Kavak Ağacı Artıklarından Aktif Karbon Üretimi

Işıl Uzun

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül 2008

Production of Activated Carbon From Poplar Wood Residue

Işıl Uzun

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemical Engineering

September 2008

# Kavak Ağacı Artıklarından Aktif Karbon Üretimi

Işıl Uzun

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

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hakan DEMİRAL

Eylül 2008

Işıl Uzun'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Kavak Ağacı Artıklarından Aktif Karbon Üretimi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hakan DEMİRAL

Üye : Prof. Dr. M. Ercengiz YILDIRIM

Üye : Prof. Dr. O. Sermet KABASAKAL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Belgin KARABACAKOĞLU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erdal UĞUZDOĞAN

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

# KAVAK AĞACI ARTIKLARINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ

**IŞIL UZUN**

## ÖZET

Aktif karbon; yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon süreci ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş adsorbent malzeme olarak tanımlanabilmektedir. Büyük yüzey alanı, yüksek yüzey reaktivitesi, büyük gözenek hacmi ve uygun gözenek dağılımı aktif karbonda aranılan özelliklerdir.

Bu çalışmanın amacı, ülkemizde yaygın olarak yetiştirilen kavak ağacının artıklarından kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretilmesidir. Kimyasal aktivasyonda kimyasal madde türü, emdirme oranı ve aktivasyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Kimyasal aktivasyon aracı olarak NaOH, $K_2CO_3$ ve $Na_2CO_3$ kullanılmıştır. Emdirme oranları ($g_{\text{kimyasal madde}}/g_{\text{kavak ağacı}}$) 1/1, 2/1 ve 3/1 olarak uygulanmıştır. $K_2CO_3$ ve $Na_2CO_3$ ile yapılan aktivasyonda karbonizasyon sıcaklıkları 800 ve 900 $^oC$ olarak uygulanırken, NaOH ile yapılan aktivasyonda ise bu sıcaklıklar 600, 700, 800 $^oC$ olarak uygulanmıştır. Aktif karbonlar azot gazı adsorpsiyonu, SEM fotoğrafları ve FTIR analizleri ile karakterize edilmiştir.

NaOH kullanılarak üretilen aktif karbonların en yüksek yüzey alanı 3/1 emdirme oranında ve 800 $^oC$ aktivasyon sıcaklığında 973 $m^2/g$ olarak elde edilirken, bu değer $K_2CO_3$ ve $Na_2CO_3$ için 3/1 emdirme oranında ve 900 $^oC$ aktivasyon sıcaklığında sırasıyla 1596 $m^2/g$, ve 1579 $m^2/g$ olarak elde edilmiştir.

Sonuç olarak kavak ağacından kimyasal aktivasyon yöntemiyle yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip aktif karbonlar üretilir, böylece bitkisel artıkların değerlendirilmesi sağlanmış olur.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, kimyasal aktivasyon, karakterizasyon, Kavak ağacı.

# PRODUCTION OF AVTİVATED CARBON FROM POPLAR WOOD WASTE

**IŞIL UZUN**

## SUMMARY

Activated carbon can be defined as adsorbent material that its internal surface area and pore volume are improved by activation process of raw materials which have high carbon content. Wide surface area, high surface reactivity, high pore volume and effective pore size distribution are desired properties of activated carbon.

The aim of this study, residuse of poplar wood which is commonly growed up in our country, is produced activated carbon with chemical activation method. The effects of chemical species, impregnation ratio and activation temperature were investigated. NaOH, $K_2CO_3$ and $Na_2CO_3$ were used as chemical agents. The impregnation ratios ($g_{chemical}/g_{raw\ material}$) were applied as 1/1, 2/1, 3/1 While carbonization temperature was applied 800 and 900 $^oC$ in the activation with $K_2CO_3$ and $Na_2CO_3$, it was 600, 700, 800 $^oC$ with NaOH. Activated carbons are characterized with nitrogen gas adsorption, SEM photos and FTIR analysis.

While the highest surface area of the activated carbon produced by NaOH activation is obtained as 973 $m^2/g$ at 800 $^oC$ and 3/1 impregnation ratio, these values were obtained at 900 $^oC$ and the same impregnation ratio as1596 $m^2/g$ and 1579 $m^2/g$ for $K_2CO_3$ and $Na_2CO_3$, respectively.

As a result, activated carbons which have got wide surface area and pore volume are produced by chemical activation method, so vegetable wastes are provided to evoluation.

Keywords: Activated carbon, chemical activation, characterization, Poplar wood.

# TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde gerek derslerimde ve gerekse deneysel çalışmalarımın gerçekleşmesinde, önerileriyle tezimi yönlendiren bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayarak bana her konuda yardımcı olan değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Hakan Demiral'a

Kimya Mühendisliği Bölümü bütün öğretim üye ve yardımcılarına,

Hayatta her zaman yanımda olan ve beni bugünlere getiren aileme teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

**Sayfa**

**ÖZET……..……..v**
**SUMMARY……...…….....vi**
**TEŞEKKÜR……...……vii**
**İÇİNDEKİLER…….....viii**
**ŞEKİLLER DİZİNİ…….……...……..xii**
**ÇİZELGELER DİZİNİ…….……xv**
**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ……...……xvi**

**1. GİRİŞ VE AMAÇ…….……...1**

**2. KAVAK AĞACI…….……3**

**3. AKTİF KARBON……5**
3.1 Tanımı……...…….5
3.2 Aktif Karbonun Tarihçesi……..5
3.3 Molekül ve Kristal Yapı……8
3.4 Aktif Karbon Üretim Yöntemleri……..9
3.4.1 Genel bakış……..9
3.4.2 Hammaddeler…….11
3.4.3 Fiziksel aktivasyon……...14
3.4.3.1 Karbonizasyon……..15
3.4.3.2 Aktivasyon……15
3.4.4 Kimyasal aktivasyon……..……18
3.5 Fiziksel Özellikleri……..20
3.5.1 Yüzey alanı…….……...20
3.5.2 Gözeneklilik (Porozite)……..20
3.6 Kimyasal Yapısı ve Özellikleri……23
3.7 Aktif Karbonun Sınıflandırılması……24
3.7.1 PAC (Toz aktif karbon)…….24
3.7.2 GAC (Tanecikli (granüler) aktif karbon)……...……24

## İÇİNDEKİLER(devam)

**Sayfa**

3.7.3 Pellet AC (Topak (pellet) aktif karbon)**...**……..24
3.7.4 Küresel aktif karbon……..25
3.7.5 Emprenye karbonlar……..25
3.7.6 Polimer kaplanmış aktif karbon…….25
3.7.7 Karbon moleküler elek (KME)……..25
3.7.8 Aktif karbon lifi…….26
3.8 Aktif Karbonun Uygulama Alanları……....27
3.8.1 Gaz gazı uygulamaları…….……..27
3.8.1.1 Çözücü geri kazanımı……..…….27
3.8.1.2 Koruyucu filtreler…..……29
3.8.1.3 Gaz saflaştırma…….31
3.8.1.4 Gaz emisyon kontrolü……..…….32
3.8.1.5 Kimyasal tepkimeyle kontrol……...…….32
3.8.1.6 Gaz depolama…….……..32
3.8.1.7 Kataliz……...33
3.8.2 Sıvı faz uygulamaları……...……...35
3.8.2.1 İçme suyu uygulamaları……..……..37
3.8.2.2 Yeraltı suları iyileştirmeleri…….37
3.8.2.3 Endüstriyel ve evsel atık suların işlemleri……...…….38
3.8.2.4 Renk giderme…….……...38
3.8.2.5 Kimyasal süreçlerde…….39
3.8.2.6 Yiyecek, içecek ve yemeklik yağ……..……...39
3.8.2.7 Alkollü içkilerde kullanımı…….……..40
3.8.2.8 Eczacılıkta kullanımı…….……...40
3.8.2.9 Diğer uygulamalar…….……...40

**4. GÖZENEKLİ MALZEMELERİN KARATERİZASYONU……42**
4.1. Giriş……42
4.2 Gözenek Yapılarının Kantitatif Olarak Belirlenmesi……..……43

## İÇİNDEKİLER(devam)

**Sayfa**

4.3 Gaz Adsorpsiyon Yöntemiyle Karakterizasyon……..44
4.3.1 Adsorpsiyon izotermleri……45
4.3.2 Langmuir izotermi……47
4.3.3 Brunauer, emmett ve teller (BET) izotermi……..…..……48
4.3.4 Gözenek yapısının belirlenmesi amacıyla uygulanan yöntemler……..49
4.3.4.1 t-plot yöntemi……...49
4.3.4.2 DFT yöntemi……50

**5.DENEYSEL ÇALIŞMALAR……52**
5.1 Kullanılan Hammadde ve Hazırlanması……..52
5.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar……52
5.3 Aktif Karbon Üretimi……..52
5.4 Aktif Karbonların Karakterizasyonu……...53

**6.ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR VE TARTIŞMA…….54**
6.1 NaOH Kullanılarak Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu……...54
6.1.1 Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri……54
6.1.2 Fiziksel özellikler……..55
6.1.3 Gözenek boyut dağılımı…….56
6.2 $K_2CO_3$ Kullanılarak Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu……..60
6.2.1 Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri……60
6.2.2 Fiziksel özellikler……..62
6.2.3 Gözenek boyut dağılımı…….63
6.3 $Na_2CO_3$ Kullanılarak Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu…….66
6.3.1 Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri……66
6.3.2 Fiziksel özellikler……..67
6.3.3 Gözenek boyut dağılımı…….68
6.4 Deney Sonuçlarının Tartışılması…….71
6.4.1 Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri……71
6.4.2 Aktif karbonların yüzey özellikleri……72

## İÇİNDEKİLER(devam)

**Sayfa**

6.4.2.1 NaOH ile elde edilen aktif karbonlar……72
6.4.2.2 $K_2CO_3$ ile elde edilen aktif karbonlar……..……76
6.4.2.3 $Na_2CO_3$ ile elde edilen aktif karbonlar……..……..79
6.5 Hammadde ve Üretilen Aktif Karbonların Elementel Analiz Sonuçları…….81
6.6 SEM (Scanning Electron Microscope) Görüntüleri……82
6.7 FTIR Analizleri……85
**7. SONUÇ VE ÖNERİLER……..89**
**8. KAYNAKLAR DİZİNİ……92**

# ŞEKİLLER DİZİNİ


| Şekil | | Sayfa |
|---|---|---|
| 2.1 | Kavak ağacı örneği | 4 |
| 2.2 | Kavak ağacı örneği | 4 |
| 3.1 | Grafit kristallerin yapısı | 8 |
| 3.2 | Aktivasyon yöntemlerinin şematik gösterimi | 11 |
| 3.3 | Aktif karbonun gözenek yapısı | 22 |
| 3.4 | Tanecikli aktif karbonun kesiti | 22 |
| 3.5 | Atıksu saflaştırma mekanizması | 36 |
| 4.1 | Gözenekli kir katının kesitinin şematik gösterimi | 42 |
| 4.2 | Adsorpsiyon izoterm tipleri | 46 |
| 4.3 | Örnek bir t eğrisi çizimi | 50 |
| 6.1 | Farklı sıcaklıklarda 1/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri | 54 |
| 6.2 | Farklı sıcaklıklarda 2/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermleri | 55 |
| 6.3 | Farklı sıcaklıklarda 3/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri | 55 |
| 6.4 | 600 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=1/1) | 56 |
| 6.5 | 700 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=1/1) | 57 |
| 6.6 | 600 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=2/1) | 57 |
| 6.7 | 700 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=2/1) | 58 |
| 6.8 | 800 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=2/1) | 58 |
| 6.9 | 600 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=3/1) | 59 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

**Şekil** **Sayfa**


6.10 700 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=3/1) …….59

6.11 800 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=3/1) ……..……..60

6.12 Farklı sıcaklıklarda 1/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermleri……..61

6.13 Farklı sıcaklıklarda 2/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermleri……..61

6.14 Farklı sıcaklıklarda 3/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermleri……..62

6.15 800 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=1/1)……...……...63

6.16 900 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=1/1) ……..……..63

6.17 800 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=2/1) ……..……..64

6.18 900 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=2/1) ……..……..64

6.19 800 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=3/1)……...……...65

6.20 900 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=3/1)……...……...65

6.21 Farklı sıcaklıklarda 1/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermleri……..66

6.22 Farklı sıcaklıklarda 2/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermleri……..66

6.23 Farklı sıcaklıklarda 3/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermleri……..67

## ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

**Şekil** **Sayfa**


6.24 800 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=1/1……...68

6.25 900 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=1/1)……...……...68

6.26 800 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=2/1)……...……...69

6.27 900 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=2/1)…...……...69

6.28 800 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=3/1……...……70

6.29 900 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=3/1)…...……...70

6.30 Adsorpsiyon-desorpsiyon histeresisleri……...……72

6.31 Kavak ağacı numunesinin SEM Görüntüsü……...……...82

6.32 NaOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların SEM Görüntüsü (Emdirme oran:3/1, aktivasyon sıcaklığı:800 $^{o}$C)……...……...83

6.33 $K_2CO_3$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların SEM Görüntüsü (Emdirme oran:3/1, aktivasyon sıcaklığı:900 $^{o}$C)……..……...83

6.34 $Na_2CO_3$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların SEM Görüntüsü (Emdirme oran:3/1, aktivasyon sıcaklığı:800 $^{o}$C)……..……...84

6.35 Kavak ağacı FTIR spektrumu……..……86

6.36 $Na_2CO_3$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumu (Emdirme oranı:3/1, aktivasyon sıcaklığı:900 $^{o}$C)……...……..86

6.37 $K_2CO_3$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumu (Emdirme oranı:3/1, aktivasyon sıcaklığı:900 $^{o}$C)……...……..87

6.38 NaOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumu (Emdirme oranı:3/1, aktivasyon sıcaklığı:800 $^{o}$C)……...……..87

# ÇİZELGELER DİZİNİ


| Çizelge | | Sayfa |
|---|---|---|
| 3.1 | Ticari olarak aktif karbon üretiminde kullanılan başlangıç maddeleri | 12 |
| 3.2 | Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerin özellikleri | 14 |
| 3.3 | Aktif karbonun buhar faz uygulamaları | 28 |
| 3.4 | Çözücü geri kazanımı | 29 |
| 3.5 | Farklı uygulama alanları için aktif karbon özellikleri | 34 |
| 3.6 | Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları | 41 |
| 6.1 | NaOH kullanılarak elde edilen aktif karbonların fiziksel özellikleri | 56 |
| 6.2 | $K_2CO_3$ kullanılarak elde edilen aktif karbonların fiziksel özellikleri | 62 |
| 6.3 | $Na_2CO_3$ kullanılarak elde edilen aktif karbonların fiziksel özellikleri | 67 |
| 6.4 | NaOH aktivasyonu ile farklı hammaddelerden elde edilen aktif karbonların karşılaştırılması | 75 |
| 6.5 | $K_2CO_3$ aktivasyonu ile farklı hammaddelerden elde edilen aktif karbonların karşılaştırılması | 78 |
| 6.6 | $Na_2CO_3$ aktivasyonu ile farklı hammaddelerden elde edilen aktif karbonların karşılaştırılması | 81 |
| 6.7 | Hammadde ve aktif karbonların elementel analiz sonuçları | 81 |
| 6.8 | Hammaddenin FTIR sonuçları | 88 |

# SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| **Simgeler** | **Açıklama** |
|---|---|
| Å | Å ngstrom |
| b | Ampirik sabit |
| C | BET sabiti |
| $\varepsilon$ | Gözeneklilik oranı |
| n | Gaz miktarı |
| $n^a$ | Relatif basınç değerinde adsorplanan gaz miktarı |
| $n^a_m$ | Tek tabaka kaplanma kapasitesi |
| r | Gözenek Çapı |
| $\Phi$ | Langmuir izoterminde kaplanan yüzey kesri |

| **Kısaltmalar** | **Açıklama** |
|---|---|
| BET | Brunauer-Emmet-Teller |
| $cm^3$ | Santimetreküp |
| $cm^2$ | Santimetrekare |
| CO | Karbon mono oksit |
| DFT | Denstiy Functional Theory |
| EPA | Environmental Protection Agency |
| et al | ve diğerleri |
| FTIR | Fourier Transform InfraRed |
| g | Gram |
| ha | Hektar |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry |
| kg | Kilogram |
| KME | Karbon moleküler elek |
| L | Litre |
| mg | Miligram |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

| **Kısaltmalar** | **Açıklama** |
|---|---|
| mm | Milimetre |
| MÖ | Milattan önce |
| MS | Milattan sonra |
| $m^2$ | Metrekare |
| nm | Nanometre |
| PAH | Polisiklik aromatik hidro karbonlar |
| ppm | Parts per million |
| SEM | Scanning Electron Microscopy |
| TEDA | Tetraetilen di amin |
| vb. | Ve benzerleri |
| vs. | Vesaire |

# BÖLÜM 1

# GİRİŞ VE AMAÇ

Aktif karbon geçmişi çok eskilere dayanan, çeşitli endüstrilerde kullanımı gittikçe artan ve adsorpsiyon amacıyla kullanılan bir maddedir. Aktif karbon; yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon süreci ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş soğurgan malzeme olarak tanımlanabilmektedir.

Aktif karbon, laboratuvar ölçekli olarak karbon içeriğine sahip birçok malzemeden üretilebilmektedir. Üretimde kullanılacak hammadde için bir sınırlama olmamasına rağmen, düşük inorganik içerikli, yüksek karbon içeriğine sahip ucuz hammaddeler, aktif karbon üretimi için tercih edilmektedir. Ancak, ticari amaçlı aktif karbonlar genellikle linyit, kömür, ağaç ve hindistan cevizi gibi hammaddelerin kullanılması ile üretilmektedir. Hammadde, hazırlanması düşünülen aktif karbonun özelliklerini belirleyen en önemli etkilerden birisidir.

