Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbondan Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Karbon Moleküler Elek Üretimi ve Karakterizasyonu

Fatma Merve Yıldırım

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül 2015

Production and Characterization of Carbon Molecular Sieve by Chemical Vapor Deposition Method Using Activated Carbon Obtained from Sugar Beet Bagasse

Fatma Merve Yıldırım

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

September 2015

Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbondan Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Karbon Moleküler Elek Üretimi ve Karakterizasyonu

Fatma Merve Yıldırım

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Termodinamik ve Temel İşlemler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Hakan Demiral

Eylül 2015

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Fatma Merve YILDIRIM'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbondan Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Karbon Moleküler Elek Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Hakan Demiral

İkinci Danışman : ----

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Hakan Demiral

Üye : Prof. Dr. O. Sermet Kabasakal

Üye : Prof. Dr. Sait Yorgun

Üye : Doç. Dr. Fatma Tümsek

Üye : Yrd. Doç.Dr Erdal Uğuzdoğan

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Hakan Demiral danışmanlığında hazırlamış olduğum "Şeker Pancar Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbondan Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Karbon Moleküler Elek Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 11/09/2015

Fatma Merve Yıldırım

İmza



ÖZET

Bu çalışmada; şeker pancarı küspesinin çinko klorür ile aktivasyonundan üretilen aktif karbonlardan karbon moleküler üretimi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

3:1 emdirme oranı ve 500 -600 °C karbonizasyon sıcaklığı olmak üzere iki çeşit aktif karbon hazırlanmıştır. Üretilen aktif karbonların gözenek hacmi, BET yüzey alanı, ortalama gözenek çapı, gözenek boyut dağılımı gibi dokusal özellikleri belirlenmiştir. 600 °C karbonizasyon sıcaklığında üretilen aktif karbon en yüksek yüzey alanı ($1336 m^2/g$) ve toplam gözenek hacmine ($0,881 cm^3/g$) sahip olduğundan karbon moleküler elek üretiminde bu aktif karbon kullanılmıştır..

Elde edilen aktif karbonlardan kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) ile karbon moleküler elek üretilmiştir. Deneysel çalışmalarda sıcaklık, süre ve CH_4 akış hızlarının etkisi incelenmiştir.

Üretilen karbon moleküler eleklerin 77 K' de N_2, 273 K' de CO_2 adsorpsiyonu gerçekleştirilerek BET yüzey alanı, gözenek hacmi, ortalama gözenek çapı ve gözenek boyut dağılımı gibi dokusal özellikleri belirlenmiştir.

Üretilen karbon moleküler eleklerin yüzey morfolojisinin ve yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve FTIR analizleri yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre 800 °C sıcaklık, 100 mL/dk CH_4 akış hızı ve 30 dakika besleme süresinde elde edilen karbon moleküler elek 1 (CMS1) örneğinin en uygun olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Karbon moleküler elek, kimyasal buhar biriktirme, karakterizasyon, aktif karbon, kimyasal aktivasyon, şeker pancarı küspesi, adsorpsiyon.

SUMMARY

In this study, the production and characterization of carbon molecular sieve from sugar beet bagasse based activated carbon produced by $ZnCl_2$ activation is aimed.

Two types of activated carbon were prepared at the impregnation ratio of 3/1 and the carbonization temperatures of 500 and 600 °C. The textural properties of activated carbons such as BET surface area, pore volumes, pore diameterand pore size distribution were determined. The activated carbon prepared at carbonization temperature of 600 °C was used in the production of carbon molecular sieve because of the high surface area (1336 m^2/g) and high total pore volume (0,881 cm^3/g).

Carbon molecular sieve from produced activated carbon is produced by Chemical Vapor Deposition (CVD). The effects of the temperature, CH_4, flow rate and the time were investigated.

Textural properties of the carbon molecular sieves such as BET surface area, pore volume and pore size distribution were determinated by N_2 adsorption at 77K and CO_2 adsorption 273K.

Surface morphology and the surface functional groups of carbon molecular sieves were determinated by Scanning Electron Microscope and FTIR analyses.

According to the experimental results the optimum carbon molecular sieve was obtained at the 800°C, 100mL/dk flow rate of CH_4 and 30 minutes of time.

Keywords: Carbon molecular sieve, chemical vapor deposition, characterization, sugar beet bagasse, activated carbon, chemical activation, adsorption.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarımda, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan ve hiçbir konuda desteğini esirgemeyen çok değerli danışman hocam Sayın danışmanım Doc. Dr. Hakan DEMİRAL' a en içten saygı ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bölümümüzün tüm öğretim üye ve yardımcılarına teşekkürü bir borç bilirim.

Yardımları ve desteği ile her zaman yanımda olan çok sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vi
SUMMARY vii
TEŞEKKÜR viii
İÇİNDEKİLER ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xii
ÇİZELGELER DİZİNİ xv
SİMGELER VE KISALTMALAR xvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ 1
2. ŞEKER PANCARI 3
2.1. Şeker Pancarının Morfolojik (Yapısal) Özellikleri 4
2.2. Şeker Pancarının Mekanik Özellikleri 5
2.3. Şeker Pancarının Bileşimi 5
2.4. Dünyada Şeker Üretimi ve Tüketimi 6
2.5. Dünyada Şeker Pancarı Üretimi 8
2.5.1. Türkiye' de şeker pancarı üretimi 9
3. AKTİF KARBON 10
3.1. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler 12
3.2. Aktif Karbonun Özellikleri 13
3.2.1. Fiziksel özellikleri 13
3.2.1.1. Yüzey alanı 13
3.2.1.2. Gözeneklilik (Porozite) 14
3.2.2. Kimyasal özellikleri 15
3.3. Aktif Karbonun Kullanım Alanları 16
3.3.1. Sıvı faz uygulamaları 19
3.3.2. Gaz faz uygulamaları 20
3.4. Aktif Karbonun Üretimi 21
3.4.1. Hammadde seçimi ve hammaddenin boyutlandırılması 21
3.4.2. Karbonizasyon 22

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.4.3. Aktivasyon 23
3.4.3.1. Fiziksel aktivasyon 24
3.4.3.2. Kimyasal aktivasyon 26
4. ADSORBSİYON 29
4.1. Fiziksel Adsorpsiyon 31
4.2. Kimyasal Adsorpsiyon 31
4.3. Adsorpsiyon İzotermleri 32
4.3.1. Gaz adsorpsiyon izotermleri 32
5. MOLEKÜLER ELEK 37
5.1. Karbon Moleküler Elek 37
5.2. Karbon Moleküler Elek Üretiminde Kullanılan Hammaddeler 39
5.3. Karbon Moleküler Elek Üretimi 39
5.3.1. Karbon moleküler elek üretiminde kullanılan metotlar 40
5.3.1.1. Kimyasal buhar biriktirme(CVD) 40
5.3.1.2. Karbon öncüllerinin kontrollü pirolizi 43
6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 45
7. MATERYAL VE YÖNTEM 51
7.1. Malzemenin Temini ve Hazırlanması 51
7.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar 51
7.3. Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi 51
7.4. Aktif Karbondan Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD) ile Karbon Moleküler Elek (CMS) Üretimi 54
7.5. Hazırlanan CMS Örneklerinin ve Aktif Karbonların Karakterizasyonu 54
7.5.1. N_2 gazı ve CO_2 gazı adsorpsiyonu 54
7.5.2. Şeker Pancarı Küspesinin ve Karbon Moleküler Elek Örneklerinin SEM Analizi 55
7.5.3. FT-IR Analizi (Fourier Transform Infrared) 56
8. BULGULAR VE TARTIŞMALAR 57
8.1. N_2 Gazı Adsorpsiyon Sonuçları 57

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

8.1.1. N_2 gazı adsorpsiyon – desorpsiyon izoterm grafikleri 57
8.1.2. N_2 gazı adsorpsiyonu sonucu örneklerin gözenek boyut dağılımları 64
8.2. CO_2 Gazı Adsorpsiyon Sonuçları 70
8.2.1. CO_2 gazı adsorpsiyon – desorpsiyon izoterm grafikleri 70
8.2.2. CO_2 gazı adsorpsiyonu sonucu örneklerin gözenek boyut dağılımı 75
8.3. N_2 ve CO_2 Gazı Adsorpsiyonu Sonucu Örneklerin Fiziksel Özellikleri 79
8.4. Şeker Küspesinden Hazırlanan Aktif Karbonun ve CMS Örneklerinin SEM Fotoğrafları 83
8.5. Şeker Küspesinden Hazırlanan Aktif Karbonun ve CMS Örneklerinin FTIR Analizleri 85
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 89
KAYNAKLAR DİZİNİ 93

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. Şeker pancarının bileşimi 6
3.1. Aktif karbonun gözenek yapısı 11
3.2. Aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar. 16
3.3. Karbonizasyon reaktör şeması 23
3.4. Kimyasal aktivasyon akım şeması 27
4.1. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri 30
4.2. IUPAC sınıflandırılmasına göre gaz adsorpsiyon izoterm tipleri 34
5.1. Gözenek üzerine veya içine karbon depolamanın şematik görünümü 41
5.2. Termogravimetrik analiz ile hammaddeden tortu giderim grafiği 44
7.1. Karbonizasyon Reaktörü 53
7.2. Manyetik Karıştırıcı 53
7.3. Aktif Karbonların Süzme İşlemi 53
7.4. Autosorb 1C' cihazı 55
8.1. 500 °C' de 3/1 emdirme oranıyla hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (AC31500) 57
8.2. 600 °C' de 3/1 emdirme oranıyla hazırlanan aktif karbonun(AC31600) 58
8.3. Adsorpsiyon-desorpsiyon histeresisleri 58
8.4. CMS1' in adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C ; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk)..... 59
8.5. CMS2' nin adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk N_2, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk)..... 59
8.6. CMS3' ün adsorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı = 300 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk) 60
8.7. CMS3' ün adsorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı = 300 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk) 60
8.8. CMS5' in adsorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:60dk) 61
8.9. CMS6' nın adsorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk,CH_4 akış hızı =100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 60dk)..... 61
8.10. CMS7' nin adsorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; CH_4 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk) 62

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

8.11. CMS8' in adsorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; CH_4 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk) 62

8.12. 500 °C' de 3/1 emdirme oranıyla hazırlanan aktif karbonun gözenek boyut dağılımı(AC31500) 64

8.13. 600 °C' de 3/1 emdirme oranıyla hazırlanan aktif karbonun gözenek boyut dağılımı(AC31600) 65

8.14. CMS1' in gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C ; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk).....65

8.15. CMS2' nin gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk N_2, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk).....66

8.16. CMS3' ün gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı = 300 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk) 66

8.17. CMS4' ün gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =300 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk).....67

8.18. CMS5' in gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:60dk) 67

8.19. CMS6' nın gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 60dk) 68

8.20. CMS7' nin gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; CH_4 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk) 68

8.21. CMS8' in gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; CH_4 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk) 68

8.22. CMS1' in adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C ; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk).....70

8.23. CMS2' nin adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk N_2, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk).....71

8.24. CMS3' ün adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı = 300 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk).....71

8.25. CMS4' e ait adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =300 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk).....72

8.26. CMS5' e ait adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:60dk) 72

8.27. CMS6' ya ait adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 60dk).....73

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

8.28. CMS7' ye ait adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; CH_4 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk).....73

8.29. CMS8' e ait adsorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; CH_4 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk) 74

8.30. CMS1' e ait gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C ; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk).....75

8.31. CMS2' ye ait gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk N_2, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk).....76

8.32. CMS3' e ait gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı = 300 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk).....76

8.33. CMS4' e ait gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =300 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk).....77

8.34. CMS5' e ait gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:60dk).....77

8.35. CMS6' ya ait gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 60dk).....78

8.36. CMS7' ye ait özenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; CH_4 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk) 78

8.37. CMS8' e ait gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; CH_4 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk).....79

8.38. 600 °C' de hazıralanan aktif karbonun(AC31600) SEM görüntüsü.....84

8.39. CMS1 örneğinin SEM görüntüsü (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C ; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk).....84

8.40. CMS2 örneğinin SEM görüntüsü (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk N_2, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk).....84

8.41. CMS5 örneğinin SEM görüntüsü (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı=200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:60dk).....85

8.42. 600 °C' de hazırlanan aktif karbonun FT - IR spekturum(AC31600).....86

8.43. CMS1' in FT-IR spekturumu (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk) 86

8.44. CMS2' nin FT-IR spekturumu(Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk N_2, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk).....87

8.45. CMS5' in FT-IR spekturumu (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:60dk).....87

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2.1. Dünyada en büyük şeker üreticisi ülkeler 7
2.2. Dünyada en büyük şeker tüketicisi ülkeler 8
2.3. Dünya' da şeker pancarı üretici ülkeler 9
2.4. Türkiye' de şeker pancarı ekim ve üretimi 9
3.1. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler 12
3.2. Farklı hammaddelerden üretilen ticari aktif karbonların yüzey alanları 13
3.3. Aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler 28
5.1. Karbon Moleküler Elek Üretiminde Kullanılan Hammaddeler 39
7.1. Aktif karbondan CVD metodu ile hazırlanan karbon moleküler elek örneklerinin deney koşulları 54
8.1. N_2 ve CO_2 adsorpsiyonu sonucu elde edilen örneklerin fiziksel sonuçları 80
8.2. Aktive edilmiş charların kimyasal aktivasyon şartları ve karakterizasyonu 82
8.3. Biyokütleden çeşitli metotlarla karbon moleküler elek hazırlanması 83

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
b	Adsorpsiyon entalpisine bağlı sabit, L/mg veya L/mol
C	Adsorpsiyon sürecindeki sınır tabakasının kalınlığı
c	Sabit
C/Co	Bağıl denge konsantrasyonu
Dp	Gözenek çapı, Å
n	Adsorplanan gaz miktarı
P	Denge basıncı, mmHg
Po	Doygunluk buhar basıncı, mmHg
P/Po	Bağıl denge basıncı
S_{BET}	Yüzey alanı, m^2/g
T	Sıcaklık, °C,
V_{Mikro}	Mikro gözenek hacmi, cm^3/g
V_{Toplam}	Toplam gözenek hacmi, cm^3/g
Å	Moleküler elek çapı

Kısaltmalar	Açıklamalar
APCVD	Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition
BET	Brauner Emmet and Teller
CMS	Carbon Molecular Sieve
CVD	Chemical Vapor Deposition
DFT	Density Functional Theory
FT-IR	Fourier Transform Infrared
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
NBC	Nuclear Biological Chemical
PECVD	Plasma- Enhanced Chemical Vapor Deposition
PSA	Pressure Swing Adsorption
SEM	Scanning Electron Microscope
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Aktif karbon; gıda, ilaç, atık su, kimya, petrol ve enerji sektöründe çeşitli maddelerin adsorpsiyonu için kullanılmaktadır (Akyıldız, 2007).

Günümüzde aktif karbon, yüksek gözenekliliğe sahip oluşunun da etkisiyle, endüstriyel kaynaklı çevre kirliliğini denetlemek amacıyla Türkiye'de ve dünyada yaygın olarak kullanılan adsorplayıcılardan en önemlisidir. Ticari olarak aktif karbonlar; odun, kömür (turba, linyit, taş kömürü, mangal kömürü), kemik, tarımsal atıklardan kabuklar (Hindistan cevizi, pirinç, buğday, kakao, narenciye, fındık), meyve çekirdekleri ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktifleştirilmesiyle üretilirler. Bu malzemelerden elde edilen aktif karbonlar genellikle sert ve yoğun olup suda bozunmadan uzun süre kullanılabilirler (Demir ve Yalçın, 2014).

Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m^2/g) ifade edilir. Yüzey alanı azot (N_2) gazı kullanılarak ölçülür. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının yaklaşık 1000 m^2 /g olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliğin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. İlke olarak yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür.

Aktif karbon, fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki farklı yöntemle elde edilmektedir. Fiziksel yöntemde önce karbonizasyon yapılırken ardından aktivasyon yapılır. Kimyasal aktivasyon da ise; aktif karbon önce aktivasyon ardından karbonizasyonla elde edilir. Karbonizasyon karbonlu maddelerin havasız ortamda ısıtılması işlemidir. Aktivasyon sürecinde ise aktif karbona, geniş yüzey alanı ve yüksek gözenekli yapı kazandırılması için termal işlemin yanı sıra kimyasal maddeler de kullanılabilir.

Aktifleştirme işleminde hammaddeye fosforik asit (H_3PO_4), çinko klorür ($ZnCl_2$), gibi kimyasallar emdirilerek reaktörde ısıl işleme uğratılması sonucunda, karbon yüzeyinde

katran birikmesi önlenir ve ileri parçalanmalar sağlanarak gözenekli bir yapı oluşumu sağlanır (Damlı ve Telciler, 2009).

Karbon moleküler elek; aktif karbonun özel bir grubudur. Homojen gözenek dağılımına ve aktif karbona göre daha küçük gözenek büyüklüğüne sahiptir. Karbon moleküler eleklerde gözenek yüzey alanı aktif karbonlara göre daha azdır ve kusursuz seçiciliğe sahiptir. Karbon moleküler eleklerin gözenek boyutları 0,5 nm veya daha azdır. Bu yüksek seçiciliğin nedeni yüksek hidrofobisiteye sahip dar gözeneklerdir. Karbon moleküler eleğin verimi, seçiciliği ve adsorpsiyon kapasitesi ile tanımlanır. Adsorpsiyon kapasitesi de mikro gözenek hacmine bağlıdır (Bennadi vd., 2000).

Karbon moleküler elek temel olarak üç farklı yöntemle üretilmektedir. Bu yöntemler;

- Karbonizasyon, kontrollü aktivasyon, karbonlu maddelerin ısıl işlemleri
- Polimerlerin pirolizi
- Aktif karbonlar üzerine karbon depolama(CVD) (Freitas, 2000).

Bu çalışmada karbon moleküler elek üretimi için şeker küspesi kullanılmıştır. Kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbondan, kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle karbon moleküler elek elde edilmesi ve elde edilen ürünün karakterizasyonu amaçlanmıştır.

2. ŞEKER PANCARI

İnsan beslenmesinde önemli bir enerji kaynağı olan şeker değerli bir gıda maddesi olup, dünyada esas olarak iki bitkiden elde edilmektedir. Bu bitkilerden dünya şeker üretiminde ilk sırayı şeker kamışı alırken, şeker pancarı ikinci sırada yer almaktadır. Ancak şeker kamışının dünyanın her yerinde yetiştirilmemesi ve şeker pancarının şeker üretimi yanında, artıklarından da hayvan yemi, ispirto üretimi gibi alanlarda yararlanılması göz önüne alındığında haklı olarak gün geçtikçe şeker pancarı ekim alanları genişlemektedir (Çimrin, 2001; Gündüzoglu, 2008).

Dünyanın tropik bölgeleri şeker kamışı tarımına uygun olduğu halde şeker pancarı, kutuplar dışında hemen hemen her yerde yetişebilen ve dünya nüfusunun önemli bir kısmının enerji ihtiyacının karşılanmasında başlıca hammadde kaynağı durumundaki bir çapa bitkisidir. Beta türünün kültür formu (şeker pancarı) iki yıllık olup şeker sanayinde birinci yıl meydana gelen kök yumurtasından faydalanılır. 1747 yılında Alman kimyageri Andreas Margraff tarafından şeker pancarı yumrusundan özütleme yoluyla alınabilecek şekerin depo edildiğinin ve bu şekerin de şeker kamışındaki şekerden farklı olmadığının tespitinden 55 yıl sonra (1802 tarihinde) kurulan ilk fabrikayla tarımı ve sanayisi tüm dünyaya yayılmıştır (Koç, 1999; Gündüzoğlu, 2008).

Şeker pancarı (Beta vulgaris var. Saccharifera), etli kökünden şeker elde edilen, ıspanakgiller familyasından 2 yıllık bir tarım bitkisidir. Birinci yıl vejetatif organları ikinci yıl ise generatif organları gelişir. Tohumları birleşik halde bulunur. Şeker pancarının yoğunluğu 0,65-0,82 g/cm^{3}ve donma noktası 2-4 ^{o}C 'dir.

Boyu yetiştiği yere, iklime ve türüne göre 85-180 cm arasında değişmektedir. Avrupa Birliği, ABD ve Rusya dünya üretiminde ilk üç sıradadır. Ticari bir bitkidir. Dünya şeker üretiminin %30 'u şeker pancarından elde edilir.

Yüksek enerji içeriği ve saf besin kaynağı olması ile insan beslenmesinde önemli yeri olan şeker pancarı, güneş enerjisi en iyi kullanan, depolanmış enerjiye dönüştüren bir tarla bitkisidir. Değişik çevre koşullarına karşı adaptasyonu iyidir ve aynı zamanda

modern tarım teknolojisinin kullanımına uygundur (Okut ve Yıldırım, 2004; Gündüzoğlu, 2008).

2.1. Şeker Pancarının Morfolojik (Yapısal) Özellikleri

Şeker pancarı, 0,5-1 kg arasında olan kök gövde ve 0,5 kg civarındaki yaprak adı verilen iki ana kısımdan oluşmuştur. Pancar kök gövdesi, baş, boyun, gövde ve kuyruk olmak üzere dört kısma ayrılır.

Pancar başı, pancarın toprak üstünde kalan ve yaprakların çıktığı kısımdır. En alt yapının çıktığı yere kadar olan kısım baş olarak kabul edilir. Pancarın baş kısmının şeker varlığı düşük ve şeker dışı madde miktarı yüksek olduğundan şeker üretiminde kullanılmaz; yapraklarla birlikte pancarın tarladan sökümü sırasında kesilerek hayvan yemi olarak değerlendirilir.

Pancar boynu, en alt yaprakların çektiği yer ile gövde arasında kalan dar bir bölümdür. Olgun pancarda bu kısımdan ne yaprak ne de yan kökler çıkmaktadır.

Pancar çapının genelde 2 cm'den geniş olan kısmı, gövde olarak kabul edilir. Gövdenin iki yanında karşılıklı iki oluk vardır; bunlardan toprağın 40-50 cm içlerine kadar uzanan yan kökler çıkar. Şekerce zengin olan kısım gövdedir. Gövde yapraklar hariç kök ağırlığının en büyük kısmını teşkil eder.

Pancarın alt ince kısmı pancar kuyruğudur. Kuyruk, ok şeklindeki kök halinde derinlere doğru uzanır ve 1,5 m'den daha da uzun olabilir. Kuyruktan da birçok yan kökler çıkar. Gövde ve kuyruktaki kökler hızla büyüyen pancarın gereksinimi olan su ve besinleri sağlarlar. Fabrikasyon sırasında kırılan, yüzdürme ve yıkama sularında süzme işlemi ile tutularak ayrılan pancar kuyruğu şeker varlığı düşük ve şeker dışı maddeleri çok olduğundan genelde değerli bir hayvan yemi olarak kullanılır (Koç, 1999).

2.2. Şeker Pancarının Mekanik Özellikleri

Pancar gövdesinin mekanik özellikleri, pancarın söküm ve silolanması işlemlerini, kıyım eldesi sırasında bıçaklardaki durumunu, kıyımın kalitesini ve pancar dokusunun geçirgenliğini etkileyen önemli faktörlerdir.

Pancarın dayanıklılık ve yüzey sertliğinin ölçüsü olan basınç ve kopma dayanımı değerli mekanik sökümde ve pancarın silolanmasında önem kazanır. Pancar gövdesinin yırtılma dayanımı, kıyım kalitesi açısından önem taşır.

Pancar bıçaklarında kıyımın elde edilmesi işlemi hakkında en iyi fikir veren değer, pancarın kesilme direncidir (Bilgin ve Erbaş, 1972).

2.3. Şeker Pancarının Bileşimi

Şeker pancarının bileşimi, genetik yapısına toprak ve gübrelemeye, yetiştiği zamandaki hava koşullarına, hastalıklara, olgunlaşma derecesine ve hasat edilmesiyle kıyılması arasındaki koşullara bağlı olarak değişir (Okut ve Yıldırım, 2004).

Şeker pancarının yaklaşık %75'i su, %25'i kuru maddeden oluşmuştur. Kuru maddenin en önemli bileşeni, pancarın yaklaşık %17,5'ini oluşturan sakkarozdur.

Şeker pancarında kuru maddeyi; organik ve anorganik tuzlar oluşturur. Pancardaki kaliteyi, şeker varlığı ve safiyet belirler. Şeker varlığı, taze pancar kökündeki sakkarozun ağırlık olarak yüzdesidir. Olgun bir pancarda şeker miktarı %10-22 arasında değişir. Arılık yani çözünen kuru maddede sakkaroz miktarı %76-89'dur.

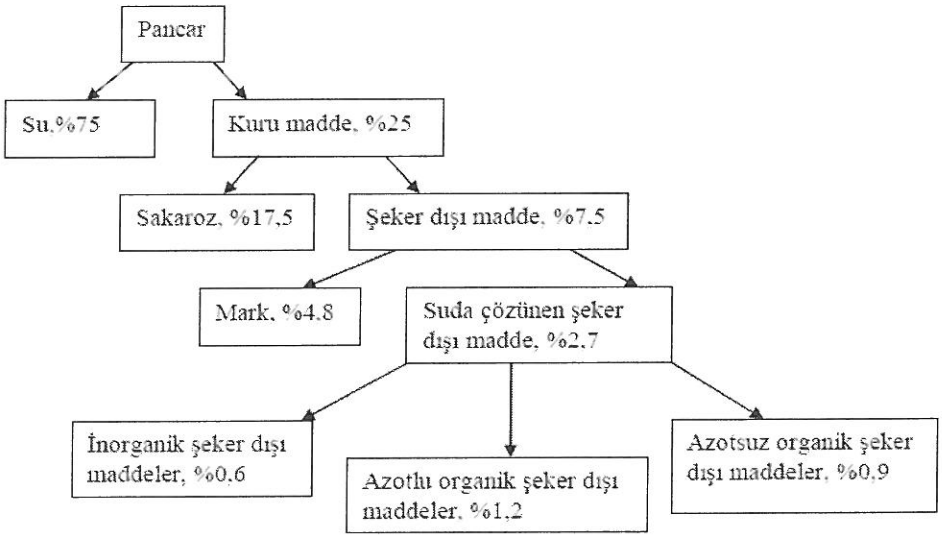
Pancarda bulunan diğer şekerler, levüloz, rafinoz, invert pektin, galaktoz ve dekstrindir. Fakat bu şekerlerin ekonomik bir değeri yoktur. Ayrıca bu şekerlerin fabrikasyon sırasında sebep oldukları güçlükleri nedeniyle miktarının yüksek olması istenmez.

Çözünen şeker dışı maddelerden azot kapsamayanlar invert şeker, rafinoz, selüloz, lignin, pektin ve lipitlerdir.

Pancarın bileşiminde bulunan azotlu şeker dışı maddeler en fazla bulunanı proteinlerdir. Pancarda azotun fazla olması istenmez. Kolay çökeltilemeyen azotlu maddeler genel olarak zararlı azot olarak adlandırılır. Bunlar pancarın işlenmesini güçleştirirler ve melas yapıcı maddelerdir. Bunlardan bazıları: amidler, boyar maddeler, vitaminler, amino asitler, pürin, pirimidinler, amonyum tuzları ve nitrarlardır.

Mineral tuzlar da, bitki bünyesine topraktan alınan su ile beraber girer ve bitki besin maddesi olarak bitki bünyesinde önemli rol oynarlar. Bu bileşenlerden bazıları; potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum gibi katyonlar fosfat, klorür, sülfat gibi anyonlardır.

Şeker pancarının bileşimi, kullanılan tohum cinsi, toprak, gübreleme, iklim koşulları, hastalıklar, olgunluk derecesi, hasat edilmesi ve işlenmesi arasındaki süre ve koşullar ile benzeri faktörlere bağlı olarak farklılıklar gösterir (Koç, 1999). Şekil 2.1.' de şeker pancarının bileşimi gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Şeker pancarının bileşimi (Koç,1999)

2.4. Dünyada Şeker Üretimi ve Tüketimi

Dünyanın en büyük şeker üreticisi Brezilya olup, dünya üretimindeki payı %22`nin üzerindedir. Bu ülkeyi %16`lık payla Hindistan ve %8`lik payla Çin takip etmektedir. Türkiye %1,3`lük payla 15. sırada yer almaktadır. Çizelge 2.1.' de şeker üretici ülkelerin üretim miktarları gösterilmektedir (Anonim, e, 2012).

Çizelge 2.1. Dünyada en büyük şeker üreticisi ülkeler (Anonim, e, 2012)

Ülke	Üretim (ton)	Payı (%)
Brezilya	40.219.000	22,4
Hindistan	28.830.000	16,1
Çin	14.193.000	7,9
Tayland	10.569.000	5,9
ABD	8.179.000	4,6
Rusya	5.167.000	2,9
Pakistan	5.077.000	2,8
Meksika	5.048.469	2,8
Almanya	4.596.232	2,6
Fransa	4.097.000	2,3
Avustralya	3.733.000	2,1
Guetemala	2.700.000	1,5
Filipinler	2.437.000	1,4
Ukrayna	2.330.000	1,3
Türkiye	2.315.000	1,3
Dünya Toplam	179.570.702	100,0

Dünya şeker ekonomisinin lokomotifi tüketimdir. Dünyanın en büyük şeker tüketicisi Hindistan`dır. Nüfus artış hızı ve kişi başına gelir, tüketimi belirleyen en önemli etkenlerdir. Gelişmiş ülkelerde kişi başına şeker tüketimi durağan seyretmekte, azgelişmiş ülkelerde ve şeker ekonomisi güçlü ülkelerde artmaktadır (Anonim, d, 2013). Çizelge 2.2.' de dünyada en büyük şeker tüketicisi ülkeler gösterilmektedir.

Çizelge 2.2. Dünyada en büyük şeker tüketicisi ülkeler (Anonim, d, 2013).

Ülkeler	Tüketim (Milyon ton)	Kişi Başı Tüketim(kg/yıl)
Hindistan	23,5	19,2
AB	17,1	34,0
Çin	14,5	10,7
Brezilya	11,9	57,4
ABD	9,8	30,9
Rusya	5,4	39,3
Endonezya	5,5	21,8
Meksika	4,5	37,9
Pakistan	4,3	22,3
Mısır	3,1	36,0
Türkiye	2,3	25,0

2.5. Dünyada Şeker Pancarı Üretimi

Dünyada 50 ülkede şeker pancarı üretilmektedir. En çok şeker pancarı Avrupa`da üretilmektedir (hasat edilen şeker pancarı alanlarının %70`i). Dünyanın en büyük 10 şeker pancarı üreticisi ülkenin dünya toplam şeker pancarı üretimindeki payı %80 dolayındadır. Dünyada şeker pancarı ekim alanları 2001 yılında 6 milyon hektardan 2012 yılında 4,9 milyon hektara düşmüştür. Buna karşılık şeker pancarı veriminin dünya ortalaması 2001 yılında 38 ton/hektar iken, 2011 yılında bu rakam 55 ton/hektar`a yükselmiştir. 2001 yılında 230 milyon ton olan dünya şeker pancarı üretimi 2012 yılında 270 milyon ton olmuştur (Anonim, e, 2012). Çizelge 2.3.' de dünyada şeker pancarı üreticisi ülkeler gösterilmektedir.

Çizelge 2.3. Dünya' da şeker pancarı üretici ülkeler (Anonim, e, 2012)

Sıra No	Ülkeler	EkimAlanı (Bin ha)	Üretim		Verim (kg/Ha)
			Bin ton	Payı (%)	
1	Rusya		45.057		
2	Fransa	390	33.688	12.5	86.479
3	ABD	487	31.966	11.8	65.593
4	Almanya	402	27.891	10.3	69.363
5	Ukrayna	449	18.439	6.8	41.076
6	Türkiye	281	15.000	5.6	53.381
7	Polonya	212	12.350	4.6	58.248
8	Çin	235	11.469	4.2	48.705
9	Mısır	178	9.126	3.4	51.276
10	İngiltere	120	7.291	2.7	60.758
Genel Toplam		4.906	269.825	100.0	

2.5.1. Türkiye' de şeker pancarı üretimi

Türkiye`de şeker pancarı üretimi Çizelge 2.4.`de verilmiştir. Buna göre 1998 yılında 22 milyon ton olan şeker pancarı üretimi 2014 yılında 17 milyon tona gerilemiştir. Buna karşılık aynı dönemde hektar başına verim 44 tondan 57 tona yükselmiştir. Çizelge 2.4.' de Türkiye' de şeker pancarı ekim ve üretimi gösterilmektedir (Anonim, f, 2014).

Çizelge 2.4. Türkiye' de şeker pancarı ekim ve üretimi (Anonim, f, 2014)

Yıllar	Çiftçi Sayısı (Bin kişi)	Ekim Alanı (ha)	Üretim (Bin ton)	Verim (Ton/ha)
2006	311.799	323.714	14.452	44,4
2007	246.797	298.874	12.415	41,3
2008	209.115	320.731	15.488	48,1
2009	187.937	323.970	17.275	53,2
2010	196.901	328.651	17.942	54,5
2011	171.752	293.841	16.126	54,3
2012	140.640	280.186	14.920	53,3
2013	126.307	290.900	16.488	56,7
2014			16.860	

3. AKTİF KARBON

Aktif karbon 1900'lü yılların başından bu yana bilinen ve yaygın olarak kullanılan bir maddedir. İlk bulunduğu andan itibaren özellikle arıtma prosesleri için vazgeçilmez hale gelmiştir. Aktif karbonu bu derece önemli yapan özellikleri çok çeşitli ve gelişmiş gözenek yapısı ile çok yüksek değerlere ulaşabilen yüzey alanıdır. Aktif karbonun gözenek yapısı ve yüzey özellikleri kullanım yerine göre önem kazanır. Bu özellikler yapay adsorplayıcı sınıfında yer alan aktif karbonun hammaddesi ve üretim koşullarına bağlı olarak değişebilmektedir. Tüm karbonlu maddelerden aktif karbon elde etmek mümkündür. Ancak kullanılan hammaddenin türü, aktivasyon aracı ve aktivasyon koşulları son ürün özelliklerini belirler (Ozmak, 2010).

