

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZEYTİN ÇEKİRDEK ATIKLARININ AKTİF KARBONA
DÖNÜŞÜMÜ AMAÇLI SİSTEM TASARIMI**

DOKTORA TEZİ

Derya AKBULUT

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

MAYIS 2024

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZEYTİN ÇEKİRDEK ATIKLARININ AKTİF KARBONA
DÖNÜŞÜMÜ AMAÇLI SİSTEM TASARIMI**

DOKTORA TEZİ

Derya AKBULUT

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ali Osman KURT
Ortak Danışman: Prof. Dr. Dilek ANGİN

MAYIS 2024

Derya AKBULUT tarafından hazırlanan “ZEYTİN ÇEKİRDEK ATIKLARININ AKTİF KARBONA DÖNÜŞÜMÜ AMAÇLI SİSTEM TASARIMI” adlı tez çalışması 12.07.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Prof. Esra ALTINTIĞ**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Ali Osman KURT (Danışman)**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Hüseyin ALTUNDAĞ**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Ömer Hulusi DEDE**
(Gerekliyse) Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. M. Oğuz GÜLER**
(Gerekliyse) Sakarya Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “ZEYTİN ÇEKİRDEK ATIKLARININ AKTİF KARBONA DÖNÜŞÜMÜ AMAÇLI SİSTEM TASARIMI” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(...../...../20.....).

Derya AKBULUT





Eşime ve çocuklarıma



TEŞEKKÜR

Bilgi ve tecrübesiyle bizlere yol gösteren ve bu tez çalışmasında çok büyük emeği olan kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Ali Osman KURT'a, tez çalışmalarında yardımını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'a ve doktora dönemi boyunca çalışmalarında bana yardımcı olan arkadaşım M. Hazel UYSAL'a çok teşekkür ederim.

Okul hayatım boyunca her an yanımda olan başta annem Fatma COŞAN, Babam Ali COŞAN olmak üzere kıymetli aileme ve desteğini hiç eksik etmeyen her daim benimle olan sevgili eşim Faruk AKBULUT ve ailesine sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunuyorum.

Ayrıca 2022-7-25-43 numaralı proje numarasıyla Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne (BAP) ve 100/2000 projesiyle Yüksek Öğretim Kuruluna (YÖK) tezime olan katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Derya AKBULUT





İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR.....	ix
İÇİNDEKİLER.....	xii
KISALTMALAR.....	xiv
TABLO LİSTESİ	xvi
ŞEKİL LİSTESİ	xviii
ÖZET.....	xx
SUMMARY.....	xxiv
1. GİRİŞ	1
2. ORGANİK ATIKLAR VE GERİ KAZANIM YÖNTEMLERİ	5
2.1. Termokimyasal Prosesler	6
2.1.1. Yanma	7
2.1.2. Gazlaştırma.....	7
2.1.3. Piroliz	7
2.1.4. Piroliz Reaktörleri	10
2.1.4.1. Sabit yataklı reaktörler	10
2.1.4.2. Akışkan yataklı reaktörler	11
3. AKTİF KARBON VE UYGULAMA ALANLARI.....	13
3.1. Karbon	13
3.2. Grafit.....	14
3.3. Elmas	14
3.4. Aktif Karbon Kullanımının Tarihçesi	15
3.5. Aktif Karbonun Tanımı	16
3.6. Aktif Karbonun Özellikleri.....	17
3.6.1. Fiziksel özellikler	17
3.6.1.1. Yüzey alanı.....	18
3.6.1.2. Gözenek yapısı	18
3.6.2. Kimyasal özellikleri	19
3.6.3. Aktif karbon çeşitleri.....	21
3.7. Aktif karbonun kullanım alanları	23
3.7.1. Sıvı fazı uygulama alanları.....	24
3.7.2. Gaz fazı uygulamaları	24
3.7.3. Diğer kullanım alanları.....	24
4. AKTİF KARBON ÜRETİM YÖNTEMLERİ VE KARAİZERİZASYONU.....	27
4.1. Aktif Karbon Üretimi	32
4.1.1. Fiziksel aktivasyon.....	35
4.1.2. Kimyasal aktivasyon	39
4.2. Aktif Karbonun Kullanılabilirliğini Test Eden Karakterizasyon Teknikleri...	42
4.2.1. Nem tayini	42
4.2.2. Kül tayini.....	42

4.2.3. Uçucu madde tayini	43
4.2.4. BET (Brunauer- Emmett- Teller) analizi	43
4.2.5. FTIR analizi (Frouier transform spektroskopisi)	44
4.2.6. X-ışınları difraksiyon analizi (XRD)	45
4.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM)	45
5. MALZEME VE METOT	47
5.1. Hammadde	48
5.2. DeneySEL Yöntem	50
5.3. Karakterizasyon Testleri	56
5.3.1. BET analizi	56
5.3.2. Verim hesabı (%)	57
5.3.3. FTIR analizi	57
5.3.4. XRD analizi.....	57
5.3.5. RAMAN analizi	57
5.3.6. SEM ve EDX analizleri.....	58
5.3.7. Elementel analiz	58
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	59
6.1. Aktif Karbonun BET Yüzey Alanı Analizi	59
6.2. Aktif Karbonun RAMAN Analizi	62
6.3. Aktif Karbonun XRD Analizi	64
6.4. Aktif Karbonun FTIR Analizi	65
6.5. Aktif Karbonun SEM Morfolojisi	67
6.6. Aktif Karbonun Elementel Analizi	69
6.7. Aktif Karbon Üretiminde Tane Boyutunun ve Sıcaklığın Etkisi	70
6.8. Aktif Karbon Üretiminde (İki ve Tek Basamaklı) Yöntem ve Gaz Cinsinin Etkisi.....	71
6.9. Aktif Karbon Üretiminde (Statik ve Dinamik) Fırın Tipinin Etkisi.....	73
6.10. Sürekli Aktif Karbon Üretimi ve Maliyet Analizi	75
7. SONUÇLAR	77
KAYNAKÇA	79
ÖZGEÇMİŞ.....	91

KISALTMALAR

AK	: Aktif Karbon
Ar	: Argon
A°	: Angstrom
BC₄	: Bor Karbür
BET	: Brannuer Emmet Teller
C	: Karbon
CO₂	: Karbondioksit
CO	: Karbonmonoksit
CH₄	: Metan
cm³	: Santimetreküp
dk	: Dakika
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectra
G	: Gram
GHz	: Gigahertz
HCl	: Hidroklorik asit
H₂O	: Su
H₃PO₄	: Fosforik asit
H₂SO₄	: Sülfürik asit
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
L	: Litre
K	: Kelvin
K₂CO₃	: Potasyum karbonat
KME	: Karbon moleküler elek
KOH	: Potasyum Hidroksit
m²	: Metrekare
mg	: miligram
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
N₂	: Azot
nm	: Nanometre

sa	: Saat
SEM	: Scanning Electron Microscopy
SiC₃	: Silisyum Karbür
°C	: Santigrat derece
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
PNA	: Peptit Nükleik Asit
TiO₂	: Titanyum di oksit
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
XRD	: X-ışını difraktometre
ZnCl₂	: Çinko Klorür
ZÇ	: Zeytin Çekirdeği



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Piroliz şartları (Ahmad vd., 2014; Bridgwater, 2012; Brownsort ve Masek, 2009; Homagain, vd., 2014).....	9
Tablo 2.2. Piroliz reaktörleri.....	10
Tablo 3.1. Aktif karbonun en yaygın (sıvı ve gaz fazı) kullanım alanları.....	24
Tablo 4.1. Ticari aktif karbonun özellikleri.....	32
Tablo 4.2. Aktif karbon üretiminde kullanılan tarımsal atıklar.....	33
Tablo 4.3. Literatürde raporlanan fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretimi.....	38
Şekil 4.4. Kimyasal aktivasyon akış şeması.....	42
Tablo 5.1. Hammaddenin kısa (proximate) analiz sonuçları.....	47
Tablo 5.2. Deneysel çalışmalar.....	48
Şekil 6.1. a) Statik sistemde sentezlenen AK'un bağıl basınca bağlı adsorpsiyon analizi ve b) gözenek boyut dağılımı (Akbulut, vd., 2023), c) Dinamik sistemde sentezlenen AK'un bağıl basınca bağlı adsorpsiyon analizi ve d) gözenek boyut dağılımı.....	61
Tablo 6.1. Aktif karbonun BET (Brunauer- Emmett- Teller) analizi ve verim sonuçları.....	62
Tablo 6.2. Hammadde ve Aktif karbonun elementel analiz sonuçları.....	69



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Organik atıklar ve geri dönüşümü.	6
Şekil 2.2. Biokütlenin piroliz işlemi sonucu dönüşümü.	7
Şekil 2.3. Endüstriyel ölçekli bir piroliz tesisinin genel görünümü (KC Makine).	9
Şekil 2.4. a) Sabit yatak, b) minimum akışkan yatak, c) kabarcıklı akışkan yatak, d) dolaşimli akışkan yatak (Oymak ve Batu, 2010).	11
Şekil 3.1. Grafit ve elmasın düzlemsel görüntüleri. Grafit (a), Elmas (b) (Gündoğdu, 2010).....	15
Şekil 3.2. a) Gözenekli Aktif Karbon (Küçük, 2019), b) Gözenekli aktif karbon mikroskop görüntüsü.....	19
Şekil 3.3. Aktif karbonda bulunan bazı yüzey fonksiyonel gruplar, Karboksilik asit (a), Fenolik hidroksil (b), Kinon tipi karbonil grup (c), Normal laktin (d), Fluorescein tipi laktin (e), Karboksilikasit anhidritleri (f), Halkalı peroksitler (g).	21
Şekil 3.4. Toz aktif karbon.....	22
Şekil 4.1. Toz aktif karbon üretim diyagramı.	34
Şekil 4.2. İki basamaklı fiziksel aktivasyon akış şeması (Geleneksel metot).	36
Şekil 4.3. Tek basamaklı fiziksel aktivasyon.	36
Şekil 5.1 Türkiye’de son on yılda üretilen zeytinin yıllara göre dağılımı (TÜİK). ...	49
Şekil 5.2 a) Zeytin çekirdeklerinin alındığı işletme, b) Soldaki pirina, sağdaki pirinadan ayrılmış zeytin çekirdeği.	51
Şekil 5.3 Hammadenin piroliz öncesi hazırlık süreçleri.	51
Şekil 5.4. Aktif karbon üretim metotları.	54
Şekil 5.5. Hammadde (a), karbon siyahı (b), aktif karbon (c).	54
Şekil 5.6. a) Statik sistem, b) Dinamik sistem.	55
Şekil 5.7. Dinamik sistemde Aktif Karbon üretimi.	56
Şekil 6.2. Aktif karbonun RAMAN analizi.	63
Şekil 6.3. Aktif karbonun XRD analizi (Akbulut, vd., 2023).	64
Şekil 6.4. a) Dinamik sistemde elde edilen aktif karbonun FTIR Analizi. b) Statik sistemde elde edilen aktif karbonun FTIR analizi (Akbulut, vd., 2023)..	66
Şekil 6.5. Zeytin çekirdeğinin (hammadde) SEM görüntüsü.....	67
Şekil 6.6. A) S05371(N-C), B) S15371, C) S06371(N-C), D) S16371(N-C) numunelerin SEM görüntüleri.....	67
Şekil 6.7. A) D83(C), B) S083(C).	68
Şekil 6.8. A) D8281(N-C), B) S08281 (N-C).	68
Şekil 6.9. A) S093(C), B) S06283 (C-C).	68
Şekil 6.10. A) S06271(C-C) B) D72(C).	68
Şekil 6.11. S07271(N-C), B) D82(C), C) S092 (C).....	69
Şekil 6.12. Aktif karbon üretiminde sıcaklık ve tane boyutunun etkisi.	70
Şekil 6.13. Aktif karbon üretiminde kullanılan yöntemler ve gaz cinsinin etkisi.....	71
Şekil 6.14. Aktif karbon üretiminde fırın tipinin etkisi.....	73
Şekil 6.15. Dinamik sistemde sıcaklığın yüzey alanına etkisi... ..	74

Şekil 6.16. Statik sistemde sıcaklığın yüzey alanına etkisi.....	75
Şekil 6.17. Sürekli aktif karbon üretimi.....	76



ZEYTİN ÇEKİRDEK ATIKLARININ AKTİF KARBONA DÖNÜŞÜMÜ AMAÇLI SİSTEM TASARIMI

ÖZET

Karbon ayak izi bir bireyin, kurumun veya bir topluluğun sera gazı salınımının miktarını ifade eder. Karbon ayak izini azaltmak, çevre sağlığını korumak açısından önemlidir. Yeşil üretim yöntemleri ve atıkların minimize edilmesiyle karbon salınımının azaltılması mümkündür. Yeşil üretim, doğa dostu malzemelerin kullanılması, enerji verimliliğinin artırılması ve atıkların uygun şekilde bertaraf edilmesi yöntemleri ile gerçekleştirilir. Evsel ve endüstriyel atıkların doğru bir şekilde bertaraf edilmesi çevrenin korunmasına yardımcı olur. Organik atıkların ayrı bir şekilde bertaraf edilmesi, geri dönüşümünün sağlanması ve yeniden kullanılması da çevre için önemlidir. Organik atıklar, ceviz kabuğu, fındikkabuğu, fındık zürufu, mısır koçanı, pirinç kabuğu, çay atığı, pirina, meyve suyu posası, zeytin çekirdeği, arıtma çamuru, dökülmüş ağaç yaprakları gibi hem evsel hem de endüstride kullanım sonrası oluşan atıklardır. Bu atıkların çevreye zarar vermeden bertaraf edilmesi atığın geri kazanılması ile mümkündür. Bu sebeple çevreye zarar vermeden atıkları geri kazanmak için geliştirilen birçok yöntem literatürde mevcuttur. Organik atıkların yapısında C, H, O, N ve S bulunması sebebiyle bu atıklar enerji üretiminde kullanılmaktadır (ısı, yakıt, elektrik). Söz konusu geri kazanım yöntemlerinden biri de organik atıktan aktif karbon (AK) üretimidir. Aktif karbon (AK), amorf ve oldukça geniş mikro kristalografik yapıdan oluşmuş, kuvvetli çekim gücüne sahip bir adsorbandır. Aktif karbonun gözenekli yapısı, çeşitli moleküllerin içine girebileceği ve bu molekülleri yüzeyine adsorbe edebileceği mikroskobik boşlukları ifade eder. Gözenekli yapısı, aktif karbonun büyük yüzey alanına sahip olmasını sağlar. Bu gözenekler, aktif karbonun iç yapısında bulunan mikro, mezo ve makro gözenekler şeklinde çeşitli boyutlarda olabilir. Bu çeşitli gözenek türleri, aktif karbonun adsorpsiyon yapma yeteneğini artırır. Aktif karbon, bu özelliği sayesinde sıvı veya gaz fazındaki birçok organik ve inorganik bileşiği çekebilir. Bu adsorpsiyon özelliği, aktif karbonun su arıtma, hava arıtma, kimyasal işlemler, endüstriyel süreçler, tıp, farmasötik ve gıda endüstrisi gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmasının temel nedenlerinden biridir.

Aktif karbon ceviz kabuğu, fındikkabuğu, fındık zürufu, mısır koçanı, pirinç kabuğu, çay atığı, pirina, meyve suyu posası, zeytin çekirdeği gibi tarımsal kökenli atıklardan üretilen bir malzemedir. Aktif karbon üretimi, hammaddenin yüksek sıcaklık ve asal bir atmosfer sürecinden geçirilmesiyle gerçekleştirilir. Bu süreçte hammadde, fiziksel ve/veya kimyasal aktivasyon ile aktive edilerek, atıktan yüksek oranda gözenekli bir yapıya sahip aktif karbon elde edilmiş olur. Bu sayede atıkların doğaya zarar vermesi önlenirken aynı zamanda ekonomik bir kaynakta elde edilmiş olur.

Ülkemizde hemen hemen her alanda aktif karbon kullanılmakta olmasına rağmen ticari olarak faaliyet gösteren bir aktif karbon üretim tesisi bulunmamaktadır. Bundan dolayıdır ki ülkemizdeki aktif karbon üretimine uygun biokütle kaynaklarının miktar

ve mevcut durumunun belirlenmesi ve bu atıklardan aktif karbon üretimi için en uygun prosesin ortaya koyulması önemli bir ihtiyaçtır.

Bu doktora tez projesinde zeytin çekirdeklerinden (ZÇ) fiziksel aktivasyon yöntemiyle ticari aktif karbona eşdeğer ürün üretilmesine odaklanılmıştır. Literatürde ZÇ daha çok kimyasal yöntemlerle işleme tabi tutularak AK'a dönüştürülmüştür. Fiziksel aktivasyon kimyasal aktivasyona kıyasla daha çevreci bir yöntem olması nedeniyle bu çalışmada tercih edilmiştir. Dinamik ortamda, tek aşamalı ve CO₂ gazının kullanıldığı fiziksel aktivasyonla AK üretim denemeleri ile ilgili yaklaşıma ulaşılabilen literatürde rastlanmamıştır. Bu kapsamda üretim süreç yaklaşımları ile bu çalışma özgün bir içerik sunmaktadır. Kullanılan parametreler, sıcaklık, tane boyutu, gaz cinsi, statik ve dinamik olmak üzere fırın tipidir. Sentezlenen AK'a SEM, BET, XRD, FTI-R, RAMAN ve elementel analiz testleri uygulanarak nitelikli ürün elde edilmesine yönelik optimum koşullar belirlenmiştir. Bu amaçla üretilen AK, geleneksel üretim yöntemlerine alternatif metot olan tek basamaklı üretim yaklaşımı ve ayrıca dinamik fırın sistemi ile de üretim denemeleri gerçekleştirilmiştir. Hammadde 70 °C'de kurutulduktan sonra öğütülerek tane boyutuna göre tasniflenmiştir. 1-3 mm ve 0,15 mm boyutlarındaki hammaddenin, 500 ile 1000 °C aralığında belirli sürelerde azot (N₂) ve/veya karbondioksit (CO₂) gazı altında karbonizasyon ve/veya aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Geleneksel yöntemde, hammadde (zeytin çekirdeği) belirli sıcaklık, süre ve gaz akışı altında işlenerek bir çara dönüştürülür. Ardından, bu çar, fırın sıcaklığı artırılarak aktivasyon aşamasına geçilir. Aktivasyon sürecinde ise belirli sıcaklık, süre ve gaz akışı altında çar, nihai ürün olan aktif karbona dönüştürülür. Öte yandan, tek basamaklı metot, hammaddenin tek bir sıcaklık ve gaz akışında belirli süreler boyunca işlem gördüğü bir yöntemi ifade eder. Bu yöntemde, aktivasyon ve karbonizasyon aynı anda gerçekleştirilir, bu da işlem süresini kısaltır ve verimliliği artırır. Her iki yöntem ile optimum şartlar oluşturmak için deneysel çalışmalarda hem statik hem de dinamik tip fırın kullanılmıştır.

Sonuç olarak aktif karbon üretiminde hem geleneksel hem de tek basamaklı üretim metodu kullanılmış ve iki fırın tipinin kıyası yapılarak optimum koşullar oluşturulmuştur. Bu bağlamda tek basamaklı üretim metodu ile elde edilen aktif karbonların gelişmiş gözenekliliğe ve geniş yüzey alanına sahip olduğu ortaya konulmuştur.

Sentezlenen aktif karbonların yüzey alanları 350 ila 1313 m²/g arasında elde edilmiştir. Hem statik hem de dinamik tip fırın sisteminde ticari aktif karbona eşdeğer ürün elde edilmiştir. Nitelikli aktif karbonlar, dinamik tip fırında 800 ve statik tip fırında 900 °C sıcaklıkta 3 saat CO₂ akışında bekleyen hammaddelerden elde edilmiştir. Elde edilen bulgulara göre dinamik sistemde statik sisteme göre daha düşük bekleme süresinde daha iyi yüzey alanı elde edildiği sonucuna varılmıştır. Ürün nitelikleri incelendiğinde dinamik sistem ile daha düşük sıcaklıkta ticari aktif karbona eşdeğer ürün elde edildiği görülmektedir. Yüksek sıcaklık, hammadde yapısındaki organik ve inorganik maddelerin yapıyı hızlıca terk etmesine, dolayısıyla verimde düşüşe ve elde edilen üründe boşluk (gözenek/por) oluşumuna neden olmaktadır. Bununla birlikte sıcaklığın gereğinden fazla artması gözenek çökmesine ve verimde düşüşe sebep olmuştur. Bu çalışmada karbonizasyon ve aktivasyon süreçlerinde gaz cinsinin etkisi belirlenmiş ve CO₂ moleküllerinin yüksek sıcaklık ve belirli bir akışta karbon yüzeyine adsorbe edilerek karbonun yüzey alanını artırdığı ortaya konmuştur. Deneylerde zeytin çekirdeğinin iki farklı boyutu kullanılmıştır (0,15 mm ve 1-3 mm). Yapılan deneysel çalışmalar gösteriyor ki kullanılan hammaddenin tane boyutu küçüldükçe genel olarak yüzey alanı da artmaktadır. Sıcaklık artışıyla da (belirli bir sıcaklığa kadar) elde edilen

aktif karbonların yüzey alanında belirgin bir artış görülmektedir. Statik sistemle yapılan deneysel çalışmalarda küçük taneli (0,15 mm) ürünlerde özgül yüzey alanının daha geniş olduğu ortaya koyulmuştur. Bu sebeple dinamik sistem ile yapılan çalışmalarda 0,15 mm tane boyutundaki hammadde ile deneylere devam edilmiştir. Yapılan test ve analizler sonucunda, N₂ gazının karakteristik açıdan nihai ürüne belirgin bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Bu bulgu, karbonizasyon aşamasında N₂ gazının kullanımının, geleneksel metotla üretilen bu malzemenin (AK) özellikleri üzerinde belirgin bir değişiklik yapmadığını göstermektedir. Bu nedenle, dinamik sistemde sadece CO₂ gazı kullanılarak çalışılmıştır. Çalışmanın diğer bir önemli çıktısı CO₂ ile yapılan aktivasyon işleminde geniş bir mikro gözenekliliğe ulaşılabilir olmasıdır. Bu gazın kullanımı ile aynı zamanda üretim maliyeti açısından da önemli avantajların sağlanabileceği değerlendirilmiştir. Mikro gözenekliliğe sahip AK'ların adsorpsiyon yeteneği artmakta ve daha etkili bir adsorban haline gelmekte olduğu literatürde raporlanmaktadır. Bu malzeme (AK), endüstriyel atık gazların arıtılması, su arıtımı, pillerde katot malzemesi ve kimyasal prosesler gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kapsamda bu çalışmada elde edilen ürünlerden bir tanesi Li-O₂ (Li-hava) pillerinde katot malzemesi olarak kullanılabilirliği test edilmiş ve başarılı bir sonuç elde edilmiştir. Bu tez çalışması ile zeytin çekirdeklerinden üretilen karbonların (karbon siyahı ve/veya aktif karbonların) üretim akış diyagramının oluşturulması ve teknolojik / endüstriyel ürün maliyet analizi konusunda da bir deneme çalışması yapılarak tez sonucu nitelikli sunulmuştur.



SYSTEM DESIGN FOR THE CONVERSION OF INDUSTRIAL OLIVE SEEDS INTO COMMERCIAL ACTIVATED CARBON

SUMMARY

Carbon footprint refers to the amount of greenhouse gas emissions of an individual, institution or community. Reducing the carbon footprint is important to protect environmental health. It is possible to reduce carbon emissions by using green production methods and minimizing waste. Green production is achieved through the use of nature-friendly materials, increasing energy efficiency and proper waste disposal. Correct disposal of domestic and industrial waste helps protect the environment. Separately disposing of, recycling and reusing organic waste is also important for the environment.

Organic wastes are wastes generated after both domestic and industrial use, such as walnut shells, hazelnut shells, hazelnut husks, corn cobs, rice husks, tea waste, pomace, fruit juice pulp, olive seeds, sewage sludge, fallen tree leaves. Since organic wastes contain C, H, O, N and S in their structure, these wastes are used in energy production (heat, fuel, electricity). Disposal of these wastes without harming the environment is possible by recycling the waste. For this reason, many methods developed to recycle waste without harming the environment are available in the literature. One of the recycling methods in question is the production of activated carbon (AC) from organic waste. Activated carbon (AC) is an adsorbent with a strong affinity, consisting of an amorphous and very large microcrystallographic structure. The porous structure of activated carbon refers to microscopic spaces into which various molecules can enter and adsorb these molecules to its surface. Its porous structure allows activated carbon to have a large surface area. These pores can be of various sizes in the form of micro, meso and macro pores found in the internal structure of activated carbon. These various types of pores increase the ability of activated carbon to adsorb. Thanks to this feature, activated carbon can attract many organic and inorganic compounds in liquid or gas phase. This adsorption property is one of the main reasons why activated carbon is widely used in many fields such as water purification, air purification, chemical processes, industrial processes, medicine, pharmaceutical and food industries.

Activated carbon is a material that can be produced from industrial wastes such as walnut shell, hazelnut shell, hazelnut husk, corn cob, rice husk, tea waste, pomace, fruit juice pulp, olive seed. Activated carbon production is carried out by passing the raw material through a process of high temperature and an inert atmosphere. In this process, the raw material is activated by physical and/or chemical activation, and activated carbon with a highly porous structure is obtained from the waste. In this way, waste is prevented from harming the nature and at the same time it is obtained from an economical source.

Although activated carbon is used in almost every field in our country, there is no commercially active activated carbon production facility. Therefore, it is an important need to determine the amount and current status of biomass resources suitable for

activated carbon production in our country and to reveal the most suitable process for the production of activated carbon from these wastes.

This doctoral thesis project focused on producing a product equivalent to commercial activated carbon from olive seeds (OS) by physical activation method. In the literature, OS was mostly converted into AC by being processed with chemical methods. Physical activation was preferred in this study because it is a more environmentally friendly method compared to chemical activation. An approach regarding AC production trials in a dynamic environment, with a single stage and physical activation using CO₂ gas, has not been found in the accessible literature. In this context, this study offers original content with production process approaches. The parameters used are temperature, grain size, gas type, and furnace type, including static and dynamic. Optimum conditions for obtaining qualified products were determined by applying SEM, BET, XRD, FTI-R, RAMAN and elemental analysis tests to the synthesized AC. Production trials of AC produced for this purpose were carried out with the single-step production approach, which is an alternative method to traditional production methods, and also with the dynamic oven system. After the raw material was dried at 70 °C, it was ground and classified according to grain size. Carbonization and/or activation of the raw material with dimensions of 1-3 mm and 0.15 mm was carried out under nitrogen (N₂) and/or carbon dioxide (CO₂) gas for certain periods of time between 500 and 1000 °C. In the traditional method, the raw material (olive seed) is transformed into a char by processing it under certain temperature, time and gas flow. Then, this time, the activation phase is started by increasing the oven temperature. During the activation process, char is converted into the final product, activated carbon, under certain temperature, time and gas flow. On the other hand, single-step method refers to a method in which the raw material is treated at a single temperature and gas flow for specific periods of time. In this method, activation and carbonization are carried out simultaneously, which shortens the process time and increases efficiency. Both static and dynamic type furnaces were used in experimental studies to create optimum conditions with both methods.

As a result, both traditional and single-step production methods were used in activated carbon production and optimum conditions were created by comparing the two furnace types. In this context, it has been demonstrated that activated carbons obtained by the one-step production method have improved porosity and large surface area.

Surface areas of synthesized activated carbons, were obtained between 350 and 1313 m²/g. A product equivalent to commercial activated carbon was obtained in both static and dynamic type furnace systems. Qualified activated carbons were obtained from raw materials that were kept in CO₂ flow for 3 hours at 800 and 900 °C. Qualified activated carbons were obtained from raw materials that were kept in CO₂ flow for 3 hours at a temperature of 800 °C in a dynamic type furnace and 900 °C in a static type furnace. According to the findings, it was concluded that better surface area was obtained in the dynamic system with a lower waiting time compared to the static system. When the product qualities are examined, it is seen that a product equivalent to commercial activated carbon is obtained at lower temperatures with the dynamic system. High temperature causes organic and inorganic substances in the raw material structure to leave the structure quickly, thus causing a decrease in efficiency and the formation of voids (pores/pores) in the resulting product. However, an excessive increase in temperature caused pore collapse and a decrease in efficiency. In this study, the effect of gas type on carbonization and activation processes was determined and it was revealed that CO₂ molecules adsorbed to the carbon surface at high temperature

and a certain flow, increasing the surface area of carbon. Two different sizes of olive pits were used in the experiments (0.15 mm and 1-3 mm). Experimental studies show that as the grain size of the raw material used decreases, the surface area generally increases. With the increase in temperature (up to a certain temperature), there is a significant increase in the surface area of the activated carbons obtained. Experimental studies conducted with the static system revealed that the specific surface area is larger in products with small grains (0.15 mm). For this reason, in the studies carried out with the dynamic system, experiments were continued with raw materials of 0.15 mm grain size. As a result of the tests and analyses, it was determined that N₂ gas did not have a significant effect on the final product in terms of characteristics. This finding shows that the use of N₂ gas in the carbonization stage does not make a significant change on the properties of this material (AC) produced by the traditional method. For this reason, only CO₂ gas was used in the dynamic system.

Another important outcome of the study is that a large microporosity can be achieved during the activation process with CO₂. It has been evaluated that significant advantages can also be achieved in terms of production costs by using this gas. It is reported in the literature that the adsorption ability of ACs with microporosity increases and becomes a more effective adsorbent.

This material (AC) is widely used in many fields such as purification of industrial waste gases, water purification, cathode material in batteries and chemical processes. In this context, one of the products obtained in this study was tested for its usability as a cathode material in Li-O₂ (Li-air) batteries and a successful result was obtained.

With this thesis study, a trial study was carried out on the creation of the production flow diagram of carbons (carbon black and/or activated carbons) to be produced from olive seeds and technological / industrial product cost analysis, and the thesis result was presented in a qualified manner.



1. GİRİŞ

Aktif karbon (AK), amorf ve oldukça geniş mikro kristalografik yapıdan oluşmuş, kuvvetli çekim gücüne sahip bir adsorbandır. Aktif karbonun gözenekli yapısı, çeşitli moleküllerin içine girebileceği ve bu molekülleri yüzeyine adsorbe edebileceği mikroskobik boşlukları ifade eder. Gözenekli yapısı, aktif karbonun büyük yüzey alanına sahip olmasını sağlar ve bu da adsorpsiyon kapasitesini artırır. Bu gözenekler, aktif karbonun iç yapısında bulunan mikro, mezo ve makro gözenekler şeklinde çeşitli boyutlarda olabilir. Bu çeşitli gözenek türleri, aktif karbonun adsorpsiyon yapma yeteneğini artırır. Aktif karbon, bu özelliği sayesinde sıvı veya gaz fazındaki birçok organik ve inorganik bileşiği çekebilir. Bu adsorpsiyon özelliği, aktif karbonun su arıtma, hava arıtma, kimyasal işlemler, endüstriyel süreçler, tıp, farmasötik ve gıda endüstrisi gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmasının temel nedenlerinden biridir.

Aktif karbonun kullanım alanı çok geniş bir spekturum oluşturmaktadır. Öyle ki enerji depolama, ilaç saflaştırma, boyar madde giderimi, su arıtma gibi bir çok farklı alanda aktif karbon yaygın olarak kullanılmaktadır (Pallares vd., 2018).

Aktif karbon tarımsal kökenli atıklardan üretilen bir malzemedir. Doğal çevre ve insan sağlığı açısından büyük riskler oluşturan bu atıkların aktif karbona dönüştürülmesi, bu atıklar için alternatif bir bertaraf sistemi ortaya koyulması açısından önemli bir uygulamadır. Günümüzde organik atıklar için çok çeşitli bertaraf yöntemleri kullanılsa da, bu atıkların oldukça fazla türünün bulunması ve büyük miktarlara ulaşması alternatif bertaraf yöntemlerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır.