Sahip olduğu yüksek iç yüzey alanı, bu maddenin iyi bir soğurgan olarak endüstride kullanımını cazip halde getirmektedir. Gazların saflaştırma ve arıtımında, karışımların ayrımında, gıda sanayisi saflaştırma işlemlerinde, su ve atıksu arıtımında, metal sanayisinde karbon katkısı, savunma sanayisinde koruyucu giysi yapımında, silah sanayisinde patlayıcı ve elektronik sistemleri susturmak için bomba yapımında ve sağlık sektöründe olmak üzere çok geniş bir alanda aktif karbon uygulama alanına sahiptir.

Ülkemizde aktif karbon kullanımı gerek endüstriyel uygulamalarda gerekse günlük yaşamda sık sık karşımıza çıkmasına rağmen, endüstriyel anlamda aktif karbon üretimi gerçekleştiren bir tesis mevcut değildir. Bu nedenle aktif karbon ticari isimlerle ithal edilerek kullanıma sunulmaktadır. Ancak aktif karbon üretimi ve kullanımıyla ilgili alanlarda birçok araştırma ve geliştirme çalışması mevcuttur.

Türkiye bitkisel ve hayvansal artıklar açısından zengin bir potansiyele sahiptir. Bu artıklar genellikle yakma amaçlı ve hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu artıkları katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürerek etkin bir şekilde değerlendirilmesini sağlayacak süreçler bulunmaktadır. Bu tür artıklardan aktif karbon üretimi de bu süreçlerden bir tanesidir.

Ülkemizde yaklaşık 160 bin ha büyüklüğündeki kavak ağaçlandırmalarından yılda 4 milyon $m^3$ yakacak odunu üretilmektedir. Diğer bir çalışmaya göre ise, ülkemizde 90.000 ha melez kavak ve 60.000 ha karakavak olmak üzere, toplam 150.000 ha genişliğindeki kavak ağaçlandırmalarından, yılda 3,625 milyon $m^3$ kavak odunu üretildiği belirtilmektedir Bu üretim ülkemizdeki yasal yakacak odun üretiminin yaklaşık %40'ını oluşturmaktadır (www.kavak.gov.tr).

Bu çalışmada, Kavak ağacı (*Populus sp.*) artıklarından kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmalarda farklı kimyasal maddelerin (NaOH, $Na_2CO_3$, $K_2CO_3$), kimyasal madde/kavak ağacı oranının ve aktivasyon sıcaklıklarının etkisi incelenmiştir. Üretilen aktif karbonların $N_2$ adsorpsiyonu, SEM, elementel analiz ve FTIR yöntemler ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

# BÖLÜM 2

# KAVAK AĞACI

Anadolu'da kavak ve kavakçılık, asırlardır önemli ve yaygın rastlanılan bir kültür alışkanlığıdır. Anadolu insanı, yaşamının her aşamasında kavakla özdeşleşmiştir. Ülkemizde önemli bir yayılış alanına sahiptir (www.kavak.gov.tr).

Kavak ağacı öncü orman ağaçlarındandır. Büyük yangın ve hastalıklardan sonra alana ilk gelip yerleşen öncü ağaç türlerindendir. Step alanları dışında hemen her yerde yetişmektedir. Özellikle dere ve nehir boylarında, orman içi açıklıklarında görmek mümkündür (Yaltırık, 1993).

Kavak ağacının coğrafi yayılışı çok geniştir. Tüm Avrupa, Kuzey Afrika, Orta Doğu, Kafkasya ve Sibirya'dan Japonya'ya kadar yayılmaktadır (Anşin ve Özkan, 1997). 100'den fazla türü, alt türü, varyeteleri ve sürekli yenileri elde edilen sayısız melez ve klonları bulunmaktadır. Kavaklar, tür, alt tür ve kültivarları (doğada veya fidanlıklarda mutasyon sonucunda ortaya çıkmış olan bitki türleri) açısından çok zengin olduğu kadar kendi içinde de çeşitli türlere ayrılan odunsu bitkilerdendir (Şekil 2.1;2.2)(www.kavak.gov.tr).

Ülkemizde ise; Batı Trakya, Batı Anadolu ve Karadeniz bölgelerinde çok iyi gelişmekte olup, Güneydoğu ve İç Anadolu step bölgesi dışında kalan tüm orman alanlarında yapraklı ve ibreli karışık ormanlarda kümeler halinde veya serpili olarak, yangın geçirmiş ve traşlama alanlarında ise saf meşcereler halinde yayılış göstermektedir (Öner ve Aslan, 2002).

Botanik sınıflandırmaya göre kavaklar (*Populus L.*) *Salicales* takımına ait Sulicaceae familyası içinde yer alırlar. Bu ailede erkek ve dişi çiçekler ayrı ayrı salkım halinde birleşmişlerdir. Bir cinsli ve iki evciklidirler (Dioik). Yani dişi ve erkek çiçekler genelde farklı bireylerde yer alırlar. Doğadaki tohumdan gelen bir kavak bireyi, bazı istisnaların dışında ya erkektir ya da dişidir. Dişi kavaklar tohum, erkek kavaklar polen üretirler (www.kavak.gov.tr). Rüzgarla tozlaşan yaprak döken ağaçlardır. Yapraklar alternat, uzun saplı, linearden ovata kadar, kenarı düz, dişli veya loplu, çiçekler yapraklardan önce açar ve aşağı doğru sarkık duruşlu kedicik durumunda. çoğunluğu

kuzey yarıkürenin ılıman bölgelerinde yayılış gösteren 40-50 türü vardır. Ülkemizde 4 türü vardır.

* *P. euphratica*: (fırat kavağı): 10-15 m boyunda, kabukları gri renkte küçük ağaçlar, yapraklar lineardan ovat-oblonga kadar, çoğunlukla tüysüz. Güney ve Güneydoğu Anadolu'da özellikle dere içlerinde yaygındır.

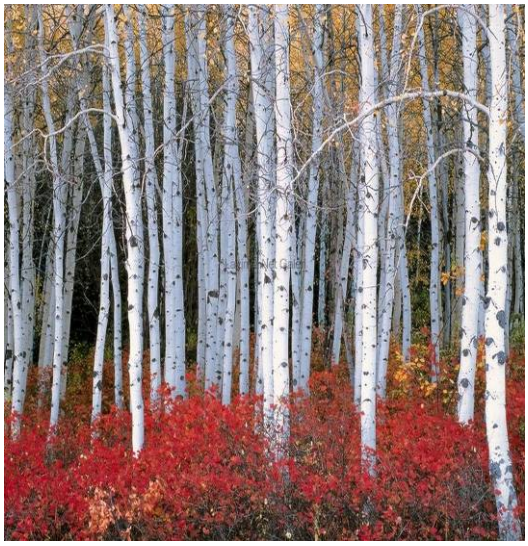
* *P. aleytinba* (akkavak): 30-40 m boyunda kabukları beyaz renkte olan ağaçlar, yapraklar palmat loplu, alt yüzeyleri yoğun ve beyaz tüylü. Ülkemizin hemen hemen her tarafında bulunur.

* *P. tremula* (titrekkavak): 25 m kadar boyunda, kabukları yeşilimsi veya zeytinyeşili-gri renkte olan ağaçlar. Yapraklar oval ve dairemsi, kenarları dişli. Ülkemizde oldukça geniş bir yayılış gösterir.

* *P. nigra* (karakavak): 30-35 m boyunda, kabukları siyahımsı renkte olan ağaçlar, yaprakları baklava dilimi şeklinde veya ovat, akuminat, kenarları krenat-serrat. Ülkemizde daha çok batı karadeniz bölgesinde yayılış gösterir (Yaltırık, 1993).



Şekil 2.1. Kavak ağacı örneği (www.kavak.gov.tr).



Şekil 2.2. Kavak ağacı örneği (www.kavak.gov.tr).

# BÖLÜM 3

# AKTİF KARBON

## 3.1 Tanımı

Aktif karbon yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon süreci ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş sogurgan malzeme olarak tanımlanabilmektedir. Bu yapıyı ifade eden herhangi bir kimyasal formül bulunmamaktadır. Aktif karbonun genişletilmiş yüzey alanı, mikro gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi soğurgan olarak kullanılmasını sağlar. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0,2 ml/g'dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise 400 $m^2$ 'den (azot gazı kullanılarak BET yöntemine göre ölçülen yüzey alanı) daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç bin Ångstorm arasında değişmektedir.

Organik esaslı aktif karbon; bileşim olarak % 87–97 oranlarında karbon içermekte olup geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilir. Öte yandan kullanılan hammaddeye ve süreçte katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir (Küçükgül, 2004).

## 3.2 Aktif Karbonun Tarihçesi

Eski çağlarda karbon sadece yakıt olarak değil farklı amaçlar için de kullanılmıştır. Mısır papirüslerinde karbonun tıbbi amaçlarla kullanıldığına rastlanmıştır (MÖ 1500). Hipokrates zamanında, odun "char"ları çeşitli hastalıklar için kullanılmıştır. Eski Hintliler içme sularını kok kömüründen geçirip filtre etmişlerdir (McDouGall, 1991).

Japonya'da MS 13. yüzyılda Kashiwara Jingu, Nara'da inşa edilmiş eski bir türbenin içerisinde kok kömürü filtresi kullanılan bir kuyu bulunmuştur (Stavitskaya, 2000).

1773'te, Scheele tarafından aktif karbonunu gaz adsorpsiyon özelliği keşfedilmiştir. 1785'te Lowitz, odun kömürünün birçok sıvıların rengini giderme özelliği olduğunu gözlemlemiştir. 1808'de, şeker pancarı ve şeker kamışı

endüstrilerinde hammaddesi kemik olan aktif karbon kullanılarak ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir.

İlk uygulamalarda, toz halindeki kemik kömürleri (charları) bir kullanımdan sonra atılmaktaydı, fakat daha sonra bu kullanılan karbonların rejenere edilerek tekrar kullanılabileceği saptanmıştır. 1828 yılında granül halindeki kemik karbonları geliştirilmiş ve o zamana kadar kullanılan süreçlere adapte edilmiştir. Sonraki yıllarda bu süreçler geliştirilmiştir. Günümüzde şeker kamışı endüstrisinde renk giderme işleminde halen aktif karbon kullanılmaktadır.

19. yüzyılda, farklı hammaddelerden, ağartma özelliğine sahip aktif karbonların üretimi konusunda çalışmalar yapılmıştır. 1822'de, Bussy, kemik karbonlarının kandaki potasyum bileşikleri (potasyum hidrat, potasyum karbonat vb.) ile birlikte ısıtılması durumunda ağartma gücünün 30 kat arttığını tespit etmiştir. Laboratuvarda hazırlanan kan kömürleri modern anlamdaki aktif karbonunun ilk örnekleridir (Hassler, 1967).

Avrupa'da odun kömürü ve daha sonra kok kömürü, şeker pancarını rafine etmek için kullanılmıştır. Bu işlem Napolyon zamanında kıtaya karşı ambargo nedeni ile Fransa'da başlatılmıştır (Stavitskaya, 2000).

Klorür çözeltisinden altının adsorplanmasında aktif karbon kullanımı ilk olarak 1847 yılında gerçekleşmiştir. Davis bu fikirden yola çıkarak 1880 yılında klorürlü çözeltiden altının alınması işleminde odun kok kömürünü kullanmıştır. Bu yöntem, Avustralya'da yaygın olarak kullanılmaktadır (McDouGall, 1991).

1865'te Hunter, Hindistan cevizi kömürlerinin gaz adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu saptamıştır. Hindistan cevizi kömürlerinin o zamana kadar geliştirilen kömürlere göre daha iyi özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.

Stenhouse 1856'da, un, katran ve magnezyum karbonat karışımını ısıtarak ağartıcı char; Lee 1863'te, turbayı, hava ve buhar ile ısıtarak, koku giderici özelliğe sahip aktif karbon hazırlamışlardır. Fakat bu ürünlerin ticari boyutta üretimleri olmamıştır (Hassler, 1967). 1894 yılında Johnson, siyanür çözeltisinden altın eldesinde odun kok kömürünün kullanılması patentini almıştır (McDouGall, 1991).

1900 ve 1901'de Ostrejko, modern ticari aktif karbonun patentini almıştır. Bu süreçte, bitkisel kaynaklı maddeler metal klorürle karıştırılıp uygun sıcaklıkta karbonize

edilmiştir. Yapılan bir diğer çalışmada, bitkisel odun $CO_2$ gaz atmosferinde yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak aktive edilmiştir(Hassler, 1967).

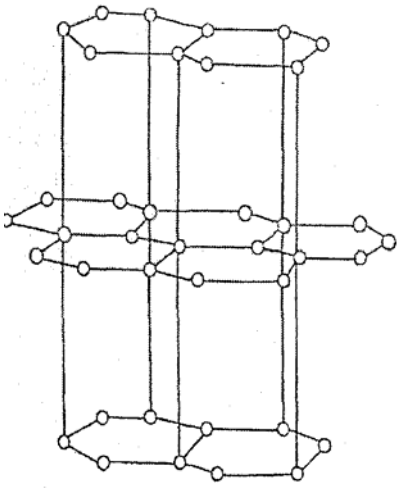
İlk ticari toz aktif karbon, Eponit, 1909'da Ostrejko'un patenti kullanılarak odun ile hazırlanmıştır. Norit, 1911 yılında şeker endüstrisinde kullanılan aktif karbonu Hollanda'da üretmiştir. Amerika'da ilk aktif karbon üretimi soda kağıt hamuru (pulp) üretiminde açığa çıkan atık ürün olan siyah külün değerlendirilmesi amacıyla yapılan çalışmalarla gerçekleştirilmiştir. Siyah kül fabrikalarda pigment olarak kullanılmaktaydı. Fabrikadaki bir çalışan tesadüfen siyah külün ağartma özelliğini fark etmiştir. Günümüzde bu ürün "Filtchar" olarak bilinmektedir. Bu ürünün özelliklerinin her parti üretimi esnasında değişiklik göstermesi, istikrarlı bir ürün kalitesi göstermemesi nedeniyle bu ürünün pazarlanmasında güçlüklerle karşılaşılmıştır. Geliştirilen Sudan III metodu ile filtchar'ın özellikleri eskiye göre daha iyi karakterize edilmeye ve tüketim için daha üniform özellikler gösteren aktif karbonlar üretilmeye başlanmıştır(Hassler, 1967).

1915'te I. Dünya Savaşı sırasında Almanlar klor gazını silah olarak kullanmışlardır. Bu gaz insanların nefes almalarını engelleyip, boğulmalarına sebep olmaktaydı. Rüzgarla dağılan bu gaza karşı her iki taraf da korunma yolunu bilmiyordu. Bu durum, zaman zaman Alman askerlerinin de ölmesine neden olmaktaydı. Almanların bu gaza karşı korunmak için aktif karbon içeren gaz maskeleri kullanmaya başlaması, aktif karbonunu ilk olarak savunma amaçlı kullanımını gündeme getirmiştir.

Aktif karbonun en önemli uygulama alanı sudan tat, koku, renk verici ve istenmeyen organik kirliliklerin uzaklaştırılması işlemidir. Birçok ecza ve kimya ürünlerinin saflaştırılmasında gaz faz uygulaması olarak karşımıza çıkmaktadır. Son yıllarda aktif karbonunu hidrometalurji alanında altın, gümüş ve molibdenin geri kazanımındaki uygulamaları giderek artmaktadır. Günümüzde aktif karbonlar doğrudan veya dolaylı yollarla da olsa gündelik hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir (Hassler, 1967).

### 3.3 Molekül ve Kristal Yapı

Aktif karbonunu molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Aktif karbonla, karbon siyahı arasındaki fark karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından elde edilmektedir. Karbon siyahı ve aktif karbonun temel birim yapısı saf grafitin yapısına benzemektedir. Karbon siyahı, boyama amacıyla kullanılan bir çeşit renk pigmentidir. Grafit kristalleri (Şekil 3.1) birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3,354 Å uzaklıkta zayıf van der waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır.



Şekil 3.1. Grafit kristallerin yapısı (Cheremisinoff and Ellerbusch, 1978).

Karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık 1,415 Å'dır. Karbonun 3 elektronu komşu atomlarla düzenli olarak kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron bağ ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çifte bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu, grafit için baskın yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, birçok aromatik çekirdek (grafittekine benzer) oluşmaktadır. X-ışını ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristal yapısında olduğunu göstermektedir. Düzemlerin yarıçapı 150 Å'dır. Mikrokristaller arasındaki uzaklık 20–50 Å'dır (Cheremisinoff and Ellerbusch, 1978).

Hazırlama metodundan ve safsızlıkların olmasından dolayı mikrokristal yapıda bazı boşluklar oluşmaktadır. Garten ve Weiss'a (1957) göre hazırlama işlemi veya hammaddenin doğasından dolayı, düzlemin kenarındaki halka yapılar heterosikliktir. Heterosiklik gruplar, adsorpsiyon, desorpsiyon özelliklerini ve komşu düzlemin uzaklığını etkilemektedir (Cheremisinoff and Ellerbusch, 1978).

Aktif karbonun yapısı, grafite göre düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonudur. Hegzagonal karbon halkları, bazı molekül kırılmasına uğramış, rasgele sıralanmış, biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla 'turbo ince tabakalı' olarak belirtilebilmektedir. Aktif karbonlardaki yüksek mertebeden yapısal bozukluklar nedeniyle, düzlemsel katmanların köşelerindeki karbon atomları için birçok tepkime olasılığı vardır. Sonuç olarak, genellikle kırık grafitik halka sistemlerinin kenarlarında mevzilenmiş oksijen içeren organik fonksiyonel gruplar karbonun yüzeyinde bulunmaktadır (McDouGall, 1991).

## 3.4 Aktif Karbon Üretim Yöntemleri

### 3.4.1 Genel bakış

Karbon içeren bütün maddeler aktif karbon üretiminde kullanılabilmektedir (Gerhartz, 1986). Günümüzde aktif karbon yüksek karbon ve düşük inorganik madde içeriğine sahip birçok bol ve ucuz maddeden üretilebilmektedir.