Büyük kristal ve amorf yapıda olan aktif karbon, oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanları tanımlamak için kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbon, gözenekli madde olarak bilinir ve geniş özgül yüzey alanına sahiptir. Bu yüzden sıvı gaz fazda bulunan tehlikeli bileşenlerin ortamdan uzaklaştırılmasında sıkça kullanılmaktadır.

Fındık kabuğu, kayısı çekirdeği, mısır koçanı, zeytin çekirdeği, pirinç sapı gibi birçok biyokütle atığın aktif karbon üretiminde kullanılmasına yönelik yapılan araştırma sayısı oldukça fazladır. Endüstriyel uygulamalarda ise aktif karbon üretimi için başlangıç maddesi olarak daha çok kömür ve fındık kabuğu tercih edilmektedir (El-Hendawy ve Tseng 2005, Sudaryanto vd., 2006).

Bileşim olarak kütlece % 87-97 oranlarında karbon içermekte olup geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilir. Öte yandan kullanılan hammaddeye ve proseste katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir. Aktif karbon bünyesinde kütlece % 5 ile 20 oranında yararsız maddelerde bulunabilir, ancak kullanım öncesi bu tür maddelerin uzaklaştırılması gerekir. Bu işleme kül içeriğinin düşürülmesi denilmektedir ve adsorban olarak kullanımında kül içeriğinin % 0.1-0.2 oranına getirilmesi gerekmektedir. Aktif karbon sıvı veya gaz fazında çeşitli maddelerin adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. İç yüzeyinde çok çeşitli molekülleri adsorplayabilmektedir. İdeal yapıdaki bir aktif karbonda

gözenekler 0.2-1.0 cm^3 / g civarındadır. Yüzey alanı ise 400-1000 m^2/ g aralığında olmakla birlikte özel amaçlı üretimlerde bu değer aşılabilmektedir. Gözenek boyutları ise 0.3nm ile binlerce nanometre aralığında değişiklik göstermektedir (Küçükgül, 2004).

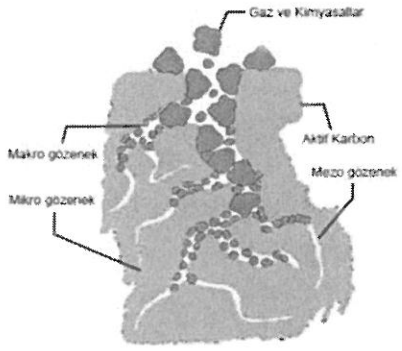
Aktif karbonların gözeneklilik yapısına bağlı olarak adsorplama özellikleri artar. Aktif karbonların adsorplama kapasitesini kimyasal yapısı da etkiler. Aktif karbonlar iki tip safsızlık içermektedir. Bunlardan ilki aktif karbona kimyasal bağlanmış olan elementlerdir. Başlangıç maddelerinden türeyen ve tamamlanmamış karbonizasyon sonucu olarak aktif karbonun yapısında kalan veya aktivasyon esnasında yüzeye kimyasal bağlanan oksijen ve hidrojen bu safsızlıklardandır. İkincisi ise ürünün organik kısmı olmayan, inorganik bileşenler içeren kül kısmıdır (Guo ve Rockstrow, 2006).

Aktif karbonun tanecik boyutlarının dağılımı önemlidir. Adsorplama kapasitesi tanecik boyutu ile ters orantılıdır. Yani küçük tanecikler daha yüksek adsorplama kapasitesine sahiptir (Köseoğlu, 2005).

IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre üçe ayırmıştır (Patrick,1995). Bunlar;

Makro gözenekler (r > 500 Å)
Mezo gözenekler (20 < r < 500 Å)
Mikro gözenekler (r < 20 Å)

Şekil 3.1' de şematik olarak aktif karbonun gözenek yapısı görülmektedir.



Şekil 3.1. Aktif karbonun gözenek yapısı (Karaman, 2010)

Makro gözenekler adsorpsiyon prosesinde çok önemli olmamakla birlikte, mezo ve mikro gözeneklere doğru difüzyonun hızlı olmasını sağlarlar. Gazların ve uçucu bileşiklerin adsorpsiyonunda daha çok mikro gözenekler etkinken, sıvı moleküllerin adsorpsiyonunda mezo gözenekler etkilidir.

Aktif karbonlar, gıda endüstrisinde ve kimya sanayinde yaygın olarak saflaştırma, renk giderme, klor giderme, koku giderme, içme sularında ki toksikliği giderme, çözücü kazanımı, hava saflaştırma, bir çok gaz tutma ve arıtmada kullanılmaktadır.

3.1. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Geniş yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip aktif karbonlar farklı karbonlu malzemelerden üretilebilir. Uygulamada; kömür ve tarımsal ürünler ya da lignoselülozik malzemeler ticari aktif karbon üretiminde tercih edilen hammaddelerdir. Kömür yaygın olarak kullanılmasının yanı sıra tarımsal atıklarda aktif karbonun hazırlanmasında tercih edilir. Aktif karbon üretiminde kullanılacak hammaddeler, aktif karbon kullanılması amaçlanan alana, sürecin yapısına, adsorplanması istenen maddenin özelliklerine ve maliyetine göre değişmektedir. Aktif karbon üretiminde kullanılan çeşitli hammaddeler Çizelge 3.1.' de verilmiştir (Ahmadpour ve Do, 1996).

Çizelge 3.1. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler

Fındık Kabuğu	Kiraz Çekirdeği
Badem Kabuğu	Üzüm Çekirdeği
Şeftali Çekirdeği	Okaliptus Bitkisi
Kayısı Çekirdeği	Macadamia Cevizi
Hindistan Cevizi Kabuğu	Mısır Koçanı
Pirinç Kabuğu	Testere Talaşı
Kahve Çekirdeği	Meyve Özü Atığı

3.2. Aktif Karbonun Özellikleri

3.2.1. Fiziksel özellikleri

3.2.1.1. Yüzey alanı

Aktif karbonun en önemli özelliği yüzey alanıdır. Aktif karbonun yüzey alanı, BET (Brauner-Emet-Teller) yöntemiyle belirlenir. Çok tabakalı adsorpsiyon teorisi BET denklemi olarak bilinmektedir ki, gaz adsorpsiyon ve yüzey alanı ölçüm çalışmalarında merkezi konum almıştır (Ailen, 1997). Aktif karbonların yüzey alanları genellikle gaz adsorpsiyon yöntemlerine göre hesaplanır. Bunlar arasında en önemlisi BET yöntemidir. BET yönteminde, aktif karbonun sıvı azot adsorpsiyon kapasitesi farklı basınçlarda ölçülür. Tek tabakadaki sıvı azotun adsorpsiyonu BET eşitliği kullanılarak hesaplanır. Yüzey alanını belirlemede genellikle azot (N_2) gazı kullanılır ve 77 K'de ölçülür. Kullanılan diğer bir yöntem, oda sıcaklığında (10-25 ^{o} C) CO_2 adsorpsiyonuna dayanmaktadır. Bu yöntemde CO_2'in tüm yüzeylere ulaşabilmesinden dolayı daha yüksek yüzey alanları saptanmaktadır (Karaman, 2010; Gürdal ve Yalçın 1992). Literatürde bulunan farklı hammaddelerden üretilen ticari aktif karbonların yüzey alanları Çizelge 3.2.' de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Farklı hammaddelerden üretilen ticari aktif karbonların yüzey alanları (Karaman, 2010)

TİCARİ ADI	HAMMADDE	YÜZEY ALANI(m^2/g)
Darco S 51	Linyit	500-550
Darco G 60	Linyit	750-800
PCCGW	Bitümlü Kömür	800-1000
PCCRW	Bitümlü Kömür	1200-1400
Columbia AC	Hindistan Cevizi	1200-1400
Columbia G	Hindistan Cevizi	1100-1150
Darco GB	Odun	950-1000
Norit	Odun	700-1400
Nuchar	Meyve Atıkları	500-1400

Malzemenin BET yöntemi ile analizi sonucu gözenek hacmi, gözenekliliği ve aktif yüzey alanı hakkında detaylı bilgi elde edilebilir (Gündüzoğlu, 2008).

BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren yöntem olup, gazın bir katı yüzeyinde oluşturduğu fiziksel olarak soğurulmuş tek tabaka prensibini temel alır. Farklı basınçlarda katı numune yüzeyine soğurulan gaz karışımı miktarından sonuca gidilir.

3.2.1.2. Gözeneklilik (Porozite)

Aktif karbonun diğer önemli özelliği olağanüstü yaygın gözenek yapısıdır. Aktif karbonun porozitesinin belirlenmesinde en fazla kullanılan yöntemler gaz adsorpsiyonu ve cıvalı porozimetredir. Aktif karbonda gözenek oluşumu aşağıdaki adımları içermektedir.

Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla öncelikle H_2O, CO_2, CH_4, CH_3OH gibi küçük moleküller uzaklaşmaktadır. Bu çıkan moleküllerin yerine mikro gözenekler oluşmaktadır.

Gaz halinde uzaklaşan maddeler, katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikro kanallar açarlar. Bu esnada çapraz akışlı selülozik yapı asla erimez.

Karbonizasyon sıcaklığı arttırıldığında, tek karbon atomların hareketiyle hekzagonal düzenlenmiş karbon atomları oluşur ve bu ilk karbon yapısıdır.

Sıcaklık artışının baskın etkisiyle selüloz yapısı karbon yapısına dönüşür, böylece karbon olmayan atomların sistematik olarak uzaklaştırılmasıyla selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafitik yapıya dönüşür.

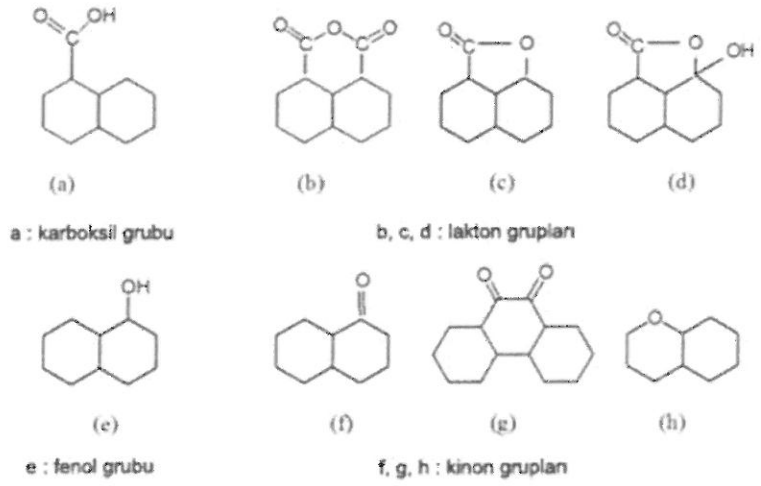
Gözenekli malzemelerin yapısal farklılıkları genellikle gözenek boyut dağılımı ile karakterize edilir. Gözenek boyut dağılımı katının iç yapısı hakkında bilgiler sağlar. Gözenekli katılar IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından mikro gözenek ($Dp<20nm$), mezo gözenek ($20<Dp<50$ nm) ve makro gözenek ($Dp>50$ nm) olmak üzere üç farklı şekilde sınıflandırılmıştır (Namane vd., 2005). Mikro gözenekler, aktif karbona daha yüksek yüzey alanı kazandırırlar. Bu durum küçük boyutlu moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlar. Mezo gözenekler daha geniş

moleküllerin adsorplanması için önemlidir ve aktif karbon yapısında büyük oranda bulunmaktadır. Makro gözeneklerin görevi ise moleküllerin geçişini sağlayan ana yollar olarak hizmet etmektir.

Aktif karbonun diğer önemli özelliklerinden biri de tane boyut dağılımıdır. Adsorpsiyon hızı tane boyutuyla ters orantılıdır. Buna bağlı olarak tane boyutu azaldığında akışkan yataklarda basınç düşüşü artar.

3.2.2. Kimyasal özellikleri

Aktif karbonun adsorplama kapasitesi, sadece gözenek yapısı ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal yapısıyla da tanımlanmaktadır. Karbon kökenli maddelerde bulunan, yüzey gruplarına kimyasal olarak bağlı hidrojen, oksijen ve heteroatomlar karbonlarla bağlar oluşturarak aktif karbonun özeliklerini etkiler. Bu atomlar, karbon atomlarını çevreleyen kuvvetli valansları tam olarak dolduramayacağı için, kristal yapının uçlarına ve köşelerine bağlanırlar. Eğer kristal kafes içersindeki karbon atomlarının hatalı bir yerleşimi söz konusu ise, bu atomlar enerjilerini azaltmak için oksijen, hidrojen ve diğer atomlarla tepkimeye girerler. Yüksek enerjili karbon atomları, kendi valanslarını komşu bir kristale bağlanarak ya da karbonizasyon boyunca termal bozunma ürünlerine bağlanarak doldururlar (Bansal vd. 1988). Oluşan karmaşık bileşikler dört farklı yüzey oksitleri (karboksil, lakton, fenol, kinon grupları) halindedir. Şekil 3.2.' de aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyenel gruplar gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar

Yapıdaki bu asidik oksitlerin karbondan uzaklaştırılması;

- alkali çözeltiler ile nötralizasyon
- inert gaz atmosferi ve vakum altında yapılan ısıl işlem ile sağlanabilir.

Aktif karbon içerisindeki basit grafitik kristallerin köşe ve uçlarında bulunabilecek yüzey grupları, kimyasal yapının organik bölümünü oluşturur. Yüzey gruplarına kimyasal olarak bağlı hidrojen ve oksijen varlığının, aktif karbonun özelliklerine etkisi vardır. Hava ile teması durumunda karbon, oksijen ile bir bağ yapar. Hammaddede bulunan oksijen ve hidrojen, basit kristal yapı düzeninde önemli rol oynar. Hammadde yapısından bağımsız olarak sıcaklık ve aktivasyon süresinin mikro yapı üzerine etkisi vardır. Karbonizasyon ve aktivasyon süresince, yüksek sıcaklıklarda büyük bir C/H oranı sağlanır (Nevskaia vd., 2000; Hayashi vd., 2000).

3.3. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Fiziksel ve kimyasal aktivasyonla uygun hammaddelerden üretilen aktif karbonlar toz, granüler ve pellet şeklinde hazırlanır. Toz aktif karbonlar, atık suların arıtılması işleminde sıkça kullanırlar. Toz aktif karbonlar arıtılması istenen su içerisine yeteri miktarda katılarak istenmeyen kötü koku, tat ve rengin giderilmesini sağlar. Granüler ve

pellet halindeki aktif karbonlar ise gazların saflaştırılmasında kullanılır. Granüler aktif karbonlar, 1. Dünya Savaşı'ndan sonra kullanılmaya başlanmıştır (Köseoğlu, 2005).

Endüstride farklı kullanım amaçlarına hizmet eden çok sayıda adsorbent çeşidi bulunmaktadır. Genel olarak adsorbenler iki gruba ayrılabilir.

1. Doğal adsorbentler (kömür, kitosan, moleküler elek (zeolit), kil, selüloz...v.b)
2. Yapay adsorbentler (aktif karbon, aktif alümina, silika jel, katalizörler...v.b)

Doğal adsorbentler, kolay elde edilebilen, maliyeti düşük maddelerdir. Yapay adsorbenler, maliyeti doğal adsorbenlere göre daha yüksek olan, ihtiyaca ve kullanım alanına göre istenilen özelliklerde (yüzey özellikleri) üretilebilen maddelerdir.

Aktif karbon endüstride kullanılan adsorbentlerden en önemlisidir. Geniş spesifik yüzey alanı, yüzeyinin yüksek derecede reaktivitesi ve uygun gözenek boyut dağılımı gibi spesifik özellikleri onu diğer adsorbenlerden farklı kılar. Aktif karbon üretiminde kullanılabilecek çok geniş aralıkta organik madde grubu vardır. Karbonlu yapıya sahip olabilecek maddeler arasında bitkisel kökenli (odun, tarımsal atıklar, hindistan cevizi kabukları, meyve çekirdekleri v.b), mineral kökenli (kömür, linyit, turba, petrol koku) veya polimerik maddelere (plastikler, eskimiş lastikler) rastlanabilmektedir. Aktif karbonların spesifik özelliği, kullanılan hammaddeye ve üretim yöntemine bağlı olarak değişmektedir (Yeganeh vd., 2006).

Aktif karbon, spesifik özellikleri sebebiyle çok yaygın kullanım alanı olan bir materyaldir. Nuclear Biological Chemical (NBC) koruyucu elbiseler ve gaz maskelerinde kullanımı aktif karbonu stratejik bir madde haline getirmiştir.

Aktif karbonun başlıca kullanım alanları:

Katalizör ve katalizör destek maddesi olarak
Çözeltilerin ve gazların saflaştırılması
Atık su arıtımı

Adsorpsiyon prosesleri
İstenmeyen tat, koku, renk giderimi
Alkol saflaştırılması
Tıp
Uçucu çözücülerin geri kazanılması
Solunum aygıtları ve gaz maskeleri
NBC koruyucu elbise ve filtreler (Gürten, 2008)

Aktif karbonların tarihin akışı içerisinde kullanım alanları genişleme göstermiştir. Son yıllarda sanayide aktif karbonlar en yaygın olarak renk giderme basamağında kullanılmaktadır. Birçok endüstri ürünlerini renklendirmek amacıyla, boya ve pigmentlerden yararlanılır. Atık sular içerisinde bulunan boyaların büyük bölümü toksik olmamakla birlikte, sularda istenmeyen bir görüntüye neden olurlar. Özellikle tekstil atıklarında bu rengin giderilmesi çevresel problemlerin en aza indirilmesi için önem arz etmektedir. Renkli atık sular su kaynaklarına ulaştıklarında, güneş ışığının suda yaşayan bitkiler üzerindeki fotosentetik aktivite etkisinin, azalmasına neden olurlar. Bu durum ortamda anaerobik şartların gelişimine neden olacağından, aerobik canlıların birçoğunun ölümüne neden olur. Arıtma işlemlerinde fizikokimyasal ve biyolojik yöntemlerden yararlanılmakla beraber bu faaliyetlerin uygulanmasında bir takım zorluklar mevcuttur.

Tekstil endüstrisinin yanında aktif karbonlardan yararlanılan bir diğer endüstri de şeker endüstrisidir. Şeker üretiminde atık sularda bulunan ve kahve renkli bir polimer olan melanoidinin uzaklaştırılması işleminde de aktif karbondan yararlanılmaktadır (Köseoğlu, 2005).

Günümüzde yaygın şekilde kullanılan aktif karbonun kullanım alanları, genel olarak iki başlık altında sınıflandırılabilir. Bunlar;

Sıvı faz uygulamaları
Gaz faz uygulamaları

3.3.1. Sıvı faz uygulamaları

Aktif karbon, çözeltilerden organik ve inorganik safsızlıkların giderilmesi dahil birçok saflaştırma işlemin de kullanım alanı bulmaktadır. Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar gaz fazda kullanılanlara göre farklılık göstermektedir. Bu türdeki aktif karbonlarda makro gözenek hacmi önemli oranda fazladır. Bu da sıvıların mezo ve mikro gözeneklere hızlı nüfuziyetini sağlamaktadır. Büyük gözenekler aynı zamanda büyük moleküllerin adsorpsiyonunu önemli oranda artırmaktadır. Sıvı faz adsorpsiyonunda kullanılan aktif karbonlar granül, toz veya şekilli formlarda olabilmektedir. Granül veya şekilli aktif karbonlarda tanecik boyu 0.3-3.0 mm arasındadır. Sıvı faz uygulamaları için üretilen aktif karbonların %60'ı toz formundaki aktif karbonlardan oluşmaktadır (Güngör, 2010).

Granül ve şekilli aktif karbonlar genellikle sıvının sabit bir yataktan geçirildiği sürekli sistemlerde kullanılmaktadır. Bileşikler, adsorpsiyon bölgesindeki karbon yatak tarafından adsorbe edilirler. Toz aktif karbonun en çok uygulama alanı bulduğu alan karıştırma tanklarının kullanıldığı sistemlerdir. Kullanılan karbonun tipi, temas süresi ve karbon dozajı istenilen arıtma seviyesine göre değişim göstermektedir. Bu sistemlerde karbon, sistemden filtrasyon veya çökelme yoluyla ortamdan uzaklaştırılır.

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların yaklaşık %24'ü içme suyu arıtma işlemlerinde kullanılmaktadır. Nehirler, ırmaklar, göller ve kuyular gibi içme suyu kaynaklarının çoğu bakteri, virüs, bozunmuş bitki örtüsü, halojenli maddeler ve uçucu organik bileşiklerle kirlenmiş durumdadır. Aktif karbon ile toksik maddelerin uzaklaştırılması, buna ilave olarak da sudaki kötü kokuların giderilmesi gibi önemli bir imkanı sağlamıştır (Güngör, 2010).

Aktif karbonların %21'i şeker ve mısır şurubu saflaştırılmasında kullanılmaktadır. Şeker pancarı ve şeker kamışı suyundan elde edilen şeker liköründe renk giderme ve hoş olmayan tat ve koku aktif karbonla uzaklaştırılır.

Kimyasal süreçte yüksek kaliteye ulaşmak amacıyla safsızlıkların uzaklaştırılması için aktif karbon kullanımı toplamın %8'i kadardır. Şap, soda külü ve potasyum hidroksit

üretimi sırasında, çözeltiden organik bileşikleri uzaklaştırmak buna örnek olarak verilebilir.

Aktif karbonun metal ekstraktif endüstrisinde kullanımı, sıvı faz uygulamalarında %4'ünü kapsamaktadır. Aktif karbon, altın-siyanür hidrometalürjisinden çözeltiye geçmiş bulanan altın komplekslerini yüzeyini adsorplayarak altının çözeltiden kazanımını sağlar. Aktif karbon daha sonra desorpsiyon işlemine tabi tutulur. Burada altın, aktif karbon yüzeyinden çeşitli kimyasal maddeler; seyreltik NaCN, NaOH, ve ethanol kullanılarak tekrar çözeltiye alınıp elektrolitik kazanıma gönderilir. Aktif karbon ise tekrar aktifleştirildikten sonra sürece geri döndürülür (Akikol, 2005).

Yenilebilir yağın rafinasyonunda karşılaşılan problemlerin giderilmesinde aktif karbon özellikle kullanılmaktadır. Yenilebilir gıda maddesi haline gelmeden önce bitkisel ve hayvansal yağlar, aktif karbon kullanmak suretiyle organik ve inorganik bileşiklerden arındırılarak sadece safsızlıkların giderilmesine çalışılır, böylece ürünün başka değerine zarar verilmez. Hayvansal yağlardan kırmızı, mavi ve yeşil pigmentlerin uzaklaştırılmasında ağartma toprağı ve aktif karbon kullanılır. Bu iki adsorban kıyaslandığında; aktif karbon ağırlığının %70'i kadar pigment adsorplarken, ağartma toprağında bu oran %30 kadardır. Ancak aktif karbon ağartma toprağına kıyasla daha pahalı olduğundan, bu iki adsorbanın karışımı tercih edilmektedir. Aktif karbon daha önce de belirtildiği gibi sadece renk gidermede değil, yağlarda koku veren maddelerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır (Patrick, 1995).

3.3.2. Gaz faz uygulamaları

Aktif karbonun endüstriyel alandaki önemli uygulamalarından biri çözücü geri kazanımıdır. Organik çözücülerin yüksek uçuculuk özellikleri, atmosfer doğrudan verildiğinde yangın, patlama ve sağlık problemleri gibi olumsuz sonuçlara yol açabilmektedir. Aktif karbonlar, adsorpsiyon ve sonrasında desorpsiyon ile çözücülerin geri kazanımı için etkin olarak kullanılmaktadır (Akikol, 2005).

Gaz faz uygulamalarında, sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlardan daha sağlam ve yüksek yoğunluğa sahip granül halde veya şekillendirilmiş aktif karbonlar

kullanılmaktadır. Gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlarda bulunan küçük gözenekler, gazlar ve organik buharlar için seçicilik ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Gaz faz uygulamaları, toplam aktif karbon kullanımının % 20'sini oluşturmaktadır.

3.4. Aktif Karbonun Üretimi

Odun, fındık kabuğu, meyve çekirdekleri gibi doğal hammaddelerin yanı sıra, polimer bazlı sentetik hammaddeler gibi karbon içerek tüm maddeler aktif karbon üretimin de kullanılmaktadır(Ahmadpour vd., 1996). Başlangıç malzemesinin seçimi, kolay elde edilebilmesine, ucuzluğuna ve safiyetine bağlıdır. Aktif karbon, fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki farklı yöntemle elde edilmektedir. Fiziksel yöntemde önce karbonizasyon yapılırken ardından aktivasyon yapılır. Kimyasal aktivasyon da ise; aktif karbon önce aktivasyon ardından karbonizasyonla elde edilir. Karbonizasyon karbonlu maddelerin havasız ortamda ısıl işleme tabi tutulması olayıdır. Aktivasyon sürecinde ise aktif karbona, geniş yüzey alanı ve yüksek gözenekli yapı kazandırılması için termal işlemin yanı sıra kimyasal maddeler de kullanılabilir (Küçükgül, 2004).

Genel üretim süreci aşağıdaki adımları içermektedir:

- Hammadde seçimi ve hammaddenin boyutlandırılması,
- Bünyedeki fazla suyun buharlaştırılması (dehidratasyon, kurutma)
- Organik maddelerin elementel karbona dönüşümü, karbon olmayan maddellerin uzaklaştırılması
- Aktivasyon yöntemi kullanılarak gözeneklerin genişletilmesi ve yüzey fonksiyonel grupların iyileştirilmesi

3.4.1. Hammadde seçimi ve hammaddenin boyutlandırılması

Aktif karbon, karbon içeriği yüksek ve kül içeriği düşük olan birçok hammaddeden üretilebilir. Ticari üretimde en çok kullanılan maddeler; odun(%33), kömür (%42), turba (%10) ve Hindistan cevizi kabuğudur. Son yıllarda aktif karbon fiyatlarının sürekli düşüş sebebi diğer ucuz ve bol bulunan lignoselülozik maddelerin de üretimde kullanılmaya başlanmasıdır(Guo a, 2006). Özellikle bazı tarımsal yan ürünler veya atıklar da aktif

karbon üretiminde kullanılabilmektedir. Örneğin, badem kabuğu, ceviz kabuğu, antep fıstığı kabuğu, kestane kabuğu, kayısı çekirdeği, şeftali çekirdeği gibi maddelerden aktif karbon üretilebilmektedir. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammadde, aktif karbonun kimyasal ve fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkiler (Ahmadpour vd., 1996).

Biyokütle, aktif karbon üretiminde kullanılmadan önce genellikle kurutulur. Nemini uzaklaştırmak biyokütlenin bozulmasını önler. Özellikle odun kurutulmazsa, damarlarında bulunan bitki özsuyu içindeki çözünebilir maddelerden dolayı fermantasyona uğrayabilir, bu da odunun yapısında zamanla değişimler olmasına neden olur.

Isıl işlemlerde hammaddenin tanecik boyutu süreç hızını etkileyen önemli bir parametredir. Isıl işleme sokulan hammaddenin tanecik boyutundaki artış taneciğin içinde sıcaklık gradyenlerinin oluşmasına neden olabilir. Böylece verilen zaman diliminde merkezdeki sıcaklığın yüzeydeki sıcaklığa göre daha düşük olduğu kabul edilir. Bu durumda kat ürün veriminin artmasına ve sıvı gaz veriminin azalmasına neden olur. Fakat 5 mm' nin altındaki tanecik boyutlarında ısı aktarımı sınırlamasına neden olabilecek sıcaklık gradyenleri oluşmaz (Vural, 2007).

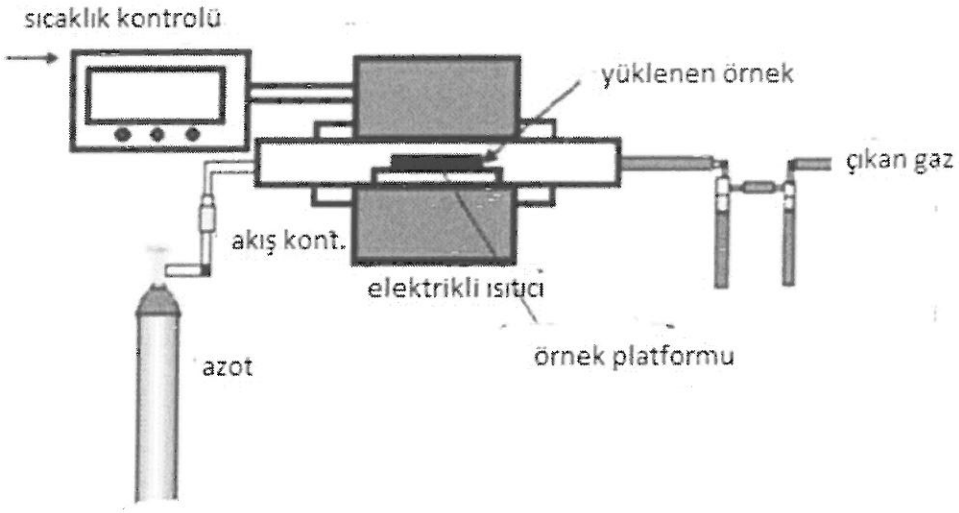
3.4.2. Karbonizasyon

Karbonizasyon, karbonlu maddelerin ısıl işleme tabi tutulması, bazı organik maddelerin ortamdan uzaklaşması ve sonuçta karbonca zengin gözenekli katı üretimi basamağıdır. Genellikle inert ortamda ve 350-900 ^{o} C arasında gerçekleştirilir.

Karbonlu maddelerin karbonizasyonu sırasında, karbon dışındaki elementlerin (H, N, O ve S) büyük bir kısmı pirolitik ayrışma ile gaz halinde ortamdan uzaklaştırılır. İşlem sırasında öncelikle düşük molekül ağırlıklı uçucular uzaklaşırlar. Bunu takiben hafif aromatikler ve en sonunda da hidrojen gazı oluşumu gözlenir. Karbon içermeyen kısımların bünyeden uzaklaştırılması sırasında karbon içeren malzemenin de bir kısmı okside olarak uzaklaşmaktadır. Bu işlem sonucu yeni bağlar oluşur ve yüksek miktarda gözenek içeren yapı elde edilir. Oluşan ürünün iç yüzeyini artırmak için aktivasyona gereksinim duyulur. Karbonizasyon sonucu elde edilen ürünün özelikleri, başlangıç

maddesinin yapısı ve fiziksel özeliklerinin yanı sıra, ısıtma hızına, karbonizasyon sıcaklığına ve süresine bağlıdır (Karaman, 2010).

Karbonizasyon prosesinde hammaddenin pirolitik bozunması sonucu karbon olmayan elementler (O, H, N) uçucu gazlar halinde ayrılır. Geride kalan elementel karbon atomları gruplanarak çapraz bağlı aromatik tabakalar oluşturur. Bu tabakalar rastgele düzenlenir ve aralarında serbest yarık/çatlaklar kalır. Bu açıklıklar aktif karbonu mükemmel bir adsorben yapan gözenek oluşumuna olanak sağlar. Karbonizasyon sırasında bu gözenekler tar (katran) ve bozunma ürünleri ile dolar veya rastgele dağılmış olan karbon ile kısmen tıkanır. Karbonizasyon çarının bu gözenek yapısı daha sonra fiziksel aktivasyon prosesi ile daha da geliştirilebilir (Ozmak, 2010). Karbonizasyon reaktörü şematik olarak Şekil 3.3.'te gösterilmiştir (Akmil vd., 2015).



Şekil 3.3. Karbonizasyon reaktör şeması

3.4.3. Aktivasyon

Aktivasyon (aktifleştirme), karbon içeren maddelerden aktif karbon üretme işlemidir. Bu işlemde amaç; karbonizasyon sırasında oluşan gözeneklerin hacmini artırmak, kapalı gözenekleri açarak yeni gözenekleri oluşturmaktır.

Aktifleştirme sonucu oluşan ürün, çok ince kristaller ve çeşitli boyut ve şekillerde gözeneklerden oluşmuş bir yapı haline gelmektedir. Aktifleştirme işlemi karbonizasyonun tersine oksitleyici bir ortamda yapılmaktadır (Karaman, 2010). Aktivasyonda karbonizasyon işlemi sonrasında oluşan gözeneklerin çapları ve hacimleri artar. Aktivasyon boyunca, ilk olarak mikro gözenekler oluşur, daha sonra komşu gözenekler arasındaki duvarların tamamen yıkılmasıyla mevcut gözenekler daha da genişler. Bunun sonucunda yapıdaki makro ve mezo gözenekler artarken, mikro gözeneklilik azalmaktadır (Bansal vd., 1988).

Bu aktivasyon tekniği genellikle kömür ve meyve kabuklarının aktivasyonunda kullanılır. Çiğ materyal öncelikle karbonizasyon olarak adlandırılan ısıl bir işleme tabi tutulur. Bu işlem gözenekleri küçük olan karbonlu bir ürün oluşmasına yardımcı olur. Daha sonra CO_2, H_2O ve H_2 gazlarıyla ve 800-1100°C sıcaklık aralığında aktivasyon işlemi gerçekleştirilir (Kalaycı G., 2008).