Aktif karbon üretiminde kullanılacak olan tarımsal kökenli hammaddelerin, karbon içeriği ile selüloz ve hemiselüloz miktarının fazla olması istenirken, inorganik madde içeriğinin ise düşük olması tercih edilir. Bundan dolayıdır ki, aktif karbon çok çeşitli kaynaklardan gelen, kül içeriği düşük, karbon oranı yüksek biokütlelerden üretilir (Abdeljaoued vd., 2018). Hammaddenin lignoselülozik yapıda olması, üretilen aktif karbonun mekanik dayanımına ve adsorpsiyon kapasitesinin artmasına katkı sağlar

(Karakaş, 2017). Aktif karbon üretiminde kullanılma potansiyeli yüksek biokütleler ticari açıdan ele alındığında ise, sürekli tedarik edilebilir, kolay ulaşılabilir, ucuz, etkili ve verimli bir karbon dönüşümü sağlayabilir nitelikte olmalıdır (Akçakal, 2017; Saleem vd., 2019).

Aktif karbon üretimindeki yüksek maliyetler sebebiyle tarımsal kökenli atıkların hammadde amaçlı kullanımları, ucuz ürün elde edilmesi açısından önemli bir kriterdir. Bunun yanında, kullanılan hammaddenin atık olması ve faydalı herhangi bir kullanım alanı bulunmaması aktif karbon üretim maliyetini oldukça düşürmektedir (Şayan ve İngeç, 2015; Ekici ve Kurtbaş, 2016). Ayrıca aktif karbon üretiminde hammadde olarak tarımsal kökenli atıkların kullanılması, hem doğal çevre ve insan sağlığının korunması hem de ülkemiz ekonomisine katkı sağlaması açısından oldukça önemlidir (Malkoc ve Nuhoglu, 2005; Basci vd., 2003). Çevre kirliliğine sebep olan atıkların, katma değeri yüksek bir ürün olan aktif karbona dönüştürülmesi doğa ve çevre açısından önemli bir uygulamadır. Literatürde farklı hammaddelerden üretilmiş çok sayıda aktif karbon mevcuttur.

Çörek otu posası (Aslan, 2021), kayısı çekirdeği (Şentorun vd., 2006; Dijilani vd., 2015; Petrova vd., 2010), nar kabuğu (Yılmaz vd., 2019), badem (Omri vd., 2014; Teğin, 2019), kabak çekirdeği (Şamdan, 2013), zeytin çekirdeği (Saleem vd., 2019; Karakaş 2017; Baçaoui 2010; Geylan 2016; Yangui, Abderrabba 2018), fındık (Sayın, 2016), ceviz (Fan vd., 2013; Nazari vd., 2016), ığde çekirdeği (Korkut 2018), portakal kabuğu (Angın vd., 2020), Üzüm küspesi (Güngör 2010), çeşitli meyve kabukları (Türkmen 2015), yengeç kabuğu (Jeon 2019) gibi atıklardan yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonların üretilbileceği rapor edilmiştir. Bu atıklar kullanılarak yapılmış akademik çalışmalar genellikle laboratuvar ölçeklidir.

Ülkemizde hemen hemen her alanda aktif karbon kullanılmakta olmasına rağmen ticari olarak faaliyet gösteren bir aktif karbon üretim tesisi bulunmamaktadır. Bundan dolayıdır ki ülkemizde ki aktif karbon üretimine uygun biokütle kaynaklarının miktar ve mevcut durumunun belirlenmesi ve bu atıklardan aktif karbon üretimi için en uygun prosesin ortaya koyulması önemli bir ihtiyaçtır.

Bu doktora tez projesinin temel amacı, karbon içeriği yüksek ve lignoselülozik hücre yapısına sahip zeytin çekirdeğinden, statik ve dinamik tip fırın sisteminin kullanıldığı fiziksel aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretilmesi ve üretim koşullarının

optimizasyonu ile sürekli üretimde uygunluğunun sağlanmasıdır. Bu temel amaç doğrultusunda yürütülen çalışmada aşağıda sıralanan hedeflere büyük oranda ulaşılmıştır.

- Mevcut durumda ekonomik bir değeri bulunmayan zeytin çekirdeklerinden katma değeri yüksek bir ürün olan aktif karbon elde edilebileceği gösterilmiştir.
- Zeytin ekirdeğinden aktif karbon üretimi için gerekli en uygun proses belirlenmiş ve proses optimizasyonu sağlanmıştır.
- Zeytin ekirdeğinin aktif karbon üretimi için yüksek potansiyelli ve sürdürülebilir bir bioktle alternatifi olabileceği ispat edilmiştir.
- Tüm bu kazanımlara ilaveten zeytin çekirdeğinin hammadde olarak kullanıldığı aktif karbon üretiminde maliyetlerinin azaltılması için somut öneriler sunulmuştur.
- Nihai olarak bu alanda ilgili bilimsel literatüre katkı sağlanmıştır.



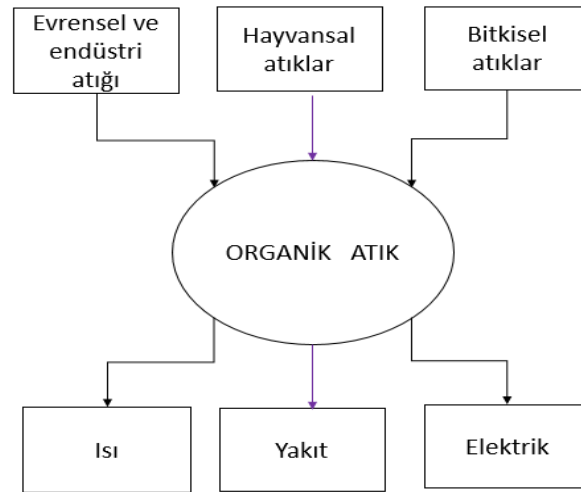
2. ORGANİK ATIKLAR VE GERİ KAZANIM YÖNTEMLERİ

Ülkemizde sanayi hız kesmeden gelişmekte ve üretim artmaktadır. Buna bağlı olarak evsel, endüstriyel ve tarımsal kökenli katı atıkların hızla artması, çevre üzerinde önemli bir sorun oluşturmaktadır. Bu artış, nüfusun büyümesi, endüstrileşme, kentleşme ve tüketim alışkanlıklarındaki değişiklikler gibi faktörlere bağlı olarak gerçekleşmektedir. Bu durum, çevre kirliliği, kaynak tüketimi, biyoçeşitlilik kaybı ve iklim değişikliği gibi bir dizi soruna neden olmaktadır. İşte bu artışın çevreye olan zararlarından bazıları:

- **Toprak Kirliliği:** Atıkların düzensiz depolanması ve kontrolsüz dökülmesi, toprak kirliliğine neden olmaktadır. Zararlı kimyasalların toprakta birikmesi, tarım arazilerini, su kaynaklarını ve ekosistemleri olumsuz etkilemektedir.
- **Su Kirliliği:** Atıkların sulara bırakılması, su kirliliğine neden olmaktadır. Bu durum, su kaynaklarının içindeki kimyasalların, ağır metallerin ve diğer zararlı maddelerin artmasına yol açmaktadır, bu da su ekosistemleri ve içme suyu kaynakları için bir tehdit oluşturmaktadır.
- **Hava Kirliliği:** Atık yakma ve endüstriyel faaliyetler gibi süreçler atmosfere zararlı gazlar ve partiküller bırakmakta, bu da hava kirliliğine yol açmaktadır. Hava kirliliği, solunum yolları hastalıkları, asit yağmurları ve iklim değişikliği gibi sorunlara neden olmaktadır.
- **İklim Değişikliği:** Atıkların organik madde içermesi ve metan gazı üretebilmesi, sera gazlarının atmosfere salınmasına neden olur. Bu durum, iklim değişikliğiyle ilgili sorunları artırmaktadır.
- **Ekosistem Zararları:** Kontrolsüz atık boşaltımı ve depolanması, yerel ekosistemlere zarar vermektedir. Bitki ve hayvan türlerinin kaybına, biyoçeşitliliğin azalmasına ve ekosistem dengesinin bozulmasına neden olmaktadır.

Evsel ve endüstri kullanım sonrası oluşan bu atıklar biokütle olarak adlandırılmaktadır. Biokütle; dönüştürülebilen, organik, kentsel, endüstriyel ve hayvansal atık olarak tanımlanmaktadır (Önal, 2007). Organik atıklar, ceviz kabuğu, fındık kabuğu, fındık

zürufu, mısır koçanı, pirinç kabuğu, çay atığı, pirina, meyve suyu posası, zeytin çekirdeği, arıtma çamuru, dökülmüş ağaç yaprakları gibi hem evsel hem de endüstride kullanım sonrası oluşan atıklardır. Kullanılan organik atığın kalorifik değerinin yüksek, nem içeriğinin düşük ve yapısındaki inorganik madde içeriğinin oldukça düşük olması istenmektedir (Aydemir, 2013). Organik atıkların yapısında C, H, O, N ve S bulunması sebebiyle bu atıklar enerji üretiminde kullanılmaktadır (Şekil 2.1). Bu atıkların çevreye zarar vermeden bertaraf edilmesi atığın geri kazanılması ile mümkündür. Bu sebeple çevreye zarar vermeden atıkları geri kazanmak için geliştirilen birçok yöntem literatürde mevcuttur. Söz konusu geri kazanım yöntemlerinden biri de organik atıktan aktif karbon üretimidir. Aktif karbon enerji değeri ve verimi yüksek bir malzemedir. Günümüzde atıklardan aktif karbon elde ederken biyolojik ya da termokimyasal yöntemler kullanılmaktadır (Güzel, 2011). Aktif karbon üretimi ile ilgili yapılan deneysel çalışmalarda çoğu kez bir termokimyasal üretim yöntemi olan piroliz ile atığın geri kazanılması esas alınmıştır.



Şekil 2.1. Organik atıklar ve geri dönüşümü.

2.1. Termokimyasal Prosesler

Termokimyasal dönüşüm, biokütlelerden enerji elde etmek için en çok tercih edilen yöntemdir (Küçük, 2019). Termokimyasal dönüşüm tekniği ile oluşan ürün yüksek kalite, verim ve enerji içermektedir. Piroliz, yanma, gazlaştırma ve sıvılaştırma olmak üzere dört çeşit termokimyasal üretim yöntemi mevcuttur (Demirbaş, 2001).

Bu işlem sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünler ortaya çıkmaktadır. Piroliz sonucu oluşan katılar, yüksek karbon içeriği, düşük inorganik madde içeriğine sahiptir. Karbon miktarı yüksek olduğu için genellikle siyah renklidir. Katı maddeler genellikle aşındırıcı ve yanıcı özelliklere sahiptir. Piroliz işlemine tabi tutulan malzeme, türüne ve koşullarına bağlı olarak, katı kalıntılara ve farklı özelliklere sahip olabilir. Oluşan sıvılar ise yağimsı yapıya sahip biyoyağ (fenoller, aromatikler) olarak tanımlanmaktadır. Sıvı maddeler genellikle bir yağ veya benzine benzer bir yapıya sahiptir. Bu sıvılar genellikle organik bileşikler içerir ve yakıt veya kimyasal üretim gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir. Ortaya çıkan gazlar CH_4 , CO_2 , CO , H_2 gibi kalıcı gazlar ve bazı hafif hidrokarbonlardır (Persson, 2019). Bu gazlar genellikle yanıcı ve patlayıcıdır. Gazlar, enerji üretimi, ısıtma, endüstriyel işlemler ve diğer birçok uygulama için kullanılabilir. Piroliz işleminde ulaşılan son sıcaklık, ısıtma hızı, bekleme süresi ürün bileşimini etkileyen önemli parametrelerdir. 300 °C civarındaki sıcaklıkta, katı yakıt genellikle sıvılaşır ve sıvı ürün olarak çıkar. 900-1000 °C civarındaki sıcaklıklarda ise gaz ürün çıkışı gerçekleşir (Bridgwater, vd., 1991). Ulaşılan son sıcaklık, ürünün yapısını ve bileşimini etkiler. Örneğin, yüksek sıcaklıklarda organik bileşiklerin parçalanması artar ve daha fazla gaz ürün elde edilir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda karbonizasyon artar ve katı ürünlerin yapısında daha fazla karbon birikir. Isıtma hızı da piroliz işleminin sonucunu etkiler. Hızlı ısıtma işlemi karbonizasyonu artırırken, yavaş ısıtma işlemi daha fazla sıvı ürün elde etmeye yardımcı olmaktadır (Lisa vd., 2019). Maksimum sıcaklıktaki bekleme süresi de ürünün yapısını değiştirir. Uzun süreli bekleme, daha fazla karbon birikimine ve karbonizasyona neden olur. Ayrıca, sıcaklıkta uzun süreli tutma, sıvı ürünlerin daha fazla buharlaşmasına ve gaz ürünlerin daha fazla ayrışmasına yol açar (Persson, 2019). Özetlemek gerekirse, piroliz işleminde ulaşılan son sıcaklık, ısıtma hızı ve maksimum sıcaklıktaki bekleme süresi ürünün yapısını değiştirir. Bu parametrelerin optimize edilmesi, istenen ürün bileşimini ve özelliklerini elde etmek için önemlidir. Piroliz yöntemi literatürde deneysel çalışmalarda çok fazla kullanılmasına rağmen, gerçek üretim koşullarında yeterli çalışmalar bulunmamakta ve bu teknolojinin kullanıldığı tesisler (Şekil 2.3) günümüzde yeni yeni yapılanmaya başlanmıştır. Bu kapsamda büyük ölçekli üretim tesislerine ihtiyaç olduğu ve bu üretim tesislerinin verimli çalışabilmesi için proses optimizasyonu çalışmalarının yapılması önem arz etmektedir.



Şekil 2.3. Endüstriyel ölçekli bir piroliz tesisinin genel görünümü (KC Makine).

Piroliz işlemi Tablo 2.1'de verilen reaksiyon koşullarına göre sınıflandırılabilir. Her süreç aşağıda kısaca açıklanmıştır:

Hızlı piroliz; Hızlı pirolizde biokütle, yüksek sıcaklıklarda (1000 °C) dönüşüme uğrar. Katı, sıvı, gaz formunda ürünler oluşur. Katı ürün karbonca zengin, sıvı ürün biyoyağ olarak tanımlanmaktadır (İisa vd., 2019).

Yavaş Piroliz; Yavaş pirolizde biokütle, uzun bir süre boyunca (saat-gün) çok yüksek olmayan sıcaklıklarda (300-550 °C) yavaş ısıtma hızlarında (<50 °C.dk⁻¹) ısıtılır. Bu süreç sonunda sıvı ve katı ürün verimi eşittir. Yavaş piroliz sonucu çar ana üründür (Ronsse, vd., 2013; Y. Yang, vd., 2018b).

Ara Piroliz; Sıcaklık 300 ila 450 °C aralığındadır. Hem sıvı hem de çar üretilir ve biyoyağ (sıvı ürün) kalitesi yavaş ve hızlı piroliz arasında bir yerdedir.

Tablo 2.1. Piroliz şartları (Ahmad vd., 2014; Bridgwater, 2012; Brownsort ve Masek, 2009; Homagain, vd., 2014).

Proses	Sıcaklık (°C)	Isıtma oranı (°C.dk ⁻¹)	Bekleme süresi	Ürün verimi (%)		
				Yağ	Aktif Karbon	Gaz
Yavaş piroliz	300-550	<50	Saatlerden günlere	20-50	25-35	20-50
Orta piroliz	300-450	200-300	Dakika	35-50	25-40	20-30
Hızlı piroliz	300-1000	10- 1000	<2 saat	60-75	10-25	10-30

Piroliz ile atığın içindeki işe yarar bileşikleri geri kazanmak mümkündür. Gelişmiş ülkelerde çöpleri yakarak veya toprak altına gömerek bertaraf etmenin alternatifi ve daha kazançlı olan yöntemi piroliz işlemidir (Yılmaz, 2012).

2.1.4. Piroliz Reaktörleri

Aktif karbon üretimde kullanılan ilk reaktörlerdir. Hammaddeden en iyi şartlarda ürün elde edebilmek için düşük ısıtma ısıtma hızları (5-10 °C/dk.) ile uzun bekletme sürelerinde kullanılan yüksek sıcaklık fırınlarıdır (Basu P., 2010). Piroliz reaktörleri Tablo 2.2'deki gibi sınıflandırılmaktadır (Chegini,2021).

Tablo 2.2. Piroliz reaktörleri.

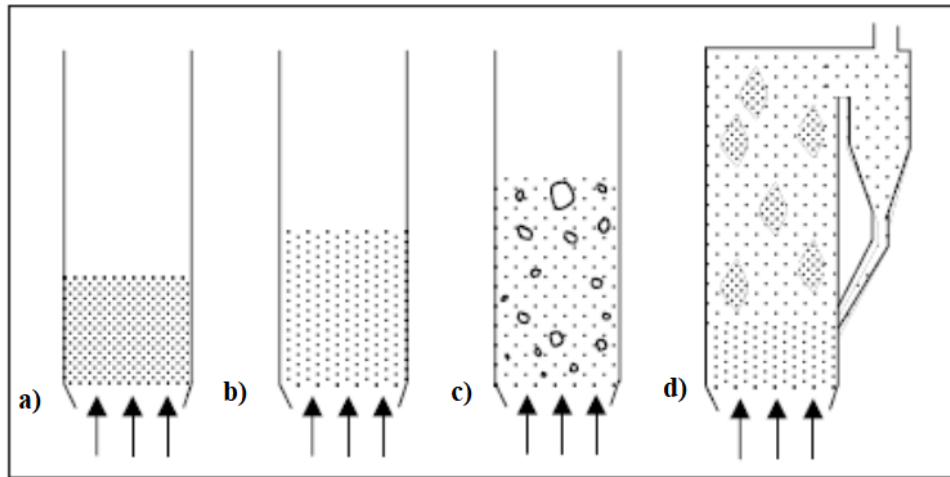
Reaktör	
Sabit yatak	Akışkan yatak
Döner tambur	Döner koni reaktörü
Burgulu reaktör	Ablatif reaktör
-	Vakum reaktörü

2.1.4.1. Sabit yataklı reaktörler

Sabit yataklı piroliz reaktörleri, bir piroliz işlemi sırasında malzemenin bir sabit yatak içinde bulunmasını sağlayan reaktörlerdir. Bu reaktörler, malzeme içerisine ısıtma elemanları yerleştirilmiş bir kabin veya fırın şeklinde olabilir. Sabit yataklı reaktörlerde, malzeme beslenirken ve boşaltılırken reaktörün içinde sabit bir konumda bulunan malzeme, ısıtma elemanları tarafından ısıtılır ve piroliz işlemi gerçekleşir (Persson, 2019). Bu reaktörler, genellikle kuru ve ince öğütülmüş malzemelerin pirolizini gerçekleştirmek için kullanılır. Bu reaktörlerinin çalışma prensibi, malzeme ile temas halinde olan yüksek sıcaklıkta gerçekleşen termal ayrışmadır. Bu reaktörlerde malzeme, reaktörün içinde inert atmosfer ortamında ısıtılır ve piroliz işlemi sonucunda gaz, sıvı ve katı ürünler ortaya çıkar. Sabit yataklı reaktörler, piroliz işleminin sürekli olarak gerçekleştirildiği bir şekilde tasarlanabilir. Bu durumda malzeme sürekli olarak beslenir ve boşaltılırken, sürekli olarak ısıtılır ve piroliz işlemi süregider (Hopa, vd., 2019). Bu tip reaktörler genellikle endüstriyel ölçekte kullanılır. Sabit yataklı piroliz reaktörleri, tasarım ve işletme kolaylığı, yüksek verimlilik, düşük maliyet ve çevresel avantajlar gibi birçok avantaja sahiptir. Ancak, bazı dezavantajları da vardır. Bu reaktörlerde işlem süresi, malzemenin uzun süre reaktör içinde kalması nedeniyle uzayabilir ve reaktörde oluşan katı tortuların temizlenmesi zor olabilir.

2.1.4.2. Akışkan yataklı reaktörler

Akışkan yataklı piroliz, organik atıkların, odun, tarımsal atıklar ve kömür gibi karbon içeren malzemelerin termokimyasal dönüşüm sürecidir. Bu süreçte malzemeler yüksek sıcaklıklarda (500 – 900 °C) oksijensiz ortamda ayrışır katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilir. En yaygın kullanılan akışkan yataklı piroliz reaktörleri, termal taşıyıcının (genellikle kum veya yoğun bir madde) gaz ve katı malzemelerle temas etmesine izin veren bir sistemdir. Bu yöntemde, malzeme ilk olarak bir piroliz kabına yerleştirilir ve yüksek sıcaklıklarda ısıtılır. Isıtma işlemi, malzemenin termokimyasal dönüşümünü başlatmak için gerekli olan termal enerjiyi sağlar. Ayrışma, malzemenin içindeki karbon ve hidrokarbon bileşiklerinin ayrışmasını içerir ve gaz, sıvı ve katı ürünlerin oluşmasına neden olur (Yılmaz, 2012; Chegini, vd., 2021). Akışkan yataklı pirolizde termal taşıyıcı (genellikle kum) malzemenin altında tutulur, gaz ve sıvı ürünlerin üstünde hareket eder. Bu, termal taşıyıcının malzemeyle etkileşime girmesini sağlar ve reaksiyon sıcaklığını ve hızını kontrol etmek için kullanılır. Şekil 2.4'te sabit yataklı, az miktarda akışkan kolonu, kabarcıklı ve dolaşımli akışkan yataklı reaktörler gösterilmektedir. Gaz ve sıvı ürünler, taşıyıcı gazın bir çıkışına bağlı filtreler kullanılarak ayrıştırılır. Bu reaktörleri birbirinden ayıran en temel özellik hammadde ile gazın temas süresidir (Chegini,2021).



Şekil 2.4. a) Sabit yatak, b) minimum akışkan yatak, c) kabarcıklı akışkan yatak, d) dolaşımli akışkan yatak (Oymak ve Batu, 2010).

Bu doktora tez projesinde sabit yataklı ve döner tip reaktör sistemlerde gazın numuneye etkisi incelenerek aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir.



3. AKTİF KARBON VE UYGULAMA ALANLARI

3.1. Karbon

Karbon, kimyasal sembolü C, atomik numarası 6, atom ağırlığı $12,010 \text{ g/mol}^{-1}$ ve IV A grubunun elementi olan bir ametaldir. Karbondaki elektron dizilimi, karbon elementinin atom numarası ve elektronların enerji seviyeleri dikkate alınarak belirlenir. Karbon atomunun elektron dizilimi $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. Karbonun kendi kendine bağ yapma yeteneği, karbon atomunun dört bağ yapma kapasitesinden kaynaklanır. Karbon atomu, dört valans elektronuna sahiptir ve bu elektronlarını diğer atomlarla paylaşarak bağ yapabilir. Karbon atomları, bu özelliği sayesinde kendi kendine bağlayarak uzun zincirler, halkalar veya kompleks moleküller oluşturabilirler. Bu bağ yapma yeteneği, karbonun organik moleküllerin temel yapı taşı olmasının nedenlerinden biridir. Karbon atomunun dört bağ yapma yeteneği, organik molekülleri çeşitli şekillerde bir araya getirerek kompleks yapıların oluşmasını sağlar. Bu sayede, karbon temelli moleküller büyük çeşitlilikteki fonksiyonel grupları bünyesinde bulundurabilir ve çok çeşitli kimyasal reaksiyonlara girme yeteneğine sahip olabilir (Gündoğdu, 2010).

Karbon doğada fazla miktarda bulunmaktadır. Buna bağlı olarak karbonun diğer elementler ile yaptığı bileşikler oldukça fazladır. Karbon yüksek sıcaklıklarda kükürt ile reaksiyon verir ve bunun sonucunda karbon sülfürü (CS_2), oksijen ile reaksiyon sonucu karbon monoksiti (CO) ve karbon dioksiti (CO_2), silisyum ve metallerle reaksiyona girerek karbürleri (SiC , B_4C) oluşturmaktadır. Doğada en fazla rastlanan karbon allotropları elmas ve grafittir. Elmasta karbon atomlarının her biri dört farklı karbon atomuna bağlanarak katı ve üç boyutlu bir formu (allotrop) oluşturur. Karbon atomlarının üst üste yığılmış yassı levhalar şeklinde birbirinin üzerinden kolayca kayabildiği formu ise grafittir. Kolayca kayabilme yeteneği sayesinde grafit, endüstrinin birçok dalında yağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Karbonun yapay allotropları ise nanotüpler, fullerenler, camsı karbon, doğrusal asetilenik karbondur. Belirgin bir kristal dizilime sahip olmayan, kendine has bir biçimi olmayan karbon

allotroplarına amorf karbon denir. Kok kömür olarak da bilinen çar ve aktif karbon da amorf yapıya sahiptir (Gündoğdu, 2010; Nasubilin, vd., 2007).

3.2. Grafit

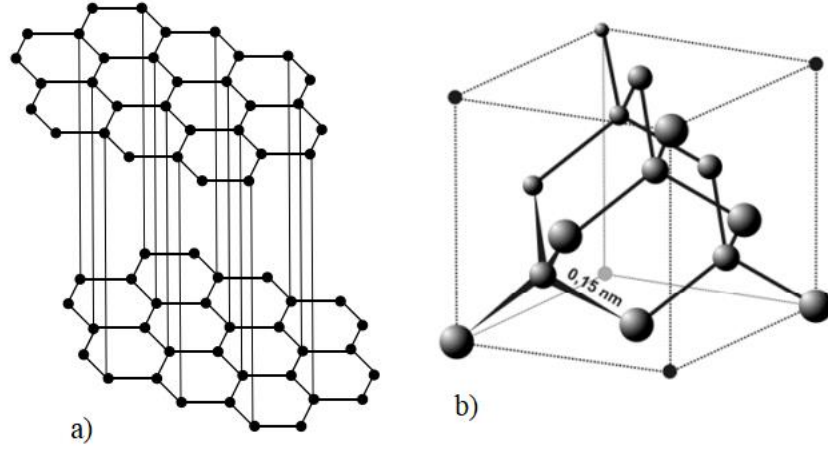
Grafit, karbon elementinin saf halidir ve dünyanın en yumuşak minerallerinden birisidir. Kimyasal olarak karbonun kristal yapısı olan grafit, ince tabakalar halinde oluşmuş karbon atomlarından oluşur. Aynı düzlemde bulunan karbon atomları altıgen halkalar oluşturacak şekilde birbirlerine bağlanır (Şekil 3.1(a)). İki boyutlu bir ağ yapısına sahip olan grafit, üst üste tabaklardan ve zayıf bağlardan oluşmuştur. Bağların zayıf olması tabakaların birbiri üzerinden kaymasını sağlar (Gündoğdu, 2010). Grafit, incebilir, irdelenebilir, şekillendirilebilir ve iletken özelliklere sahiptir. Grafit genelde kalem uçlarında kullanılan kurşun kalemin içerisinde bulunur Ayrıca endüstriyel olarak çeşitli alanlarda, özellikle de otomotiv endüstrisinde, elektrotlar, yağlayıcılar, refrakter malzemeler ve termal yalıtım malzemeleri gibi birçok endüstriyel ürünün üretiminde kullanılır. Grafit, yüksek sıcaklıklara ve kimyasal maddelere dayanıklıdır bu nedenle birçok endüstriyel işlemde tercih edilir.

3.3. Elmas

Elmas, antik dönemlerden beri değerli bir taş olarak kabul edilmiştir. Özellikle 1800’lü yıllardan itibaren elmas madenciliği gelişmiş ve elmas ticareti büyük ölçüde artmıştır. Bugün birçok farklı renkte ve büyüklükte elmas bulunmaktadır.

Elmas, karbon elementinin kısmen basınç ve yüksek sıcaklığın etkisiyle kristalleşmesiyle oluşan doğal bir taştır. Elmasın bağ yapısı, karbon atomlarının dört bağ yaparak bir dörtgen yapısı oluşturmasıyla oluşur (Şekil 3.1(b)). Bu dörtgen yapının her köşesinde bir karbon atomu bulunur ve her bir karbon atomu diğer üç karbon atomuyla kovalent bağ oluşturur. Elmasın bu düzenli yapısı, dayanıklı ve sert bir yapı oluşturur. Bu nedenle elmas doğada bulunan en sert madde olarak bilinir. Elmas sertliği, parlaklığı ve dayanıklılığı nedeniyle mücevherat yapımında tercih edilir. Ayrıca endüstriyel kesme, delme, zımparalama ve taşlama gibi işlemlerde de kullanılır. Elmas, aynı zamanda elektronik ve tıp alanlarında da kullanılan önemli bir malzemedir. Elmas, genellikle aşırı sıcaklık ve basınç altında oluştuğu için volkanik kayalarda bulunur. Bunun yanı sıra nehir yataklarında, deniz tabanlarında ve

kumullarda da bulunabilir. Elmasın kristal yapısı, onu diğer minerallerden ayırt etmek için kullanılır.



Şekil 3.1. Grafit ve elmasın düzlemsel görüntüleri. Grafit (a), Elmas (b) (Gündoğdu, 2010).

3.4. Aktif Karbon Kullanımının Tarihçesi

Aktif karbon porozlu yapısı, gelişmiş spesifik yüzey alanı ve buna bağlı olarak kuvvetli çekim gücüne sahip doğal bir adsorbenttir. Günümüzde aktif karbon uygulamaları yeni kullanım alanlarıyla yaygınlaşmaktadır. Karbon, odun kömürü olarak da bilinen çar formunda ilk kez M.Ö. 3750 yıllarında Mısırlılar tarafından kullanılmıştır (Pouloupoulos, vd., 2006). Bu yıllarda odun kömürü tıbbi uygulamalar, dumansız yakıtlar, bronz (Cu-Sn) üretimi sırasında cevher uzaklaştırma amacıyla kullanılmaktaydı (Menendez-Diaz, vd., 2006). M.Ö. 1550 yıllarında Yunanlılar gıda zehirlenmelerinde gözlenen hastalık belirtilerini azaltmak için karbonun çar formunu kullanmışlar. Çarın bir adsorbent olarak kullanımı Hint kaynaklarına göre M.Ö. 450 yıllarına dayanmaktadır. Literatür raporlarına göre bu yıllarda odun kömürü ilk kez içme suyu arıtımında kullanılmıştır (Küçük, 2019).

Aktif karbonun endüstri alanında kullanımı 1800'lü yıllara dayanmaktadır. İngilizler Kemik külü ile renkli şeker çözeltisini saflaştırarak renksiz hale getirmişlerdir (Akçakal, 2017). 1856-1863 yıllarında İngiliz patenti ile ilk kez organik atıklardan üretilen odun kömürü renk giderici olarak kullanılmıştır (Gerhartz, 1986). Aktif karbon Amerika'da ilk kez 1913 yılında Westvaco Corp. tarafından kullanılmıştır. Bu yıllarda kâğıt üretimi sonucu oluşan atıklardan elde edilen aktif karbon filtre malzemesi olarak kullanılmıştır (Bandosz, 2006).

20. yüzyılın başlarında aktif karbon sadece toz aktif karbon (Powder activated carbon-PAC) formunda üretiliyordu. 1900 yılında aktif karbon üretimi ile ilgili Von Osterijko iki patent almıştır. Kimyacı olan Osterijko aktif karbonu hem fiziksel hem de kimyasal yöntem ile üretmiştir (Sontheimer, vd., 1988). Çinko klorür kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile ilk kez Avusturya’da endüstriyel boyutta aktif karbon üretilmiş. Bayer firması 1915’te kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretimini desteklemiştir (Dąbrowski, 2001).

1. Dünya savaşında kullanılan zehirli gazlardan dolayı gaz maskeleri üretilmiş ve bu maskelerde aktif karbon iyi bir adsorbent olarak kullanılmıştır. Başlangıç maddesi hindistan cevizi kabuğu olan aktif karbon mekanik dayanımı güçlü granül formda üretilmiştir (Yakan, 2019). 1920’li yıllara doğru aktif karbon içme suyunda ve şeker üretiminde iyi bir adsorplayıcı olarak kullanılmıştır (Beton, 2011). Bu çalışmalar sonucunda aktif karbon, granül aktif karbon (granüller activated carbon-GAC) formunda üretilmeye başlanmıştır. GAC formunda üretilen aktif karbon içme suyunun arıtılması, havanın temizlenmesi ve kimyasal maddelerin geri kazanımında kullanılmıştır (Küçük,2019).

