranları yoğun aktif karbonlar üretmek mümkündür.

Sahip olduğu düşük geri kazanım verimi, yarattığı korozyon problemleri ve karbon yapısı içerisinde ZnCl₂ tuzlarının giderilememesi ZnCl₂'ü, H₃PO₄'e göre daha dezavantajlı hale getirmektedir (Bandosz, 2006).

Başar'ın (2006) atık şeftaliden ZnCl₂ kimyasal aktivasyonu ile ürettikleri aktif karbonlar ile metilen mavisi adsorpsiyon çalışmasında benzer sonuçlar ile karşılaşmıştır. Aygün ve arkadaşlarının (2003) badem kabuğu ve hurma çekirdekleri ile ZnCl₂ aktivasyonu sonucu ürettikleri aktif karbonlar ile metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarında benzer sonuçlarla karşılaşmıştır.

Yansız bir atmosfer altında H_3PO_4 ile hazırlanan aktif karbonlar da yüzey alanı, başlangıç malzemesinin yapısına, asit/hammadde oranına ve ısıtma sıcaklığına ve koşullarına bağlıdır. H_3PO_4 'in diğer bir avantajı ise asit geri kazanım oranlarının yüksek oluşu ve hava atmosferinde yanma sıcaklığını daha yüksek derecelere çıkarmasıdır (Bandosz, 2006).

Molina-Sabio (1995) tarafından şeftali çekirdeklerini kullanarak (ortalama partikül çapı 2,5 mm) çeşitli fosforik asit oranlarında ve sıcaklıklarda aktif karbon granülleri hazırlanmıştır. Bu çalışmada aktivasyon derecesi (asit-hammadde oranı) 0,09 g ile 0,91 g arasında çeşitli konsantrasyonlarda değişmektedir. Yansız bir ortamda, azot akışı altında $450^\circ C$ karbonizasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra hiçbir kimyasal kalmayacak şekilde yıkama işlemi yapılmıştır. Bu çalışmalar sonrasında elde edilen sonuçlara göre; düşük konsantrasyonlarda dahi hızlı bir mikro gözenek artışı vardır ve ortalama gözenek hacmi $0,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ kadardır. Yüksek fosforik asit oranlarında ise mikro gözeneklilik göz ardı edilebilecek düzeydedir. Temel gözenek yapısı mezo gözeneklilik formundadır. H_3PO_4 , önce mikro porozitenin geliştiği daha sonra mezo porozitelerin gelişmesine olanak sağlayan bir konsantrasyon aralığı sergiler. Düşük asit oranlarında gelişen mikro gözenekler artan konsantrasyonla beraber heterojen bir yapı sergilerken yüksek konsantrasyonlarda yerlerini mezo gözeneklere bırakmaktadır.

H_3PO_4 ile aktive edilmiş örneklerde mikro gözenek hacmi ortak bir oranda tüm yapıda gelişmeye başladığı gözlenmiştir. Bu sayede aynı mikro gözenek ve büyüklüğüne ve dağılımına sahip aktif karbonların oluşumuna yol açıyor (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

2.8. Aktif Karbon Kumaşının Üretimi

Rodriguez-Reinoso ve Marsh grubu vizkoz rayon kumaşından aktif karbon kumaşı üretimi ile ilgili detaylı bir çalışma gerçekleştirmişler ve çalışmalarını bir seri halinde yayınlamışlardır (Pastor, 1999; Rodriguez-Reinoso, 2000a, Rodriguez-Reinoso 2000b; Huidobro, 2001). Yapılan çalışmalar sonucunda aktif karbon kumaşının üretim basamaklarıyla diğer formlarının üretimi arasında temel net bir fark görülmemektedir. Çalışmalarının birinci aşamasında vizkoz rayon öncü kumaşının karbonizasyonunu ve karbonizasyona etki eden parametreleri incelemişlerdir. Bu çalışmalarına göre; (i) vizkoz rayon kumaşa uygulanan ısısal işlem malzemede yüksek miktarda çekme (%30-40) ve dayanıklılık kaybına yol açmaktadır ve $600^\circ C$ 'nin üzerinde dayanıklılıkta yavaş bir artış gözlenmiştir, (ii) hava ile vizkoz rayonun ön oksidasyonu karbonizasyon verimini ve kopma yükünü artırmıştır, (iii) yavaş karbonizasyon verimi, dayanıklılığı ve kömürün mikro-gözenek hacmini artırmıştır.

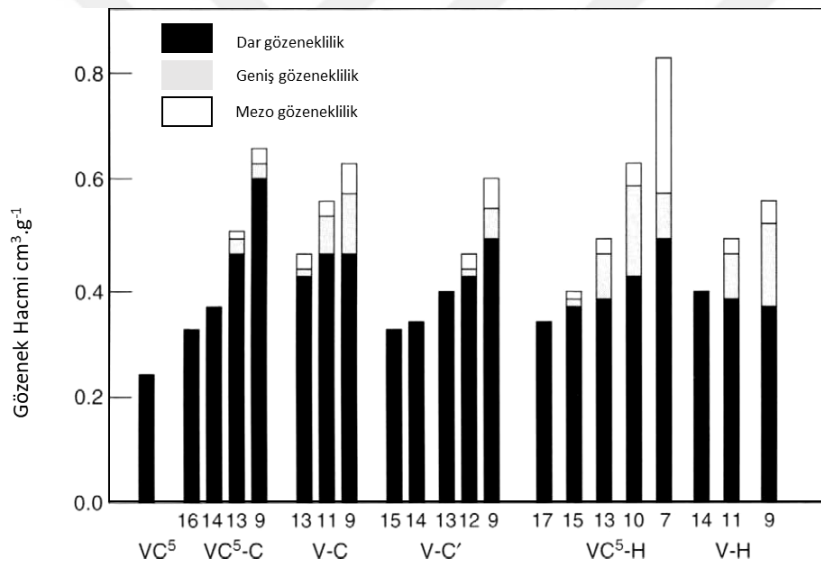
Rodriguez-Reinoso ve Marsh grubu vizkoz rayon kumaşından aktif karbon kumaşı üretimi ile ilgili yapmış olduğu çalışmalardan elde edilen sonuçların grafiğe dökülmüş hali Şelil 2.12'de verilmiştir.

Bu çalışma yapılırken (i) Artan aktivasyon sıcaklığının, karbondioksit kullanarak, gözeneklilik ve kopma yüküne etkisi, (ii) farklı aktive edici gazların, karbondioksit ve buhar kullanımının, gözeneklilik ve kopma yükü üzerine etkisi (iii) iki aşamalı bir işlem kullanarak farklı hazırlama koşullarının, karbonizasyon ve aktivasyonun ve doğrudan, tek aşamalı bir aktivasyonun (eşzamanlı karbonizasyon ve

aktivasyon ile) gözeneklilik ve kopma yükü üzerindeki etkisinin etkisi nedir soruları araştırılmıştır.

Çalışmanın sonuçları, düşük aktivasyon sıcaklıklarının adsorpsiyon kapasitesini ve mikro gözenekli hacimlerini düşürdüğünü, mezo gözenek hacimlerle arttırdığını göstermektedir. Bu aynı zamanda düşük yoğunlukta mikro gözeneklilik anlamına gelmektedir. Karbondioksit ve su buharı ise farklı etkiler göstermektedir. Karbondioksit işlem boyunca sürekli olarak dar mikrogözenek gelişimini sağlarken, su buharı geniş mikrogözenek miktarını arttıracaktır.

Karbon kumaşlarının kopma mukavemetleri düşüktür, bu da karbonizasyon sırasında karşılaşılan en büyük kayıptır. Kopma yükü için gerekli iyileştirmeler yapılırken bakılan parametreler şunlardır; 0,5-1-3-5-8°C artış hızları ile 850°C çalışma sıcaklığına çıkılmıştır ve çalışma 100 cm³.dak⁻¹ hızla akan azot gazı altında yapılmıştır. Su buharı ve karbondioksit gazı içinde aynı akış hızları kullanılmıştır. Şekil 2.12’de her numune için verilen sütunlar sırasıyla bu çalışma sıcaklıklarını göstermektedir. Bazı numuneler için verilen 5. sütun ise viskon-rayon kumaşın piroliz sıcaklığı olan 230°C de izotermal ısıtma işlemine tabi tutulduğunu göstermektedir.



Şekil 2.12. Vizkon rayon öncüsü ile üretilen aktif karbon kumaşında dar, geniş, mezo gözenek dağılım grafiği

Çalışmada başlangıç hammaddesi olarak viskon rayon kumaş kullanılmıştır. VC⁵ örneği; viskon rayon kumaş 850°C’de 5°C.dak⁻¹ ısıtma hızı ile karbonize edilmiş ve herhangi bir aktivasyon işlemine tabi tutulmamıştır. VC⁵-C örneği; elde edilen VC⁵ aktif karbonu 825°C’de CO₂ ile fizisel aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur ve farklı çıkış hızları denenmiştir. V-C örneği; viskon rayon kumaş ile 5 C.dak⁻¹ ısıtma hızı ile 825°C’de karbonize edilmiş ve işlem sırasında ortama CO₂ verilerek tek adımda fiziksel aktivasyon sağlanmıştır. V-C’ örneği; viskon rayon kumaş 800°C de karbonize edilmiş ve tek adımda CO₂ ile aktive edilmiştir. VC⁵-H örneği; VC⁵ aktif karbonu 750°C’de su buharı ile fiziksel aktivasyon işlemine tâbi tutulmuştur. V-H örneği; 750°C’de karbonizasyon yapılmıştır bu sırada tek adımda ortama su buharı verilerek fiziksel

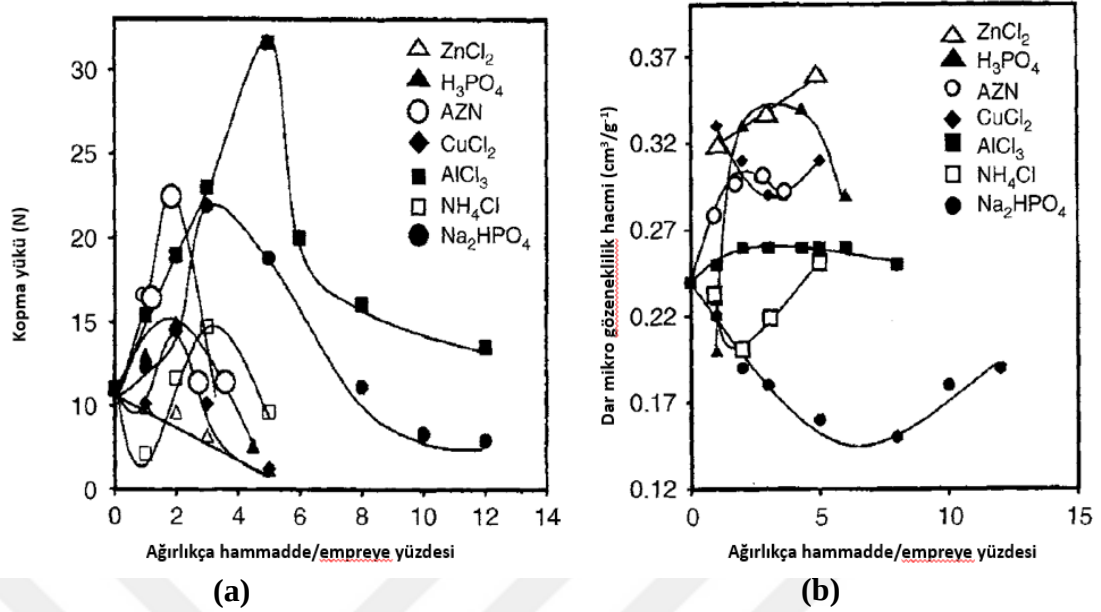
aktivasyon sağlanmıştır. Grafikte verilen yatay numaralar ise üretilen aktif karbonun ağırlıkça yüzde verimini göstermektedir.

İkinci çalışmalarında ise fiziksel aktivasyonun etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmalarına göre; (i) aktivasyon sıcaklığının düşürülmesi gazlaşma işleminin daha yavaş ve homojen olmasını sağladığından dolayı elde edilen karbon ürününün yüksek adsorpsiyon kapasiteli, mikro-gözenekli ve daha düşük mezo-gözenekli olmasına yol açmaktadır, fakat dayanıklılığa etki etmemektedir, (ii) karbondioksit ve su buharı aktivasyon sırasında farklı şekilde ürünü etkilemektedir, karbondioksit bütün aktivasyon aşamalarında devamlı dar bir mikro-gözenek oluşumu sağlamaktadır, su buharı ise karbondioksitin tersine mikro-gözeneklerin genişlemesini sağlarken düşük mikro-gözenek hacminin oluşmasına yol açmaktadır, karbondioksit aktivasyonu dayanıklılıkta azalmaya da yol açmaktadır, (iii) herhangi bir sıcaklıkta vizkoz rayonun direk aktivasyonu kömür aktivasyonundan daha hızlı gerçekleşmektedir, yakın hızlarda aktive edilmiş ürünler karşılaştırıldığında özelliklerinin birbirine benzer olduğu bulunmuştur, ama direk aktivasyonda biraz daha düşük yüzey alan ve mikro-gözenek oluşumu gözlenmiştir, (iv) kumaşların kırılma yükü düşük çıkmıştır, bu düşüklük karbonizasyondan gelmektedir, dolayısıyla kırılma yükünün artırılması için karbonizasyon işleminde modifikasyonlara gidilmelidir.

Elde ettikleri (iv) nolu sonuca göre üçüncü çalışmalarını karbonizasyon işleminin CO₂ aktivasyonu üzerine olan etkilerini araştırmak üzere gerçekleştirmişlerdir. Vizkoz rayonun karbonizasyon işleminde yavaş ısıtma hızı oluşan karbonizasyon ürününün daha düzenli olmasını sağlamış, karbondioksit aktivasyonu ise daha homojen gerçekleşmiştir. İzotermal aşamada 230°C’de karbonizasyon gerçekleştirilmesi toplam mikro-gözenekliliği artırırken dar mikro-gözeneklilik dağılımı da genişletmektedir.

Karbonizasyon öncesi ön oksidasyon toplam mikro-gözenekliliği ve dar gözenek dağılımını arttırmaktadır (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006). Çünkü gözenek girişlerinde bağlanmış oksijen karbondioksit ile aktivasyonu hızlandırmaktadır. Üretilen bütün karbonlarda moleküler elek etkisi gözlenmiştir. Aktif karbonlarda moleküler elek etkisi göstermişlerdir.

Aktif karbon kumaşlarının mekanik özellikleri üzerinde aktivasyonla oluşan gözenekliliğin doğrudan etkisi vardır. Dördüncü ve son çalışmalarında ise kimyasal aktivasyon işlemi incelemişlerdir. Bu çalışmalarından elde ettikleri sonuçlar kısaca şöyle verilmektedir. Vizkoz rayon kumaşının değişik kimyasallarla emprenye edilmesi piroliz işlemini modifiye ederken, dehidrasyon polimerizasyondan daha baskın hale gelmektedir. Böylece karbonizasyon verimi kullanılan kimyasalın derişimi arttıkça artmaktadır. En fazla yükseliş AlCl₃ ve H₃PO₄ kullanıldığı zaman gözlenmiştir.



Şekil 2.13. (a) Çeşitli kimyasalların ağırlıkça hammadde – empreye oranı ve kopma yükü arasındaki ilişki. **(b)** gözenek hacmi ve kimyasal – hammadde oranı arasındaki ilişki

Kopma yükü de emprenyede kullanılan kimyasala bağlı olarak değişmektedir. Kullanılan kimyasalların tümü (ZnCl_2 hariç) kopma yükünü arttırmaktadır ve en fazla AlCl_3 arttırmaktadır. Gözeneklilik de kullanılan empreye kimyasallarına türüne ve derişimine bağlıdır, kullanılan bütün klorürler dar dağılımlı mikro-gözeneklilik oluşturmaktadır. H_3PO_4 geniş mikrogözeneklilik oluştururken Na_2HPO_4 mezogözeneklilik oluşturmaktadır. Carrott ve grubu da birçok öncüden aktif karbon üretiminin çalışmalarının yanı sıra selüloz bazlı kumaşlardan aktif karbon üretimi üzerine de çalışmışlardır (Ramos vd. 2009; Ramos vd. 2010; Ramos vd. 2011). 2009 yılında yayınladıkları bir çalışmalarında aktif karbon kumaşı üretmek için öncü malzeme olarak Tencel (rejenere selülozdan üretilmiş) nanolifleri kullanmışlardır.