Karbonizasyon prosesinde hammaddenin pirolitik bozunması sonucu karbon olmayan elementler (O, H, N) uçucu gazlar halinde ayrılır. Geride kalan elementel karbon atomları gruplanarak çapraz bağlı aromatik tabakalar oluşturur. Bu tabakalar rastgele düzenlenir ve aralarında serbest yarık/çatlaklar kalır. Bu açıklıklar aktif karbonu mükemmel bir adsorben yapan gözenek oluşumuna olanak sağlar. Karbonizasyon sırasında bu gözenekler tar (katran) ve bozunma ürünleri ile dolar veya rastgele dağılmış olan karbon ile kısmen tıkanır. Karbonizasyon çarının bu gözenek yapısı daha sonra fiziksel aktivasyon prosesi ile daha da geliştirilebilir (Ozmak, 2010).

3.4.3.1. Fiziksel aktivasyon

Başlangıçta karbonizasyon ile oluşturulan ara materyal, gaz fazına dönüştürülerek mevcut gözenekler genişletilir ve sayıları artırılır. Aktivasyon işlemi, yaklaşık 800-1100°C'lerde, buhar, karbon dioksit, hava veya bu gazların karışımından oluşan uygun okside edici bir gaz varlığında gerçekleştirilir. Gaz ile aktivasyon sırasında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleştirilir. Hava, karbonu değil sadece gazı yakacak kadar sisteme ilave edilir (Kalaycı, 2008).

Bu tür aktifleştirmeye ısıl aktifteştirme de denir. Karbonizasyon sonucu elde edilen ürün; yüksek sıcaklıklarda (800-1200 °C) çeşitli gazlarla (CO_2, su buharı, hava) aktifleştirilerek, yüksek yüzey alanına sahip, gözenekli bir yapıya dönüştürülür. Aktifleştirmede; karbonize edilmiş ürünü oksitleyici gazların etkilemesi ve tepkime ürünlerinin taneciklerden uzaklaşması sırasında karbonlu yapıda gözenek ve kanallar oluşmaktadır. Aktifleyici gazlar (hava, CO_2, H_2O veya CO_2+H_2O) karbonla farklı tepkimeler verirler. Bunun sonucunda elde edilen ürünün gözenekliliği, söz konusu tepkimelere bağlı olarak farklılık göstermektedir. CO_2, H_2O veya O_2 kullanıldığında önerilen tepkime mekanizmaları aşağıda verilmiştir (Bansal vd., 1988).

$$C + CO_2 \rightarrow CO + C(O)$$
$$C(O) \rightarrow CO \qquad (3.1)$$

$$C + H_2O \rightarrow C(O) + H_2$$
$$C(O) \rightarrow CO \qquad (3.2)$$

$$C + H_2 \rightarrow 2C(H)$$
$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (3.3)$$

Bu reaksiyonlarda C(O) ve C(H), yüzeye adsorplanan oksijen ve hidrojeni göstermektedir. Su buharı ve CO_2 ile oluşan reaksiyonlar endotermik karakterli olduklarından kolayca kontrol edilebilirler. Bu nedenle karbonun aktive edici gazlarla yoğun olarak temas ettirilmesi aktivasyonu arttırıcı etki sağlar. Su buharı ve CO_2 kullanılarak yapılan aktivasyonda reaksiyon mekanizması, bu gazların önce karbon tarafından adsorpsiyonu sonra da belirleyici adım olan yüzey oksidasyonu ile karakterize edilir.

CO_2 gazı ile aktivasyon;

- Daha az enerjili bir reaksiyondur.
- Daha yüksek sıcaklık gerekir.
- Yüzeysel oksidasyon meydana gelmektedir.
- Geniş gözenekler daha da genişlemektedir.

O_2 ile oluşan reaksiyonlar ekzotermiktir ve kontrolü zordur. Bu nedenle tek başına oksijen veya hava aktivasyon için uygun değildir. Yapısında potasyum bulunduran maddeler kontrolsüz yanma ile çok hızlı olarak oksijenle reaksiyona girerler dolayısıyla hammadde yapısında potasyum tuzlarının varlığı reaksiyon hızını arttırır. Karbon yüzeyinde karboksil $(COO)^-$ ve karbonil $(CO)_x$ gruplarının varlığı, gözenekli katının adsorpsiyon özeliklerini belirlemede önemli rol oynar. Aktivasyon işlemi sonucunda üretilen aktif karbonun gözenek yapıları ve yüzey alanındaki değişimler; sıcaklık, gaz besleme hızı, aktivasyon süresi ve ısıtma hızına bağlıdır (Lu, 1994).

Elde edilen aktif karbon sınıflandırılır ve elenip tozu giderilerek kullanıma hazır hale getirilir. Gaz aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonlar da kimyasal aktivasyondan elde edilenler gibi iyi bir gözenek yapısı sergilerler. Hem sıvı hem de gaz fazdan molekül ve iyonların adsorpsiyonu için etkin bir şekilde kullanılırlar (Kalaycı, 2008).

3.4.3.2. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon uygulamalarında, karbonizasyon ve aktivasyon aşamaları tek bir adımda gerçekleşir. Kimyasal aktivasyonun aktif karbon üretiminde sağladığı diğer avantajlar ise, yüksek verim, yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik, kısa sürede ve düşük sıcaklıklarda aktivasyon ve kullanılan kimyasalların geri kazanılabilir olması şeklinde sıralanabilir (Bennadi vd., 2000).

Bu teknik genellikle turba ve odun temel kaynaklı çiğ materyallerin aktivasyonu için kullanılır. Çiğ materyal çinko klorür, fosforik asit veya potasyum hidroksit ile doyurulur. Daha sonra karbonu aktive etmek için 500-800 °C sıcaklığa kadar ısıtılır. Aktifleştirme işleminde hammaddenin çinko klorür, fosforik asit gibi kimyasal maddelerin varlığında pirolize uğratılması sonucunda, karbon yüzeyinde katran birikmesi önlenir ve ileri parçalanmalar sağlanarak gözenekli bir yapı oluşumu sağlanır. İşlem sonrası elde edilen aktif karbon, aktivasyon maddesinin uzaklaştırılması ve yeniden kazanılması için yıkanır, daha sonra kurutulur ve öğütülerek toz formuna getirilir.

Kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonlar genellikle oldukça açık bir gözenek yapısı gösterirler ve daha çok büyük moleküllerin adsorpsiyonu için uygundurlar. Günümüzde yeni ve etkin kimyasal aktivasyon maddelerinin kullanılması amacıyla

çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla kullanılan potasyum hidroksit, potasyum klorür, potasyum karbonat, potasyum sülfat, sodyum hidroksit gibi alkali maddeler aktivasyon maddesi olarak önem kazanmaktadır. Şekil 3.4.' de kimyasal aktivasyonun işlem basamakları görülmektedir. Çizelge 3.3.'de aktivasyon için kullanılan kimyasallar görülmektedir.



Şekil 3.4. Kimyasal aktivasyon akım şeması (Bekar vd., 2004)

Çizelge 3.3. Aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler

Borik asit	Demir klorür
Kalsiyum hidroksit	Potasyum permenganat
Kalsiyum klorür	Potasyum karbonat
Kalsiyum fosfat	Potasyum hidroksit
Dolomit	Potasyum tiyosiyanür
Kükürt	Klor
Siyanitler	Mangan klorür
Fosforik asit	Mangan dioksit
Kükürt dioksit	Nitrik asit
Sülfürik asit	Sodyum klorür
Çinko klorür	Sodyum fosfat
Mangan sülfat	Sodyum sülfat

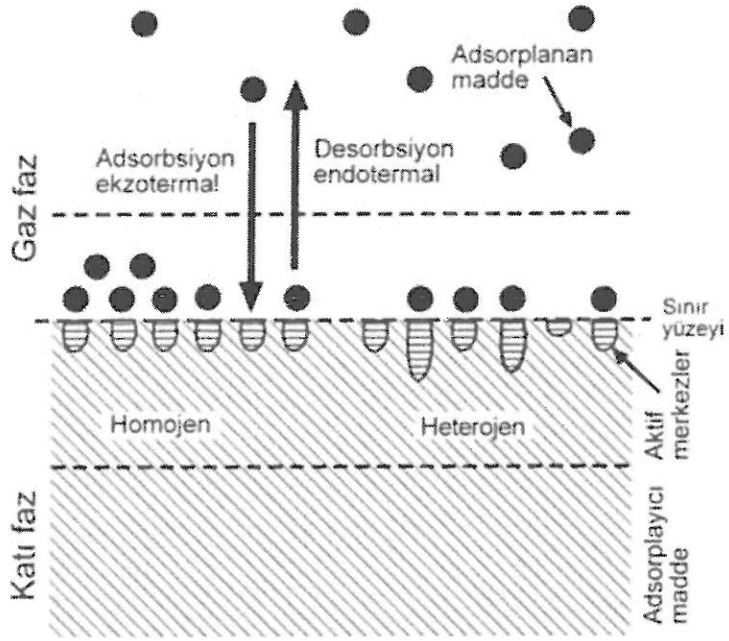
Kimyasal aktivasyon yönteminin üstünlükleri aktivasyon genel olarak tek adımda gerçekleşmektedir. Kimyasal aktivasyonda fiziksel aktivasyona oranla daha düşük aktivasyon sıcaklığı gerekmektedir. Fiziksel aktivasyona oranla daha düşük aktivasyon süreci gerekmektedir. Daha yüksek katı ürün verimi, gelişmiş mikro gözenek hacmi, daha büyük yüzey alanı oluşturabilmektedir. Olumsuz yönleri ise; kullanılan aktivasyon maddesinin çevreye etkisi, Aktif karbon içerisinde kullanılan aktivasyon maddesinden kaynaklanan safsızlıklar oluşması, Aktivasyon işlemi sonrasında yıkama sürecine gerek duyulmasıdır (Uzun, 2008).

Moreno-Castilla ve arkadaşları aktif karbon üretiminde kimyasal ve fiziksel aktivasyon uygulamış ve elde edilen ürünleri karşılaştırmıştır. KOH ve H_3PO_4 kullanarak yapılan kimyasal aktivasyonda karbonizasyonun tamamlanabilmesi için yüksek sıcaklıkların gerekli olduğu gözlenmiştir. Ayrıca inert ortamda uygulanan kimyasal aktivasyon sonucu mikrogözenek gelişimi, hava ortamına göre daha fazla olmuştur (Moreno-Castilla vd., 2001).

4. ADSORPSİYON

Genel olarak maddenin bir ortamda tutulmasına "sorpsiyon" denir. Gaz, buhar, çözünmüş maddelerin ve sıvı moleküllerinin bir katı yüzeyine tutunması/toplanması olayına veya derişim (konsantrasyon) değişimine "adsorpsiyon" denir. Tutunan tanecik veya moleküllerin yüzeyden ayrılmasına ise "desorpsiyon" adı verilir. Adsorpsiyon yüzeysel, buna karşın "absorpsiyon" ise hacimsel tutunmayı temsil etmektedir. Sıvı-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı ara yüzeylerindeki derişimin artışı ve azalışı halinde gerçekleşen adsorpsiyona sırasıyla pozitif adsorpsiyon ve negatif adsorpsiyon adı verilir. Sıvıların yüzeydeki mikroskobik çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına kılcal adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında İsveçli C.W.Scheele tarafından gazlarda, 1785 yılında da Rus bilim adamı J.T.Lowitz tarafından sıvılarda gözlenmiştir. Bir molekül katı bir yüzeye çarptığında, elastik veya elastik olmayan bir şekilde geri sekebilir, kimyasal tepkimeye girebilir veya adsorplanabilir. Adsorbentler; zehirsiz, çevre için zararsız, ucuz, kolay elde edilebilir ve geri kazanılabilir, fonksiyonel gruplar içeren, suda çözünmeyen, geniş yüzey alanına sahip ve bilimsel olarak kabul görmüş olmalıdır. "Doğal adsorbentler" ve "yapay/sentetik adsorbentler" olmak üzere iki tür adsorbent bulunmaktadır. Doğal adsorbentler kökenlerine göre "inorganik adsorbentler" ve "organik adsorbentler" olmak üzere ikiye ayrılabilir. İnorganik adsorbentler doğadaki bolluk ve/veya kullanım sırasına göre zeolit, kil ve perlit ile temsil edilirler. Organik adsorbentler; canlılık ilkesine göre "canlı organik adsorbentler" ve "cansız organik adsorbentler" olarak sınıflandırılabilir. Canlı organik adsorbentleri mikroorganizmalar; cansız organik adsorbentleri ise kullanılmış selüloz, kitosan, ağaç kabukları, talaş, reçine, sert meyve kabuk ve çekirdek posaları (Hindistan cevizi, ceviz, fındık, fıstık, yer fıstığı, kayısı, kök ve saplar), tahıl (buğday, pirinç), çay ve kahve posaları, tarımsal kabuk atıkları (meyve ve sebzeler: portakal, limon, muz, karpuz, kavun, cassava, mango), yün, pamuk, çeşitli sanayi/endüstriyel (uçucu kül, çelik-yüksek sıcaklık fırın cürufu, alüminyum/kırmızı çamur, gübre, deri, kağıt) ve evsel atıklar oluşturmaktadır. Doğal adsorbentler; doğadan kolayca elde edilebilmeleri, ön işlem gerektirmeden üretilebilmeleri, maliyetlerinin düşüklüğü ve atıklarının azlığı ile çevre dostu olmaları bakımından yapay adsorbentlere göre daha yararlı ürünlerdir. Tek olumsuzluğu ise her malzemeye uygulanamayışıdır (Demir ve Yalçın, 2014).

Adsorpsiyon, adsorplanan maddenin fonksiyonel gruplarından dolayı oluşur ve adsorplayıcı kararlı bir bağ oluşturmak için etkileşir. Adsorplayıcının yüzeyi aktif merkez olarak adlandırılır ve burada yer alan atomlar arasındaki bağ kuvvetleri tamamen doyurulmadığından, yabancı moleküllerin adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorplayıcı üzerinde adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir madde tarafından yer değiştirir. Yer değiştiren madde adsorplayıcı tarafından desorplanır veya serbest bırakılır. Bu olay daha çok tercih edilen türlerin adsorpsiyonu süresince devam eder. Katı faz üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri Şekil 4.1.' de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri

Adsorplanan maddenin adsorplayıcı tarafından adsorpsiyonunun üç adımda gerçekleştiği bilinmektedir: (a) Adsorplananın yığın fazdan adsorplayıcının dış yüzeyine taşınımı, (b) Adsorbentin dış yüzeyinden, adsorbentin gözeneklerine adsorplananın difüzyonu, (c) Adsorplananın adsorplayıcının yüzeyinde adsorpsiyonu

4.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel Adsorpsiyon: Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf van der Waals kuvvetleri etkindir ve işlem bütünüyle tersinirdir. Adsorplanan olan molekül, yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır. Adsorpsiyon sonucunda yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Adsorpsiyon enerjisi 10 kcal/mol'den daha düşüktür. Bu adsorpsiyon türünde aktivasyon enerjisi gerekmez ve adsorpsiyon sıcaklık ile azalır (Demir ve Yalçın, 2014).

4.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Bu adsorpsiyon türünde daha kuvvetli kimyasal bağlar bulunur, tepkime tersinmez ve tek tabakalıdır. Adsorban molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, tepkime ısısından daha büyüktür. Adsorpsiyon ısısı 40 kcal/mol'den daha büyüktür. Adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi gerekir ve sıcaklıkla artar (Demir ve Yalçın, 2014).

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir tepkimeden ileri gelir. Kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Adsorplanmış tabaka monomoleküler bir tabakadır.

Adsorpsiyon dengesi, büyük oranda kirleticinin çözünürlüğünden etkilenmektedir. Genel olarak çözünürlük ile adsorpsiyon kapasitesi arasında ters bir orantı vardır. Adsorpsiyondan önce, çözünen madde ile çözücü arasındaki bağların kırılması gerekir. Çözünürlüğün artması adsorpsiyon veriminin düşmesine sebep olur. Eğer adsorpsiyon hızı, tanecik içine difüzyon ile kontrol ediliyorsa, molekül boyutu organik maddelerin adsorpsiyonunu etkiler. Daha küçük moleküllerle tepkimeler daha hızlı gerçekleşir ve gözenek difüzyonu daha hızlı olur. Bu yüzden küçük moleküller için adsorpsiyon daha hızlıdır.

4.3. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözeltiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağladır. (Tekir, 2006).

4.3.1. Gaz adsorpsiyon izotermleri

Bir katı, kapalı bir kapta, belirli herhangi bir basınçtaki bir gaza veya bir buhara maruz bırakılırsa, katı gazı adsorplamaya başlar ve katının ağırlığında bir artış olurken gazın basıncı da düşemeye başlar. Bir süre sonra basınç bir p değerinde sabit kalır ve katının ağırlığındaki artışta durur. Katı tarafından adsorplanan gaz miktarı, eğer katının ve kabın hacimleri biliniyorsa gaz yasaları uygulanarak basınçtaki düşüşten hesaplanabilir veya doğrudan katının ağırlığındaki artış ölçülerek belirlenebilir.

Belirli bir miktar katı (m) tarafından adsorplanan gaz miktarı (n), sıcaklığı (T), denge basıncına (p) ve hem katının hem de gazın doğasına bağlıdır. Eğer n, katının gramı başına mol cinsinden adsorplanan gaz miktarı ise, aşağıdaki bağıntı yazılabilir.

$$n = f(p, T, gaz, katı) \qquad (4.1)$$

Sıcaklığı sabit tutulan bir sistemde belirlenen bir katı tarafından adsorplanan seçilmiş bir gazın adsorpsiyonunda denklem (4.1) basitleştirilebilir.

$$n = f(p)T, gaz, katı \qquad (4.2)$$

Eğer sıcaklık gazın kritik sıcaklığının altında ise denklem (4.2) farklı bir şekilde ifade edilebilir.

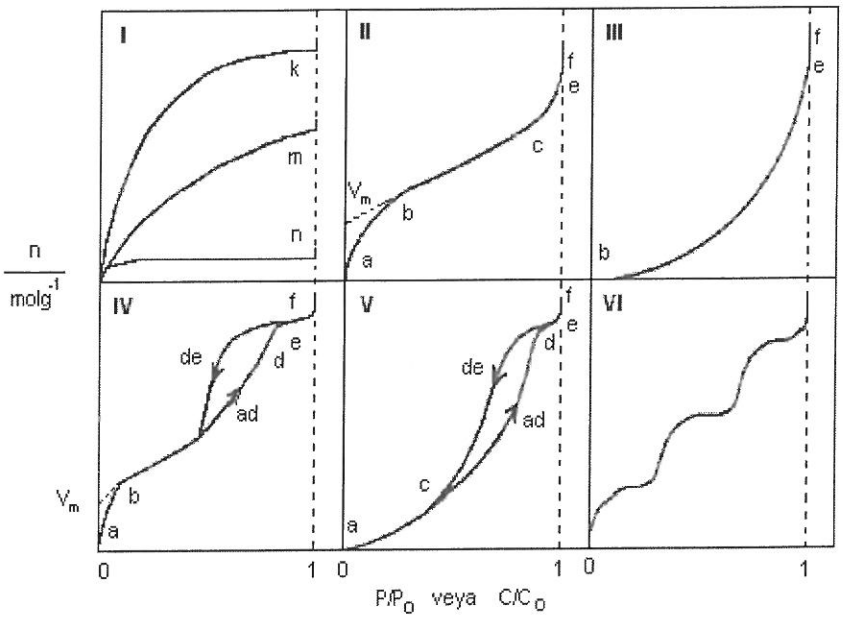
$$n = f\left(\frac{P}{P^o}\right)T, gaz, katı \qquad (4.3)$$

Denklem (4.3) daha kullanışlı bir ifadedir, p^0, doygunluk buhar basıncıdır. Denklem (4.2) ve (4.3), bilinen bir sıcaklıkta birim katı kütlesi tarafından adsorplanan miktar ile denge basıncı (veya bağıl basınç) arasındaki ilişkiyi yani gaz adsorpsiyon izotermini ifade etmektedir.

Literatürde çok değişik katılar üzerine ölçülmüş, kayıtlı on binlerce adsorpsiyon izotermi mevcuttur. Bu izotermlerin büyük bir çoğunluğu fiziksel adsorpsiyonun sonucudur. Gaz adsorpsiyon izotermleri IUPAC sınıflandırılmasına (1985) göre altı sınıfa ayrılır (4.1). Sınıflandırmanın ilk beş tipi olarak S. Brunauer, L.S. Deming, W. S. Deming ve E. Teller tarafından önerilmiştir (1940), bu yüzden bazen BDDT sınıflandırılması olarak da bahsedilir. Altıncı tip izoterm çok daha sonraları gözlemlenmiştir (Vural, 2007).

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri yapay katılar ise aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir (Şen, 2009).

Adsorpsiyon izotermleri, adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı ile sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan madde miktarı arasındaki ilişkinin açıklanmasında kullanılırlar. Sabit sıcaklıkta adsorben tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon olayının incelenmesi için çeşitli izotermler geliştirilmiştir. Bu izotermlerin türetilmesinde adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon dengesi ve termodinamiğinden faydalanılır. Deneysel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermleri Şekil 4.2.'de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine benzemektedir.



Şekil 4.2. IUPAC sınıflandırılmasına göre gaz adsorpsiyon izoterm tipleri

Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermlerin bazıları çözeltiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki P/Po bağıl denge basıncını, C/C_0 ise bağıl denge konsantrasyonunu göstermektedir. Aynı izotermler P/Po yerine P denge basıncı, C/Co yerine C denge konsantrasyonu alınarak da çizilebilir. Şekildeki $P/P_0 = 1$ ya da C/Co=1 değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir. Şekildeki izoterm eğrilerinin açıklamaları aşağıda gösterilmiştir.

I. Tip: Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makro gözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle, mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermleri aralarındaki

yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermleri k, n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

II. Tip: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından V, tek tabaka kapasitesi ve buna bağlı olarak adsorbenin yüzey alanı bulunur.

III. Tip: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe uymaktadır.

IV. Tip: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine "adsorpsiyon histerezisi" denir. Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cdparçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro - ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe uymaktadır. Bu izotermden de V tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmaktadır.

V. Tip: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplanma gücü düşük olan mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir.

VI. Tip: Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir (Baran, 2012).

5. MOLEKÜLER ELEK

Son yıllarda aktif karbondan başka bazı adsorbentler arıtma sistemlerinde başarı ile kullanılmaktadır. Bu adsorbenlerden biriside moleküler elektir ve bu adsorben üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Özbaş, 2008).

Moleküler bir elek, hassas ve muntazam boyutta çok küçük gözeneklere sahip bir malzemedir. Gazlar ve sıvılar için adsorbent olarak kullanılan, düzenli ve tam gözenekler içerirler. Bu gözenekler büyük moleküllerin geçmesine izin verirken, küçük molekülleri engellemek için yeterince küçüktür (Anonim, c, 2014).

Moleküler elek kendi ağırlığının %22' si kadar su adsorplayabilir. Moleküler seviyede bir işlem olduğu için genel süzme işleminden farklıdır (Özbaş, 2008). Birçok moleküler elek bu özelliği ile kurutucu madde olarak kullanılmaktadır. Bazı örnekler, aktif kömür ve silika jeldir.

Moleküler elekler petrol endüstrisinde özellikle gaz akımlarının saflaştırılmasında kullanılmaktadır. Doğal gazların içeriğindeki civa alüminyum borularda ve sıvılaştırma aparatlarının diğer parçalarında aşırı derecede zararlıdır (Özbaş, 2008).

Moleküler elek çapı Angstrom (Å) ya da nanometre (nm) ölçülür. 1 Å için birim dönüştürme 0.1 nm. IUPAC notasyonu göre, mikro-gözenekli malzeme en az 2 nm gözenek çapları (20 Å) ve makro-gözenekli malzeme 'den büyük 50 nm gözenek çapları (500 Å) vardır; gözenekli kategorisi, böylece 2 ve 50 nm (20-500 Å) arasında gözenek çapları ortasında bulunur (Rouquerol, 1994).

5.1. Karbon Moleküler Elek

Son yıllarda, çeşitli gazları ayırmak için aktif karbonun bir türü olan karbon moleküler elekler geliştirilmiştir. Aktif karbonun gözenek çapı ve yüzey alanı gibi özellikleri değiştirilerek karbon moleküler elekler elde edilir. Karbon moleküler elek

üretiminde kullanılan hammadde ve aktivasyon şartları, eleğin yapısını ve özelliklerini belirlemektedir.

Karbon moleküler elek (CMS), aktif karbonun homojen gözenek boyut dağılımı ve mikro gözenek hacmine sahip özel bir türüdür. Karbon moleküler eleğin aktif karbona göre, mikro gözenek hacmi daha büyüktür ve gözenek yüzey alanı daha azdır. CMS'nin gözeneklerinin seçiciliği yüksektir.

Bir karbon moleküler elek (CMS) gözenekli karbon iskelet çerçevedir. Bu malzemeler yüksek gözenekliliği nedeniyle esas olarak, çok küçük boyutlu moleküler bileşikler (C_2-C_5) toplamak için kullanılır. CMS 'nin gözeneklerin büyüklüğü, şekli ve boyutu CMS 'nin adsorpsiyon ve desorpsiyon gücünü belirler.

Karbon moleküler eleğin verimliliği, seçiciliği ve adsorpsiyon kapasitesi ile belirlenir. Karbon moleküler eleğin adsorpsiyon kapasitesi yüksek mikro gözenek hacmi ile ilgilidir (S. Villar-Rodil vd., 2005). Seçicilik, gözenek girişi özelleştirilerek tanımlanırken, adsorpsiyon kapasitesi aktif karbon üretimi boyunca geliştirilmiştir (Adinata vd., 2007).

CMS'nin seçiciliği, farklı sorpsiyon kinetiklerinin sonucunda ortaya çıkan adsorplanan moleküllerinin şekil ve boyutlarındaki farklılıklardan kaynaklanır. Bazı araştırmacıların belirttiği gibi ayırma işlemi, tutulan türlerin difüzyon oranlarındaki farklılıklara dayanır (Vilaplana-Ortego vd., 2008). CMS, gözenek girişlerinden daha küçük boyuttaki molekül türleri için tercih edilen adsorpsiyon gösterir. Adsorban olarak tanımlanan bu özel moleküller CMS'nin mikro gözenekleri sorpsiyon (emme) dengesi elde edilene kadar doldurur (Nguyen vd., 1995). Bu nedenle işlemin kinetiği adsorpsiyon dengesi ya da difüzyon ile kontrol edilir (Guha b vd., 1995).

Adsorpsiyon amacıyla kullanılan zeolit gibi diğer maddelerle karşılaştırıldığında CMS'nin bazı avantajları vardır. Bunlar;

- Mükemmel seçiciliğe sahiptir.
- Yüksek hidrofobik özellikler gösterir.
- Yüksek sıcaklık ve korozyon dayanıma sahiptir (Bello vd., 2002).

Adsorpsiyon amacıyla kullanılan aktif karbon ile karbon moleküler eleklerin özellikleri karşılaştırıldığında; karbon moleküler elek örnekleri aktif karbona göre daha dar gözenek boyut dağılımına ve yüzey alanına sahiptir. Karbon moleküler eleklerin bu özelliği gaz ayırma proseslerinde aktif karbona göre daha seçici olmasını sağlamaktadır (Bello vd., 2002).

5.2. Karbon Moleküler Elek Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Karbon moleküler elek aktif karbon bazlı bir adsorban olduğu için aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler karbon moleküler elek üretiminde de kullanılmaktadır. Kömür yaygın olarak kullanılmasına rağmen, tarımsal atıklarda karbon moleküler elek üretiminde hammadde olarak tercih edilmektedir. Literatür araştırması verileri Çizelge 5.1.' de verildi.

Çizelge 5.1. Karbon Moleküler Elek Üretiminde Kullanılan Hammaddeler (Mohammed vd., 2010)

Hindistan Cevizi	Ceviz Kabuğu
Mısır Püskülü	Palmiye Kabuğu
Fındık Kabuğu	Okaliptüs Bitkisi
Şeftali Çekirdeği	Ayçiçeği Sapı
Macademia cevizi kabuğu	Kestane Kabuğu

5.3. Karbon Moleküler Elek Üretimi

Karbon moleküler elek hazırlanmasında genel olarak kullanılan üç tip yöntem bulunmaktadır. Bunlardan ilki karbon öncüllerinin kontrollü pirolizi, ikincisi karbonlu maddelerin plazma ve mikrodalga ile termal ısıtılması, üçüncüsü ise aktif karbonun yapısında var olan gözeneklerin kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile daraltılmasıdır. İlk iki yöntemde küçük mikro gözenekli maddeler elde etmek için oldukça dikkatli olunması gerekmektedir(Freitas vd., 2000). Genel olarak CMS hazırlanmasında kimyasal buhar biriktirme ve kontollü piroliz yöntemi tercih edilmektedir.

5.3.1. Karbon moleküler elek üretiminde kullanılan metotlar

5.3.1.1. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Karbon moleküler elek üretiminde kullanılacak hammaddeler nemli ise öncelikle kurutucu da kurutulması gerekir. Kurutma işlemi sonrasında hammaddeler öğütücü ve eleklerden geçirilerek 0,4 mm < Dp< 0,6 mm, 0,6 mm < Dp< 0,8 mm, 0,8 mm < Dp< 1 mm gibi çeşitli parçacık boyutlarında hammaddeler hazırlanır.

Karbon moleküler elek hazırlanmasında kullanılacak olan CVD yöntemi yapılmadan önce hammaddenin $ZnCl_2$, KOH, H_3PO_4 vb. kimyasal malzemelerle aktivasyonu yapılır. Kimyasal malzemler emdirilen hammaddeler daha sonra 500-1000 °C aralığında karbonizasyon işlemine tabi tutularak char örnekleri hazırlanır. Bu örnekler karbon moleküler eleklerin hazırlanmasında temel oluşturur (Bello vd., 2002).

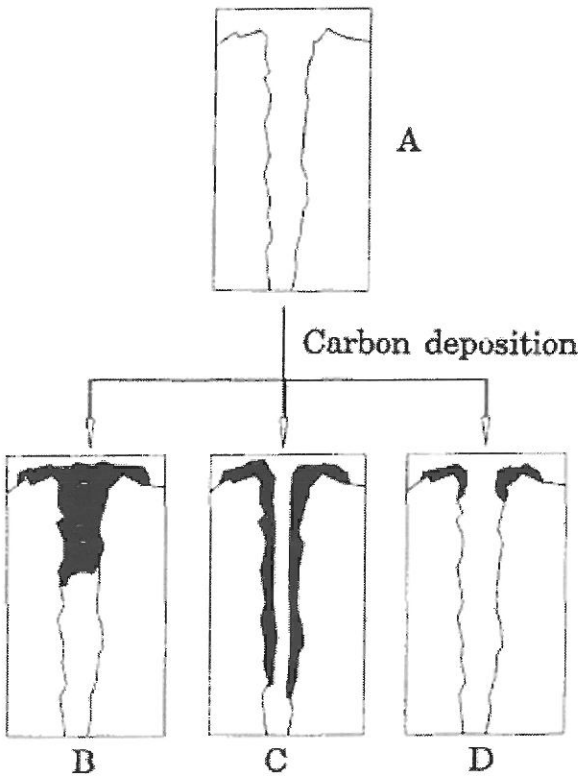
Kapalı bir kap içerisinde ısıtılmış malzeme (taban madde) yüzeyinin, taşıyıcı bir gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan katı bir tabaka ile kaplanması 'kimyasal buhar biriktirme (CVD)' yöntemi olarak tanımlanır. CVD yöntemi; buhar fazından ve basıncı istenilen değerlere ayarlanmış bir ortamda kimyasal yöntemle katı kaplama malzemesi üretmeyi temel alır (Anonim, g, 2011).

CVD yönteminin çalışma prensipleri;

- Kaplama kalınlığı 10 μm den incedir.
- Kaplama sıcaklığı yapılan kaplamanın türüne bağlı olarak 500-1100 °C'de arasındadır.
- İşlem süresi yapılan tabaka kalınlığına bağlı olarak 2 – 4 saat arasında değişir.

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde, gaz beslemesi kullanılarak uygun gözenek boyutu sağlanır. Bu yöntemde elde edilen ürünün gözenek çapları daraltılmış ve mikro gözenek hacmi arttırılmış olur. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi, kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile elde edilen CMS'nin mikro gözenek yapısına bağlıdır. Karbon depolama ajanı olarak asetilen (Vyas vd., 1992), benzen (Freitas vd., 2001) , metan (Villar-Rodil vd.,

2005), siklohegzan ve 3- metilpentan (Zhonghua Hu vd., 1994) gibi birçok karbon kaynağı kullanılabilir. Benzenin karbon kaynağı olarak sıkça kullanılmasının nedeni, parçalanma reaksiyonları ile bozunarak ara türler oluşturmaması ve depolamanın daha kolay kontrol edilebilmesidir. Şekil 5.1.' de char gözeneklerinin karbon depolama yöntemiyle azaldığı görülmektedir (Zhonghua Hu vd., 1994).



Şekil 5.1. Gözenek üzerine veya içine karbon depolamanın şematik görünümü

Şekil 5.1.' de A, kimyasal aktivasyon yöntemiyle hazırlanan char örneğinin gözenek girişini göstermektedir. B, char üzerine 3 metil pentanın depolanması sonucu oluşan tıkalı gözenekleri göstermektedir. C; char örneğinin gözenek duvarları üzerine 3 metil pentanın depolanmasını, D; char örneğinin gözenek girişlerine 3 metil pentanın depolanmasını gösterir (Zhonghua Hu vd., 1994).

Kimyasal buhar biriktirme (CVD), yüksek saflıkta, yüksek performanslı katı maddeleri üretmek için kullanılan kimyasal bir işlemdir. CVD tipik olarak, alt tabakanın istenilen birikimin üretilmesi için alt tabaka yüzeyi üzerinde ayrıştırmaya tepki veren bir ya

da birden fazla uçucu ön maddeye maruz kalmasıdır. Reaksiyon bölmesi boyunca gaz akışı ile uzaklaştırılan uçucu yan ürünler de ayrıca sık sık üretilir.