3.5. Aktif Karbonun Tanımı

Aktif karbon, kristallografik yapıda olmayan, gözenekli, temelinde karbon olan tüm atıklardan üretilen toz ya da granül formda bir malzemedir. Porozlu yapısı sayesinde yüksek çekim gücüne sahip kuvvetli bir adsorban olarak kullanılmaktadır. Aktif karbonların gözenek hacmi $0,3 \text{ m}^3/\text{g}$ ’dan büyük, ticari aktif karbonların spesifik yüzey alanı $400\text{-}1500 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında değişmektedir (Otowa, vd., 1993). Gözeneklerin genişliğine göre, Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry- IUPAC) tarafından yapılan aktif karbon sınıflandırması şu şekildedir;

- Mikro gözenek $< 2 \text{ nm}$
- $2 \text{ nm} < \text{Mezo gözenek} < 50 \text{ nm}$
- $50 \text{ nm} > \text{Makro gözenekli aktif karbon}$

Gözenek çapları ise 3 Å ile birkaç 1000 Å arasında değişmektedir (McDougall, 1991).

Aktif karbonu diğer adsorbentlerden ayıran özellikler;

- Hammadde kaynağının bol ve ucuz olması, bunun yanında hammaddeye kolay ulaşım
- Yüzey alanının geniş olması sebebiyle hidrofobik molekülleri adsorplama özelliği
- Aktif karbonun toz, granül ve pellet halde olmak üzere üç farklı formda bulunması ile geniş bir adsorplama kapasitesine sahip olması.

Çevre kirliliğinin kontrol edilmesi amacıyla endüstriyel olarak kullanılan adsorbanlar arasında en çok tercih edilen aktif karbondur. Yüksek gözeneklilik, yüksek çekim gücü, geniş yüzey alanı gibi karakteristik özelliklerinin yanında hammaddeye ulaşım kolaylığı ve üretiminin ekolojik olması sebebiyle aktif karbon adsorban olarak ilk sırada kullanılmaktadır. Yüksek karbon içeriği, düşük mineral seviyesi ve uygulama alanının son yıllarda genişlemesi ile aktif karbon üretimi için araştırmalar hız kesmeden devam etmektedir. Adsorban olarak kullanılmasının yanında gıda, kozmetik, tıp, tekstil, pil alanlarında da uygulamaları mevcuttur.

3.6. Aktif Karbonun Özellikleri

Çeşitli hammaddelerden sentezlenen aktif karbon, hammadde yapısı (selüloz, hemiselüloz, lignin) ve içeriğine (C, H, O) göre aktif karbonun porozlu yapısı farklılık göstermektedir. Aktif karbonun karakteristik özelliğine etki eden en önemli parametreler; aktif karbon sentezlenirken kullanılan üretim yöntemi (fiziksel aktivasyon, kimyasal aktivasyon), sıcaklık, bekleme süresi, gaz akışı debisi ve kullanılan kimyasal ve bu kimyasalın oranı mikro gözenek gelişimini ve buna bağlı olarak yüzey alanını etkilemektedir (Sayın, vd., 2016).

3.6.1. Fiziksel özellikler

Aktif karbon %75 ve üzeri karbon içeriğine sahip toz, pellet ve granül formlardan oluşan bir malzemedir. Bunun yanında aktif karbon hidrojen, oksijen, azot, kükürt ve diğer elementleri de belirli oranlarda içermektedir. Aktif karbonun fiziksel özelliği, kullanılan hammaddeye, üretim yöntemine göre değişkenlik göstermektedir. Aktif karbon, karbon siyahından (çar) farklı olarak daha fazla mikro gözenek ve geniş yüzey alanına sahiptir. AK'ın ve çarın molekül formülü ve kristal yapısı grafitik yapıya benzemektedir (Karakaş, 2017). Grafit, her bir köşesi C atomundan oluşan altıgen bir yapıya sahiptir. Bu yapılar yan yana dizilerek katmanları meydana getirirler (Küçük,

2019). Aktif karbondaki her bir katman arası mesafe 0,34- 0,35 nm iken grafitte 0,335 nm dir (Şekil 3.1(a)).

X ışınları ile yapılan karakterizasyon sonuçları aktif karbonun yapısı hakkında iki farklı görüş ortaya koymuştur. Birinci görüşe göre AK kristallografik yapıdan oluşmuştur. Fakat grafitteki gibi katmanlar mükemmel bir dizilim göstermemektedir. Aktif karbondaki bu paralel katmanlar amorf yapı şeklinde dizilmiştir. İkinci görüşe göre AK yapısı her bir köşesinde karbon atomu bulunan altıgenlerin çapraz bağlı uzay kafesi (cross-linked space lattice) şeklindedir (Gürten, 2008).

3.6.1.1. Yüzey alanı

Aktif karbonun karakteristik özelliğini en iyi ortaya koyan parametrelerden biri spesifik yüzey alanıdır. Yüzey alanını belirleyen en önemli iki faktör aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddenin cinsi ve AK üretim metodudur. Ticari aktif karbonlar için yüzey alanı 500- 1500 m²/g arasında değişmektedir (Otowa, vd., 1993). 300-600 °C’ de karbonizasyon sıcaklığında hammadde de bulunan karbon dışı elementler uzaklaşarak yapıda porozite (gözenek) oluşumu başlar. Daha sonra 1000 °C’ ye varan sıcaklıklarla bu gözenekler açılarak aktif karbon elde edilir. Aktif karbonun gözenek yapısı ve yüzey alanının genişliği kullanım alanına göre farklılık göstermektedir. Adsorpsiyon işleminde iyi bir AK nano/mikro gözenek ve geniş yüzey alanına sahip olmalıdır. Pil uygulamalarında mezo ve mikro gözeneklerin bir arada olduğu geniş bir yüzey alanlı AK kullanılmaktadır (Akbulut, vd., 2023). Bor karbür (BC₄), Silisyum karbür (SiC₃) gibi malzeme üretiminde indirgeyici bir toz olarak kullanılan karbonun sadece çar olması yeterlidir.

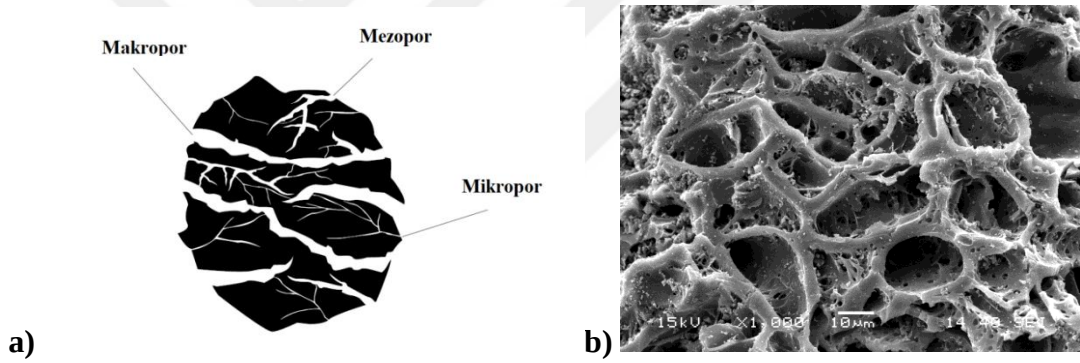
3.6.1.2. Gözenek yapısı

Aktif karbonun yüzey alanının yanı sıra gözenek yapısı da önemlidir. Gözenek yapısını etkileyen en önemli parametreler, hammaddenin türü, aktivasyon çeşidi ve sıcaklığıdır. Organik atıkların yapısında bulunan selüloz, lignin ve hemiselülozik yapıdan sıcaklık artışı ile karbon dışı elementler uzaklaşmaktadır (Şamdan, 2013). Gözeneklilik (porozite), hammaddenin termal olarak bozunması sonucu karbonizasyon basamağında oluşmaktadır. Başka gözeneklerle hiçbir bağlantısı olmayan bu yapılar başlangıç seviyesinde kapalı gözenek olarak tanımlanmaktadır (IUPAC, 1994). Kapalı olan bu gözenekler aktivasyon türü ve sıcaklığına bağlı olarak hacim kazanıp açılmaktadır.

Gözeneklerin oluşum mekanizması aşağıdaki gibi açıklanabilir (Abdullah, vd., 2011);

- Başlangıç maddesi oksijensiz (inert) atmosferde belirli bir gaz akışı altında ısıtılarak (200-342°C) düşük polimerizasyon derecesine sahip hemiselülozdan termal olarak ayrılır ve yapıdan uçucu bileşenler uzaklaşır.
- Hammadde yapısından termodinamik olarak ayrılan bu bileşenler hammaddede oluşturduğu boşluk kadar gözenek açılımına neden olur.
- Hemiselüloz, selüloz ve lignin içeriği iç basıncı artırarak hammaddeden uzaklaşır ve mikro gözenek kanallarını meydana getirir.

Aktif karbonun gözenek yapısı mikro, makro ve mezo gözenekten oluşmaktadır (Şekil 3.2). 2 nm'den küçük gözenekler mikro, 2 nm ile 50 nm arasındaki gözenekler mezo, 50 nm'den büyük gözenekler ise makro gözenek olarak tanımlanmaktadır (IUPAC, 1994).



Şekil 3.2. a) Gözenekli Aktif Karbon (Küçük, 2019), b) Gözenekli aktif karbon mikroskop görüntüsü.

3.6.2. Kimyasal özellikleri

Aktif karbonun kimyasal özelliği genellikle başlangıç maddesi ve piroliz sıcaklığına bağlıdır. Başlangıç maddesinde bulunan kalsiyum, magnezyum, potasyum, sodyum, kükürt, azot, bakır ve demir gibi inorganik maddeler aktif karbonun karakteristik özelliklerini belirlemede önemli etkenlerdir. Örneğin fiziksel aktivasyonda aktivasyon ajanı olarak su buharı kullanıldığında demir ve kalsiyum üretim aşamasında katalizör görevindedir. Mikro gözenek oluşumunda potasyum ve sodyum hidroksitlerin etkisinin olduğu gözlenmiştir (Küçük,2019).

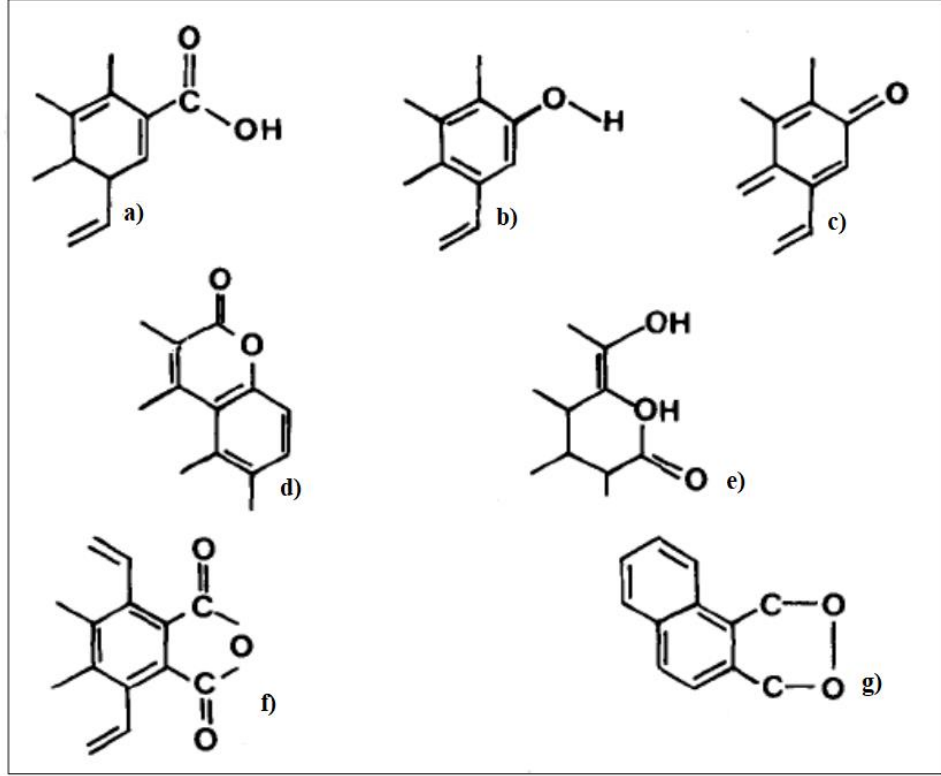
X- ışını analizleri sonucunda aktif karbonun kimyasal yapısında grafit benzer kristalin şekiller olduğu gözlenmiştir. Fakat aktif karbon grafit gibi düzenli bir katman yapısına sahip değildir. Yapıdaki bu kristaller 0,7-1,1 nm kalınlığında ve 2-2,25 nm

genişliğine sahiptir. Bu sonuçlara göre grafit yapısından oldukça küçük bir yapı olduğu gözlenmektedir. Amorf karbonlar, kristal yapıdaki boşluklara dolarak oksijen ile bağ grup üç boyutlu yapıyı oluşturmaktadır. Yapıdaki karbonun amorf yani düzensiz ve dağınık bir şekilde olması yapıya yarık ve çatlak görünümü kazandırmaktadır (Şekil 3.2(a)). Bu çatlaklar poroziteyi (gözenek) oluşturduğundan aktif karbona karakteristik özellik kazandırmaktadır (Sayın, 2016).

Aktif karbonların yüzeyinde çeşitli fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Karbon ve hidrojen atomu dışındaki atomlara hetero atom denir. Bu hetero atomlar yüzeydeki fonksiyonel grupları (asidik karboksil, kromenler, pirenler) oluşturmaktadır (Lehmann ve Joseph, 2012).

Aktif karbonun yüzeyinde bulunan oksijen, hidrojen, azot, sülfür ve fosfattan oluşan uç gruplar aktif karbonların kimyasal özelliğini belirlemektedir. Bu uç gruplar aktif karbon üretimi yapılan başlangıç maddesinden ya da aktivasyon aşamasında meydana gelmektedir (Sayed ve Bondosz, 2004). Aktif karbonun yüzey yapısını (asidik, bazik) uç gruplar veya elektronların hareketi belirlemektedir (Laszlo, vd., 2001; Shafeeyan, vd., 2010). Aktif karbonun yüzey yapısında bulunan bu gruplar, katyon ve anyon değiştirmede önemli etkindir (Sayın, 2016).

Aktif karbon yüzeyinde bulunan karboksil, lakton, fenol, karbonil, piron, kinon ve benzeri gruplar asidik karakterli (Şekil 3.3) ve yüzeyde oksijen bulunan gruplardır (Ania, vd., 2004).

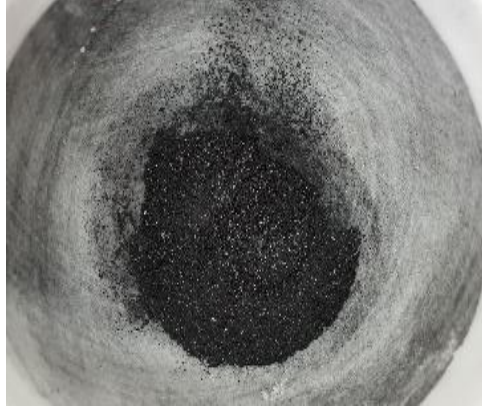


Şekil 3.3. Aktif karbonda bulunan bazı yüzey fonksiyonel gruplar, Karboksilik asit (a), Fenolik hidroksil (b), Kınon tipi karbonil grup (c), Normal laktin (d), Fluorescein tipi laktin (e), Karboksilikasit anhidritleri (f), Halkalı peroksitler (g).

3.6.3. Aktif karbon çeşitleri

Aktif karbonların sınıflandırılmasında hammadde kaynağı, üretim prosesi, son ürünün özellikleri gibi birçok faktör kullanılmaktadır. Bu sınıflandırma yöntemlerine göre ayrılmış çeşitli aktif karbon türleri aşağıdaki gibidir.

Toz aktif karbonlar, boyutu 0,18 mm' den küçüktür (Şekil 3.4). Başlangıç maddesi karbon içerikli tüm malzemelerden fiziksel ve kimyasal aktivasyon sonucu üretilmektedir. Yüzey alanı oldukça geniş olan bu türler sıvı faz uygulamaları ve gaz adsorpsiyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Renk, koku, tat gideriminde de yaygın bir kullanımı vardır (Akyıldız, 2007; Patrick, 1995; Marsh ve ark, 2006).



Şekil 3.4. Toz aktif karbon.

Granüler aktif karbonlar, boyutu 0,2- 5 mm arasında değişen hindistan cevizi, ceviz kabuğu, şeftali çekirdeği gibi lignin oranı fazla olan hammaddelerden üretilmektedir. Tanecik boyutu toz aktif karbona göre daha büyük, spesifik yüzey alanı ise daha küçük olan taneciklerdir. Gaz ve sıvı faz uygulamalarında kullanılmaktadır. Rejenerasyon sağlanabildiği için kullanımı avantajlıdır. Sıvı faz uygulamalarında, tat koku ve renk giderimde kullanılırken gaz fazı uygulamalarında saflaştırma işlemlerinde kullanılmaktadır (Aydın, 2013).

Pellet aktif karbonlar, boyutu 0,8-5 mm arasında değişen pres (basınç) ile sıkıştırılarak pellet formuna getirilen aktif karbonlardır. Genellikle gaz fazı uygulamalarında kullanılır (Küçük, 2019).

Emprenye aktif karbonlar, gümüş, demir, magnezyum, kalsiyum, çinko, alüminyum, nikel, iyot ve amin grupları içeren karbonlardır (Avcı, 2011). Örneğin Li-O₂ (Lityum-hava) pillerinde nikel (Ni) ile emprenye edilmiş aktif karbonlar katalizör olarak kullanılmıştır (Akbulut, vd., 2023).

Karbon moleküler elek (KME), boyutu birkaç angstromdan (Å) oluşmaktadır (Daud, vd., 2007). Aktif karbonun düzgün mikro gözenekli ve dar yapısı ile elde edilen formudur. Daha çok buhar ile aktivasyon ve kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilen bu formun ayırma işleminde kullanımı oldukça yaygındır. Gözenekleri aktif karbona göre daha dar ve küçük olan bu moleküller su geçirmez bir yapıda olabilirler bu yüzden KME iyi bir adsorplayıcı ve polar molekülleri ayırmada iyi bir seçicidir (Horikawa, vd., 2002). Küçük mikrogözenekleri sayesinde havadaki azot gazının ve oksijen gazının ayrılmasını sağlamaktadır (Akçakal, 2017). KME' nin adsorplama kapasitesi oldukça iyidir. Adsorplanacak molekülün çapı ve gözenek boyutu KME' in gözenek boyutundan küçük olmalıdır (Nguyen, vd., 1995).

Karbon moleküler elek, plazma (Orfanoudaki, vd., 2003) ve mikrodalga (Mohamed, vd., 2010) yöntemiyle sentezlenebilir. KME' in sentezinin en yaygın iki üretim şekli vardır, bunlardan biri başlangıç maddesinin pirolizi diğeri ise üretilen aktif karbonun belirli teknikler ile değişikliğe uğratılmasıdır (Küçük, 2019). Bu değişiklik genellikle kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile yapılmaktadır (Ahmad, vd., 2008; Uçar, vd., 2009).

Küresel aktif karbon, bu formda aktif karbon elde etmek için başlangıç maddesi olarak katran kullanılmıştır. Katran, tetralin ve naftalin içerisinde eritilerek küresel formda aktif karbon elde edilmiştir (Katori, vd., 1977; Nagai, vd., 1975). Elde edilen bu yapı naftalin çözeltisi ile karıştırılır birbirine iyice emdirilir böylece hem naftalin ekstrakte edilir hem de gözenekli bir ürün elde edilmiş olur (Küçük, 2019). Elde edilen aktif karbon 200-400 °C sıcaklıkta oksidasyona bırakılır ve elde edilen ürün oksijenin yaklaşık %10'nunu adsorbe eder. Daha sonra bu ısıtılan küreler 200-700 °C sıcaklık aralığında belli bir süre amonyak ortamında bekletilir. Bu aşamadan sonra ürüne CO₂ ve buhar aktivasyonu uygulanır (Oğuz, vd., 2013). Sonuçta oluşan karbon küreleri oldukça mukavemetli bir yapıya sahiptir (Katori, vd., 1977).

Aktif karbon lifi, aktif karbon lifi aktif karbon üretimi gibi karbonizasyon ve aktivasyon proseslerinden oluşmaktadır. Başlangıç maddesi viskon, poliakrilik reçine, fenolik reçine gibi sentetik liflerden oluşmaktadır. Boyutları 7-15 µm çapındadır. Aktif karbon lifleri kumaş, ve hasır formuna getirilerek çözücünün rejenerasyonunu sağlamaktadır (Akçakal, 2017).

Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Evsel ve endüstriyel su kullanım işlemi sonrası oluşan atık sularda ki organik ve inorganik kirleticilerin giderilmesi için birçok arıtma yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin büyük çoğunluğu organik kökenli kirleticiler içindir ve bu kirleticilerin biyolojik olarak parçalanmasını esas alırlar. Ancak biyolojik olarak parçalanabilirliği düşük olan organik kirleticiler ve biyolojik olarak parçalanamayan inorganik kirleticilerin arıtımının bu yolla yapılması mümkün değildir (Gupta, 2001). Mevcut uygulamada bu tür kirleticilerin su ve atık sudan giderimi için kullanılan en önemli yöntemlerden birisi adsorpsiyon olup, su içerisindeki kirleticilerin katı bir yüzey üzerinde toplanarak tutulması olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyonla kirlilik giderimi işlemlerinin ağırlıklı bölümü su ve atık su arıtımı konusunda olsa da, bu yöntem çeşitli emisyonların tutulması ve gazların saflaştırılmasında da kullanılabilmektedir. Aktif karbon gelişmiş gözenekliliği, yüksek yüzey alanı ve

kuvvetli çekim gücü sayesinde gaz ve sıvı ortamlarda bulunan inorganik ve organik kirleticileri adsorbe ederek ortamdan uzaklaştıran bir adsorbandır (Yahya, vd., 2015). Aktif karbonun en yaygın kullanım alanları sıvı ve gaz fazı uygulamalarıdır. Tablo 3.1’ de sıvı ve gaz fazı kullanım alanları sınıflandırılmıştır.

Tablo 3.1. Aktif karbonun en yaygın (sıvı ve gaz fazı) kullanım alanları.

Sıvı Fazı Uygulama Alanları	Gaz Fazı Uygulama Alanları
İçme ve proses suların arıtılması	Gaz maskelerinde
Atık suların arıtılması	
Metallerin geri kazanımı	Petrol rafinelerinde
Renk ve koku giderimi	Doğal gaz depolama ve saflaştırmada
Ağır metallerin uzaklaştırılması	Sigara filtrelerinde
Klorun uzaklaştırılması	Baca gazları filtrelerinde
Kimyasal saflaştırma	Araba egzozu filtrelerinde

3.7.1. Sıvı fazı uygulama alanları

Atıksuların ve yeraltı suların arıtılmasında aktif karbon kullanımı hız kesmeden devam etmektedir (Meidl, 1997). Sıvı faz uygulamalarının yaygın kullanımı atıksu ve içme suyu arıtma tesisleridir. Renk, koku gideriminde adsorban olarak aktif karbon kullanılmaktadır. İçme suyu sterilizasyonunda kullanılan klor organik bileşenlerle reaksiyona girerek kanser yapıcı etken maddeye dönüşmektedir. Aktif karbon adsorpsiyon işleviyle bu maddeleri içme suyundan uzaklaştırmaktadır (Geylan, 2016). Gıdalarda renk giderici olarak da kullanılmaktadır.

3.7.2. Gaz fazı uygulamaları

Hızla artan nüfus beraberinde sanayileşmeyi de artırmaktadır. Sanayileşmenin artmasıyla endüstride baca gazları artmakta ve hava kirliliğine sebep olmaktadır. Aktif karbon geniş mikro gözenekleri sayesinde istenmeyen gazları adsorbe ederek hava kirliliğine engel olmaktadır. Egzoz filtrelerinde, sigara filtrelerinde aktif karbon koku giderimi ve gazların saflaştırılmasında kullanılmaktadır (Geylan, 2016).

3.7.3. Diğer kullanım alanları

Gün geçtikçe aktif karbon kullanım alanları artmaktadır. Gıda, tıp, kozmetik, enerji depolama, ağır metallerin uzaklaştırılması, pil uygulamaları, uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır.

Uçucu organik bileşikler; yağlayıcılar, temizlik maddeleri, tiner, gübre ve sıvı yakıtlar gibi çözücülerdir. Bu toksik maddelerin ortamdan uzaklaştırılması için kullanılan yöntemler, biyolojik arıtma, iyon değişimi, ters ozmoz ve katalitik oksidasyon teknikleridir. Bu tekniklere göre adsorpsiyon en hızlı, en verimli ve düşük maliyetli bir prosestir (Gonza'lez- Garcı'a, 2018). Organik atıktan üretilen aktif karbon ile uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılmasını içeren çalışmalar literatürde mevcuttur (Nor, vd., 2013; Gallego, vd., 2013; Chauveau, vd., 2013; Gil, vd., 2014). Ağır metaller alzheimer hastalığı olmak üzere insanda geri dönüşü mümkün olmayan hastalıklara sebep olmaktadır. Bu toksik madde tekstilde, madencilikte, elektro kaplamada, petrol rafinesinde oluşan yan üründür (Chuah, vd., 2005). Literatürde hem fiziksel hem de kimyasal aktivasyon ile üretilmiş aktif karbonlarla ağır metal giderimi yapılan çalışmalar mevcuttur (Giri, vd., 2012; Demiral, vd., 2008; Rao, vd., 2009; Asasian, vd., 2012). Enerji depolamada, son yıllarda ilgi odağı olan elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler, saniyelik enerji akışı sağlamasıyla pillerin ve dielektrik kapasitörlerin önüne geçmiştir (Gonza'lez- Garcı'a, 2018). Karbonun ucuz hammaddeden üretiliyor olması ve gözenekli yapısı sayesinde iletkenliğinin yüksek olması kapasitans olarak kullanımını cazip kılmaktadır (Lei, vd., 2015; Bommier, vd., 2015; Dolah, vd., 2014).



4. AKTİF KARBON ÜRETİM YÖNTEMLERİ VE KARAKTERİZASYONU

Aktif karbon genel olarak, kül içeriğinin düşük, karbon oranının yüksek olması sebebiyle çok çeşitli biokütle kaynağından üretilir (Abdeljaoued vd., 2018). Bu biokütle kaynaklarına üzüm küspesi (Güngör, 2010), çeşitli meyve kabukları (Türkmen, 2015), zeytin çekirdeği (Yangui ve Abderrabba, 2018), yengeç kabuğu (Jeon, 2019), fındık zürufu (Tekir, 2006) örnek verilebilir. Konuyla ilgili literatürde, farklı organik atıkların AK üretiminde kullanımına yönelik çalışmalar mevcuttur. Farklı kaynaklardan gelen organik atıkların AK üretiminde denenmesinin nedeni, AK üretimindeki yüksek maliyetlerin hammadde temininden kaynaklanmasıdır.

AK sentezinde üretim maliyetini düşüren faktörler kullanılan hammaddenin atık olması ve atığın faydalı bir kullanım alanının bulunmamasıdır (Şayan ve İnceç, 2015; Ekici ve Kurtbaş, 2016). Ayrıca bu kullanım şekli organik atıklardan kaynaklanan çevre kirliliğinin azaltılmasına da katkı sağlamaktadır.

Kullanılan başlangıç maddesinin özelliklerine göre üretilen aktif karbonun fiziksel, kimyasal ve adsorpsiyon özellikleri de değişiklik göstermektedir. Seçilecek maddenin mineral madde içeriği ve maliyeti aktif karbon üretiminde son derece önemlidir (Montanher vd., 2005; Taty-Costodes vd., 2003). Üretilen aktif karbonun adsorplama verimini içerdiği gözenekler belirlemektedir. Mikro gözenek içeriği yüksek olan aktif karbonlar büyük molekülleri adsorplama konusunda zayıftır. Mezo ve makro gözenekli yapıları çok olan aktif karbonlar da küçük molekülleri adsorplamada oldukça zayıftır (Mohan ve Singh, 2002; Srivastava vd., 2007; Pino vd., 2006). Başlangıç maddesi olarak seçilen hammaddenin eğer lignin içeriği yüksekse üretilen aktif karbonun makro gözenek içeriği de yüksek olmaktadır. Eğer seçilen başlangıç maddesinin selüloz içeriği yoğunsa üretilen aktif karbonun mikro gözenek oranı da buna bağlı olarak yüksek olmaktadır. Bunun yanı sıra oluşacak gözenekli yapıda kullanılacak aktivasyon ajanı da son derece önemlidir (Garg vd., 2007; Ajmal vd., 2005).

Karapınar 2022 yılında yaptığı deneysel çalışmada limon ve portakal atıkları karışımından oluşan hammaddelerden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon sentezlemiştir. Deneylerde üç farklı sıcaklık (600, 700 ve 800 °C) ve üç farklı kimyasal ajan (KOH, H₃PO₄ ve ZnCl₂) kullanılmış ve bu ajanların ürüne olan etkileri incelenmiştir. H₃PO₄ (fosforik asit) ile yapılan aktivasyonda en yüksek verim, KOH (potasyum hidroksit) ile yapılan aktivasyonda ise en düşük aktif karbon veriminin elde edildiği belirtilmiştir.

Yakan 2019 yılında meşe palamudu kabuğundan kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon sentezlemiştir. Kullanılan kimyasal ajan (H₃PO₄) hammaddeye 1/3 oranında emdirilmiştir. Sentezlenen AK sulardaki boyar maddelerin giderimi amaçlı kullanılmıştır.

2016 yılında Sutrisno ve arkadaşları şeker kamışı küspesinden fiziksel aktivasyon yöntemi ile (CO₂ akışında) belirli sıcaklıklarda aktif karbon sentezlemişlerdir. En iyi spesifik yüzey alanı 800 °C’de 2 saat bekletilen numuneden elde edilmiştir (662 m²/g). Deneysel çalışmada hammaddeden belirli sıcaklıklarda önce azot ortamında karbonizasyon daha sonra CO₂ ortamında aktivasyon içeren geleneksel üretim metodu ile aktif karbon üretilmiştir.

Enerji santrallerinde üretilen uçucu atık yağ külünden fizikokimyasal yöntem (fiziksel+kimyasal) ile aktif karbon üretimi yapılmış. Hammadde öncelikle çeşitli kimyasal ajanlar ile aktive edilmiş daha sonra 900 °C’ de CO₂ akışında fiziksel olarak aktive edilmiştir. Bu şekilde yapılan aktivasyon yönteminde hammaddenin yüzey alanının 24 kat artışı belirtilmiştir (Ali, vd., 2020).

Okalıptüs odun yongasından aralıklı kesikli döner fırında sürekli karbonizasyon ve buhar aktivasyon işlemi ile farklı sıcaklıklarda aktif karbon sentezlenmiştir. Buhar aktivasyon aşamasında 500, 600 ve 700 °C olmak üzere üç farklı sıcaklık kullanılmış ve artan sıcaklık ile birlikte gözeneklerin geliştiği, yeni gözenek oluştuğu ve yüzey alanının arttığı belirtilmiştir. En yüksek özgül yüzey alanına 700 °C’ de ulaşılmıştır (870 m²/g) (Mopoung S., vd., 2021).

2021 yılında yapılan bir tez çalışmasında, atık kamyon lastiği ve kullanılmış siyah çay yapraklarının karışımından atıkların geri dönüştürülmesi amaçlanarak aktif karbon sentezlenmiştir. KOH ve ZnCl₂ olmak üzere iki farklı aktivasyon ajanı kullanarak yapılan kimyasal aktivasyonda, optimum aktif karbon üretimi için parametreler şu

şekilde belirlenmiştir; hammadde, kullanılan kimyasal ajan ve bunların kullanım oranları (Aksakal C., 2021). $ZnCl_2$ ile yapılan çalışmalarda verimin daha yüksek, yüzey alanının daha geniş olduğu belirtilmiştir.

Li ve arkadaşları algden süper aktif karbon sentezlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada sıcaklık, aktivasyon süresi ve numunenin kimyasal ile emprenye oranı AK' nun yüzey alanını kayda değer şekilde etkilediğini gözlemlemişlerdir. Hammaddeyi kimyasal ile 1:4 oranında emdirerek 850 °C' de 120 dk bekletip 3362 m²/g spesifik yüzey alanı elde etmişlerdir.

Yüksek lisans çalışması olan zeytin çekirdeğinden AK sentezi ile ilgili proste $ZnCl_2$ ve K_2CO_3 olmak üzere iki farklı karaktere sahip kimyasal ajan kullanılmış olup spesifik yüzey alanı karbon verimi gibi diğer karakteristik özelliklerin en iyi sonuç verdiği ajan $ZnCl_2$ olarak belirlenmiştir (Karakaş, 2017).