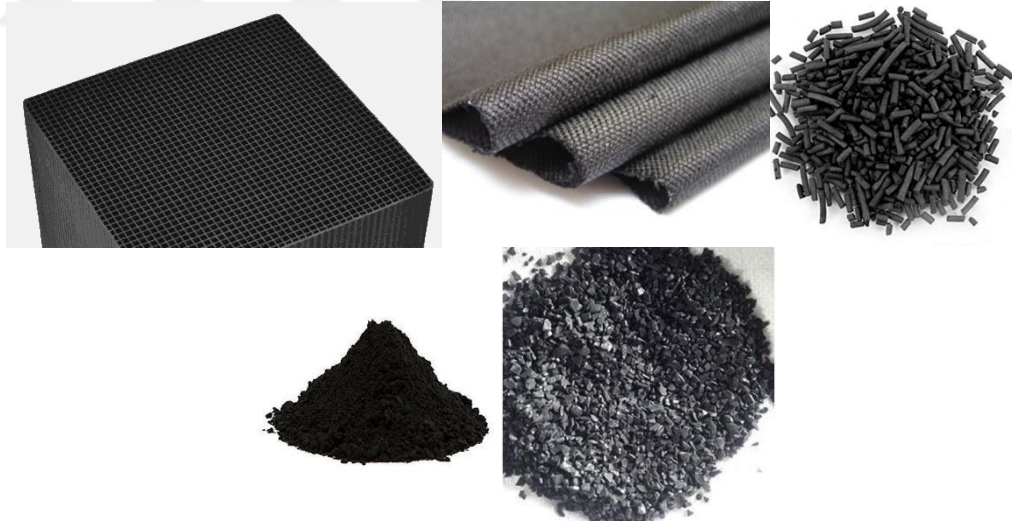
Bu çalışmalarında uygulanan sıcaklığın elde edilen karbon kumaşının gözenekliliği ve mekaniksel dayanımı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Uygulamalar sonucunda iyi bir mekanik dayanıklılığa ve mikro-gözenekliliğe sahip aktif karbon kumaşları üretmişlerdir. Sıcaklık artışı ve bu artış sırasında kesikli artış gerçekleştirmenin elde edilen ürün özelliklerini değiştirdiğini kaydetmektedirler. 2010 yılında yayınladıkları çalışmalarında ise yine selüloz bazlı bir kumaş olan lyocell'den fosforik asit aktivasyonu ile son sıcaklık işlemi 864°C ve 963°C olan iki adet farklı aktif karbon kumaşı üretmişlerdir. 963°C 'de ürettikleri aktif karbon kumaşının adsorpsiyon kapasitesinin 864°C 'de ürettiklerine göre 1,5 kat daha fazla olduğu sonucuna varmışlardır. Bunun nedeninin ise 963°C 'de üretilen aktif karbon kumaşının spesifik yüzey alanının, mikrogözenek hacminin ve ortalama gözenek çapının daha büyük olmasına dayandırmışlardır. Son çalışmaları olan ve 2011 yılında yayınladıkları çalışmalarında yine lyocell kullanarak kimyasal aktifleştirici ajanlar olan H_3PO_4 , H_3BO_3 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 (NH_4) $_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, KH_2PO_4 ve Na_3PO_4 kullanılarak bunların elde edilen son ürün üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Aktifleştirici ajanın türü elde edilen kumaşın verimini, elementel kompozisyonunu ve tekstürel özelliklerini önemli derecede etkilemektedir. Fosforik ve borik asit aktivasyonu ile elde edilen karbon

kumaşları mikro-gözenek, diğerlerinde ise mezo-gözenek gözlenmiştir. H_3PO_4 ile en yüksek özgül yüzey alanı elde edilmiştir.

2.9. Aktif Karbonun Ticari Olarak Üretilen Formları

Aktif karbon kullanım alanına göre, çeşitli hammaddelerden çeşitli boyutlarda ve şekillerde üretilmektedir. Toz, pelet, kumaş, granül çeşitlerinden biri veya birkaçı tutulmak istenen molekülün cinsine ve ortamına göre tercih edilebilmektedir (Şekil 2.14).

Toz aktif karbon 0,18 mm'den (US. 45 mesh) küçük boyutlarda öğütülmüş aktif karbonlardır. Sıvı faz ve gaz fazı uygulamalarında sıklıkla tercih edilmektedir. Bu tip aktif karbonların geniş yüzey alanları vardır ve çözelti halindeki yapılarda adsorpsiyon yapmak için sıkça tercih edilir. Pelet aktif karbon 0,8 ile 5 mm çapında silindirik veya küresel şekilde toz fazından basınçla sıkıştırılmış veya döner tamburlu fırınlarda üretilmiş olabilir. Kendisinden istenen adsorpsiyon özelliklerinin yanında mekanik mukavemete de sahip olmasıdır. Genellikle gaz fazı uygulamalarında tercih edilir. Granül aktif karbon, 0,2 ile 5 mm arasındaki boyutlarda olabilir ve belirli bir şekli yoktur. Mekanik dayanımı pelet kadar iyi değildir ve gaz fazı uygulamalarında tercih edilir. Aktif karbon kumaşı, diğer toz ve granül gibi formlardan çok daha farklıdır. Viskon, rayon, fenolik reçine, PAN gibi öncülerden üretimi mevcuttur. Esnekliği sayesinde tekstil sektörüne hitap edebilmesi ve elek formlarda kullanılması üstün özellikleridir.



Şekil 2.14. Aktif karbonun; monolit, kumaş, pelet, toz, granül ve fiber halleri gösterilmiştir (soldan sağa sırasıyla)

2.10. Aktif Karbonun Uygulama Alanları

Aktif karbon sahip olduğu adsorpsiyon özellikleri sayesinde; içme sularından renk tat koku giderimi, kentsel atık sularının arıtımında, kimyasal geri kazanım işlemlerinde, restoranlar, yiyecek işleme merkezleri ve hastaneler gibi ortam hava koşullarının iyileştirilmesi gereken yerlerde, şeker şurubunun renginin giderilmesi

işleminde, gıda, farmakolojik ve kimyasal saflaştırma işlemlerinde ve diğer çeşitli gaz ve sıvı faz uygulamalarında tercih edilmektedir (Gündoğdu, 2010).

Dünya aktif karbon tüketiminin ağırlıkça %80'ini sıvı faz uygulamalarında kullanılmaktadır. Sıvı faz uygulamalarında granül veya toz hali tercih edilmektedir. Gaz fazı uygulamalarında ise granül hali tercih edilir. En yaygın şekilde kullanılan aktif karbonların yüzey alanı 800 – 1500 m²/g arasında değişmektedir. Bu yüzey 2 nm boyuttan daha küçük mikro gözenekler içermektedir. Aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesi, fiziksel veya gözenekli yapılarıyla belirlenmesine rağmen, yüzeylerinin kimyasal yapısından büyük ölçüde etkilenir (Bansal ve Goyal, 2005).

Gaz fazı uygulamalarında ise eser miktardaki organiklerin gazlardan uzaklaştırılması, çözücü ger kazanımlarında ve filtrelerde tercih edilmektedir. Gaz fazı uygulamalarında 1000 ile 2000 m²/g yüzey alanı olan ve granül tipi aktif karbonlar tercih edilmektedir. Bazı sanayi tesislerinin baca gazı çıkışlarında aktif karbon filtreler yoğun olarak kullanılmaktadır. Özellikle amonyaklı ya da sülfürlü bileşiklerin havaya karışması insan sağlığı açısından olumsuzluklar teşkil etmektedir.

Tüm aktif karbonlar birbirlerinin yerine kullanılması için uygun değildir. Kullanılacak aktif karbonun ürün özellikleri ortam koşullarına uygun seçilmelidir. Çizelge 2.5.'te gaz fazı uygulamalarında kullanılan aktif karbon tipi özellikleri verilmiştir (Bandosz, 2006).

Çizelge 2.5. Gaz fazı uygulamalarında kullanılan aktif karbon tipi ve özellikleri (d: gözenek çapı)

Aktif Karbon Tipi	Mikro gözenekli aktif karbon	Mezo gözenekli aktif karbon	Mezo-makro gözenekli aktif karbon
Uygulama Alanları	Koku tutma Hava filtreleri Düşük buhar basınçlı hidrokarbonların tutulması	Çözücü geri kazanımları Orta düzeyde buhar basıncı olan hidrokarbonların tutulması	Yüksek buhar basınçlı hidrokarbonların tutulması
Gözenek Hacmi (cm³/g)			
d<20 nm	0,5-0,7	0,4-0,6	0,3-0,5
d>20 nm	0,3-0,5	0,5-0,7	0,5-1,1
Spesifik Yüzey Alanı (m²/g)			
	1000-1200	1200-1400	1000-1500

2.11. Adsorbsiyon Mekanizmasının İşleyişi

Adsorpsiyon, bir katıyı tutan kuvvetler her ne olursa olsun yüzey üzerinde bulunan her bir iyon, atom ya da molekülün arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından kaynaklanır. Bu nedenle bir katı yüzey üzerine bir gaz ya da sıvı temas ettiğinde oluşan bu kuvvet farkı katı yüzeyindeki konsantrasyonun değişmesine sebep olacaktır.

Bir gazın katı veya sıvı bir yüzeyde adsorpsiyonu kendiliğinden bir işlemdir. Bu nedenle, sistemin serbest enerjisindeki bir azalmaya eşlik eder. Ayrıca, adsorbe edilen durumdaki gaz molekülleri gaz halinden daha az serbestlik derecesine sahiptir. Bu, adsorpsiyon sırasında entropinin azalmasına neden olur. Adsorpsiyon sırasında, sistemin sabit sıcaklık ve basınçta olduğunu kabul edersek, serbest enerji değişimi negatif işaretlidir ($\Delta G < 0$). Düzensiz halde olan molekül veya iyonların yüzey üzerine tutunarak düzenli hale geçmesiyle de entropi değişimi negatif olacaktır ($\Delta S < 0$) (Arslan, 2009).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.1)$$

Bu nedenlerden ötürü adsorpsiyon entalpisi ΔH , her zaman negatif olmalıdır çünkü adsorpsiyon işlemi her zaman egzotermik karakterlidir (Bansal ve Goyal, 2005).

Adsorpsiyon, farklı iki fazın temas yüzeylerinde meydana gelebilir: sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi. Bağlanan maddeye adsorplanan bağlayan maddeye de adsorban denilmektedir (Bandosz, 2006).

Adsorpsiyon işlemi, oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşen, seçimli bir olaydır. Aynı adsorban madde, bazı molekülleri çok adsorplarken bazılarını ise hiç adsorplamayabilir. Adsorpsiyon mekanizması adsorbanın yüzey alanına, kimyasal özelliklerine ve gözenek boyutuna bağlıdır (Şamdan 2013).

2.12. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, bir adsorpsiyon sisteminin denge durumlarını temsil etmek için en yaygın şekilde kullanılan yöntemdir. Adsorbantın yüzey alanının, gözeneklerin hacminin ve boyut dağılımının, adsorpsiyon ısısının ve belirli bir adsorban üzerinde bir gazın veya bir buharın göreceli tutulmasının belirlenmesinde yardımcı olur (Bektaş, 2000). En önemli adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich, Temkin, Brunauer – Emmet – Teller (BET) ve Dubinin eşitlikleridir. Langmuir ve Freundlich izotermi, fiziksel adsorpsiyon için eşit derecede önemli olsa da, ilk üç izoterm denklemi, kimyasal adsorpsiyon için çok önemlidir. BET denklemi ve Dubinin denklemleri, gazların ve buharların gözenekli karbonlar üzerindeki fiziksel adsorpsiyonunun analizi için önemlidir. Üç yaklaşım söz konusudur. Bunlar kinetik, istatistiksel ve termodinamik yaklaşımlardır.

Kinetik yaklaşımda, denge koşulu, adsorpsiyon hızının denge desorpsiyon oranına eşit olmasıdır. İki oran bir izoterm denkleminde eşitlenebilir. İstatistiksel yaklaşımda, denge sabiti, boş alanların, adsorbe edilmiş moleküllerin ve gaz-faz moleküllerinin bölüm fonksiyonlarının bir oranı ile temsil edilir. Bu yöntemde izoterm denklemi, konsantrasyon oranına eşitlenmesiyle elde edilebilir; bu yaklaşım ile kinetik

yaklaşım ile değerlendirilemeyen sabitlere sayısal değer verme avantajına sahiptir. Termodinamik yaklaşımda ise, sabit sıcaklıkta gaz fazından yüzeye sonsuz miktarda gaz transferinde yapılan işin sıfır olması yaklaşımı veya alternatif olarak Gibbs adsorpsiyon denklemi kullanılabilir (Bansal ve Goyal, 2005).

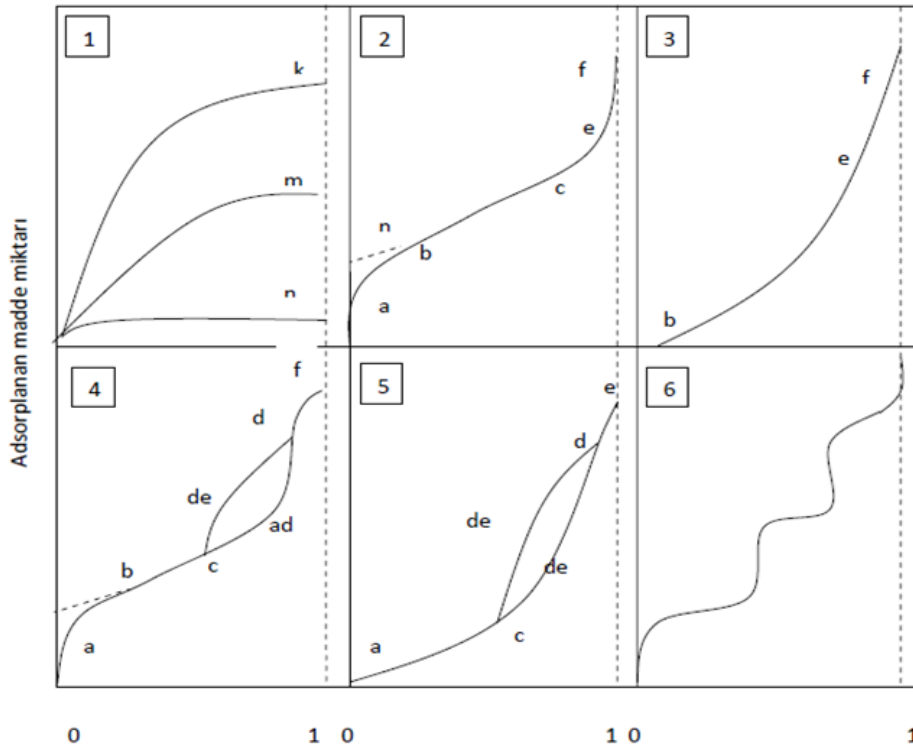
2.12.1. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Adsorban yüzey, çözeltideki belli bir derişimi olan madde ile etkileştiğinde, çözeltideki derişim adsorblayıcı yüzey derişimiyle dengeye gelene kadar azalmaktadır (Bansal ve Goyal, 2005).

Adsorplanan madde miktarı, adsorban yüzeyden bağımsız düşünürsek adsorplanan madde özelliklerine derişimine ve sıcaklığa bağlıdır. Sabit sıcaklık altında adsorplanan madde miktarı ile konsantrasyon ya da denge basıncı arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilmektedir (Aşkın, 1994). Çözünen konsantrasyon karşılık birim adsorbent miktarı ile adsorplanan madde miktarı grafiğe geçirilebilir.

Adsorpsiyon izotermi, adsorbent adsorbe edebileceği maksimum yabancı atom miktarını, adsorbanın kullanılacak işlem için verimli olup olmayacağını veya adsorbent doygunluk sınırını belirlemede yardımcı olabilir.

Adsorpsiyon izotermi altı karakteristik tipi vardır ve Şekil 3.1’de verilmiştir (Şamdan 2013).



Şekil 2.15. Adsorpsiyon izotermi altı karakteristik tipi

Tip I;

Bir katı, yalnızca birkaç moleküler çapa sahip gözenek boyutlarına sahip çok ince mikrogözenekler içerdiğinde, gözeneklerin komşu duvarlarından gelen potansiyel kuvvet alanı, katı yüzey ile gaz molekülleri arasındaki etkileşim enerjisinde bir artışa neden olacak şekilde üst üste gelecektir. Bu özellikle düşük bağıl basınçlarda, adsorpsiyonda bir artışa neden olacaktır.

Etkileşim enerjisinin gözeneklerin oldukça düşük bir nispi buhar basıncında tamamen dolmasını sağlayacak kadar büyük olabileceğine ve bir Tip I izoterminin ortaya çıkmasına neden olabilecek kadar büyük bir olasılık ve önemli kanıtlar vardır. Bu nedenle bu izoterm, neredeyse yatay ve basınç eksenine paralel olan bir plato ile karakterize edilir.

Yüksek nispi basınçlarda adsorpsiyon küçüktür ve seviyeye düşme eğilimindedir. Tip I izoterm, genellikle yüksek oranda gözenekli aktif karbonlarda ve karbon moleküler eleklerde bulunanlar gibi bazı fiziksel adsorpsiyonlar da bu tipe uygun olmasına rağmen, kimyasal adsorpsiyon için uygundur.