Bunlar arasında kömür, petrol kalıntısı, odun, fındık ve hindistan cevizi kabuğu, meyve çekirdekleri gibi birçok atıl biyokütle, fosil yakıtların pirolizinden elde edilen ziftten yanı sıra, polimer bazlı sentetik hammaddeler de aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır. Başlangıç malzemesinin seçimi, kolay elde edilebilmesine ve safiyetine bağlıdır (Kroschwitz, 1992).

Karbon içeren hammaddeden aktif karbon üretimi sırasında, karbon içermeyen kısımların bünyeden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işlem esnasında karbon içeren malzemeden de bir kısım okside olarak uzaklaştırmaktadır. Bu işlem sonucu yeni bağlar oluşur ve yüksek miktarda gözenek içeren yapı elde edilir. Günümüzdeki uygulamalarda yabancı maddelerin uzaklaştırılması ve bölgesel oksidasyonlar yeterli

kalmamakta, nihai ürün eldesi için aktivasyon işlemine gerek duyulmaktadır (Aygün, 2002).

Aktif karbon, seçilecek uygun başlangıç malzemesinden toz, tanecikli, küresel şekillerde üretilebilmektedir (Patrick, 1995). Üretim süreci fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Kroschwitz, 1992). Şekil 3.2'de aktivasyon süreçleri şematik olarak gösterilmiştir (Marsh et al., 1997). Genel olarak aktivasyon süreci aşağıdaki adımları içermektedir;

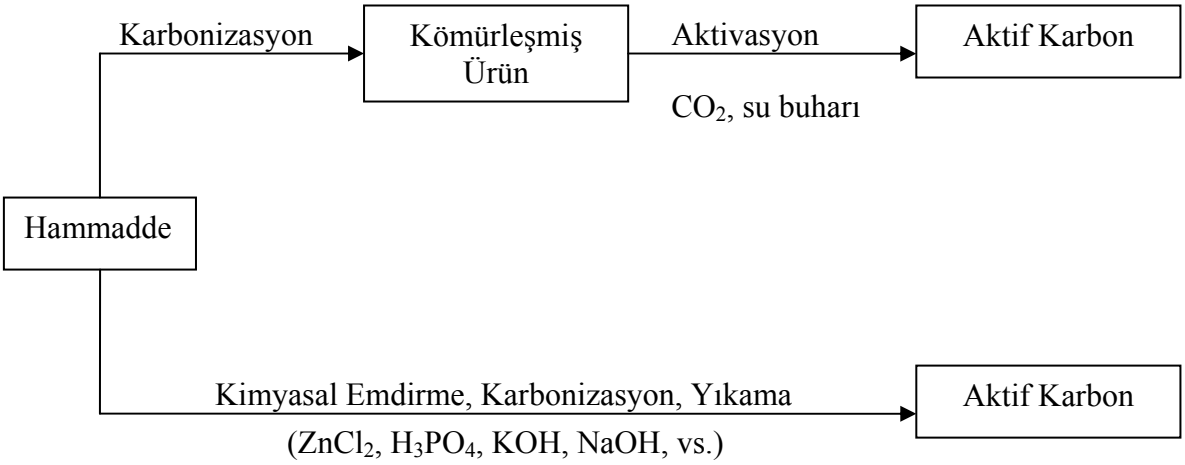
1. Bünyedeki bütün suyun uzaklaştırılması (dehidrasyon).
2. Organik maddelerin elementel karbona dönüşümü, karbon olmayan kısımların uzaklaştırılması (karbonizasyon).
3. Katranın yanması ve gözenek (por) genişlemesi (aktivasyon) (Cheremisinoff and Ellerbush, 1978).

Fiziksel (gaz) aktivasyonda; su buharı veya $CO_2$ gibi oksijen bileşiği içeren gazlar kullanılır. Bu gazlar sıcak haldeki kömürleşmiş malzeme üzerinden üflenmektedir. 800–1000 °C gibi yüksek sıcaklıklarda karbonlu başlangıç malzemelerinin bir kısmı ayrışıp sayısız gözenek ve çatlak oluşturmaktadır (Aygün, 2002).

Kimyasal aktivasyon ise ağaç, turba ve benzeri esaslı malzemelere çinko klorür, potasyum hidroksit, soydum hidroksit, fosforik asit, potasyum karbonat gibi dehidrasyon özelliği olan çözeltilerin emdirilmesi işlemiyle gerçekleşmektedir (Ullmann's Encylopadie der Technischen Chemie, 1957).

Başka bir deyişle kimyasal aktivasyon, çinko klorür, fosforik asit, sodyum hidroksit gibi kimyasalların başlangıç malzemesinden su giderme işlemine bağlıdır. İşlemler 400–1000 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Kimyasalların özütleme (ekstraksiyon) işlemiyle uzaklaştırılmasından sonra geriye gözenekli aktif karbon yapısı kalmaktadır.

Aktif karbon üretimi döner fırın, çok kamaralı fırın, dikey şaft veya akışkan yatak tipindeki fırınlarda gerçekleştirilebilmektedir (Gerhartz, 1986).




Şekil 3.2. Aktivasyon yöntemlerinin şematik gösterimi.

Kullanılan hammaddeye göre elde edilen aktif karbonunu özellikleri değişmektedir. Hammaddenin uçucu madde içeriği ve yoğunluğu elde edilen aktif karbonun özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Odun ve lignin gibi düşük yoğunluklu maddeler yüksek uçucu madde içermektedir. Bunlardan üretilen aktif karbon, düşük yoğunluklu ve büyük gözenek hacimli olması nedeniyle, gaz adsorpsiyonu için uygun olmaktadır.

Hammadde, gerekli olduğu durumlarda asit çözeltisiyle, çözücülerle veya sadece saf su ile yıkanarak aktivasyon sürecini etkilemesi muhtemel safsızlıklardan arındırılır. Yıkama işlemleri ardından hammadde üzerindeki nemin giderilmesi amacıyla kurutma yapılır. Hammaddenin aktivasyon öncesi geçirdiği adımlardan biri de boyutlandırmadır. Bu işlem istenen boyutta ve gözenek yapısında aktif karbon üretilmesi için gereklidir. Hammaddenin tanecik boyutunun üretilen aktif karbonun yüzey alanı, mikro gözenek hacmi gibi önemli özellikleri üzerine etkisi olabilmektedir.

### 3.4.2 Hammaddeler

Yeterli miktarda karbon içeren, kolay elde edilebilen ve düşük maliyete sahip hemen her madde, aktif karbon hammaddesi olarak kullanılabilmektedir. Kullanılacak olan hammaddenin;

- Üretilecek aktif karbon veriminin iyi olması
- İnorganik madde içeriğinin düşük olması
- Maliyetinin düşük ve kolay elde edilebilir olması
- Depolama sürecinde bozulmaması
- Kolay aktive edilebilmesi

kriterlerini sağlaması gerekmektedir (Marsh et al., 1997).

Aktif karbon üretimi için uygun karbon içeriği %40–80 arasındadır. Teknik uygulamalarda odun talaşı, odun, odun kömürü, turba, linyit kullanılmaktadır. Meyve ve yemiş kabukları (hindistan cevizi, fındık, vs.), meyve çekirdekleri, kağıt fabrikası atıkları ve bunların yanı sıra petrol rafinasyon atıkları da nadir olarak geniş yüzey alanına sahip aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır (Aygün 2002). Aktif karbon başlangıç maddeleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Kullanılan başlangıç maddesine göre, aktif karbonun fiziksel ve adsorpsiyon özellikleri değişkenlik göstermektedir. Başlangıç malzemesi seçimi, o malzemenin maliyeti, elde edilebilirliği, kalitesi, mineral madde ve kükürt içeriğine göre belirlenmektedir (Patrick, 1995).

Çizelge 3.1. Ticari olarak aktif karbon üretiminde kullanılan başlangıç maddeleri

| Başlangıç Maddesi | Kullanım (%) |
|---|---|
| Odun | 35 |
| Kömür | 28 |
| Linyit | 14 |
| Hindistan Cevizi Kabuğu | 10 |
| Turba | 10 |
| Diğer | 3 |

Odun, turba ve selüloz içeren diğer maddeler genellikle kimyasal aktivasyonla aktive edilirler. Talaş ve diğer ağaç esaslı malzemelerde de bu şekilde işlem görülmektedir. Pirinç ve mısır sapı ile ilgili pilot ölçekte bir takım çalışmalar yapılmış ancak ekonomik yönden değerli ürün eldesi mümkün olmamıştır.

Kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretilen malzemelerde, aktivasyon işleminde kullanılan çözelti içinde çözünebilen kül miktarlarının düşük olması istenmektedir. Bunun sebebi de; yıkama sonrası geri kazanıma tabi tutulan aktivatörün temizlenmesinin mümkün olmamasıdır. Kötü özellikte yıkanabilir kül içeren malzemelerde (saman gibi) düşük kül miktarı istenmektedir.

Mikro gözenekli aktif karbon üretiminde genellikle yüksek yoğunluğa sahip hammaddeler kullanılmakta ve uzun sürede yavaş bir şekilde aktivasyon işlemi uygulanmaktadır. Makro gözenekli aktif karbon ise hızlı aktivasyon işlemiyle elde edilmektedir. Kimyasal aktivasyon işleminde emdirilen malzemenin özelliklerine bağlı olarak nihai ürün olan aktif karbonun yapısı belirlenebilmektedir.

Gaz maskelerinde veya sürekli adsorpsiyona tabi tutulan alanlarda, yüksek yoğunluk ve mukavemet ihtiyacı nedeniyle yüksek mekanik dayanıma sahip çekirdek kabuklarından elde edilen kömürler kullanılmaktadır. Bu tür işlemlerde Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen koklar veya yoğunluğu artırmak için basınç altında şekillendirilmiş, ince öğütülmüş hammaddeler kullanılmaktadır. Parça veya pres ürünü hammaddeler aktivasyon sonrası parçalanmak suretiyle kullanılmaktadır. Renk giderme işlemlerinde kullanılan aktif karbonlar genellikle düşük yoğunluklu malzemelerden (odun kömürü, turba, talaş vb.) üretilmektedir (Aygün, 2002). Genel olarak aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerin özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir (Marsh et al., 1997).

Çizelge 3.2. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerin özellikleri (Marsh et al., 1997)

| Hammadde | Karbon (%) | Uçucu Miktarı(%) | Yoğunluk ($g/cm^3$) | Kül Miktarı(%) | Üretilen Aktif Karbon Özellikleri |
|---|---|---|---|---|---|
| Yumuşak Odun | 40-45 | 55-60 | 0,4-0,5 | 0,3-1,1 | Yumuşak, Toplam gözenek hacmi büyük |
| Sert Odun | 40-42 | 55-60 | 0,55-0,80 | 0,3-1,2 | Yumuşak, Toplam gözenek hacmi büyük |
| Selüloz | 35-40 | 58-60 | 0,3-0,4 | - | Yumuşak, Toplam gözenek hacmi büyük |
| Kabuklar | 40-45 | 55-60 | 1,4 | - | Sert, Toplam mikro gözenek hacmi büyük |
| Linyit | 55-70 | 25-40 | 1,0-1,35 | 5-6 | Sert, Toplam gözenek hacmi küçük |
| Yumuşak Kömür | 65-80 | 20-30 | 1,25-1,5 | 2-12 | Orta sertlikte, Toplam gözenek hacmi orta büyüklükte |
| Petrol Koku | 70-85 | 15-20 | 1,35 | 0,5-0,7 | Orta sertlikte, Toplam gözenek hacmi orta büyüklükte |
| Sert Kömür | 85-95 | 5-10 | 1,5-1,8 | 2-15 | Sert, Toplam gözenek hacmi büyük |

Aktif karbon hazırlanması fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere başlıca iki yöntem ile gerçekleştirilmektedir. Hammadde, başlangıç özelliklerine bağlı olarak aktivasyon öncesi çeşitli işlemlere de tabi tutulabilmektedir.

### 3.4.3 Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon işlemi iki aşamada gerçekleştirilmektedir; karbonizasyon ve aktivasyon.

### 3.4.3.1 Karbonizasyon

Karbonizasyon, hammadde içerisindeki nemin ve uçucu maddenin inert ortamda giderilmesi sonucunda temel gözenek yapısının oluştuğu bir işlemdir. Karbonizasyon sonucunda, ürünün karbon içeriği ve mineral maddenin özelliğine göre kül içeriği göreceli olarak artmaktadır.

Kaliteli ve verimli karbonize ürün elde etmek için önemli parametreler; ısıtma hızı, sonuç sıcaklık, sonuç sıcaklıkta kalma süresi, hammaddenin doğal ve fiziksel durumudur. Düşük ısıtma hızı ile piroliz sonucunda, düşük uçucu madde giderme ve yüksek katı ürün (char) verimi elde edilebilmektedir. Çünkü dehidrasyon artmakta ve polimerik bileşenler daha kararlı olmaktadır. Char'ın mikro gözenekliliğinin, piroliz işlemindeki ısıtma hızından ve hammaddenin bileşiminden bağımsız olduğu görülmüştür (Mackay and Robertsm, 1982). Temel mikro yapı 500 °C'de oluşmaktadır. Bu gözeneklerin bazıları oluşan piroliz ürünleri yüzünden başlangıçta kullanılamaz hale gelmekte, ancak yüksek sıcaklık uygulanarak tekrar kullanılabilir hale getirilebilmektedir. Yukarıda bahsedilen faktörler sonuç ürünün kalitesini ve aktivasyonunu etkilemektedir.

Karbonizasyon süreci şu özellikleriyle dikkate alınır (Girgis et al., 2002);

a) Hetero atomların ve uçucu bileşenlerin giderimi ile karbonla zenginleşmesi,
b) İç alanın genişletilmesi veya uçucu maddenin uzaklaştırılması ile alan açılması,
c) Karbonca zenginleşen maddede çapraz bağların oluşarak maddenin sertlik ve dayanaklılığının (rijitlik) gelişmesi.
d) Sınırlı iki boyutlu grafit yapısının artan sıcaklıkla birlikte gözenek gelişimine son vermesi.

### 3.4.3.2 Aktivasyon

Aktivasyon işleminde, karbonizasyon süresinde oluşmuş olan gözeneklerin hacmi ve yarıçapı artar ve yeni gözenekler oluşur. Gözeneklerin yapısını ve

gözeneklerin boyut dağılımını karbonizasyonun koşulları ve hammaddenin yapısını belirler.

Aktivasyon amacıyla kullanılan maddenin aktif oksijen içeriği, karbon iskeletin reaktif kısmını etkilemektedir. Aktivasyon işleminde sağlanan aktivasyon derecesi, aktivasyon sıcaklığına ve kullanılan gazın yapısına bağlıdır. Karbon iskeletin bozunması, söz konusu yüzeyin farklı bölümlerinde farklı hızlarda meydana gelmektedir.

Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktive edici maddeler genellikle su buharı, $CO_2$ veya yanma gazı ürünleri olmakla beraber klor, kükürt buharları, $SO_2$, amonyak ve diğer bazı gazlar da nadiren de olsa aktivasyon amacıyla kullanılabilmektedir. Endüstriyel uygulamalarda buhar ve $CO_2$ en çok karşılaşılan fiziksel aktive edici maddelerdir.

Buhar ile gerçekleştirilen aktivasyonda, karbonun su buharı ile olan en temel tepkimesi endotermiktir ve stokiyometrik tepkime denklemi şu şekilde yazılabilir:

$$C_{(katı)} + H_2O_{(buhar)} \rightarrow H_{2(gaz)} + CO_{(gaz)} - 129{,}7\ kJ \qquad (3.1)$$

Bu tepkime, sadece aktivasyon açısından değil, su gazı üretimini de kapsaması nedeniyle oldukça geniş ölçüde incelenmiştir. Ancak, mekanizma tam olarak aydınlatılmamıştır. Karbonlu maddenin önemli ölçüde farklılıklar gösterebilmesi ve karbonlu malzeme içerisindeki safsızlıkların katalitik etkiler yapması, maddenin gözenekliliğinin farklı olması gibi sebeplerden ötürü, bu konu ile ilgili elde edilen sonuçlar önemli ölçüde farklılıklar göstermektedir.

Karbon ile su buharı tepkimesi, $H_2$ gazının mevcudiyetinden olumsuz yönde etkilenmektedir. Bununla birlikte CO gazının ortamdaki varlığının önemli olmadığı belirtilmektedir (Bansal et al., 1988). Buharla gerçekleştirilen tepkimede ürün olarak açığa çıkan $H_2$ gazı karbon yüzeylerin aktif merkezleri tarafından adsorplanması nedeniyle, tepkime hızını yavaşlatmaktadır.

Buhar ile aktivasyon, oksijensiz ortamda 750–950 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Ortamda oksijen olmasının istenmemesinin nedeni, bu sıcaklıklarda oksijenin karbon yüzeyine şiddetle hücum etmesi ve yüzey kütle azalımı ile ürün miktarını azaltmasıdır. Karbonun buhar ile tepkimesi, alkali metal oksit ve karbonatlar ile katalizlenebilmektedir.

Karbondioksit ile gerçekleştirilen aktivasyonda ise, karbonun $CO_2$ ile olan en temel tepkimesi endotermiktir ve stokiyometrik tepkime denklemi şu şekilde yazılabilmektedir (Merameri et al., 2000):

$$C_{(katı)} + CO_{2(gaz)} \rightarrow 2\ CO_{(gaz)} - 163{,}2\ kJ \quad (3.2)$$

Bu tepkimenin, aşağıda belirtilen tepkime mekanizmalarına göre gerçekleştiği belirtilmektedir (Smisek and Cerny, 1970).