Bir derleme çalışmasında verilen bilgiler ışığında, KOH, K_2CO_3 gibi alkali metallerle 1100 m²/g yüzey alanları elde edilebileceği belirtilmiş ki bu değer bizim için yeterli görülmektedir. Spesifik yüzey alanını etkileyen diğer faktörleri incelediğimizde aynı çalışmada yapılan değerlendirmeler şu şekildedir; 700 °C' nin üzerinde çalışıldığında 4 saat ve daha fazla karbonizasyon, 800 °C ve üzerindeki çalışmalarda karbonizasyon süresinin 2 saat ve üzerinde olması gereklidir. Yüksek sıcaklık değerlerine daha çok fiziksel aktivasyon ile yapılan çalışmalarda çıkmıştır (Şentorun vd., 2006). Bazik reaksiyonların asidik reaksiyona göre daha kısa sürede tamamlandığı görüşü ortaya atılmıştır. Bir diğer parametre ise hammadde ile kimyasal emdirme oranıdır. 1:2 ve üzerindeki oranların daha iyi sonuç verdiği raporlanmıştır (Saleem vd., 2019).

Lignoselülozik içeriği yüksek olan kayısı çekirdeği ile üretilen aktif karbonun üretim basamakları incelendiğinde geleneksel yöntem olan iki basamaklı fiziksel aktivasyona alternatif olarak karbonizasyon ve aktivasyonun (buhar) aynı anda gerçekleştiği tek basamaklı fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, bekletme süresi parametrelerini değiştirerek optimum şartlarda ürün elde etmeye odaklanılmıştır. 800°C'de 4 saat bekletme süresi ile 1092 m²/g spesifik yüzey alanı elde edilmiştir (Şentorun, vd., 2006).

Zeytinyağı üretim tesislerinin ana atığı olan pirina, zeytinin çekirdeğinden ayrılmış, etli kısımdan oluşan 'zeytin keki', 'zeytin posası' adı da verilen doğada bertaraf edilmesi gereken bir atıktır. 2017 yılında yüksek lisans tezi olarak literatüre geçen

çalışmada bu hammadde kullanılarak kimyasal aktivasyon metodu ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon sıcaklığının, üretilen aktif karbonun karakteristik özelliklerine etkisini incelemek amacıyla 1:3 hammadde/ $ZnCl_2$ emdirme oranını sabit tutarak 5 farklı sıcaklık aralığında (500, 600, 700, 800 ve 900 °C) çalıştıktan sonra, 1418 m²/g yüzey alanı 800 °C’de elde edilmiştir (İlçi, 2017).

2014 yılında yapılan bir deneysel çalışmada badem kabuğundan fiziksel aktivasyon olan buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle aktif karbon üretilmiş ve sonuçta oluşan üründen TiO_2 dolgulu aktif karbon elde edilmiştir. Aktif karbon BET yüzey alanı 1398, TiO_2 -AC 695 m²/g olarak rapor edilmiştir (Omri vd. 2014).

Adsorpsiyon çalışmalarında sürekli kullanılmak üzere kiraz çekirdeğinden granül aktif karbon sentezlemek için 2015 yılında araştırma makalesi yayımlanmıştır. Kiraz çekirdekleri yıkanıp etüvde kurutulduktan sonra 1:1(hammadde/ K_2CO_3) oranında emdirme yapılmış, 850 °C’de karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Sadece adsorpsiyon kapasitesinin ölçüldüğü çalışmada, tek tabaka adsorpsiyon kapasitesinin 87,72 mg/g olarak bulunmuştur (Gerçel Ö., Seydioğlu G., 2015).

Zeytin yaprağından fiziksel-kimyasal (fizikokimyasal) aktivasyon ile nano-aktif karbon üretip, uygulama alanı hidrojen depolama olan çalışma Balıkesir Üniversitesi fen bilimleri enstitüsü kimya ana bilim dalında yapılmıştır. Kurutulan zeytin yaprakları öğütülüp 50 mikrometrelik elekten geçirildikten sonra farklı derişimlerde H_2SO_4 ile emdirilmeye bırakılmış daha sonra süzülüp etüvde kurutulan numune 700 °C’de N_2 atmosferinde 2 saat boyunca karbonize edilmiştir. En yüksek derişimli (5M) H_2SO_4 ile emdirilen numunenin özgül yüzey alanı 318 m²/g olarak ölçülmüştür. Nano aktif karbonun spesifik yüzey alanı beklenenden daha düşük çıkmıştır. Nano boyutun gözenekli yapıyı bozduğu düşünülmektedir (Geylan F. M., 2016).

Şeftali çekirdeğinden, 1:3 (hammadde: kimyasal madde) $ZnCl_2$ emdirme oranı sabit tutularak farklı aktivasyon sıcaklıklarında (400 °C, 500 °C ve 600 °C) aktif karbon sentezlenmiştir. En iyi spesifik yüzey alanı 500 °C’de elde edilmiştir. Bitkisel atıkların bertaraf edilmesi ve düşük sıcaklıklarda geniş gözenekli ürün elde edilmesi açısından literatürde yerini almıştır (Demiral, vd., 2020).

Thuja Orientalis kozalağından 500 °C’de $ZnCl_2$ ajanı ile kimyasal aktivasyon sonucu aktif karbon sentezlenmiştir. Numunenin $ZnCl_2$ ile kütlece farklı oranlarda (1:1 1:1,5 1:2) emdirilmesiyle spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi, FTIR, SEM analizleri

karşılaştırılarak elde edilen en geniş yüzey alanı 1:2 oranından sağlanmıştır (1195 m²/g) (Kazak Ö., Sungur F., 2020).

2014 yılında yapılan bir çalışmada numunenin farklı yöntemler ile aktif karbona dönüştürülmesiyle karakteristik özellikleri karşılaştırılmıştır. Zeytin değirmeni atığı (H) kontrollü azot atmosferinde 500 °C’ de karbonize edilir. Sonuçta elde edilen kömür (HC) 1:2 (kömür: KOH) oranında KOH ile karıştırılır N₂ atmosferinde önce 300 °C’ de 1 saat daha sonra 800 °C’ de (10°C/dk.) 2 saat bekletildi (HCA). Zeytin değirmeni atığı olan numune de 1:2 oranında KOH ile karıştırıldı (HA) ve ticari olan aktif karbon ile elde edilen her iki numunede karşılaştırılmıştır. Spesifik yüzey alanları incelendiğinde HCA 1641 m²/g ve HA 1208 m²/g elde edilerek çok iyi yüzey alanları elde edilmiştir. Atık miktarı fazla olan zeytinin aktif karbon üretiminde kullanılacağını analiz sonuçları ortaya koymuştur (Bautista-Toledo M., vd., 2014).

Endüstri atığı olan çörek otu posasından kimyasal aktivasyon yöntemi ile ticari üretim amaçlı aktif karbon sentezlenmiştir. Hammadde ve kimyasal, 1:1-1:2 (hammadde:ZnCl₂) oranlarında karıştırılıp emdirme sağlanmıştır ve elde edilen spesifik yüzey alanları sırasıyla 505.073 m²/g ve 276.563 m²/g olarak kaydedilmiştir (Aslan., 2021).

Düşük nem ve kül içeriğine sahip olan fındikkabuğu yapılan çalışmalar ışığında aktif karbon sentezi için hammadde kaynağı olarak uygun görülmüştür. Fındikkabuğundan kimyasal aktivasyon yöntemiyle farklı konsantrasyonlara sahip kimyasal ajan (%15, 30 ve 45), farklı karbonizasyon süreleri (30, 60 ve 120 dk.) ve farklı sıcaklıklarda (500, 600, 750 ve 900°C) çalışılarak optimum üretim şartları belirlenmiş ve aktif karbon sentezlenmiştir. %30 K₂CO₃ konsantrasyonu, 60 dakika karbonizasyon süresi ve 900°C aktivasyon sıcaklığında 780,31 m²/g spesifik yüzey alanı elde edilmiştir (Sayın Z. E., vd., 2016).

500-700°C aralığında odun talaşı karbonize edilmiş ve K₂CO₃ ile emdirildikten sonra 300 cm³/dk. N₂ akışı altında 2.45GHz ısıtma hızındaki mikrodalga ile ısıtılmış, sonuçta gözenekli ve geniş yüzey alanlı aktif karbon sentezlenmiştir. Çalışmada kimyasal emdirme oranının üretilen aktif karbonun verime etkisi incelenmiş. 0,5 emdirme oranı 1,25’e çıkarıldığında verimde kademeli bir artış görülürken 1,25’ten sonraki emdirme oranlarında verimde düşüş gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin de aynı oranda etkilendiğini yapılan deneyler göstermiştir (1496m²/g) (Foo., vd., 2012).

Yapılan başka bir çalışmada zeytin çekirdeği kekinden aktif karbon hazırlamak için optimum şartlar belirlenmiş ve elde edilen nihai ürün adsorbent olarak kullanıma uygun bulunmuştur. Çalışmalar sonucunda en etkili parametrelerin aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresi olduğu ve sırasıyla 1095K ve 68 dakika optimal koşullar olarak belirlenmiştir (Baçaoui., vd., 2001).

4.1. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon, çok çeşitli başlangıç maddelerinden üretilmektedir. Ticari olarak üretilen aktif karbon için genel olarak kullanılan başlangıç maddeleri linyit, odun, kömür ve hindistan cevizidir. Ticari aktif karbonun özellikleri Tablo 4.1’de verilmiştir (Güngör, 2013). Ürünün yüzey özellikleri (kimyasal bileşim, yüzey alanı, gözeneklilik ve gözenek boyutu) seçilen hammaddeye bağlıdır. Bunun yanında karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon türü, bekleme süresi, kullanılan kimyasal ajan ve gaz tipi, elde edilen aktif karbonun yüzey özelliklerini etkilemektedir.

Tablo 4.1. Ticari aktif karbonun özellikleri.

Özellikler	Kömür AK (Toz)	Ağaç AK (Toz)	Hindistan cevizi AK (Toz)	Bu çalışma
Çap (mm)	0,7-2,5	0,5-2	0,4-3	0,5-1
Gözenek hacmi (cm ³ /g)	0,8-1,2	0,8-1,5	0,7-1	0,3-0,8
Spesifik yüzey alanı (m ² /g)	750-850	900-1200	590-1500	458-1313
Kül	≤%5	≤%6	≤%5	≤%5
Sertlik	≥%92	≥%90	≥%90	-
Sülfat	≤%0,1	≤%0,1	≤%0,075	≤%0,06
Klorür	≤%0,05	≤%0,025	≤%0,05	≤%0,4

Aktif karbon daha çok linyit ve kömürden üretilmektedir. Bu hammaddelerde yüksek miktarda inorganik madde içeriğinden dolayı demineralizasyonun sağlanması açısından üretim öncesi ve sonrası hammaddeye yıkama ve kurutma ön işlemi uygulanmaktadır. Bu işlem uzun ve maliyetli olması bakımından sürekli üretime uygun değildir (Akçakal, 2017). Bu nedenle yüksek performanslı ve sürekli üretime

uygun aktif karbonlar hazırlamak için yenilenebilir biokütle kaynak araştırmaları hız kesmeden devam etmektedir (Lopes, vd., 2021). Yenilenebilir biokütle kaynakları C, H, O ve N içeriği bakımından oldukça zengindir (Wong, vd., 2018). Ayrıca bu hammaddelerin yapısı selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriğinden oluşmaktadır (Gonza'lez- Garcı'a, 2018). Yenilenebilir (tarımsal) atıkların aktif karbon üretiminde kullanılmasının getirdiği avantajlar şu şekildedir;

- Hammadde temininin kolay ve ucuz olması
- Düşük inorganik madde içeriği
- Yüksek karbon içeriği
- Kullanılmış bir ürünün yeniden doğaya kazandırılması

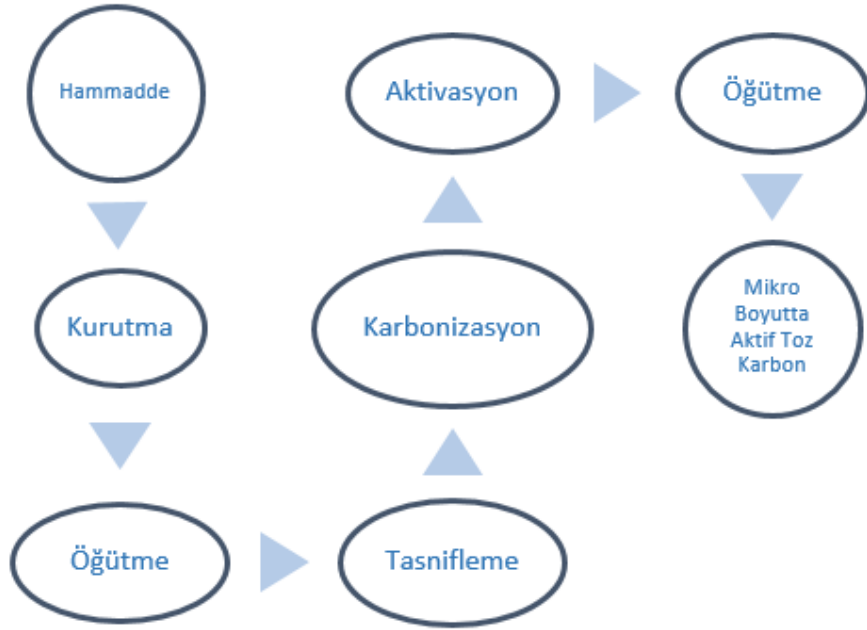
Aktif karbon üretiminde literatürde kullanılmış bazı tarımsal atıklar Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Aktif karbon üretiminde kullanılan tarımsal atıklar.

Tarımsal Kökenli Atık	Referans
Okaliptüs çekirdeği	Mopoung, vd., 2021
Badem ve portakal kabuğu	Hashemian, vd., 2014
Malt Küspesi	Lopes, vd., 2021
Hindistan Cevizi Kabuğu Lifi	Mohan vd. (2006)
Kayısı çekirdeği	Şentorun, vd., 2006
Pirinç Kabuğu	Montanher vd. (2005)
Zeytin çekirdeği	Akbulut, vd., 2023
Şeftali çekirdeği	Demiral, vd., 2020
Kozalak	Kazak, vd., 2020
Kiraz çekirdeği	Gerçel, vd., 2015
Zeytin yaprağı	Geylan, 2016
Pirina	İlçi, 2017
Limon ve portakal Kabuğu	Karapınar, 2022
Fındikkabuğu	Sayın, 2016
Şeker Kamışı Küspesi	Sutrisno vd., 2016
İğde çekirdeği	Korkut, 2018
Meyve kabukları	Türkmen, 2015
Meşe palamudu	Yakan, 2018

Biokütle kaynakları kullanımları başta çevresel olmak üzere birçok fayda sağladığından, bu kaynaklardan aktif karbon üretmek atıkların bertaraf edilmesi sorununa da katkı sağlayacaktır.

Aktif karbon üretim şeması Şekil 4.1’de gösterilmiştir. AK genel olarak karbonizasyon ve aktivasyon süreçlerini içeren fiziksel ve/veya kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilmektedir.



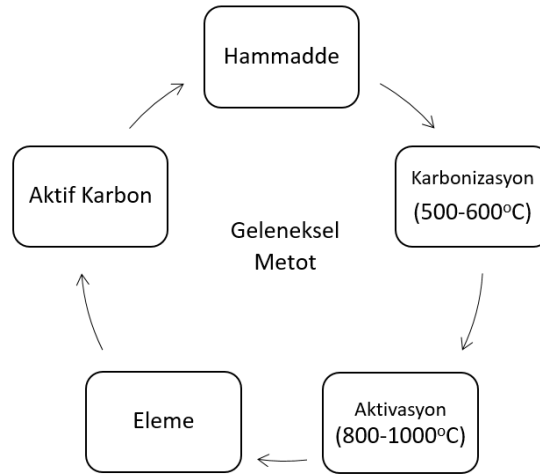
Şekil 4.1. Toz aktif karbon üretim diyagramı.

Karbonizasyon; aktivasyondan önce yapılan, hammaddeyi karbonca zenginleştirip gözenekli bir yapı elde etme basamağıdır (González-García, vd., 2013; González, vd., 2013). Bu basamakta ilk olarak nem ve molekül ağırlığı düşük uçucular (inorganik bileşenler) ardından hafif aromatikler ve son olarak hidrojen gazı açığa çıkar (Ali, vd., 2012). Nihai oluşan ürün sabit karbon yapıda bir iskelettir (Lewis, 1982). Karbonizasyon basamağında hammaddede kapalı da olsa bir gözenek gelişimi oluşmaktadır. Katran ile dolu olan bu gözenekleri açmak için bir aktivasyon süreci gereklidir. Karbonizasyon işleminde parametrelerin seçimi oldukça önemlidir çünkü bu basamak nihai oluşan üründe önemli bir etki bırakmaktadır. (Daud, vd., 2000). En önemli etkiye karbonizasyon sıcaklığı sahiptir. Bunun yanında ısıtma hızı, bekleme süresi, kullanılan gaz cinsi ve atmosfer koşulları (inert atmosfer) da ürün niteliği açısından önemli etkiye sahiptir (Ioannidou, vd., 2007).

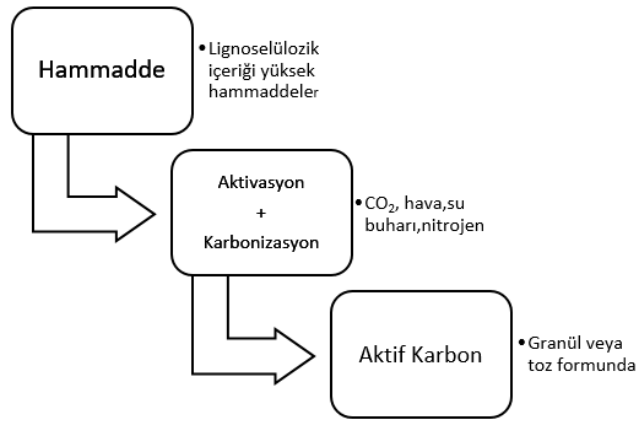
Hammadde, karbonizasyon aşaması olan ön işlem den geçirildikten sonra fiziksel veya kimyasal aktivasyon yöntemlerinden biri ya da ikisi ile aktive edilir. Aktivasyon işlemi, karbon siyahında (çar) kapalı olan gözeneklerin açılmasını aynı zamanda gözenek gelişimini sağlamaktadır. Yüksek sıcaklık (400-1000°C) ve inert atmosferde gerçekleştirilen bu işlem belli bir debi ile akan gazın oluşan karbon siyahına nüfus etmesiyle yapıdan uzaklaşan organik ve inorganik maddelerin oluşturduğu boşluklarda porozite oluşmasını sağlamaktadır.

4.1.1. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, yüksek sıcaklıklarda (600-1000°C) gerçekleştiği için termal/ısı aktivasyon adını da almaktadır (Varol, 2007). Bu aktivasyon tipinde hammadde 400-600°C' de kontrollü atmosfer ortamında (oksijensiz ortam) belirli bir gaz akışı ve bekletme süresinde tutulur. Karbon içeriği yüksek bir katının (karbon siyahı) oluştuğu bu basamak *karbonizasyon* olarak tanımlanmaktadır. Oluşan karbon siyahını gözenek gelişimi açısından zenginleştirmek ve ürün yüzey alanını genişletmek için karbon siyahına ikinci basamak olan *aktivasyon* işlemi uygulanmaktadır. Fiziksel aktivasyon için 800-1000°C sıcaklıkta CO₂, su buharı, asal gazlar ve karışımları kullanılmaktadır (Aksakal, 2021). Bu şekilde yapılan fiziksel aktivasyon iki basamaklı (geleneksel metot) olarak adlandırılırken tek basamakta yapılan fiziksel aktivasyon yöntemleri de literatürde mevcuttur (Şentorun, vd., 2006), (Gergova, vd., 1993) (Herevan, vd., 2013). Tek basamaklı ile yapılan aktivasyon yönteminde daha kısa sürede sonuç elde edilir. Bu yöntemde karbonizasyon ve aktivasyon aynı sıcaklıkta ve aynı anda tek seferde gerçekleştirilir. Geleneksel yöntem olan fiziksel aktivasyon basamakları Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Tek basamaklı fiziksel aktivasyon yöntemi Şekil 4.3'te şematik olarak gösterilmiştir.

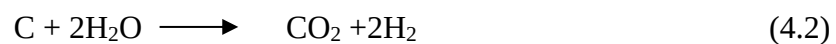


Şekil 4.2. İki basamaklı fiziksel aktivasyon akış şeması (Geleneksel metot).



Şekil 4.3. Tek basamaklı fiziksel aktivasyon.

Geleneksel metotta 300-600°C sıcaklık aralığında asal gazın bulunduğu (N₂, Ar) bir ortamda belirli bir süre bekletilen hammaddeden elde edilen çar, oda sıcaklığına kadar soğutulur. Karbonize olmuş ürün daha sonra 800-1000°C sıcaklık aralığında aktifleştirici ajan (CO₂, su buharı, asal gaz ve karışımları) ile belirli süre bekletildikten sonra nihai ürün elde edilir (Küçük, 2019). Bu sırada oluşan tepkimeler aşağıda verilmiştir. Yanma reaksiyonları ekzotermik tepkime sonucu oluşurken piroliz reaksiyonları endotermik tepkime sonucu oluşmaktadır (Varol, 2007).





Tek basamaklı metotta hammadde doğrudan yüksek sıcaklık fırınına verilir, aktifleştirici ajan (CO_2 , su buharı, asal gazlar) belirli bir akışta sisteme beslenir. Belirli bekleme süresinde (2-8 saat) karbonizasyon ve aktivasyon aynı anda gerçekleştirilmiş olur. Literatürde bu yöntem ile yapılan çalışmalar mevcuttur. Şentorun, vd., 2006 yılında kayısı çekirdeği ile yaptıkları çalışmada; hammadde 800°C ' de 4 saat su buharında bekletilmiş ve oluşan nihai ürünün (AK) yüzey alanı $1090 \text{ m}^2/\text{g}$ ' dir. Herewan, vd., 2013 yılında hem geleneksel hem de tek basamaklı metot ile AK üretmişlerdir. Oluşan ürünün yüzey alanları kıyaslandığında tek basamaklı metot ile elde edilen ürünün yüzey alanı daha yüksek çıkmıştır. 1993 yılında Gergova'nın yaptığı çalışmada farklı meyve çekirdeklerinden tek basamaklı yöntem ile AK üretilmiştir. Oluşan ürünlerin yüzey alanları $400\text{-}1200 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığındadır. Fiziksel aktivasyon ile yapılmış çalışmaların bir kısmı Tablo 4.3' de gösterilmiştir. Bu yöntem ile daha kısa sürede, daha düşük maliyetle, çevreye zararı minimum olan sürdürülebilir aktif karbon üretmek mümkündür. Fiziksel aktivasyon işleminde aktivasyon ajanı olarak CO_2 'in tercih edilme nedenlerini aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

- Oda sıcaklığında CO_2 'in reaksiyon vermemesi
- 800°C sıcaklığa kadar CO_2 düşük reaksiyon göstermektedir (Chowdhury, vd., 2013; Sekirifa, vd., 2013).
- Saf CO_2 maliyeti oldukça düşüktür.
- Nihai oluşan ürün geniş mikrogözenekli yapıya sahiptir.

Tablo 4.3. Literatürde raporlanan fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretimi.

Hammadde	Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	Karbonizasyon Süresi (dk.)	Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	Aktivasyon Süresi (dk)	Karbonizasyon Ajanı	Fiziksel Ajan	Bet (m ² /g)	Kaynaklar
Okalıptüs	500	120	500-600-700	120	-	Buhar	870.49	(Mopoung, S., vd., 2021)
Şeker kamışı küspesi	500	120	800	120	--	CO ₂	662	(Sutrisno vd., 2016)
Arpa posası	500	120	841	82		Buhar	917	(Lopes, vd., 2020)
Badem kabuğu (B) ve portakal kabuğu (P)	1200	60	500-700-1200	60	N ₂	CO ₂	BK-342 PK-240	(Hashemian, vd., 2014)
Kayısı çekirdeği	800	60	650-700-750- 800-850	240	N ₂	Buhar	1092	(Şentorun, vd., 2006)
Zeytin çekirdeği	600	60	850	60	N ₂	CO ₂ /Buhar	1187	(Roman, vd., 2008)
Zeytin çekirdeği	600	60	750	360	N ₂	Buhar	807	(Ghouma, vd., 2015).
Zeytin çekirdeği	-	-	1000	20-120	-	CO ₂	760	(Ioannou, vd., 2013))
Pirina	850	90	500	40	N ₂	Buhar/N ₂	914	(Galiatsatou, vd., 2002).
Zeytin atığı keki	400	60	850	60	N ₂	Buhar	1271	(Baçaoui, vd., 2001)

Yukarıdaki tabloda belirtilen çalışmalarda endüstri atıkları olan (tarımsal kökenli) çeşitli hammaddelerden fiziksel aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretilmiş ve ürün karakteristiğine etki eden parametreler irdelenmiştir. Bu doktora tez çalışmasında literatürden farklı olarak geleneksel üretim yöntemine alternatif tek basamaklı fiziksel aktivasyon yöntemi ile dinamik ve statik tip fırın kullanılarak sürdürülebilir aktif karbon üretimi yapılmıştır.

4.1.2. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon fiziksel aktivasyona göre daha düşük sıcaklıklarda (400-600°C) gerçekleşir. Kimyasal aktivasyonda KOH, ZnCl₂, H₂SO₄, Na₂CO₃, H₃PO₄, HNO₃ gibi hammaddeye belirli oranlarda emdirilen kimyasal ajanlar kullanılmaktadır. Kimyasal ajan iki şekilde uygulanır; ya doğrudan başlangıç maddesine emdirilir ya da karbonizasyon sonucu oluşan katı karbon siyahına emdirilerek aktivasyon, 500°C ve üzeri sıcaklıkta inert atmosfer koşullarında gerçekleşir. Her iki metotta farklı özelliklere sahip aktif karbon elde etmek mümkündür (Küçük, 2019).

Aktivasyonda kimyasal ajan kullanmanın amacı, hammaddeyi dehidrasyona ve bozunmaya uğratarak hammaddede gözenek gelişimini artırmaktır. Aynı zamanda bu kimyasal ajanlar, katran ve diğer yan ürünlerin çevreye yayılmasını önlemek için hammaddeye emdirilir (Donyanavard, 2022). Kimyasal maddeler hammaddeye belirli oranlarda emdirilir, bu emdirilme oranları ürünün gözenek boyutunu ve yüzey alanını etkilemektedir (Hageman, vd., 2019). Kullanılan aktivasyon ajanının konsantrasyonu artırılarak oluşan ürünün mikrogözenekliliği buna bağlı olarak yüzey alanı da artmaktadır (González-García, 2018). Hammaddede emdirilen kimyasal madde 100°C’de kurutulduktan sonra numune 400-1000°C sıcaklık aralığında inert atmosferde (N₂, Ar) bekletilir ve nihai ürün oluşumu gerçekleşir. Kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbon üzerindeki kimyasal madde yapıdan uzaklaştırılır (Sajjadi, 2019; González-García, 2018).

Tarımsal kökenli atık olan kayısı posalarından elde edilen aktif karbon ZnCl₂ ile aktive edilmiş ve bu aktif karbonlar metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin tespit edilmesinde kullanılmıştır. Kayısı posasından üretilen aktif karbonun, ZnCl₂ ile 1:1 impregnasyon oranında azot atmosferinde 500 °C’de üretildiği belirtilmiştir. Yüzey alanının 1060 m²/g, gözenek hacminin ise 0,7 cm³/g olduğu ve mezo gözenek yapısının mikro gözenek yapısından fazla olduğu belirtilmiştir (Önal, 2006).

Yapılan bir çalışmada toksin olmayan ve yenilenebilir karides kabukları 800°C’ de karbonlaştırılmış ve nanoporoz potasyum aktif karbon (K-AC) elde etmek için KOH aktivasyonuna tabi tutulmuştur (Guo, vd., 2019). KOH ile aktive edilmiş K-AC; FTIR, XRD, BET, SEM ve TEM ile karakterize edilmiştir. Söz konusu çalışmada kullanılan sıcaklığın yüksek olması, yapılan karbonizasyon işleminin süresi ve aktivasyon için kullanılan kimyasal ajan, sonuç ürün olan aktif karbonun yüzey alanı artışına önemli oranda etki etmiştir. Elde edilen ürünün birim yüzey alanı BET (**B**ranuer **E**mmet **T**eller tekniği) ile 3160 m²/g olarak belirlenmiştir.

Odunsu biokütle olan huş ağacından hazırlanan aktif karbon, önce hammaddeye fosforik asit emdirilmesi ve 600°C’de piroliz yapıldıktan sonra oluşan ürüne buhar aktivasyonu yapılması suretiyle elde edilmiştir. Hem kimyasal aktivasyon hem de fiziksel aktivasyonun (fizikokimyasal) uygulanmasıyla oluşan ürünün yüzey alanının oldukça yüksek değerlere çıktığı görülmüştür. En yüksek birim yüzey alanı 1:1 emdirme oranında 600°C’de elde edilmiş olup 1360 m²/g olarak raporlanmıştır (Björnbom, vd., 2006).

Üzüm küspesinin fosforik asit ile farklı oranlarda emdirilmesi (1:1, 2:1, 3:1, 5:1) ve karbonizasyon sıcaklığı (400, 500, 600°C) gibi süreç değişkenlerinde üretilen aktif karbonun en yüksek birim yüzey alanı (1455 m²/g) 400 °C’ de ve 5:1 emdirme oranı ile elde edilmiştir (Güngör, 2010).

Portakal posası, 500 °C’ de 3:1 oranında ZnCl₂ impregnasyonu ile aktive edilmiş, elde edilen aktif karbonun yüzey alanı ve adsorplama kapasiteleri belirlenmiştir. Geniş yüzey alanı (1779 m²/g), adsorplama kapasitesi yüksek (71,94 mg/g⁻¹) değerler rapor edilmiştir (Angın, vd. 2020).

Yapılan bir başka çalışmada ise 2 mm’den küçük şeftali çekirdeklerine 1:1 oranında ZnCl₂ ile emdirme işlemi uygulanmış ve hazırlanan numune 105 °C’ de 24 saat kurutulmuştur. Ardından numuneye 500-700 °C aralığında 24 saat karbonizasyon yapılmıştır. 500 °C’ de en yüksek birim yüzey alanı (1776 m²/g) elde edilmiştir (Uysal, vd., 2014).

Kimyasal aktivasyonun gerçekleşme sıcaklığı fiziksel aktivasyona göre avantaj sağlasa da üretim esnasında kullanılan kimyasal maddelerin çevre için bir kirlilik faktörü olduğu ortadır. Kimyasal aktivasyonun fiziksel aktivasyona göre avantajları ve dezavantajlarını sıralayacak olursak;

Avantajları;

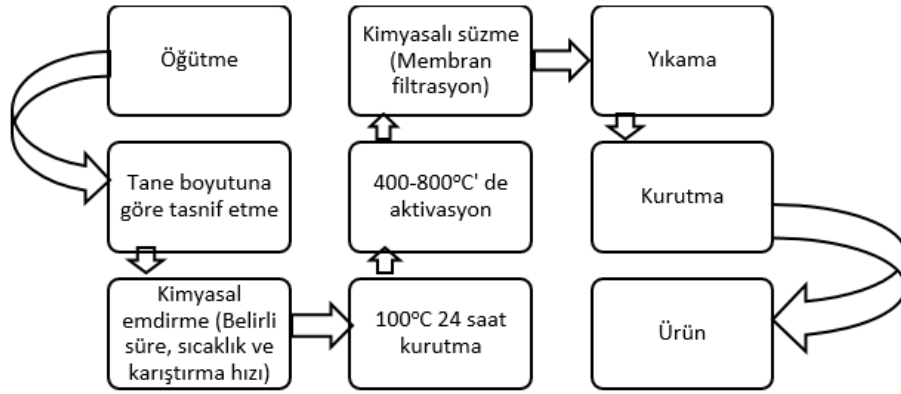
- Düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi,
- Geniş yüzey alanı ve gözenek hacmi elde edilmesi ve
- Kullanılan kimyasal reaktifin ürünün mikro gözenek yapısını artırmasıdır.