Makro ve mikro gözenekli katılarda şekil olarak birbirine benzese de arasındaki tek fark grafik yüksekliği farkıdır. Çözüldüden adsorpsiyon izoterm, m , n ve k eğrilerinden birisine benzemektedir (Bansal ve Goyal, 2005).

Tip II;

Bu izoterm, çoklu fiziksel adsorpsiyon için geçerlidir. Genellikle BET denkleminin gereklilikleriyle tamamen uyumlu olmayan bir özellik olan oldukça uzun bir doğrusal bölüm gösterirler (Şekil 3.1). Bu lineer kısmın başladığı noktaya Emmett ve Brunauer tarafından b noktası denildi ve tek tabakanın tamamlandığı nokta olarak alındı, böylece b noktasındaki adsorpsiyonun tek tabakalı kapasitesine X_m eşit olması gerekiyordu.

Bu izoterm, a - b arasında tek tabaka adsorpsiyonu, b - c arasında çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma olarak tanımlanmaktadır. İzoterm, b noktasından sonra gelen doğrusal kısmında görülen tek tabaka kapasitesi (n) grafikten okunabilmekte ve buna bağlı olarak adsorbent yüzey alanı bulunabilmektedir (Bansal ve Goyal, 2005).

Tip III ve Tip V;

Tip III ve Tip V izoterm, basınç eksenine dışbükey olmasıyla karakterize edilir. Tip III izoterm, dışbükeylik, Tip V'teki izoterm boyunca devam etse de, izoterm, çok tabakalı bölgede genellikle 0.51 'e eşit veya daha yüksek p/p_0 'da nispeten yüksek bağıl basınçlarda bir platoya ulaşır. Bu durum, zaten adsorbe edilmiş moleküllerin, diğer moleküllerin adsorpsiyonunu artırma eğiliminde olduğu anlamına gelir. Başka bir deyişle, adsorbat-adsorban etkileşimlerinin, adsorbat-adsorbat etkileşimlerinden daha az önemli olduğu anlamına gelir. Adsorpsiyon kapasitesi çok düşük bazı katıların sahip olduğu adsorpsiyon izoterm, bu izoterm, örnek gösterilebilir.

Tip V izotermde, a-c bölgesi yüzeyin çok tabakalı olarak kaplanmasından sonra c-d kısmında kılcal bir yoğunlaşmanın olduğunu göstermektedir. Kılcal yoğunlaşma bittikten sonra gözenek ağızlarına d-e aralığında yığılmalar olmakta ve f-e aralığında da bu adsorblanan maddeler yığın halinde ayrılmaktadır (Bansal ve Goyal, 2005).

Tip IV;

Tip IV izotermi, mezopore büyüklüğünde gözenekler içeren katı maddeler için elde edilir. Tip IV izoterminin şekli, düşük nispi basınçlarda Tip II ile aynı yolu izleyerek eğimi yüksek basınçlarda düşmeye başlar. Doyma buharı basıncında, izoterm sabit bir adsorpsiyon değerine kadar düşer (Şekil 3.1). İzoterm, basınç eksenine paralel olan bu kısmı, daha büyük gözeneklerin kılcal yoğunlaşma ile doldurulmasına bağlanır. Bu izotermi en önemli özelliği, adsorpsiyon-desorpsiyon histerezisi göstermeleridir; bu, adsorbe edilen miktarın, adsorpsiyon dalı boyunca verilen herhangi bir nispi basınçta her zaman daha yüksek olduğu anlamına gelir. Bu tip izoterm genellikle, oksit jelleri ve daha büyük boyutlu gözeneklere sahip birkaç gözenekli karbon materyal durumunda elde edilir.

İzotermin a-b aralığında tek tabakalı adsorpsiyon, b-c aralığında çok tabakalı adsorpsiyon, c-d aralığında ise kılcal yoğunlaşma meydana gelmektedir. Kılcal yoğunlaşmanın bitmesi ve gözenek ağızlarında yığılmalar olması d-e aralığında olmaktadır ve e-f kısmında adsorblanan madde yığın halinde ayrılmaktadır. Bu izoterm tek tabaka kapasitesi için doğru bilgiler vermektedir (Bansal ve Goyal, 2005).

Tip VI;

Bu tip adsorpsiyon izotermi ile çok sık karşılaşılmaktadır. Basamaklı izotermi ve mezo mikro gözenek içeren katıların adsorpsiyon izotermine uymaktadır (Sarıkaya, 2008).

2.12.2. Langmuir izoterm eşitliği

Langmuir izoterm denklemi teorik olarak geliştirilen ilk adsorpsiyon izotermidir. Daha sonra önerilen ve deneysel sonuçlara geniş bir aralıkta uyan denklemlerin çoğu ya bu denkleme dayanmaktadır ya da bu denklemler Langmuir kavramı kullanılarak geliştirilmiştir. Denklem, termodinamik ve istatistiksel yaklaşımlar kullanılarak da türetilmiştir, ancak türetilmesi için yaygın olarak kullanılan kinetik yaklaşımdan yola çıkmaktadır. En önemli varsayımları;

- Adsorbe edilmiş atomlar, moleküller veya iyonlar yüzeye belirli bölgelerde bağlanır.
- Adsorblanan moleküller arasında hiçbir etkileşim yoktur.
- Yüzeyin her noktası aynı özelliği taşımaktadır.
- Adsorbe edilen her bir molekülün ya da atomun enerji durumu, komşu bölgelerde diğer adsorbe edilmiş maddelerin varlığından veya yokluğundan bağımsız olarak, yüzeydeki tüm alanlarda aynıdır.
- Adsorblanan molekül tabakası ancak yüzeye tek tabaka şeklinde tutunmaktadır.
- Desorpsiyon hızı, adsorblanan madde miktarına bağlıdır.

Gaz fazındaki moleküllerin katı yüzeye çarpması ve yüzey üzerinde yoğunlaşma hızının, moleküllerin işgal edilen alanlardan buharlaşma hızına eşit olması varsayılır. Adsorpsiyonun dinamik karakterli olduğu kabul edilir. Başka bir deyişle, adsorpsiyon oranı, desorpsiyon oranına eşittir (Dumanlı, 2011).

Yüzey üzerinde adsorblanan gaz tarafından işgal edilen yüzey kesri θ ile gösterilirse, yüzeyde başka bir maddenin olmadığı da varsayılırsa, yüzeyin boş kalan yüzey kesri $(1-\theta)$ olacaktır. Adsorblanan gazın kısmi basıncı P ise adsorpsiyon ve hızı denklem 3.2 de ve desorpsiyon 3.3 de verilmiştir. Burada k_a , adsorpsiyon hız sabiti, k_d desorpsiyon hız sabitidir.

$$r_{ads} = k_a \frac{P}{1 - \theta} \quad (3.2)$$

$$r_{des} = k_d \theta \quad (3.3)$$

Denge durumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları eşit olacağından denklem 3.4 ve 3.5 türetilir.

$$k_a P (1 - \theta) = k_d \theta \quad (3.4)$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_a}{k_d P} \quad (3.5)$$

Adsorpsiyon hız sabitinin desorpsiyon hız sabitine oranı, adsorpsiyon denge sabiti olarak kabul edilirse ($K=k_a/k_d$) yeni denklem; 3.6' daki gibi olur.

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (3.6)$$

Adsorplanan gazın hacmini (V) ve tek tabaka oluşması için gerekli olan gaz hacmini (V_m) oranlanırsa işgal edilen yer kesri (θ) elde edilir.

$$\theta = V/V_m \quad (3.7)$$

Denklem 3.6 ile 3.7 birleştirilerek, adsorplanan miktar ile gaz basıncı arasındaki bağıntıyı veren Denklem 3.8 elde edilir.

$$V = \frac{V_m KP}{1 + KP} \quad (3.8)$$

P 'ye karşı V 'nin grafiği I. tip izotermi verir. P 'nin düşük değerlerinde $K.P$ terimi 1 ile karşılaştırıldığında küçüktür. Adsorplanan miktar basınçla lineer olarak değişir. Yüksek basınçlarda $K.P$ terimi, 1'in yanında büyüktür ve yüzey kaplaması yaklaşık olarak tanımlanmıştır. Bu durumda V , V_m değerine yaklaşır.

Denklem 3.8, veri analizinde kullanılan denklem 3.9'a dönüştürülebilir.

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m K} + \frac{P}{V_m} \quad (3.9)$$

2.12.3. Brunauer, Emmett ve Teller veya B.E.T. izotermi

Gazların yoğunlaşma noktalarından çok uzak olmayan sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermi, adsorbanların çoğu için iki bölge gösterir: düşük basınçlarda izoterm içbükey ve yüksek basınçlarda konveks basınç eksenine koniktir. Yüksek basınçlı dışbükey kısmı, bazı çalışmalarda kılcal yoğunlaşmaya ve bazı çalışmalarda da çok molekülü tabakaların oluşumuna bağlanmıştır (Bütün, 2006).

Çok molekülü tabakaların oluşumu, adsorbentin en alt katının, ikinci katta dipolleri indüklediği ve böylece birkaç kat yapılanaya kadar dipollerin indüklendiği varsayılarak açıklanmıştır.

Brunauer, Emmett ve Teller aşağıdaki varsayımları yapmışlardır;

- Katının yüzeyi tek tabaka ile tamamen kaplanmadan önce bölgesel olarak çoklu tabakalar oluşur.
- Adsorpsiyon dengesi olduğu zaman tüm tabakalarda denge oluşacaktır.
- Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri, gazın sıvılaşmasındaki kuvvetler ile aynıdır.

Brunauer, Emmett ve Teller (BET) bu varsayımlardan hareket ederek II ve IV izotermi için şu bağıntıyı vermişlerdir:

$$\frac{p}{n^a(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m^a \cdot C} + \frac{C - 1}{n_m^a} * \frac{p}{p^0} \quad (3.10)$$

Burada n^a , p/p^0 göreceli basınç değerinde adsorplanan gaz miktarı; n_m^a , tek tabaka kaplanma kapasitesi; C, BET sabitidir ve değeri izotermin sekline bağlıdır.

3.10 eşitliğe göre, p/p^0 a karşılık $p/n^a(p^0 - p)$ değerinin çizimi (BET çizimi) lineer olacaktır. Böylece n_m^a ve C değerleri kolaylıkla belirlenir; ancak, BET çiziminin lineer aralığı $p/p^0 \gg 0.30$ değerine kadar olan bölge ile sınırlıdır. BET eşitliği, $0.05 < p/p^0 < 0.30$ aralığında uygulanmalıdır (Demiral, 2010).

BET yöntemi fiziksel adsorpsiyon yöntemi ile yüzey alanı belirlemede pratik bir uygulaması vardır. n_m^a değeri belirlendikten sonra BET yöntemine göre yüzey alan, A (BET), aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$A(BET) = n_m^a \cdot L \cdot a_m \quad (3.11)$$

Burada L, Avagadro sayısı; a_m , adsorplanan gazın moleküler kesit alanıdır (-196°C de azot için bu değer 0.162 nm^2 dir).

Bunun yanında BET izotermi de çok tabakalı adsorpsiyonu açıklamakla birlikte Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir (Avcı, 2008; Çeşmeli, 2011).

2.12.4. Freundlich denklemi

Freundlich izotermi, Langmuir izoterminin sınırlayıcı bir şeklidir ve sadece orta buhar basınç aralıklarında uygulanabilir.

$$V = \frac{V_m bp}{1 + bp} \quad (3.12)$$

Düşük basınçlarda, bp birden çok daha küçüktür ve dolayısıyla denklemin oluşması için paydada ihmal edilebilir. $V=V_m bp$ adsorbe edilen miktarın, basıncın ilk gücüyle orantılı olduğunu gösterir. Yüksek basınçlarda ise $V=V_m$ olacağı için Denklem (3.13) geçerlidir ve adsorbe edilen miktar basınçtan bağımsız hale gelir.

$$\frac{V}{V_m} = bp^{1/n} \quad (3.13)$$

Bu nedenle, orta basınç aralıklarında, adsorbe edilen miktarın, basıncın artmasına veya azalmasına bağlı olarak, sıfır ve bir arasında değişme eğiliminde olan bir kesirli üsle ($1/n$) temsil edilebildiği açıktır.

Freundlich eşitliği ampirik bir eşitliktir ve adsorbanın yüzeyinin eşit olmadığını adsorblanan molekül miktarı arttıkça prosesin daha da karmaşıklaşacağını savunur. Yani adsorban yüzeyi tamamen kaplansada adsorplama işleminin devam edeceğini söyler.

Bu denklem kullanılarak bazı fiziksel adsorpsiyonlar da açıklanmış olmasına rağmen, denklem kimyasal adsorpsiyon için daha büyük öneme sahiptir. Çözelti fazından adsorpsiyon için, Denklem 3.14 aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\frac{V}{V_m} = \frac{x}{m} = Kc^{1/n} \quad (3.14)$$

Buradaki c , denge konsantrasyonu ve x/m , adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe edilen miktardır. Burada n , denge sabitidir ve adsorpsiyon derecesini gösterir. Denklem, doğrusal biçimde aşağıdaki gibi yazılabilir. Burada c , adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan çözünen madde derişimi (mg/L), k , Sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan boyarmaddeye bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti ($(L/mg)^{1/n}$). K 'nın yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının yüksek olduğunu gösterir.

$$\ln \frac{x}{m} = \ln k + \frac{1}{n} \ln c \quad (3.15)$$

3. MATERYAL VE METOT

Yapılan çalışmada iki farklı ajan (Fosforik Asit (H_3PO_4) ve Çinko Klorür ($ZnCl_2$)) ile öncü olarak selüloz bazlı kumaştan (viskon) aktif karbon kumaşı üretimi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal ajanlar farklı oranlarda karıştırılarak ham kumaşa emdirilmiş ve farklı karbonizasyon sıcaklıklarının son ürüne etkisi incelenmiştir. Deneylere başlamadan önce, satın alınmış olan kumaş üretim sırasında üzerinde kalan kimyasallardan arındırılmak adına deiyonize sıcak su ile yıkama suyunun iletkenliği değişmeye kadar yıkanmıştır. Karbonizasyon ve aktivasyon çalışmaları yatay tüp fırın ile yapılmıştır.

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Ham maddenin kimyasal aktivasyon işlemi iki farklı ajan, fosforik Asit (H_3PO_4) (Merck) ve çinko klorür ($ZnCl_2$) (Merck), aktivasyon reaktifini gidermek amacıyla HCl (Merck), Boehm titrasyonlarında ise HCl, NaOH, fenolftalein indikatörü ve $NaHCO_3$ (Merck), Na_2CO_3 (Merck) kimyasalları kullanılmıştır. Tartımlar Mettler Toledo TLE204 marka hassas terazide yapılmıştır.

Öncü viskon kumaşların kimyasallarla aktivasyonu sonrasında karbonizasyon davranışlarının tespiti için termal gravimetrik analizleri Perkin Elmer STA 8000 Model cihazda yapılmıştır.

Karbonizasyon işlemi için Protherm marka PTF serisi yatay tüp fırın kullanılmıştır. Elde edilen aktif karbonların yüzey alanı ölçümü (BET testi) Micromeritics TriStar II Plus marka cihazda gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen aktif karbon kumaşı örnekler SEM analizi için Akdeniz Üniversitesi Tıp Fakültesi imkanları dahilinde bulunan ZEISS-LEO 1430 SEM elektron mikroskobu cihazı ile yapılmıştır.

Elde edilen aktif karbonların Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi, Perkin Elmer UATR two, cihazı ile $400-4000\text{ cm}^{-1}$ 'de ölçülmüştür.

3.2. Selüloz Bazlı (Viskon) Kumaşın Kimyasal Aktivasyonu

Yıkama ön işleminden sonra viskon kumaşlar $50 \times 5\text{ cm}$ olacak şekilde kesilerek 50°C 'de vakumlu etüv içerisinde kurutulmuştur.

Aktif karbonun en genel özelliği, sahip olduğu yüzey alanıdır. Bu çalışmada da farklı kimyasal ajanlar karıştırılarak optimum yüzey alanı elde edilmeye çalışılmıştır. Kumaş üzerinde H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ kimyasal ajanları kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon kumaşı üretimi gerçekleştirilmiştir. Viskon kumaşlar beher içerisindeki 0,5 M, 1 M, 2 M ve 3 M hazırlanan H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ çözeltileri ve bunların karışım çözeltileri içerisinde 24 saat beklemiştir. Her bir empreye oranı için karbonizasyon işlemi yapılmıştır. Bu süre empreye işlemi için yeterli bir süredir.

H_3PO_4 aktivasyonu için yıkanmış ve kurutulmuş kumaşlar 0,5 M, 1 M, 2 M, 3 M olarak ayrı ayrı hazırlanan çözeltiler içerisinde 20 g olacak şekilde eklenmiş ve çözelti

manyetik karıştırıcı içerisinde 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Çözeltiden alınan kumaşlar vakumlu etüv içerisinde 50°C’de kurutulmaya bırakılmıştır.