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ince film kaplama yöntemlerinden biridir. CVD dışında fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD), plazma ve spreyleme teknikleri ve elektro biriktirme yöntemleri bulunmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme yönteminin avantajı kaplamanın her tarafta üniform olması ve kaplanmayan yer kalmamasıdır.

Kimyasal buhar biriktirme yönteminin farklı uygulamalar için üç farklı tipi bulunmaktadır:

1. **Atmosferik basınçta kimyasal buhar biriktirme (APCVD:** Bu CVD yöntemi atmosfer basıncı altında gerçekleşen bir yöntemdir. İşlem gazları yüzey üzerinde bir gaz bulutu oluşturup yüzey üzerine birikerek ince film oluşturur ve ortamda kullanılmayan atık gazlar vakum ile dışarı atılır. Çalışma sıcaklığı 800 – 1000 °C arasındadır. Bu yöntemin dezavantajları;
   - Film kalınlığı homojenliğini muhafaza edemez.
   - Yüzeyde pürüzler oluşabilir
2. **Düşük basınçta kimyasal buhar biriktirme (LPCVD):** Bu yöntem çok düşük basınçta gerçekleşen bir yöntemdir. İşlemin gerçekleşmesi 0,1 ile 2 torr basınç aralığındadır. Bu basınç değeri yaklaşık 0,0013 bar'a karşılık gelmektedir. Düşük basınçlı kimyasal buhar biriktirme yaygın olarak silisyum oksit, silisyum nitrür ve poli silikon çökelmesi için kullanılır. Süreç tüp fırınlarda gerçekleşir ve aynı zamanda oldukça yüksek sıcaklık gerektirir.
3. **Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD):** Diğer CVD yöntemlerinde basınç ve sıcaklık önemli iken bu yöntemde bunlara ilave olarak plazma yoğunluğu da önemlidir. Bu yöntemde reaktörde bir elektrik alan oluşturularak ortamdaki gazlar plazma haline getirilmiştir ve yüzey üzerinde oluşan gaz bulutu sonucu tabaka üzerinde ince film oluşacaktır (Anonim, b, 2014; Anonim, a, 2014).

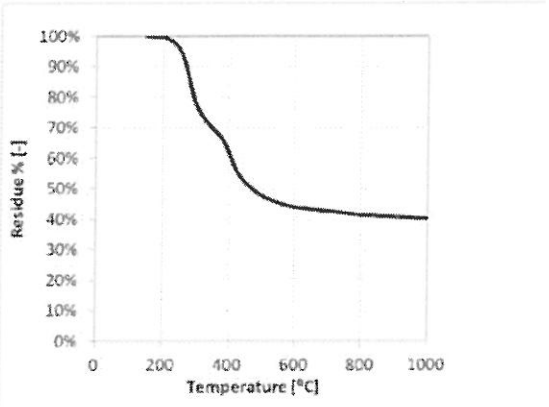
Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle karbon moleküler elek üretiminde sıcaklık ve kimyasal gaz besleme oranın değişmesi karbon moleküler elek örneklerinin yüzey alanı,

gözenek hacmi ve gözenek çaplarını önemli ölçüde etkiler. Literatür araştırmaları incelendiğinde; sıcaklığın artmasıyla yüzey alanı (S_{BET}), toplam gözenek hacmi (V_T), mikro gözenek hacmi (V_{mic}) ve gözenek çapı (Dp) artar. Fakat optimum sıcaklığı aştığında gözeneklerde daralma meydana gelmektedir (Saygılı vd., 2015). Kimyasal gaz besleme oranın artmasıyla yüzey alanı(S_{BET}), toplam gözenek hacmi(V_T), mikro gözenek hacmi (V_{mic}) ve gözenek çapı(Dp) azalma meydana gelir (Freitas and Figueiredo, 2000).

5.3.1.2. Karbon öncüllerinin kontrollü pirolizi

Kontrollü piroliz işlemi olarak, karbon öncüsünün uygun sıcaklık ve çevre koşulları altında, adsorpsiyon kapasitesinin mikro gözenekler ile arttığı gözlemlenmiştir (M. Ahmad vd., 2008). Bazı durumlarda, kömürleşmiş gözenekli malzeme, kimyasal türler ile karıştırılır. Daha sonra karışımın gözenek girişinde pirolitik karbon birikimi ile gözenek boyutu azaltılır (Horikowa vd., 2002).

Kontrollü piroliz ile ilgili literatür araştırmaları incelendiğinde hazırlanan bir çalışmada karbon moleküler üretimin de kontrollü piroliz yöntemi tercih edilmiştir. Kontrollü piroliz işlemi yapılmadan önce hammaddeye termo gravimetrik analiz işlemi yapılır. Termogravimetrik analiz; numunenin kütlesinin, numunenin sıcaklığına ya da zamana göre ölçümüdür. Numune genel olarak sabit sıcaklık değerinde ısıtılır ya da sabit bir sıcaklıkta tutulur. TGA kontrollü örnekle doğrusal olmayan sıcaklık programları da kullanılabilir. Sıcaklık programı seçimi numune hakkında istenen bilgiye dayalıdır. Ayrıca TGA deneylerinde atmosfer, reaktif, inert ya da oksit olabilmesinden dolayı çok önemli bir işleve sahiptir. Termogravimetrik analiz yapılmasının nedeni hammadde ki nemin ve tortuların giderilmesidir (Liu vd., 2015). Şekil 5.2.' de artan sıcaklıkla hammadde ki tortu giderimi gösterilmektedir.



Şekil 5.2. Termogravimetrik analiz ile hammaddeden tortu giderim grafiği

Termogravimetrik analiz sonucu hammaddeler belirli gramlarda tartılarak kuartz tüp fırınlara konulur. Fırın sıcaklığı azot gazı altında 800 °C de 8 saat süre boyunca ısıtılarak hammadde ki suyun giderimi sağlanır. Daha sonra örnekler tekrar tüp fırında sıcaklığı azot gazı altında 500- 1000 °C 'ye çıkarılır. İstenilen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra final sıcaklığında belirli bir süre beklenir ve daha sonra tüp fırın soğumaya bırakılır. Kontrollü piroliz prosesinde üç faktör kontrol altında tutulmalıdır. Bunlar ;

- Tüp fırına yüklenen hammadde miktarı(yükleme oranı)
- Son sıcaklık
- Tutma süresi

Bu üç faktör gözenek boyutlarının ayarlanmasında büyük önem teşkil eder. Kontrollü piroliz prosesi sonrası hazırlanan CMS örneklerinin gözenek boyut dağılımları ve yüzey alanı CO_2 ve N_2 adsorpsiyonu sonucu BET gözenek analiz yöntemiyle belirlenir (Liu vd., 2015). Kontrollü piroliz yönteminin kimyasal buhar biriktirme yöntemine göre daha az tercih edilmesinin nedeni kontrollü piroliz yönteminde süreç sürekli olarak kontrol altında tutulmalıdır. Çünkü ani sıcaklık değişimlerinde ve son sıcaklığa ulaştıktan sonra bekleme sürecindeki değişimlerde gözenek boyutlarında ani daralmalar gözlenebilir.

6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

M.M.A. Freitas ve J.L. Figueireda, aktif karbonların gözenek boyutu değiştirerek gaz ayırma işlemleri için karbon moleküler eleklerin hazırlanmasıyla ilgili makale hazırlamışlardır. Bu makale karbon moleküler eleklerin hazırlanmasında yapılan deneyler, deney şartları ve elde edilen karbon moleküler eleklerin karakterizasyonu hakkında bilgi vermektedir. Başlangıç olarak karbon moleküler eleklerin hazırlanmasında uygulanan metotlardan bahsedilmektedir. Bu yöntemler;

Karbonizasyon, kontrollü aktivasyon, karbonlu maddelerin ısıl işlemleri
Polimerlerin pirolizi
Aktif karbonlar üzerine karbon depolama(CVD)

İlk iki yöntem ile elde edilen CMS örneklerinin adsorpsiyon kapasitesinin çok düşük olduğu söylenmektedir. CVD metodu (aktif karbon örneği üzerine uygun hidrokarbonun karbonizasyonu ile elde edilen CMS) ile elde edilen CMS örnekleri daha büyük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu sonucuna varmışlardır. Makalede, elde edilen CMS örneklerinin gözenek boyutları 0,5 nm veya daha az olduğu söylenmektedir. Yapılan deneyler sonucu bu tez doğrulanmaktadır. CVD yönteminde önemli olan parametreler; karbon depolama sıcaklığı, seçilen hidrokarbon özelliği ve hidrokarbon konsantrasyonudur. Deneysel parametre olarak farklı sıcaklık ve farklı miktarlarda karbon depolama temel alınmıştır. Elde edilen çeşitli örnekler havadan O_2/N_2 'un ayırma işlemlerinde test edilmiştir. Elde edilen CMS örneklerinin özellikleri 77K 'de N_2 ve 273K' de CO_2'un adsorpsiyon izotermleri belirlenerek değerlendirilmiştir. Bu izotermler Dubinin eşitliği ile analiz edilmiştir. Mikro gözeneklerin ortalama genişliği Stoeakli eşitliği ile belirlenmiştir. Elde edilen tüm bu özellikler tablo ve grafiğe geçirilmiştir. Sonuç olarak aynı sıcaklıkta iki örneğin karbon depolama miktarı arttıkça gözenek hacminin azaldığını gözlemlemişlerdir. Ve verilen örneklerin sıcaklık değişimi ve karbon depolama miktarı değiştirilerek O_2/N_2 ayırımı için seçicilikleri incelenmiştir. Ayrıca bu örneklerin N_2ve CO_2 adsorpsiyonu karşılaştırılarak gözenek hacminde kıyaslama yapılmıştır. Elde edilen örneklerin kinetik rejimleri farklı sıcaklıklarda seçilen hidrokarbonlarda karbon depolama oranları ölçülerek kolaylıkla belirlenmiştir (Freitas ve Figueiredo, 2000).

D. Lozano-Castello ve ekip arkadaşları yükleme pirolizi ile aktif karbonlardan hazırlanan karbon moleküler eleklerin adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada CH_4/CO_2 ayırma prosesi için karbon moleküler elek örnekleri geliştirilmiştir. Yapılan bu çalışmada aktif karbonun gözenek boyutu değiştirilerek karbon moleküler elek örnekleri elde edilmiştir. Karbon moleküler elek oluşumunda karbon yükleme metodu tercih edilmiştir. Çeşitli şartlarda (ısınma süresi, yükleme/karbon oranı, ısıl işlem sıcaklığı) karbon moleküler elek örnekleri geliştirilmiştir. Elde edilen bu karbon moleküler elek örneklerinin karakterizasyon incelenmesi N_2 ve CO_2 'in sırasıyla 77 ve 273K de adsorpsiyon izotermleriyle belirlenmiştir. N_2 adsorpsiyon verilerinden spesifik BET yüzey alanı belirlendi. Ayrıca Dubinin-Radushkevich (DR) eşitliği kullanılarak 77 K 'de azot adsorpsiyon verileri ve 273 K'de CO_2 adsorpsiyon verilerinden mikro gözenek hacimleri hesaplanmıştır. Bu veriler tabloya ve grafiğe geçirilmiştir. Sonuç olarak en yüksek ısıl işlem sıcaklığı ve en yüksek karbon depolama sonucu elde edilen karbon moleküler elek örneğinde mikro gözenek hacminin minimum olduğu sonucuna varmışlardır. Daha sonra yükleme miktarı azaltılıp sıcaklık artırılmaya devam edildiğinde mikro gözenek hacminde artma meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. Sonuçlar incelendiğinde karbon yükleme oranı ve sıcaklığın CMS örneklerinin adsorpsiyon kapasitesinde önemli oranda etkili olduğunu göstermiştir (Lozano-Castello, 2005).

Bello ve arkadaşları CO_2 kullanılarak ısıl işlem ardından organik bağlayıcı olarak okaliptüs ve katran karakterini karıştırarak CMS hazırlanmışlardır. Granül karakterlerinden ve katrandan ısıl işlemle hazırlanan mikro gözenek girişinde metan difüzyonunun olduğu ve CO_2'nin mikro gözeneklere nüfuz ettiği bildirilmiştir. Aynı araştırmacılar tarafından yapılan başka bir çalışmada karbonizasyon sıcaklığının CMS mikro gözenek gelişimindeki etkisi araştırılmıştır. Araştırmacılar karbonizasyon sıcaklığının CMS'nin ayrılma özellikleri üzerinde önemli etkisi olduğunu fark etmişlerdir. CMS'nin mikro gözenek boyut dağılımı karbonizasyon sıcaklığı arttıkça azalır. Karbonizasyon prosesinde, gözeneklerin fazla genişlemesi seçicilik için zararlı olabilir. Bu nedenle bu durumu önlemek için dikkatli bir şekilde yapılmalıdır (Bello vd., 2002).

Yapılan bir diğer çalışmada farklı polimerik bileşiklerden hazırlanmış bir dizi ticari moleküler karbon eleklerin (CMS) dokusal özelliklerinin farklı sıcaklıklardaki CO_2 adsorpsiyon kabiliyetleri üzerine etkileri incelenmiştir.Adsorban maddeler; farklı

moleküler boyutlardaki sıvı içine daldırılarak yapılan kalorimetre ölçümleri ile birlikte, sırasıyla 77 ve 273K de N_2 ve CO_2 adsorpsiyonu ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmada gözeneklilik açısından mikro seviyeden mezo-gözeneklilik seviyesine dek geniş bir yelpazede CMS'ler kullanılmıştır. Atmosfer basıncında(1bar) ve üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen (273, 298, 323 K) CO_2 adsorpsiyon çalışmalarında, yüksek CO_2 adsorpsiyon kapasitesi için çok sayıda dar mikro gözenekler kadar iyi gelişmiş mikroporozite varlığına da ihtiyaç duyulduğu görülmüştür. Öte yandan, sadece bu kadar yüksek sıcaklıklarda değil CO_2'nin doğal ortamlardaki salınım sıcaklıklarına yakın derecelerde de dar mikro gözeneklerin, maksimum kapasitede CO_2 adsorpsiyonunda, önemli bir faktör olduğu gözlenmiştir (Wahb vd., 2012).

Moreno-Castilla ve arkadaşları, aktif karbon üretiminde kimyasal ve fiziksel aktivasyon uygulamış ve elde edilen ürünleri karşılaştırmıştır. KOH ve H_3PO kullanarak yapılan kimyasal aktivasyonda karbonizasyonun tamamlanabilmesi için yüksek sıcaklıkların gerekli olduğu gözlenmiştir. Ayrıca inert ortamda uygulanan kimyasal aktivasyon sonucu mikrogözenek gelişimi, hava ortamına göre daha fazla olmuştur (Moreno-Castilla vd., 2001).

Yapılan bir diğer çalışmada endüstriyel gaz akımlarının istendiği gibi ayrıştırılması için ayırma üniteleri konusunda karbon moleküler elek (CMS) membranların kullanılması üzerine çalışılmıştır. Çalışmadaki odak noktası, bir petrokimya tesisindeki poly-propan ve poly-ethene gibi gaz akımlarının incelenmesi ve biyogaza yakıt özelliği kazandırılması olmuştur. Biyogaz içindeki mevcut (N_2, CO_2, $H_2O_{(buh)}$ ve CH_4) gibi gazlar ve poliolefin tesislerindeki gaz akışları (C_2H_4, C_3H_6 ve C_3H_8) hem saf hem bunların karışımı olarak ölçülmüştür. CMS-membranların eskimesine bağlı olarak nem ve gözenek tıkanması, aynı şekilde akış düşüşü yaşandığı zaman mümkün yenileme yöntemleri tartışılmıştır. Gözenek büyüklüğü ve moleküler özelliklere bağlı olarak taşıma mekanizması da ayrıca tartışılmıştır. Ayrım ünitelerinin en uygun özellikleri dokümante edilmiş ve aynı zamanda membrandan akış geçirgenliğinin sürekliliğini koruyabilmek amacıyla zarın sıkça yenilenmesi konusu tartışılmıştır. Gaz deneylerinin sonuçları, membranların Alkan-Alken ayırması için kullanıldığında, optimum seçicilik sağlanması amacıyla doğru gözenek yapısına sahip olması gerektiğini net bir şekilde göstermiştir (Britthagg vd., 2003).

Lagrosse ve arkadaşlarını yaptığı bir çalışmadakarbon moleküler elek membranlar incelenmiştir. Bu CMS'ler gaz ayrımında yüksek seçicilik ve geçirgenlik sağlayan 0,3-0,5 nm aralığında dar gözenek sistemine sahip olan maddelerdir. Tek bileşenli adsorpsiyonda adsorblanan olarak O_2, N_2, CO_2, SF_6, Xe ve He gazları kullanılmıştır. Adsorpsiyon ve difüzyon verilerinin elde edilmesi için geçirgenlik deneyleri, CMS'nin iç gözenek yapısı ile ilgili yeni bakış açılarına yol açmıştır. Ayrıca çalışmayı tamamlayıcı bir dizi morfolojik karakterizasyon yapılmıştır. Geçirgenlik ve difüzyon verileri 273-323 K aralığında ve 5 bar basınç üzerinde elde edilmiştir. Difüzyon katsayısının tahmini için karşılaştırmalar ile deneylerden elde edilen absorpsiyon ve geçirgenlik verileri arasındaki ilişki kullanılmıştır. Geçirgenlik deneyleri CO_2 difüzyonunun konsantrasyona bağlı benzer bir güç olduğunu göstermiştir (Lagrosse vd., 2004).

Zhonghu Hu ve E.F Vansansant 'ın yaptığı çalışmada ceviz kabuğundan karbon moleküler elek üretimi incelenmiştir. Bu çalışmada üretilen karbon moleküler elekler, havadaki O_2 ve N_2 gazlarının ayırımında kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Bu makale bizlere karbon moleküler eleklerin hazırlanmasında kullanılan metotlardan bahsetmektedir. Genel anlamda yapılan bu çalışma incelendiğinde belirli sıcaklıkta karbonizasyonu yapılmış ceviz kabukları öncelikle KOH ile emdirilmiştir. Böylelikle karbon moleküler eleklerin gözenek boyutları 0.5nm civarında kontrol altına alınmıştır. Üretilen karbon moleküler elekler üzerinde azot ve oksijen adsorpsiyon işlemi uygulanarak karakterizasyonları belirlenmiştir. Böylelikle karbon moleküler eleklerin gözenek hacmi, yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları belirlenmiştir. Makalede karbon moleküler eleklerin gözenek çaplarının 0.4-0.9 nm boyutlarında olduğu belirtilmiştir. Buradan anlaşılacağı üzere karbon moleküler eleklerin mikro gözenek dağılımları aktif karbonların mikro gözenek dağılımlarına göre daha dardır. Bundan dolayı bu çalışma bizlere karbon moleküler eleklerin gaz ayrımında kullanılması gerektiğini savunmaktadır. Yapılan çalışmada yüzey alanları BET yöntemi ile belirlenmiş olup gözenek hacimleri Dubinin Radushkevich (DR) eşitliğine göre değerlendirilmiştir (Zhonghua Hu vd., 1994).

W.M.A Wan Doud, M.A. Ahmad ve M.K. Aroua'nın yaptığı çalışmada ise palmiye kabuğundan karbon moleküler elek üretim prosesleri incelenmiştir. Bu makale iyi derecede karbon bileşimi içeren palmiye kabuklarından geniş yüzey alanlı ve gözenekli aktif karbon elde etmenin mümkün olduğundan bahsetmektedir. Üretilen bu aktif

karbonlardan gözenek boyutu, hacmi ve yüzey alanı değiştirilerek karbon moleküler elekler üretilmiştir. Üretilen karbon moleküler elekler mikro gözenekli yapıya sahiptir. Elde edilen karbon moleküler eleklerin yüzey alanları aktif karbonlara göre daha dardır. Bu makalede karbon moleküler eleklerin gaz karışımlarından azot ve oksijen ayırmada, metan ve karbondioksit içeren karışımlardan bu gazların ayrılmasında kullanılmasını savunmuştur. Bu çalışmada palmiye kabuğundan karbon moleküler elek üretilirken şu aşamalar gerçekleşmiştir. Öncelikle palmiye kabuğuna 900 $^{\circ}$ C de 1 saat boyunca azot gazı beslemeli karbonizasyon işlemi uygulanmıştır. Daha sonra o da sıcaklığında azot gazı ile buhar aktivasyon işlemi yapılmıştır. Son olarak da karbon depolama işlemi yapılmıştır. Elde edilen karbon moleküler eleklerin karakterizasyon işlemi N_2 gazı adsorpsiyon izotermi ile incelenmiştir. BET yüzey alanı Brunauer- Emmett-Teller eşitliği kullanarak adsorpsiyon izoterm eğrisine göre ölçülmüştür. Mikro gözenek hacmi ise Dubinin-Raduskevich (DR) eşitliği kullanarak hesaplanmıştır (Wan Doud vd., 2007).

Thomas R Gaffney tarafından yapılan çalışma havadaki bileşenleri gözenekli katılar yardımı ile ayrılmasından bahsetmektedir. Geleneksel olarak azot ve oksijen havanın kryjenik distilasyonu ile üretilir. 1970 'ler ve sonrasında havadaki bileşenleri ayırma işlemi oksijen veya azotun adsorpsiyon seçiçiliğine dayanır. Her ne kadar distilasyon yöntemi hala kullanıyor olsa da, yüksek saflıkta azot ve oksijen gazları elde etmek için adsorpsiyon proseslerini iyileştirmeye ve daha iyi adsorbanlar geliştirilmeye başlanmıştır. Prensipte, tek bir adsorpsiyon prosesinden azot ve oksijenin her ikiside üretilebilir. Pratikte, iki farklı adsorpsiyon prosesi kullanılır. Bunların her birinde farklı adsorban kullanılır. Ve buradaki amaç tek bir gaz elde etmektir. Oksijen seçici adsorbanlar PSA sistemlerinde azot gazı elde etmek için kullanılır. Bu malzemeler N_2 ve Ar dan daha hızlı O_2' ni adsorblar fakat dengede azot veya oksijen için önemli etkiye sahip değildir.Dengede azot seçici adsorbanlar VSA proseslerinde oksijen üretilmesinde kullanılır. Böyle materyaller adsorpsiyon oranlarındaki farklılıklara dayanarak azot, oksijen ve argonu ayıramaz. Fakat dengede önemli etkiye sahiptirler, azotun seçiciliği argon ve oksijenden daha fazladır bundan dolayı azotun emilimi 4-10 kat daha fazladır.Böyle adsorpsiyon proseslerinde CO_2, su ve hidrokarbonlar gibi iz bileşenlerinin kaldırılması genellikle ön arıtım adsorbanları kullanılarak mükemmel bir şekilde gerçekleştirilir. Gerektiği gibi su ve karbondioksitin korunmasında, hava ayırma

adsorbanları için gerekli proses şartları sağlanmalıdır. Oksijen ve azot üretilmesi için zeolit ve karbon moleküler elek adsorbanları geliştirilmiştir (Gaffney, 1996).

Bir başka araştırmaya göre karbon molekler elekler, mikrodalga cihazı kullanılarak karbonlu yapıların termal ısıtılması ile hazırlanmıştır. Karbon moleküler elek hazırlama işlemi sırasında ısıtma gücü ve ısıtma süresi optimum koşullara getirilmiştir. Bunun yapılmasındaki amaç CO_2 içeren gaz karışımlarında düşük konsantrasyonlu CO_2 gazını karşımdan en iyi şekilde ayırmayı sağlamaktır. Yapılan deney çalışmalara göre optimum çalışma koşulları 240 W ısıtma gücü, 15 dk sıtma süresi olarak belirlenmiştir. Optimum şartlarda hazırlanan karbon moleküler eleklerin havadan CO_2 gazı ayırma prosesi için uygun bir adsorban olduğu söylenmektedir (Bikshapathi vd, 2011).

Seho Cho ve arkadaşlarının hazırladığı bir çalışmada, karbon moleküler elek örnekleri atmosferik şartlar altında sulu hidrojen peroksit çözeltisi ile ısıl işlem prosesi kullanılarak hazırlanmıştır. Kullanılan çözelti yüzdesi değiştirilerek çeşitli koşullarda CMS örnekleri hazırlanmıştır. Isıl işlem sonrası örnekler saf su ile yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanan CMS örneklerinin karakterizasyonu, CO_2 adsorpsiyonu ile mikro gözenek hacimleri, yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları belirlenmiştir. Bu parametrelerin değerleri Density Functional Theory (DFT) ve Dubinin Astakhov (DA) eşitlikleri ile hesaplanmıştır. Hazırlanan CMS örnekleri oldukça fazla mikro gözenekli yapıya ve oksijen içeren bir dizi fonksiyonel gruplara sahiptir. CO_2 / CH_4 gaz karışımlarını ayırma proselerinde bu mikro gözenekli yapının oldukça büyük öneme sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Mikro gözenekli yapının artması adsorplanan gaz miktarınıda artırmıştır (Cho vd, 2015).

7. MATERYAL VE YÖNTEM

7.1. Malzemenin Temini ve Hazırlanması

Şeker pancarı küspesi Eskişehir Şeker Fabrikası'ndan temin edildi. Preslerin çıkışından alınan yaklaşık 20 kg ağırlığındaki yaş küspe laboratuvarda kurumaya bırakıldı. Kurutulan pancar küspesi daha sonra öğütüldü ve elek analizinden geçirilerek farklı parçacık boyutlarına (0,4 mm < Dp< 0,6 mm, 0,6 mm < Dp< 0,8 mm, 0,8 mm < Dp< 1 mm) ayrıldı. Deneysel çalışmlarda 0,4 mm < Dp< 0,6 mm aralığındaki küspe kullanılmıştır.

7.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Kimyasal aktivasyon işlemlerinde $ZnCl_2$; pH ayarlamaları için ise seyreltik HCl ve NaOH kullanıldı. Deneysel çalışmalarda; öğütme işlemleri için Retsch SK-100 öğütücü, eleme işlemleri için Retsch marka elek analizi cihazı, aktivasyon işlemleri için Carbolite marka tüp fırın, örneklerin homojen karışımı için manyetik karıştırıcı, yüzey karakterizasyonu için Autosorb 1C (Quantchrome) azot ve karbondioksit adsorpsiyon cihazı kullanıldı. SEM fotoğrafları Jeol, JSM-5600LV marka cihazı ve FT – IR analizi için Perkin Elmer marka Spectrum 100 FT – IR Spectrometer cihazı kullanılmıştır .

7.3. Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi

Şeker pancarından kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyon yönteminde $ZnCl_2$ kullanılmıştır. Emdirme oranı önceki bir çalışma (Gündüzoğlu, 2008) referans alınarak ağırlıkça 3/1 olarak seçilmiştir. Şeker pancarı küspesi kimyasal madde ile manyetik karıştırıcıda 6 saat boyunca karıştırılarak kimyasal maddenin pancar küspesi üzerine emdirilmesi sağlandı. Bu süre sonunda karışım süzülerek kimyasal madde ile emdirilmiş olan numuneler etüvde kurutuldu.

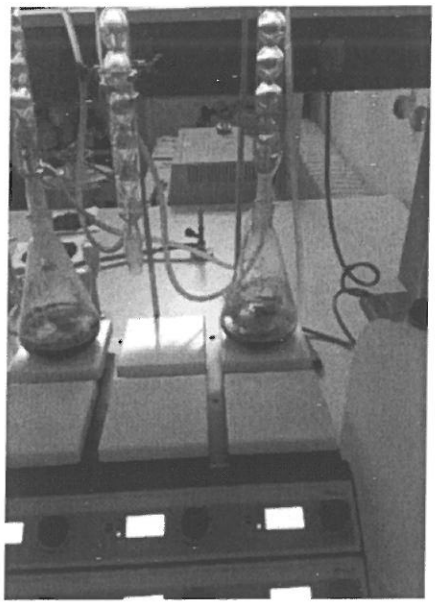
Kimyasal madde emdirilen örneğin farklı sıcaklıklarda (500,600 °C) karbonizasyon gerçekleştirilmiştir. Isıtma hızı 5 °C/dk olarak belirlenmiştir. İşlem sırasında inert ortamı sağlamak amacıyla reaktörden 100 mL/dk akış hızında azot gazı geçirilmiştir. Çalışma sırasında belirlenen sıcaklıklardn karbonizasyonun homojen bir şekilde olabilmesi için hedef sıcaklıkta 1 saat beklenilmiştir.

Öngörülen karbonizasyon süresinin sonunda reaktör soğumaya bırakıldı, yeteri kadar soğuduktan sonra da boşaltılmıştır. Tüm ısıtma ve soğutma işlemleri boyunca azot gazı geçişi devam edilmiştir.

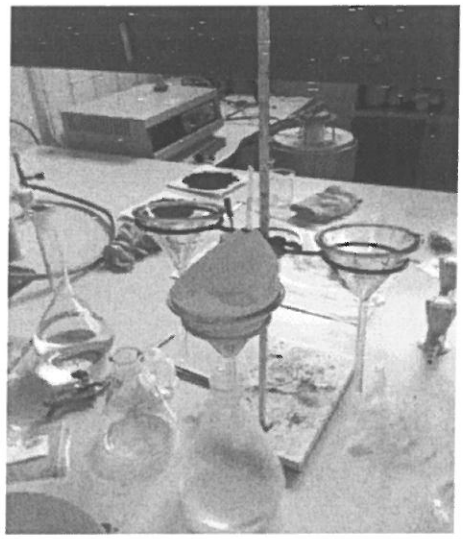
Elde edilen aktif karbon önce 0,5 HCl çözeltisi ile daha sonra pH değeri 6 – 7 olana kadar distile su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından numune kurutulmak üzere etüve konuldu. Deneysel aşamalarda kullanılan Şekil 7.1.' de karbonizasyon reaktörü, Şekil 7.2.' de manyetik karıştırıcı ve Şekil 7.3.' de süzme işlemi şeklinde gösterilmiştir.

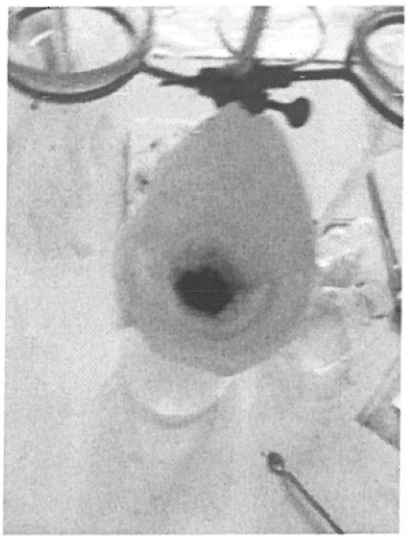


Şekil 7.1. Karbonizasyon Reaktörü



Şekil 7.2. Manyetik Karıştırıcı





Şekil 7.3. Aktif Karbonların Süzme İşlemi

7.4. Aktif Karbondan Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD) ile Karbon Moleküler Elek (CMS) Üretimi

3/1 emdirme oranı ve 600 °C karbonizasyon sıcaklığında aktif karbon tartılarak reaktöre konuldu. Numune 5°C/dk ısıtma hızında, 100mL/dk N_2 akış hızıyla (800-850 °C) istenilen sıcaklığa ulaşıncaya kadar ısıtıldı. Aktivasyon sıcaklığına ulaşıldıktan sonra belli sürelerde ve belli akış hızlarında sisteme N_2 ve CH_4 gazı beslendi. Daha sonra reaktör N_2 gazı akışı altında soğumaya bırakıldı. Çizelge 7.1.' de CVD yöntemi ile hazırlanan karbon moleküler eleklerin deney koşulları gösterilmektedir.

Çizelge 7.1. Aktif karbondan CVD metodu ile hazırlanan karbon moleküler elek örneklerinin deney koşulları

CMS Örnekleri	Aktivasyon Sıcaklığı(°C)	N_2 akış hızı (mL/dk)	CH_4 akış hızı (mL/dk)	Besleme Süresi
CMS1	800°C	200	100	30dk
CMS2	850°C	200	100	30dk
CMS3	800°C	200	300	30dk
CMS4	850°C	200	300	30dk
CMS5	800°C	200	100	60dk
CMS6	850°C	200	100	60dk
CMS7	800°C	-	200	30dk
CMS8	850°C	-	200	30dk

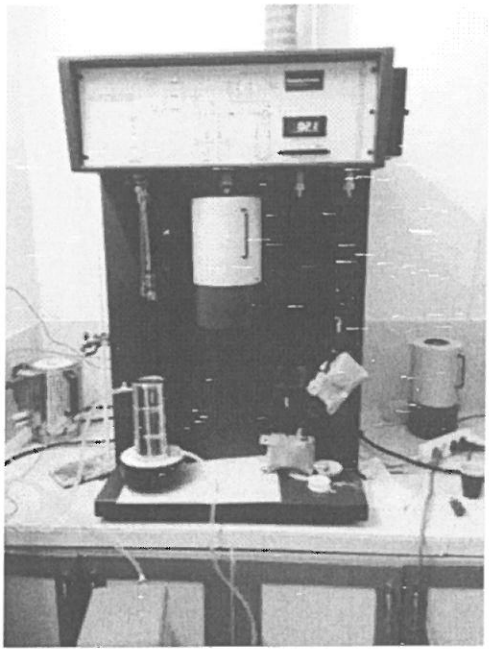
7.5. Hazırlanan CMS Örneklerinin ve Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Üretilen aktif karbon ve karbon moleküler elekler gaz adsorpsiyonu SEM ve FTIR analizleri ile karakterize edilmiştir.