Dezavantajları ise;

- Kullanılan kimyasalların çevreye zarar vermesi ve toksik etkisi
- Üretim sonrası kalan kimyasal maddenin saklanması, depolanması ve geri kazanılmasının önemli bir sorun olması
- Kullanılan kimyasal maddelerden dolayı da maliyetin yüksek olması
- Hammadde hazırlığının ve prosesin birden fazla basamakta gerçekleşiyor olması.*

1. Hammaddeye kimyasal maddenin emdirilmesi
2. Numunenin 100 oC' de 24 saat etüvde kurutulması
3. Kurutulan numune, yüksek sıcaklık fırınında aktivasyon işleminin gerçekleşmesi için belirli bir süre bekletilir
4. Elde edilen üründen (AK) kimyasal maddenin uzaklaştırılması (saf su ile yıkanması)
5. Yıkanan ürünün 100oC' de 24 saat etüvde kurutulması
6. Aktif karbon elde edilmesi

Kimyasal aktivasyon akış diyagramı Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Kimyasal aktivasyon akış şeması.

4.2. Aktif Karbonun Kullanılabilirliğini Test Eden Karakterizasyon Teknikleri

Bu çalışmada hammaddeye ve optimum şartlarda elde edilen aktif karbona proximate (kısa) analizler uygulanmıştır. MSE Furnace markalı kül fırınında kül tayini, Register your BINDER markalı etüvde nem tayini yapılmıştır.

4.2.1. Nem tayini

Bu çalışmada kullanılan zeytin çekirdeğinin nem tayini Register your BINDER markalı etüvde yapılmıştır. Hammadde, tartımı yapıldıktan sonra 70°C'de etüvde 1 gün bekletilmiş, sonuçlar aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (ASTM D4607).

$$C = (A - B) \quad (4.4)$$

$$Nem \ içeriği = \frac{Cx100}{A} \quad (4.5)$$

A= Yaş numune (g)

B= Kurutulmuş numune (g)

4.2.2. Kül tayini

Kül analizi sabit tartıma gelinceye kadar numuneyi kül fırınında yakma işlemidir. Metot literatürden faydalananarak oluşturulmuştur (Karaçetin, 2011; ASTM D4607). 1 g numune kroze konulur ve 650°C'de MSE Furnace markalı kül fırınında 3 saat bekletildikten sonra fırından çıkarılarak soğumaya bırakılır tartımı yapılarak kül miktarı hesaplanır. Kül miktarı aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (Akçakal, 2017).

$$TK = [(A - B) / (C - B)] \times 100 \quad (4.6)$$

TK= Toplam kül miktarı

A= Kül ile birlikte kroze ağırlığı (g)

B= Boş kroze kütlesi (g)

C= Numune ile birlikte kroze ağırlığı (g)

4.2.3. Uçucu madde tayini

Uçucu madde miktarı için sabit tartıma gelinceye kadar numuneden 1gr alınarak kül fırınında 950 ± 50 °C’ de 7 dk bekletilir ve tartımı yapılarak sonuçlar kaydedilir (Arslan, 2018). Aşağıdaki formülle numunedeki uçucu madde miktarı hesaplanmıştır (Karaçetin, 2011; ASTM D4607).

$$\% \text{UM} = [(A-B) / (A-C)] \times 100 \quad (4.7)$$

UM= Uçucu madde

A= Numune ile birlikte kapaklı kroze kütlesi (g)

B= Kapaklı kroze ile geride kalan madde kütlesi (g)

C= Kapaklı boş kroze kütlesi (g)

4.2.4. BET (Brunauer- Emmett- Teller) analizi

BET yüzey alanı, aktif karbonu karakterize eden en önemli analiz tekniğidir. BET analizi yapılırken ortamda asal gaz (He, Ar, N₂) ve ortam sıcaklığı 200-400°C aralığında olmalıdır. BET, gazların numune üzerindeki tek tabakadan oluşan fiziksel adsorpsiyonundan oluşmaktadır (Akçakal, 2017). Bu analiz, aktif karbonun spesifik yüzey alanını, gözenek boyut dağılımını ve gözenek hacmini test eder. Üründe mikrogözeneklilik ne kadar fazlaysa ürünün spesifik yüzey alanı da o kadar fazladır. Spesifik yüzey alanı geniş olan aktif karbonların kullanım alanı ve verimliliği de artmaktadır.

Uygulanan aktivasyon yöntemi, kullanılan aktivasyon ajanı, gözenek gelişimini ve yüzey alanını önemli derecede etkilemektedir. Hammaddeye emdirilen kimyasal ajanın emdirilme oranı da yüzey alanını kayda değer biçimde etkilemektedir (Ozdemir, vd., 2014). Ticari olarak kullanılan aktif karbonların yüzey alanları 400-1500 m²/g arasında değişmektedir (Otowa, vd., 1993; Güngör, 2013). Bilimsel olarak yapılan çalışmalarda aktif karbonun yüzey alanı değeri 1000-3000 m²/g civarındadır (Guo, vd., 2019; Angın, vd., 2020; Heidarinejad, vd., 2019). Stephen Brunauer, Paul Emmet ve

Edward Teller 1938 yılında BET tekniğini geliştirmişlerdir. İrving Langmuir tekniği daha da geliştirilerek Langmuir izotermi denklemini elde etmiştir (Hwang, vd., 2011).

BET denklemi;

$$\frac{\frac{p}{p_o}}{n_m \left(1 - \frac{p}{p_o}\right)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \frac{c-1}{n_m \cdot c} \frac{p}{p_o} \quad (4.8)$$

Olarak ifade edilir. Bu denklemdeki;

$\frac{p}{p_o}$ = Bağlı denge basıncını

n_m = Tek tabaka kapasitesi (mg/g)

c = Adsorplama gücüne bağlı sabit

BET eğrisi (p/p_o) / $n_m(1-p/p_o)$ değerleri ile oluşmaktadır. $0,05 < p/p_o < 0,35$ değer aralığı ile lineer bir eğri oluşturulur. n_m ifadesi de yüzey alanı değerini gösterir (Küçük, 2019).

$$A = n_m \cdot L \cdot a_m \quad (4.9)$$

A = Toplam yüzey alanı

L = Avagadro sayısı

a_m = Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan (m^2)

4.2.5. FTIR analizi (Fourier transform spektroskopisi)

FTIR analizi, aktif karbonun yüzey kimyası ve fonksiyonel grupları hakkında bilgi veren analiz tekniğidir. Aktif karbonun adsorpsiyon özelliğini ortaya koyan karboksil, hidroksil ve karbonil gruplarının dalga boyu değeri FTIR analizi ile test edilir (Bansal ve Goyal, 2005). FTIR, elektromanyetik radyasyonla ya da diğer radyasyon (UV) çeşitlerinin ısı farkını kullanarak ölçüm yapan tekniktir. Numune üzerine gönderilen ışık kaynağı numunedeki molekül yapısının dönme, titreşim veya elektronik özelliklerinde değişim gösterir. Dönme ve titreşim seviyelerindeki farklılıkları IR spektroskopisi, elektronik değişimleri UV spektroskopisi incelemektedir (Küçük, 2019). İnfrared spektroskopisi oluşan ürünün geçirgenliğe karşı dalga boyu (500-4500

nm) değer aralığını verir. Belli bir değer aralığında (400- 1200 nm) olan dalga boyu parmak izi denilen spektrumları oluşturur.

4.2.6. X-ışınları difraksiyon analizi (XRD)

Her malzeme kendine özgü bir kristal yapı ve atomik dizilime sahiptir. XRD, üretilen malzeme üzerine gönderilen X ışınlarının malzemenin özelliğine göre kırınım yasasına dayanır. X ışınları difraksiyon analizi, Bragg eşitliği (4.10) kullanılarak malzemenin kalitatif değeri hakkında bilgi verir.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (4.10)$$

n: Kırınım mertebesi (n: 1,2,3, ...),

λ : X ışının dalga boyu

d: Düzlemler arası mesafe

θ : X ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısıdır (Yaşar, 2009).

4.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM)

Malzemelerin yapısında gözle görülemeyen mikro hatta nano boyuttaki kısımları inceleyebilmek için mercekler geliştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 1965 yılında ilk kez kullanılmıştır. SEM yüksek enerjili elektronların numune üzerine gönderilmesiyle elektronlar ile numunenin atomları birleşimi sonucu uygun alıcı ile görüntü oluşturmaktadır. Ürünün morfolojisi (gözenek boyutu) ve EDS ile de kimyasal bileşimi hakkında bilgi verir (Kaur, 2015; Goldstein, 2017).



5. MALZEME VE METOT

Deneylerde hammadde olarak belli boyutlarda zeytin çekirdeği kullanılmıştır. Bu deneysel araştırmada kullanılan zeytin çekirdeğinin, gerçekleştirilen kısa (proximate) analizler sonucunda %9,54 nem miktarı, %2,20 kül miktarı, %69,76 uçucu madde miktarı ve %18 sabit karbon içerdiği belirlenmiştir (Tablo 5.1). Yürütülen çalışmalar, zeytin çekirdeği hammaddesinin düşük kül içeriği, nispeten yüksek sabit karbon içeriği ve %10'nun altında nem içeriği ile karakterize edildiğini göstermektedir (Balasundram, vd., 2017; Ahmad, vd., 2017). Bu analiz sonuçları, söz konusu hammaddenin aktif karbon üretimi için uygun bir materyal olduğunu öne sürmektedir (Akçakal, 2017). Bu deneysel çalışmada kullanılan malzeme ve ekipman kullanım amacıyla birlikte Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Hammaddenin kısa (proximate) analiz sonuçları.

Kısa (proximate) analiz	% oran
Nem miktarı	9,54
Kül miktarı	2,70
Uçucu madde miktarı	69,76
Sabit karbon değeri	18,00

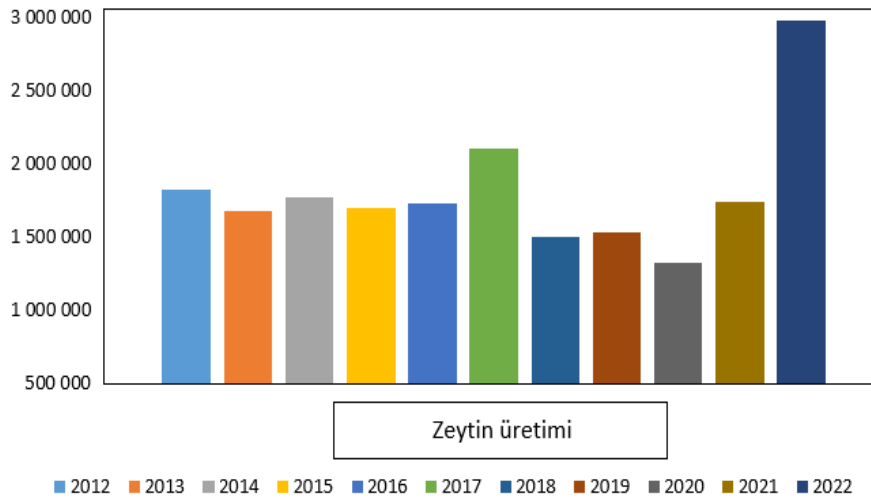
Tablo 5.2. Deneysel çalışmalar.

Kullanılan malzeme ve cihazlar	Kullanım amacı
Zeytin çekirdeği	Hammadde
Protherm marka 1600 °C'ye kadar çıkabilen ısıtma hızı ayarı yapılabilen atmosfer kontrollü yatay tip statik ve döner fırın	Karbonizasyon ve aktivasyon işleminde
N ₂ gazı	Karbonizasyon işleminde
CO ₂ gazı	Aktivasyon işleminde
JEOL JSM-6060 LV markalı SEM cihazı	Numune analiz işleminde
FEI marka Quanta FEG 450 model Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) (yüksek çözünürlük görüntüsü)	Numune analiz işleminde
SHIMADZU IR Prestige 21 markalı FTIR cihazı	Numune analiz işleminde
Rigaku D/Max-2200/PC markalı X-ışını difraktometre cihazı	Numune analiz işleminde
MICROMERITICS GEMINI VII 2390t markalı Brunauer- Emmett- Teller (BET) cihazı	Numune analiz işleminde
LECO, CHNS-932 markalı elementel analiz cihazı	Numune analiz işleminde
Kaiser Raman RXN1 markalı Raman cihazı	Numune analiz işleminde
Register your BINDER markalı etüv cihazı	Hammaddenin kurutulması ve nem tayininde
MSE Furnace markalı kül fırını	Kül tayininde

5.1. Hammadde

Zeytin çekirdeği (*Olea europaea*), Oleaceae ailesine ait bir türdür ve genellikle yağ ve salamura (yemelik) olarak kullanılmaktadır. Zeytin, günümüzde hala popüler bir besin ve endüstriyel ürün olarak kullanımını sürdürmektedir. Bu tür, özellikle Akdeniz iklimine uygun ortamlarda yetişmekle birlikte, Akdeniz ülkelerinin yanı sıra diğer coğrafyalarda da yetiştirme potansiyeline sahiptir. Zeytin ağaçları, her mevsim yeşil yapraklı olup, genellikle 10 metreye kadar uzanan bir boyuta ulaşabilirler. Bu ağaçlar, uzun ömürlüdür ve en az 2000 yıl yaşayabilme kapasitesine sahiptirler. Zeytin ağacı, tarihsel ve kültürel açıdan zengin bir geçmişe sahip olup, Akdeniz bölgesindeki birçok

ülkede önemli bir tarım ürünü olarak kabul edilmektedir (Karakaş, 2017). Zeytin ağacının her bir kısmı, dünya genelinde verimli bir şekilde kullanılmaktadır. Zeytinin etli kısmından elde edilen zeytinyağı üretiminden sonra kalan yan ürünler, çeşitli sektörlerde değerlendirilmektedir. Pirina, gübre üretiminde ve sabun üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca, zeytin ağacının keresteleri mobilya sanayisinde kullanılmakta, yaprakları eczacılık ve hayvan yemi üretiminde değerlendirilmektedir. Zeytin çekirdeği, günümüzde birçok işletme tarafından cüzi miktarlarda alınarak yakıt olarak kullanılmaktadır. Bu, zeytin endüstrisinin sürdürülebilir bir yaklaşım benimsemesini sağlayarak atık ürünlerin ekonomik ve çevresel anlamda değerlendirilmesine katkı sağlar. Zeytin ağacının bütün bileşenlerinin kullanımı, ekonomik açıdan faydalı ve çevre dostu bir tarım uygulamasını destekler. TÜİK verilerine göre son on yılda zeytin üretimi verileri Şekil 5.1’de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Türkiye’de son on yılda üretilen zeytinin yıllara göre dağılımı (TÜİK).

Zeytin üretiminin önümüzdeki yıllarda da artacağı TÜİK verileriyle açıkça ortadadır. Türkiye, dünya zeytin üreticisi ülkeler arasında önemli bir konumda bulunmaktadır. Ağaç varlığı bakımından dördüncü sırada yer alması, zeytin ağaçlarının yaygın olarak yetiştirildiğini ve ülkenin bu alanda zengin bir biyoçeşitliliğe sahip olduğunu göstermektedir. Türkiye’nin zeytin alanı bakımından altıncı sırada bulunması, zeytin tarımının geniş bir arazi üzerinde gerçekleştirildiğini ve üretimin önemli bir kısmını kapsadığını göstermektedir. Dünya zeytinyağı üretimine %8 oranında katkıda bulunması, Türkiye’nin zeytin endüstrisinin küresel ölçekte önemli bir aktör olduğunu

göstermektedir. Sofralık zeytin üretiminde İspanya'dan sonra ikinci sırayı alması, Türkiye'nin sofralık zeytin üretimindeki güçlü konumunu vurgulamaktadır. Ayrıca, tüketimde birinci sırada yer alması, Türkiye'nin zeytin ve zeytinyağı kültürünün yerel tüketim alışkanlıklarında önemli bir rol oynadığını göstermektedir (Çetin ve Mete, 2006).

Zeytin çekirdeği, zeytin meyvesinin yağ açısından zengin etli kısmının altında bulunan ve Türkiye'de 1500 tonun üzerinde yan ürün olarak elde edilen bir bileşendir. Yüksek değerli yapısal bileşenlere sahip olan zeytin çekirdeği, birçok işletme tarafından yakacak olarak kullanılmaktadır. Ancak, bu yan ürünün potansiyelini daha etkili bir şekilde değerlendirmek, üretim ve tüketim dengesi olan zeytinin çevresel ve ekonomik katkılarını artırmak amacıyla, bu doktora tezi projesi öncelikli olarak zeytin çekirdeğini aktif karbona dönüştürme üzerine odaklanmaktadır. Bu süreç, sürdürülebilir bir yaklaşımı benimseyerek, atık ürünlerin yeniden kullanılabilir ve çevresel etkileri en aza indirilebilir bir formda değerlendirilmesini amaçlamaktadır. Bu doktora tezi projesi, zeytin endüstrisi açısından hem ekonomik hem de çevresel açıdan olumlu etkiler sağlama potansiyeline sahip bir araştırma alanını ele almaktadır.

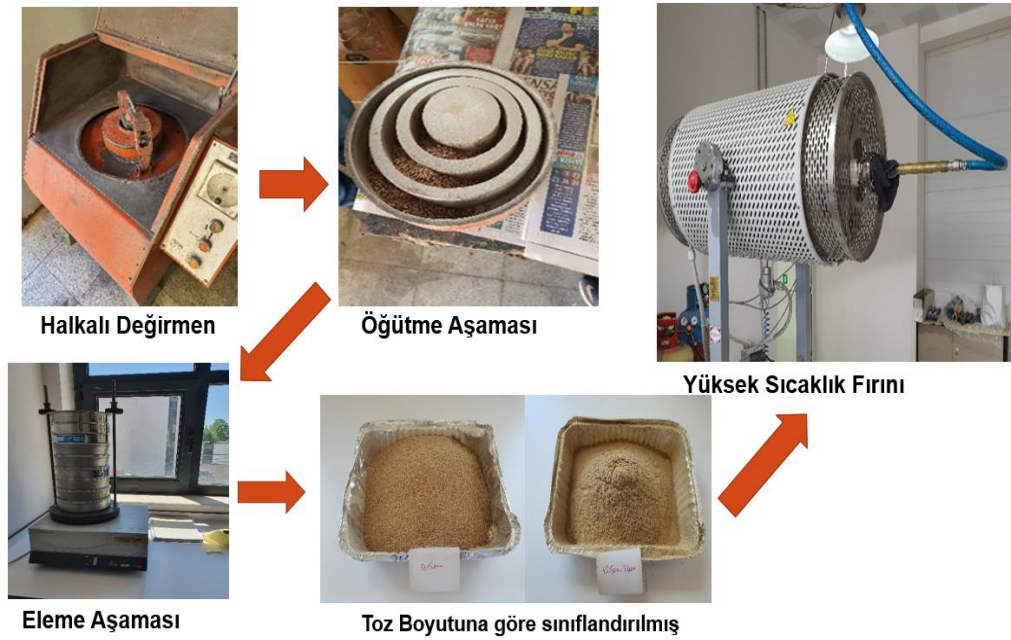
5.2. Deneysel Yöntem

Geniş yüzey alanlı, kuvvetli çekim gücüne sahip gözenekli toz formunda bir malzeme üretimi için kullanılan hammadde aşağıda (Şekil 5.2) gösterilmiştir. Zeytin çekirdeği olan bu hammadde, Sakarya'nın Pamukova ilçesinde konumlanan Mekece Işık Zeytinyağı Üretim Tesisinden tedarik edilmiştir. Bu tesis, zeytin işleme süreçlerinden elde edilen çekirdekleri kullanarak gözenekli yapıya sahip bir malzemenin üretimine olanak tanıyan bir kaynak sağlamaktadır. Bu malzeme genellikle geniş uygulama alanlarına sahip olan gözenekli malzemelerin (Aktif karbon) üretiminde kullanılmakta olup, çeşitli endüstriyel ve bilimsel alanlarda kullanılabilecek özelliklere sahiptir.



Şekil 5.2 a) Zeytin çekirdeklerinin alındığı işletme, b) Soldaki pirina, sağdaki pirinadan ayrılmış zeytin çekirdeği.

Üretim tesisi tarafından pirinadan ayrılmış zeytin çekirdekleri (Şekil 5.2 (a)), belirli boyutlara getirildikten sonra numune, tesis laboratuvarından alınmıştır. Laboratuvar koşullarında, numuneler 70°C'de 24 saat süresince etüvde kurutulmuş, ardından halkalı bir değirmende öğütülmüş ve tane boyutlarına göre tasnif edilmiştir (Şekil 5.3). Bu tasnif işlemi sonucunda, hammadde 53µm-150µm, 0,15mm ve 1-3 mm aralıklarında olmak üzere üç farklı boyuta göre sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırma işlemi, malzemenin özelliklerini belirli boyut aralıklarına göre analiz etmek ve istenen özelliklere sahip fraksiyonları izole etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu aşamalar, malzemenin üretim sürecinde belirli özelliklere sahip partiküllerin elde edilmesini sağlamak adına önemlidir.



Şekil 5.3 Hammadenin piroliz öncesi hazırlık süreçleri.

Aktif karbon üretimi iki basamakta gerçekleşir, karbonizasyon ve aktivasyon sürecidir. Karbonizasyon; hammadde, oksijenle ayrıştırılmış bir şekilde muhafaza edilir, genellikle 400-700°C sıcaklıklarda bekletilir. Bu süreçte organik özellikler karbona dönüşür. Karbonizasyon, aktivasyon için ilk gözenek yapısını elde ederek ve mekanik olarak dayanıklı olan karbonunun ilk üretilme basamağıdır.

Karbonlaştırmanın ardından, malzeme genellikle bir aktivasyon adımı tabi tutulur. Bu adım, çeşitli gazların (genellikle buhar, karbon dioksit veya azot) belirli bir debi ile sisteme akmasıyla, karbonun yüzey genişlemesini artırır ve mikro/nano gözenekler oluşturur. Aktivasyon işlemi, karbonun adsorpsiyonunu artırır.

Bu deneysel çalışmada, fiziksel aktivasyonun etkisi üzerine odaklanılmıştır. Literatürde, karbonizasyon sürecinin fiziksel aktivasyonu da kapsadığı çalışmalar bulunmaktadır. (Geylan F. M., 2016; Saleem vd., 2019; El-Sheikh AH., vd., 2011; Şentorun, 2006). Deneylerde statik ve dinamik tip fırın sistemlerinin her ikisinde de ayrı ayrı, hem iki aşamalı (geleneksel yöntem) hem de tek aşamalı fiziksel aktivasyonla üretim yöntemleri incelenmiştir. Statik sistemle yapılan deneysel çalışmalarda, 0,15 mm tane boyutundaki ürünlerin özgül yüzey alanının daha geniş olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, dinamik sistemle gerçekleştirilen çalışmalarda, 0,15 mm tane boyutuna sahip hammadde kullanılarak deneylere devam edilmiştir. Statik sistemdeki bulguların dinamik sistemde de geçerli olup olmadığını anlamak için aynı tane boyutundaki (0,15 mm) hammaddenin fiziksel aktivasyon sürecinin daha geniş bir özgül yüzey alanına nasıl etki ettiği ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir (bkz. Bölüm 6 Şekil 6.3). Geleneksel yöntemle üretimde, karbonizasyon aşamasında N₂ gazı, aktivasyon aşamasında ise CO₂ gazı kullanılmıştır. Ancak, nihai ürüne gaz etkisinin daha ayrıntılı bir şekilde incelenmesi için karbonizasyon ve aktivasyon aşamalarında CO₂ gazı kullanılmıştır. Elde edilen ürünlerin karakterizasyon analizleri yapılmış ve çevreci bir yaklaşımla ekonomik üretimi destekleyen üretim yöntemi belirlenmiştir. Çevreci bir yaklaşımla ekonomik üretimi destekleyen üretim metodu belirlendiğinde, bu süreç, sürdürülebilirlik, enerji verimliliği ve malzemenin genel performansı gibi faktörleri dikkate alarak çevresel etkileri en aza indirirken aynı zamanda ekonomik açıdan verimli bir üretim süreci oluşturmayı amaçlar. Bu tür bir çerçeve, endüstriyel uygulamalarda çevresel ve ekonomik sürdürülebilirliği sağlamak adına önemlidir. Üretim metotları Şekil 5.4'te verilmiştir. Deneyde kullanılan numunelerin tane boyutu, gaz türü, karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıkları, fırın tipi (statik ve dinamik) farklı

olduğundan numunelere kodlar verilmiştir (Akbulut, vd., 2023). Numune isimleri;
S05271(N-C)---S15271(N-C)---S05371(N-C)---S15371(N-C)---S06271(N-C)---
S16271(N-C)---S06371(N-C)---S16371(N-C)---S06271(C-C)---S16271(C-C)--
S08281(N-C)---S07281(N-C)---S083(C)---S183(C)---S093(C)---S193(C)----D54---
D62---D63---D64---D72---D73---D74---D82---D83---D84---D93---D8281(N-C).

Örnek adlandırma aşağıdaki gibi yapılmıştır;

S05271(N-C);

S: Statik fırın

0: 0,15 mm tane boyutu

52: 500 °C' de N₂ gazında 2 saat karbonizasyon gerçekleşmiş

71: 700 °C' de 1 saat CO₂ gazında aktivasyon gerçekleşmiş

N-C: N₂ gazında karbonizasyon, CO₂ gazında aktivasyon gerçekleşmiş.

S183(C);

S: Statik fırın

1: 1-3 mm tane boyutu

83: 800 °C' de CO₂ gazı akışında 3 saat bekletilerek karbonizasyon ve aktivasyon tek basamakta gerçekleşmiş.

C: karbonizasyon ve aktivasyon CO₂ gazı ile gerçekleşmiş.

D93; (Dinamik sistemde sadece 0,15 mm tane boyutu ve CO₂ gazı kullanılmıştır).

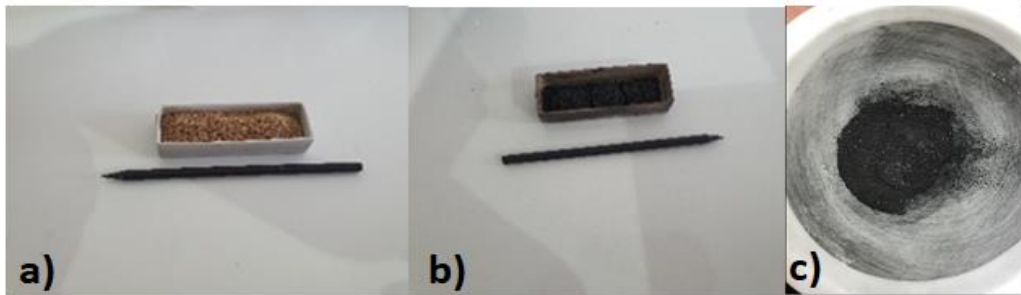
D: Dinamik fırın

93: 900 °C' de 3 saat CO₂ akışında bekletilerek karbonizasyon ve aktivasyon tek basamakta gerçekleşmiş.

DİNAMİK SİSTEM			
TEK BASAMAKLI METOT	SICAKLIK(°C)	KARBONİZASYON	AKTİVASYON
	500	4 sa. CO ₂	
	600	2 ve 3 sa. CO ₂	
	700	2 ve 3 sa. CO ₂	
	800	2 ve 3 sa. CO ₂	
GELENEKSEL METOT	800	2 sa. N ₂	1 sa. CO ₂
STATİK SİSTEM			
GELENEKSEL METOT	500	2 sa. N ₂	700°C 1 sa. CO ₂
	600		
	700		800°C 1 sa. CO ₂
	800		
TEK BASAMAKLI METOT	800	3 sa. CO ₂	
	900		

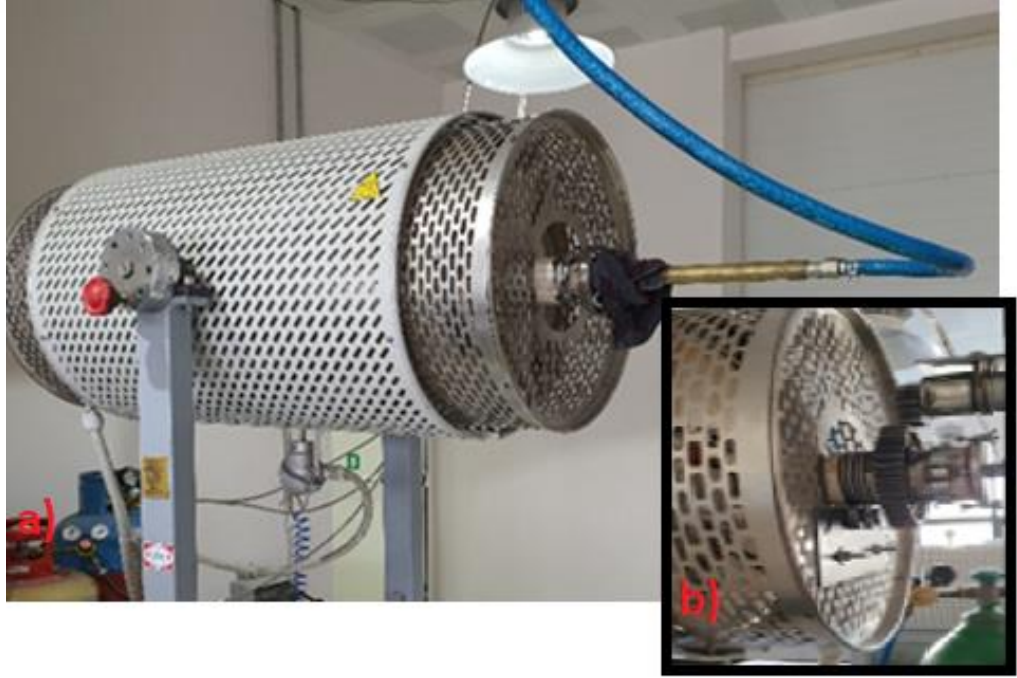
Şekil 5.4. Aktif karbon üretim metotları.

Hammadde statik tip fırın sisteminde (Şekil 5.5 (a)) önce karbonizasyon işlemine tabi tutularak karbon dışı elementler hammaddeden uzaklaştırılmış ve karbon yapısı elde edilmiştir (Şekil 5.5(b)). Hammadde, iki farklı tane boyutu (1-3 mm ve 0,15 mm) ve iki farklı sıcaklık (500- 600 °C) aralığında 2 ve 3 saat azot (N₂) atmosferinde bekletilerek gözenek gelişimi oluşturulmuştur. Oluşan karbon siyahı 700 °C’ de 1 saat CO₂ akışında aktive edilerek gözenekli ve geniş yüzey alanlı aktif karbona dönüştürülmüştür. Karbonizasyonda gaz etkisini incelemek için hammadde 600 °C’ de 2 saat CO₂ akışında 700°C’de 1 saat CO₂ akışında tutulmuştur. Geleneksel metotta yüksek sıcaklıklar ile deneyler yapılmış ve sıcaklığın ürüne olan etkisi incelenmiştir. 700 ve 800°C sıcaklıkta 2 saat N₂ gazı akışında bekletilen numune 800 °C’ de 1 saat CO₂ aktivasyonuna tabi tutulmuştur.



Şekil 5.5. Hammadde (a), karbon siyahı (b), aktif karbon (c).

Aktif karbon üretimini tek basamaklı fiziksel aktivasyon yöntemi ile basitleştirmek mümkündür. Hammadde; 800, 900 ve 1000 °C sıcaklıkta 3 saat CO₂ akışında bekletilerek zeytin çekirdeğinden aktif karbon elde edilmiştir (Şekil 5.5 (c)). Oluşan ürünlerin test ve karakterizasyon analizleri yapılmış ve statik tip fırın sisteminde optimum koşullar tek basamaklı yöntem ile elde edilmiştir. Dinamik tip fırın sisteminde (Şekil 5.6 (b)) geleneksel metot ve tek basamaklı metotun her ikisi de çalışılmıştır. 800°C’ de 2 saat N₂ akışında bekletilen numune 800°C’ de 1 saat CO₂ akışında aktive edilmiştir. Tek basamaklı metotta ise 500°C’ de 4 saat, 600°C’ de 2-3-4 saat, 700°C’ de 2-3-4 saat 800°C’de 2-3-4 saat 900°C’de 3 saat CO₂ akışında bekletilen numunelerden üretilen aktif karbonların (Şekil 5.7) verimleri hesaplanıp, test ve analizleri yapılmıştır. Dinamik tip fırın sisteminde optimum koşullar tek basamaklı yöntem ile elde edilmiştir (Şekil 5.7).