ZnCl₂ aktivasyonu için hazırlanan kumaşlar 0,5 M, 1 M, 2 M, 3M çözeltiler içerisine 20 g olacak şekilde eklenmiş ve 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı da oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Kumaşların her biri teker teker ve aynı şartlarda karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur.

H₃PO₄ ve ZnCl₂ karışımı ile yapılan aktivasyon işleminde ise, 0,5 M, 1 M, 2 M, 3 M (1:1 mol oranında) ayrıca (1:2, 2:1 mol oranlarında) çözeltiler hazırlanmış ve kumaşlar empreye edilmiştir. Kumaşlar çözeltiye 20 g olacak şekilde tartılmış ve eklenmiştir. Çözeltiler manyetik karıştırıcı içerisinde 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Emdirme işleminden sonra kumaşlar çözeltiden alınmış ve vakum etüv içerisinde 50°C’de kurutulmuştur. Çözeltiden alınan kumaşlar vakumlu etüv içerisinde 50°C’de kurutulmaya bırakılmıştır.

3.3. Kimyasal Aktivasyon Yapılmış Kumaşların Karbonizasyonu

Karbonizasyon için seçilen sıcaklıklar, çalışma öncesinde viskon kumaş üzerinde yapılan TGA analizi ile belirlenmiş ve 600°C, 700°C, 800°C, 900°C sıcaklıklarında çalışılmıştır. Bu sıcaklıklara 3°C/dak ısıtma hızı ile çıkılmıştır. Çıkılan sıcaklıklarda bir saat beklenerek aktif karbon kumaşları elde edilmiştir.

Tüp fırın içerisine kumaşlar, paslanmaz çelikten imal edilmiş 5x50 cm boyutlarında bir plaka üzerine serilerek beslenmiştir. Isıtma işlemi oda sıcaklığı olan 25°C’de başlamış ve ilk basamak olarak 100°C’ye çıkılmış ve bu sıcaklıkta 30 dakika boyunca beklemiştir. Bu işlem adımının sebebi kumaş üzerinde kalmış olabilecek nemin yapıdan uzaklaşmasını sağlamaktır.

Hiçbir kimyasal ajan ile muamele edilmemiş kumaşlar, sadece karbonizasyon işlemine tabi tutulmuş ve seçilen sıcaklıklarda çalışılmıştır. Üretilen bu kumaşlarında karakterizasyon testleri yapılmış ve bulgular incelenmiştir.

H₃PO₄ ve ZnCl₂ kimyasal aktivasyonlarına farklı oranlarda tabi tutulan kumaşlar da kurutma işlemi sonrası karbonizasyon sıcaklıkları olarak 600°C, 700°C, 800°C, 900°C sıcaklıklarında işlem görmüş ve bu sıcaklıklara 3°C/dak ısıtma hızı ile çıkılmış bu sıcaklıklarda 1 saat tutulmuştur.

Bütün bu karbonizasyon işlemi sırasında reaktöre dışarıdan azot gazı beslenerek yansız bir ortam sağlanmıştır. Besleme hızı olarak 2 L/dak seçilmiştir. Ayrıca reaktörün soğuması sırasında da ortama azot gazı beslenmeye devam edilmiştir.

Karbonizasyon sonrası elde edilen aktif karbon kumaşları distile su ile suyun pH değeri 6-7 olana kadar yıkandıktan sonra vakum etüvünde 90°C de kurutulmuş ve ardından tartılmıştır. Emdirme sonrası kurutulmuş ve kesilmiş haldeki kumaşlar karbonizasyon öncesi ve sonrası tartılarak verimleri (%) hesaplanmıştır. Kesilen kumaşların karbonizasyon öncesi ve sonrası boyları ölçülerek daralma oranları hesaplanmıştır.

3.4. Aktif Karbon Kumaşının Karakterizasyonu

Aktif karbonun absorpsiyon özelliklerini etkileyen en önemli özelliği yüzey alanı büyüklüğüdür. Bu sebeple üretilen aktif karbonların yüzey alanı ölçümleri Akdeniz Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde bulunan Micromeritics TriStar II Plus marka cihaz ile yapılmıştır.

Aktif karbonların yüzey dokusunu belirlemek amacıyla SEM görüntüleri alınmıştır. Aktif karbonların yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi içinde FTIR ve Boehm titrasyon analizleri yapılmıştır.

BET yüzey alanı testi ile, elde edilen aktif karbon kumaşlar -196°C sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyonu ile yüzey alanları, gözenek hacimleri, ortalama gözenek çapları ve gözenek boyut dağılımları belirlenmiştir. Yıkılmış ve kurutulmuş örnekler analiz edilmeden önce 150°C altında 12 saat boyunca azot gazı geçirilerek gaz giderme işlemi yapılmış gözeneklerin tamamen açılması sağlanmıştır. Cihaz her seferinde üç numune ölçümü gerçekleştirmektedir. Numuneler cihaza konulduktan sonra analiz boyunca sıvı azot ortamında tutulmuştur (-196°C). Sıvı azot bir Dewar kabı içerisine eklendikten sonra cihaza yerleştirilmiş ve analiz başlatılmıştır. Numunelerin BET yüzey alanı değerleri çok nokta yöntemi ile elde edilen veriler kullanılarak hesaplanmıştır.

Aktif karbon kumaşının iyot numarası tayini için yapılan testler ASTM D 4607 standartlarına göre gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular ile BET testi sonucunda elde edilen bulgular karşılaştırılmıştır.

İyot sayısı; kalıntı iyot derişiminin 0,02N olduğu zaman 1g aktif karbonun adsorbladığı iyot miktarı olarak tanımlanmaktadır. Yapılan çalışmada, aktif karbon kumaşı yıkanıp kurutulduktan sonra ezilip toz haline getirilmiştir ($<0,1\text{ mm}$). Daha sonra 100 ml 0,10N iyot çözeltisi ilave edilerek iyice çalkalanmıştır. 50 ml numuneyi 0,1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi ile titre edilir. Karbonun 100g başına adsorbladığı iyot miktarı gram cinsinden elde edilir.

Denklem kullanılarak karbonun iyot sayısı I_n hesaplanır:

$$I_n = \frac{x}{M} A \quad (3.16)$$

X aktif karbon tarafından adsorplanan iyotun değeri (mg)

$$x = (12,693N_1) - (279,246N_2V) \quad (3.17)$$

Burada;

N_1 iyot çözeltisi normalitesi

N_2 sodyum tiyosülfat çözeltisi normalitesi

V sodyum tiyosülfat çözeltisi hacmi, ml

M aktif karbon ağırlığı, (g)

A filtratın kalıntı normalitesine (N_r) bağlı düzeltme faktörü

Bu faktör A, N_r 0,008 ve 0,0334 N arasında ise uygulanabilir.

$$N_r = N_2 \frac{V}{50} \quad (3.18)$$

A değeri 1.1625-0.925 arasında değişebilir. Eğer N_r 0.008-0.0334 aralığında değilse, tayin $N_r > 0.0334$ ise büyük bir miktardaki aktif karbonla veya $N_r < 0.008$ ise daha küçük miktarda aktif karbonla tekrarlanmak zorundadır.

Aktif karbonun yüzeyindeki çeşitli fonksiyonel grupların varlığı FTIR analizi ile belirlenmiştir. Spektrumlar $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında alınmıştır. Aktif karbonlar IR ışınlarını güçlü bir şekilde absorpladıkları için düzgün spektrum alınamadığı bilinmektedir ancak bu çalışma için bütün örneklerin FTIR spektrumları alınmıştır.

Boehm titrasyonu ile yapılan çalışmada üretilen aktif karbon kumaşlarının yüzeyindeki asidik ve bazik yüzey fonksiyonel grupları tespit edilmiştir.

0.05 N HCl, NaOH, Na_2CO_3 ve NaHCO_3 çözeltileri hazırlandıktan sonra bu çözeltilerden 50 mL alınıp üzerine 1.00 g aktif karbon ilave edilerek santrifüj tüplerine konulmuştur. Daha sonra bu örnekler sıcaklığı 25°C 'ye ayarlanmış bir çalkalayıcıda 24 saat süre ile çalkalanmıştır. Bu süre sonunda örnekler 10 dk boyunca santrifüjlenmiş ve santrifüjlenen numuneler filtreden geçirildikten sonra her bir örnekten 5 mL alınmış ve asidik ve bazik çözeltilerin tayin etmek üzere NaOH ve HCl çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyonda NaOH karboksilik, laktonik ve fenolik tüm asidik grupları, Na_2CO_3 karboksilik ve laktonik grupları, NaHCO_3 yalnızca karboksilik grupları, HCl ise tüm bazik grupları nötralize eder. Bu nedenle sarfiyatlardaki miktarlar nötralizasyon ilişkisi dikkate alınarak yüzey fonksiyonel grupları aşağıda verilen şekilde hesaplanır;

$$YFG = (N \cdot (T_k - T) \cdot 2,5) / m \quad (3.19)$$

YFG = Yüzey fonksiyonel gruplar (mmol/g)

N = Titrant normalitesi

T_k = Tanık deneyler için titrant sarfiyatı (mL)

T = Farklı çözeltiler için titrant sarfiyatı (mL)

m = Adsorban miktarı (g)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ kimyasal ajanları ve farklı karışım oranları kullanılarak üretilen aktif karbon kumaşının karakterizasyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar verilmiştir.

4.1. Aktif Karbon Kumaşının Verimi

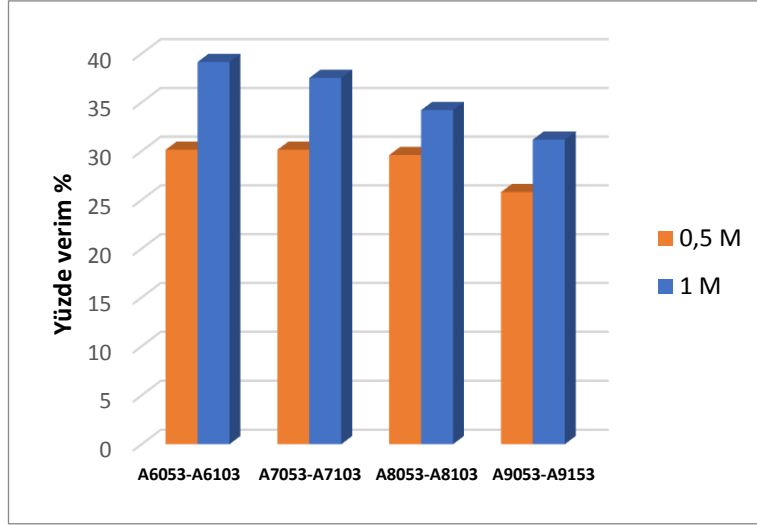
Selülozik bazlı öncü kumaş H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ empregnasyonlarından sonra hava ortamında kurutulmuştur. Sonrasında kuruyan kumaşlar 50x5 cm olacak şekilde şeritler halinde kesilmiştir. Kesilen numuneler hassas tartım cihazı ile ön tartımı yapılmıştır. Kumaşlar daha sonra tüp fırında farklı sıcaklıklarda karbonize edilmiştir. Fırından alınan numuneler hassas tartım cihazıyla karbonizasyon sonrası ağırlığına bakılmıştır. Kumaşların ölçüm işlemleri sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1.’de görüldüğü gibi karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla aktif karbon kumaşının verimi düşmektedir. Örneğin 0,5 M H_3PO_4 aktif karbon kumaşının verimi 600°C’de %30 iken sıcaklık 900°C’ye çıkarıldığı zaman verim %26’ya düşmektedir.

H_3PO_4 için aktivasyon konsantrasyon 0,5 M dan 1 M’a çıkarıldığı zaman 600°C’de verim %30 dan %37 ye çıkmıştır. Bu durum tüm çalışılan sıcaklıklar için Şekil 4.1’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Seri-1 ile ifade edilen grafik 1,0 M H_3PO_4 aktivasyonu uygulanmış kumaşlar Seri-2 ile ifade edilen grafik ise 0,5 M H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyon yapılmış kumaşları göstermektedir.

Çizelge 4.1. Aktif karbon kumaşının ağırlıkça verimi

	Konsantrasyon (M)	Çalışma Sıcaklığı (°C)	AKK kodları	Karbonizasyon öncesi ağırlık (g)	Karbonizasyon sonrası ağırlığı (g)	Aktif karbon verimi (%)
H_3PO_4	0,5 M	600	A6053	7,8	2,4	30,1
		700	A7053	7,7	2,3	30,1
		800	A8053	7,3	2,2	29,5
		900	A9053	7,6	2,0	25,7
	1 M	600	A6103	7,3	2,7	37,0
		700	A7103	7,1	2,6	36,0
		800	A8103	6,9	2,4	34,2
		900	A9103	6,8	2,1	31,1
$ZnCl_2$	0,5 M	600	B6053	6,6	2,1	31,8
		700	B7053	7,1	2,4	30,3
		800	B8053	6,6	1,9	29,0
		900	B9053	6,5	1,9	28,7
$H_3PO_4-ZnCl_2$	0,5 M – 0,5 M	600	AB6053	7,6	2,3	30,6
		700	AB7053	7,1	2,2	30,4
		800	AB8053	6,7	2,1	30,2
		900	AB9053	6	2,0	29,5
$H_3PO_4-ZnCl_2$	1 M – 0,5 M	600	AB6153	8,2	2,4	31,2
		700	AB7153	7,3	2,3	30,6
		800	AB8153	6,5	2,1	30,7
		900	AB9153	5,5	1,9	29,8
Kimyasal ajan kullanılmadan üretilen kumaş		600	Y603	6,3	1,8	28,0
		700	Y703	5,7	1,6	27,3
		800	Y803	6,1	1,6	26,5



Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda ve farklı H_3PO_4 konsantrasyonlarında emprenye edilen kumaşların karbonizasyon-aktivasyon sonundaki verimleri

4.2. Boyut Analizi Sonuçları

H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ aktivasyonundan sonra 50x5 cm olarak kesilen kumaşların karbonizasyon sonrası boyları cetvel ile ölçülmüştür ve boyutsal değişimleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.2. Öncü selüloz bazlı kumaş kesim şekli

Çizelge 4.2. Karbonizasyon sonrası yapılan en boy ölçüm verileri

	Karbonizasyon sonrası ölçülen boy (cm)	Karbonizasyon sonrası ölçülen en (cm)	Daralma oranı (%)
A6053	40	3,6	42,4
A7053	40	3,4	45,6
A8053	39	3,3	48,5
A9053	38	3,1	52,9
A6103	42	3,6	39,5
A7103	42	3,5	41,2
A8103	40	3,4	45,6
A9103	38	3,2	51,4
B6053	42	3,6	39,5
B7053	42	3,5	41,2
B8053	40	3,4	45,6
B9053	39	3,3	48,5
AB6053	42	3,7	37,9
AB7053	40	3,7	40,8
AB8053	39	3,6	43,8
AB9053	38	3,4	48,3
AB6153	43	3,8	34,6
AB7153	42	3,7	37,8
AB8153	40	3,5	44,0
AB9153	39	3,4	47,
Y603	34	3	59,2
Y703	33	2,8	63,0
Y803	32	2,6	66,7
Y903	30	2,5	70,0

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi kimyasal ajanlar ile yapılan aktivasyon işlemi boyutsal daralmanın önüne geçmektedir. Örnek olarak, Y603 numunesi %60 daralma oranı gösterirken AB6153 numunesi %34 daralma göstermiştir. Kimyasal aktivasyon boyuttaki daralmayı engellemektedir. Bu olayın sebebinin ise, kimyasal aktivasyon ile hammadde içine giren kimyasal ajanlar yapı içerisinde ikinci bir iskelet oluşturarak karbonizasyon sırasında yapıdaki büzülmeyle engellemesi olarak düşünülmüştür.

Ayrıca bu analizler sonrasında fark edilen bir diğer durum da şudur; artan emdirme oranlarında aktif karbon kumaşı kumaş özelliğini kaybederek sertleşmeye başlamaktadır. H_3PO_4 için 2 M ve üzeri konsantrasyonlar, $ZnCl_2$ için de 1,0 M ve üzeri konsantrasyonlarda aktif karbon kumaş esnekliğini kaybederek rijit bir hal almasına neden olmuştur. Konsantrasyon oranı arttıkça yapıda süreksizlikler, bozulmalar ve toz şeklinde dağılmalar görülmüştür. Kumaş tekstil ürünü özelliğini kaybetmiştir. Bunun birkaç sebebi olabilir. Kimyasal ajanların fiberler içine yoğun bir şekilde girerek karbonizasyon sonrası yapıyı sertleştirmektedir ve kullanılan tuzların yoğunluğu arttıkça kumaşa korozif bir etkiye bulunmaktadır. Fiberler içine nüfus eden ajanların oranı arttıkça fiber sürekliliği bozulmaktadır.

Bu sebeple H_3PO_4 için 0,5 M ve 1 M çözelti oranları, $ZnCl_2$ için ise sadece 0,5 M çözelti oranı ile çalışma devam etmiş ve tamamlanmıştır.