Mekanizma- I

$$CO + CO_2 \rightarrow C(O) + CO \quad (3.3)$$

$$C(O) \rightarrow CO \quad (3.4)$$

$$CO + C \longleftrightarrow C(CO) \quad (3.5)$$

Mekanizma – II

$$C + CO_2 \longleftrightarrow C(O) + CO \quad (3.6)$$

$$C(O) \rightarrow CO \quad (3.7)$$

Bu iki mekanizmanın arasındaki temel farklılık, CO'in olumsuz etkisinin açıklanmasından kaynaklanmaktadır. CO, hem aktif merkezler tarafından kimyasal olarak adsorplanmakta, hem de geri tepkimenin hızını artırmaktadır. Tepkime hızı, serbest aktif kısımların sayısına bağlıdır.

Birinci mekanizmada (3.3) nolu denklemini geri tepkime hızının ihmal edilebilir düzeyde olduğu ve CO'in olumsuz etkisinin, aktif kısımların denklem (3.5)'te gösterildiği şekilde, adsorplanmış CO ile bloke edilmesinden kaynaklandığı ileri sürülmektedir. 2. mekanizmaya göre, (3.3) tepkimesinin geri tepkime hızının önemli olduğu ve CO'in etkisinin (3.6) nolu denkleme göre tepkimenin denge durumu ile açıklanmaktadır. (3.4) nolu tepkimenin çok yavaş ilerlediği hemen hemen konu ile ilgili araştırma yapan bütün çalışmacılar tarafından kabul edilen bir durumdur.

$CO_2$ ile aktivasyon, buhar ile gerçekleştirilen aktivasyondan daha yüksek sıcaklık gerektirmektedir (850-1100 °C). $CO_2$ ile tepkimesinde kullanılabilecek katalizörler alkali metal karbonatlardır. $CO_2$ ile aktivasyonun endüstriyel uygulamalarında, aktivasyonda kullanılan gaz, içerisine bir miktar buhar ilave edilmiş baca gazı karışımıdır.

### 3.4.4 Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işlemi, genel olarak, kimyasal aktifleyici bir madde ile hammaddenin belirli bir sıcaklıkta bozundurulması esasına dayanmaktadır.

Kimyasal aktivasyon sürecinde hammadde dehidrasyon maddesi ve oksitleyici ortam olarak fonksiyon gösteren bir aktive edici madde ile karıştırılır. Kimyasal aktivasyon sürecinde çinko klorür, fosforik asit, alüminyum klorür, magnezyum klorür, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit gibi birçok madde aktivasyon maddesi olarak kullanılabilir, fakat bunlardan en sık kullanılanları çinko klorür, potasyum hidroksit ve fosforik asittir.

Lignoselülozik yapıların karbonizasyonu sırasında yapıda büzülme meydana gelmektedir. Karbonizasyon sırasında meydana gelen bu boyut değişimi kimyasal aktivasyon sürecinde daha büyük önem kazanmaktadır. Çünkü aktivasyon maddesi yapıların içerisine nüfuz ederek artan sıcaklıkla birlikte beklenen büzüşmenin olmasını engeller. Yani aktivasyon maddesi mikro gözeneklilik oluşumu sırasında bir kalıp gibi davranış gösterir (Monolina-Sabio and Rodrıguez-Reinoso, 2004).

Kimyasal aktivasyon sürecinde oldukça düşük süreç sıcaklığının bir sonucu olarak grafitik bazal yüzeyler bulunmaz. Onun yerine her tanecik, kısmen aromatik, kısmen alifatik organik molekül ya da neredeyse sonsuz sayıda farklı monomerlerden oluşan çapraz bağlı polimerler olarak bulunabilir. Böylece mikro gözeneklerdeki duvarlar bile düzgün olmayıp pürüzlü bir durum gösterir ve çok miktarda farklı cinsten atomlar (en çok oksijen) içerir (Küçükgül, 2004).

Kimyasal aktivasyon sürecinin mekanizması kullanılan aktivasyon maddesine göre farklılık göstermektedir. Dolayısıyla kimyasal aktivasyon sürecine etki eden parametreler de kullanılan aktivasyon maddesine bağlı olmaktadır. Örneğin lignin ile

yapılan çalışmalarda $ZnCl_2$ ve $H_3PO_4$ için en uygun aktivasyon sıcaklığı 500–600°C arasında belirlenirken; NaOH, KOH, $K_2CO_3$ ve $Na_2CO_3$ gibi alkali metal içeren aktivasyon maddeleri için bu değer 500–800°C arasında olduğu belirlenmiştir.

Alkali metal içeren bileşiklerle yapılan aktivasyon işlemlerinde elde edilen aktif karbonların yüzey alanı 2000 $m^2/g$ civarındadır ve bu değerler ticari aktif karbondan oldukça yüksektir (Hayashi et al., 2000).

Kimyasal aktivasyon yönteminin üstünlükleri:

- Aktivasyon genel olarak tek adımda gerçekleştirilmektedir,
- Fiziksel aktivasyona oranla daha düşük aktivasyon sıcaklığı gerektirmektedir,
- Fiziksel aktivasyona oranla daha düşük aktivasyon süresi gerektirmektedir,
- 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.

Kimyasal aktivasyon işleminde önemli bir faktörde susuz aktivasyon maddesinin, başlangıç kuru maddeye ağırlıkça oranı şeklinde tanımlanan emdirme derecesidir. Hammadde ile aktive edici madde, karbonizasyon sürecinden önce aşağıdaki şekillerde muamele edilebilmektedir.

- Hammadde ile aktive edici maddenin fiziksel olarak doğrudan karıştırılması
- Hammadde ile aktive edici maddenin belirli bir derişimindeki çözeltisinin karıştırılması
- Hammadde ile aktive edici maddenin birlikte yoğrularak hamur haline getirilmesinden sonra 110 °C'de kurutulması.

Hammadde ve aktive edici maddenin doğrudan olarak karıştırılması, daha ziyade toz aktif karbon üretimi sürecinde uygulanır. Tanecikli aktif karbon üretiminde genellikle çözeltiden emdirme yöntemi tercih edilir. Zira bu tür aktif karbon üretiminde aktive edici madde ve tanecik teması daha büyük önem kazanmaktadır. Örneğin yapılan bir çalışmada (Monolina-Sabio and Rodrıguez-Reinoso, 2004) hammadde tanecikleri aktive edici madde çözeltisi ile 85°C'de buharlaşma olmadan karıştırılmış ve böylece taneciklerin hidrasyonu sağlanmıştır. Bu sayede aktive edici maddenin hammaddenin iç kanallarına girişi daha etkin şekilde sağlanmıştır. Bu işlemin ardından çözeltinin kısmi veya tam buharlaştırılması ile aktive edici maddenin taneciklerin iç yüzeyini kaplanması sağlanmıştır.

Aktive edici madde çözeltisi ve hammadde taneciklerinin oda sıcaklığında karıştırılarak bir süre bekledikten sonra ısıl işleme tabi tutulması da uygulanan emdirme yöntemleri arasındadır (Budinova et al., 2006)

## 3.5 Fiziksel Özellikleri

### 3.5.1 Yüzey alanı

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Aktif karbonun yüzey alanı, BET (Brunauer–Emet–Teller) yöntemiyle belirlenir (Kroschwitz, 1992). Bu yöntemde adsorplanan madde olarak genellikle azot gazı kullanılmaktadır. BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntem olup, gazın bir katı yüzeyinde oluşturduğu fiziksel olarak soğurulmuş tek tabaka prensibini temel alır. Farklı basınçlarda katı numune yüzeyine soğurulan gaz karışımı miktarlarından sonuca gidilir (Suzuki, 1989).

### 3.5.2 Gözeneklilik (Porozite)

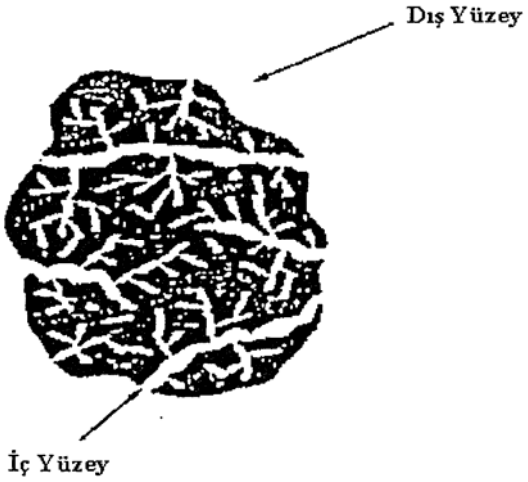
Aktif karbonun diğer bir önemli özelliği olağanüstü yaygın gözenek yapısıdır (Kroschwitz, 1992). Aktif karbonun porozitesinin belirlenmesinde en fazla kullanılan yöntemler gaz adsorpsiyonu ve cıvalı porozimetredir. Aktif karbonda porozite oluşumu aşağıdaki adımları içermekterdir (Aygün, 2002);

- Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla öncelikle $H_2O$, $CO_2$, $CH_4$, $CH_3OH$ gibi küçük moleküller uzaklaşmaktadır.
- Bu çıkan küçük moleküllerin yerine mikro gözenekler oluşmaktadır.
- Gaz halinde uzaklaşan maddeler, katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikrokanallar açarlar.
- Bu esnada çapraz bağlı selülozik ana yapı asla erimez.
- İddiaya göre karbonizasyon sıcaklığı artırıldığında, tek karbon atomların hareketiyle hexagonal 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.
- Fakat bu süreç mükemmellikten uzaktır ve karbon yapısı ilk şekillendiğinde birçok hata içermektedir. Oluşan karbon yapısı tabakasal değildir ve bu yüzden paralelliği yoktur.
- Selülozik yapının parçalanması ve karbon yapısı olarak yeniden düzenlenmesinde her ana polimer farklı bir tepkime izler. Bundan dolayı aktif karbon yapısı hala modellenememiştir.

Aktif karbonda gözenek boyutu aralığı moleküler boyuttan büyük taneciklerde mm boyutuna kadar değişebilmektedir (Aygün, 2002). Mikro gözenekler (<2 nm) aktif karbonların daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına katkıda bulunmakta, gazlar ve yaygın kullanılan çözücüler gibi küçük boyutlu moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Bu sayede bir gaz karışımından küçük moleküllü gaz fraksiyonunu seçici olarak filtre etmek mümkündür. Mezo gözenekler (2-50 mm) renkli moleküller gibi daha geniş moleküllerin adsorplanması için önemlidir ve aktif karbon yapısında büyük oranda bulunmaktadır. Makro gözeneklerin (>50 nm) adsorpsiyon için önemsiz olduğu düşünülür. Makro gözeneklerin asıl görevleri adsorplanan moleküllerin geçişini sağlayan ana yollar olarak hizmet etmektir (Patrick, 1995). Şekil 3.3'te aktif karbonun şematik olarak gözenek yapısı görülmektedir (Marsh et al., 1997). Tanecikli aktif karbonun kesit görüntüsü şekil 3.4'te verilmiştir (Roy, 1995).




Şekil 3.3. Aktif karbonun gözenek yapısı (şematik olarak) (Roy, 1995).




Şekil 3.4. Tanecikli aktif karbonun kesiti (Roy, 1995).

Aktif karbonun diğer önemli özelliklerinde biri de tane boyut dağılımıdır (Gerhartz, 1986). Adsorpsiyon hızı tane boyutuyla ters orantılıdır, bununla birlikte tane boyutu azaldığında akışkan yataklarda basınç düşüşü artar (Grayson, 1978). Öte yandan topak veya taneciklerin belirli bir kırılma dayanımına sahip olmaları gerekmektedir (Gerhartz, 1986).

Yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve tane boyut dağılımına ek olarak gözenek hacmi, yoğunluğu, aşınma dayanımı ve sertlik ticari aktif karbonun diğer önemli özellikleridir (Kroschwitz, 1992).

**3.6 Kimyasal Yapısı ve Özellikleri**

Serbest elektronların (özellikle polar ve polorize olabilen maddeler) varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini etkilemektedir. Aktif karbon, oksijen ve hidrojenle bağ yapmış elementleri içermektedir. Bu elementler hammaddeden gelebilmekte veya ideal olarak gerçekleştirilemeyen karbonizasyon sonucunda ortaya çıkmakta ve aktivasyon sürecince yüzeyle kimyasal bağ yapmaktadır. Mineral madde yapısı, aktif karbonun özelliklerini etkilemektedir. Mineral madde yapısı, aktif karbonun cinsine ve bileşimine göre değişmektedir. Elektrolit olmayan çözeltilerin adsorpsiyonunda mineral maddenin küçük miktarları bile önem taşımaktadır.

Aktif karbonun x–ışın difraksiyon paterni, onun grafit yapılı çok küçük kristallerden oluştuğunu göstermiştir. Bununla beraber karbonun grafit yapısındaki tipik üst üste olan tabakalar yoktur. Aktif karbon yapısında kristaller sadece 0,7–1,1 nm kalınlığında ve 2 – 2,5 nm genişliğindedir ki bu da grafitte gözlenen yapıdan oldukça küçüktür. Kristaller arası boşluklar ise amorf yapıdaki karbonlar tarafından doldurulmaktadır. Bu atomlar diğer atomlarla (özellikle oksijen) üç boyutlu bağlar kurmuş haldedir. Karbonun düzensiz dizilişi sayısız çatlak ve yarıkla parçalanmıştır ki bu parçalanmalar genellikle silindirik yapıdaki gözeneklerin (porların) oluşumunu sağlar. Bünyede bulunan büyük miktardaki mikro gözenekler, aktif karbona geniş bir iç yüzey alanı sağlar. Bu da adsorpsiyon özelliklerinin temelini oluşturmaktadır (Gerhartz, 1986). Bununla birlikte aktif karbonlar yaklaşık %20 mineral içerebilir. Bu maddeler kül veya yanma sonrası kalan madde olarak da tanımlanmaktadır. Aktif karbonun yapısı, kullanılan başlangıç maddelerine göre farklılıklar göstermektedir. Bunlara bağlı olarak aktif karbon yapısında silika, alkali ve toprak alkali bileşikler bulunabilir.

Aktif karbonun üretiminin bir parçası olan yüzey oksidasyonu, hidroksil, karbonil ve karboksilik gruplar aracılığıyla karbona amfoterik özellik sağlar ki bu da yüzeyi aside karşı bazik veya baza karşı asidik karakterli yapar (Kroschwitz, 1992).

## 3.7 Aktif Karbonun Sınıflandırılması

Aktif karbonun özellikleri, yüzey karakteristikleri ve davranışları göz önünde bulundurularak sınıflandırılması karmaşık bir işlemdir. Zira sadece, örneğin yüzey alan gibi tek bir özelliğe göre sınıflandırma yapmak aktif karbonun kalitesi hakkında yeterli fikir vermez. Çünkü adsorplanan molekülün büyüklüğü değiştikçe, kullanılır yüzey alanı da değişmektedir. Buna rağmen, yüzey alanı ve gözenek yapısı ile ilgili bilgiler, karşılaştırma amacıyla kullanılabilmektedir. Aslında adsorpsiyon kapasitesi, aktif karbonunu kalitesi hakkında fikir verebilecek tek parametre olarak değerlendirilebilmektedir.

### 3.7.1 PAC (Toz aktif karbon)

Baskın olarak 0,18 mm'den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Başlıca sıvı faz uygulamalarda ve baca gazı arıtımında kullanılır. Bu tip aktif karbonunu geniş yüzey alanı ve küçük yayınım mesafesi vardır. Çözelti fazı adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. Kullanımı oldukça kolaydır. Karbon, çözeltiye eklenir, karıştırılır, kısa bir süre temas ettirilir (5–30 dak.) ve filtrasyonla ayrılır. Bu gruba giren aktif karbonlar, tıbbi uygulamalar ve renk giderme için kullanılmaktadır.

### 3.7.2 GAC (Tanecikli (granüler) aktif karbon)

0,2–5 mm aralığındaki boyutlardaki düzensiz şekillerdeki parçacıklar halindedir. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılır. Toz aktif karbona göre daha büyük tanecik boyutu ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptir. Gaz ve sıvı adsorpsiyonu uygulamalarında tercih edilmektedir. Tanecik boyutu uygulama sürecine göre değişir.

### 3.7.3 Pellet AC (Topak (pellet) aktif karbon)

Basınçla sıkıştırılmış ve 0,8–5 mm çapında silindirik yapıdadır. Düşük basınç düşüşü sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır (Küçükgül, 2004).

### 3.7.4 Küresel aktif karbon

Katori ve çalışma arkadaşları ile Nagai ve çalışma arkadaşları katrandan küresel aktif karbon üretmişlerdir. Katran, naftalin ve tetralin içerisinde eritilerek küresel aktif karbon elde edilmektedir. Bu küreler nafta çözücüsü ile temas ettirilmekte ve naftalin ekstrakte edilmektedir. Bu şekilde gözenek yapısı oluşturulmaktadır. Bu gözenekli küreler ağırlıkça %30 oksijen içeren oksidasyon gazlarının varlığında 373 – 673 K arasındaki bir sıcaklığa ısıtılmaktadır. Katran küreler, oksijenin %10'unu kimyasal olarak adsorplar. Okside küreler, amonyak ile 423 – 973 K sıcaklıkları arasında ısıtılır. Daha sonra $CO_2$ veya buharla aktive edilir. Bu karbonların yüksek mekanik dayanıklılığı vardır ve $SO_2$, $NO_2$ adsorpsiyon kapasitesi çok yüksektir (Katori et al., 1977; Nagai et al., 1975)

### 3.7.5 Emprenye karbonlar

İyot (Sterp et al., 1978), gümüş (Piccione and Urbanic, 1966), alüminyum, magnezyum, çinko, demir, lityum, kalsiyum (Zall, 1975), ketonlar (Urbanic and Sutt, 1973), tersiyer aminler (Dietz and Blachly, 1977) içeren karbonlar kullanılarak hazırlanırlar. Örneğin; iyotla emprenye edilmiş aktif karbonlar, gazlardan $SO_2$ ve $H_2S$'in uzaklaştırılmasında soğurgan olarak kullanılmaktadır.