Şekil 5.6. a) Statik sistem, b) Dinamik sistem.



Şekil 5.7. Dinamik sistemde Aktif Karbon üretimi.

5.3. Karakterizasyon Testleri

Aktif karbonlar, pirinç malzemesinden oluşan havanda öğütülüp toz haline getirilerek analiz için hazırlanmıştır. Bu işlem, malzemenin homojen bir formda analiz edilmesini ve laboratuvar testlerinin daha hassas ve tekrarlanabilir olmasını sağlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir. BET analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM’ da yapılmıştır. MICROMERITICS GEMINI VII 2390t markalı cihazda BET analizleri yapılmış olup Tablo 5.4’de sonuçlar gösterilmiştir. Sakarya Üniversitesi’ nde JEOL JSM-6060 LV markalı cihazda SEM görüntüleri, Rigaku D/Max-2200/PC markalı X-ışını difraktometre cihazı ile XRD analizi, SHIMADZU IR Prestige 21 markalı cihaz ile FTIR spektroskopisi analizi, Kaiser Raman RXN1, markalı cihaz ile RAMAN spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Orta Doğu Teknik Üniversitesi’ nde (ODTÜ), LECO, CHNS-932 markalı cihazda elementel analiz yapılmıştır.

5.3.1. BET analizi

Zeytin çekirdeğinden elde edilen aktif karbonların en önemli karakteristik özelliği olan yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve gözenek boyutu Afyon Kocatepe Üniversitesi

Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM)' da MICROMERITICS GEMINI VII 2390t markalı cihazda spesifik yüzey alanı analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 6.1'de verilmiştir.

5.3.2. Verim hesabı (%)

Elde edilen nihai ürünlerin aktivasyon öncesi ve sonrası tartımı gerçekleştirilmiş ve bu bilgiler kullanılarak ürünün verimi hesaplanmıştır. Bu adım, aktivasyon sürecinin etkinliğini değerlendirmek ve malzemenin aktivasyon sonrasında elde edilen ağırlık değişimini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon öncesi ve sonrası tartımlar, aktivasyon işleminin malzemenin özelliklerini nasıl etkilediğini ve özellikle gözenek gelişimiyle ilgili değişiklikleri incelemeyi sağlar. Aktivasyon işlemi genellikle malzemenin iç yapısını değiştirir ve bu da tartım sonuçlarında belirgin bir farka neden olabilir. Ürün verimi genellikle aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$Verim(\%) = \frac{\text{Aktivasyon sonrası kütle}}{\text{Aktivasyon öncesi Kütle}} \times 100 \quad (5.1)$$

Bu formül, aktivasyon sonrası elde edilen kütle ile aktivasyon öncesi başlangıç kütle arasındaki oranı hesaplar ve bu oranı yüzde olarak ifade eder.

5.3.3. FTIR analizi

Aktif karbonların yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde SHIMADZU IR Prestige 21 markalı cihazda yüzey fonksiyonel testi yapılmıştır. Hammaddenin ve üretilen AK'nun FTIR analizi yapılarak oluşan grupların değerlendirilmesi yapılmıştır.

5.3.4. XRD analizi

Amorf yapıya sahip aktif karbonların atomik dizilimini belirlemek amacıyla Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bölümünde Rigaku D/Max-2200/PC markalı X-ışını difraktometre cihazı ile XRD analizi yapılmıştır.

5.3.5. RAMAN analizi

Elde edilen aktif karbonların kızılötesi spektroskopik analizini desteklemek amacıyla Sakarya Üniversitesi Araştırma Geliştirme Merkezi'nde (SARGEM) Kaiser Raman RXN1 markalı cihaz ile RAMAN spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Raman spektroskopisi, moleküler titreşim ve rotasyon seviyelerine dayanarak örneklerin moleküler yapılarını karakterize etmek için kullanılan bir analiz tekniğidir. Kızılötesi

spektroskopinin sağladığı bilgilerle birlikte, Raman spektroskopisi, karbonun farklı formlarını ve yapılarını daha ayrıntılı bir şekilde inceleme imkanı sunar.

5.3.6. SEM ve EDX analizleri

Hammadde ve aktif karbonların gözenek morfolojisi ve yüzey morfolojisini belirlemek amacıyla Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bölümünde JEOL JSM-6060 LV markalı cihazda SEM görüntüleri alınmıştır. Hammaddenin ve hem dinamik sistem hem de statik sistem ile elde edilmiş aktif karbonların SEM görüntüleri Bölüm 6’da verilmiştir.

5.3.7. Elementel analiz

Organik atığın yapısında bulunan karbon elementinin aktif karbona dönüştüğünde elde edilen ürünün karbon elementinin artışı test etmek amacıyla, hammadde ve elde edilen aktif karbona Orta Doğu Teknik Üniversitesi’nde (ODTÜ), LECO, CHNS-932 markalı cihazda elementel analiz yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 6.2’ de gösterilmiştir.

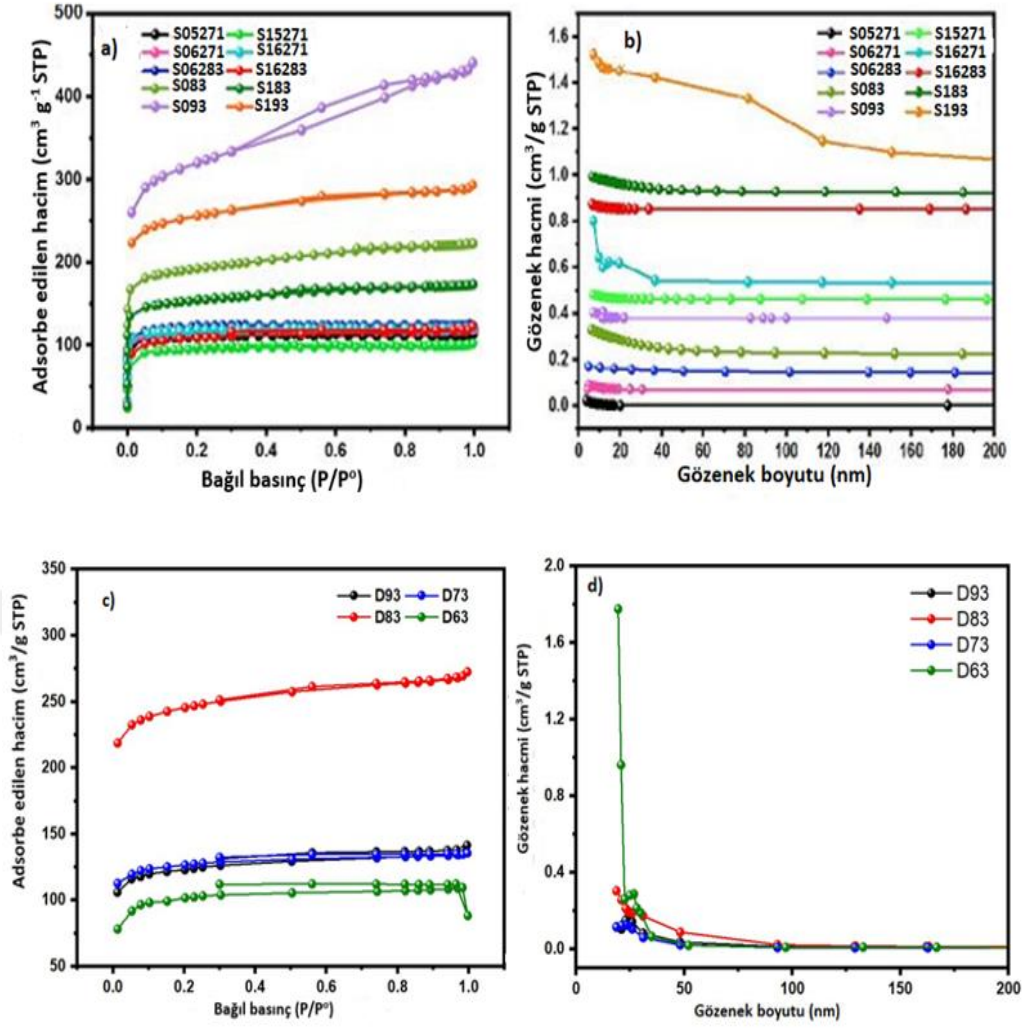
6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Aktif Karbonun BET Yüzey Alanı Analizi

Zeytin çekirdeğinden elde edilen aktif karbonların en önemli karakteristik özelliği olan yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, gözenek boyutu ve verim sonuçları Tablo 6.1’de gösterilmiştir. Aktif karbon üretiminde karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklığı sürecin en önemli parametrelerindedir. Tablo 6.1’deki spesifik yüzey alanı değerleri dolayısıyla gözenek oluşumu sıcaklık artışıyla belli bir noktaya kadar artmaktadır. Statik sistemde 900 °C sıcaklıkta en yüksek spesifik yüzey alanı elde edilirken dinamik sistemde 800 °C’de elde edilmiştir. Statik sistemde 1000 °C’de ürünün spesifik yüzey alanında ve buna bağlı olarak gözenek hacminde düşüş gözlenmiştir. Dinamik sistemde ise 900 °C’de yüzey alanında ve gözenek hacminde düşüş gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda aktif karbonun içyapısı değişebilir ve bu, malzemenin özelliklerini etkileyebilir. Yüksek sıcaklıklar, gözenekli yapıdaki ince duvarların birbirine kaynaşmasına neden olabilir. Bu durum, genel yüzey alanını ve gözenek hacmini azaltabilir. Bu nedenle, aktif karbon üretim sürecinde sıcaklık kontrolü önemlidir. Literatürde yapılan çalışmalarda bu sonuçları destekler niteliktedir (İlçi, 2017; Charola, vd., 2019; Sulaiman, vd., 2018; Küçük, 2019). Optimal sıcaklık koşulları, istenilen gözenek yapısını ve yüzey alanını korumak için belirlenmelidir. Tablo 6.1’ de en yüksek yüzey alanlı (0,15 mm boyutlu hammaddenin statik tip fırın sisteminde 3 sa. CO₂ gazı akışında bekletilmesi) ‘S093(C)’ numunesinin Şekil 6.1 (a)’da düşük bağıl basıncı (p/p^0) gösterdiği ortadır. Bu ilişki adsorpsiyondaki artışa bağlı olarak mikro gözenek gelişimine atfedilebilir. Şekil 6.1 (a)’da ki izoterm eğrileri mikro gözenekli yapısından dolayı IUPAC sınıflandırmasında Tip I ve IV sınıfına dahil edilebilir. S193’ün yapısı mezo gözeneklidir. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri incelendiğinde IUPAC’a göre Tip IV olarak sınıflandırılabilir, bu sonuç elde edilen nihai ürünün (AK’un) gözenekli yapıda olduğunu ortaya koymaktadır. Diğer izoterm (adsorpsiyon-desorpsiyon) eğrileri IUPAC’a göre Tip I olarak tanımlanabilir ve bu sınıfta olan AK’ların mikro gözenekli olduğu söylenebilir (Akbulut, vd., 2023; Kim, vd., 2018). Şekil 6.1(b)’de AK’un 500 °C karbonizasyon sıcaklığında yüzey alanı 305 m²/g, 900 °C sıcaklıkta (karbonizasyon+aktivasyon)

yüzey alanı 1313 m²/g'dır. Dinamik sistemde Üretilen AK'ların gözenek dağılımı ve bağıl basıncı gösteren grafik Şekil 6.1 (c-d)'de gösterilmiştir. (0,15 mm boyutlu hammaddenin dinamik tip fırın sisteminde 3 sa. CO₂ gazı akışında bekletilmesi) 'D83 (C)' numunesi en yüksek yüzey alanı göstermiş olup düşük bağıl basınç değerlerine sahiptir (Şekil 6.1 (c)). Dinamik sistemdeki numunelerin izoterm eğrileri IUPAC'a göre Tip I ve Tip IV olarak tanımlanabilir. D83(C) eğrisi mezogözenekli, diğer eğriler mikrogözeneklidir. Sıcaklık artışıyla hammaddede ki uçucuların hızlıca yapıyı terk etmesi oluşan üründe daha fazla yüzey alanı oluşumuna neden olurken buna bağlı olarak gözenek hacminde de artış olmaktadır (Akbulut, vd., 2023).

Elde edilen nihai ürünlerin aktivasyon öncesi ve sonrası tartımı gerçekleştirilmiş ve bu bilgiler kullanılarak ürünün verimi hesaplanmıştır. Yüksek verim, aktivasyon sürecinin etkili olduğunu ve istenilen özelliklerin elde edildiğini gösterir. Tablo 6.1'de gösterilen ürün verimleri, sıcaklığın artmasıyla birlikte aktif karbon (AK) veriminde bir düşüş olduğunu göstermektedir. Bu durum, sıcaklıktaki artışın uçucu maddelerin yapıdan daha hızlı uzaklaşması ve dolayısıyla aktif karbonun verimini azaltmasıyla ilişkilidir (Akçakal, 2017; Karacan ve Karacan, 2014; Sayın ve ark., 2016).



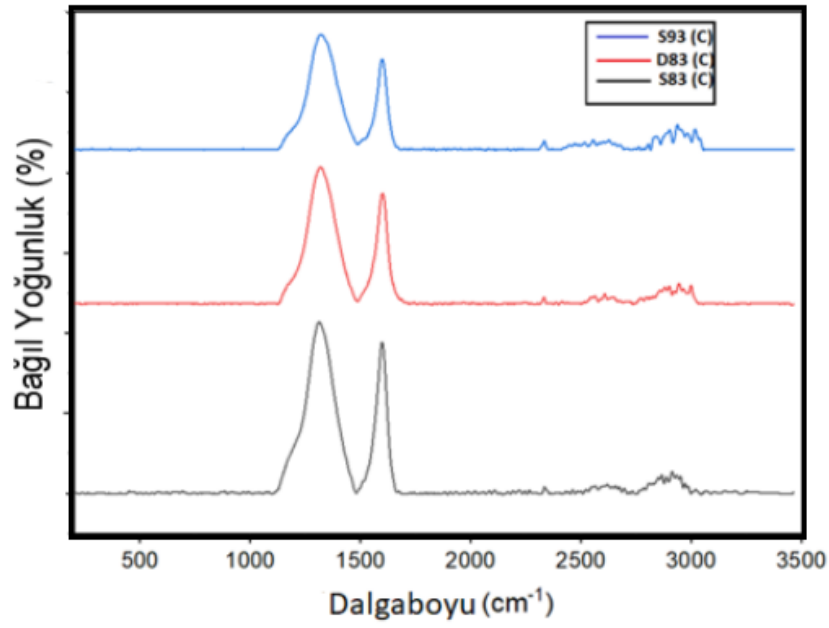
Şekil 6.1. a) Statik sistemde sentezlenen AK'un bağıl basınca bağlı adsorpsiyon analizi ve b) gözenek boyut dağılımı (Akbulut, vd., 2023), c) Dinamik sistemde sentezlenen AK'un bağıl basınca bağlı adsorpsiyon analizi ve d) gözenek boyut dağılımı.

Tablo 6.1. Aktif karbonun BET (Brunauer- Emmett- Teller) analizi ve verim sonuçları.

Numune	Spesifik yüzey alanı (m ² /g)	Mikro gözenek hacmi (cm ³ /g)	Gözenek boyutu (nm)	Verim (%)
ZÇS0-5271 (N-C)	354	0,133	2,3	25
ZÇS0-5371 (N-C)	450	0,165	2,1	27
ZÇS0-6271 (N-C)	373	0,147	2,3	25
ZÇS0-6371 (N-C)	442	0,168	2,1	24
ZÇS1-5271 (N-C)	305	0,116	2,8	29
ZÇS1-5371 (N-C)	352	0,134	1,3	28
ZÇS1-6271 (N-C)	349	0,145	2,4	27
ZÇS1-6371 (N-C)	310	0,115	1,5	28
ZÇS0-83 (C)	631	0,210	3,3	20
ZÇS0-92 (C)	577	0,313	3,1	14
ZÇS0-93 (C)	1313	0,778	2,3	14
ZÇS0-13 (C)	869	0,52	2,4	15
ZÇS1-83 (C)	503	0,186	3,2	25
ZÇS1-92 (C)	1.006	0,592	3,4	21
ZÇS1-93 (C)	1049	0,681	3,8	21
ZÇS1-6271 (C-C)	377	0,139	3,2	28
ZÇS0-6283 (C-C)	826	0,311	3,8	23
ZÇS0-7271 (N-C)	342	0,122	1,9	33
ZÇS0-8281 (N-C)	485	0,188	2,1	23
ZÇS0-62 (N)	11	0,002	2,0	27
ZÇD0-62 (N)	273	0,099	1,2	27
ZÇD-54 (C)	387	0,145	2,0	29
ZÇD-63 (C)	330	0,122	1,6	27
ZÇD-64 (C)	234	0,112	2,9	27
ZÇD-72 (C)	458	0,170	2,1	31
ZÇD-73 (C)	407	0,166	2,1	25
ZÇD-74 (C)	398	0,208	3,0	24
ZÇD-82 (C)	663	0,255	2,0	21
ZÇD-83 (C)	788	0,317	2,1	18
ZÇD-84 (C)	472	0,257	3,3	17
ZÇD-93 (C)	398	0,219	3,5	12
ZÇD-8281 (N-C)	536	0,194	2,1	23

6.2. Aktif Karbonun RAMAN Analizi

Kızılötesi spektroskopinin sağladığı bilgilerle birlikte, Raman spektroskopisi, karbonun farklı formlarını ve yapılarını daha ayrıntılı bir şekilde inceleme imkânı sunar. Hem dinamik hem de statik fırın sisteminde elde edilen aktif karbonun Raman analizleri Şekil 6.2’de gösterilmiştir.



Şekil 6.2. Aktif karbonun RAMAN analizi.

Zeytin çekirdeklerinden 800 ve 900 °C’ de statik ve dinamik fırın tiplerinde fiziksel aktivasyon (CO₂) yöntemiyle elde edilen aktif karbonların RAMAN spektrumları Şekil 6.2’de gösterilmiştir. 1430 cm⁻¹ ve 1570 cm⁻¹ bantlarında sırasıyla D ve G bandı bulunmaktadır.

Birçok karbonlu malzemede gözlemlenen iki tipik tepe noktası, 3 numunede de ölçülmüştür.

D Piki (1430 cm⁻¹): Bu pik, malzemenin düzensiz kusurlarına karşılık gelir. Daha düşük dalga sayısına sahip olması, karbon yapısındaki bazı düzensizlikleri veya kusurları temsil eder.

G Bandı (1570-1600 cm⁻¹): Bu bandın ortaya çıkması, malzemenin grafit karakteristiğini belirtir. G bandı, karbon yapısındaki kristalin yapının bir göstergesidir. Grafit numunesiyle kıyasladığımızda, grafit oluşumunda pikler 2700 cm⁻¹ üzerindeki bantlarda oluşmaktadır (Al-ogaili, vd., 2021).

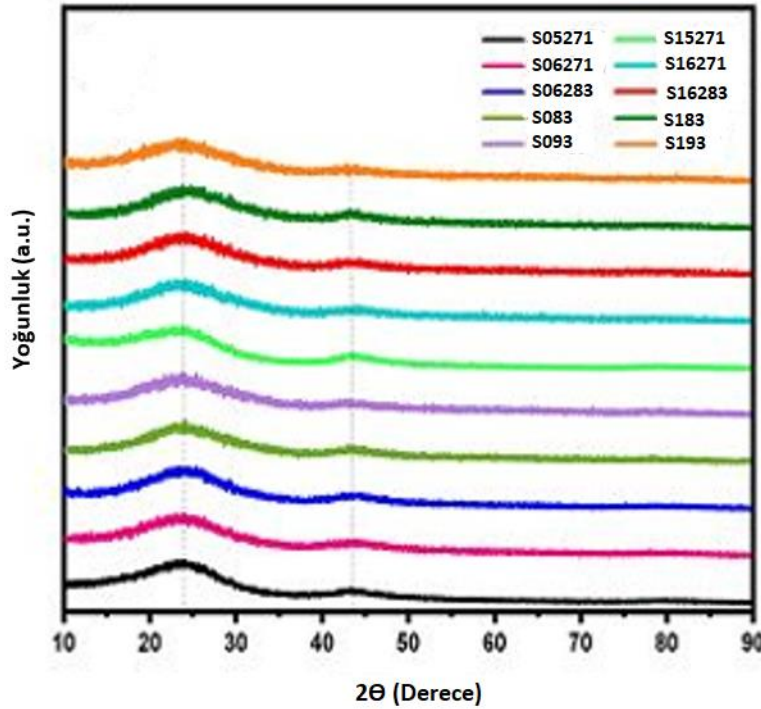
C=C Bağlarına Karşılık Gelen Gerilme (1538 cm⁻¹): Bu değer, malzemedeki C=C bağlarının gerilmesini temsil eder. C=C bağlarının mevcudiyeti, malzemenin kimyasal yapısını belirler.

ID/IG Oranı: Bu oran, malzemenin amorflik derecesini gösterir. Daha yüksek bir ID/IG oranı, malzemenin daha fazla amorf olduğunu ve düzensizliklere sahip olduğunu gösterir (Mopoung, vd., 2021).

800 ve 900 °C' de her iki fırın tipinde de ID/IG oranı birbirine oldukça yakın değerdedir. Bu durum, farklı sıcaklık ve fırın tipine rağmen malzemenin benzer amorf karakteristiklere sahip olduğunu göstermektedir.

6.3. Aktif Karbonun XRD Analizi

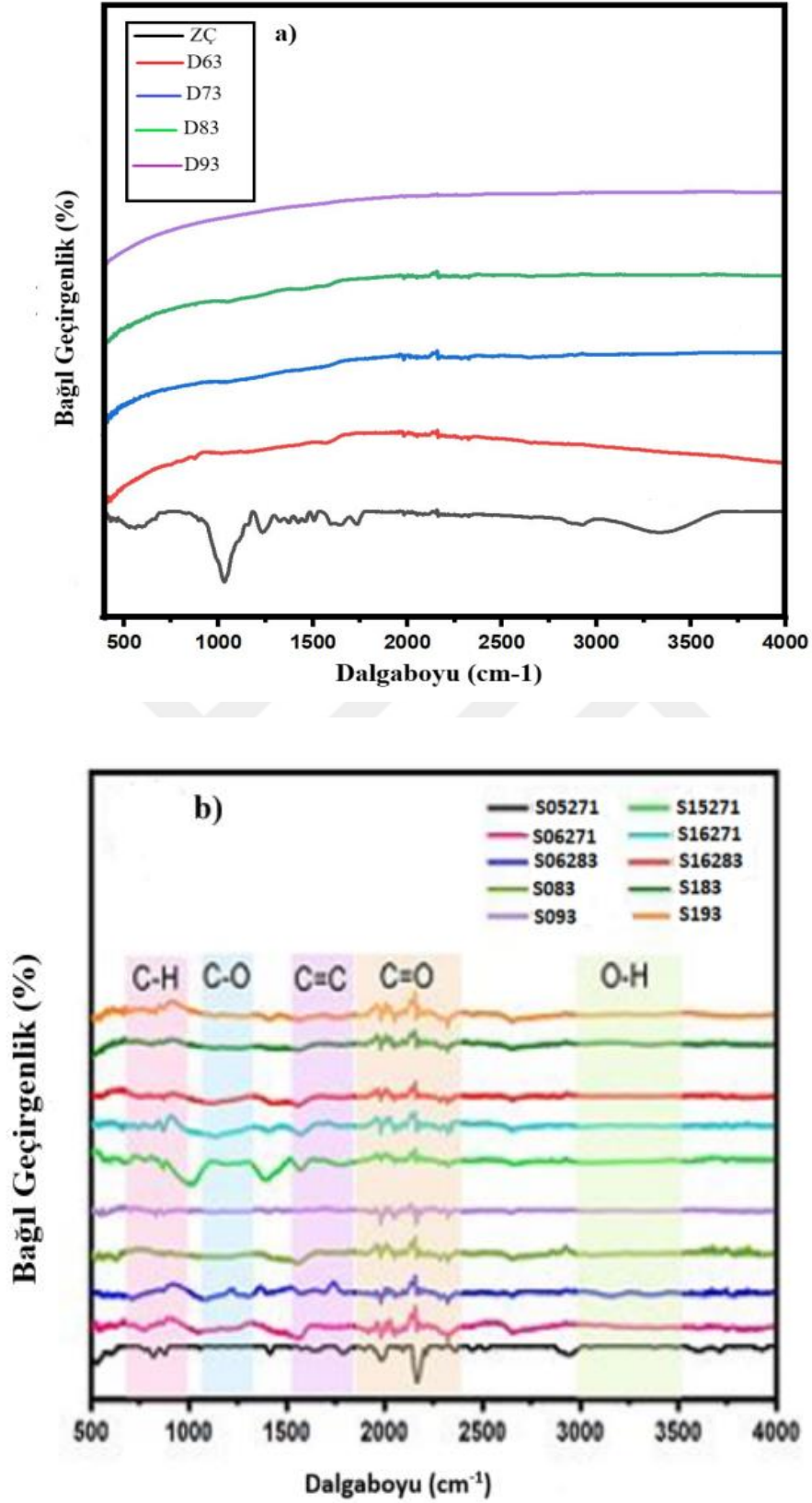
Geleneksel metot ve tek basamaklı metot ile hazırlanan aktif karbon malzemelerinin X-ışını kırınım modeli Şekil 6.3'te gösterilmiştir. Aktif karbon ürünlerinin hepsinin amorf yapılı olduğu açıkça ortadır. $2\theta = 23^\circ$ ve $43,82^\circ$ iki geniş kırınım pikleri (002) (100) ile ilgilidir ve AK' nun amorf yapıda olduğunu gösterir (Akbulut, vd., 2023; Yang, vd., 2016). Aktivasyon sıcaklığının artmasıyla 002 tepe yoğunluğunun asimetri derecesi azalmaktadır. CO₂ aktivasyonu işlemiyle grafit yapı tahrip olur dolayısıyla XRD bantları rastgele yönlendirilmiş aromatik grafen benzeri tabakalardan meydana gelir (Akbulut, vd., 2023; Mallick, vd., 2020; Mopoung, vd., 2021). Grafit yapının tahrip olmasıyla kalan karbon tabakaları düzensiz yapı gösterir. Bu sonuçlar RAMAN spektroskopisi ile uyum içindedir (Mopoung, vd., 2021).



Şekil 6.3. Aktif karbonun XRD analizi (Akbulut, vd., 2023).

6.4. Aktif Karbonun FTIR Analizi

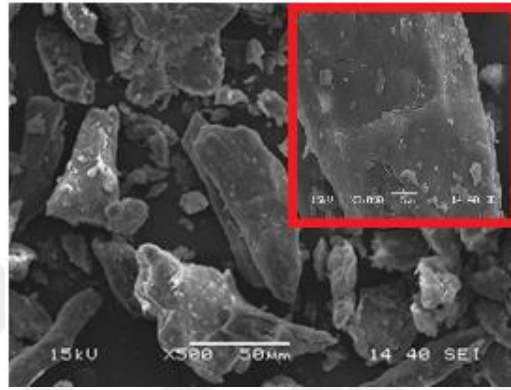
Zeytin çekirdeği ve zeytin çekirdeğinden üretilen AK'ların dinamik ve statik fırın tiplerine ait sonuçları Şekil 6.4 a) ve b)'de gösterilmiştir. Zeytin çekirdeğinin yapısını selüloz, hemiselüloz ve lignin oluşturmaktadır. Şekil 6.4 a)'da zeytin çekirdeğine (ZÇ) ait 3250-3500 cm^{-1} bantları O-H gerilimine atfedilir. Bu bant, hammaddeden kaynaklı nem, ZÇ'ne ait selülozik yapıdan kaynaklı hidroksil (OH) gruplarından kaynaklanabileceği gibi 3200-3550 cm^{-1} bant aralığına sahip alkol ve fenol gruplarına da atfedilir (Küçük, 2019). 1500-1584 cm^{-1} arasındaki bantlar C-C bağları ile ilişkilidir (Akbulut, vd., 2023; Ahmed, vd., 2019). Dinamik tip fırın sisteminde bu bağların 600 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta olduğu gözlemlenirken (D63), statik tip fırında bu bağlar 500 $^{\circ}\text{C}$ karbonizasyon ve 700 $^{\circ}\text{C}$ aktivasyon (S05271) aşamasından sonra oluşmaya başlamıştır. Dinamik tip fırın sisteminde sıcaklık yükselmesiyle bu bağ gerilmeleri gittikçe azalmakta dolayısıyla yapıda bir çökme meydana gelmektedir. D93 numunesinde C-C adsorban bandının bulunmaması bununla ilişkilendirilmiştir. 3611 ve 3748 cm^{-1} bantları S05271 kodlu numuneyi göstermektedir. Bu bantlar OH gruplarına atfedilmiştir. 1985 ile 2375 cm^{-1} bantları CO_2 aktivasyonu altında esterlerde, ketonlarda, aldehitlerde $\text{C}=\text{O}$ gerilmesine atfedilmiştir. Aromatik bir halka olan C-O bandı 1100 cm^{-1} ile 1300 cm^{-1} aralığına karşılık gelir. 1114 cm^{-1} ' de ki pik noktası eterlerde bulunan C-O-C gerilmesine atfedilirken, 1584 cm^{-1} ' de ki pik C-C bandının gerilmesiyle açıklanabilir (Akbulut, vd., 2023; Ahmed, vd., 2019).



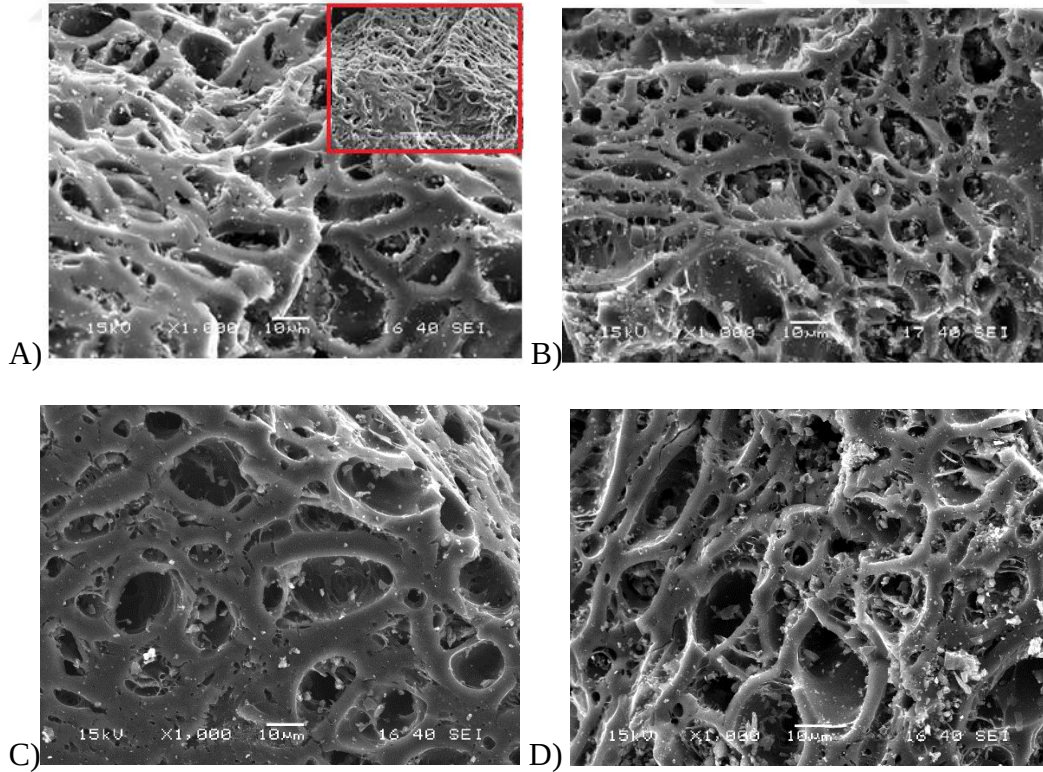
Şekil 6.4. a) Dinamik sistemde elde edilen aktif karbonun FTIR Analizi. b) Statik sistemde elde edilen aktif karbonun FTIR analizi (Akbulut, vd., 2023).