4.3. Termogravimetrik Analiz

TGA analizleri; selüloz bazlı öncü kumaşın 0,5 M ve 1M H_3PO_4 ile muamele edilerek hazırlanmış selüloz bazlı öncü kumaşa, 0,5 M $ZnCl_2$ ile muamele edilerek hazırlanmış selüloz bazlı öncü kumaşa ve daha sonra bunların, (1:1, 2:1 oranlarında) karıştırılmış hallerine ve üzerine yükleme yapılmamış selüloz bazlı öncü kumaşa uygulanmıştır.

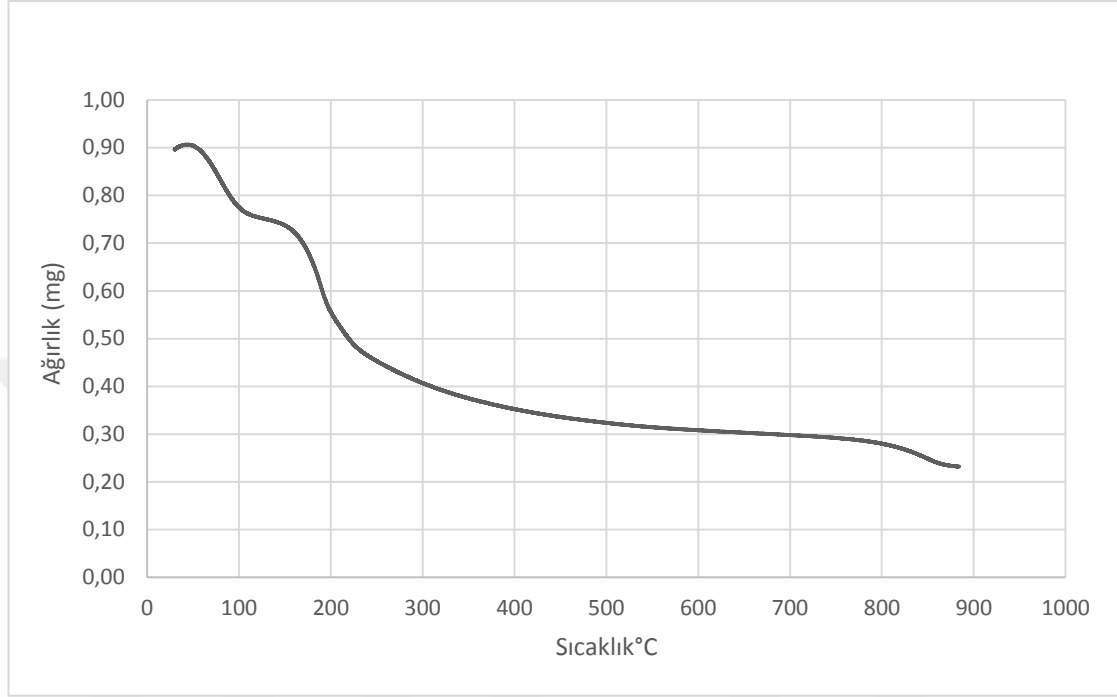
Analiz N_2 gazı altında (60 ml/dak. akış hızı), 30–900°C aralığında, dakikada 10°C artış hızıyla gerçekleştirilmiştir. Sıcaklıkla beraber yüzde ağırlık kaybı grafikleri Şekil 4.3-8’de gösterilmiştir. Ayrıca çalışılan kimyasal oranları ve kullanılan numunenin ağırlık miktarları Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Aktivasyon ajan konsantrasyonları ve TGA için kullanılan numune ağırlıkları

H_3PO_4		$ZnCl_2$	$H_3PO_4 - ZnCl_2$		Yüklemesiz kumaş
0,5 M	1,0 M	0,5 M	0,5 M – 0,5 M	1,0 M – 0,5 M	
9,34 mg	8,94 mg	8,65 mg	5,80 mg	9,40 mg	6,78 mg

0,5 H_3PO_4 ile muamele edilmiş örneğin TGA eğrileri Şekil 4.3’te verilmiştir. İlk kütle kaybının 30 – 109°C arasında yaklaşık %15 civarında olduğu, bu aşamadaki kütle kaybının numuneden nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. 109 – 163°C arasında nispeten düşük kütle kayıpları görülse de ikinci en büyük kütle kaybı 163 – 230°C arasında yaklaşık %33 civarında olduğu görülmüştür.

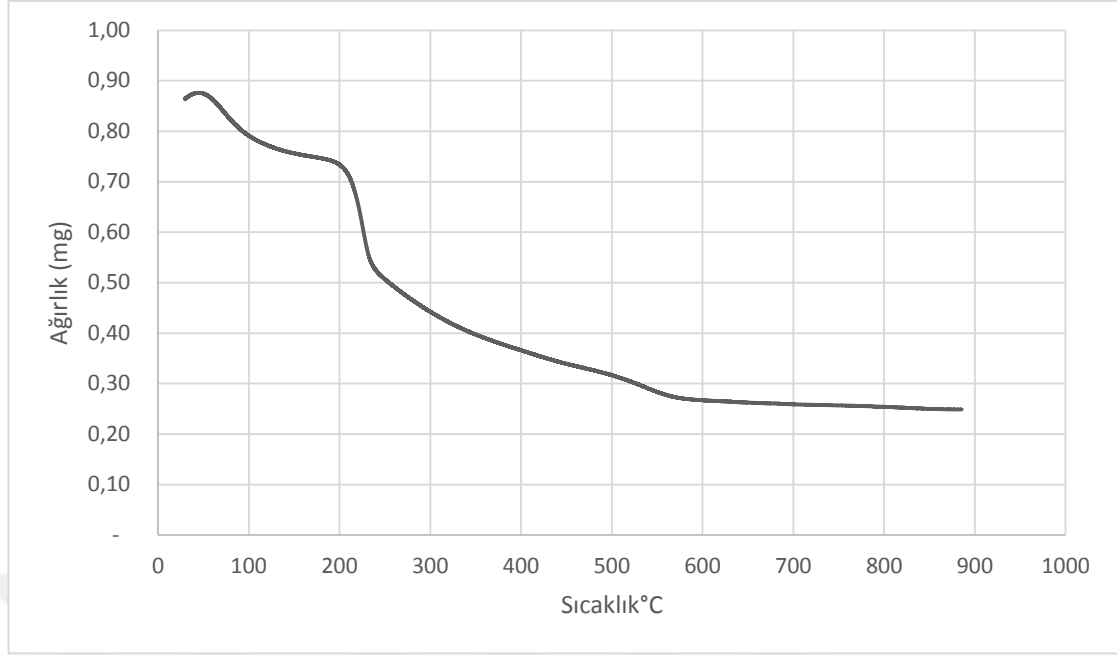
Grafikteki bu keskin düşüşün sebebinin yapıdaki fenolik grupların uzaklaşması ile bağdaştırılabilir. Ayrıca 230 – 750°C arasında da bu uçucular yapıdan uzaklaşmaya devam etmiştir. 755°C de gerçekleşen kütle kaybı ise yapıdaki selülozik ve hemiselülozik uzaklaşması ve geriye karbon iskelet yapısının kaldığını göstermektedir. 900°C sonunda toplam kütle kaybı yaklaşık %75 civarındadır.



Şekil 4.3. 0,5 M H_3PO_4 ile muamele edilmiş kumaşların TGA analizi

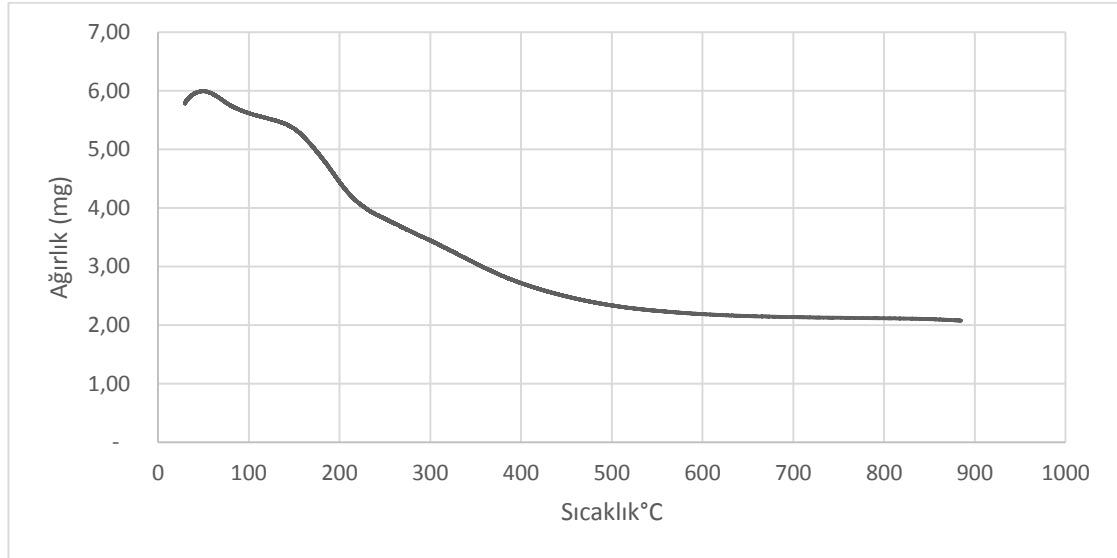
1,0 M H_3PO_4 kimyasal ajanı ile selüloz bazlı kumaşın aktivasyonundan elde edilen TGA grafiği verilmiştir Şekil 4.4'te verilmiştir. 30 – 105°C arasında gerçekleşen kütle kaybının nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca uçucuların uzaklaşması 185°C ye kadar devam etmiştir bu aralıkta yapıdaki kütle kaybı %9 kadardır. 185 – 230°C aralığında ise bir anda fenolik yapılar yapıdan ayrılmıştır ve yapıdaki kütle kaybı %33 dür.

Selüloz yapının parçalanarak ortamdan CO ve CO_2 olarak uzaklaşması 500°C ye kadar hızlı bir şekilde sürmüştür. 500°C ye ulaşıldığında yapıdaki uçucuların %55'i yapıdan uzaklaşmıştır. Yapını karbon iskelet formunu tamamen kazandığını söylemek zordur. Toplam kütle kaybı oranı %60 kadardır.



Şekil 4.4. 1,0 M H_3PO_4 ile muamele edilmiş kumaşların TGA analizi

0,5 M H_3PO_4 – 0,5 M $ZnCl_2$ karışımı ile muamele edilen kumaşların TGA sonuçlarının grafiğe dökülmüş hali Şekil 5.5'te verilmiştir. Grafiğin ilk dönüm noktası 163°C civarındadır. Bu sıcaklığa kadar yapısındaki suyun sadece %10'unu kaybetmiştir. 225°C'ye geldiği zaman bu oran %30 kadardır. 225°C ve üzerinde de uçucular yapıyı terk etmeye devam etmektedir. İşlem sonunda yapı ağırlığının %71 kadarını kaybetmiştir.

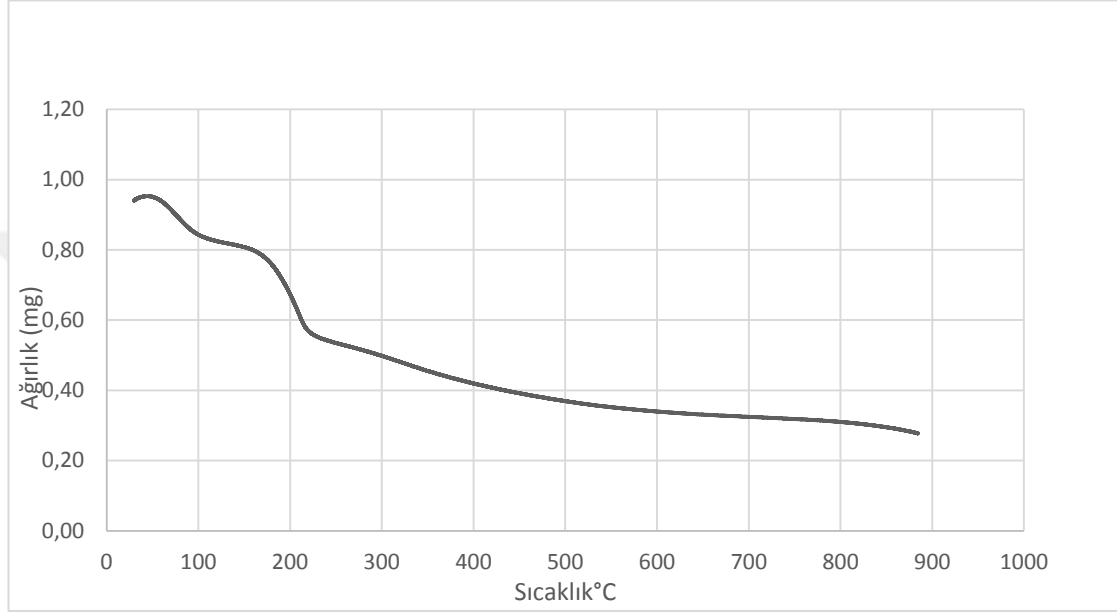


Şekil 4.5. 0,5 M H_3PO_4 – 0,5 M $ZnCl_2$ karışımı ile muamele edilen kuşların TGA analizi

0,5 M $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu işlemi uygulanan numunenin TGA analiz verileri Şekil 4.5'te verilmiştir. 30 – 205°C arasında nemin uzaklaşmasını gösteren bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. $ZnCl_2$ güçlü bir dehidranttır ve hidroliz reaksiyonları ile

uçucu madde kayıpları bu aralık da gerçekleşmiştir. Bu aralıktaki kütle kaybı oranı %20 kadardır.

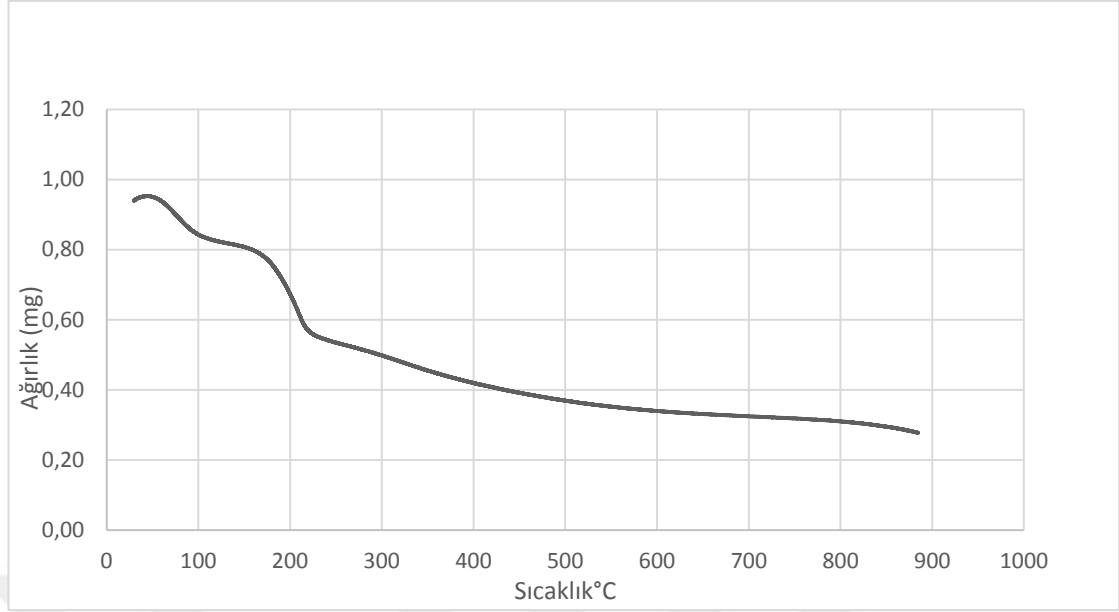
205 – 240°C arasındaki yapıdaki ani kütle kaybı yapıdaki fenolik grupların yapıdan uzaklaşması ve selülozik yapının parçalanarak CO, CO₂ ye ayrışması anlamına gelmektedir. Bu aralıkta %30 oranında bir kütle kaybı görülmüştür. 600°C ve sonrasında ise yapının büyük çoğunluğu karbon iskelet yapısına dönüşmüştür. İşlem sonunda toplam kütle kaybı oranı yaklaşık %72 kadardır.