7.5.1. N_2 gazı ve CO_2 gazı adsorpsiyonu

Gaz ve buhar adsorpsiyonu karbonlu adsorban içinde mikroporozite karakterizasyonu için tercih edilen bir uygulamadır. Elde edilen aktif karbon ve karbon moleküler eleklerin 77 K sıcaklıkta N_2 gazı ve 273 K sıcaklıkta CO_2 gazı adsorpsiyonu ile

yüzey alanları, gözenek hacimleri, gözenek çapları ve gözenek boyut dağılımları belirlenmiştir. Örnekler analiz edilmeden önce 300 °C sıcaklıkta vakum altında tutularak analize hazır hale getirilmiştir. N_2 adsorpsiyon izotermleri 10^{-4} – 1,0 ; CO_2 adsorpsiyon izotermleri ise (0 – 0,03) bağıl basınç (P/Po) aralığında elde edilmiştir. Örneklerin yüzey alanları (S_{BET}) BET (Brunauer, Emmett and Teller) eşitliği kullanarak 0,01 - 0,13 bağıl basınç aralığında hesaplanmıştır. Mikro gözenek hacimleri; (V_{mikro}) DR yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar Autosorb 1C' nin (Şekil 7.4) yazılımı tarafından yapıldı.



Şekil 7.4. Autosorb 1C' cihazı

7.5.2. Şeker Pancarı Küspesinin ve Karbon Moleküler Elek Örneklerinin SEM Analizi (Scanning Electron Microscope)

Malzemelerin yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla yapılan SEM analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı' nda ki ''JEOL'' marka JSM-5600 LV cihazı ile yaptırıldı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 8' de verildi.

7.5.3. FT-IR Analizi (Fourier Transform Infrared)

Malzemelerin FT-IR analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yaptırıldı. "Perkin Elmer" marka Spectrum 100 FT - IR Spectrometer cihazı kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 8' de verildi

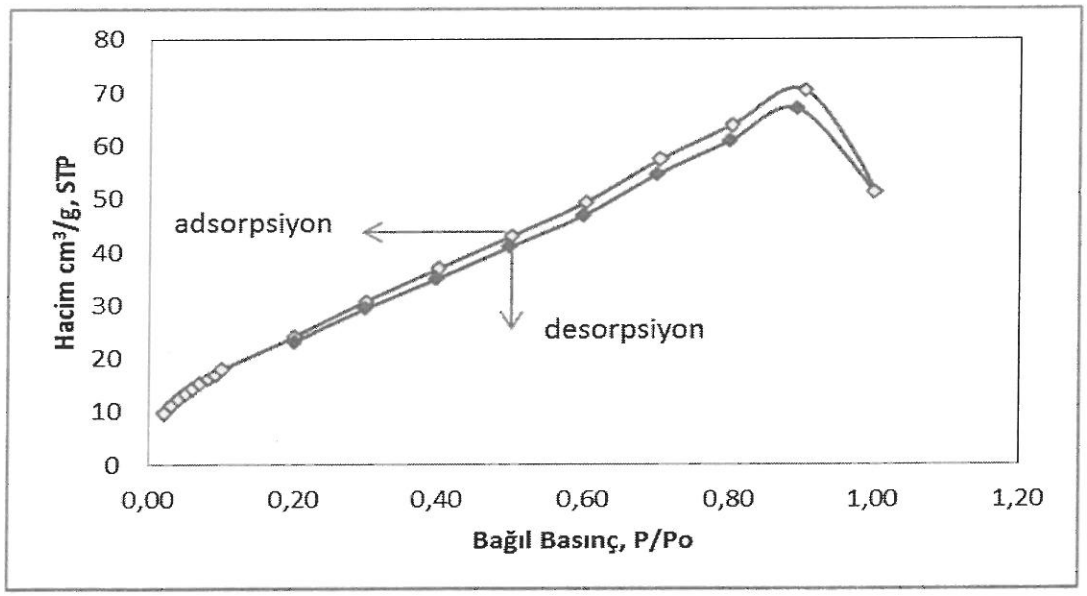
8. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu bölümde şeker pancasrı küspesinden elde edilen aktif karbonların ve kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile elde edilen karbon moleküler eleklerin karakterizasyonu sonucunda elde edilen sonuçlar verilmiştir.

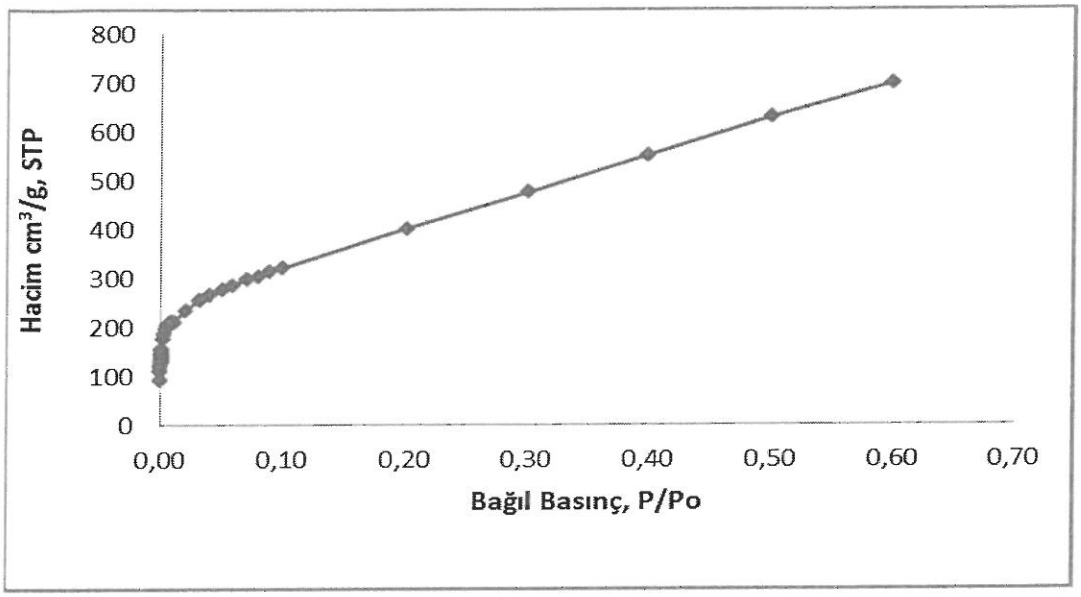
8.1. N_2 Gazı Adsorpsiyon Sonuçları

8.1.1. N_2 gazı adsorpsiyon – desorpsiyon izoterm grafikleri

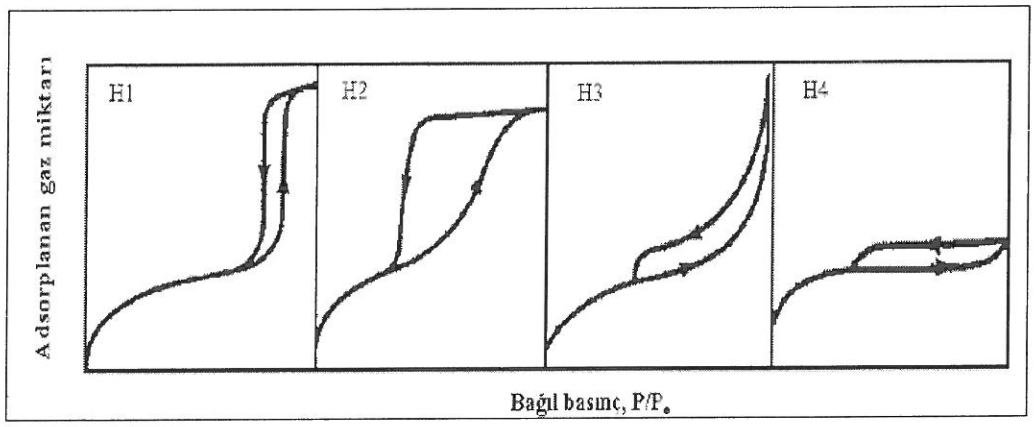
CMS üretiminde kullanılan şeker küspesinin kimyasal aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların adsorpsiyon izotermleri Şekil 8.1 - 8.2 'de verilmektedir. Aktif karbonun kimyasal buhar depolama tekniği ile elde edilen karbon moleküler eleklerin adsorpsiyon N_2 gazı izotermleri Şekil 8.4 - 8.11 ' de yer almaktadır.



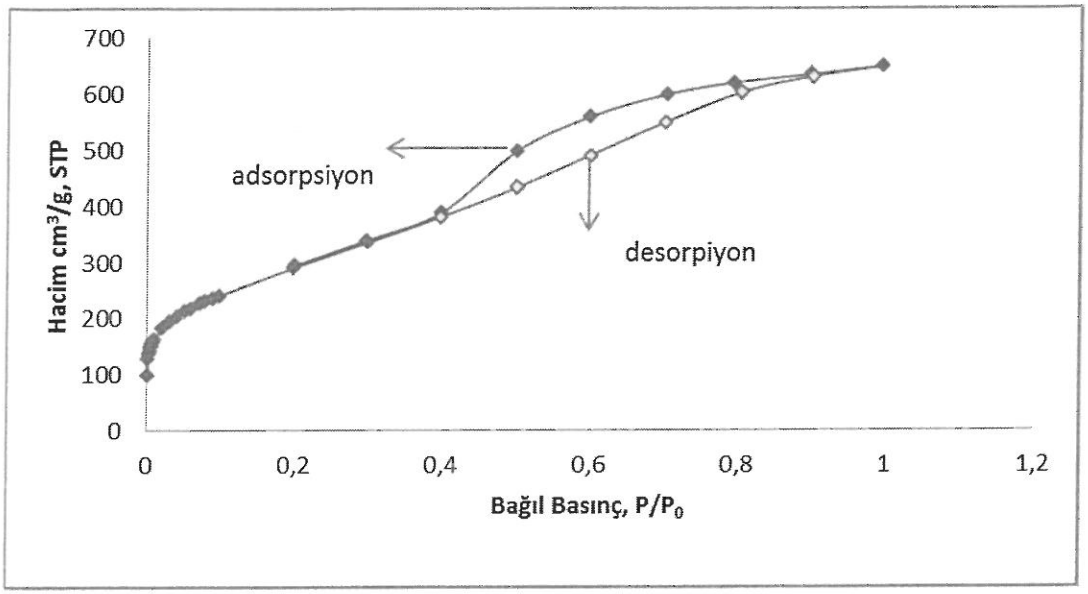
Şekil 8.1. 500 °C' de 3/1 emdirme oranıyla hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi(AC31500)



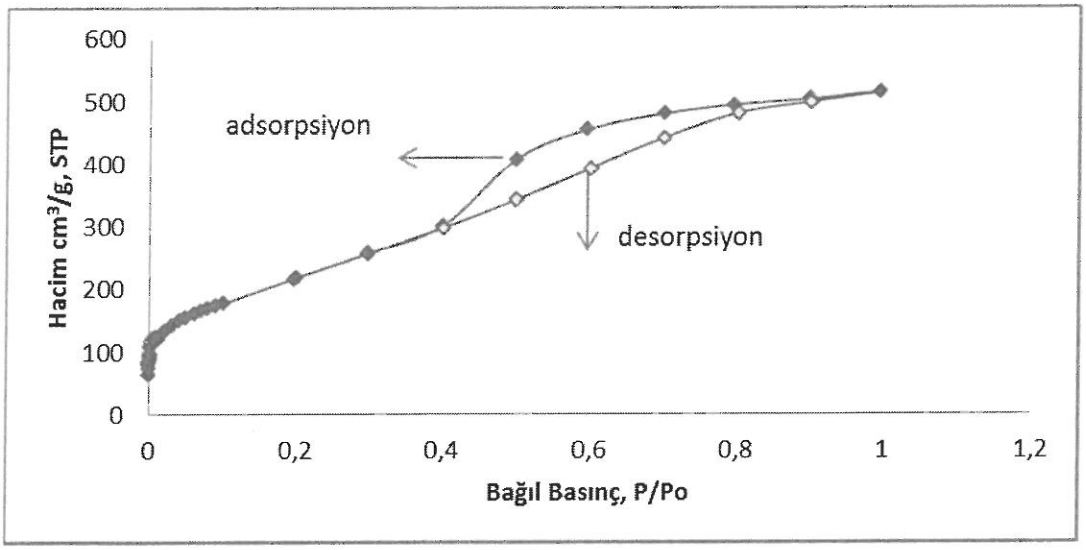
Şekil 8.2. 600 °C' de 3/1 emdirme oranıyla hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon izotermi (AC31600)



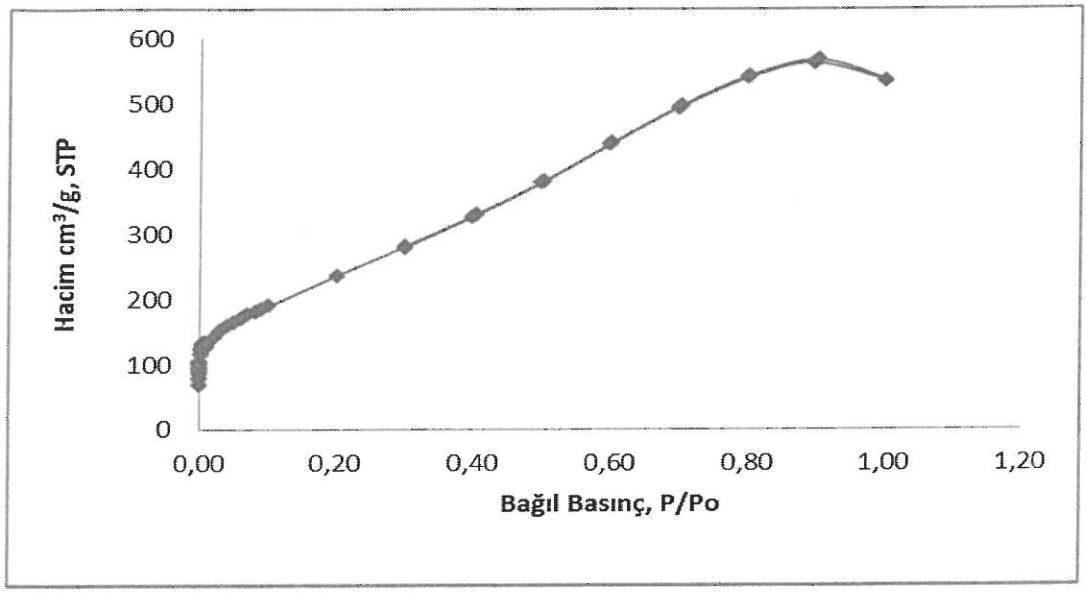
Şekil 8.3. Adsorpsiyon-desorpsiyon histeresisleri (Gregg ve Sing, 1982; Gündüzoğlu, 2005).



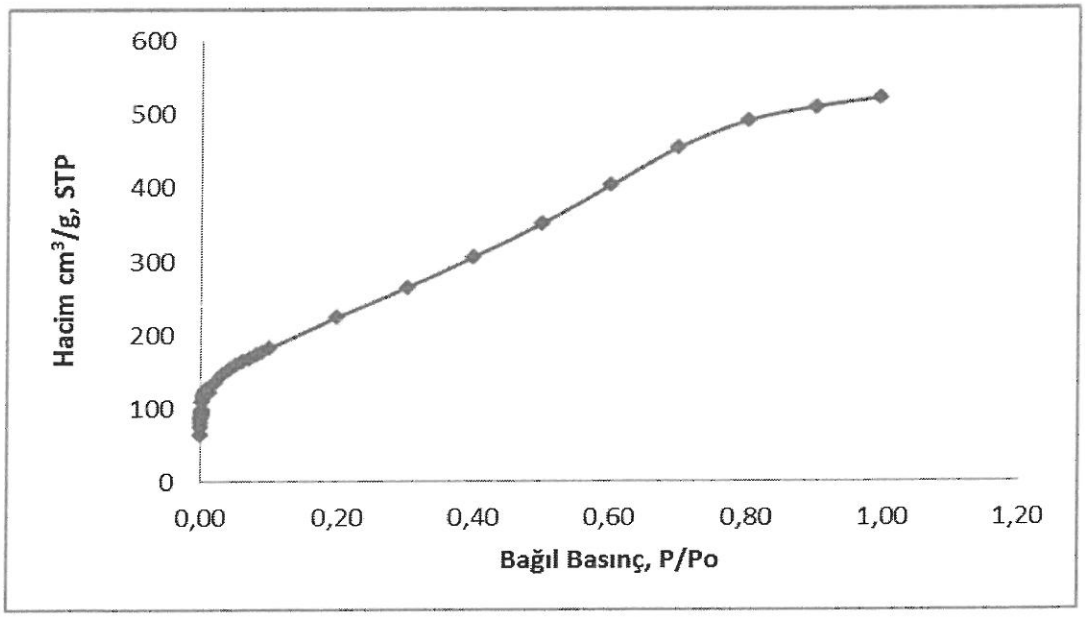
Şekil 8.4. CMS1' in adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C ; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk)



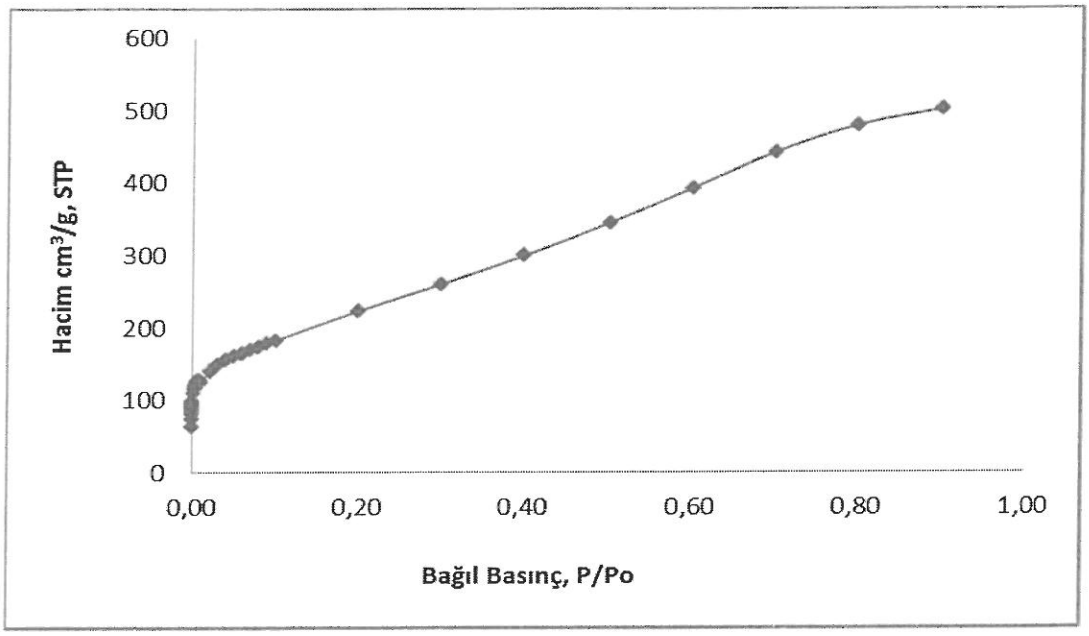
Şekil 8.5. CMS2' nin adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk N_2, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk)



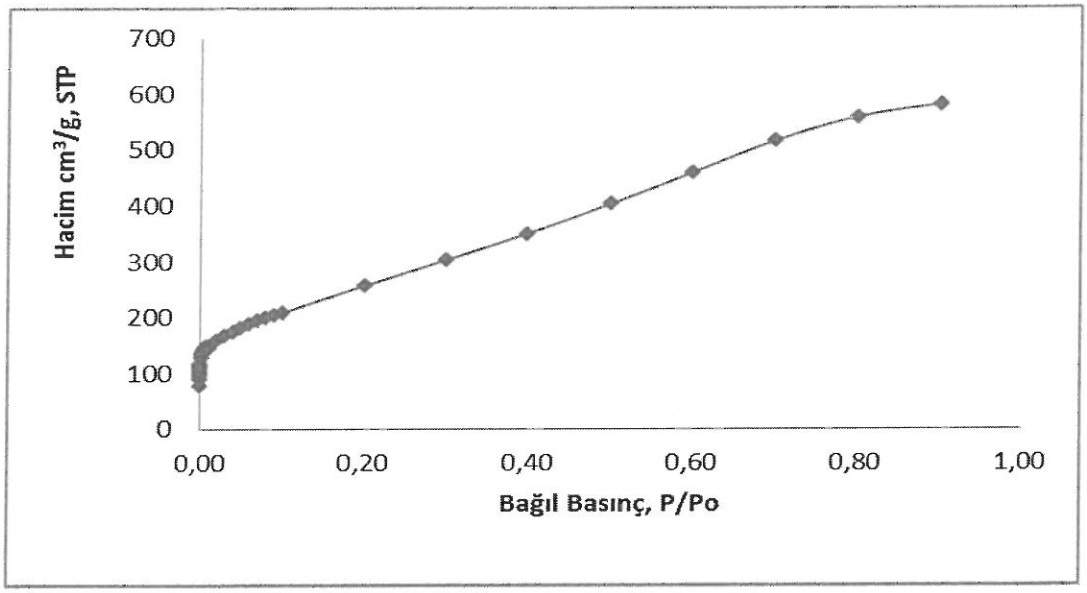
Şekil 8.6. CMS3' ün adsorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı = 300 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk)



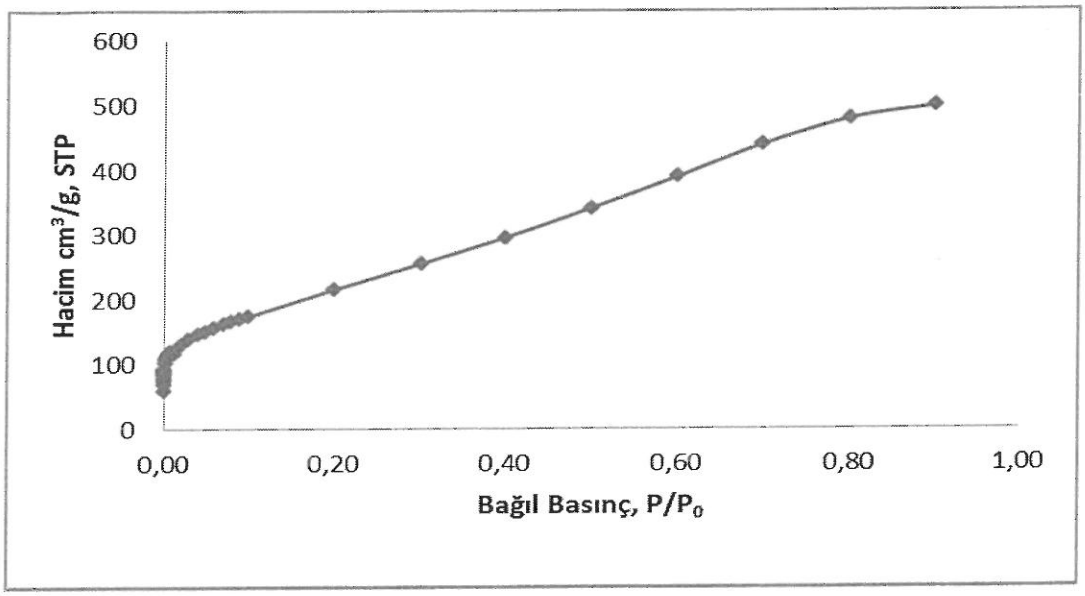
Şekil 8.7. CMS4' ün adsorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =300 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk)



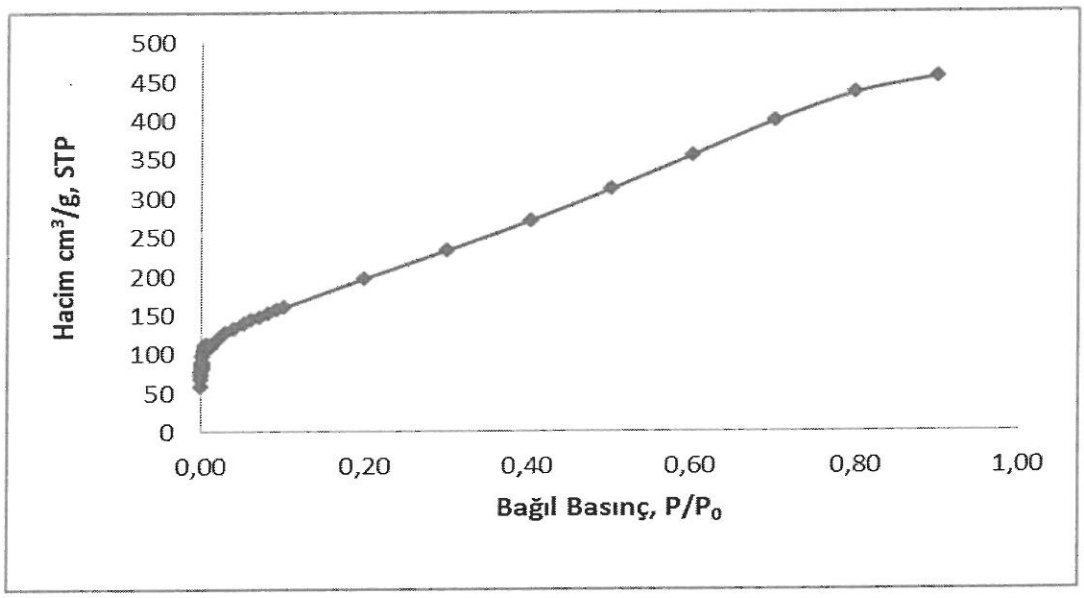
Şekil 8.8. CMS5' in adsorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:60dk)



Şekil 8.9. CMS6' nın adsorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 60dk)



Şekil 8.10. CMS7' nin adsorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; CH_4 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk)



Şekil 8.11. CMS8' in adsorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; CH_4 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk)

Bazı izotermlerde adsorpsiyon ve desorpsiyon kolları belirli bir bağıl basınç noktasında birbirinden farklı yollar izleyebilirler. Bu tür farklılıklarda histeresis adı verilmektedir. Belirli durumlarda histeresisleri adsorbanın morfolojisi ile ilişkilendirmek mümkündür. IUPAC, Şekil 8.3' te gösterilen histeresisleri H1, H2, H3 ve H4 olmak üzere 4 farklı şekilde sınıflandırmıştır. H1 ve H4 uç tiplerdir. H1 tipinde adsorpsiyon desorpsiyon kolları dikeydir. H4 tipi ise yataydır ve geniş bir bağıl basınç aralığında

paraleldirler. H2 ve H3 tipleri bu iki tipin arasında yer almaktadır (Gregg ve Sing, 1982; Gündüzoğlu, 2005).

Histeresislerin şekilleri belirli gözenek yapıları ile ilişkilidir. H1 tipleri genellikle oldukça dar ve muntazam gözenek yapısına sahip adsorbanlarla elde edilir. Gözenek yapıları karmaşık olan ve farklı boyut ve biçimde gözenekler içeren adsorbanların (örneğin belirli silikajeller) gösterdiği histeresisler H2 tipine eğilimlidirler. H3 ve H4 tipleri yarıklar şeklinde gözenekler ya da tabaka gibi taneciklere sahip adsorbanlar tarafından gösterilir. I. tip izotermler H4 tipi histeresisler ile ilişkilidir ve adsorbanın mikro gözenekli bir yapıya sahip olduğunu gösterir (Gregg ve Sing, 1982; Gündüzoğlu, 2005).

$ZnCl_2$ kullanılarak elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon izotermleri incelendiğinde, izotermlerin IV Tip olarak adlandırılan izoterm tipine uyduğu gözlemlenmiştir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine "adsorpsiyon histerezisi" denir. Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cdparçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Genellikle mikro- ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe uymaktadır. Bu izotermden de V tektabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmaktadır.

İzoterm eğrilerine göre 600°C' de hazırlanan aktif karbonun mikro gözenekli yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Çünkü P/P_o = 0,1' den sonra yukarı doğru pozitif bir şekilde belirgin bir artış görülmemektedir. Fakat 500 °C ' de hazırlanan aktif karbonun grafiği incelendiğinde eğrinin P/P_o = 0,1' den sonra izotermin yukarı doğru pozitif bir eğilimle devam ettiği görülmektedir. Bu da katının bir miktarda olsa mezo gözenek içerdiğini gösterir

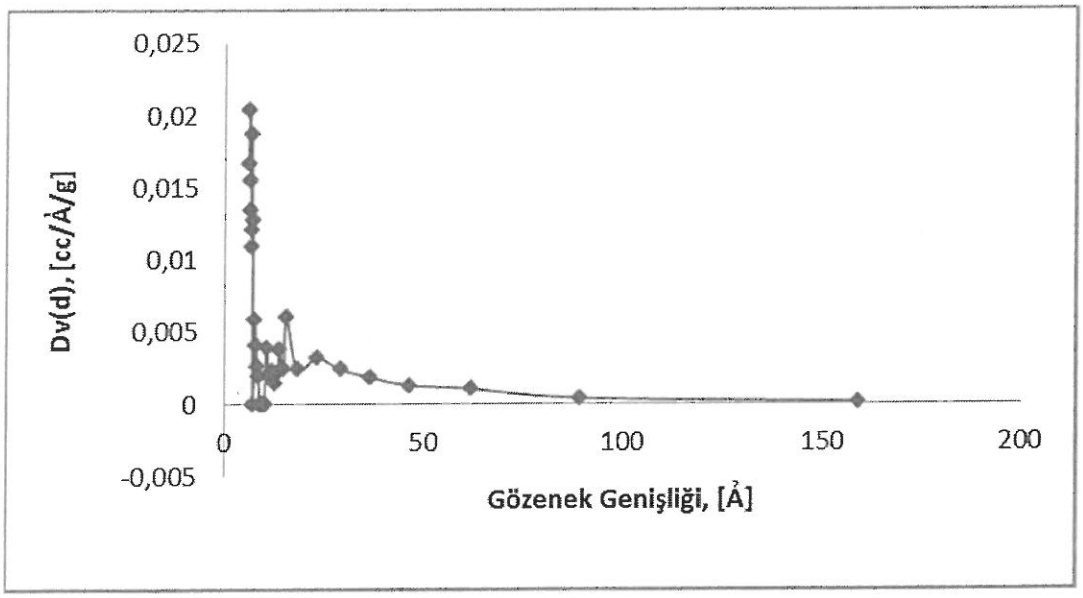
CMS1, CMS2 örneklerinin azot gazı adsorpsiyonu sonucu elde edilen adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi incelendiğinde, IUPAC sınıflandırmasına göre IV. Tip olarak adlandırılan izoterm tipine uyduğu görülmektir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. CMS1 ve CMS2 örneklerinde görüldüğü gibi

adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemektedir. Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. Genellikle mikro- ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe uymaktadır. Bu izotermden de V tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmaktadır.

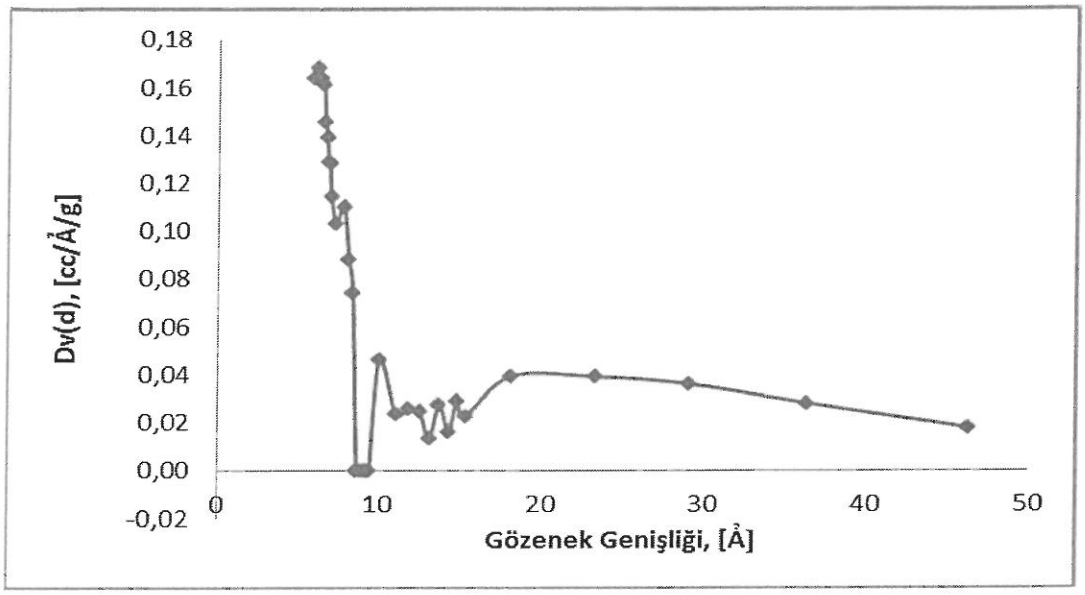
CMS3, CMS4, CMS5, CMS6, CMS7 ve CMS8 örneklerinin adsorpsiyon izotermleri incelendiğinde, IUPAC sınıflandırılmasına göre I. Tip olarak adlandırılan izoterm tipine uyduğu gözlemlenmiştir. Bu örneklerin izoterm grafikleri incelendiğinde P/P_0 = 0,1' den sonra pozitif bir artış görülmemektedir. Bu örneklerin grafikleri incelendiğinde yapıda mikro ve mezo gözenekler olduğu görülmektedir. Mikro gözenekler belli bir noktaya kadar dolduğu görülmekte ve daha sonra sabit bir eğim görülmemektedir. Bu da yapıda mezo gözenekler olduğunu göstermektedir.