6.5. Aktif Karbonun SEM Morfolojisi

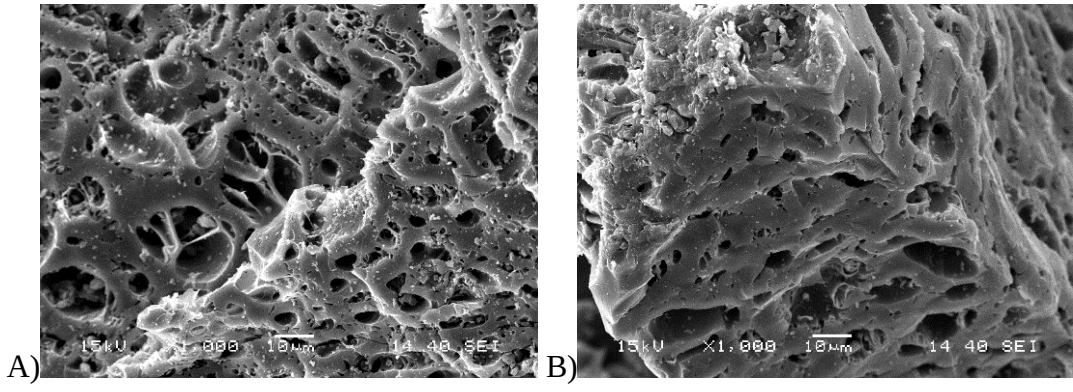
Aktif karbon numunelerini, hammadde ve oluşan ürün morfolojisi bakımından değerlendirmek için SEM cihazı ile ürünün yapısal (porozite/gözeneklilik) özellikleri incelenmiştir. Aktif karbonun yüzey alanı, porozlu yapısı ve geçirgenliği birçok parametreye bağlıdır. Üretim yöntemleri ve kullanılan sıcaklık AK'un yüzey özelliklerini etkileyen önemli parametrelerdir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006). Bu çalışmada AK'un yüzey özellikleri hakkında bilgi edinmek için SEM görüntüleri incelenmiştir.



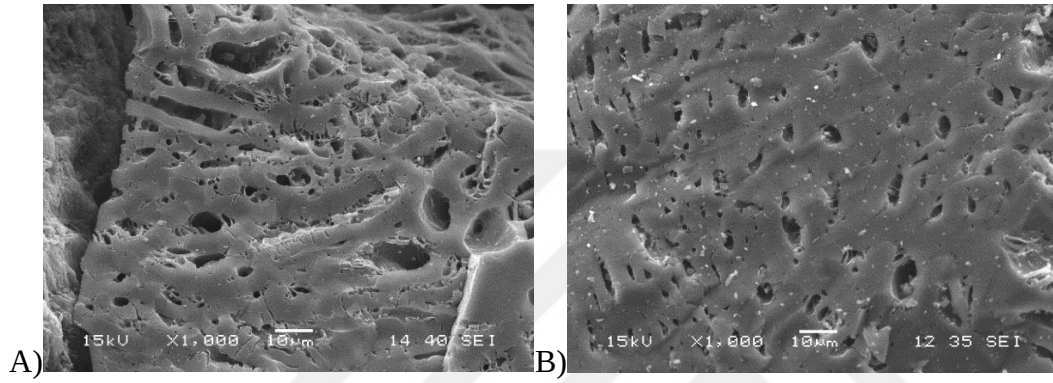
Şekil 6.5. Zeytin çekirdeğinin (hammadde) SEM görüntüsü.



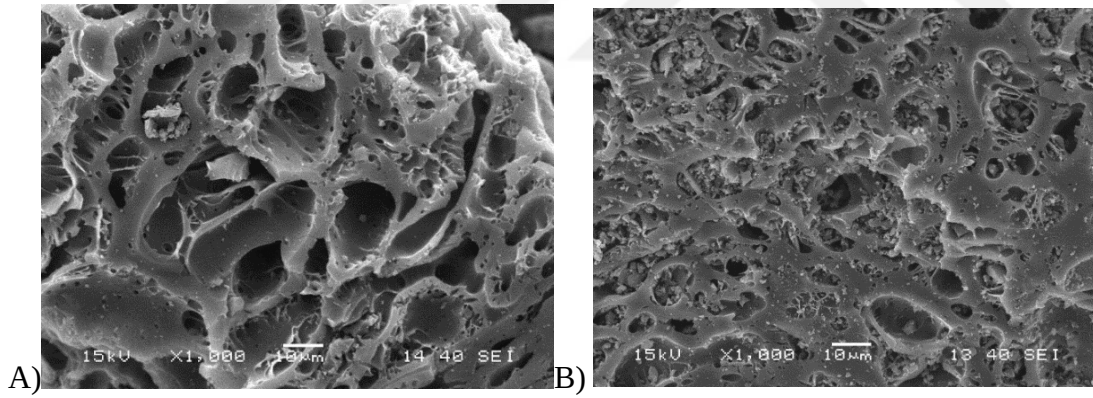
Şekil 6.6. A) S05371(N-C), B) S15371, C) S06371(N-C), D) S16371(N-C) numunelerin SEM görüntüleri.



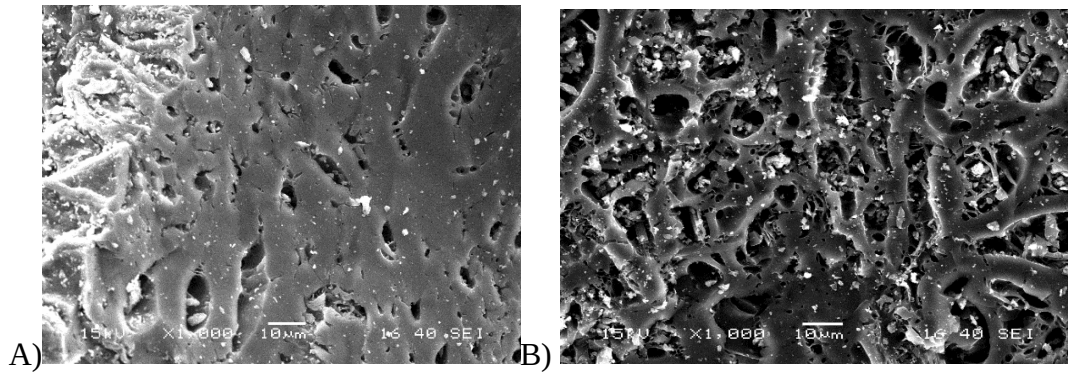
Şekil 6.7. A) D83(C), B) S083(C).



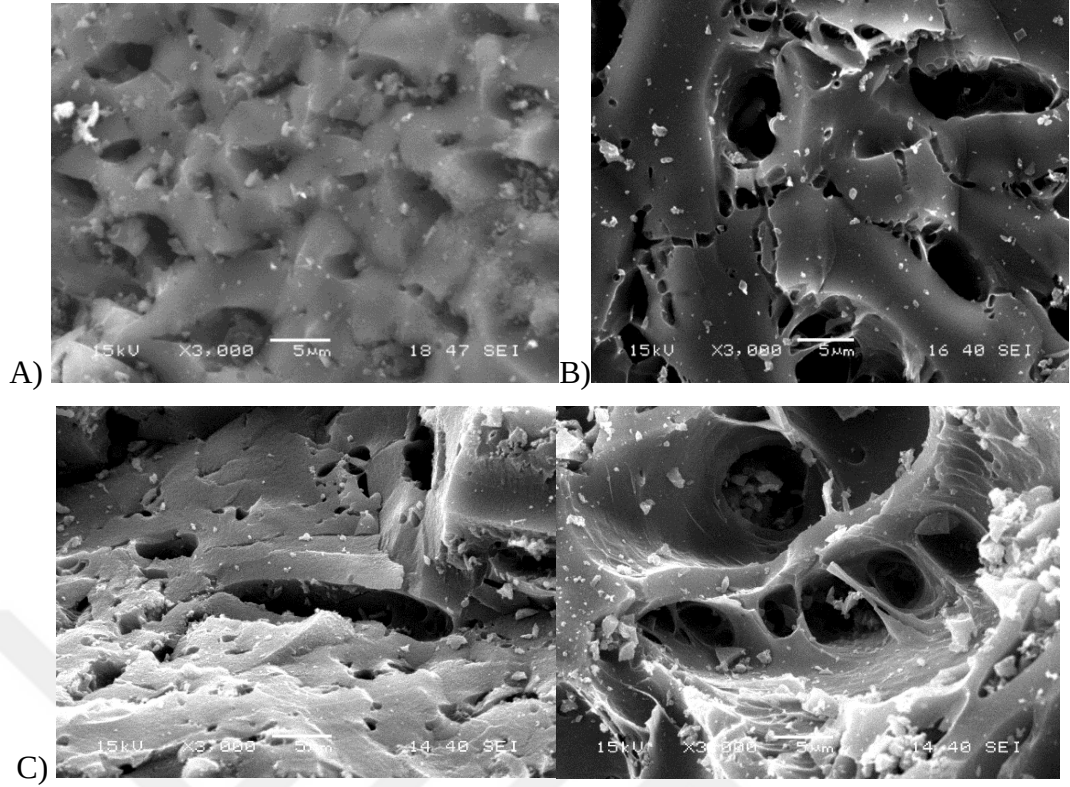
Şekil 6.8. A) D8281(N-C), B) S08281 (N-C).



Şekil 6.9. A) S093(C), B) S06283 (C-C).



Şekil 6.10. A) S06271(C-C) B) D72(C).



Şekil 6.11. S07271(N-C), B) D82(C), C) S092 (C)

6.6. Aktif Karbonun Elementel Analizi

Elementel analiz, organik maddenin ve elde edilen AK'un yapısında bulunan karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürt (S)' ün belirlenmesini sağlayan bir analiz tekniğidir.

Tablo 6.2. Hammadde ve Aktif karbonun elementel analiz sonuçları.

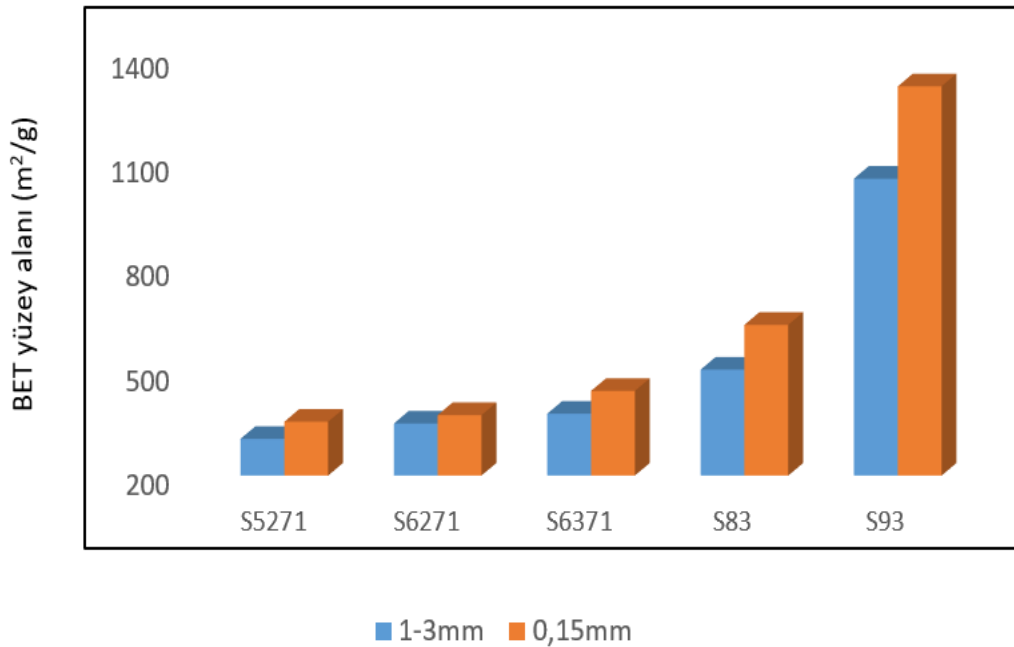
Numune	%C	%H	%N	%O	%S
Hammadde	51,2	6,7	0,3	41,8	-
Aktif karbon (AK)	74	1,2	0,45	24,3	-

Tablo 6.2'de hammadde ve üretilen aktif karbonun elementel analiz sonuçları verilmiştir. Hammaddenin karbon miktarı kütlece %51,2 hidrojen miktarı %6,7 azot miktarı %0,3 oksijen miktarı %41,8 olarak belirlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre, hammaddenin içeriğinde kükürt tespit edilmemiştir. Bu durum, aktif karbon üretimi için olumlu bir özelliktir. Kükürt, aktif karbon üretimi sırasında istenmeyen yan ürünlerin oluşmasına neden olabilir ve malzemenin özelliklerini olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle, hammaddenin kükürt içermemesi, aktif karbonun kalitesini artırabilir ve istenmeyen yan reaksiyonları önleyebilir. Analiz sonuçları, hammaddenin uygun bir

başlangıç malzemesi olduğunu ve aktif karbon üretimi için olumlu özelliklere sahip olduğunu göstermektedir (Stavropoulos ve Zabaniotou, 2005).

6.7. Aktif Karbon Üretiminde Tane Boyutunun ve Sıcaklığın Etkisi

Aktif karbonun karakteristik özelliğini etkileyen en önemli parametre spesifik yüzey alanıdır. Gerek bilimsel çalışmalarda gerek ticari üretimde kullanılan aktif karbonun geniş yüzey alanına sahip olması istenir. AK'un spesifik yüzey alanını etkileyen en önemli parametrelerden biri tane boyutudur. Tane boyutu AK'un yüzey alanını ve adsorpsiyon kapasitesini artıran etkili bir parametredir (Akbulut, vd., 2023). Bu deneysel çalışmada zeytin çekirdeğinin iki farklı boyutu kullanılmıştır (0,15 mm ve 1-3 mm). Yapılan deneysel çalışmalar gösteriyor ki kullanılan hammaddenin tane boyutu küçüldükçe genel olarak yüzey alanı da artmaktadır (Şekil 6.12). Şekil 6.12' de sıcaklık artışıyla da elde edilen aktif karbonların yüzey alanında belirgin bir artış görülmektedir. Literatürde yapılan çalışmalar da tane boyutunun küçük olması, sıcaklığın yüksek olması yüzey alanı artışını destekler niteliktedir (Şentorun, vd., 2006; Mopoung S., vd., 2021; Saleem vd., 2019).



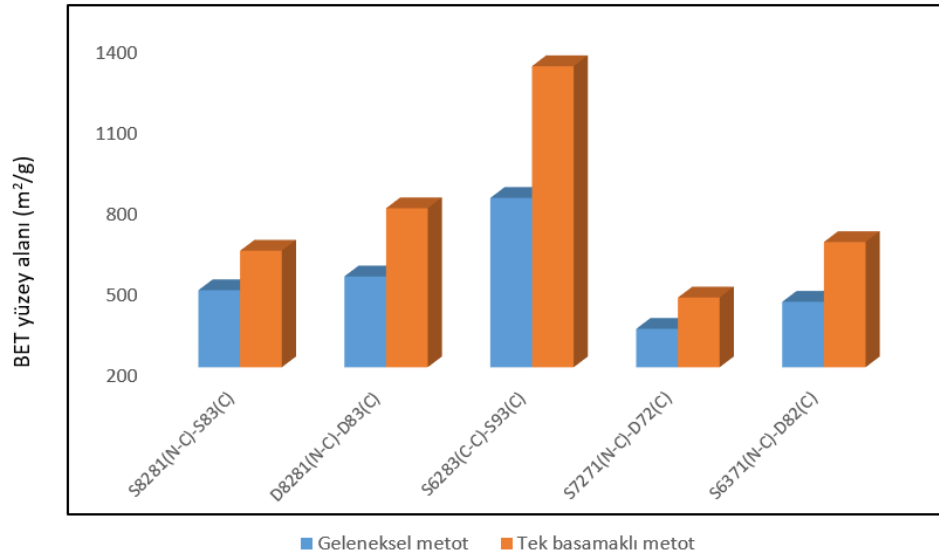
Şekil 6.12. Aktif karbon üretiminde sıcaklık ve tane boyutunun etkisi.

Yukarıdaki şekilde S5271 ve S5371 kodlu numunenin sıcaklık değeri karbonizasyonda 500 °C aktivasyonda 700 °C'dir. S6271 ve S6371 kodlu numunelerin karbonizasyon sıcaklığı 600 °C aktivasyon sıcaklığı 700 °C'dir. S83 kodlu numunenin karbonizasyon

ve aktivasyon sıcaklığı 800 °C iken S93 kodlu numunenin karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklığı 900 °C’dir. Sıcaklık artıka hammadde yapısında bulunan uçucu maddeler yapıdan hızlıca uzaklaşır (Akbulut, vd., 2023). Dolayısıyla sıcaklık artışıyla elde edilen nihai üründe verim düşer (Tablo 6.1), ürünün yüzey alanında belli bir sıcaklığa kadar artış meydana gelir (Tablo 6.1) (Şekil 6.15 ve 6.16).

6.8. Aktif Karbon Üretiminde (İki ve Tek Basamaklı) Yöntem ve Gaz Cinsinin Etkisi

Bu doktora tez çalışmasında fiziksel aktivasyonun etkisi araştırılmıştır. Literatürde karbonizasyon sürecinin fiziksel aktivasyonu da kapsadığı çalışmalar mevcuttur (Geylan F. M., 2016), (Saleem vd., 2019), (El-Sheikh AH., vd., 2011), (Şentorun, vd., 2006). Deneylerde statik ve dinamik tip fırın sisteminin her ikisinde de ayrı ayrı hem iki aşamalı (geleneksel yöntem) hem de tek aşamalı olarak adlandırılan fiziksel aktivasyonla üretim yöntemi çalışılmıştır. Statik sistemle yapılan deneysel çalışmalarda küçük taneli (0,15 mm) ürünlerde özgül yüzey alanının daha geniş olduğu ortaya koyulmuştur (Şekil 6.12). Bu sebeple dinamik sistem ile yapılan çalışmalarda 0,15 mm tane boyutundaki hammadde ile deneylere devam edilmiştir. Her iki fırın tipinde aktif karbon üretiminde gaz cinsinin spesifik yüzey alanına etkisini test etmek için deneyler yapılmış ve sonuçlar Şekil 6.13’te gösterilmiştir.



Şekil 6.13. Aktif karbon üretiminde kullanılan yöntemler ve gaz cinsinin etkisi.

Yapılan test ve analizler sonucunda, N₂ gazının karakteristik açıdan nihai ürüne belirgin bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. (Şekil 6.13). Bu bulgu, karbonizasyon

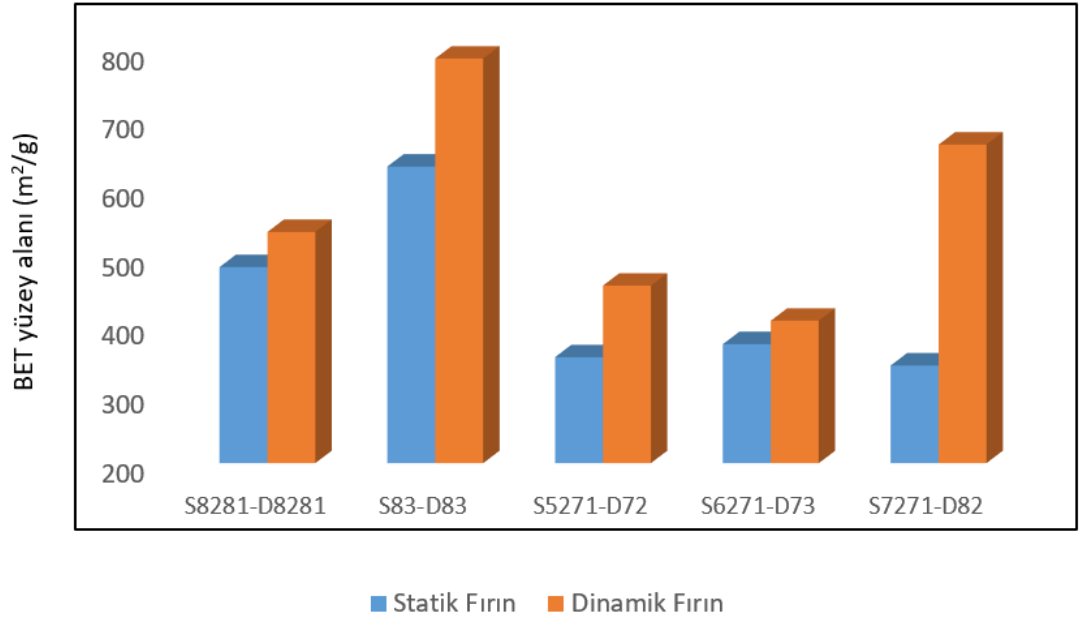
aşamasında N₂ gazının kullanımının, geleneksel metotla üretilen bu malzemenin (AK) özellikleri üzerinde belirgin bir değişiklik yapmadığını göstermektedir. Bu nedenle, dinamik sistemde sadece CO₂ gazı kullanılarak çalışılmıştır. S8281(N-C) ile S83(C), D8281(N-C) ile D83(C), S6283(C-C) ile S93(C), S7271(N-C) ile D72(C) ve S6371(N-C) ile D82(C) kodlu numunelerin BET yüzey alanları kıyaslanmıştır. Hem statik hem de dinamik tip fırında elde edilen ürünlerin yüzey alanı ve SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 6, Şekil 7, Şekil 9, Şekil 10, Şekil 11 ve Tablo 6.1) tek basamaklı metot ile oluşan ürünlerin daha karakteristik sonuç verdiği ortadadır. Şekil 6.13'te S8281(N-C) yüzey alanı 485 m²/g iken S83(C) kodlu numunenin yüzey alanı 631 m²/g'dır. D8281(N-C) yüzey alanı 536 m²/g iken D83(C) kodlu numunenin yüzey alanı 788 m²/g'dır. Tek basamaklı üretim metodu ile elde edilen aktif karbonlar gelişmiş gözenekliliğe ve geniş yüzey alanına sahiptir. Tek basamaklı metodun, geleneksel üretim metoduna göre avantajlarını sıralayacak olursak;

- ✓ Daha hızlı üretim yapılarak zamandan tasarruf sağlar,
- ✓ Üretim maliyeti daha düşüktür,
- ✓ Kısa zamanda ürün elde edilir,
- ✓ Tek basamaklı üretim metodu, yeşil üretimi destekleyen çevreci ve ekonomik bir yöntemdir.

Nihai oluşan ürüne gaz cinsinin etkisini incelemek için statik ve dinamik sistemde ayrı ayrı çalışılmıştır. Statik sistemde hammaddenin öncelikle 800 °C'de 2 saat N₂ akışında karbonizasyonu daha sonra 800 °C'de 1 saat CO₂ akışında aktivasyonu yapılmıştır. Yine aynı sistemde 800 °C'de 3 saat CO₂ akışında (karbonizasyon ve aktivasyon bir arada) üretim yapılmıştır. Aynı işlem 700 °C sıcaklıkta da çalışılmıştır. Dinamik sistemde de aynı şartlarda çalışılmıştır. BET sonuçları (Tablo 6.1) ve Şekil 6.13 incelendiğinde N₂ gazının gözenek oluşumuna çok fazla etkisinin olmadığı görülmektedir. CO₂ gazı ile yapılan deneyler sonucu oluşan ürünlerin gelişmiş mikro gözenekliliğe ve geniş yüzey alanına sahip olduğu ortadadır. CO₂ ile aktivasyon sonucu oluşan üründe geniş mikro gözenekliliğin elde edildiği çalışmalar literatürde mevcuttur (Wu, vd., 2018; Herewan, vd., 2013).

6.9. Aktif Karbon Üretiminde (Statik ve Dinamik) Fırın Tipinin Etkisi

Dinamik sistemde 800 °C’de CO₂ akışında 3 saat bekletilen (D83 (C)) numunenin spesifik yüzey alanı 788 m²/g’dır. Aynı şartlarda statik fırın sisteminde yapılan çalışmada elde edilen spesifik yüzey alanı değeri 630 m²/g’dır. Dinamik sistemde 800 °C’de 2 saat CO₂ akışında bekletilen numunenin spesifik yüzey alanı 668 m²/g olarak elde edilmiştir. 700 °C’de 2 ve 3 saat bekletilen numunelerin spesifik yüzey alanları da 400 m²/g’ın üzerinde bulunmuştur. Her iki fırın tipinde de hem geleneksel hem de tek basamaklı üretim metodu ile aktif karbon elde edilmiş ve her iki üretim yönteminde de dinamik sistem ile oluşan nihai ürünün yüzey alanları daha yüksek çıkmıştır (Şekil 6.14).

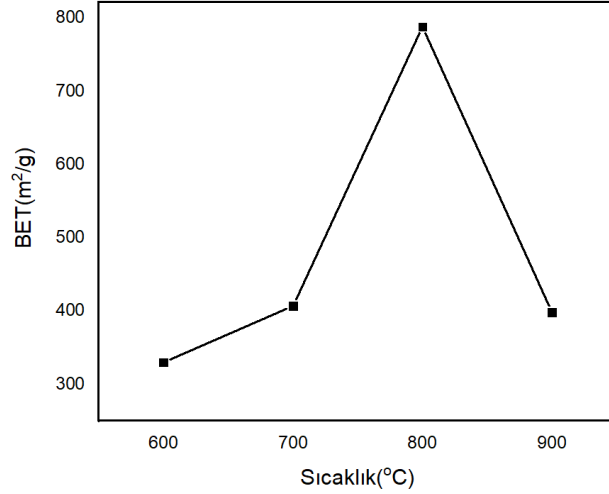


Şekil 6.14. Aktif karbon üretiminde fırın tipinin etkisi.

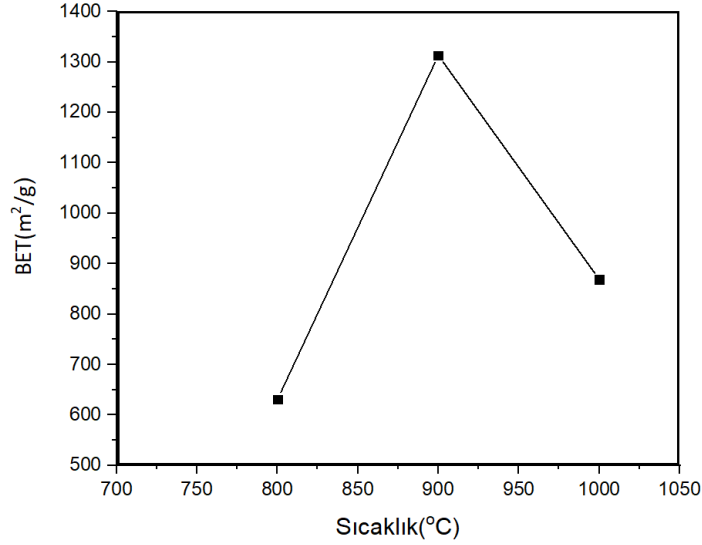
Elde edilen bulgulara göre dinamik sistemde statik sisteme göre daha düşük bekleme süresinde daha iyi yüzey alanı elde edildiği sonucuna varılmıştır. Ürün nitelikleri incelendiğinde (Tablo 6.1, Şekil 6-14) dinamik sistem ile daha düşük sıcaklıkta ticari aktif karbona eşdeğer ürün elde edildiği görülmektedir. Reaksiyon süresince sağlanan hareketlilik gaz akışının da etkisi ile hammaddeye daha çok nüfuz etmekte olduğu ve böylece erken dönem gözeneklilik oluşumunu desteklediği değerlendirilmektedir. Bu durum birim yüzey alanı açısından eş değer nitelikte ürün eldesinde dinamik sistemin avantajlı olacağı sonucunu ortaya koymaktadır.

Yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarına göre, dinamik sistemle optimal koşullarda aktif karbon üretimi belirlenmiştir. 600 °C'den 800 °C'ye kadar olan sıcaklık aralığında, spesifik yüzey alanında belirgin bir artış gözlemlenirken, en yüksek sıcaklık olan 900 °C'de spesifik yüzey alanında belirgin bir düşüş gözlenmiştir. Statik fırın sisteminde optimal koşul S93 (C) kodlu numuneden (900 °C'de 3 saatte CO₂ akışında bekleyen hammaddeden) 1313 m²/g olarak elde edilmiş ve 1000 °C'de 3 sa. CO₂ akışında bekleyen hammaddeden (ZÇS0-13) ise 869 m²/g yüzey alanına ulaşılmıştır (Şekil 6.16). Bu durum, yüksek sıcaklıklarda hammadde üzerinde çökmelerin oluştuğunu ve bu nedenle gözeneklerin kapanmış olabileceğini düşündürmektedir. Genellikle yüksek sıcaklıkların, malzemenin yapısında değişikliklere ve gözenek yapısının kapanmasına neden olabileceği bilinmektedir.

Dinamik sistemde optimal koşullar 0,15 mm tane boyutunda hammadde kullanılarak 800 °C'de 3 saat bekletilerek karbonizasyon ve aktivasyon aşamalarının bir arada olduğu tek basamaklı bir yöntemle elde edilmiştir (Şekil 6.15). Dinamik ortamda, tek aşamalı ve CO₂ gazının kullanıldığı fiziksel aktivasyonla AK üretim denemeleri ile ilgili yaklaşıma ulaşılabilen literatürde rastlanmamıştır.



Şekil 6.15. Dinamik sistemde sıcaklığın yüzey alanına etkisi.



Şekil 6.16. Statik sistemde sıcaklığın yüzey alanına etkisi.

6.10. Sürekli Aktif Karbon Üretimi ve Maliyet Analizi

Günümüzde çeşitli biokütle atıklarından ticari amaçlı aktif karbon elde etmek mümkündür. Üretimde sürekliliği sağlayacak en önemli parametreler hammaddeye ulaşım kolaylığı, hammaddenin ucuz ve sürekli temin edilebilmesidir. Ticari aktif karbonun en önemli parametresi spesifik yüzey alanıdır. İşletmelerde kullanılan aktif karbonların yüzey alanları 500-1500 m²/g aralığındadır (Ottowa, vd., 1993; Güngör, 2013). Bu doktora tez projesi kapsamında yapılan deneysel çalışmalar sonucunda dinamik ve statik fırın tipinde sürekli üretime uygun aktif karbon elde edilmiştir. Zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretiminin devamlılığını gösteren diyagram Şekil 6.17’de verilmiştir. (Hammaddenin işletmeden alınıp pazarlanmasına kadar yapılan deneysel ve istatistiksel analiz diyagramı). Proseste hammadde stoğu, kurutma, öğütme, eleme, karbonizasyon+aktivasyon, ürün oluşumu, soğutma, ürün depolama, pazarlama yer alır. Bu prosesteki ekipmanların ticari ölçekte kullanımı ve maliyet hesaplamaları literatürde yapılan çalışmalar ve güncel veriler kullanılarak hazırlanmıştır (MMGD, 1990. Sf. 84; Lima, vd., 2008). Maliyet analizine göre bir yıllık süre sonunda kurulum maliyetini karşılayacak kara geçmektedir. Ticari olarak kazançlı bir süreç olacağı yapılan değerlendirmeler sonrasında ortaya koyulmuştur.

Ülkemizde zeytin üretiminin son on yılda arttığı TÜİK verileri ile gösterilmiştir (Şekil 5.1). Bu veriler doğrultusunda zeytin üretiminin önümüzdeki yıllarda artacağı buna bağlı olarak yan ürün olan zeytin çekirdeğinin de artacağı aşikârdır. Zeytin çekirdeği ülkemizde 3500 tonun üzerinde yan ürün olarak elde edilen bir organik atıktır. Yüksek

```
graph LR; H[HAMMADDE] --> D[Hamaddenin Stoku Depolama]; D --> K(KURUTMA); K --> O(hammaddenin öğütülmesi); O --> A[Öğütülen hammaddenin elek analizi]; A --> S(Sürekli hammadde girişi); S --> P(Hammaddenin inert atmosferde pirolizi Karbonizasyon + Aktivasyon); P --> G(GAZ GİRİŞİ); G --> C(Ürün Çıkışı); C --> Pkt(Paketleme); Pkt --> Pz(Pazarlama);
```

The flowchart illustrates the production process for activated carbon from hazelnut shells. It begins with the raw material (HAMMADDE) being transported to a storage area (Hamaddenin Stoku Depolama). The material then moves to a drying stage (KURUTMA), followed by grinding (hammaddenin öğütülmesi). The ground material undergoes an electric analysis (Öğütülen hammaddenin elek analizi). The material then enters a continuous feed (Sürekli hammadde girişi) into a pyrolysis reactor (Hammaddenin inert atmosferde pirolizi Karbonizasyon + Aktivasyon). The reactor has a gas inlet (GAZ GİRİŞİ). The product then moves to a continuous output (Ürün Çıkışı), followed by packaging (Paketleme) and finally to the market (Pazarlama).