Şekil 4.6. 0,5 M ZnCl₂ kimyasal aktivasyonu ile elde edilmiş kumaş için TGA analizi

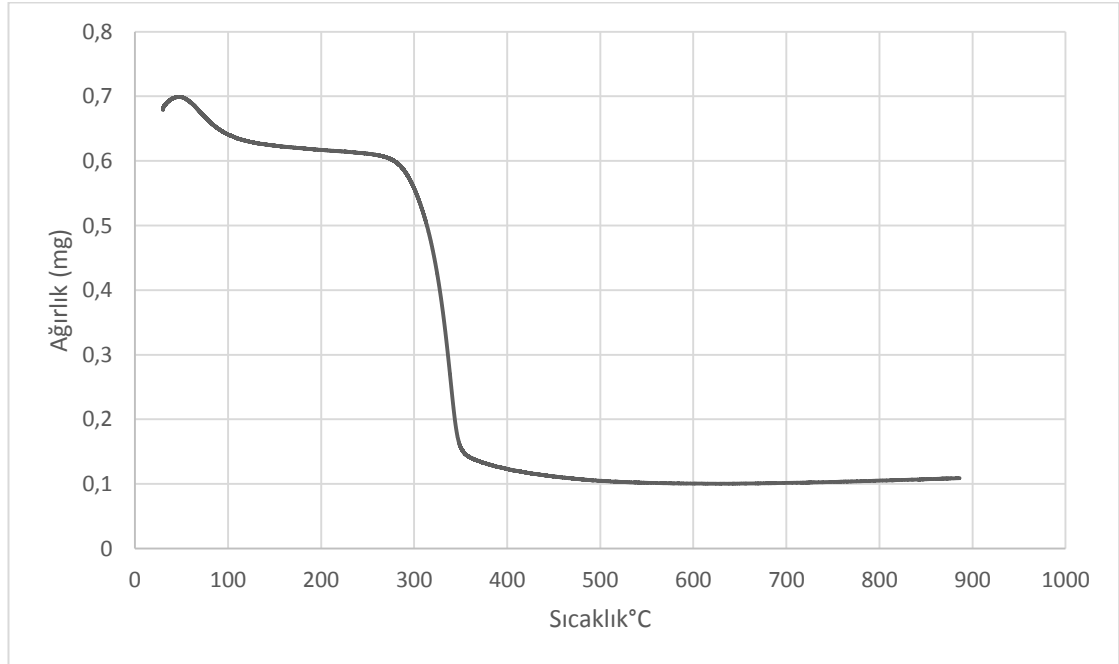
1 M H₃PO₄ ve 0,5 M ZnCl₂ karışımı ile elde edilen selülozik bazlı kumaşın TGA grafiği Şekil 4.7’de verilmiştir. İki kimyasal ajanın da karakteristik etkisinden bir parça taşımaktadır. 30 – 105°C arasında yapıdaki suyun büyük çoğunluğu uzaklaşsa da bu işlem 165°C ye kadar sürmüştür. Bu aralıkta yapının ağırlıkça %13 ü uzaklaşmıştır.

165 – 235°C arasında fenolik gruplar hızla yapıdan uzaklaşmışlardır ve kütle kaybı oranı %23 kadardır. Bu uçucuların yapıdan uzaklaşması 700°C ye kadar yoğun bir şekilde devam etmiştir. 600°C ve sonrası yapının büyük çoğunluğu karbon iskelet formuna ulaşsa da 600 – 900°C arasında selülozik yapı parçalanarak CO ve CO₂ olarak yapıdan uzaklaşmaya devam etmiştir. Toplam kütle kaybı ise %69 kadardır.



Şekil 4.7. 1 M H_3PO_4 ve 0,5 M $ZnCl_2$ karışımı ile muamele edilen selülozik bazlı kumaşın TGA grafiği

Üzerine hiçbir kimyasal ajan yüklenmeden analizi yapılan selüloz bazlı kumaşın TGA sonucu grafiği Şekil 4.7’de verilmiştir. 30 – 105°C arasında bağıl nem yapıdan uzaklaşmış olsa da, çeşitli uçucuların yapıdan uzaklaşması 285°C’ye kadar devam etmiştir ve bu aralıktaki kütle kaybı % 15 kadardır. 285 – 360°C arasında ise fenolik gruplar ortamı hızla terk etmiştir ve bu aralıktaki kütle kaybı %75 kadar yüksek bir orandır. Toplam kütle kaybı ise %85 kadar yüksek bir rakamdır.



Şekil 4.8. Üzerine hiçbir kimyasal ajan yüklenmemiş kumaşın TGA sonuçları

4.4. BET (Brunauer-Emmett-Teller) Testi Sonuçları

Aktif karbonun en önemli özelliği olan yüzey alanı için elde edilen aktif karbon kumaşlarının, BET yüzey alanı (S_{BET}), t-plot mikro gözenek alanı (S_{mikro}), dış gözenek alanı (S_{ext}), toplam gözenek hacmi (V_{toplam}), mikrogözenek hacmi (V_{mikro}) ve ortalama gözenek çapı değerleri D_p (nm) Çizelge 4.4.'te verilmiştir.

Karbonizasyon sonrası elde edilen bütün numunelerin BET testleri gerçekleştirilmiştir. Ancak özellikle $ZnCl_2$ ile muamele edilen kumaşların yüzey alanı sonuçları anlamsız veriler içermektedir (Bu veriler tabloda paylaşılmamıştır.). Bu durumun sebebi şu şekilde açıklanabilir, $ZnCl_2$ ile muamele edilen kumaşlar için karbonizasyon sıcaklığı $800^\circ C$ ve üzeri bir sıcaklıkta olmalıdır, aksi takdirde yapıdaki uçucular uzaklaşmamakta, gözenek oluşumu sağlanamamakta ve karbonizasyon işlemi gerçekleşmemektedir. Ayrıca yapı içerisinde oluşan çinko tuzlarının yapıdaki gözenekleri tıkadığı düşünülmektedir. Bu durum da BET testi ile anlamlı bir sonuç alınamamasına sebep olarak gösterilebilir.

H_3PO_4 ile muamele edilen kumaşlarda ise test sonuçları başarılı ve olumludur. 0,5 M ve 1 M H_3PO_4 ile muamele edilen kumaşlarda her karbonizasyon sıcaklığında elde edilen yüzey alanları endüstride kullanılabilecek büyüklüktedirler.

Çizelge 4.4. Aktif karbon kumaşları için, BET yüzey alanı (S_{BET}), t-plot mikro gözenek alanı (S_{mikro}), dış gözenek alanı (S_{ext}), toplam gözenek hacmi (V_{toplam}), mikrogözenek hacmi (V_{mikro}) ve ortalama gözenek çapı D_p (nm) değerleri

Üretilen Aktif Karbon Kumaş Kodu	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	S_{mikro} ($m^2 g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2 g^{-1}$)	V_{toplam} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{mikro} ($cm^3 g^{-1}$)	D_p (nm)
A6053	611	551	60	0,24	0,21	1,59
A7053	822	769	53	0,32	0,29	1,56
A8053	917	726	191	0,35	0,24	1,41
A9053	953	805	147	0,39	0,31	1,65
A6153	685	593	92	0,28	0,23	1,42
A7103	603	556	46	0,24	0,21	1,60
A8103	571	525	45	0,22	0,20	1,60
A9103	1367	1234	132	0,54	0,47	1,60
B9053	973	904	69	0,38	0,35	1,59
AB9053	775	493	281	0,37	0,20	1,90
AB9153	1506	-	447	0,51	0,22	1,38

4.4.1. Karbonizasyon sıcaklığının etkisi

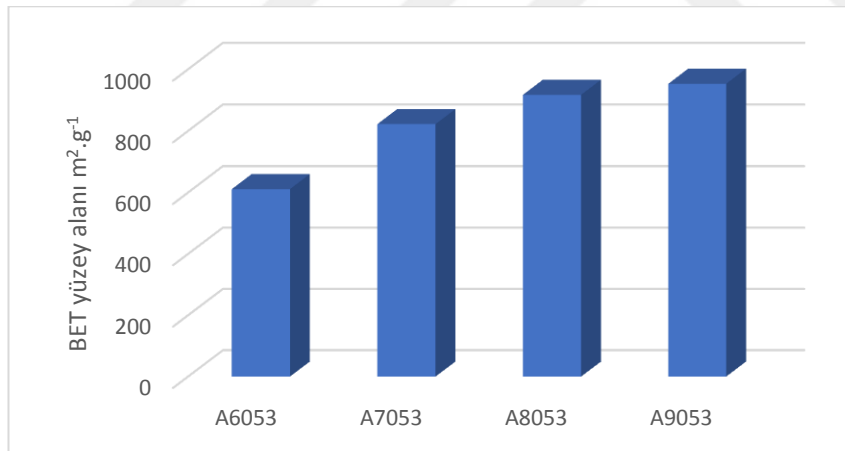
Karbonizasyon sırasında selülozik bazlı kumaştan ısı parçalanma ile oksijen, hidrojen ve karbonik olmayan elementler uçucu gaz ürünlere dönüşerek ayrılmaktadırlar. Gözenek oluşum teorisine göre karbonizasyon sırasında hammadde parçalanırken taneciklerin etrafı katran (yapının eriyik hale geçmesi) ile kaplanır. Bu

katran yapıyı tamamen kaplamaktadır. Sıcaklığın etkisi ile içeride oluşan uçucu bileşikler bu katran yapısını delerek serbest kalmaktadırlar. Bu gaz çıkışı olan noktalarda oluşan boşluklarda gözenek oluşumu görülmektedir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

Uçucuların yapıdan tamamen uzaklaşması ile ürün karbon iskelet yapısına kavuşmaktadır. Ancak aktivasyon ile yeni gözenekler oluşturmak ve gözenek çaplarını genişletmek mümkündür (Patrick, 1995). Karbonizasyon sıcaklığını, ısıtma hızını ve süresini değiştirerek ürünlerin nihai özellikleri de değişebilmektedir.

Bu bilgiler dahilinde H_3PO_4 ile aktive edilen kumaşlarda 600, 700, 800 ve 900°C karbonizasyon sıcaklığına 3°C/dak ısıtma hızı ile çıkılmış ve bu sıcaklıkta kumaşlar 1 saat tutulmuştur.

Çizelge 4.4'te de görüldüğü gibi 600°C de karbonize edilen 0,5M H_3PO_4 ile muamele edilmiş kumaşın yüzey alanı $611 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'dir. Sıcaklık 700°C ye çıkarıldığı zaman yüzey alanı $822 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ye çıkmıştır. Sıcaklıkla artan yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri bize karbonizasyon sıcaklığının artışının yüzey alanını arttırdığı ve gözenek gelişimini sağladığını göstermektedir (Bansal ve Goyal, 2005). Ayrıca sıcaklık artışı ile mikrogözenek gelişiminin sağlandığı da görülmüştür. Net bir korelasyon görülmese de sıcaklık artışı ile birlikte benzer bir durum 1M H_3PO_4 ile muamele edilen kumaşlar üzerinde de görülmektedir. 600°C de $685 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ yüzey alanı ölçülürken 900°C bu sayı $1367 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ye çıkmıştır.



Şekil 4.9. Sıcaklık artışı ile BET yüzey alanı arasındaki ilişkinin grafiksel gösterimi

4.4.2. İmpregnasyon oranının etkisi

Kimyasal aktivasyonda aktivatör oranı önemli bir parametredir. Viskon kumaş; 0,5 M ve 1 M H_3PO_4 ile 0,5 M $ZnCl_2$ ile ve bunların 0,5 M-0,5 M ve 1 M-0,5 M karışımları ile muamele edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar kimyasal aktivatör oranının aktif karbonun önemli özelliklerinden olan BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, por çapı gibi özelliklerin iyileşmesinde önemli bir etkiye sahip olduğunu görülmüştür. Kimyasal aktivatör oranındaki artışın yüzey alanı, toplam gözenek hacmi özelliklerinde artışa neden olduğu görülmüştür.

H_3PO_4 için oran 0,5M'dan 1M'a çıkarıldığı zaman 600°C karbonizasyon sıcaklığı için yüzey alanı $611 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'den $685 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'ye çıkmaktadır. Aynı zamanda mikrogözenek miktarında ve hacminde de benzer bir artış görülmektedir.

Yaygın olarak kullanılan ticari aktif karbonların 500-1500 m^2/g yüzey alanı, 0.3 cm^3/g 'in üzerinde toplam gözenek hacmine sahip olduğu ifade edilmektedir (Bansal ve Goyal, 2005). Elde edilen aktif karbon kumaşlarının, hammaddenin bir tekstil ürünü olduğunu da göz önüne alacak olursak, kumaşların yüzey alanlarının endüstriyel ölçekte kullanılabilir olduğu söylenebilir.

4.5. İyot Numarasının Belirlenmesi

Numunelerin iyot numarası değerleri iyot testi ile belirlenmiştir. İyot numarası ile BET yüzey alanı sonuçlarının paralel çıktığı söylenebilir. En yüksek iyot numarası 1136 mg/g ile A9103 numunesinde çıkmıştır. Bu numunenin BET yüzey alanı 1367 m^2g^{-1} gibi yüksek bir değerdir. En yüksek iyot numarası değerleri 1M H_3PO_4 ile muamele edilen aktif karbon kumaşlarından elde edilmiştir.

Çizelge 4.5. Aktif karbon kumaşı numunelerinin iyot sayısı değerleri

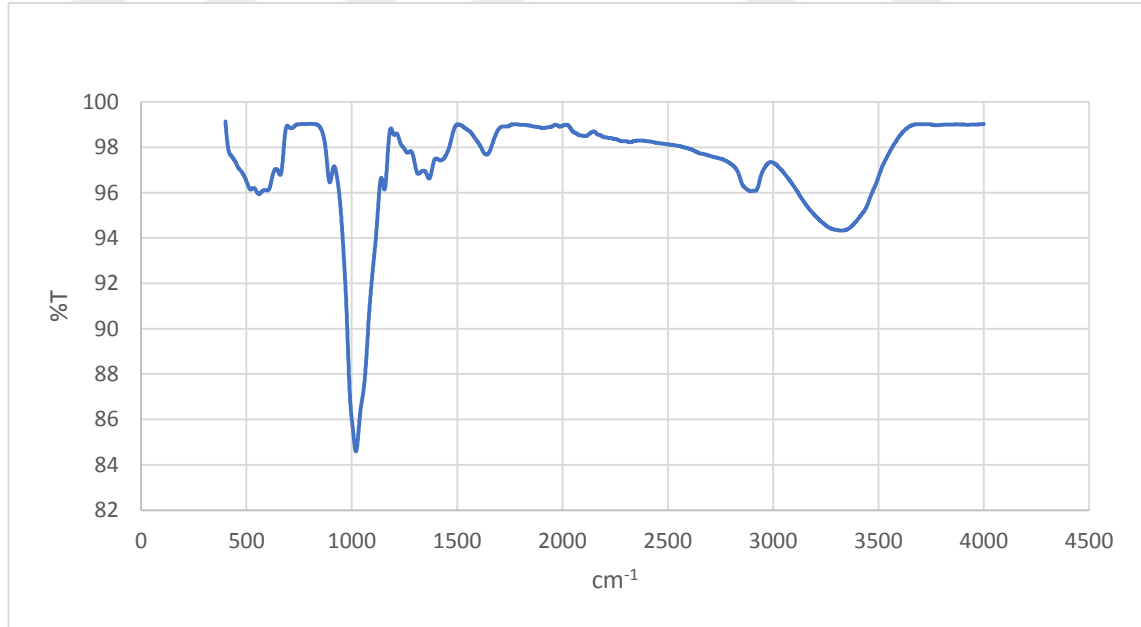
Örnek Kodu	İyot Numarası (mg/g)	Örnek Kodu	İyot Numarası (mg/g)
A6053	352	AB8053	325
A7053	445	AB9053	506
A8053	620	AB6153	325
A9053	1022	AB7153	399
A6153	841	AB8153	533
A7153	921	AB9153	868
A8153	1049	B6053	794
A9153	1136	B7053	807
AB6053	151	B8053	915
AB7053	204	B9053	921

4.6. Yüzey Fonksiyonel Grupların Belirlenmesi

Çizelge 4.5'te elde edilen aktif karbon örneklerin Boehm's titrasyonu ile belirlenen yüzey fonksiyonel gruplarını göstermektedir. Boehm's titrasyonu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grupların örnekler için birbirine oldukça yakın olduğu ve yüzeylerinde asidik grupların baskın olduğu görülmektedir. Toplam asidik grup miktarlarının 1,434 ile 1,55 mmol/g arasında değiştiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.6. Elde edilen aktif karbon kumaşların örneklerinin Boehm's titrasyonu ile belirlenen yüzey fonksiyonel gruplar