### 3.7.6 Polimer kaplanmış aktif karbon

Fennimore ve çalışma arkadaşlarının, pürüzsüz ve geçirgen bir "biocompatible" polimeri, gözenekli karbonların etrafına ince tabaka halinde kaplayarak elde ettikleri aktif karbondur (Fennimore et al., 1978).

### 3.7.7 Karbon moleküler elek (KME)

Aktif karbon düzgün ve dar bir mikro gözenek yapısında üretildiğinde karbon moleküler elek etkisine sahip olmaktadır. Bu tür aktif karbon üretiminde hammadde ve aktivasyon koşullarının seçimi büyük önem kazanmaktadır. En yaygın uygulama alanı ayırma işlemleridir. Özellikle havadaki oksijen ve azot gazının ayrılması küçük mikro

gözenekler üzerinde farklı hızlarla difüzyonundan faydalanılarak sağlanabilmektedir (Suzuki, 1990). KME gözenekleri birkaç Årgstrom çapındaki gözeneklerden oluşur. Zeolitlerle karşılaştırıldığında KME, birkaç avantajlı özellik gösterir;

- Düzlemsel olarak moleküller için mükemmel şekil seçiciliğe sahiptir.
- Yüksek hidrofobik özellikler gösterir.
- Yüksek sıcaklık ve korozyon dayanıma sahiptir.

Bu nedenle zeolit kullanılmayan yerlerde KME kullanılabileceği düşünülmektedir. Önemli olan nokta istenen gözenek boyutunda KME hazırlanabilmesidir. KME'in gözenek oluşumu tamamıyla anlaşılamadığından ve günümüzdeki KME üretim teknolojisi kesin gözenek kontrolü sağlayamadığından KME kullanımı zeolit kullanımı kadar yaygın değildir (Kyonati, 1999).

### 3.7.8 Aktif karbon lifi

Aktif karbon lifleri; fenolik reçine, poliakrilik reçine, viskon gibi sentetik liflerin yüksek sıcaklık ve inert atmosferde karbonizasyonu ve ardından dikkatlice aktivasyonu ile elde edilen yapılardır. Elde edilen bu yapının diğer aktif karbonlara göre başlıca üstünlükleri;

- Dar ve düzgün mikro gözenek yapısı ile soğurulacak faz ile daha kolay etkileşim sağlaması,
- Küçük ve düzgün lif yarıçapı ile daha hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyon sağlaması,
- Grafitik yapısı sayesinde daha yüksek elektrik iletkenliğine ve daha yüksek sıcaklık dayanımına sahip olması,
- Daha kuvvetli ve elastik yapısıyla kağıt ve giysi gibi farklı uygulama alanlarında kullanılabilmesi (Yang, 2003).

Tüm bu özellikleriyle aktif karbon liflerin gelecekte çok geniş kullanım alanlarına sahip olacakları düşünülmektedir.

## 3.8 Aktif Karbonun Uygulama Alanları

### 3.8.1 Gaz fazı uygulamaları

Gaz faz uygulamalarında 1000–2000 $m^2/g$ yüzey alanına sahip, sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlardan daha yüksek yoğunluğa sahip tanecikli 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 (Grayson, 1978). Gaz faz uygulamaları, toplam aktif karbon kullanımının %20'sini oluşturmaktadır (Kroschwitz, 1992). En geniş uygulama alanları; çözücü geri kazanımı, koruyucu filtreler ve otomobillerdeki emisyon kontrol ekipmanlarıdır (Patrick, 1995; Grayson, 1978).
Çizelge 3.3'te aktif karbonun gaz fazdaki kullanım alanları görülmektedir.

#### 3.8.1.1 Çözücü geri kazanımı

Aktif karbonun endüstriyel alandaki önemli uygulamalarından biri çözücü geri kazanımıdır (Patrick, 1995). Aktif karbonla çözücünün geri kazanıldığı sistemler hızlı ve etkili çalışmaktadır. Çözücünün kazanımı %85–95 oranında sağlanmaktadır (Hassler, 1967). Organik bileşikler, uçuculuk ve çözücülük gibi özellikleri sayesinde boya, yapıştırıcı, polimerler ve patlayıcıların üretimi, kuru temizleme, tohumlardan yağ çıkarma gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Organik çözücülerin yüksek uçuculuk özellikleri, atmosfere doğrudan verildiğinde yangın, patlama ve sağlık problemleri gibi olumsuz sonuçlara yol açabilmektedir. Buhar toplama ve çözücülerin geri kazanımı sayesinde bu problemlerin çözülmesi ve çözücülerin yeniden kullanımı ile uygulamalar daha ekonomik hale getirilebilmektedir. Aktif karbonlar, adsorpsiyon ve sonrasında desorpsiyon (genellikle periyodik süreçlerde) ile çözücülerin geri kazanımı için etkin olarak kullanılmaktadır. Çözücü yüklü hava, aktif karbon yatağından geçirilir. Bu sırada soğurulan çözücüler, daha sonra buhar kullanılarak desorbe edilir, temiz hava atmosfere verilirken, çözücü yüklü buhar ikinci soğurgana gider. Bundan sonra ise düşük basınçlı buhar ile desorbe edilen çözücü, yoğuşturulur ve

Çizelge 3.3. Aktif karbonun buhar faz uygulamaları (Bansal et al., 1988)

| ENDÜSTRİ | TANIMI | TİPİK KULLANIMI |
|---|---|---|
| Çözücü Geri Kazanımı | İşlemin ekonomisini optimize etmek ve buhar emisyonlarının kontrolü için organik çözeltilerin geri kazanımı | Asetat fiberler (aseton), Eczacılıkla ilgili uygulamalar (metilen klor), film kaplama ve boya (etil asetal), manyetik bant |
| Karbondioksit | Fermantasyon işlemlerinde karbondioksit saflaştırılması | Aminlerin, merkaptanların ve alkollerin adsorpsiyonu |
| Endüstriyel Havalandırma | Organik buharların adsorpsiyonu | |
| Atık İmha | Evsel, kimyasal ve klinik atıkların yüksek sıcaklıkta yakarak imhası | Baca gazlarından dioksinlerin ve ağır metallerin uzaklaştırılması |
| Sigara | Ağızlıkta toz ve tanecikli filtreler | Tadı ve kokusunun kontrolü veya sigara dumanındaki zararlı elementlerin bazılarının ekstraksiyonu (özütlemesi) |
| Şartlandırma | Isıtma ve havalandırma | Havaalanları, ofisler |
| Kompozit Fiberler | Köpük / lifli bileşenler içinde toz aktif karbonun emprenyesi | Gaz maskeleri, suyun işlenmesi, ayakkabı içi koku gidericileri |
| Koku Gidericisi | İstenmeyen kokuların giderilmesi | Filtre birimleri |

damıtma veya faz ayrılması yoluyla ayrılır. Daha sonra çözücü sisteme geri beslenir (Patrick, 1995).

Çözücü geri kazanımı için kullanılan aktif karbonların yapısı çoğunlukla mikro gözeneklidir. Mikro gözenekler, hava içinde düşük derişimlerde bulunan aseton gibi küçük buhar moleküllerini yakalamak için güçlü adsorpsiyon özellikleri sağlarlar. Son

Çizelge 3.4. Çözücü geri kazanımı

| **Endüstri Alanı** | **Çözücü** |
|---|---|
| Plastik Film ve Folyo | Eter, aseton, metil etil keton, alkoller, metil klorür, tetrahidrofuran |
| Baskı | Toluen, triklor etan, n – hekzan, petrol eteri |
| Lastik, Kauçuk | Benzen, toluen, petrol eteri |
| Kuru Temizleme | Tetrakloretan, floroklorohidrokarbon |
| Sentetik Deri ve Fiberler | Alkol, aseton, esterler, hekzan, toluen, dimetilformamit |
| Yapıştırıcılar | Petrol eteri, hekzan, toluen |

yıllarda, benzen ve siklohekzanon gibi daha ağır buharların geri kazanım esnasında mikro gözeneklerden uzaklaştırılması zor olduğundan, daha çok mezo gözenekli aktif karbonlar kullanılmaya başlanmıştır (Kroschwitz, 1992). Çeşitli endüstriyel uygulamalarda çözücü kazanımına ilişkin örnekler Çizelge 3.4'te verilmiştir (Gerhartz, 1986).

### 3.8.1.2 Koruyucu filtreler

***Askeri alanda***

İlk olarak 1. Dünya Savaşı sırasında Almanlar'ın, klor gazı kullanmalarından dolayı koruyucu filtre ihtiyacı doğmuştur. Bu amaçla tanecikli aktif karbon içeren gaz maskeleri üretilmiştir. Kimyasal savaş tehlikesinin devam etmesi gaz maskelerinin daha da gelişmesine olanak sağlamıştır.

Aktif karbon aynı zamanda cilt üzerinden insan vücuduna nüfuz eden sinir gazlarına karşı da koruma sağlamaktadır. Bunun için hızlı ve etkin adsorpsiyona izin verecek şekilde ince veya fiberler şeklinde aktif karbon içeren koruyucu giysiler kullanılmaktadır (Patrick, 1995).

***Endüstriyel alanda***

Askeri alanda olduğu gibi endüstride çalışanlar da zararlı gazlarla karşılaşabilirler. Askeri alanda kullanılan teknoloji endüstriyel alanlara da adapte edilmektedir. Havadaki kirleticileri adsorplamak için maksimum adsorplama kapasitesine sahip aktif karbon filtreler havalandırma ünitelerinde kullanılabilmektedirler (Patrick, 1995). Örneğin barut, plastik endüstrileri, boya ve vernik endüstrileri, suni deri endüstrileri gazları gibi, atmosfer için kirlilik yaratan gazların tutulmasında kullanılmaktadır.

Havanın temizlenmesi için, 10 ppm altındaki kirlilik derişimlerinde (genellikle 2–3 ppm) levha şeklinde karbon fiberler kullanılabilmektedir. Bu filtrelerle uzun süre çalışılabilmektedir. Fakat rejenerasyonu pahalıdır. Hava kirlilik kontrolü, kirlilik derişimi arttıkça farklı adımlarla gerçekleştirilir. Etkinliğini kaybeden karbonlar buhar, hava veya toksik olmayan gazlarla rejenere edilebilmektedir. Mikro gözenekliliği yüksek karbonlar, yaşam alanlarındaki düşük kirlilik derişimine sahip havanın temizlenmesi için uygundur. Atmosferdeki kirliliği kontrol için kullanılan aktif karbonlarda 10–500 ppm arasında değişen derişimlerde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip karbonlar kullanılmalıdır. Bu karbonların gözenek yarıçaplarını belirlemek zordur. Fakat mezo ve süpermikro gözenek dağılımı tercih edilmektedir (Bansal et al., 1988).

***Nükleer alanda***

İyot bileşikleriyle doyurulmuş aktif karbon atmosferdeki radyoaktif iyot bileşiklerini uzaklaştırmak için kullanılır. Bu işlem izotop değişimiyle olmaktadır. Bazı ülkelerde tetraetilendiamin (TEDA) ile doyurulmuş aktif karbon kullanılır. Bu durumda radyoaktivite yüklenmiş iyot bileşenleri tuz formunda uzaklaştırılmaktadır (Gerhartz, 1986).

Diğer uygulamalar nükleer termik santrallerden gelen kripton ve ksenon radyonükleoidlerin kontrolünü içeren fiziksel adsorpsiyona dayanır. Kısa süreli yaşayan izotopların radyoaktif bozunmasına izin vererek adsorplanmalarını sağlamak için gazlar aktif karbondan geçerken yeteri kadar bekletilmektedir. Bu amaçla yüksek miktarda

mikro gözenek içeren Hindistan cevizi kabuğu veya kömür esaslı aktif karbon kullanılmaktadır (Patrick, 1995; Kroschwitz, 1992). Aktif karbonun yenilenmesi (regeneration) işlemine radyoaktif bozunma bittikten sonra başlanılabilir (Patrick, 1995).

### 3.8.1.3 Gaz saflaştırma

Kimyasal endüstrilerde saf gazların üretimi, zehirli gazlara karşı koruma, havalandırma sistemleri, sıkıştırılmış havadaki kompresör yağlarının uzaklaştırılması ve kirli havanın saflaştırılması gibi birçok gaz saflaştırma sürecinde aktif karbon kullanılmaktadır. İstenmeyen gazlar veya buharlar aktif karbon üzerine adsorplanır. Katalizörler veya hassas moleküler elekler üzerinden geçmeden önce gazlardan hidrokarbonatların uzaklaştırılmasında aktif karbon kullanılmaktadır.

Hidrojen sülfür, potasyum iyodürle doygunlaştırılmış aktif karbon ile oksijenli ortamda elementel kükürde dönüştürebilir. Bu tepkime kirli havanın saflaştırılması için endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu süreç karbon disülfür geri kazanımıyla birleştirilir.

Karbon oksisülfür, karbon disülfür ve tiyoller gibi organik sülfür bileşikleri; yüksek sıcaklıklarda alkali karbon üzerinde aşırı oksijen içeren nemli gazlardan uzaklaştırılır (Gerhartz, 1986)

Kömür, yağ, doğal gaz gibi fosil yakıtlarda az miktarda cıva bulunmaktadır. Bu yakıtların, ısı ve enerji üreten tesislerde kullanılmasıyla zehirli cıva buharları açığa çıkmaktadır. Kükürtle doygunlaştırılmış tanecikli aktif karbon, kirlenmiş gazlardan karbon üzerinde cıvadisülfür şeklinde cıvanın uzaklaştırılmasında etkin olarak kullanılmaktadır (Patrick, 1995).

Gaz ayrımı ve saflaştırılmasındaki diğer kullanım alanları ise; doğal gazdan propan ve diğer ağır bileşenlerin ayrılması, hidrojen, azot, helyum, amonyak, $CO_2$ ve CO gibi gazlardan safsızlıkların uzaklaştırılması olarak sıralanabilir (Çiçek, 1998).

### 3.8.1.4 Gaz emisyon kontrolü

Aktif karbonun otomotiv alanında temel uygulaması yakıt sistemlerinden çıkan gazların tutulmasıdır (Kroschwitz, 1992).

Motorlu araçlardan çıkan gazların çevreyi kirletmesini engellemek için aktif karbon filtreler kullanılmaktadır. Araç sıcak ortamlara maruz kaldığında (örneğin güneş altında bırakıldığında) benzin deposundan buharlaşan yakıt aktif karbon tarafından adsorplanır, araç çalıştırıldığında ise desorplanır ve karbüratör için gerekli temiz hava karbon kartuş içinden emilir (Gerhartz, 1986).

Gaz emisyon kontrolünde kullanılan aktif karbonun yüksek sertlik, buhar altında çalışma kapasitesi ve yüksek doygunluk derecesine sahip olması gerekmektedir (Grayson, 1978).

### 3.8.1.5 Kimyasal tepkimeyle kontrol

Emisyonları önlemek için gazların tutulması, aktif karbonun veya emdirilen maddelerin kimyasal özelliklerine bağlı olabilmektedir. Karbon yüzeyi ile katalize edilen oksidasyon tepkimeleri bazı emisyon kontrol stratejileri için temeldir. Termik santral baca gazlarından atılan kükürtdioksit ($SO_2$), kükürttrioksit ($SO_3$)'e yükseltgenerek ve suyla tepkimeye girerek uçucu olmayan sülfürik aside, hidrojensülfür ($H_2S$) ise oksijen varlığında kükürde dönüştüğünden uzaklaştırılabilmektedir (Kroschwitz, 1992).

### 3.8.1.6 Gaz depolama

Mikro gözeneklerde tutulan gaz molekülleri üzerinde rol oynayan adsorpsiyon güçleri adsorplanan maddeleri yoğunlaştırmaktadır. Sonuç olarak, kuvvetli adsorplanamayan sıkıştırılmış gazları depolamak için aktif karbon, basınç düşüren ortam olarak belirlenmiştir. Yüksek kapasiteli karbonla yapılan son modern çalışmalar, doğal gazla çalışan yolcu taşıma araçlarına yönlendirilmiştir. Aktif karbona depolanan doğal gaz, ticari olarak taşınabilir silindirik tüplerde kullanılmaktadır. Bu silindirler

2000 kPa'da tekrar kolaylıkla doldurulabilmekte ve 6000 kPa (59 atm) basınçlı konvansiyonel tüpler kadar gaz tutabilmektedirler (Kroschwitz, 1992).

### 3.8.1.7 Kataliz

Kakatlizör en temel anlamda; mevcut aktivasyon şartlarında yavaş ilerleyen tepkimenin hızını artıran ve tepkimeler sonucunda hiçbir şekilde ürünler tarafında yer almayan kimyasal madde veya maddeler olarak tanımlanır. Bugün kimya endüstrisinde pek çok üretim ve süreç katalistlerin yardımıyla gerçekleşmektedir. Katalizörün en genel maksadı reaktant bileşiklerin moleküler bağlarını zayıflatmak veya koparmak suretiyle arzulanan tepkimenin gerçekleşmesini ve ürünlerin oluşumunu sağlamaktır (Butt and Petersen, 1988).

Aktif karbonun geniş iç yüzey alanı ve yüzey aktivitesi, katalizör ve katalizör destekleyici olarak kullanılmasına olanak sağlar (Patrick, 1995). Bazı uygulamalarda, örneğin kükürkdioksit ve klorürden sülfürilklorürün oluşmasında tek başına kullanılmaktadır. Ama çoğunlukla diğer katalizörlere taşıyıcı olarak işlev görmektedir. Taşıyıcı olarak kullanıldığında sadece geniş yüzey sağlamakla kalmayıp aynı zamanda da tepkime hızını yükseltici rol almaktadır (Aygün, 2002).

Aktif karbon yüzeyinin katalitik özelliklerinden hem organik hem de inorganik sentezlerde yararlanılır. Örneğin aktif karbon, karbonmonoksit ve klordan fosgen üretiminde katalizör görevi görmektedir (Kroschwitz, 1992).