8.1.2. N_2 gazı adsorpsiyonu sonucu örneklerin gözenek boyut dağılımları

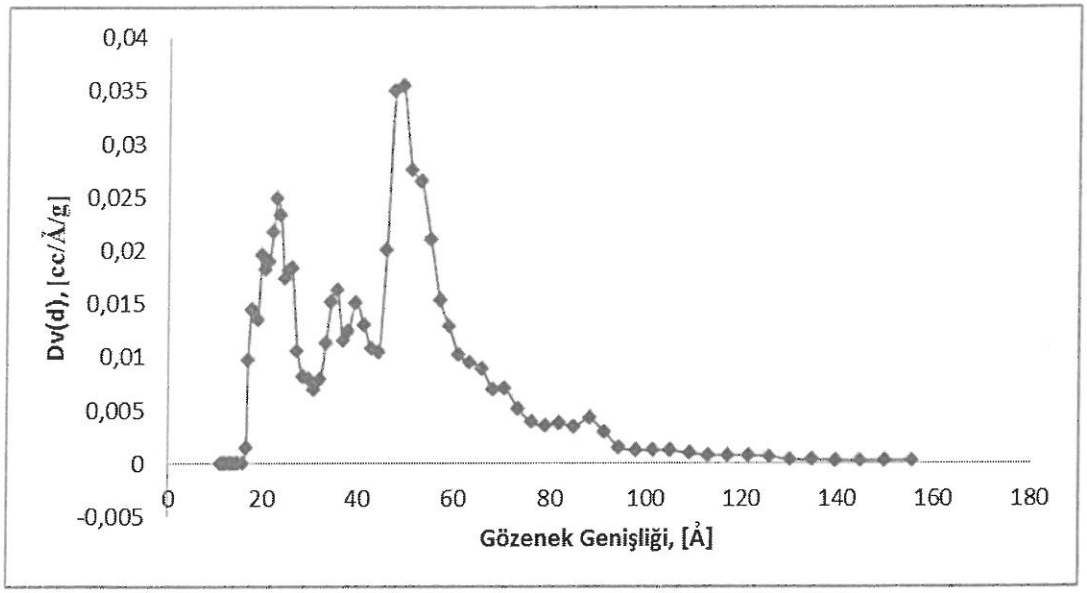
$ZnCl_2$ kullanılarak hazırlanan aktif karbonların ve kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle elde edilen karbon moleküler elek örneklerinin Density Functional Theory (DFT) yöntemi ile hesaplanan gözenek boyut dağılımları Şekil 8.12-21' de verilmiştir.



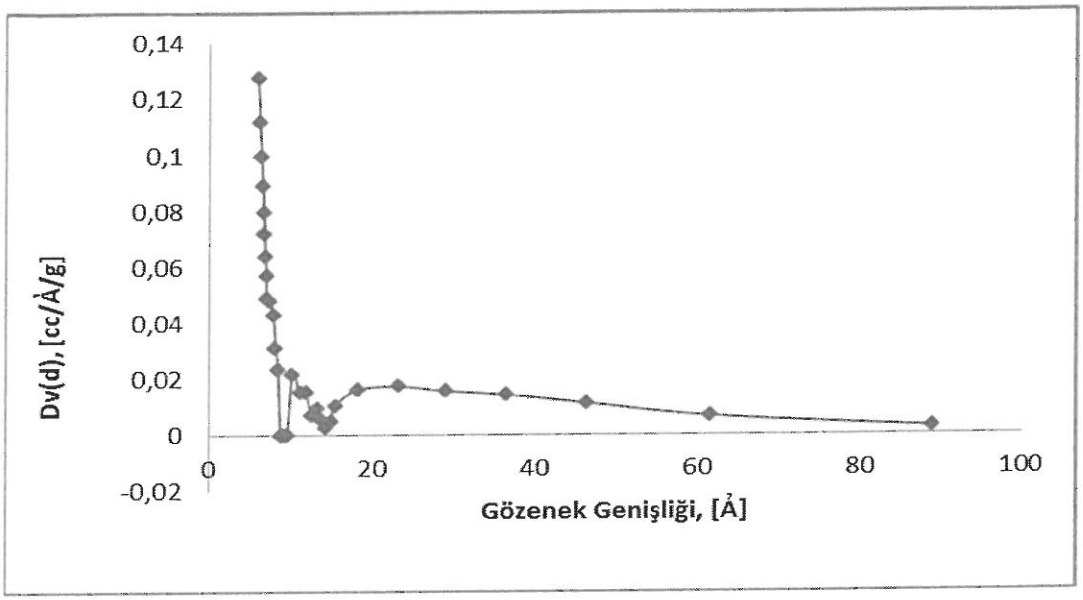
Şekil 8.12. 500 °C' de 3/1 emdirme oranıyla hazırlanan aktif karbonun gözenek boyut dağılımı(AC31500)



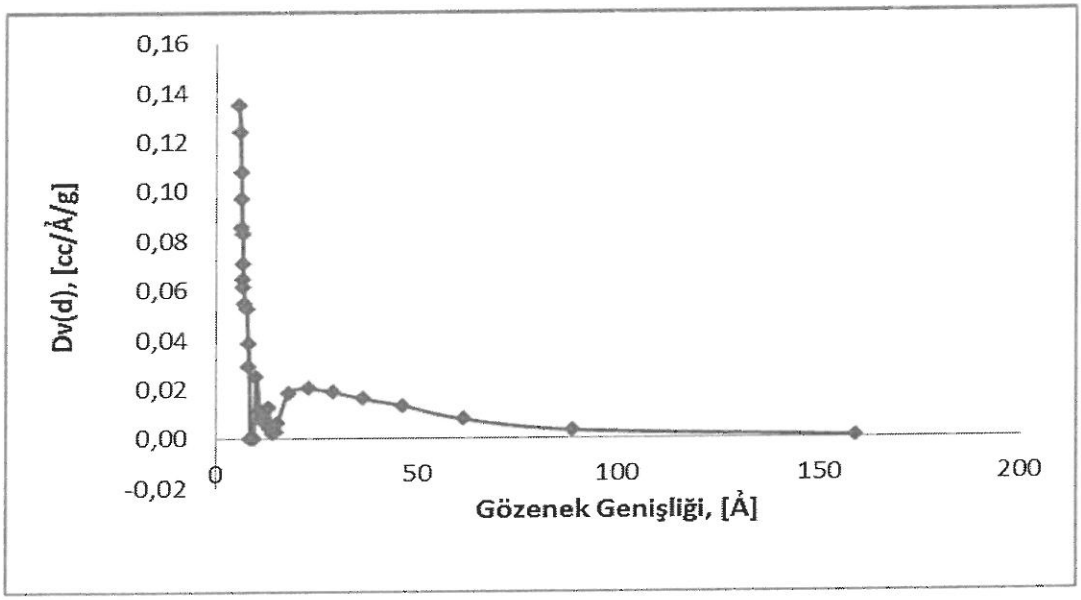
Şekil 8.13. 600 °C' de 3/1 emdirme oranıyla hazırlanan aktif karbonun gözenek boyut dağılımı(AC31600)



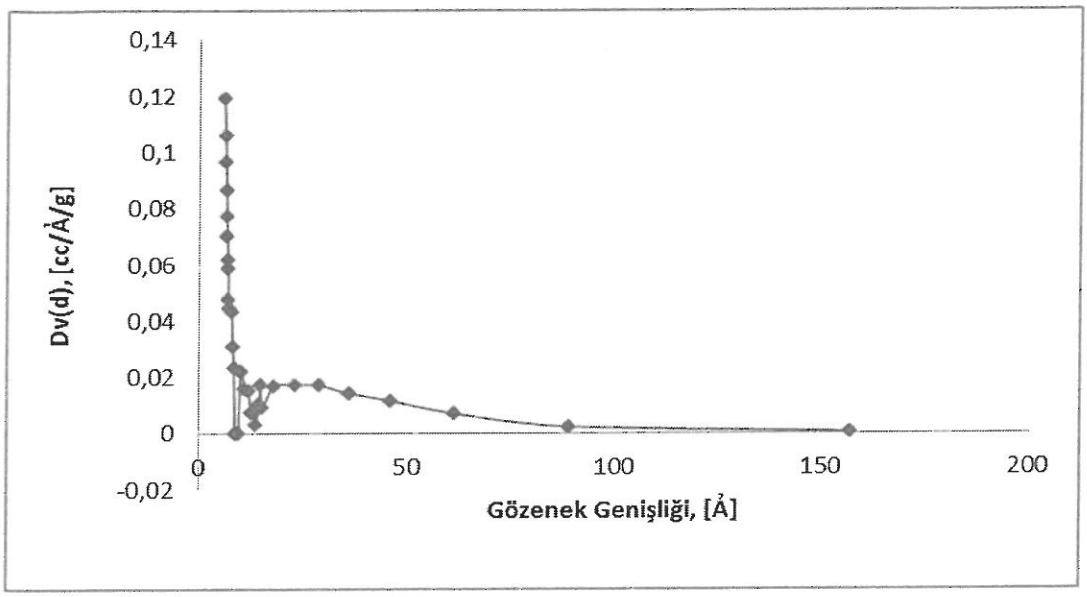
Şekil 8.14. CMS1' in gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk)



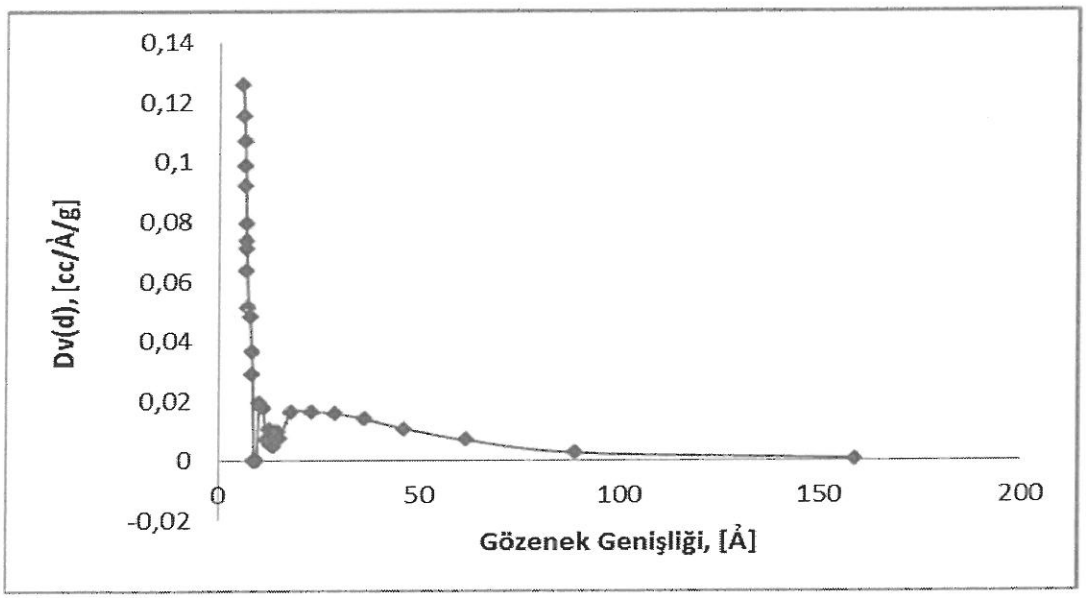
Şekil 8.15. CMS2' nin gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk N_2, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk)



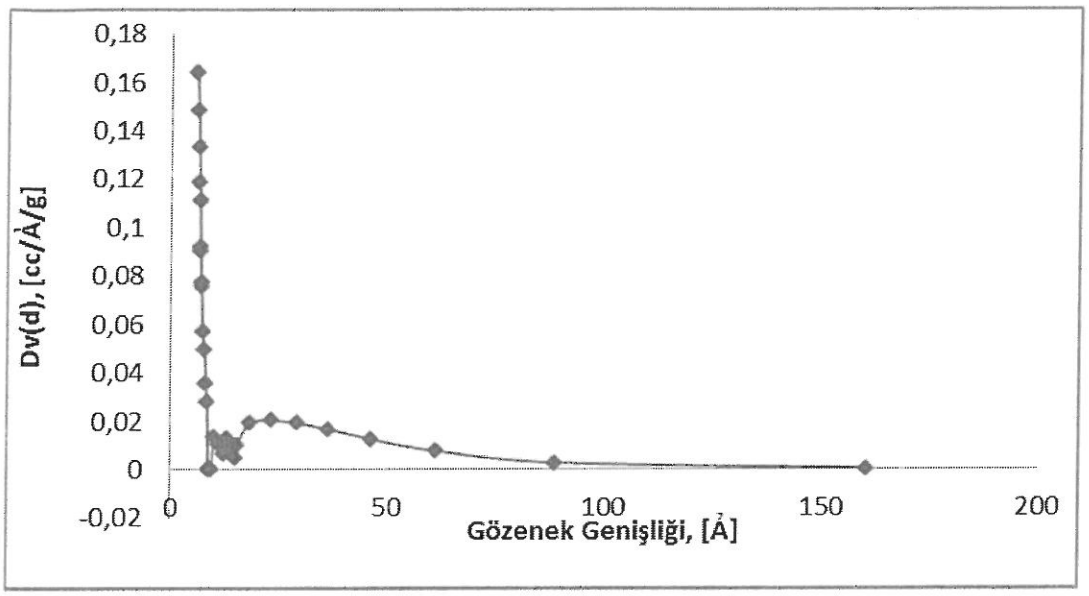
Şekil 8.16. CMS3' ün gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı = 300 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk)



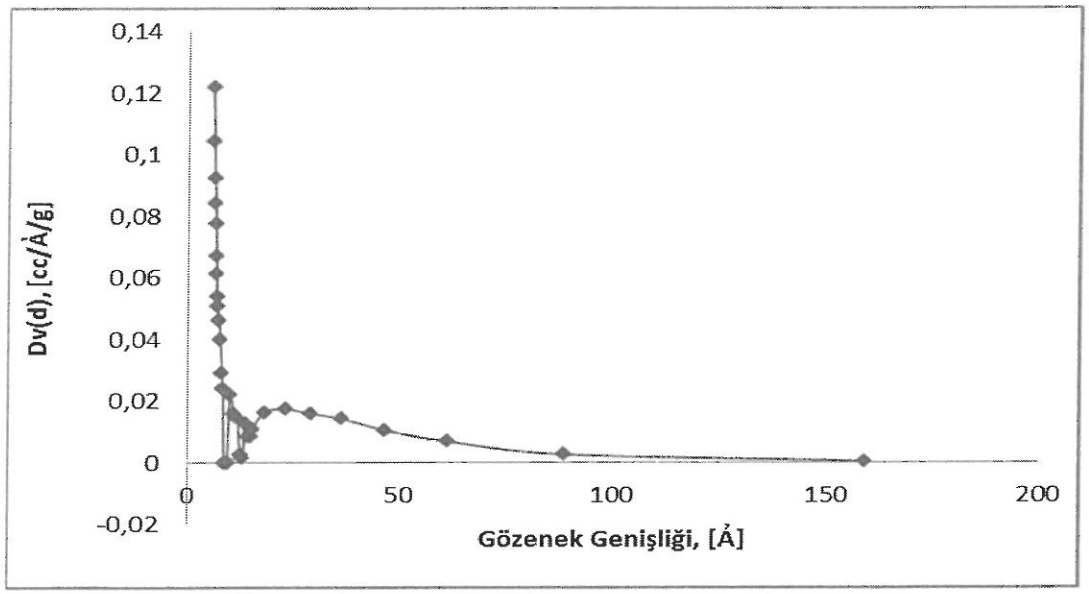
Şekil 8.17. CMS4' ün gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =300 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk)



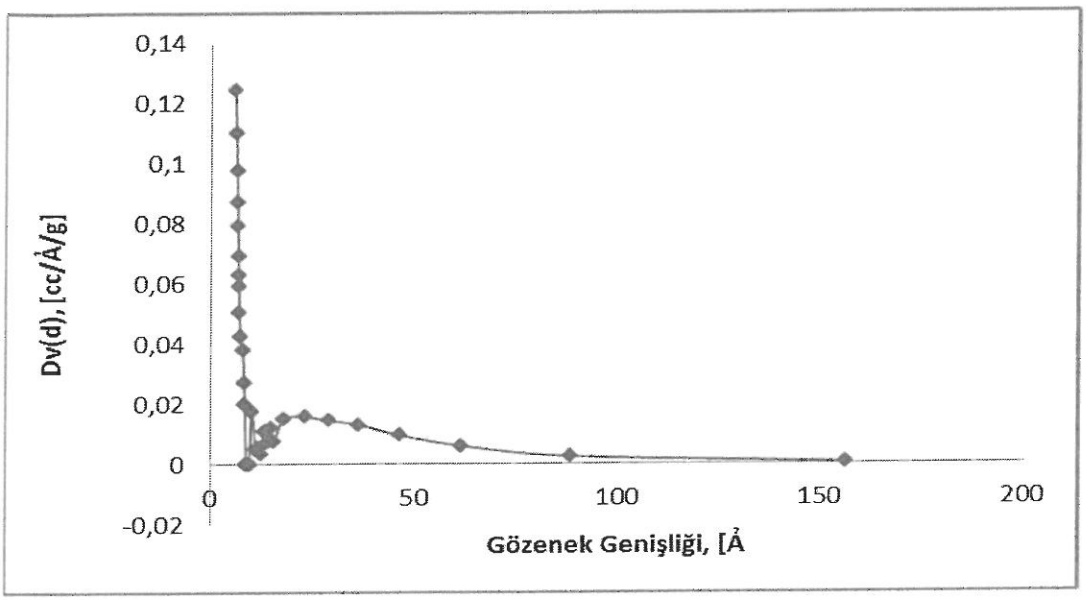
Şekil 8.18. CMS5' in gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:60dk)



Şekil 8.19. CMS6' nın gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 60dk)



Şekil 8.20. CMS7' nin gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; CH_4 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk)



Şekil 8.21. CMS8' in gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; CH_4 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk)

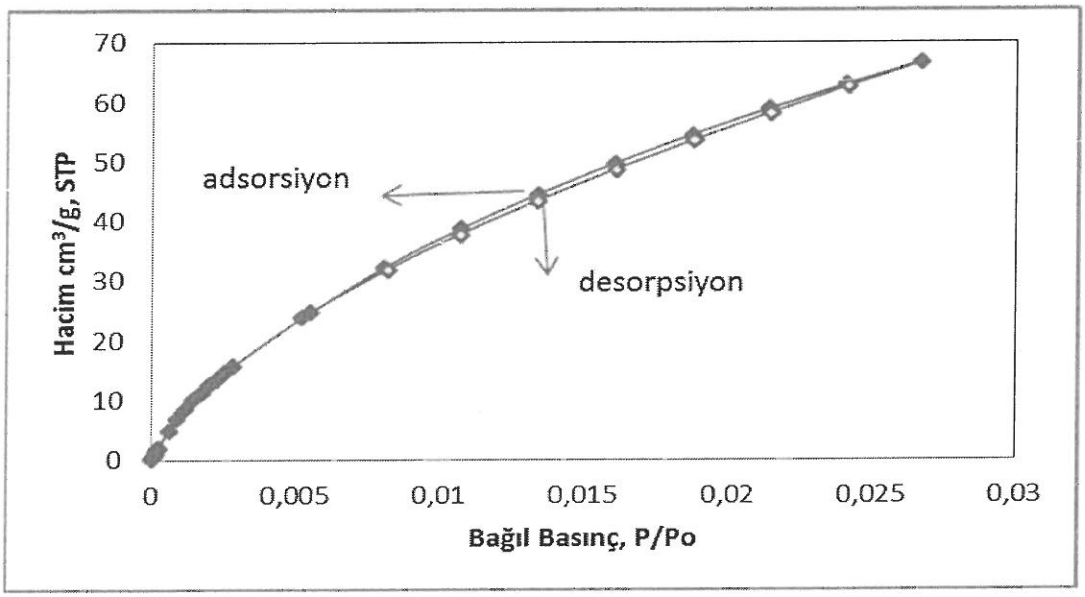
Gözenekli malzemelerin yapısal farklılıkları genellikle gözenek boyut dağılımı ile karakterize edilmektedir. Gözenekli katılar IUPAC tarafından mikro gözenek (Dp < 20Å), mezo gözenek (20Å < Dp < 500 Å), ve makro gözenek (Dp > 500Å) olmak üzere üç farklı şekilde sınıflandırılmıştır (Gregg ve Sing., 1982). Farklı koşullarda üretilen CMS örnekleri genellikle $ZnCl_2$ 'den elde edilen aktif karbondan daha düşük gözenek boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Şekil 8.12-8.21' de verilen gözenek boyut dağılımları incelendiğinde, 8.12-8.13' te piklerin 8 - 20 Å ve 21- 50 Å civarında piklerin oluştuğu görülmektedir. CMS üretimi için seçtiğimiz aktif karbonun gözenek boyut dağılımı grafikten bakıldığında 21 – 50 Å civarında pikler oluşturduğu bu da bu aktif karbonun mezo gözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. CMS örnekleri incelendiğinde piklerin genellikle 10 – 30 Å civarında yoğunlaşmaktadır. Bu da karbon moleküler eleklerin genellikle mikro-mezo gözenek yapısına sahip olduğunu göstermektedir. CMS örnekleri incelendiğinde değişen parametreler gözenek boyut dağılımını etkilemektedir. CMS 1 ve CMS 2 örneklerine bakıldığında gaz akış hızı aynı olup sıcaklığın artması gözenek genişliğinin de artmasına neden olmaktadır. Gaz akış hızlarında ki değişiklikte gözenek genişliğini etkilemektedir. CMS 1 ve CMS3 örneklerine bakıldığında sıcaklık parametresi

aynı olup aynı süre içinde CH_4 gazı akış hızı artırıldığında gözenek genişliğinin azaldığı görülmektedir.

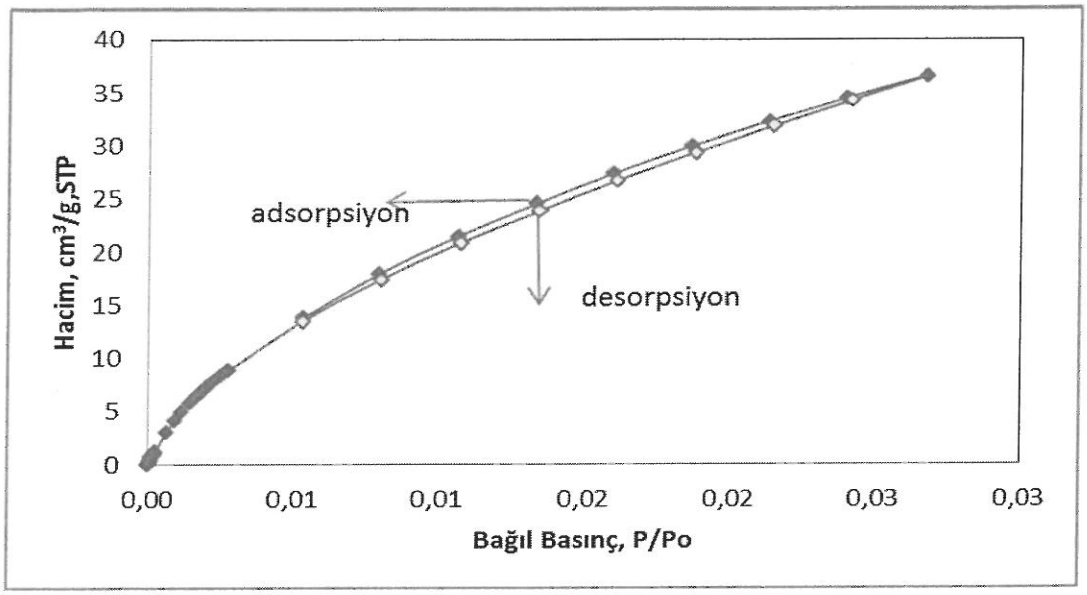
8.2. CO_2 Gazı Adsorpsiyon Sonuçları

8.2.1. CO_2 gazı adsorpsiyon – desorpsiyon izoterm grafikleri

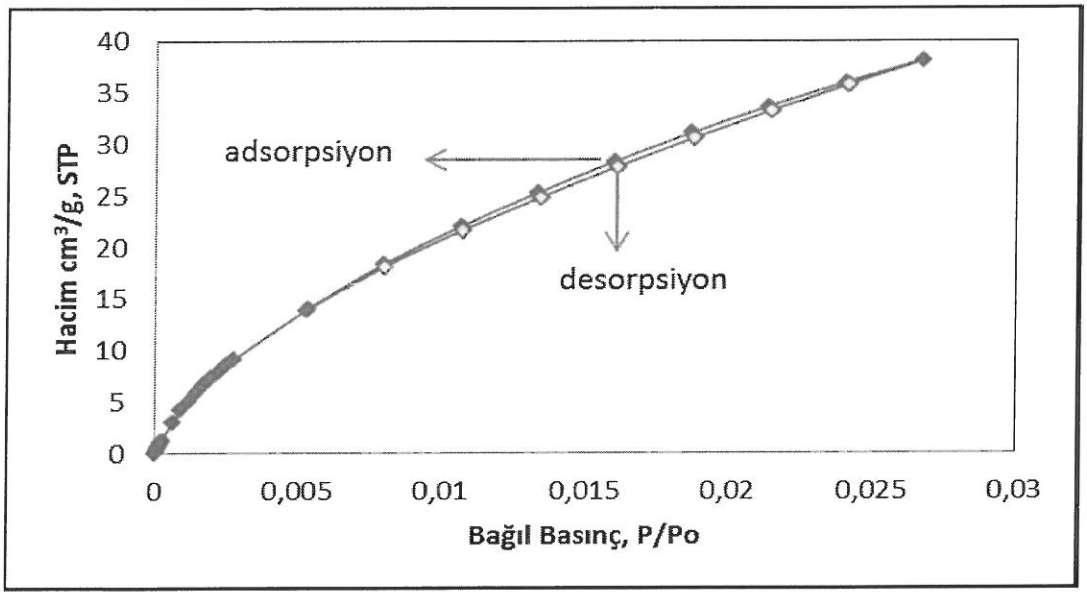
Üretilen karbon moleküler eleklerin 273K' de elde edilen CO_2 gazı adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri Şekil 8.22 – 29'da verilmiştir.



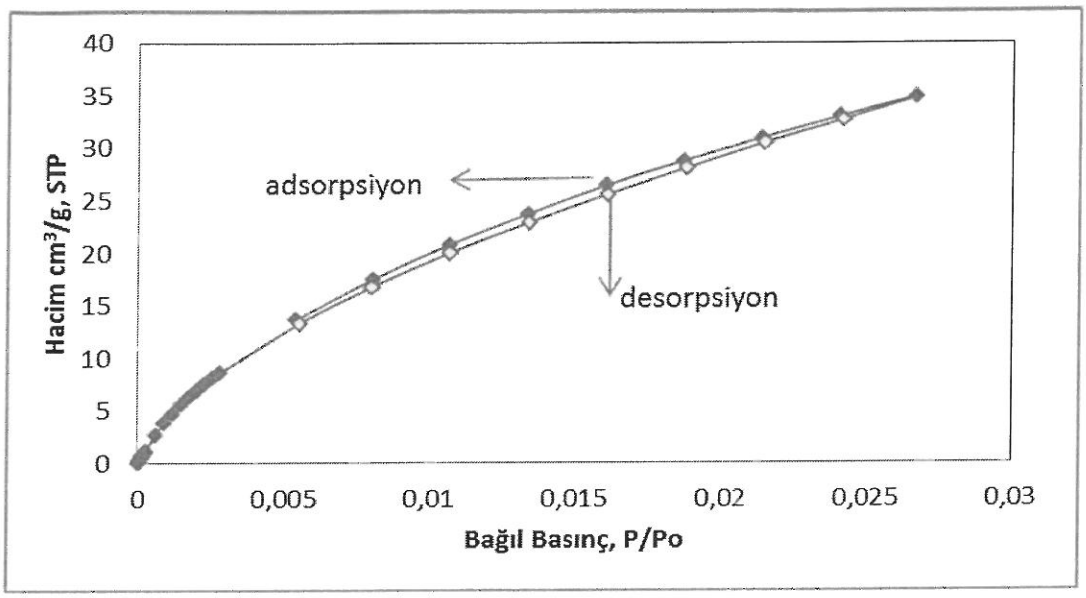
Şekil 8.22. CMS1' in adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C ; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk)



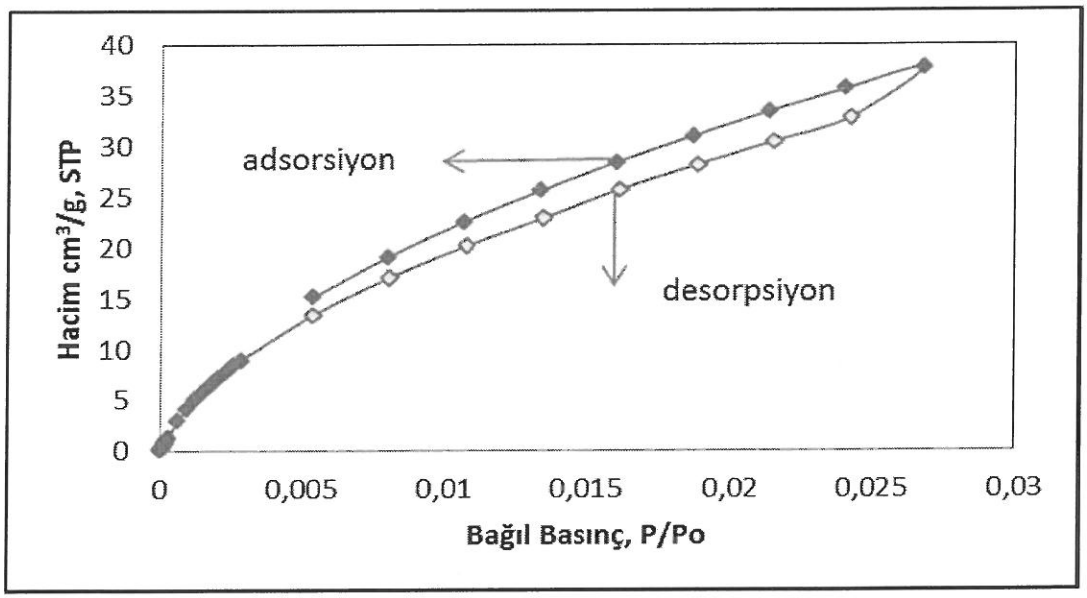
Şekil 8.23. CMS2' nin adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk N_2, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk)



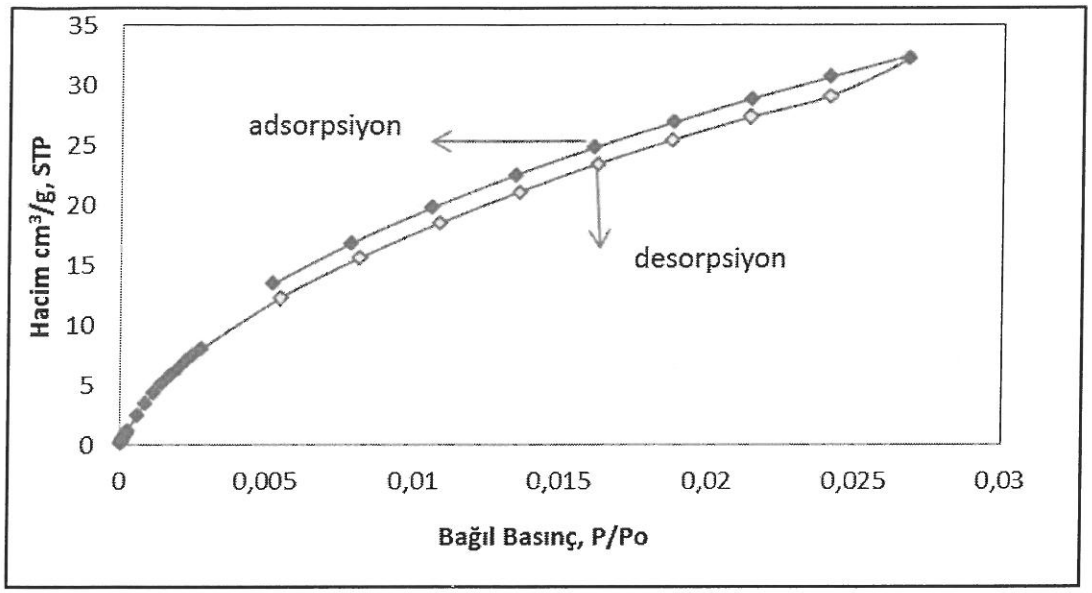
Şekil 8.24. CMS3' ün adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı = 300 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk)



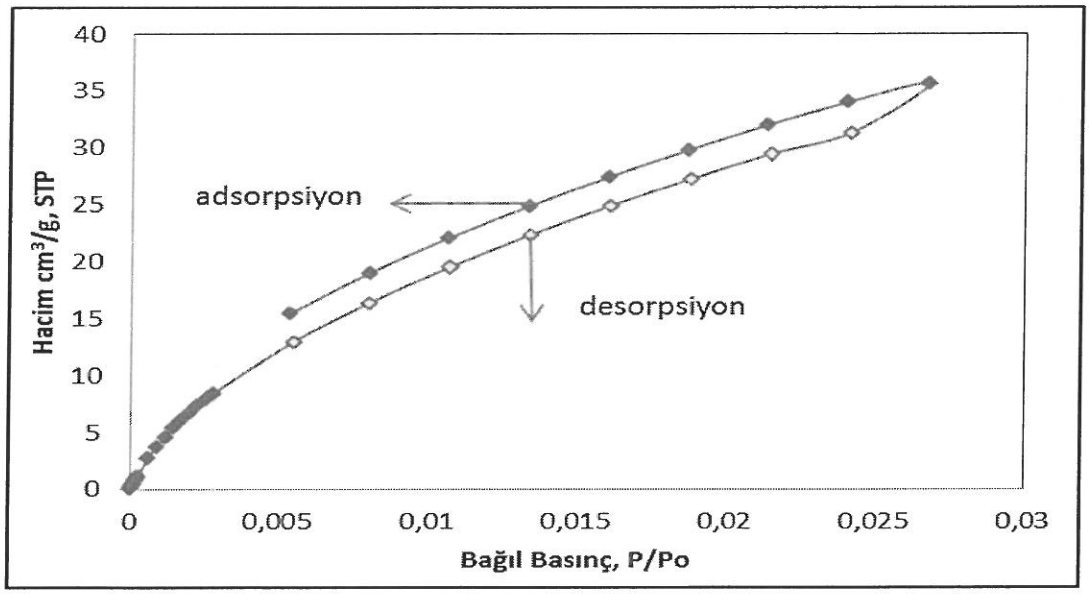
Şekil 8.25. CMS4' e ait adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 850 ^{o}C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =300 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk)



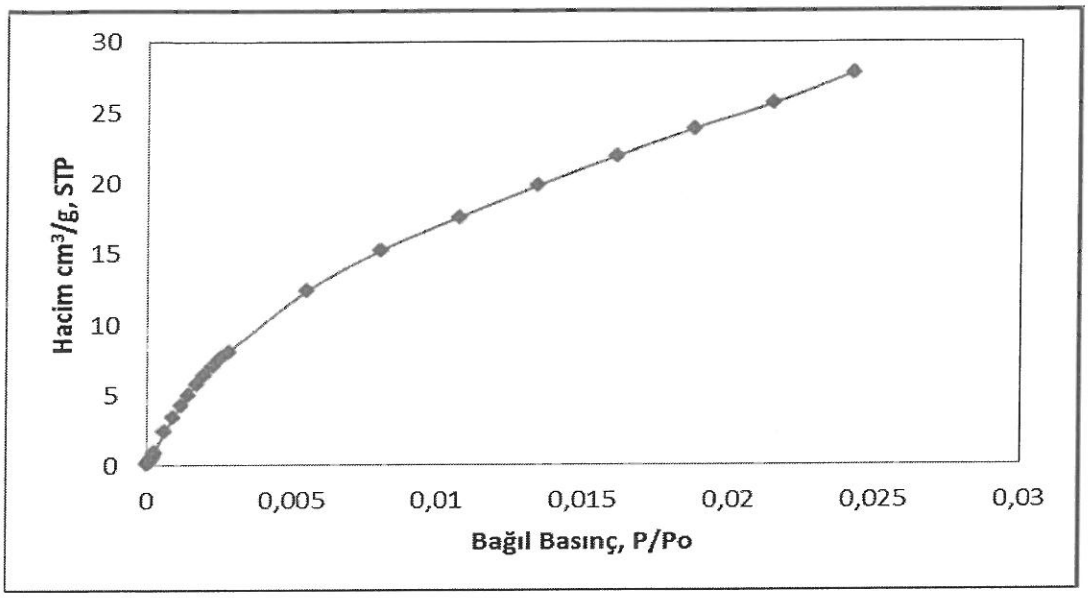
Şekil 8.26. CMS5' e ait adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 800 ^{o}C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:60dk)



Şekil 8.27. CMS6' ya ait adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 850 ^{o}C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 60dk)



Şekil 8.28. CMS7' ye ait adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 800 ^{o}C; CH_4 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk)



Şekil 8.29. CMS8' e ait adsorpsiyon izotermi (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; CH_4 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk)

Azot adsorpsiyonu tüm gözenek aralığı hakkında bilgi verirken, daha dar mikro gözeneklerde difüzyon sınırlamalarından etkilenebilir. Bu nedenle 273K sıcaklıkta yapılan CO_2 adsorpsiyonu N_2 adsorpsiyonuna iyi bir alternatiftir. CO_2 adsorpsiyonu N_2 adsorpsiyonuna göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden moleküller daha yüksek kinetik enerjiye sahiptir. Bu nedenle CO_2 molekülleri N_2 moleküllerinin giremediği daha dar gözeneklere girebilir (Yong vd, 2012).