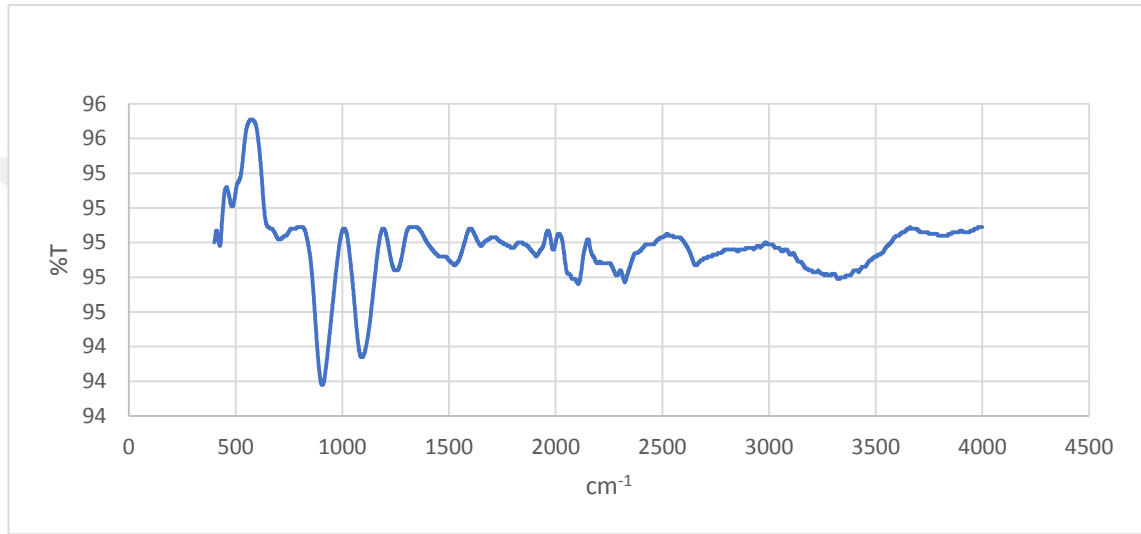
İmpregnasyon ajanları oranları	Yüzey fonksiyonel gruplar, mmol/g				
	Fenolik	Laktonik	Karboksilik	Toplam	
				Asidik	Bazik
A9053	0,16	0,62	0,69	1,47	1,0
A9103	0,18	0,63	0,75	1,55	1,17
B9053	0,17	0,60	0,62	1,38	0,88
AB9053	0,16	0,63	0,65	1,43	1,05
AB9153	0,16	0,63	0,66	1,45	1,20



Şekil 4.10. Üzerine hiçbir kimyasal ajan yüklenmemiş ve karbonizasyon işlemi uygulanmamış numune için FTIR spektrum grafiği

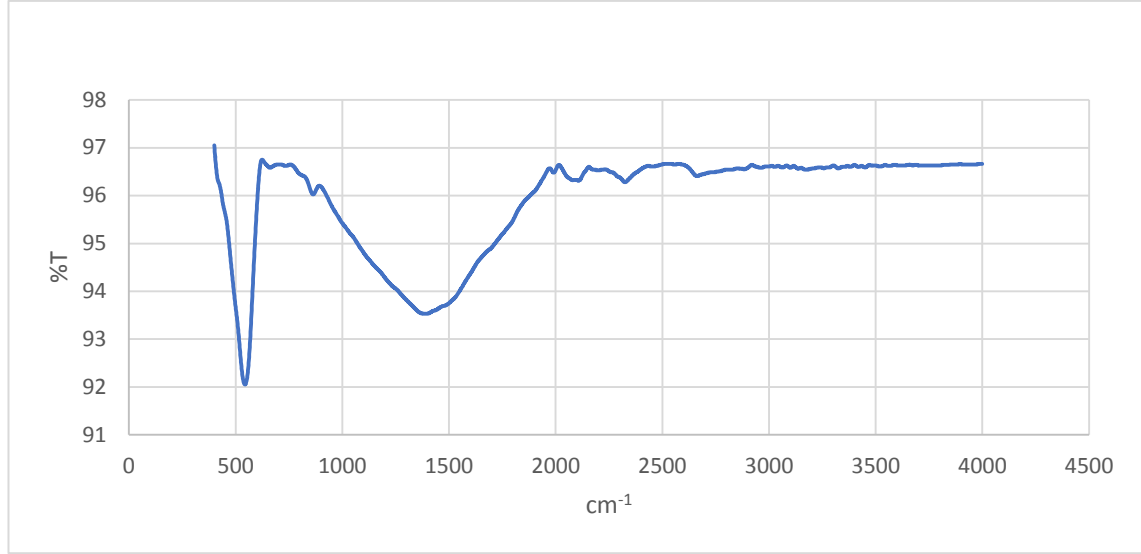
Gösterilen numune herhangi bir ısıtma işlemi girmedikinden ve kimyasal ajan yüklemesi yapılmadığından yapısında özellikle uçucu bileşenlerden kaynaklanan gruplar mevcuttur. Numune üzerinde birçok yaygın pik görülmektedir. 572 cm⁻¹ dalga

boyunda görülen yayvan pik C-O-C gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. 1020 cm^{-1} dalga boyunda görülen yüksek şiddetli pik ise C-H grubuna ait aromatik grupların varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. 1371 cm^{-1} 'de görülen pik ise alkan ve nitro gruplarına ait olduğu, 1639 cm^{-1} 'de görülen pikin ise esterler ve aromatik gruplardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Yaklaşık 2900 cm^{-1} 'de görülen düşük şiddetli pikin alifatik C-H gerilmesinden kaynaklandığı ve yapıda alifatik $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ 'nin varlığından bahsedilebilmektedir. 3300 cm^{-1} 'de beliren yayvan pik nemden ve numunede bulunan hidsoksil ($-\text{OH}$) gruplarından kaynaklanmaktadır. Hidroksil içeren yapılar alkoller, fenoller ve karboksilik yapılardır. Yani 3300 cm^{-1} civarında görülen pikler fenolik gruplardaki O-H geriliminden ve alkollerin varlığından kaynaklandığı söylenebilir (Şekil 4.10).



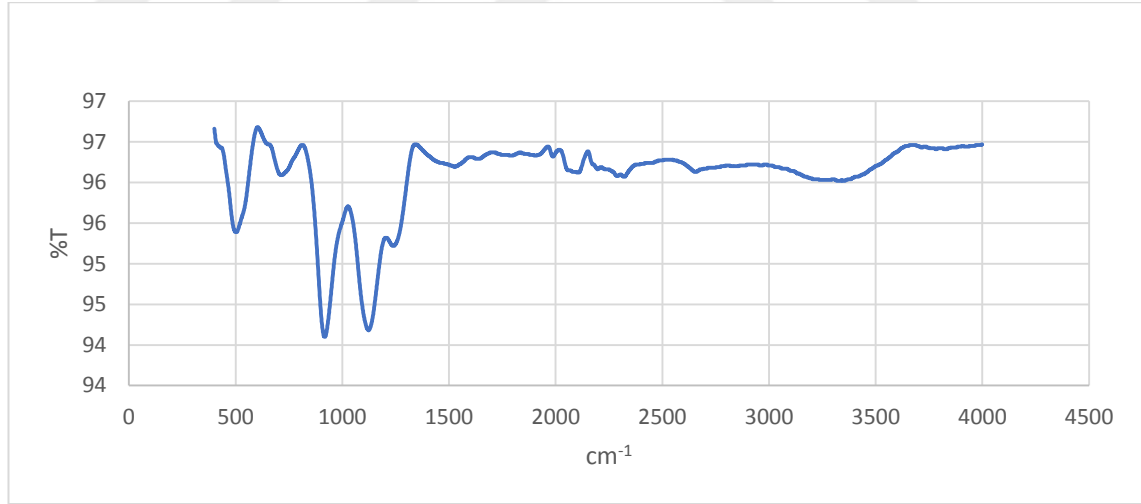
Şekil 4.11. 0,5 M H_3PO_4 emdirilmiş ve 900°C (A9053) numune için verilen FTIR spektrum grafiği

H_3PO_4 emdirilmiş numunede 910, 1097, 1261, 1539, 2098, 2325, 3334 cm^{-1} dalga sayılarında en belirgin geçirgenlik pikleri görülmüştür. Numuneye 0,5M H_3PO_4 emdirildiği ve 900°C de ısıtıl işlem görmüştür. 910-1097 cm^{-1} civarında görülen pikler alkenlerin ve alkinlerin varlığında C-H geriliminden kaynaklandığı söylenebilir. 1261 ile 2098 arasında ki piklerin ise laktonik gruplara ait olduğu söylenebilir. 2325 cm^{-1} görülen pikin ise karboksilli asitlere ait olduğu söylenebilmektedir. Numunede 3000 ile 3600 cm^{-1} arasında görülen yayvan pik yapıdaki hidsoksil ($-\text{OH}$) gruplarından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.11).



Şekil 4.12. 0,5 M ZnCl_2 emdirilmiş ve 900°C (B9053) numune için verilen FTIR spektrum grafiği

ZnCl_2 emdirilmiş numunede 545 ve 905-1900, 2318, 2336 cm^{-1} dalga sayılarında en belirgin geçirgenlik pikleri görülmüştür. Yaklaşık 545 cm^{-1} görülen pikin C-Cl geriliminden kaynaklandığı söylenebilir. 905-1900 cm^{-1} arasında görülen yayvan pikin, aromatik halkaların varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yaklaşık 2318 cm^{-1} ve 2336 cm^{-1} görülen piklerin karboksilik asitlere, 2500-3570 cm^{-1} 'de görülen piklerin ise fenolik C-OH ve O-H bağlarına ait olduğu söylenebilir (Şekil 4.12).



Şekil 4.13. 0,5 M ZnCl_2 ve 0,5 M H_3PO_4 emdirilmiş ve 900°C (AB9053) numune için verilen FTIR spektrum grafiği

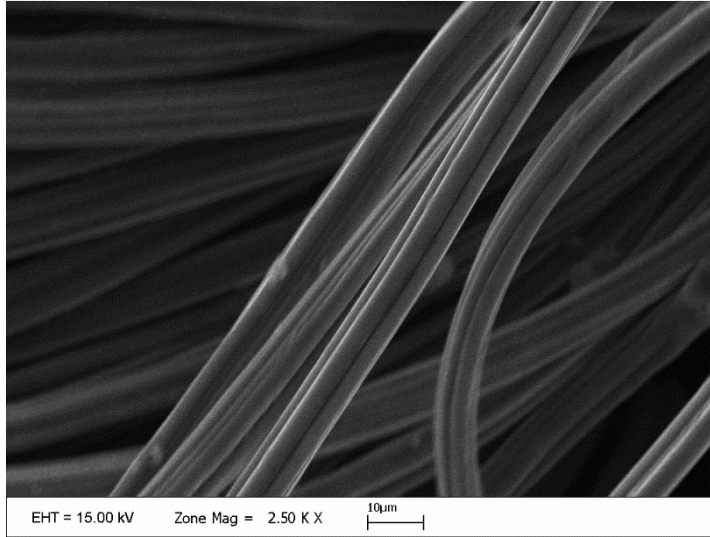
ZnCl_2 ve H_3PO_4 emdirilmiş (AB9053) numunede 511, 719, 927, 1112, 1550-1864 aralığında, 2070, 2294 ve 2650-3350 cm^{-1} aralığında geçirgenlik pikleri görülmüştür. Yaklaşık 511 ve 719 cm^{-1} de görülen pikler C-Cl geriliminden kaynaklanan piklerdir. Alkenlerin ve alkinlerin varlığından kaynaklanan 927 ve 1112 cm^{-1} piklerinin C-H geriliminden kaynaklandığı söylenebilir. 1550 ile 1864 cm^{-1} arasındaki piklerin ise laktonik gruplara ait olduğu söylenebilir. 2070 ve 2294 cm^{-1} 'de görülen piklerin ise karboksilli asitlere ait olduğu söylenebilmektedir. Numunede 2650

ile 3350 arasında görülen yayvan pik yapıdaki hidsoksil ($-OH$) gruplarından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.13).

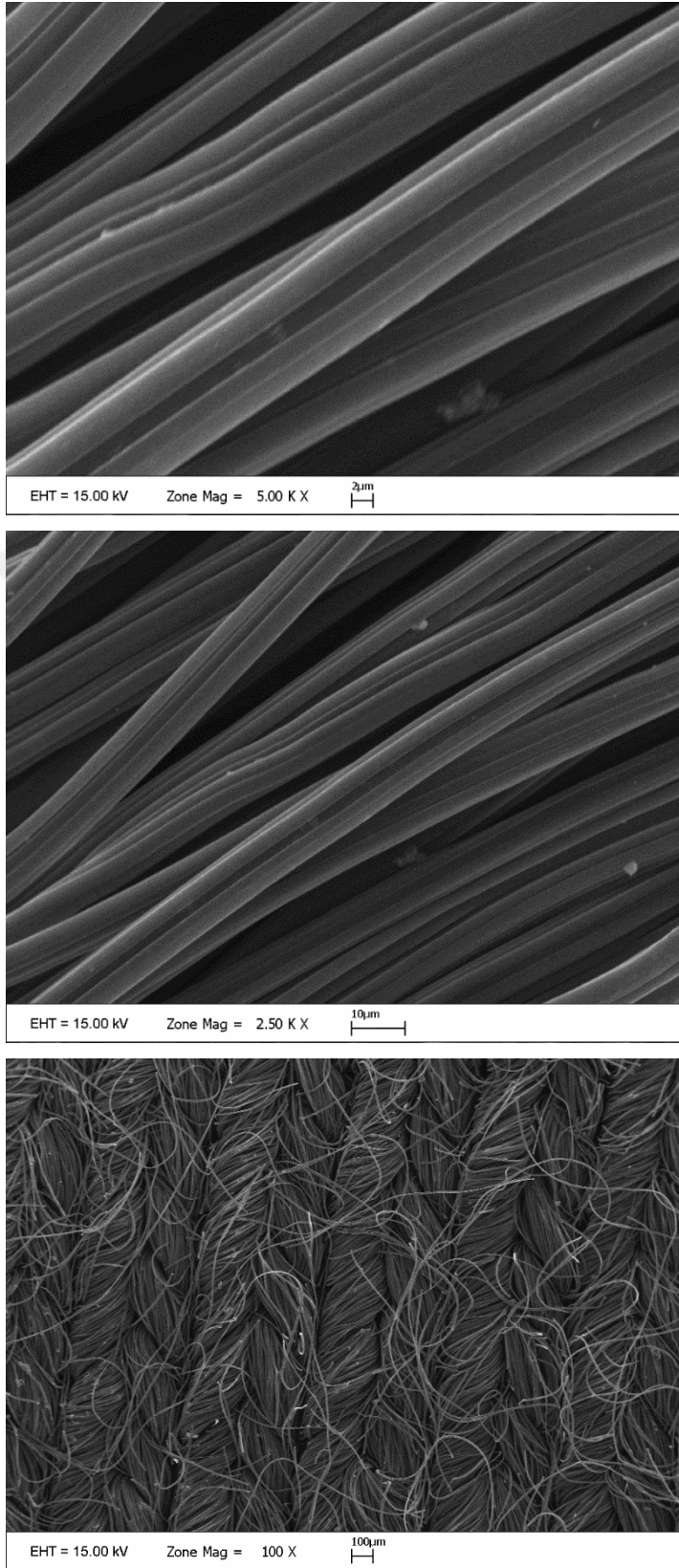
4.7. SEM (Scanning Electron Microscope) Görüntüleri

SEM görüntüleri, yüzeyin fiziksel morfolojisi hakkında önemli bilgiler vermektedir. Hammaddeye uygulanan kimyasal aktivasyon sonrası yüzeyde meydana gelen değişimler SEM görüntülerinde görülmektedir. Aktif karbon kumaşının SEM görüntüleri (Şekil 4.14-18) en yüksek karbonizasyon sıcaklığı $900^{\circ}C$ de karbonize edilmiş aktif karbon kumaşlarından çekilmiştir. SEM görüntüleri kumaşlar yıkandıktan sonra alınmıştır.