Ticari olarak farklı uygulama alanlarında kullanılan aktif karbonlara ait özellikler Çizelge 3.5'te verilmiştir (Aygün, 2002).

Çizelge 3.5. Farklı uygulama alanları için aktif karbon özellikleri (Aygün, 2002)

| ÖZELLİKLER | UYGULAMA ALANLARI | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Gaz ve Buhar Geri Kazanımında | Gaz Maskeleri İçin | Suyun Temizlenmesi İçin | | Renk Gidermede | Katalizör Olarak |
| Tane Boyutu (mm) | 4 | 1-2 | 0,5-3 | 0,08 | 0,001-0,2 | 2-4 |
| Yığın Yoğunluğu (g/L) | 320-400 | 350-500 | 300-400 | 350-500 | 300-650 | 350-500 |
| Gözeneklilik | Makro, Mezo ve Mikro | Mezo ve Mikro | Mikro | Mikro | Makro, Mezo ve Mikro | Makro, Mezo ve Mikro |
| Özgül İç Yüzey Alanı ($m^2/g$) | 600-1200 | 500-1000 | 300-800 | 300-800 | 400-1200 | 600-1200 |
| Benzol Adsorplama Kapasitesi ($20^oC$'de %90 Buhar Yoğunluğunda g/100 g Karbonda Kapasite) | 50–80 | 50-80 | 20-50 | 20-50 | 40-100 | 50-80 |
| Melas Faktörü (Renk Değiştirme Gücü) | - | - | 3-7 | 3-7 | 0,7-5 | - |
| Fenol Adsorplama (1 mg Fenol/L Çözeltide % Fenol/g Karbon) | - | ≈2 | 2-5 | 2-5 | 1-3 | - |
| Metilen Mavisi Testi (100 g Karbon kullanılarak 5 dakikada tamamen renksizleştirilebilen %0,15'lik metilen mavisi çözeltisi hacmi) | 4-10 | 4-20 | 4-8 | 4-8 | 4-40 | - |

### 3.8.2 Sıvı faz uygulamaları

Yeryüzündeki su kaynakları kısıtlı olduğundan, suyun insan hayatındaki önemi çok büyüktür. Bu nedenle, kullanılmış suların tekrar kullanımı söz konusu olmaktadır. Su arıtımının temel amacı, insanların kullanımı için kimyasal ve bakteriyolojik açıdan temiz suyun elde edilmesidir. Eğer atık suların verildikleri kaynaklardan, daha sonraları endüstriyel ve içme suları sağlanıyor ise, son derece dikkatli ve hassas olmak gerekmektedir. Başta ilaç ve gıda sanayileri olmak üzere, tüm sanayi suları ve özellikle de içme suları berrak, kokusuz, lezzetli olmalı ve sağlığa zarar verecek organizmalardan, metal iyonlarından arındırılmış olmalıdır.

Suya istenilen özellikleri verebilmek amacıyla, atık suların en ileri yöntemlerle arıtılarak doğaya verilmesi gerekmektedir. Atık sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtıma tabi tutulmaktadır. Bu işlemlerde biri, birkaçı veya hepsi birden uygulanabilmektedir.

Atık sular, arıtma teknolojisi açısından;

- Ön arıtma
- Birincil arıtma,
- İkincil arıtma,
- İleri arıtma aşamalarından geçirilmelidir.

Ön arıtma, birincil ve ikincil arıtma aşamalarından geçmiş, ancak yine de istenilen özelliklere sahip olmayan suların arıtımında tersiyer arıtma ünitelerine gerek duyulur. Bu aşamada karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, azot, fosfat giderilmesi, dezenfeksiyon işlemleri ve membran süreçleri kullanılır.

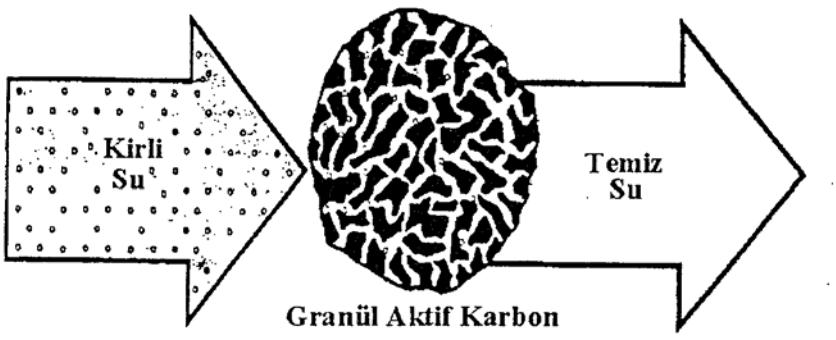
Endüstriyel atıkların pek çoğu bugün için bilinen ve uygulanan biyolojik arıtma yöntemleri ile giderilemeyecek kadar düşük derişimlerde organik madde içermektedir. Suda çözünmüş ve değişik kökenli organik veya inorganik atık maddelerin giderilmesi için en uygun yöntemlerden bir tanesi adsorpsiyondur.

Su ve atık suda çözünmüş halde bulunan ve biyolojik çürüme olasılığı az olan çeşitli kokulu, doğal veya yapay organik hidrokarbonlu maddeler, soğurgan ve adorplanan arasındaki elektrostatik ve yüzey aktif güçlerin sayesinde, soğurgan ara

yüzeyinde birikmektedir. Soğurgan madde olarak en yaygın olarak kullanılan madde, aktif karbondur. Sıvı faz adsorpsiyonunda kullanılan aktif karbonlar tanecikli, toz veya şekilli formlarda olabilmektedir (Bölüm 3.7 Aktif Karbonun Sınıflandırılması). Toz haldeki aktif karbonlar 0,18 mm'den küçük boyutlarda, tanecikli veya şekilli aktif karbonlarda parçacık boyu 0,2 – 5,0 mm arasındaki boyutlardadır (Kroschwitz, 1992). Sıvı faz uygulamaları için üretilen aktif karbonların %60'ı toz formundaki aktif karbonlardan oluşmaktadır (Grayson, 1978).

Tanecikli ve şekilli aktif karbonlar genellikle sıvının sabit bir yataktan geçirildiği sürekli sistemlerde kullanılmaktadır. Bileşikler, adsorpsiyon bölgesindeki karbon yatak tarafından soğurulur. Yatakta bulunan karbon soğurganlarla doygun hale geldiğinde, adsorpsiyon bölgesi akış yönünde ilerler. Süreç, kolondaki tüm aktif karbonlar doygun hale gelene kadar devam eder. Bu sistemde normal şartlarda en az iki kolon seri halde kullanılmaktadır. İlk kolon doygun hale geldiğinde servis dışı kalır ve serinin sonuna taze karbon içeren kolon ilave edilir (Kroschwitz, 1992).

Toz aktif karbonun en çok uygulama alanı bulduğu alan karıştırma tanklarının kullanıldığı sistemlerdir. Kullanılan karbonun tipi, değme zamanı ve karbon miktarı, istenilen saflaştırma miktarına göre değişim göstermektedir. Bu sistemlerde karbon, sistemden filtrasyon veya çökeltme yoluyla ayrışmaktadır (Kroschwitz, 1992). Aktif karbonların sıvı faz uygulamalarında kullanımına örnek olarak atık su saflaştırma mekanizması Şekil 3.5'te verilmiştir (Berger, 1987).




Şekil 3.5. Atıksu saflaştırma mekanizması (Berger, 1987).

Adsorpsiyon (su, atıksu saflaştırma) işlemi, su arıtımında; çözünmüş halde, tat ve kokuya sebep veren klorlu – hidrokarbon bileşikleri ve bazı ağır metallerin giderimi ve son zamanlarda, atık su arıtımında çürümeyen biyolojik atıkların, yüzey aktif maddelerin, tarım ilaçları ve bazı zehirli metal iyonları gibi atıkların giderimi için uygulanmaktadır (Gür, 1994).

Adsorpsiyonun pratik uygulama alanları; içme suyu arıtımı, yer altı suyu iyileştirmeleri, sanayi ve evsel atık su arıtım, deterjan, gıda, meşrubat, fenol, petrokimya, hidrokimya, hidroksil türevleri ve klorlu hidrokarbonlu atık sular vb. olarak verilebilir (Hassler, 1967).

### 3.8.2.1 İçme suyu uygulamaları

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların yaklaşık %24'ü içme suyu 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. Normal su dezenfektesi ve filtrasyonu işlemleri bu maddelerin uzaklaştırılması veya dönüştürülmesi şeklindedir. Bununla birlikte aktif karbon bu işlemlere, zehirli ve diğer organik maddelerin uzaklaştırılması, buna ilave olarak da sudaki kötü kokuların giderilmesi gibi önemli bir basamağı eklemiştir (Kroschwitz, 1992).

### 3.8.2.2 Yeraltı suları iyileştirmeleri

1980'lerde yeraltı sularındaki kirlilik miktarının artışıyla birlikte 1984 yılında EPA (Environmental Protection Agency) tarafından Yeraltı Sularının Koruma Örgütü (Office of Groundwater Protection) kurulmuştur. Bu olay yeraltı suları iyileştirilmesinde aktif karbon kullanımını artırmış, bunun sonucunda da sıvı faz adsorpsiyonunda kullanılan toplam aktif karbon miktarı % 4 artmıştır. Yeraltı sularını temizlemede aktif karbon iki farklı yöntem şeklinde kullanılabilir. Birinci yol toz haline getirilmiş, tanecikli veya şekilli formdaki aktif karbonun kirletici maddeleri sudan doğrudan adsorplaması şeklindeki geleneksel yöntemdir. Diğer yöntem ise uçucuların

sudan havaya yardımıyla sıyrılması, daha sonra bu havanın karbon yataktan geçerken uçucuların da ayrılması şeklindeki metottur (Kroschwitz, 1992).

### 3.8.2.3 Endüstriyel ve evsel atık suların işlemleri

Atık su işlemleri, Amerika'daki sıvı faz aktif karbon kullanımının %21'ini oluşturmaktadır. Atık sular, çevreye verilmeden önce uzaklaştırılması veya yok edilmesi gereken zararlı mikroorganizmalar, askıda katılar, toksik organik ve inorganik bileşikler gibi parçacıklar içermektedir. Üçlü iyileştirme sisteminde toz haldeki, tanecikli veya şekilli aktif karbon, birincil filtrasyon ve ikincil biyolojik uygulamayı takiben kalan toksik ve diğer organik bileşiklerin uzaklaştırılması için kullanılabilmektedir (Kroschwitz, 1992).

Şeker endüstrisinde aktif karbon şeker şurubundan renk veren maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Bu, şekerin görünüşünü iyileştirmek için yapılan bir işlemdir. Aynı zamanda aktif karbonla muamele, kollodial maddeleri ve yüzey aktif maddeleri uzaklaştırmakta, yüzey gerilimini artırmakta ve viskozitesini azaltmaya yardımcı olmaktadır. Bu da şekerin kristalizasyonunu hızlandırmaktadır. Zamanla kullanılan aktif karbonun etkinliği azalmaktadır. Bu durumda aktif karbon suyla yıkanıp, ısıtılarak yeniden kullanıma hazır hale getirilmektedir (Hassler, 1967).

### 3.8.2.4 Renk giderme

Sıvı faz aktif karbonların %21'i şeker ve mısır şurubu saflaştırılmasında kullanılmaktadır. Beyaz şeker, şeker pancarı ve şeker kamışı suyundan elde edilmektedir. Elde edilen çözeltide renk giderimi aktif karbon veya iyon değişimli reçine yardımıyla yapılmaktadır. Yüksek fruktozlu mısır tatlandırıcıları mısır nişastasının hidroliziyle üretilir. Hoş olmayan tat ve koku, aktif karbonla uzaklaştırılır (Kroschwitz, 1992). Şeker kamışından şeker üretimi konusundaki ilk çalışma Amerika Şeker Rafinerileri Şirketi tarafından gerçekleştirilmiştir (Çiçek, 1998).

### 3.8.2.5 Kimyasal süreçlerde

Kimyasal süreçlerdeki aktif karbon kullanımı toplamın %8'i kadardır. Yüksek kaliteye ulaşmak için aktif karbonla kirlilik uzaklaştırılmaktadır. Şap, soda külü ve potasyum hidroksit üretimi sırasında, çözeltiden organik bileşikleri uzaklaştırmak buna örnek olarak verilebilir (Kroschwitz, 1992).

### 3.8.2.6 Yiyecek, içecek ve yemeklik yağ

Sıvı faz aktif karbonların yaklaşık %6'sı bu alanda kullanılmaktadır. Yenilebilir gıda maddesi haline gelmeden önce nebati ve hayvansal yağlar, aktif karbon kullanmak suretiyle organik ve inorganik bileşiklerden arındırılarak rafine edilirler. Aktif karbon gıda saflaştırma süreçlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Pek çok gıda ürünü kristallendirme ve damıtma gibi yöntemlerle saflaştırılamaz. Aktif karbonun kullanılmasıyla gıda maddelerinde sadece safsızlıkların giderilmesine çalışılır, böylece ürünün başka değerlerine zarar verilmez (Kroschwitz, 1992).

Yenilebilir yağın rafinasyonunda karşılaşılan problemlerin giderilmesinde aktif karbon özellikle renk ve koku giderme işlemlerinde kullanılmaktadır. Hayvansal yağlardan kırmızı, mavi ve yeşil pigmentlerin uzaklaştırılmasında ağartma toprağı ve aktif karbon kullanılır. Bu iki soğurgan kıyaslandığında; aktif karbon ağırlığının %70'i kadar pigment adrosplarken, ağartma toprağında bu oran %30 kadardır. Ancak aktif karbon ağartma toprağına kıyasla daha pahalı olduğundan, bu iki soğurganın karışımı tercih edilmektedir. Aktif karbon daha önce de belirtildiği gibi yalnızca renk gidermede değil, yağlarda koku veren maddelerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Yağlarda koku oluşmasına sebep olan maddeler PAH (polisiklik aromatik hidrokarbon) olarak adlandırılmaktadır. Hafif PAH olarak değerlendirilebilenleri buharla koku giderme yöntemi ile yağdan uzaklaştırılabilir. Ancak ağır PAH (5, 6 ve 7 aromatik halka içeren) olarak değerlendirilebilenler için bu yöntem başarılı olmamakta ve bu maddelerin adsorpsiyonunda aktif karbon kullanılmaktadır (Çiçek, 1998).

### 3.8.2.7 Alkollü içkilerde kullanımı

Alkollü içeceklerin üretiminde aktif karbon, istenmeyen tat ve kokuların giderilmesinde etkin olarak kullanılmaktadır. Viski ilk damıtıldığı zaman hiç de hoş olmayan bir tada sahiptir. Aktif karbon ile hoş olmayan tadı veren maddelerin çoğu uzaklaştırılır ve sonuçta elde edilen içkinin depolanmasına da olanak sağlanır. Şarap, bira, konyak gibi maddeler alkollü içeceklerin üretimi esnasında da aktif karbon kullanılmaktadır (Aygün, 2002).

### 3.8.2.8 Eczacılıkta kullanımı

Sıvı ve buhar faz uygulamalarının %6 kadarını içermektedir. Aktif karbon pek çok kimyasal ve ilaç üretim süreçlerinde kullanılmaktadır. Bu sayede düşük maliyetle üretim ve kolay depolanma gibi avantajlar sağlanmaktadır (Çiçek, 1998).

Çoğu antibiyotik, vitamin ve steroidler, fermentasyon ürünlerinden çözücü özütlemesi (solvent ektraksiyon) ve damıtımı izleyen karbon adrospsiyonu ile ayrılır (Kroschwitz, 1992). Aktif karbon, aynı zamanda zehirlenmelere karşı oral olarak da kullanılabilmektedir (Grayson, 1978).

### 3.8.2.9 Diğer uygulamalar

Küçük karbon filtrelerle musluk suyunun saflaştırılması; yağ boya ve diğer organiklerin kuru temizleme ve geri dönüşüm sistemlerinde adsorplanması; kötü kokuların giderilmesi; kandaki toksinlerin elektrodiyaliz yardımıyla uzaklaştırılması gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Kroschwitz, 1992).

Trigliseritler, bitkisel ve hayvansal kaynaklardan elde edilen yağ ve gliseritlerin başlıca içeriğidir. Ham yağ, az miktarlarda serbest yağ asidi ve diğer bileşenleri içermektedir. Yağın içerdiği kirlilikler üç aşamada giderilmektedir; nötralizasyon, ağartma ve koku giderme. Aktif karbonun renk veren ve koku veren maddeleri uzaklaştırma özelliği vardır. Burada dikkat edilmesi gereken konu, kullanılan aktif karbonun pH'ının 5–8 arasında olmasıdır. Aktif karbonunu küçük miktarlardaki ilavesi

Çizelge 3.6. Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları (Hassler, 1967)

| ENDÜSTRİ | TANIMI | TİPİK KULLANIMI |
|---|---|---|
| İçilebilir Su İşlemleri | Tanecikli aktif karbon filtreleri kullanılır. | Organik bileşiklerin uzaklaştırılması, kötü koku ve tadın giderilmesi |
| Alkolsüz İçecekler | İçilebilir su işlemleri, klor ile sterilizasyon | Organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve klorun giderilmesi |
| Altının Geri Kazanımı | Cevher özütleme (leaching) işlemleri | Sodyum siyanürde çözünmüş altının geri kazanımı |
| Petrokimya | Kullanılan buharın temizlenmesi | Yağ ve hidrokarbonların uzaklaştırılması |
| Yer Altı Suları | Yeraltı sularındaki istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması | Kloroform, tetrakloroetilen ve trikloretan içeren adsorplanabilir organik halojenlerin ve toplam organik halojenlerin azaltılması |
| Endüstriyel Atık Sular | İşlemler sırasında açığa çıkan suların çevre için uygun hale getirilmesi | Biyolojik oksijen içeriğinin, kimyasal oksijen içeriğinin ve toplam organik halojenlerin azaltılması |
| Yüzme Havuzları | Organik içeriklerin uzaklaştırılması için ozon enjektesi | Kloramin seviyesinin kontrolü ve kalan ozonun uzaklaştırılması |
| Yarı İletkenler | Yüksek saflıkta su | Toplam organik karbonun azaltılması |
| Alkoller | İçilebilir su işlemleri | Fenol ve trihalometanların uzaklaştırılması |

bile istenilen etkiyi yaratmaktadır. Çizelge 3.6'da aktif karbonunu sıvı fazdaki kullanım alanları görülmektedir (Hassler, 1967).