N_2 ve CO_2 adsorpsiyon izotermlerinden yararlanarak karbon moleküler elek üretiminde sıcaklık, CH_4 akış hızı ve CH_4 besleme süresinin etkileri incelenmiştir.

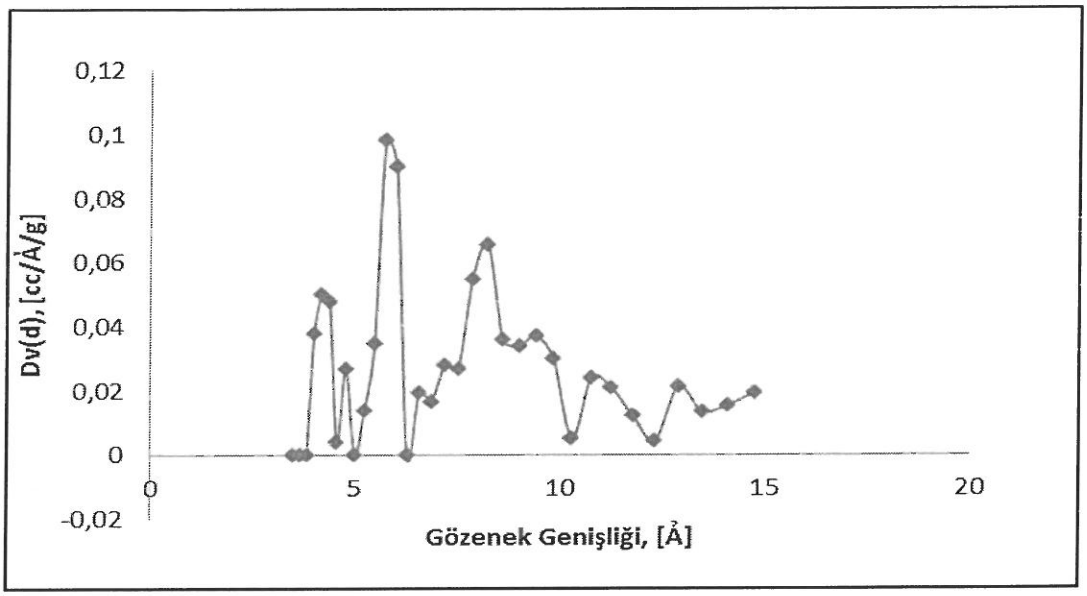
Sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla diğer koşulları aynı olup aktivasyon sıcaklıkları farklı olan CMS2 ve CMS2 örnekleri karşılaştırılmıştır. Sıcaklık 800 °C' den 850' ye yükseltildiğinde mikro gözenek yapısının azalmasından dolayı adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. CH_4 besleme süresinin etkisini incelemek amacıyla CMS1 ve CMS5 örnekleri karşılaştırılmıştır. CH_4 besleme süresinin artmasıyla mevcut gözeneklerin daha fazla tıkanmasından dolayı N_2 ve CO_2 adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır.

CH_4 akış hızının etkisini belirlemek amacıyla CMS1 ve CMS3 örneklerinin izotermleri incelenmiştir. CH_4 akış hızının 100 mL/dk' dan 300 mL/dk' ya

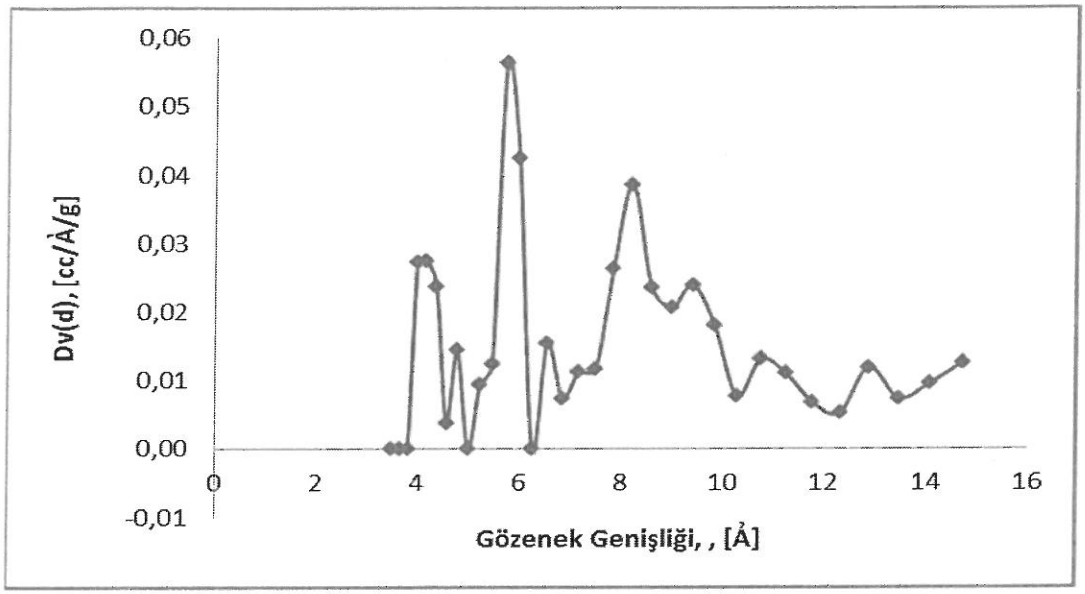
yükseltilmesiyle, CH_4 besleme süresindeki etkiye benzer bir etkiyle adsorpsiyon kapasitleri azalmıştır.

8.2.2. CO_2 gazı adsorpsiyonu sonucu örneklerin gözenek boyut dağılımı

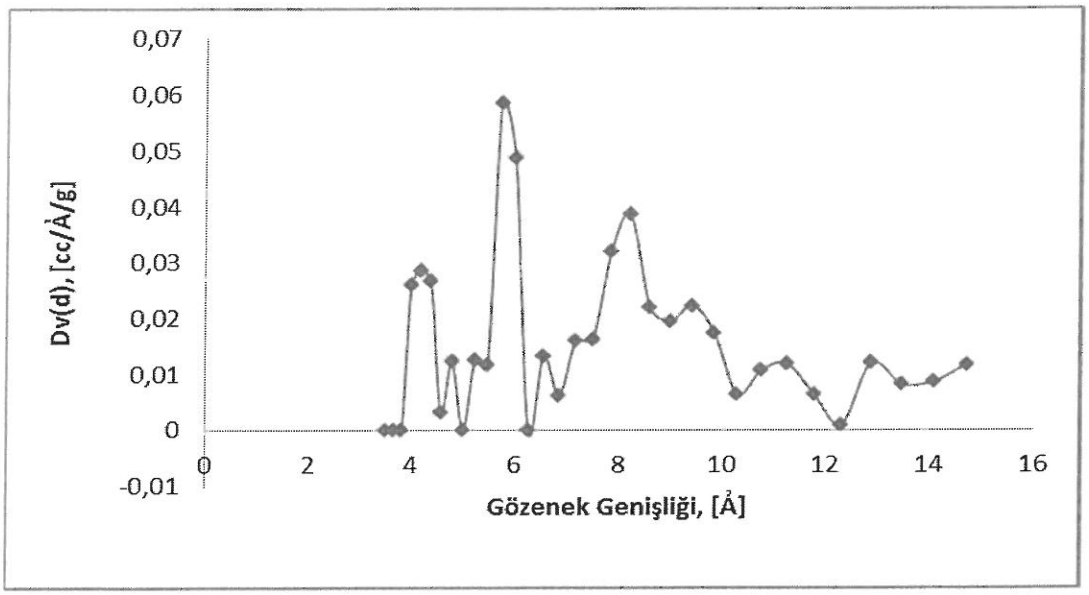
Üretilen CMS örneklerinin DFT yöntemi ile hesaplanan gözenek boyut dağılımları Şekil 8.30-37' de verilmiştir.



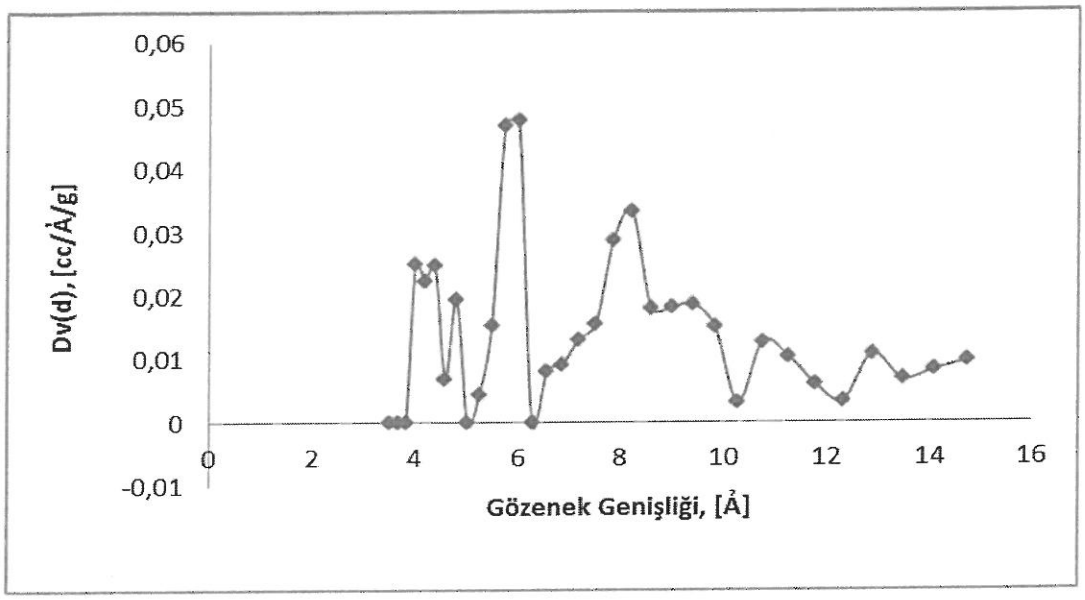
Şekil 8.30. CMS1' e ait gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk)



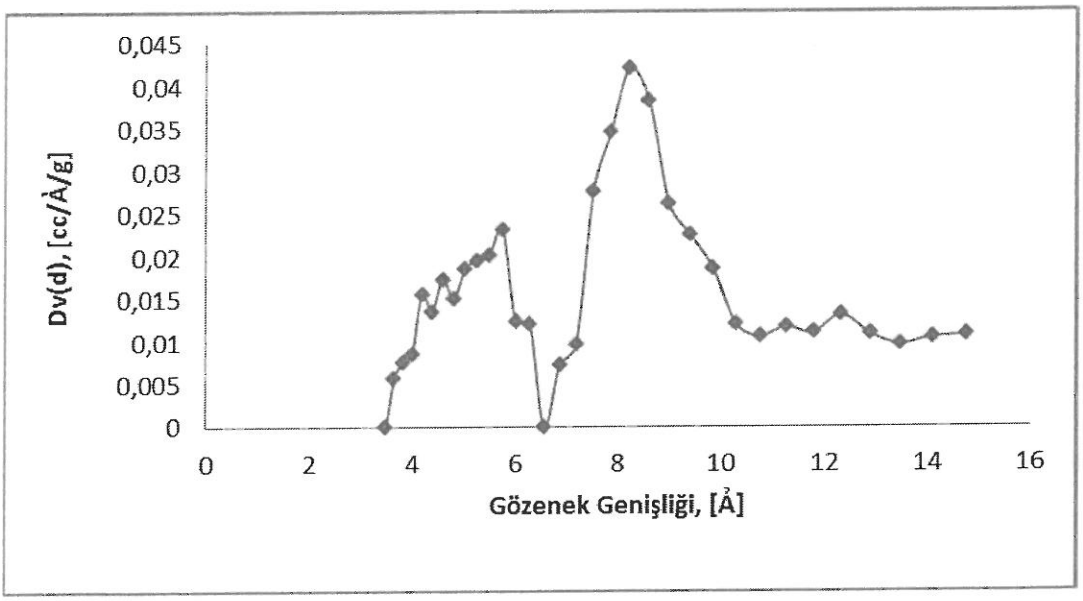
Şekil 8.31. CMS2' ye ait gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk N_2, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk)



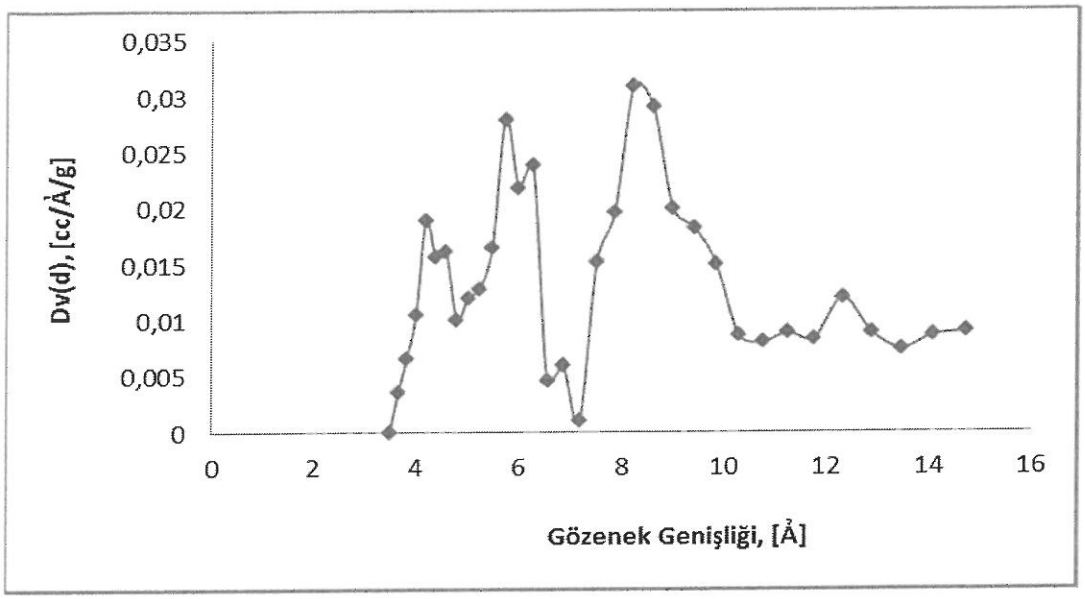
Şekil 8.32. CMS3' e ait gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı = 300 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk)



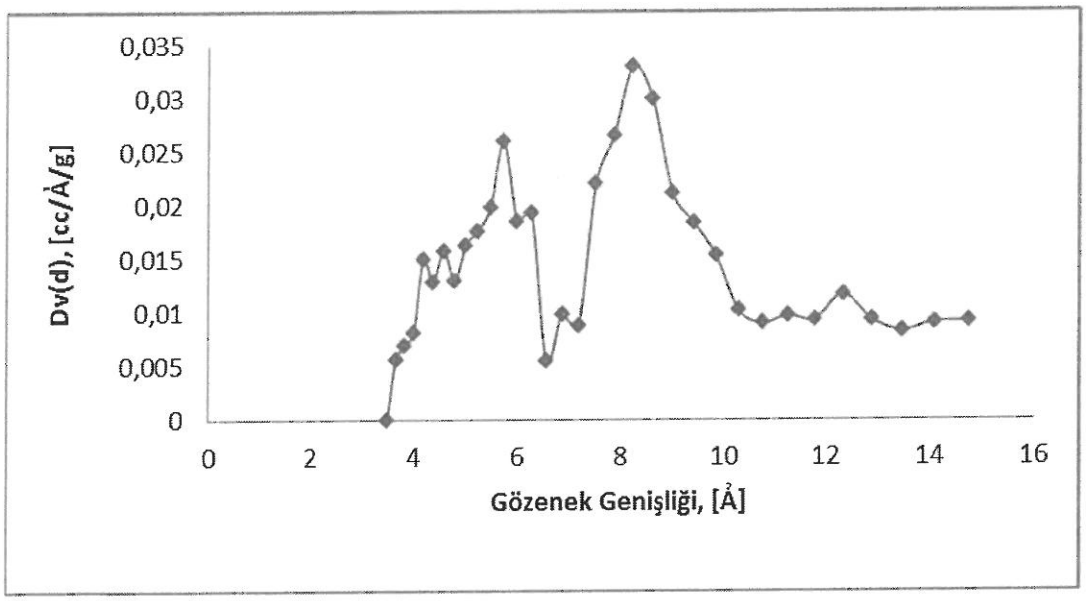
Şekil 8.33. CMS4' e ait gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =300 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk)



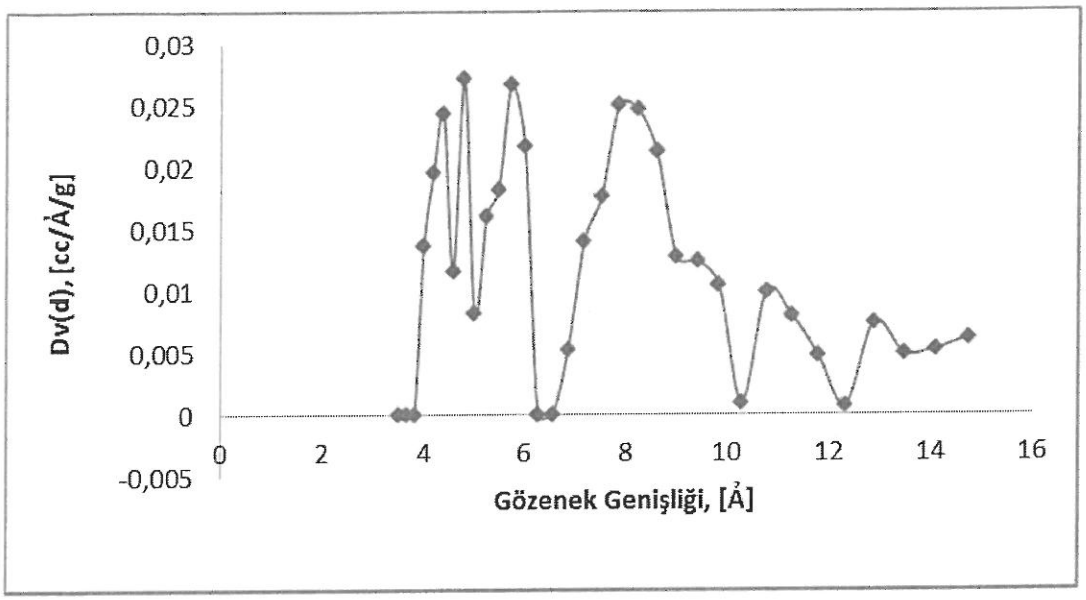
Şekil 8.34. CMS5' e ait gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:60dk)



Şekil 8.35. CMS6' ya ait gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 60dk)



Şekil 8.36. CMS7' ye ait özenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; CH_4 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk)



Şekil 8.37. CMS8' e ait gözenek boyut dağılımı (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; CH_4 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:30dk)

Örneklerin mikro gözenek boyut dağılımları incelendiğinde tüm karbon moleküler elek örneklerinin 4 – 14 Å arasında değişen gözeneklere sahip olduğu görülmektedir.

8.3. N_2 ve CO_2 Gazı Adsorpsiyonu Sonucu Örneklerin Fiziksel Özellikleri

Aktif karbon ve karbon moleküler elek örneklerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ve Autosorb 1C' nin yazılımından yararlanarak hesaplanan BET yüzey alanı (S_{BET}), mikro gözenek yüzey alanı (S_{mikro}), toplam hacim (V_T), mikro gözenek hacmi (V_{mikro}), ortalama gözenek çapı (D_p) değerleri Çizelge 8.1' de verilmiştir.

Çizelge 8.1. N_2 ve CO_2 adsorpsiyonu sonucu elde edilen örneklerin fiziksel özellikleri

Ürün Kodu	Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	N_2 akış hızı (mL/dk)	CH_4 akış hızı (mL/dk)	CH_4 Besleme Süresi	S_{BET}, m^2/g	V_{Mikro}, N_2 cm^3/g	V_{Mikro}, CO_2 cm^3/g	V_{Toplam} cm^3/g	Dp (Å)
AC31500	-	-	-	-	675	0,232		0,516	30,61
AC31600	-	-	-	-	1336	0,44		0,881	32,42
CMS1	800°C	200	100	30dk	977	0,312	0,377	0,82	25,14
CMS2	850°C	200	100	30dk	722,26	0,247	0,164	0,688	27,31
CMS3	800°C	200	300	30dk	761,25	0,165	0,162	0,695	26,56
CMS4	850°C	200	300	30dk	720,11	0,244	0,153	0,705	23,72
CMS5	800°C	200	100	60dk	742,5	0,250	0,155	0,711	41,9
CMS6	850°C	200	100	60dk	840,7	0,289	0,1815	0,76	41,17
CMS7	800°C		200	30dk	715,2	0,237	0,124	0,722	41,50
CMS8	850°C		200	30dk	640,4	0,224	0,126	0,674	42,11

$ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri üzerinde sıcaklığın etkisini görmek amacıyla farklı sıcaklıklarda (500, 600 °C) aktivasyonu yapılmıştır. Çizelge 8.1.' de görüldüğü gibi yüzey alanın sıcaklıkla arttığı belirlendi. 600°C de hazırlanan aktif karbonu karbon moleküler elek üretiminde kullanmamızın nedeni yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi 500°C de hazırlanan aktif karbondan daha büyük olmasıdır.

Elde edilen karbon moleküler eleklerin fiziksel özellikleri incelendiğinde kimyasal buhar biriktirme yönteminde aktivasyon sıcaklığı, CH_4 akış hızı ve CH_4 besleme süresinin etkili olduğu görülmektedir.

CVD tekniği çok kullanılan bir yöntem olmasına rağmen işlem sırasında gözenek girişlerinin tıkanmaması için dikkat edilmelidir. Karbonun gözenek gözenek ağızlarında birikmesi dar gözenek girişlerini tıkayarak adsorpsiyon kapasitesini düşürebilir.

Kimyasalların yüzeyde birikmesi tek bir gözenekteki tepkime ve difüzyon açısından incelendiğinde 2 farklı durum karşımıza çıkmaktadır.

Düşük sıcaklıklarda gözenekler boyunca difüzyon tepkimeden hızlıdır ve bir difüzyon sınırlaması yoktur. Böylece karbon tüm gözenek yüzeyi boyunca düzgün bir şekilde birikebilir.

Reaksiyon difüzyondan hızlı olduğu daha yüksek sıcaklıklarda reaktant yüksek difüzyon sınırlamaları nedeniyle iç gözenek yüzeylerine ulaşamaz. Böylece karbon birikimi gözenek girişinde olur.

Çizelge 8.1 incelendiğinde CH_4 akış hızı 100mL/dk' da CH_4 besleme süresi 30 dk' da sabit tutulup; aktivasyon sıcaklığı 800 °C' den 850 °C' ye yükseltildiğinde, yüzey alanlarının 937 m^2/g' dan 722,36 m^2/g' a düştüğü görülmektedir. Benzer bir değişim mikro gözenek ve toplam gözenek hacminde de gözlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla yukarda belirtildiği gibi karbon birikimi gözenek girişinde olup gözenekleri tıkamaktadır.

Aktivasyon sıcaklığı 800 °C' de CH_4 besleme süresi; 30 dk' da sabit tutulup CH_4 besleme hızı 100 mL/dk' dan 300 mL/dk' ya yükseltildiğinde yüzey alanı ve gözenek hacimlerinin azaldığı belirlenmiştir. Reaktör ortamında CH_4 derişiminin artmasıyla yüzeyde biriken karbon miktarı da artmakta ve gözenekli yapı azalmaktadır.

77 K' de N_2 gazı adsorpsiyonu ve 273 K'de CO_2 gazı adsorpsiyonu sonucu elde edilen mikro gözenek hacimleri kıyaslandığında genel olarak N_2 gazı adsorpsiyonu sonucu elde edilen mikro gözenek hacimleri CO_2 gazı adsorpsiyonu sonucu belirtilen mikro gözenek hacimlerinden daha büyük olduğu görülmektedir.

Sadece 800 °C aktivasyon sıcaklığı, 100 mL/dk CH_4 akış hızı ve 30 dk besleme süresinde elde edilen karbon moleküler eleğin (CMS1) CO_2 mikro gözenek hacminin yüksek olduğu görülmektedir. Daha önce belirtildiği gibi deney koşullarının CMS üretiminde etkisi vardır. CMS1' in üretildiği koşullarda, karbonun yüzeye düzgün bir şekilde biriktiği söylenebilir. Mevcut gözeneklerin daralmasıyla N_2 moleküllerinin giremediği gözeneklere CO_2 molekülleri girmiş ve CO_2 mikro gözenek hacmi yüksek çıkmıştır. Ortalama gözenek çaplarıda bunu doğrulamaktadır. Aktif karbonun gözenek çapı 33,42 Å iken CMS1' in gözenek çapı 25,14 Å' a düşmüştür.

Sonuç olarak karbon moleküler elek üretiminde 800 °C aktivasyon sıckalığının, 100mL/dk CH_4 akış hızının ve 30 dk besleme süresinin deneysel parametreler içinde en uygun koşullar olduğu söylenebilir.

Çizlge 8.2' de çeşitli hammaddelerle hazırlanan aktif charların yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı ile ilgili literatür araştırması gösterilmektedir (Mohammed vd., 2010). Çizelge 8.3.' te literatür arştırmasına göre aktif chardan hazırlanan karbon moleküler elek örneklerinin karakterizasyon özellikleri gösterilmektedir (Mohammed vd., 2010).

Çizelge 8.2. Aktive edilmiş charların kimyasal aktivasyon şartları ve karakterizasyonu

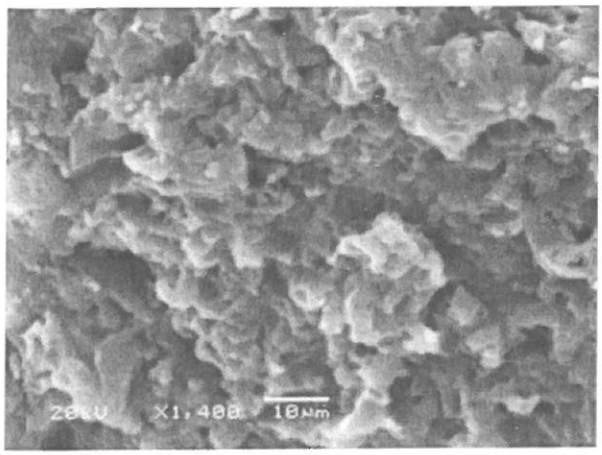
Biyokütle tipi	**Aktivasyon şartları**	**S_{BET}, m^2/g**	**V_{Mikro}, cm^3/g**	**V_t (cm^3/g)**	**Kaynak**
Palmiye kabuğu	Buhar, 900°C, 250dk, H_2SO_4	1014	-	-	Ahmad vd.,2007
Okaliptüs ağacı	Buhar, 800 °C, 600 DK	801	0.34	-	Ahmad vd.,2007
Okaliptüs ağacı	CO_2, 900 °C, 60 dk	1491	0.66	0.8	Ahmad vd.,2007
Şeftali çekirdeği	Buhar, 824°C, 960 dk, H_2SO_4	1247	0.44	-	Salazar vd., 2000
Mısır püskülü	H_3PO_4, 35 wt%	2027	0.76	0.62	Ahmad vd.,2007
Hindistan cevizi kabuğu	Buhar, 800 °C, 120 dk	1512	0.46	0.618	Lakshmi vd., 1997
Hidrolitik odun özü	CO_2, 750 °C, 1080dk,$ZnCl_2$	724	0.377	-	Rodriguez vd.,1999
Macademia ceviz kabuğu	CO_2,800°C,480dk, $ZnCl_2$	1718	0.723	-	Nguyen vd., 1995
Şeker pancarı küspesi	Buhar, 600°C,1st, $ZnCl_2$	1336	0,44	0,881	Bu çalışma

Çizelge 8.3. Biyokütleden çeşitli metotlarla karbonmoleküler elek hazırlanması

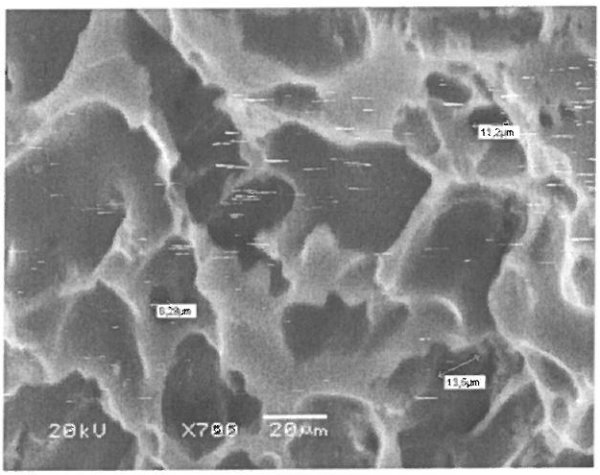
Biyokütle tipi	Gözenek değişim şartları	S_{BET}, m^2/g	V_{Mikro}, cm^3/g	Seçicilik		Kaynak
				O_2/N_2	CO_2/CH_4	
Palmiye kabuğu	Benzenli CVD yönt, 800 °C, 30 dk	704	0,412	7,06	16	Ahmad vd.,2007
Hidrolitik odun özü	Benzenli CVD yönt, 800 °C	724	0,377	-	-	Rodriguez vd., 2001
Macademia ceviz kabuğu	Benzenli CVD yönt, 800 °C, 60 dk	471	0,17	-	-	Nguyen vd., 1995
Hindistan cevizi kabuğu	Benzenli CVD yönt, 600 °C, 120 dk	-	-	9,7		Lakshmi vd., 1997
Hindistan cevizi kabuğu	Benzenli CVD yönt, 650 °C, 60 dk	-	-	10		Son vd., 2005
Mısır püskülü	Metanlı CVD yönt, 800 °C, 60 dk	1247		-	-	Zhang vd., 2005
Şeftali çekirdeği	O_2'li kontrollü piroliz,850 °C,20dk	-	-		30,1	Salazar vd., 2000
Şeftali çekirdeği	HNO_3 emdirilmiş charın kontorllü pirolizi, 625 °C	-	-		127,9	Salazar vd., 2000
Hidrolitik odun özü	N_2 ile kimyasal aktive edilmiş charın kontorllü pirolizi, 800 °C, 2st	857	0,499	-	-	Rodriguez vd.,1999
Şeker pancarı küspesi	Metan ve azot gazı ile hazırlananCVD yönt, 850 °C, 60dk	840,7	0,289	-	-	Bu çalışma

8.4. Şeker Küspesinden Hazırlanan Aktif Karbonun ve CMS Örneklerinin SEM Fotoğrafları

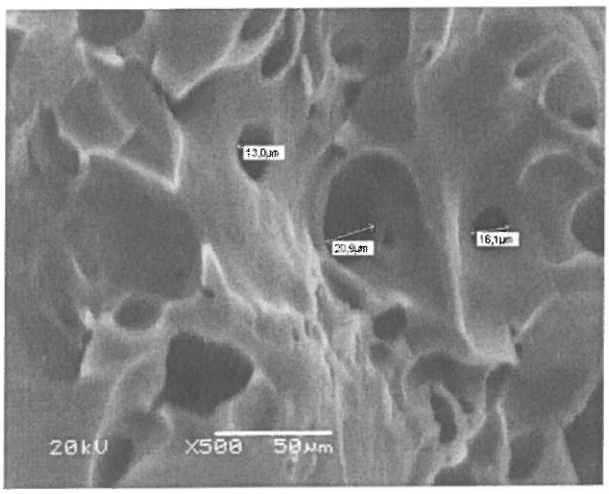
Şeker küspesinden hazırlanan aktif karbonun ve farklı koşullarda üretilen karbon moleküler eleklerin SEM görüntüleri Şekil 8.38 - 41' de verilmektedir.