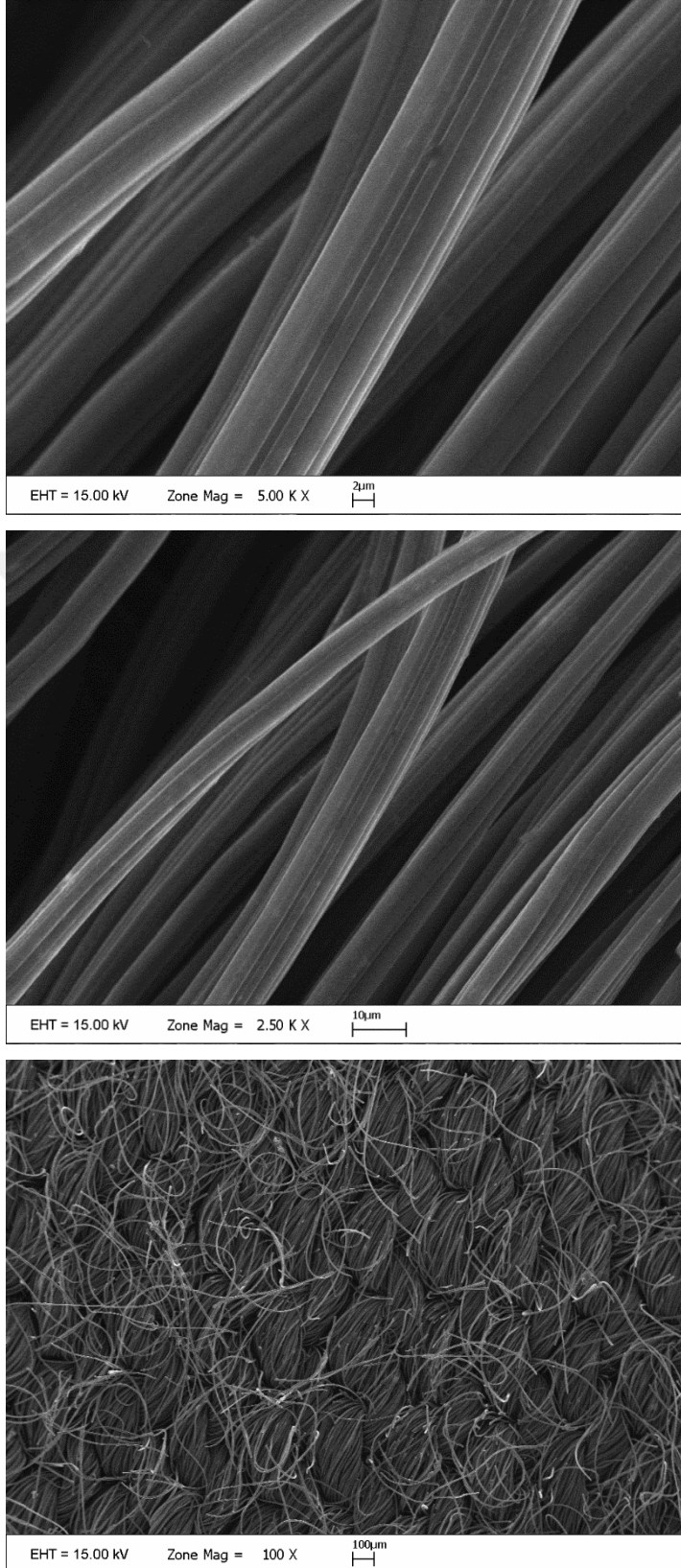
Aktif karbon kumaşının SEM görüntüleri (Şekil 4.14-18) incelendiğinde fiber sürekliliğinin korunduğu görülmektedir. Kimyasal ajanların empreye edilmesi ve yüksek sıcaklıklarda karbonizasyon işleminden sonra bile fiber yapısının bozulmamış olması önemli bir sonuçtur.



Şekil 4.14. 0.5 M H_3PO_4 ve 0,5 M $ZnCl_2$ emdirilerek üretilen aktif karbon kumaşına (AB9053) ait SEM görüntüsü (sırasıyla 5000X, 2500X ve 100X büyütme)



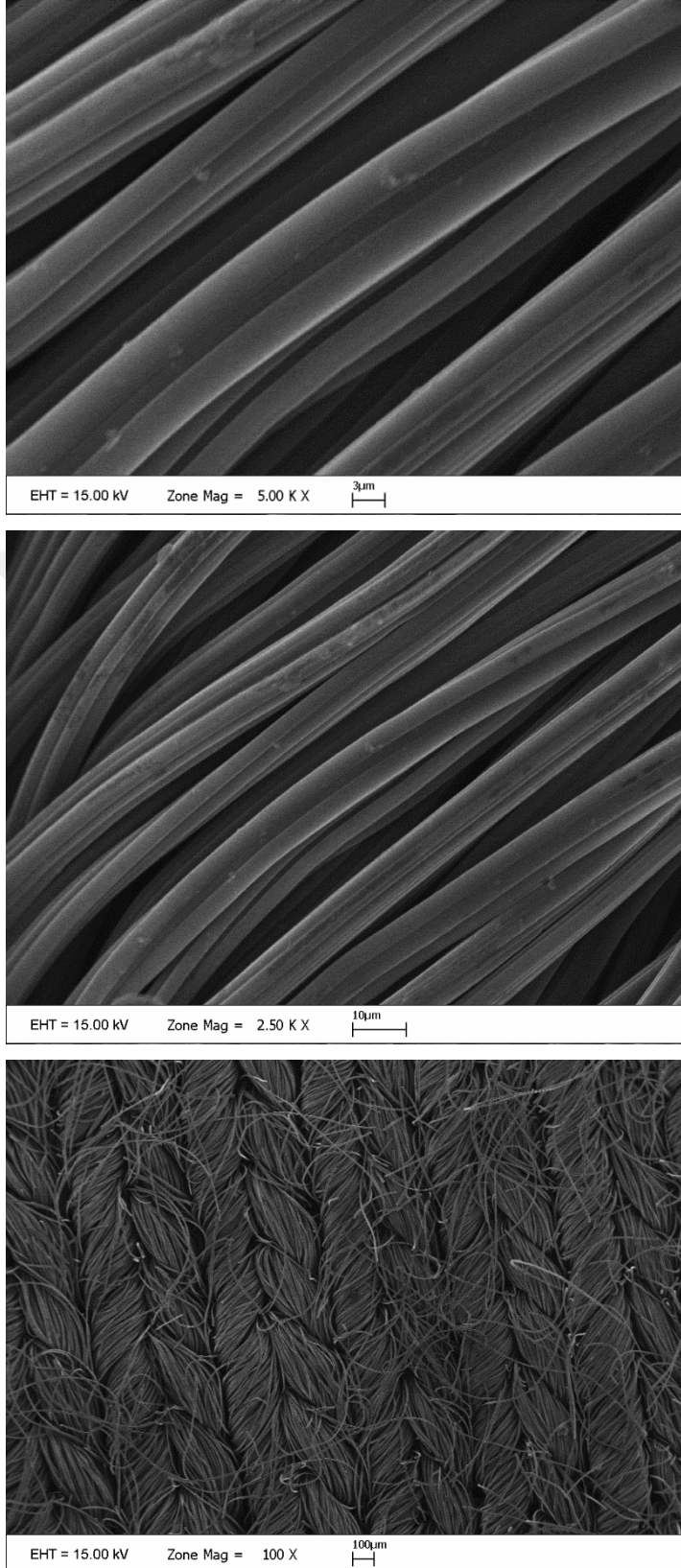
şekil 4.15. 1,0 M H₃PO₄ emdirilerek üretilen aktif karbon kumaşına (A9103) ait SEM görüntüsü (sırasıyla 5000X, 2500X ve 100X büyütme)



şekil 4.16. 0,5 M H_3PO_4 emdirilerek üretilen aktif karbon kumaşına (A9053) ait SEM görüntüsü (sırasıyla 5000X, 2500X ve 100X büyütme)



şekil 4.17. 1 M H_3PO_4 ve 0,5 M $ZnCl_2$ emdirilerek üretilen aktif karbon kumaşına (AB9153) ait SEM görüntüsü (sırasıyla 5000X, 2500X ve 100X büyütme)



Şekil 4.18. 0,5 M ZnCl_2 emdirilerek üretilen aktif karbon kumaşına (B9053) ait SEM görüntüsü (sırasıyla 5000X, 2500X ve 100X büyütme)

5. SONUÇLAR

Selülozik bazlı öncü kumaştan H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyon ile çeşitli parametrelerde üretilen karbonların karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon kumaşının azot atmosferi altında farklı karbonizasyon sıcaklıkları ve kimyasal aktivasyon oranlarında üretimi sonrasında elde edilen örnekler incelendiği zaman;

- 0,5 H_3PO_4 ile yapılan aktivasyonda 600, 700, 800, 900°C’de uygulanan karbonizasyon ile sırasıyla $611 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $822 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $917 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $953 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ BET yüzey alanı ve $0,24 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, $0,32 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, $0,35 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, $0,39 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ toplam gözenek hacimli aktif karbon kumaşları elde edilmiştir.
- 1M H_3PO_4 ile yapılan aktivasyonda 600, 700, 800, 900°C’de uygulanan karbonizasyon ile sırasıyla $685 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $603 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $571 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $1367 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ BET yüzey alanı ve $0,28 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, $0,24 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, $0,22 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, $0,54 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ toplam gözenek hacimli aktif karbon kumaşları elde edilmiştir.
- 0,5M $ZnCl_2$ ile aktive edilen kumaşa ise sadece 900°C’de yüzey alanına dair bir veri alınabilmektedir. Bu aktif karbon kumaşında $973 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ BET yüzey alanı $0,38 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ toplam gözenek hacmi elde edilmiştir.
- $ZnCl_2$ ile aktive edilen numunelerde aktif karbon kumaşı elde edebilmek için karbonizasyon sıcaklığı 800°C ve üzerinde olması gerekmektedir. Bu sıcaklık altında yapıdaki uçucular uzaklaşmamakta, gözenek oluşumu sağlanamamakta ve karbonizasyon işlemi gerçekleşmemektedir.
- 1M H_3PO_4 ve 0,5M $ZnCl_2$ ile yapılan karışım ile muamele edilen kumaşa 900°C’de $1506 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ BET yüzey alanı ve $0,51 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ toplam gözenek hacmi elde edilmiştir.
- Bu sonuçlara göre karbonizasyon sıcaklığının artışı toplam yüzey alanını arttırırken konsantrasyondaki artış da gözenek alanını ve hacmini arttırmaktadır.
- Karbonizasyon sıcaklığı arttığında aktif karbonun verimi azalmıştır. Örnek olarak 0,5 M $ZnCl_2$ ile aktive edilen B6053 numunesinde verim %31 iken B9053 numunesinde verim %28’dir. Karbonizasyon sıcaklığının artışıyla kumaş üzerindeki uçucular daha fazla miktarda uzaklaşmışlardır.
- Emprenye oranları artışıyla aktif karbon verimi artmaktadır. Örnek olarak 0,5 M H_3PO_4 ile aktive edilen A6053 numunesinde verim %30 iken 1 M H_3PO_4 ile aktive edilen kumaşa verim %37 kadardır.
- $ZnCl_2$ aktivasyonunda verim H_3PO_4 aktivasyonundan daha yüksektir. Örnek olarak 0,5 M $ZnCl_2$ ile aktive edilen B9053 numunesinde verim %28 iken 0,5 M H_3PO_4 ile aktive A9053 edilen kumaşa verim %25’dir.
- Numune üzerinde yapılan iyot testleri ile elde edilen iyot numaraları da BET yüzey alanı sonuçları uyumludur.
- Elde edilen aktif karbon kumaşının Boehm’s titrasyonu ve FTIR analiziyle kantitatif ve kalitatif yüzey fonksiyonel grupları belirlenmiştir. Boehm’s titrasyonu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grupların tüm örnekler için birbirine oldukça yakın olduğu ve yüzeylerinde asidik grupların baskın olduğu görülmektedir.

Bu sonuçlar literatür verileriyle uyumludur. Ayrıca hacimce daralma oranları TGA sonuçları da bu verileri desteklemektedir.

SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara göre yapının sürekli fiber formu karbonizasyon sonrasında da korunmuştur. Fiberler üzerinde gözeneklerin oluşumu sağlanmıştır. Bu durum bir aktif karbonun kumaş halinde bir tekstil ürünü olarak rahatlıkla kullanılabileceği anlamına gelmektedir.

FTIR sonuçları ve Boehm's titrasyonu göstermektedir ki kumaş üzerinde aktif grupların oluşumu sağlanmıştır.

TGA verileri göstermektedir ki kimyasal aktivasyon selüloz bazlı öncü kumaşın karbon iskelet formuna dönüşme sıcaklığını düşürmektedir. Bu durum da kimyasal aktivatörlerin dehidrant özelliğine bağlanmaktadır. Bu sonuçlar da literatür ile uyumludur.

Bütün sonuçlar göz önüne alındığı zaman farklı kimyasal ajanların da kullanımıyla desteklenen birtakım prosesler sonucunda kumaş formda aktif karbon üretmek mümkündür.



6. KAYNAKLAR

- Akikol, İ. 2005. Farklı aktivasyon yöntemleriyle geliştirilen aktif karbonlar ile sudan ağır metal giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul 53 s.
- Akyıldız, H., 2007. H_3PO_4 aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Arslan, H. 2009. Yerfıstığı kabuğunun lindan ve metabolitlerinin sulu çözeltilerden giderilmesinde kullanımının araştırılması. Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi, Adana, 158 s.
- Aşkın, B.A. 1994. Mezogözenekli katılarda boyarmadde adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Osman Gazi Üniversitesi, Adana.
- Avcı, A.Ö. 2008. Kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden krom (VI) giderimi. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 80 s.
- Aygün, A., Karakaş, S., Duman, I. 2003. Production of granular activated carbon from fruit Stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 66, 189-195.
- Badie S.G., Amina A.A., Nady A.F. 2007. Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H_3PO_4 under flowing gases, *Colloids and Surfaces*, 299, 79–87.
- Bandosz, T. J. 2006. Activated carbon surfaces in environmental remediation. Elsevier Ltd., 571 s.
- Bansal, R. C., Goyal, M., 2005, Activated carbon adsorption, Taylor & Francis Group, 497 s.
- Başar, C.A., 2006, Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot, *Journal of Hazardous Materials*, B135, 232-241.
- Bektaş, T.E. 2000. Boyar madde ve bazı anyonların gideriminde sepiolit ve diğer adsorbanların etkinliğinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Osman Gazi Üniversitesi, Eskişehir 114 s.
- Bütün, M. 2006. Sulardaki kurşun iyonunun dolgulu kolonda atkestenesi ile adsorpsiyonu. Gazi Üniversitesi, Ankara 129 s.
- Çeşmeli, Ç. 2011. Sentetik kaynaklı aktif karbon ile pestisit giderimi. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul 70 s.
- Dabrowski, A. 2001. Adsorption from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93: 135–224.
- Demiral, H., Demiral, İ., Karabacakoğlu, B., Tümsek, F., 2011 Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation, *Chemical Engineering Journal*, 206–213.

- Duman, G., Önal, Y., Okutucu, Ç., Önenc, S., Yanik, J. 2009. Production of activated carbon from pine cone and evaluation of its physical, chemical, and adsorption properties. *Energy & Fuels*, 23, 2197–2204.
- Duranoğlu Gülbayır, D. 2008. Şeftali Çekirdeği ve Polimer Esaslı Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Krom (VI) Giderimi. Doktora Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi. İstanbul.
- Gündoğdu, A. 2010. Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 197 s.
- Gökçe, Y. 2014. Biyokütle Temelli Aktif Karbonların Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Hoda, N. 2004. Atık sulardaki pestisit ve organokalay bileşiklerinin karbon kumaş üzerine adsorpsiyon yolu ile uzaklaştırılmasının incelenmesi. Doktora Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, 77.
- Huidobro A., Pastor A. C., Rodriguez-Reinoso F. 2001. Preparation of activated carbon cloth from viscous rayon Part IV. Chemical activation. *Carbon*, 39, 389–398.
- Karapınar Kapdan, I., Kargı, F. 2000. Atık sulardan tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi. *Türk. J. Engin. Environ. Sci.*, 24, 161-169.
- Küçükgül, E.Y. 2004. Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6, 3, 41-56.
- Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F. 2006. Activated carbon. Elsevier Science & Technology Books, 535 p.
- Marsh, H., Heintz, E. A., Rodriguez-Reinosa F. 1997. Introduction to carbon technologies. Universidad de Alicante. p. 597–627.
- Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., Caturla F., Selles M. J. 1995. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon*, 33, 8, 1105–13.
- Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F. 2004. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 241, 15–25.
- Namasivayam, C., Sangeetha, D. 2006. Recycling of agricultural solid waste, coir pith: Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon. *Journal of Hazardous Materials*, B135, 449–452.
- Onal, Y. 2006. Kinetics of Adsorption of Dyes from Aqueous Solution Using Activated Carbon Prepared from Waste Apricot, *Journal of Hazardous Materials*, 10.1016.
- Orbak, İ. 2009. Aktif karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 227 s.
- Patrick, J.W. 1995. Porosity in carbons: characterization and applications. Edward Arnold, 331 s.

- Pastor A. C., Rodriguez-Reinoso F., Masrh H., Martinez M. A. (1999). Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part I. Carbonization procedures. *Carbon*, 37, 1275–1283.
- Park S. H., Kim C., Choi Y.O., Yang K. S. 2003. Preparations of pitch-based CF/ACF webs by electrospinning. *Carbon*, 41, 2653 –2689.
- Rodriguez-Reinoso F., Pastor A. C., Marsh H., Huidobro A. (2000). Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon Part III. Effect of carbonization on CO activation. *Carbon*, 38, 397–406.
- Rodriguez-Reinoso F., Pastor A. C., Marsh H., Huidobro A. (2000). Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon Part II. physical activation processes. *Carbon*, 38, 379–395.
- Ryu, Z., Rong H., Zheng J., Wang M., Zhang B. 2002. Microstructure and chemical analysis of PAN-based activated carbon fibers prepared by different activation methods, *Carbon* 40, 1131 –1150.
- Shen, D.K., Gu, S., Luo, K.H., Bridgwater, A.V. Fang, M.X. 2009. Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment. *Fuel*, 88 (6), 1024-1030.
- Şamdan, C. A. 2013. Kabak Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi. Boya ve Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 174 s.

ÖZGEÇMİŞ

Can Mühittin YÖRÜK
canmyoruk@gmail.com



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2016-2019	Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Antalya
Lisans	Kocaeli Üniversitesi
2010-2016	Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kocaeli