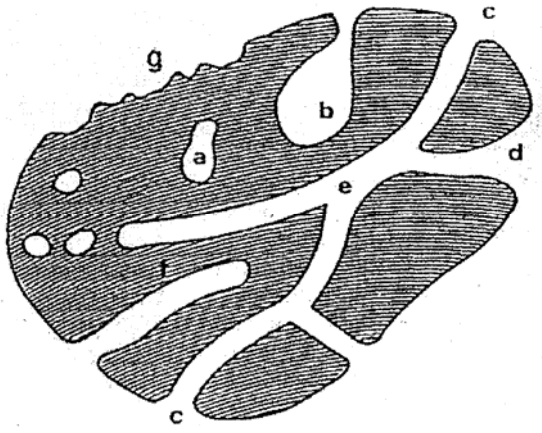
Aktif karbonun, dünyadaki çevresel uygulama ve su temizleme alanlarındaki kullanımı, yıllık 300 milyon kg olup, bu değer her yıl %7 oranında artış göstermektedir (Lussier et al, 1994).

# BÖLÜM 4

# GÖZENEKLİ MALZEMELERİN KARATERİZASYONU

## 4.1. Giriş

Gözenekli bir malzemenin kalitatif tanımı IUPAC (Rouquerolet al., 1994) tarafından aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir. Yapısında oyuklar, kanallar veya boşluklar bulunan herhangi bir katı malzeme, gözenekli olarak değerlendirilebilir. Şekil 4.1'e göre, gözenekler dış ortam akışkanına olanak verip vermemesine göre sınıflandırılabilmektedir. Buna göre, gözenek komşularından tamamen izole olmuş bir şekilde konumlanmış ise, kapalı gözenek adı verilir (Şekil 4.1, a). Bu tip gözenekler yığın yoğunluğu, mekanik dayanıklılık ve ısıl iletkenlik gibi makroskopik özellikleri de etkiler. Bunlar akışkan akışı ve gazların adsorpsiyonu gibi süreçlerde rol oynamazlar. b,c,d,e ve f gibi dış ortam ile iletişim kurabilecek sürekli kanallara sahip gözenekler, açık gözenekler olarak adlandırılır. Bu tip gözeneklerden bir kısmı sadece bir uçtan açık olabilir (b ve f gibi); bu tip gözeneklere kör (veya ölü uçlu) gözenekler adı verilir. Gözenekler her iki uçtan da açık olabilir (e gibi). Gözenekler şekillerine göre sınıflandırılabilmektedir: silindirik, mürekkep şişesi şeklinde, huni veya yarık (slit) şekillerinde olabilmektedir. Malzemenin gözenekliliği gibi gözüken bir durumda dış yüzeyin pürüzlülüğüdür (g gibi).




Şekil 4.1. Gözenekli bir katının kesitinin şematik gösterimi (Rouquerol et al., 1994).

Katıların gözenekleri başlıca üç sınıfa ayrılır; makro gözenek (r > 500 Å), mezo gözenek (20 Å < r < 500 Å) ve mikro gözenek (r < 20 Å) (Sing and Everet, 1987).

Genellikle aktif karbonlarda her üç tip gözenek yapısı bulunmaktadır. Bu bir kuraldır. Makro gözenekler dış yüzeye doğrudan açılmaktadır. Mezo gözenekler, makro gözeneklerin; mikro gözenekler de mezo gözeneklerin birer dalıdır (Cheremisinoff and Ellerbusch, 1978).

## 4.2 Gözenek Yapılarının Kantitatif Olarak Belirlenmesi

Gözeneklilik, $\varepsilon = V_p / V$ oranı ile ifade edilebilen bir büyüklüktür. Bu oranın değeri görünür hacmin, V, (tanecikler arası boşlukları dışarıda bırakan) belirlenmesinde ve gözenek hacminin, $V_p$, hesaplanmasında kullanılan yöntemlere bağlıdır. Bazı yöntemler sadece açık olan gözeneklere girmek bazıları ise kapalı gözeneklere de girmek esasına göre ölçüm almaktadır.

Gözenek boyutu, gözenekli malzemelerin pratik uygulamalarında büyük öneme sahip bir özelliktir. Gözenek boyutunda, gözenek şekli oldukça düzensiz ve değişkendir, bu durum da boyut tanımını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, gözenek yapısının kantitatif belirlenmesi genellikle model sistemler esasına göre yapılır. Hesaplama kolaylığı olması bakımından, gözenek şekli (bilinir veya tahmin edilir) silindir (alumina veya magnezyum gibi aktive edilmiş oksit bileşikler), prizma (bazlı lifli zoelitler), oyuklar ve pencereler (diğer zeolitler), oluklu (killer ve aktif karbonlar) veya küresel (silika jel gibi) olabilmektedir.

Birçok gözenekli katının gerçek tanımlanması şu sebeplerden ötürü karmaşıktır:

- Aynı malzemede farklı şekillere sahip gözenekler bulunması,
- Boyutu, şekli ve konumu değişebilen gözenekler arası bağlantılar,
- Gözeneklerin boyut dağılımı.

Gözenek boyutu, gözeneklerin geometrik şeklinin iyi tanımlanması durumunda kesin bir bilgi vermektedir. Bunun yanında, bir gözeneğin sınırlayıcı boyutu, "gözenek genişliği" olarak tanımlanan en küçük boyuttur. Silindir ve oluklu şekilli gözeneklerin

karşılaştırılmasında ölçeğin sorun yaratmaması için, silindir gözeneğin çapının "gözenek genişliği" olarak kullanılması gerekmektedir.

Gözenekli bir katı malzemenin karakterize edilmesi için mevcut temel yöntemler aşağıda yer almaktadır:

- Steroloji: kesit alınmış numunenin çeşitli şekillerde görüntü analizi esasına dayanan bir yöntemdir.
- Işın Saçılımı: X – ışını gibi yöntemler ile belirlenen yapısal özellikler bu gruba girmektedir. Kapalı ve açık gözenekler içeren malzemeler için bunların gözenekliliğe katkısı ile ilgili önemli bilgiler ortaya çıkarmaktadır.
- Piknometre: Gözenekliliğin bir akışkan yer değiştirmesi esasına göre belirlendiği bir yöntemdir. Cıva porozimetresi, helyum piknometresi gibi cihazlar ile yapılan ölçümler, bu esasa göre ölçüm yapmaktadır.
- Gaz adsorpsiyonu: Çeşitli gözenekli katı malzemelerin karakterizasyonunda gaz adsorpsiyon yöntemi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntem, yüzey alan ve gözenek boyut dağılımı belirlenmesi işlemlerinde fiziksel adsorpsiyon esasına dayanmaktadır. Bu amaçla genellikle Azot gazı (-196 ºC'de) kullanılmaktadır.

### 4.3 Gaz Adsorpsiyon Yöntemiyle Karakterizasyon

Katı yüzeylerde ve gözenekler içerisinde gaz adsorpsiyonu, kütle ve enerji etkileşimlerini ve faz değişimlerini içeren karmaşık bir olaydır. Bu yöntemin uygulanmasında adsorplanan gazın miktarının belirlenmesi amacıyla çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Hacimsel yöntemler, -196 ºC'de azot ve kripton izotermlerinin belirlenmesinde uygulanmaktadır. Bununla birlikte, ortam sıcaklığında buhar adsorpsiyonu uygulamalarında gravimetrik yöntem tercih edilmektedir. İzoterm, ölçüm alınan her bir nokta için belirli miktarlarda gaz ilave edilmesi veya çekilmesi esasına göre ilerlenerek oluşturulmaktadır. İzotermin belirlenmesi aşamasından önce, katı madde vakum altında belirli sıcaklıkta ısıtılarak içermiş olduğu uçucu maddelerin uzaklaştırılması sağlanır.

### 4.3.1 Adsorpsiyon izotermleri

Adsorpsiyon izotermleri, aktif karbonun bir maddeyi ne kadar adsorplayabileceği konusunda bir fikir vermektedir. Adsorplanan maddenin miktarı, adsorplanacak maddenin özelliklerine, derişimine ve sıcaklığına bağlıdır. Sabit sıcaklıkta soğurgan tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya k arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilmektedir.

Belirli basınçtaki gaz veya buhar odun kömürü gibi bir katıyla aynı ortamda bulunursa, gaz katı tarafından adsorplanmaya başlar ve katının ağırlığı artarken, gazın basıncının azaldığı görülür. Adsorpsiyon miktarı, gazın basıncındaki düşüş veya katının ağırlığındaki artıştan hesaplanabilmektedir. Adsorplanan gazın miktarı, katının kütlesi, ortamdaki sıcaklık, gazın basıncı ve katı ile gazın yapısına bağlı olarak değişmektedir. Eğer gaz miktarını n ile gösterirsek;

$$n = f\,(P,T,\text{gaz},\text{katı}) \tag{4.1}$$

elde edilir.

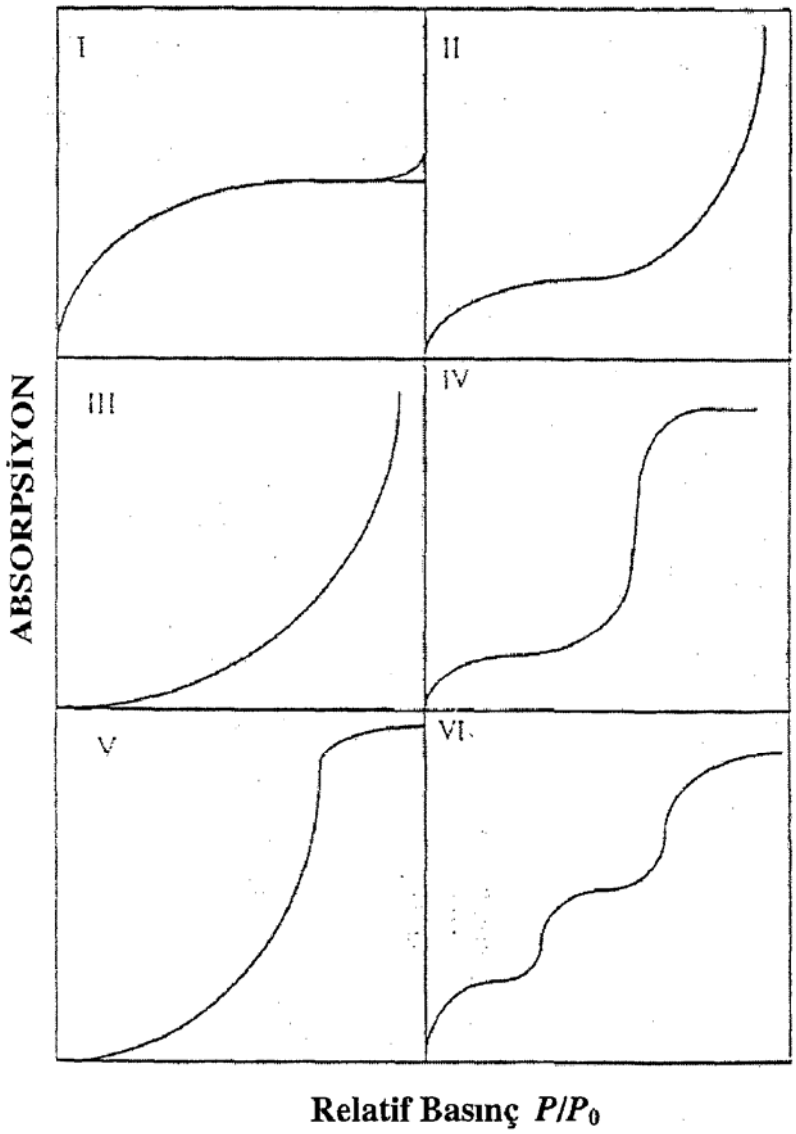
Sabit sıcaklıkta,

$$n = f\,(P)_{T,\text{gaz, katı}} \text{ veya } n = f\,(P/P_0)_{T,\text{ gaz, katı}} \tag{4.2}$$

Eğer gazın sıcaklığı kritik sıcaklığın üzerinde ise (4.1) veya (4.2) eşitlikleri kullanılarak P veya $P/P_0$'a karşı adsorplanan gazın miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren adsorpsiyon izotermleri çizilmektedir.

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonuna ait altı genel izoterm mevcuttur. Bunlar Şekil 4.2'de görülmektedir (Berkem et al., 1994).

Tip I olarak adlandırılan izoterm, en sık karşılaşılan izotermdir. Oksijen veya azot gazının aktif kömürdeki adsorpsiyonu bu tip bir adsorpsiyon izotermini göstermektedir. Tip I, oldukça fazla miktarda küçük gözeneklere sahip soğurganlar için karakteristik bir durumdur.




Şekil 4.2. Adsorpsiyon izoterm tipleri (Sing andEverett, 1987).

Tip II olarak adlandırılan izoterm, S biçimindedir. Genellikle 200 Å'dan büyük gözenekli katılarla böyle bir izoterm görülmektedir. Örneğin, azot gazının makro gözenekli silis jelinde adsorpsiyonunda bu tip bir durum gözlenmektedir.

Tip III olarak adlandırılan izoterm, Tip II izotermi eğrisine benzer bir davranım göstermektedir. Bu tip adsorpsiyona örnek olarak, azot gazının birçok sentetik silis jeli üzerinde 50 ºC sıcaklığında $Fe_2O_3$ jeli üzerinde adsorpsiyonu verilebilir. Tip II ve Tip IV, gözenekli olmayan veya görece çok büyük gözeneklere sahip soğurganlar için gözlenen izotermlerdir.

Tip V olarak adlandırılan izoterme örnek olarak su buharının kömür üzerinde adsorpsiyonu verilebilir.

Tip VI izotermi, hemen hemen düzenli bir yüzeye sahip gözenekli olmayan bir katının davranışını göstermektedir ve oldukça nadir olarak rastlanan bir durumdur.

Söz konusu bu adsorpsiyon izotermleri matematiksel olarak ifade edilebilmekte ve bu eşitlikler yardımıyla da adsorpsiyon ile ilgili doğrudan ve dolaylı bazı hesaplamalar yapılabilmektedir.

### 4.3.2 Langmuir izotermi

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılmaktadır. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, yüzeydeki kimyasal adsorplanmanın tek moleküllü tabaka halinde olduğunu ve yüzeydeki dinamik denge halini göz önüne alarak, Langmuir izotermini türetmiştir.

Langmuir şu kabulleri yapmıştır;

- Adsorplanan gaz, monomolekülerdir,
- Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, yani bir dt zamanı içinde adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyden ayrılan gaz miktarına eşittir,
- Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülememiş yüzeyi ile desorpsiyon hızı da, daha önce bir monomoleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzey ile orantılıdır,
- Adsorplanmış moleküller ayrışmış (dissosiye) halde değildir.

Gaz molekülleri katıyla elastik olarak çarpışmaz, bu yüzden tekrar gaz faza dönmeden önce katı yüzeyi ile temas eder ve doğal asorpsiyon gerçekleşir ve (4.3) eşitliği elde edilir.

$$\Phi = \frac{b.P}{1 + b.P} \tag{4.3}$$

Bu eşitlik şu şekilde yazılabilir:

$$V = V_m \left[ \frac{b.P}{1 + b.P} \right] \tag{4.4}$$

Burada $V_m$ katının bütün yüzeyini kaplayan tekmoleküler gaz tabakasının 0 $^oC$ ve 760 mmHg basıncındaki hacmi; V, P basıncında dengeye ulaşılması durumundaki adsorplanmış gazın hacmi; b, deneye dayalı bir sabittir.

(4.4) eşitliği yeniden düzenlenecek olursa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{b.V_m} \tag{4.5}$$

### 4.3.3 Brunauer, emmett ve teller (BET) izotermi

Brunauer, Emmett ve Teller aşağıdaki varsayımları yapmışlar (Berkem et al., 1994);

1. Katının yüzeyi monomoleküler ve bir takım multimoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce, çoklumoleküler tabakalar oluşur,
2. Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelmektedir,
3. Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri, gazın sıvılaşmasındaki kuvvetleri aynıdır.

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

$$\frac{p}{n^a (p^o - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(1 - C)}{n_m^a C} . \frac{p}{p^o} \tag{4.6}$$

Burada $n^a$, $p/p^o$ relatif basınç değerinde adsorplanan gaz miktarı; $n^a_m$ tek tabaka kaplanma kapasitesi; C, BET sabitidir ve değeri izotermin şekline bağlıdır.

(4.6) nolu eşitliğe göre $p/p^o$'a karşılık $P/n^a(p^o-p)$ değerinin çizimi (BET çizimi) lineer olacaktır. Böylece $n^a_m$ ve C değerleri kolaylıkla belirlenir; ancak BET çiziminin

lineer aralığı $p/p_o \approx 30$ değerine kadar olan bölge ile sınırlıdır. BET eşitliği, $0,05<p/p_o<0,30$ aralığında uygulanmalıdır.

BET, fiziksel adsorpsiyon izoterm verilerinden yüzey alan belirlenmesi işlemlerinde pratik uygulamalarda standart bir hal almıştır. $n^a_m$ değeri belirlendikten sonra BET yöntemine göre yüzey alan, A(BET), aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$A(BET) = n_m^a.L.a_m \tag{4.7}$$

Burada L, Avagadro sayısı; $a_m$, adsorplanan gazın moleküler kesit alanıdır (-196 $^oC$ de azot için bu değer 0,162 $nm^2$ dir).