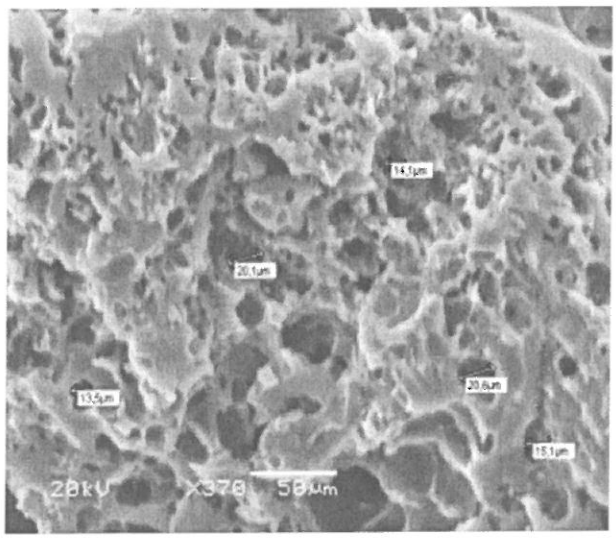
Şekil 8.38. 600 °C' de hazıralanan aktif karbonun SEM görüntüsü(AC31600)



Şekil 8.39. CMS1 örneğinin SEM görüntüsü (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C ; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk)



Şekil 8.40. CMS2 örneğinin SEM görüntüsü (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk N_2, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk)



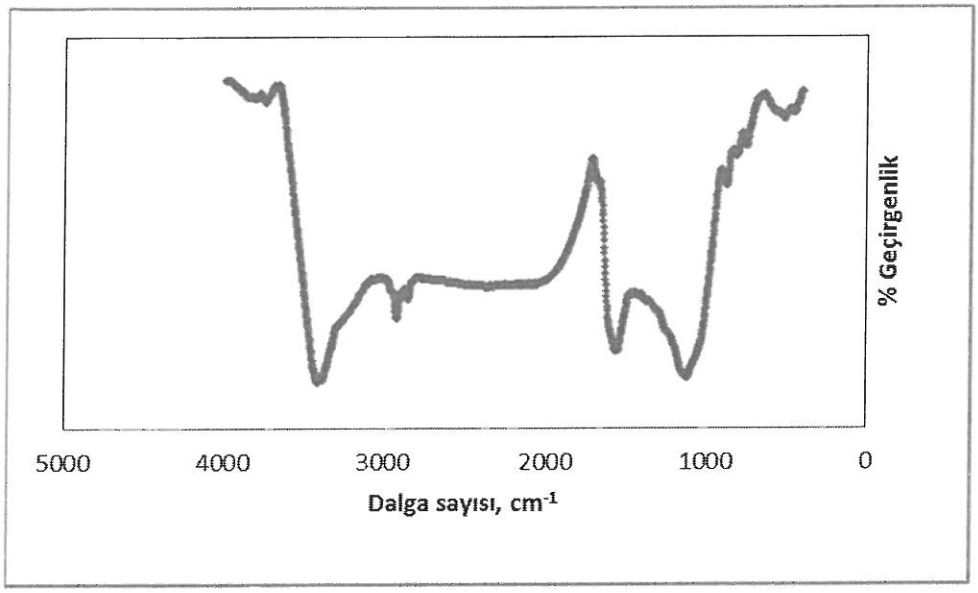
Şekil 8.41. CMS5 örneğinin SEM görüntüsü (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:60dk)

Şekil 8.38' de görülen şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun SEM fotoğrafı incelendiğinde belirgin bir şekilde mikro gözenekli yapının oluşmadığı görülmektedir. Aktif karbondan kimyasal buhar biriktirme (CVD) metodu ile elde edilen CMS örnekleri incelendiğinde ise yapıda oluşan farklılaşma gözlemlenmektedir. Kimyasal buhar depolama yöntemiyle hazırlanmış CMS örneklerinin sıcaklık ve gaz besleme süresinin değişikliği gözenekliliğin değişimine aynı zamanda gözenek boyutlarında değişimlere neden olmaktadır. CMS1 ve CMS5 örneklerinin görüntüleri incelendiğinde sıcaklık aynı olup gaz besleme süresinin artması gözenekli yapının artmasına neden olurken aynı zamanda gözenek genişliğinin daralmasını da sağlar. Sıcaklığın artışı da gözenekliliğin artışında önemli bir etkendir. CMS1 ve CMS2 örneklerinin görüntüleri incelendiğinde gaz besleme süresi aynı olup sıcaklık 800 °C den 850 °C' ye çıkarıldığında CMS2 örneğinin gözenekliliğin ve gözenek genişliğininde arttığı görülmektedir. CMS örneklerinin SEM fotoğraflarında görüldüğü gibi elde edilen gözenekler çok çeşitli boyutlara sahiptir.

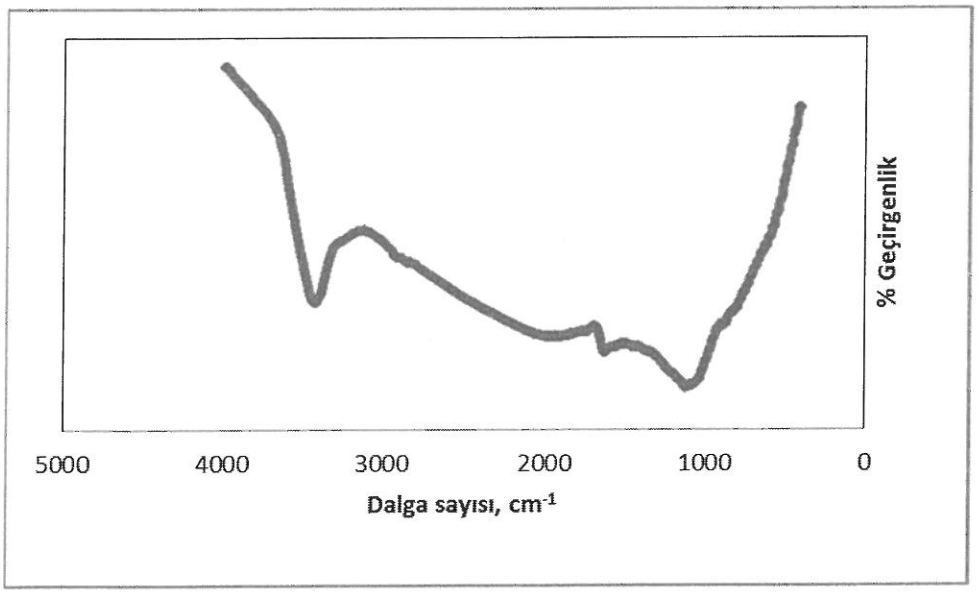
8.5. Şeker Küspesinden Hazırlanan Aktif Karbonun ve CMS Örneklerinin FT- IR Analizleri

Şeker pancarı küspesinden hazırlanan aktif karbonun ve kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle hazırlanan karbon moleküler elek örneklerinin fonksiyonel gruplarının

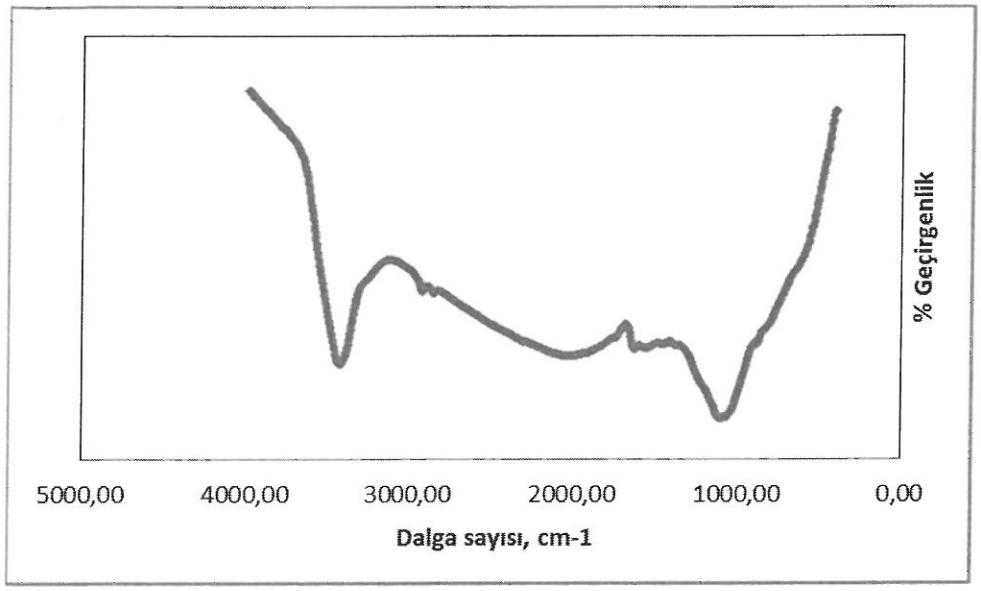
belirlenmesi amacıyla FT- IR spekturumları alınmıştır. Şekil 8.42' de aktif karbon FT - IR spektrumu, Şekil 8.43-45' de karbon moleküler elek örneklerinin FT - IR spekturumları verilmiştir.



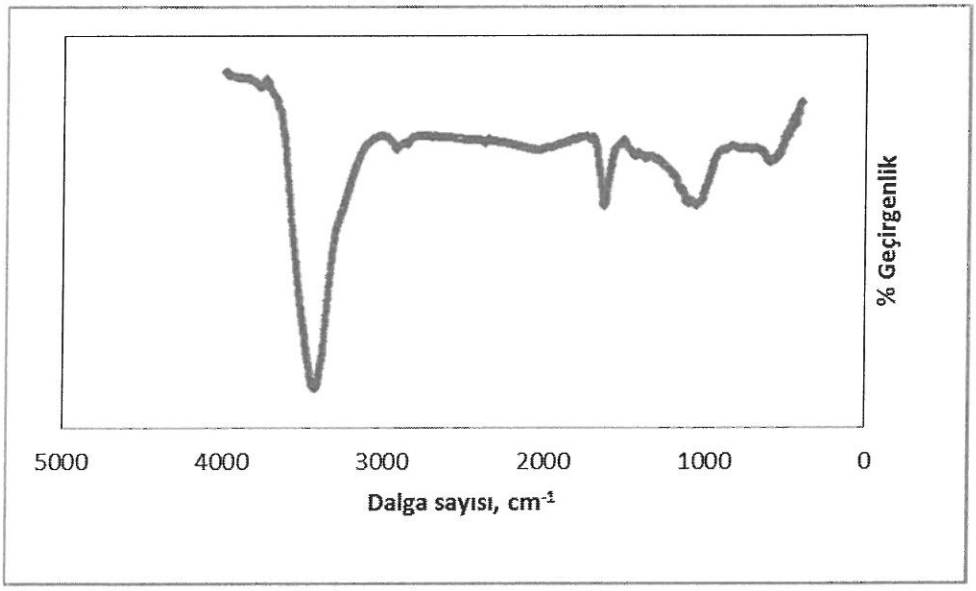
Şekil 8.42. 600 °C' de hazırlanan aktif karbonun FT - IR spekturum(AC31600)



Şekil 8.43. CMS1' in FT-IR spekturumu (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk)



Şekil 8.44. CMS2' nin FT-IR spekturumu (Aktivasyon sıcaklığı: 850 °C; N_2 akış hızı = 200 mL/ dk N_2, CH_4 akış hızı = 100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi: 30dk)



Şekil 8.45. CMS5' in FT-IR spekturumu (Aktivasyon sıcaklığı: 800 °C; N_2 akış hızı =200 mL/ dk, CH_4 akış hızı =100 mL/ dk, CH_4 Besleme süresi:60dk)

Hazırlanan aktif karbon için 3300-3500 cm^{-1}' de görülen geniş ve yaygın ^{-}OH adsorpsiyon pikleri alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını; 2900-2800 cm^{-1}' de görülen asimetrik ve simetrik C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 1650- 1500 cm^{-1} civarında görülen piklerin aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle hazırlanan CMS örneklerine bakıldığında; CMS1 örneğinde 3300-3500 cm^{-1} de görülen geniş ve yaygın ^{-}OH adsorpsiyon pikleri alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını, 1750 cm^{-1} civarında görülen titreşim bandı aromatik C=C' dan kaynaklanmaktadır. Aktif karbonla CMS1 örneği karşılatırıldığında yüzey fonksiyonel grupların farklılaştığı görülmektedir. Bunun nedeni karbon moleküler elde etmek için aktif karbona karbon yüklemesi yapılması, sıcaklık değerlerinin değişmesi yüzey fonksiyenel gruplarını etkilemiştir. CMS2 örneği incelendiğinde 3300-3500 cm^{-1} de görülen geniş ve yaygın ^{-}OH adsorpsiyon pikleri alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını, 1750 cm^{-1} civarında görülen titreşim bandı aromatik C=C' dan kaynaklanmaktadır. CMS1 ve CMS2 örnekleri kıyasladığında sıcaklığın artmasıyla 1750 cm^{-1} civarlarında piklerin sıcaklığın artmasıyla bu piklerin o aralıkta yoğunlaştığı görülmektedir. CMS5 örneğinde 3300-3500 cm^{-1} de görülen geniş ve yaygın ^{-}OH adsorpsiyon pikleri alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını, 1750 cm^{-1} civarında görülen titreşim bandı aromatik C=C' dan kaynaklanmakta ve 900-700 cm^{-1} civarında görülen düzlem dışı bükülme bandı aromatik C-H' dan kaynaklanmaktadır. CMS1-5 örnekleri kıyaslandığında gaz besleme süresinin artması yani yapıda karbonlu yapının artmasıyla yüzey fonksiyonel gruplarının değiştiği gözlemlenmiştir. Literatür araştırmaları incelendiğinde yüzeye depolanan karbon miktarı arttıkça piklerin daha belirginleştiği ve yoğunlaştığı söylenmektedir(Aroua vd., 2007).

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Şeker pancarı küspesi atıklarından $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri üzerinde sıcaklığın etkisini görmek amacıyla farklı sıcaklıklarda (500, 600 °C) aktivasyonu yapılmıştır. Hazırlanan bu aktif karbonların karakterizasyon özelliklerine bakıldığında, 500 °C de hazırlanan aktif karbonun 600 °C de hazırlanan aktif karbondan daha düşük yüzey alanına ve V_{mikro} gözenek hacmine sahip olmasından dolayı karbon moleküler elek hazırlanmasında 600 °C de hazırlanan aktif karbon kullanılmıştır.

600 °C de ve 3:1 emdirme oranında hazırlanan aktif karbonda kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle karbon moleküler elekler hazırlanmıştır. Elde edilen karbon moleküler eleklerin fiziksel özellikleri incelendiğinde kimyasal buhar biriktirme yönteminde aktivasyon sıcaklığı, CH_4 akış hızı ve CH_4 besleme süresinin etkili olduğu görülmektedir. Tüm bu işlemlerden sonra reaktör N_2 gazı altında soğumaya bırakılmıştır. Bunun yapılmasındaki amaç ortamı inert bir ortam haline getirmektir.

Çeşitli koşullarda hazırlanan karbon moleküler elekler N_2 ve CO_2 adsorpsiyonu işlemine tabi tutulmuştur. N_2 ve CO_2 adsorpsiyonu sonucu adsorpsiyon - desorpsiyon grafikleri incelendiğinde örneklerin adsorplama kapasitesi ve seçicilik özellikleri belirlenmiştir. Bu özellikler gaz ayırma prosesleri için oldukça büyük öneme sahiptir. 77 K' de N_2 gazı adsorpsiyonu ve 273 K'de CO_2 gazı adsorpsiyonu sonucu elde edilen mikro gözenek hacimleri kıyaslandığında genel olarak N_2 gazı adsorpsiyonu sonucu elde edilen mikro gözenek hacimleri CO_2 gazı adsorpsiyonu sonucu belirtilen mikro gözenek hacimlerinden daha büyük olduğu görülmektedir.

Sadece 800 °C aktivasyon sıcaklığı, 100 mL/dk CH_4 akış hızı ve 30 dk besleme süresinde elde edilen karbon moleküler eleğin (CMS1) CO_2 mikro gözenek hacminin yüksek olduğu görülmektedir. Daha önce belirtildiği gibi deney koşullarının CMS üretiminde etkisi vardır. CMS1' in üretildiği koşullarda, karbonun yüzeye düzgün bir şekilde biriktiği söylenebilir. Mevcut gözeneklerin daralmasıyla N_2 moleküllerinin giremediği gözeneklere CO_2 molekülleri girmiş ve CO_2 mikro gözenek hacmi yüksek çıkmıştır.

Farklı koşullarda hazırlanan aktif karbon ve karbon moleküler eleklerin gözenek boyut dağılımları incelendiğinde, aktif karbonda 21 – 50 Å civarında piklerin oluştuğu görülmektedir. Aktif karbonlar bu bölgede mikro ve mezo gözenekler içermektedir. Karbon moleküler elek örneklerinde N_2 adsorpsiyonu sonucu pikler 10 – 30 Å civarında yoğunlaşmaktadır. CO_2 adsorpsiyonu sonucu pikler 5 – 20 Å civarında yoğunlaşmaktadır. Bu verilere göre karbon moleküler eleklerin aktif karbona göre daha yoğun mikro gözenekli yapıya sahip olduğu söylenebilir.

Şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun SEM fotoğrafı incelendiğinde belirgin bir şekilde mikro gözenekli yapının oluşmadığı görülmektedir. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) metodu ile elde edilen CMS örnekleri incelendiğinde ise yapıda oluşan farklılaşma gözlemlenmektedir. Kimyasal buhar depolama yöntemiyle hazırlanmış CMS örneklerinin sıcaklık ve gaz besleme süresinin değişikliği gözenekliliğin değişimine aynı zamanda gözenek boyutlarında değişimlere neden olmaktadır. CMS1 ve CMS5 örneklerinin görüntüleri incelendiğinde sıcaklık aynı olup gaz besleme süresinin artması gözenekli yapının artmasına neden olurken aynı zamanda gözenek genişliğinin daralmasını da sağlar. Sıcaklığın artışı da gözenekliliğin artışında önemli bir etkendir. CMS1 ve CMS2 örneklerinin görüntüleri incelendiğinde gaz besleme süresi aynı olup sıcaklık değiştirildiğinde CMS2 örneğinin gözenekliliğin arttığı ve gözenek genişliğininde arttığı görülmektedir. SEM fotoğraflarında görüldüğü üzere elde edilen gözenekler çok çeşitli boyutlara sahiptir.

Yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla FT- IR analizleri yapıldı. Aktif karbonun ve çeşitli CMS örneklerinin FT-IR analizleri incelendiğinde yapıların birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle elde edilen karbon moleküler elek örneklerin yapılarında aktif karbon karbona göre daha fazla bozulma meydana gelmektedir. Bu durumda aktif karbonda görülen birçok pik, hazırlanan CMS örneklerinin spekturumlarında görülmemektedir.

Sonuç olarak karbon moleküler elek üretiminde 800 °C aktivasyon sıckalığının, 100mL/dk CH_4 akış hızının ve 30 dk besleme süresinin deneysel parametreler içinde en uygun koşullar olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Adinata D.,Wan Daud W., Aroua M., 2007. Production of Carbon Molecular Sieves From Palm Shell Based Activated Carbon By Pore Sizes Modification With Benzene For Methane Selective Separation. Fuel Process Technology, 88:599-605.

Ahmad M., Wan Daud W., Aroua M., 2008. Adsorption Kinetics of Various Gases in Carbon Molecular Sieves (CMS) Produced From Palm Shell. Colloids Surf A ,312:131-5.

Ahmadpour A., Do D., 1996. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation.

Ailen T., 1997. "Partide Size Measurement", 5th Edition, Chapmann & Hall. Morgan I., Fink C. E. (1989): "Activated Carbon Production", Chem. Ind. Eng. 2, 219.

Akikol İ., 2005. Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar ile Sudan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 53 s.

Akmil C., Köseoğlu, E., 2015. Preparation, Structural Evaluation and Adsorptive Properties OF Activated Carbon from Agricultural Waste Biomas.

Akyıldız H., 2007. H_3PO_4 Aktivasyonu ile Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi,Yüksek Lisans Tezi,İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Anonim, a, 2014, http://www.academia.edu/2349652/Ince film kaplama 2 erişim tarihi: 25. 03.2014.

Anonim, b, 2014, http://www.kuark.org/2013/06/ince-film-teknolojisi-ve-kimyasal-buhar-biriktirme-yontemleri/ erişim tarihi: 05.04.2014.

Anonim, c, 2014, http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_sieve erişim tarihi: 15.04.2014.

Anonim, d, 2013, http://www.sekerkurumu.gov.tr/

Anonim, e, 2012, http://www.fao.org/home/en/

Anonim, f, 2014, http://www.tuik.gov.tr/

Anonim, g, 2011,http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_vapor_deposition erişim tarihi: 15.05 2011.

Anonim, h, 2014, http://www.slideshare.net/ erişim tarihi: 7.12. 2014.

Bansal R. C., Goyal M. 2005. Activated Carbon Adsorption, Taylor and Franci.

Bansal R.C., Donnet J.B., Stoecklı F., 1988. Active Carbon. Marcel Dekker, New York and Bassel.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Baran E., 2012. Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kilis Yedi Aralık Üniversitesi, 13-16s.

Bekar Ü., Kalpaklı, Y., Duranoğlu, D., 2004. Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Aktif Karbon Özelliklerine Etkisi, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, 2-20s.

Bello G.,Garc A.R., Arriagada R., Sepulveda-Escribano A., Rodrquez-Reinoso F., 2002. Carbon Molecular Sieves from Eucalyptus Globulus Charcoal. Micropor Mesopor Mater 56,139-45.

Bennadi H., Bandosz T.J., Jagiello J., Schwarz J., Rouzaud A., Legras N., Beguin F., 2000. Surface Functionality and Porosity of Activated Carbons Obtained from Chemical Activation of Wood, Department of Chemical Engineering and Materials Science, Syracuse University, Syracuse, 669-674.

Bikshapathi M, Sharma A, Sharma A, 2011. Preparation of Carbon Molecular Sieve from Carbon Micro and Nanofibers for Sequestration of CO_2 , Chemical Engineering Research and Design, 1737-1746.

Bilgin Y., Erbaş S., 1972. Şeker Pancarı Türkiye Şeker Fabrikaları Aş Yayınları No 183, Şeker Enstitüsü, Etimesgut.

Britthagg M., Lie J., Lindrathen A., 2003. Carbon Molecular Sieve Membranes- A Promising Alternative for Selected Industrial Applications, Norwegian University of Scienceand Technology, Chemical Engineering Department, Trondheim, Norway, 329s.

Cho S., Lee D., Lee Y.S., 2015. Seperation of Biomass Using Carbon Molecular Sieve Treated with Hydrogen Peroxide, department of fine chemical engineering and applied chemistry, chungnam national universty, 305-674.

Çimrin K.M., 2001. Gübrelemenin Şeker Pancarının N.P.K İçeriği ve Alımına Etkisi, Tarım Bilimleri Dergisi (Journal of Agricultural Science), 11(1), 5-10.

Damlı D., Telciler K., 2009. Aktif Karbon Yardımıyla Tekstil Atıksularındaki Boyarmadde ve Zararlı Kimyasal Giderimi, İzmir.

Do D.D., 1998. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Series on Chemical Engineering, Vol. 2, Imperial College Press, London, UK.

Durmuş E., 2003. Türkiye'nin Meyve Üretim Yöreleri, Fırat Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi,c.13,S.2,23-54.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

DEMİR E., YALÇIN H., 2014. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler, 7 (2): 70-79.

El-Hendawy A.A., 2005. Surface and Adsorptive Properties of Carbons Prepared from Biomass. Applied Surface Science, 252, 287-295.

Freitas M.M.A., Figueiredo J.L., 2001. Preparation of Carbon Molecular Sieves for Gas Seperations by Modification of The Pore Sizes of Activated Carbons, Fuel 80, 1.

Gomez-de-Salazar C., Sepulveda-Escribano A., Rodr guez-Reinoso F., 2000. Preparation of carbon molecular sieves by controlled oxidation treatments, 38s.

Gregg S.J., Sing K.S.W., 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, 303 p.

Guha O., Roy J., 1995. Characterization of Carbon Molecular Sieves by Molecular Probe Chromatography. FuelProcess Technol, 43,61-9.

Guo Y., Rockstraw D.A., 2006 a. Activated Carbons Prepared From Rice Hull by One-Step Phospohoric Acid Activation, Microporous and Mesoporous Materials,100,12-19.

Guo Y., Rockstraw D.A., 2006 b. Physico chemical Properties of Carbons Prepared From Pecan Shell by Phospohoric Acid Activation, Bioresource Technology, 98, 1513-1521.

Gündüzoğlu G., 2008. Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 4-45s.

Güngör C., 2010. Üzüm Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Bakır Gideriminde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 35-65s.

Gürdal G., Yalçın M.N., 1992. Kömürde gaz birikmesini kontrol eden parametrelerGenel bakış, Türkiye 8. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı, TMMOB MMO Zonguldak, 307-318s.

Gürten İ., 2008. Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Ankara Üniversitesi, 13- 31s.

Hayashi J., 1999. Preparing molecular sieve carbon from palm oil Shell, 37:524–6.

Horikawa T., Hayashi J., Muroyama K., Watkinson A., 2002. Preparation Of Activated Carbon From Was Teresin By Chemical Vaporde Position, Carbon, 40:709-14.

Kalaycı G., 2008. Polianilin/Aktif Karbon Kompozit Maddesinin Sentezi ve İletken Film Yapımı, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, 8 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Karaman İ., 2010. Soma Linyitinin Fiziksel Aktivasyonu ve Aktiflenmiş Ürüne Boyarmadde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, 1.

Koç H., 1999. Şeker Pancarı, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları, No31, Ders Kitapları Serisi, No 14 Tokat Genişletilmiş 7. Baskı.

Köseoğlu E., 2005. Tarımsal Yan Ürünlerden Kimyasal Aktivasyon ile Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltiden Katyon Adsorbsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 93s.

Kuduban E., 1996. Anadolu Kestanesi ve Odun ve Kabuğunun Kimyasal Bileşimi,Yüksek Lisans Tezi ,Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Küçükgül E.,Y., 2004. Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi,Deü Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi,Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, , 41-56s.

Küçükgül E.Y., 2004. Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi,6, 41-56.

Lagrosse S., 2004.Magalhaes F., D., Mendes, A. Carbon Moleculear Sieve Membrans Sorption, Kinetikand Structral Chracterization, Universidate do Porto, Potugal,.

Liu J., Liu Y., Talay D., Calverley E., Brayden M., Martinez M., 2015. A New Carbon Molecular Sieve for Propylene/Propone Seperation.

Lozano-Castello D., Alcaniz-Monge J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Zhu W., Kapteijin F., Moulijn J.A., 2005. Adsorption Properties of Carbon Molecular Sieves Prepared from an Activated Carbonby Pitch Pyrolysis.

Lu G.Q., 1994. Evolution of Pore Structure of High-Ash Char During Activation, Fuel, 73, 145-146.

Marsh H., Rodriguez-Reinoso F., 2006. Activated Carbon. Elsevier Science and Technology Books.

Mohamed A., Wan M.A., Wan D., Chun Y., Donni A., 2008. Seperation and Purification Techonology (Journal Home).

Monser L., Adhoum, N., 2002. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cynaide from wastewater. Seperation and Purification Technology 26, 137-146.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Namane A., Mekarzia A., Benrachedi K., Belhaneche-Bensemra N., Hellal A., 2005. Determination of The Adsorption Capacity of Activated Carbon Made from Coffee Grounds by Chemical Activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4, Journal of Hazadous Materials, B119,189-194.

Nevskaia D.M., Lopez P.A., Lopez G.J., Jerez A., 2000. Preparation of Activated Carbon From Sisal by Chemical Activation, 1 St Carbon Conference on Carbon, Vol II, Berlin Germany.

Nguyen C.,Do D., 1995. Preparation of Carbon Molecular Sieves From Macadamia Nut Shells. Carbon;33:17 17-25s.

Okut N., Yıldırım B., 2004. Van Koşullarında Şeker Pancarı (Beta Vulgaris Var. Saccharifera L.)'nda Çeşit ve Ekim Zamanının Verim , Verim Unsurları ve Kalite Üzerine Etkisi, Tarım Bilimleri Dergisi (Journal of Agricultural Science), 14(2), 149-158.

Ozmak M., 2010. Biyokütle Atıklardan Aktif Karbon Üretimi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, 13-16s.

Özbaş F., 2008. Piridin ve Bazı Piridin Türevlerinin (A-Pikolin, B-Pikolin Ve Γ Pikolin) Aktif Karbon, Manyetik Aktif Karbon ve Moleküler Elek ile Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi

Özdemir Z., 2011. Palmiye Kabuğu Kökenli Aktif Karbon ile Zeytinyağı Atık Sularında Kirlilik Parametrelerine Bakış , Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Çevre Müh. Böl. , ISPARTA.

Özdemir, 2012. Tarih ve Kültür ve Sanat Araştırmaları Dergisi (ISSN: 2147-0626) Vol.1, Karabük Üniversitesi, 373s.

Patrick J.W., 1995. Porosity in Carbons, Edward Arnold, London.

Pedrero C., Cordero T., Rodriguez-Mirasol J., Rodriguez J., 1999. Preparation and characterization of Carbon Molecular Sieve from Lignin. In: Proceedings of The Twenty-Fourth Biennial Conference on Carbon; p. 590–1.

Rouquerol J., Rouqueroland F., Grillet Y. EnergeticalAspects of N_2 and Ar Adsorption: Specific Adsorption, Two-Dimensional Phase Changesand Adsorption in Micropores, 1989, Vol. 61, Issue 11, pp. 1933-1936.

Saygılı H., Güzel F., Önal Y., 2015. Conversation of Grape İndustrial Proccessing Waste to Activated Carbon Sorbent and Anionic Dyse Adsorption.

Sawyer C.N., McCarty P.L., 1978. Chemistry for enviromental engineering, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, p.519.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Son S., Choi J., Choo K., Song S., Vijayalakshmi S., KimKorean T., 2005. Development of Carbon Dioxide Adsorbents Using Carbon Materials Prepared from Coconut Shell, pp. 291–297.

Sudaryanto Y., Hartono S.B., Irawaty W., Hindarso H., Ismadji S., 2006. High surface Area Activated Carbon Prepared from Cassava Peel by Chemical Activation. Bioresource Technology, 97, 734-739.

Şen N., 2009. Fındık Kabuklarından Aktif Karbon Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, 14-16s.

Thomas G., 1996. Porous Solid for Air Seperation Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1:69-75.

Thommes M., 2004. Physical Adsorption Characterization of Ordered and Amorphous Mesoporous Materials. Nanoporous Materials-Science and Engineering, Imperial College Press, Ch. 11, 317-364.

Tseng R., Tseng S., 2005. Pore Structure and Adsorption Performance of The KOH Activated Carbons Prepared from Corncob. Journal of Colloid and Interface Science, 287, 428-437.

Uzun I., 2008. Kavak Ağacı Artıklarından Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 5-6, 19s.

Vijaya Lakshmi S., Patwardhan S.R., 1997. Carbon Molecular Sieves From Acidified Coconut Shell Char, pp. 302–303

Vilaplana-Ortego E., Alcan iz-Monge J., Cazorla-Amoro's D., Linares-Solano A. Effect of The Stabilisation Time Pitchfibres on The Molecular Sieve Properties of Carbonfibres. Micropo rMesopor Mater,109,21-7.

Villar-Rodil S., Navarrete R., Denoyel R., Albiniak A., Paredes J., Martinez-Alonso A., 2005. Carbon Molecular Sieve Cloths Prepared by Chemical Vapour Deposition of Methane for Separation of Gas Mixtures., Micropore Mesopore Mater;77:109-18.

Vural N., 2007. Paulownia Ağacı Odunundan $ZnCl_2$ Aktivasyonu ile Aktifleştirilmiş Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 96s.

Vyas S. N., Patwardhan S.R., Gangadhar B. Carbon 30 (1992), 605.

Wahby A., Silvestre-Albero J., Sepúlveda-Escribano A., Rodríguez-Reinoso F., 2012. CO_2 Adsorption on Carbon Molecular Sieves, Microporous and Mesoporous Materials, Science Direct, 280s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yeganeh M.M., Kaghazchi T., Soleimani M., 2006. Effect of Raw Materials on properties of Activated Carbons. Chem.Eng. Technol., 10, 1247-1251.

Zhonghua Hu.,VANSANT E.F., Laboratory of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, University of Antwerp (UIA), Universite it splein 1, 2610 Wilrijk, Belgium. Carbon Molecular Sieve Produced from Walnut Shell.