76

7. SONUÇLAR

Ekonomik bir değeri olmayan zeytin çekirdeğinin katma değeri yüksek bir ürüne (AK) dönüştürülmesi, çevre sağlığı ve ülke ekonomisine katkısı açısından son derece önemlidir. Günümüzde hemen hemen her alanda kullanılan aktif karbonun atık olan bir malzemeden üretilmesi aktif karbon üretim maliyetini düşürerek ülke ekonomisine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Yapılan deneysel çalışmalarda mümkün olan en hızlı süre ve en düşük sıcaklıkta aktif karbon üretimine odaklanılmıştır. Bu koşulların sağlanması için hem statik hem dinamik tip fırın sisteminde, farklı sıcaklık (500-1000 °C), farklı üretim koşulları (geleneksel-tek basamaklı metot), farklı gaz cinsi ve farklı tane boyutunda hammadde kullanılmıştır. Fiziksel aktivasyon (CO₂) ile elde edilen aktif karbonların analiz sonuçları incelenmiş ve değerlendirilmiştir.

Sentezlenen AK'nun karbon içeriği, hammaddenin karbon içeriğine göre arttığı yapılan kül testi ve elementel analiz sonucu ispatlanmıştır.

RAMAN spektroskopisi ile XRD analizi uyumlu pikler verirken FTIR spektrumu ile yapı açıklanmaya çalışılmış ve sonuçlar literatürde sentezlenen aktif karbon örneklerinin özellikleri ile benzer sonuçlar vermiştir.

Ticari aktif karbonun en önemli parametresi spesifik yüzey alanıdır. İşletmelerde kullanılan aktif karbonların yüzey alanları 500-1500 m²/g aralığındadır (Ottowa, vd., 1993; Güngör, 2013). Bu doktora tez projesinde bu değer aralığında ürünler elde edilmiş ve en yüksek spesifik yüzey alanı S93 ve D83 kodlu iki numuneye aittir. Her iki fırın sistemiyle de tek basamaklı üretim yöntemi ile ticari aktif karbona eşdeğer ürün (AK) elde etmenin mümkün olduğu gösterilmiştir. Dinamik ortamda, tek aşamalı ve CO₂ gazının kullanıldığı fiziksel aktivasyonla AK üretim denemeleri ile ilgili yaklaşıma ulaşılabilen literatürde rastlanmamıştır. Bu kapsamda üretim süreç yaklaşımları ile bu çalışma özgün bir içerik sunmaktadır. Sentezlenen AK'ların birçoğunun adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri IUPAC'a göre Tip I olarak tanımlanabilir ve bu sınıfta olan AK'ların mikro gözenekli olduğu söylenebilir (Akbulut, vd., 2023; Kim, vd., 2018).

Sonuç olarak bu çalışmada atık durumunda olan ve birçok işletme tarafından bertaraf edilmesi problem oluşturan zeytin çekirdeği, ticari aktif karbona eşdeğer ürüne dönüştürülmüş olup, nihai oluşan ürün (AK), Li-O₂ (Lityum-hava) pillerinde katot malzemesi olarak kullanılmış (Akbulut, vd., 2023) ve SCI kapsamında bir dergide yayınlanmıştır. Dolayısıyla sürdürülebilir bir yaklaşımı benimseyerek, atık ürünlerin yeniden kullanılabilir ve çevresel etkileri en aza indirilebilir bir formda değerlendirilmesi ülke ekonomisine de katkı sağlayacaktır.

Aşağıdaki öneriler bu çalışmanın sürdürülebilirliği açısından önem arz etmektedir.

- Yapılan deneysel çalışmalar sonucu oluşan aktif karbonun adsorpsiyon deneyleri yapılarak adsorpsiyon kapasitesi belirlenebilir.
- Oluşan çarın ve aktif karbonun indirgeyici karbon olarak uygulanabilirliği test edilebilir.
- Fiziksel aktivasyon yönteminde CO₂ yerine su buharı kullanılarak oluşan ürünün adsorpsiyon kapasitesi belirlenebilir.
- Su buharı aktivasyonu kullanılarak dinamik tip fırında aktif karbon üretilip, elde edilen sonuçlar CO₂ aktivasyonu ile elde edilen sonuçlarla nitelik açısından kıyaslanabilir.

KAYNAKÇA

- Abdullah, M. O., Tan, I. A. W., Lim, L. S. (2011). Automobile adsorption air-conditioning system using oil palm biomass-based activated carbon: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(4), 2061-2072. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2011.01.012>
- Ahmed, M. B., Johir, M. A. H., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Richardson, C., Bryant, M. R. (2019). Activated carbon preparation from biomass feedstock: Clean production and carbon dioxide adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 225, 405-413. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.342>
- Ahmad, M. A., Daud, W. W., Aroua, M. K. (2008). Adsorption kinetics of various gases in carbon molecular sieves (CMS) produced from palm shell. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312(2-3), 131-135. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.06.040>
- Ahmad, M. S., Mehmood, M. A., Al Ayed, O. S., Ye, G., Luo, H., Ibrahim, M., Qadir, G. (2017). Kinetic analyses and pyrolytic behavior of Para grass (*Urochloa mutica*) for its bioenergy potential. *Bioresource technology*, 224, 708-713. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.090>
- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S., & Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *In Chemosphere Elsevier Ltd.*, 99, 19-33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>
- Akikol, İ., (2005). *Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar İle Sudan Ağır Metal Giderimi*, [Yüksek Lisans Tezi]. Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Akyıldız, H., (2007). *H₃PO₄ Aktivasyonu ile Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi* [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Ali, I., Asim, M., Khan, T. A. (2012). Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of environmental management*, 113, 170-183. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.028>
- Al-Ogaili, A. W. M., Cetinkaya, T., Pakseresht, S., & Akbulut, H. (2021). Graphene-based nanocomposite cathodes architecture with palladium and α -MnO₂ for high cycle life lithium-oxygen batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 854, 157293. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157293>
- Ali, R., Aslam, Z., Shawabkeh, R. A., Asghar, A., & Hussein, I. A. (2020). BET, FTIR, and RAMAN characterizations of activated carbon from waste oil fly ash. *Turkish journal of chemistry*, 44(2), 279-295. <http://doi.org/10.3906/kim-1909-20>
- Angın, D., & Güneş, S. (2021). The usage of orange pulp activated carbon in the adsorption of 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid from aqueous solutions. *International Journal of Phytoremediation*, 23(4), 436-444. <http://doi.org/10.1080/15226514.2020.1825325>

- Ania, C. O., Parra, J. B., & Pis, J. J. (2004). Oxygen-induced decrease in the equilibrium adsorptive capacities of activated carbons. *Adsorption Science & Technology*, 22(4), 337-351. <http://doi.org/10.1260/0263617041514875>
- Apaydın, E. (2007). *Farklı biyokütlelere değişik ısı işlemler uygulanması ve elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi* [Doktora Tezi] Anadolu Üniversitesi.
- Asasian, N., Kaghazchi, T., Soleimani, M. (2012). Elimination of mercury by adsorption onto activated carbon prepared from the biomass material. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(1), 283-289. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.040>.
- ASTM D4607-94(1999), Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon, Annual Book of ASTM Standards, 2006, vol.15.01.
- Avcı, Ö., (2011). *Kayıt Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon İle Sulu Çözeltilerden Krom (VI) Giderimi* [Yüksek Lisans Tezi] Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Aydemir, H. (2013). *Atıktan Türetilmiş Yakıtın Termokimyasal Dönüşüm Karakterinin İncelenmesi* [Yüksek lisans Tezi] Yalova Üniversitesi.
- Aydın, Ş.C., (2013). *Kabak Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi, Boya ve Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi* [Yüksek Lisans Tezi] Mustafa Kemal Üniversitesi.
- Bachrun, S., AyuRizka, N., Annisa, S., & Arif, H. (2016). Preparation and characterization of activated carbon from sugarcane bagasse by physical activation with CO₂ gas. *In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 105(1), 012-027. IOP Publishing. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/105/1/012027>.
- Baçaoui, A., Yaacoubi, A., Dahbi, A., Bennouna, C., Luu, R. P. T., Maldonado-Hodar, F. J., ... & Moreno-Castilla, C. (2001). Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon*, 39(3), 425-432. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00135-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00135-4)
- Balasundram, V., Ibrahim, N., Kasmani, R. M., Hamid, M. K. A., Isha, R., Hasbullah, H., & Ali, R. R. (2017). Thermogravimetric catalytic pyrolysis and kinetic studies of coconut copra and rice husk for possible maximum production of pyrolysis oil. *Journal of cleaner production*, 167, 218-228. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.173>
- Bandosz, T. J. (Ed.). (2008). *Surface chemistry of carbon materials*. (45). Carbon materials for catalysis.
- Bansal, R. C., Goyal, M. (Eds.). (2005). *Activated carbon adsorption*. CRC press.
- Bridgwater, A. V., Bridge, S. A. (Eds.). (1991). *A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies*. Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization, 11-92. Springer
- Basu, P. (Ed). (2010). *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*. Academic press
- Beton, İ. (2011). *Zeytin Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbona CO₂ Adsorpsiyonun İncelenmesi*. [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi

- Bommier, C., Xu, R., Wang, W., Wang, X., Wen, D., Lu, J., Ji, X. (2015). Self-activation of cellulose: A new preparation methodology for activated carbon electrodes in electrochemical capacitors. *Nano Energy*, 13, 709-717. <http://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.03.022>
- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- Brownsort, P. A. (2009). *Biomass pyrolysis processes: performance parameters and their influence on biochar system benefits*, Edinburgh Üniversitesi.
- Budinova, T., Ekinci, E., Yardim, F., Grimm, A., Björnbom, E., Minkova, V., & Goranova, M. (2006). Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation. *Fuel processing technology*, 87(10), 899-905. <https://doi.org/10.1016/j.fubroc.2006.06.005>
- Charola, S., Patel, H., Chandna, S., Maiti, S. (2019). Optimization to prepare porous carbon from mustard husk using response surface methodology adopted with central composite design. *Journal of cleaner production*, 223, 969-979. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.169>
- Chauveau, R., Grévilot, G., Marsteau, S., Vallières, C. (2013). Values of the mass transfer coefficient of the linear driving force model for VOC adsorption on activated carbons. *Chemical engineering research and design*, 91(5), 955-962. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.09.019>
- Chegin, G. (2021). *Production of Engineered Carbons from Secondary Waste Streams for Environmental Applications* [Doktora Tezi] Ontario Üniversitesi.
- Cheremisinoff, P. N., Ellerbusch, F. (Eds.). (1978). Carbon adsorption handbook. Ann Arbor Bilim.
- Chowdhury, Z. Z., Abd Hamid, S. B., Das, R., Hasan, M. R., Zain, S. M., Khalid, K., Uddin, M. N. (2013). Preparation of carbonaceous adsorbents from lignocellulosic biomass and their use in removal of contaminants from aqueous solution. *BioResources*, 8(4), 6523-6555. <https://doi.org/10.1016/20133400858>
- Chuah, T. G., Jumasiah, A., Azni, I., Katayon, S., Choong, S. T. (2005). Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*, 175(3), 305-316. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.10.014>
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93(1-3), 135-224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- Daud, W. M. A. W., Ali, W. S. W., Sulaiman, M. Z. (2000). The effects of carbonization temperature on pore development in palm-shell-based activated carbon. *Carbon*, 38(14), 1925-1932. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00028-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00028-2)
- Daud, W. W., Ahmad, M. A., Aroua, M. K. (2007). Carbon molecular sieves from palm shell: Effect of the benzene deposition times on gas separation properties. *Separation and Purification Technology*, 57(2), 289-293. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.04.006>

- Demiral, H., Demiral, I., Tmsek, F., Karabacakoğlu, B. (2008). Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. *Chemical engineering journal*, 144(2), 188-196. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.01.020>
- Demirbaş, A. (2001). Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy conversion and Management*, 42(11), 1357-1378. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00137-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00137-0)
- Dertli, H., (2004). *Farklı Aktivasyon Yntemlerinin Aktif Karbon zelliklerine Etkisi* [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Dolah, B. N. M., Deraman, M., Othman, M. A. R., Farma, R., Taer, E., Basri, N. H., Nor, N. S. M. (2014). A method to produce binderless supercapacitor electrode monoliths from biomass carbon and carbon nanotubes. *Materials Research Bulletin*, 60, 10-19. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.08.013>
- Donyanavard, P. (2022). *Production of activated carbon from agricultural waste and investigation of its efficiency for textile wastewater treatment* [Yüksek Lisans Tezi]. Manitoba Üniversitesi.
- Drtkol, M., Kalıpcı, E. (2014). *Doğal ve modifiye kil ile sulu zeltilerden boyar madde giderimi* [Yüksek Lisans Tezi] Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi.
- El-Sayed, Y., Bandosz, T. J. (2004). Adsorption of valeric acid from aqueous solution onto activated carbons: role of surface basic sites. *Journal of colloid and interface science*, 273(1), 64-72. <https://doi.org/10-1016/j.jscic.2003.10.006>
- El-Sheikh, A. H., Alzawahreh, A. M., Sweileh, J. A. (2011). Preparation of an efficient sorbent by washing then pyrolysis of olive wood for simultaneous solid phase extraction of chloro-phenols and nitro-phenols from water. *Talanta*, 85(2), 1034-1042. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.05.016>
- Fałtnowicz, H., Kaczmarczyk, J., Kułazyński, M. (2015). Preparation and characterization of activated carbons from biomass material–giant knotweed (*Reynoutria sachalinensis*). *Open Chemistry*, 13(1), 1150-1156. <https://doi.org/10.1515/chem-2015-0128>
- Galiatsatou, P., Metaxas, M., & Kasselouri-Rigopoulou, V. (2002). Adsorption of zinc by activated carbons prepared from solvent extracted olive pulp. *Journal of hazardous materials*, 91(1-3), 187-203. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00008-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00008-0)
- Gallego, E., Roca, F. J., Perales, J. F., Guardino, X. (2013). Experimental evaluation of VOC removal efficiency of a coconut shell activated carbon filter for indoor air quality enhancement. *Building and Environment*, 67, 14-25. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2013.05.003>
- Gerhartz, W. (Ed.). (1988). *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH.
- Geylan F. M., (2016). *Zeytin yaprağından nanoaktif karbon üretimi ve bazı fiziksel özelliklerinin belirlenmesi* [Yüksek Lisans Tezi] Balıkesir Üniversitesi.

- Ghouma, I., Jeguirim, M., Dorge, S., Limousy, L., Ghimbeu, C. M., & Ouederni, A. (2015). Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO₂ at ambient temperature. *Comptes Rendus Chimie*, 18(1), 63-74. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.05.006>
- Gil, E. R., Ruiz, B., Lozano, M. S., Martín, M. J., Fuente, E. (2014). VOCs removal by adsorption onto activated carbons from biocollagenic wastes of vegetable tanning. *Chemical Engineering Journal*, 245, 80-88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.012>
- Giri, A. K., Patel, R., & Mandal, S. (2012). Removal of Cr (VI) from aqueous solution by Eichhornia crassipes root biomass-derived activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 185, 71-81. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.025>
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., Joy, D. C. (Eds.) (2017). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.
- González-García, P., Centeno, T. A., Urones-Garrote, E., Ávila-Brandé, D., Otero-Díaz, L. C. (2013). Microstructure and surface properties of lignocellulosic-based activated carbons. *Applied surface science*, 265, 731-737. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.092>
- González, P. G., Pliego-Cuervo, Y. B. (2013). Physicochemical and microtextural characterization of activated carbons produced from water steam activation of three bamboo species. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 99, 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.004>
- González-García, P., (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: a review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82, 1393–1414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>.
- Guo, J., Song, Y., Ji, X., Ji, L., Cai, L., Wang, Y., ... & Song, W. (2019). Preparation and characterization of nanoporous activated carbon derived from prawn shell and its application for removal of heavy metal ions. *Materials*, 12(2), 241. <https://doi.org/10.3390/ma12020241>
- Gündoğdu, A. (2010). *Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* [Doktora Tezi] Karadeniz Teknik Üniversitesi
- Güngör, S. (2013). *Tarımsal Atıklardan Aktif Karbon Üretimi* [Yüksek Lisans] İstanbul Üniversitesi.
- Gürten, İ.İ., (2008). *Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi*, [Yüksek Lisans tezi]. Ankara Üniversitesi.
- Hagemann, N., Spokas, K., Schmidt, H. P., Kägi, R., Böhler, M. A., & Bucheli, T. D. (2018). Activated carbon, biochar and charcoal: Linkages and synergies across pyrogenic carbon's ABCs. *Water (Switzerland)*, 10(2), 1–19. <https://doi.org/10.3390/w10020182>.
- Hashemian, S., Salari, K., & Yazdi, Z. A. (2014). Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1892-1900. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.009>

- Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., & Sillanpää, M. (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 393-415. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>
- Herawan, S. G., Hadi, M. S., Ayob, M. R., Putra, A. (2013). Characterization of activated carbons from oil-palm shell by CO₂ activation with no holding carbonization temperature. *The Scientific World Journal*, 2013, 1-6. <https://doi.org/10.1155/2013/624865>
- Homagain, K., Shahi, C., Luckai, N., & Sharma, M. (2014). Biochar-based bioenergy and its environmental impact in Northwestern Ontario Canada: A review, *Journal of Forestry Research*, 25(4), 737-748. <https://doi.org/10.1007/s11676-014-0522-6>
- Hopa, D. Y., & YILMAZ, N. (2019). Haşhaş Kapsülü Küspesinin Sabit Yataklı Reaktörde Katalitik Pirolyzi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (17), 581-588. <https://doi.org/10.31590/ejosat.624066>
- Horikawa, T., Hayashi, J. I., Muroyama, K. (2002). Preparation of molecular sieving carbon from waste resin by chemical vapor deposition. *Carbon*, 40(5), 709-714. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(01\)00157-9](https://doi.org/10.1016/0008-6223(01)00157-9)
- Hwang, N., Barron, A. R. (Eds.). (2011). *BET surface area analysis of nanoparticles*. The connexions project, 1-11.
- Lima, I. M., McAloon, A., Boateng, A. A. (2008). Activated carbon from broiler litter: process description and cost of production. *Biomass and bioenergy*, 32(6), 568-572.
- Iisa, K., Johansson, A. C., Pettersson, E., French, R. J., Orton, K. A., & Wiinikka, H. (2019). Chemical and physical characterization of aerosols from fast pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (142), 104,606. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.04.022>
- Ioannou, Z., & Simitzis, J. (2013). Adsorption of methylene blue dye onto activated carbons based on agricultural by-products: Equilibrium and kinetic studies. *Water science and technology*, 67(8), 1688-1694. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.040>
- Ioannidou, O., Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 11(9), 1966-2005. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.03.013>
- Kaghazchi, T., Kolar, N.A., Soleimani, M., (2010). Licorice residue and Pistachio-nut shell mixture: A promising precursor for activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(3), 368-374. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2009.10.002>
- Karacan, F., Karacan, S. (2014). KOH ve ZnCl₂ aktivasyonu ile Çanakkale-Çan linyitinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20(1), 1-8. <https://doi.org/10.5505/pajes.2014.97269>

- Karapınar, H. S. (2022). Adsorption performance of activated carbon synthesis by ZnCl_2 , KOH, H_3PO_4 with different activation temperatures from mixed fruit seeds. *Environmental Technology*, 43(9), 1417-1435. <https://doi.org/10.101080/09593330.2021.1968507>
- Katori K., Nagai, H., Ve Shük, Z., (1977). *Harran Ovası'nda yaygın olarak üretilen pamuk ve mısır sapından aktif karbon üretimi/The handle widely produced in the Harran Plain cotton and corn production of activated carbon* U.S. Patent No:4045368
- Kaur, R. (Ed.). (2015). *Scanning Electron Microscope*. International Journal of IT, Engineering and Applied Sciences Research (IJIEASR) ISSN, 2319-4413.
- Kim, M., Yoo, E., Ahn, W. S., Shim, S. E. (2018). Controlling porosity of porous carbon cathode for lithium oxygen batteries: Influence of micro and meso porosity. *Journal of Power Sources*, 389, 20-27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.03.080>
- Krull, E. S., Baldock, J. A., Skjemstad, J. O., Smernik, R. J. (Eds.). (2012). *Characteristics of biochar: organo-chemical properties*. (1) In Biochar for environmental management.
- Laszlo, K., & Szűcs, A. (2001). Surface characterization of polyethyleneterephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2, 3, 4-trichlorophenol solutions. *Carbon*, 39(13), 1945-1953. [https://doi.org/10.1016/S0008.6223\(01\)00005-7](https://doi.org/10.1016/S0008.6223(01)00005-7)
- Lei, H., Wang, Y., Huo, J. (2015). Porous graphitic carbon materials prepared from cornstarch with the assistance of microwave irradiation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 210, 39-45. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.02.09>
- Lewis, I. C. (1982). Chemistry of carbonization. *Carbon*, 20(6), 519-529. [http://doi.org/10.1016/0008-6223\(82\)90089-6](http://doi.org/10.1016/0008-6223(82)90089-6)
- Li, S., Han, K., Li, J., Li, M., Lu, C. (2017). Preparation and characterization of super activated carbon produced from gulfweed by KOH activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 243, 291-300. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.052>
- Lopes, G. K., Zanella, H. G., Spessato, L., Ronix, A., Viero, P., Fonseca, J. M., Almeida, V. C. (2021). Steam-activated carbon from malt bagasse: Optimization of preparation conditions and adsorption studies of sunset yellow food dye. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(3), 103001. <http://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103001>
- Mallick, A., Mukhopadhyay, M., Ash, S. (2020). Synthesis, characterization and performance evaluation of a solid acid catalyst prepared from coconut shell for hydrolyzing pretreated *Acacia nilotica* heartwood. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series E*, 101, 69-76. <https://doi.org/10.1007/s40034-019-00153-1>
- Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F. (Eds.). (2006). *Activation processes (thermal or physical)*. Elsevier

- Meidl, J. A. (1997). Responding to changing conditions: how powdered activated carbon systems can provide the operational flexibility necessary to treat contaminated groundwater and industrial wastes. *Carbon*, 35(9), 1207-1216. [http://doi.org/10.1016/S0008.6223\(97\)00093-6](http://doi.org/10.1016/S0008.6223(97)00093-6)
- Menéndez-Díaz, J. A., Martín-Gullón, I. (2006). Types of carbon adsorbents and their production. *In Interface science and technology elsevier*. 7, 1-47. [http://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80010-04](http://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80010-04)
- Mohamed, A. R., Mohammadi, M., Darzi, G. N. (2010). Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(6), 1591-1599. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2010.01.024>
- Mopoung, S., Dejang, N. (2021). Activated carbon preparation from eucalyptus wood chips using continuous carbonization–steam activation process in a batch intermittent rotary kiln. *Scientific reports*, 11(1), 13948. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-93249-x>
- Nasibulin, A. G., Pikhitsa, P. V., Jiang, H., Brown, D. P., Krasheninnikov, A. V., Anisimov, A. S., Kauppinen, E. I. (2007). A novel hybrid carbon material. *Nature Nanotechnology*, 2(3), 156-161. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.37>
- Nguyen, C., Do, D. D. (1995). Preparation of carbon molecular sieves from macadamia nut shells. *Carbon*, 33(12), 1717-1725. [http://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00130-3](http://doi.org/10.1016/0008-6223(96)00130-3)
- Nor, N. M., Lau, L. C., Lee, K. T., Mohamed, A. R. (2013). Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 658-666. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.017>
- Oğuz, A. (2013). *Harran Ovasında Yaygın Olarak Üretilen Pamuk ve Mısır Sapından Aktif Karbon Eldesi* [Yüksek Lisans Tezi] Harran Üniversitesi.
- Ok, Y. S., Tsang, D. C., Bolan, N., & Novak, J. M. (Eds.). (2018). *Biochar from biomass and waste: fundamentals and applications*. Elsevier.
- Orfanoudaki, T., Skodras, G., Dolios, I., Sakellaropoulos, G. P. (2003). Production of carbon molecular sieves by plasma treated activated carbon fibers☆. *Fuel*, 82(15-17), 2045-2049. [http://doi.org/10.1016/0016-2361\(03\)00172-8](http://doi.org/10.1016/0016-2361(03)00172-8)
- Ozdemir, I., Şahin, M., Orhan, R., & Erdem, M. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. *Fuel processing technology*, 125, 200-206. <https://doi.org/10.1016/j.fubroc.2014.04.002>
- Önal, E. (2007). *Farklı biyokütlelerin ve bunların sentetik polimerleriyle birlikte pirolizi, elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi*, [Doktora Tezi] Anadolu Üniversitesi.
- Önal, Y. (2006). Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1719-1728. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.036>

- Patrick, J. W., Walker, A. (1995). Porosity and strength of carbon materials. *Porosity in carbons: characterization and applications*, 195-208.
- Persson, H. (2019). *Conversion of Biomass to Renewable Liquid Feedstocks in Pyrolysis-based Applications*, [Doktora Tezi] KTH Royal Institute of Technology.
- Poulopoulos, S. G., Inglezakis, V. J. (Eds). (2006). *Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications*. (29). Elsevier.
- Rao, M. M., Reddy, D. K., Venkateswarlu, P., Sessaiah, K. (2009). Removal of mercury from aqueous solutions using activated carbon prepared from agricultural by-product/waste. *Journal of environmental management*, 90(1), 634-643. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.12.019>
- Ramirez, E. C., Johnston, D. B., McAloon, A. J., Yee, W., Singh, V. (2008). Engineering process and cost model for a conventional corn wet milling facility. *Industrial crops and products*, 27(1), 91-97. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.08.002>
- Román, S., González, J. F., González-García, C. M., & Zamora, F. (2008). Control of pore development during CO₂ and steam activation of olive stones. *Fuel Processing Technology*, 89(8), 715-720. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.12.015>
- Ronsse, F., van Hecke, S., Dickinson, D., & Prins, W. (2013). Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. *GCB Bioenergy*, 5(2), 104–115. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12018>
- Sajjadi, B. (2019). Chemical activation of biochar for energy and environmental applications: A comprehensive review. *Reviews in Chemical Engineering*, 35(6), 735–776. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0113>.
- Saleem, J., Shahid, U. B., Hijab, M., Mackey, H., & McKay, G. (2019). Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 9, 775-802. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00473-7>
- Saxena, R. C., Seal, D., Kumar, S., & Goyal, H. B. (2008). Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(7), 1909-1927. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.03.005>
- Sekirifa, M. L., Hadj-Mahammed, M., Pallier, S., Baameur, L., Richard, D., Al-Dujaili, A. H. (2013). Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 99, 155-160. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.007>
- Shafeeyan, M. S., Daud, W. M. A. W., Houshmand, A., & Shamiri, A. (2010). A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(2), 143-151. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>
- Sontheimer, H., Crittenden, J. C., Summers, R. S. (Eds.). (1988). *Activated carbon for water treatment*. American Water Works Association.

- Stavropoulos, G. G., Zabaniotou, A. A. (2005). Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and mesoporous materials*, 82(1-2), 79-85. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.03.009>
- Sulaiman, N. S., Hashim, R., Amini, M. H. M., Danish, M., Sulaiman, O. (2018). Optimization of activated carbon preparation from cassava stem using response surface methodology on surface area and yield. *Journal of Cleaner Production*, 198, 1422-1430. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.061>
- Uçar, S., Erdem, M., Tay, T., Karagöz, S. (2009). Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by $ZnCl_2$ activation. *Applied Surface Science*, 255(21), 8890-8896. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.06.080>
- Uğurlu, M., Gürses, A., Doğar, Ç. (2007). Adsorption studies on the treatment of textile dyeing effluent by activated carbon prepared from olive stone by $ZnCl_2$ activation. *Coloration Technology*, 123(2), 106-114. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2007.00072.x>
- Uysal, T., Duman, G., Onal, Y., Yasa, I., Yanik, J. (2014). Production of activated carbon and fungicidal oil from peach stone by two-stage process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108, 47-55. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.05.017>
- Varma, R. S. (2019). Biomass-derived renewable carbonaceous materials for sustainable chemical and environmental applications. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 7(7), 6458-6470. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06550>
- Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., Ngah, C. Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 46, 218-235. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>
- Yang, Y., Heaven, S., Venetsaneas, N., Banks, C. J., & Bridgwater, A. V. (2018). Slow pyrolysis of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW): Characterisation of products and screening of the aqueous liquid product for anaerobic digestion. *Applied energy*, 213(1), 158-168. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.01.018>
- Yang, X., Wei, C., Zhang, G. (2016). Activated carbon aerogels with developed mesoporosity as high-rate anodes in lithium-ion batteries. *Journal of Materials Science*, 51, 5565-5571. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9861-3>
- Yaşar, N. (2009). *XRD analiz yöntemleriyle Bi-2223 süperiletken seramik yapıların faz değişimlerinin katkı atomları ile incelenmesi* [Doktora Tezi] Dokuz Eylül Üniversitesi.
- Yilmaz, D. (2012). *Polistirenin akışkan yatak reaktörde katalitik pirolizi* [Yüksek Lisans Tezi] Ankara Üniversitesi.
- Wong, S., Atiqah, N., Yac, N., Ngadi, N., Hassan, O., Inuwa, I.M., (2018). From pollutant to solution of wastewater pollution: synthesis of activated carbon from textile sludge for dye adsorption. *Chinese J. Chem. Eng.* 26, 870-878. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.07.015>

Wu, L., Shang, Z., Wang, H., Wan, W., Gao, X., Li, Z., Kobayashi, N. (2018). Production of activated carbon from walnut shell by CO₂ activation in a fluidized bed reactor and its adsorption performance of copper ion. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 20, 1676-1688. <https://doi.org/10.1007/s10163-018-0730-9>





ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Derya AKBULUT

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2010, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji
- **Yüksek Lisans** : 2017, Sakarya Üniversitesi, Çevre Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2017-2018 Eğitim Öğretim döneminde Özel Ölçün Anadolu Lisesinde Biyoloji Öğretmeni olarak görev yaptım.
- 2014-2015 Eğitim Öğretim döneminde Kartal Endüstri Meslek Lisesinde Biyoloji öğretmeni olarak görev yaptım.
- 2013-2014 Eğitim Öğretim döneminde Özel Grup Dershanesinde Biyoloji ve Fen Teknoloji Öğretmeni olarak görev yaptım.
- 2010 yılında Başarı Merkezi Dershanesinde Biyoloji ve Fen Teknoloji Öğretmeni olarak görev yaptım.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Akbulut D., Kurt A.O., (2020, 7-9 Ekim). Aktif karbon tozu üretiminde süreç değişkenlerinin nihai ürün özelliklerine etkisinin incelenmesi. 2. International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (EurasianSciEnTech 2020). Gaziantep, Türkiye.
- Akbulut D., Kurt A.O., (2022, 7 Ekim). System Design For The Conversion Of Industrial Olive Seeds to Commercial Activated Carbon. 21. International Metallurgy and Materials Congress (IMMC-2022). İstanbul, Türkiye.
- Akbulut D., Uysal M.H., Kurt A.O., (2022, 21 Kasım). Endüstriyel Biyokütlelerden Aktif Karbon Üretimi. 11. Uluslararası Seramik Kongresi. Afyon, Türkiye.
- Akbulut D., Uysal M.H., Kurt A.O., Oğuz Ö., (2023, 11-13 Ekim). Preparation Of Activated Carbon From Olive Seeds By CO2 Pyrolysis And Determining The Properties Of The Product. 22. International Metallurgy and Materials Congress (MTM-2023). İstanbul, Türkiye.

- Uysal M.H., Akbulut D., Kurt A.O., Altundağ H., İlhan Z., (2023, 11-13 Ekim). Investigation Of The Conversion Of Hazelnut Husks And Pumpkin Shells Waste To Biochar And Activated Carbon. 22. International Metallurgy and Materials Congress (MTM-2023). İstanbul, Türkiye.
- Akbulut D., Pakseresht S., Çetinkaya T., Kurt A.O., 2023. Carbon Electrodes Supported With Nickel Oxide Derived From Olive Pits For Li–O₂ Air Cathode. Diamond & Related Materials, 136, 109970.