Tek tabaka kaplanma değerinin ($n^a_m$) güvenirliği ile ilgili olarak, izotermin diz büküm bölgesinin yeterince keskin olup olmamasına bağlı olduğu ifade edilmektedir (C değerinin $\approx 100$ değerinden düşük olmaması). Çok Düşük C değerleri için (<20) tek tabaka ve çoklu tabaka kaplamasının üst üste binme durumu göstereceği ve bunun da BET analizinin uygulanmasını şüpheli hale getireceği ifade edilmektedir (Dubinin et al., 1964).

### 4.3.4 Gözenek yapısının belirlenmesi amacıyla uygulanan yöntemler

Gözenekli malzemelerin farklı gözenek yapılarına sahip olmaları ve çoğunlukla düzenli bir gözenek yapısı göstermemeleri, mikro, mezo ve makro gözeneklerin mevcudiyeti v.b. nedenlerle, katı gözenekli malzemelerin gözenek yapılarının belirlenmesinde çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlere ait ayrıntılı bilgi literatürde vardır (Rouquerol et al., 1994; Webb, 1997; Marsh, 1987). Bu bölümde deneysel çalışmalarda kullanılan t-plot ve DFT yöntemleri hakkında kısaca bilgi verilecektir.

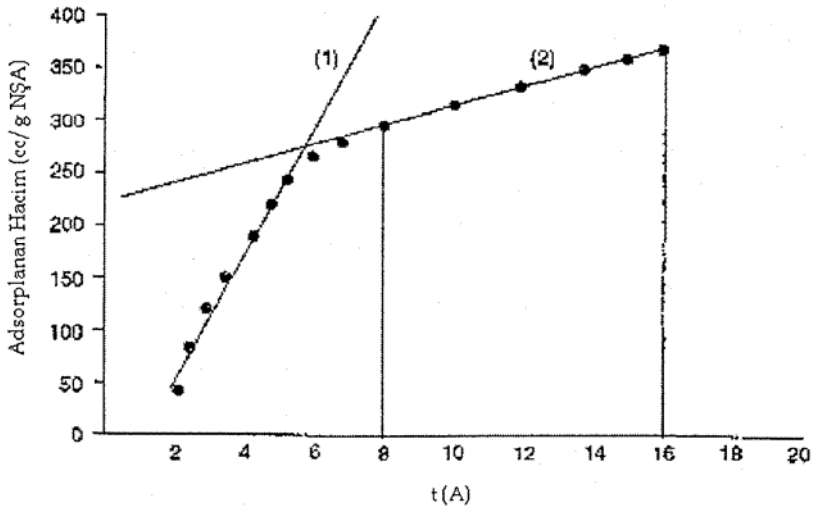
#### 4.3.4.1 t-plot yöntemi

t-plot yöntemi, mikro ve mezo gözeneklerin birlikte bulunduğu katıların mikro gözenek kapasitesinin (hacmini) belirlemek için kullanılabilecek yöntemlerden birisidir. Adsorpsiyon olayı, öncelikle mikro gözeneklerin dolduğu, sonrasında ise daha yüksek

relatif basınçlarla mezo gözeneklerin dolmaya başladığı bir olaydır. Böylece tip I ve IV izotermleri elde edilir.

t-plot eğrisi, her bir relatif basınç değerine karşılık gelen t istatistiksel kalınlık değerine karşılık, bu relatif basınçtaki adsorplanan gaz miktarının ($cm^3/g$) grafik gösterimidir.

t-plot yönteminde minimum ve maksimum t kalınlık değerlerinin seçilerek gerekli analizin yapılması, elde edilen sonucun güvenirliği bakımından oldukça önemlidir. t istatistiksel kalınlık de Boer, Halsey, Harkins ve Jura gibi yöntemlerden birisi kullanılarak hesaplanabilmektedir. Örnek bir t-plot eğrisi şekil 4.3'te görülmektedir. Bu eğride1 ile gösterilen nokta, mikro gözenekliliğin tamamen dolduğu ve mezo gözeneğin dolmaya başladığı noktayı göstermektedir. T eğrisinin düz (plato) kısmındaki doğrunun Y eksenini kestiği nokta, mikro gözenek hacminin belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Şekil 4.3'de, mikro gözenek hacim hesabı için minimum ve maksimum t değerleri olarak 8 ve 16 Å değerleri alınmış olduğu görülmektedir.




Şekil 4.3. Örnek bir t Eğrisi Çizimi.

### 4.3.4.2 DFT yöntemi

DFT (Density Functional Theory) yöntemi, diğer klasik yöntemlerin aksine, moleküler esaslı istatistiksel termodinamik teorisi ile adsorpsiyon izotermini, sistemin mikroskopik özellikleri (akışkan-akışkan ve akışkan-katı etkileşim enerji parametreleri, gözenek boyutu, gözenek geometrisi ve sıcaklık) ile ilişkilendirilen bir yöntemdir. Günümüzde bu yöntem için muhtelif katı malzemeler, çeşitli gözenek

geometrileri ve çeşitli gazlar için oluşturulmuş hesaplama modelleri kullanılarak, ilgili katı malzemenin gözenek boyut dağılımı bilgisayar yazılımları yardımıyla hesaplanabilmektedir (Webb, 1997).

# BÖLÜM 5

# DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada kavak ağacı artıklarından kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kimyasal madde türü, emdirme oranı ve aktivasyon sıcaklıklarının etkisi incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonlar çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir.

## 5.1 Kullanılan Hammadde ve Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan kavak ağacı artıkları Eskişehir bölgesinden temin edilmiştir. Laboratuvarda gölgede kurumaya bırakılan hammaddeler, daha sonra öğütülmüş ve elek analizinden geçirilerek farklı parçacık boyutlarına (0,4 mm<$D_p$<0,6 mm, 0,6 mm<$D_p$< 0,8mm ve 0,8 mm<$D_p$<1,00 mm ) ayrılarak depolanmıştır.

## 5.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Kimyasal aktivasyon işlemlerinde NaOH (Merck), $K_2CO_3$ (Fluka), $Na_2CO_3$(Fluka); pH ayarlamaları için ise HCl (Riedel-deHaen) ve NaOH (Merck) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda; öğütme işlemleri için Retsch SK-100 öğütücü, eleme işlemleri için Retsch marka elek analiz cihazı, aktivasyon işlemleri için Carbolite marka tüp fırın, yüzey karakterizasyonu için Autosorb 1C (Quantchrome) azot adsorpsiyon cihazı kullanılmıştır. SEM fotoğrafları Jeol, JSM-5600LV marka cihaz ile çekilmiştir. Hammaddelerin ve aktif karbonların elementel analizleri TÜBİTAK' da LECO CHNS 932 elementel analiz cihazında yaptırılmıştır.

## 5.3 Aktif Karbon Üretimi

Kavak ağacı artıklarından kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyonda NaOH, $K_2CO_3$ ve $Na_2CO_3$ kullanılmıştır. Deneylerde kimyasal madde/ kavak ağacı oranları (kütlece) 1/1, 2/1 ve 3/1 olarak belirlenmiştir. 0,6 mm<Dp<0,8 mm boyutundaki kavak ağacı örneği ve kimyasal madde karışımları 4 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırılarak kimyasal maddenin kavak

ağacı üzerine emdirilmesi sağlanmıştır. Bu süre sonunda karışım süzülerek kimyasal madde emdirilmiş olan örnek karışımdan ayrılmış ve etüvde kurutulmuştur.

İkinci aşamada kimyasal madde emdirilen örnek farklı sıcaklıklarda (600-900 $^{o}$C) azot gazı ortamında karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. NaOH ile elde edilen ürün önce 0,5 N HCl çözeltisi ile daha sonrada pH değeri 6-7 olana kadar distile su ile, $K_2CO_3$ ve $Na_2CO_3$ ile elde edilen ürün ise pH değeri 6-7 olana kadar distile su ile yıkanmıştır. Yıkanan karbonlar kurutularak kapalı kaplarda depolanmıştır.

### 5.4 Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilen aktif karbonlar $N_2$ gazı adsorpsiyonu, elemenentel analiz, FTIR spektroskopisi ve SEM fotoğrafları kullanılarak karakterize edilmiştir.

Elde edilen aktif karbonların 77 K sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyonu ile yüzey alanları, gözenek hacimleri, ortalama gözenek çapları ve gözenek boyut dağılımları belirlenmiştir. Aktif karbon örnekleri analiz edilmeden önce 300 $^{o}$C sıcaklıkta vakum altında 3 saat süre ile tutularak analize hazır hale getirilmiştir. $N_2$ adsorpsiyon izotermleri $10^{-6}$-1,0 bağıl basınç ($P/P_o$) aralığında elde edilmiştir. Örneklerin yüzey alanları ($S_{BET}$) BET (Brunauer, Emmett and Teller) eşitliği kullanılarak 0,01-0,2 bağıl basınç aralığında hesaplanmıştır (El-Hendawy et al., 2001; Stavropoulos and Zabaniotou, 2005). Mikro gözenek hacimleri ($V_{Mikro}$) t-plot yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır (Alaya et al., 2000; Zhang et al., 2004). Toplam gözenek hacimleri bağıl basıncın yaklaşık olarak 1'e eşit olduğu noktadan hesaplanmıştır (Lin and Teng, 2002). Bu noktada tüm gözeneklerin dolduğu kabul edilmektedir. Mezo gözenek hacimleri ise toplam gözenek hacminden mikro gözenek hacminin çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Aktif karbonların gözenek boyut dağılımları DFT (Density Functional Theory) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır (Sudaryanto et al., 2006). Ortalama gözenek çapları $D=4V_{N2}/S$ eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır (Gaspard et al., 2007). Burada $V_{N2}$ toplam gözenek hacmi, $S_{BET}$ yüzey alanıdır. Tüm hesaplamalar Autosorb 1C'nin yazılımı tarafından yapılmıştır. Ayrıca üretilen aktif karbonların yüzey yapısındaki değişikliklerin gözlemlenmesi amacıyla aktif karbonların SEM fotoğrafları çekilmiş, yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla da FTIR analizleri yapılmıştır.

# BÖLÜM 6

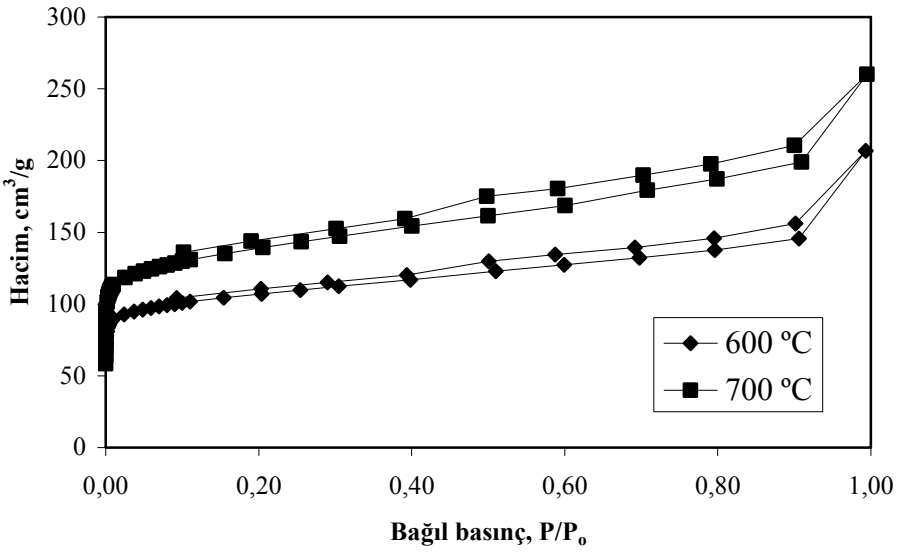
# ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde farklı kimyasal maddeler kullanılarak yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar verilmiştir.

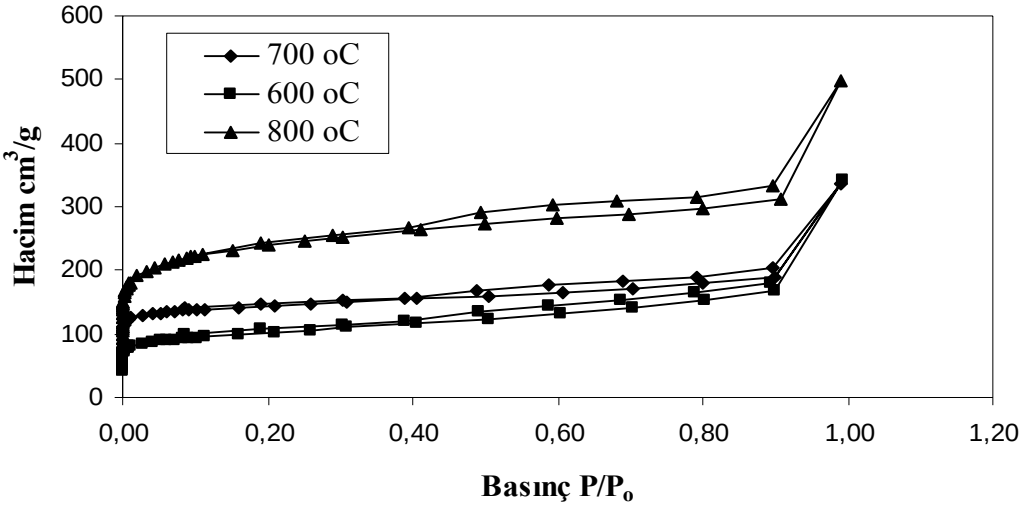
## 6.1 NaOH Kullanılarak Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu

### 6.1.1 Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

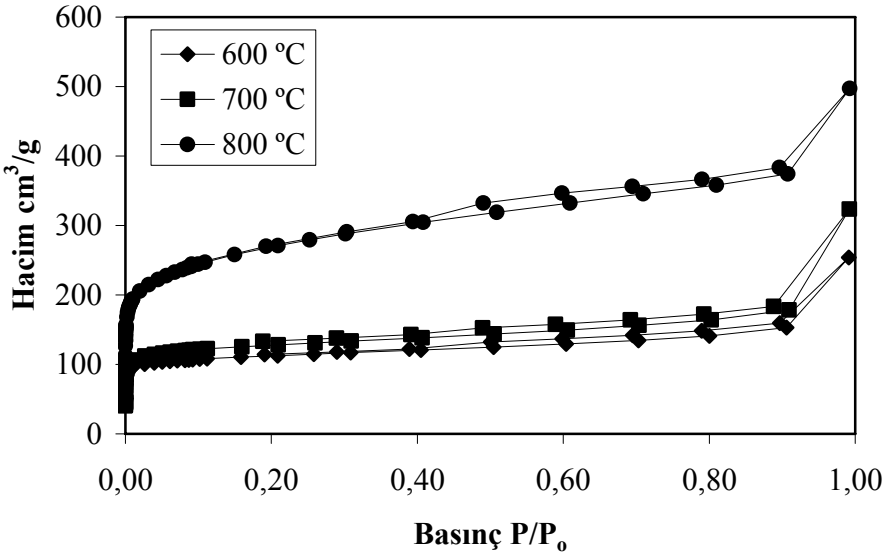
NaOH kullanılarak farklı emdirme oranları ve karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri Şekil 6.1-6.3'te verilmiştir.




Şekil 6.1. Farklı sıcaklıklarda 1/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri.




Şekil 6.2. Farklı sıcaklıklarda 2/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermleri.




Şekil 6.3. Farklı sıcaklıklarda 3/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri.

### 6.1.2 Fiziksel özellikler

Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ve Autosorb 1C'nin yazılımından yararlanarak hesaplanan BET yüzey alanı($S_{BET}$), mikro gözenek yüzey alanı ($S_{mikro}$),

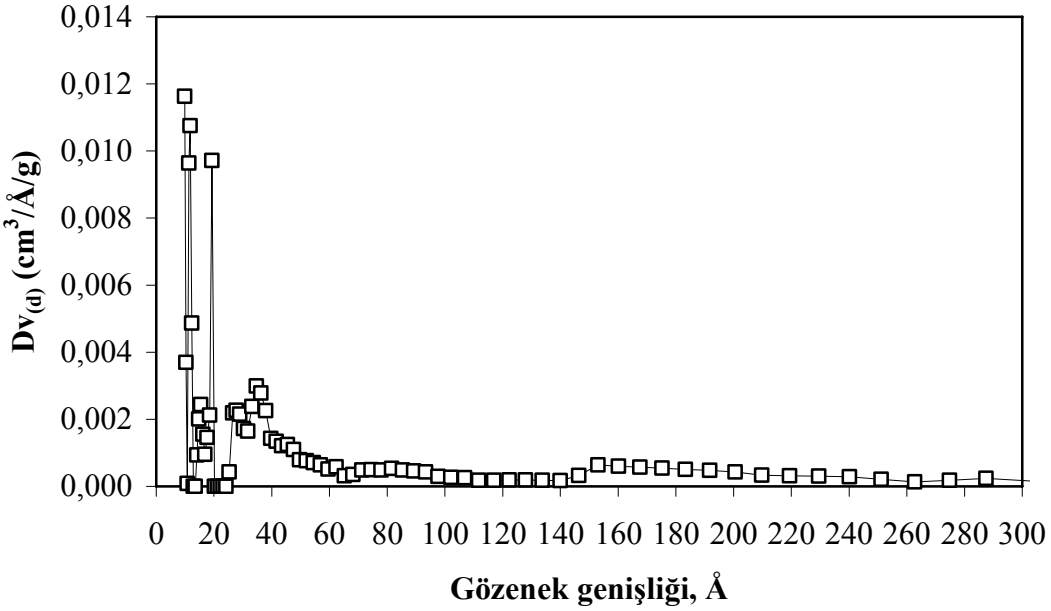
toplam hacim ($V_T$), mikro gözenek hacmi ($V_{mikro}$), ortalama gözenek çapı ($D_p$) değerleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. NaOH kullanılarak elde edilen aktif karbonların fiziksel özellikleri

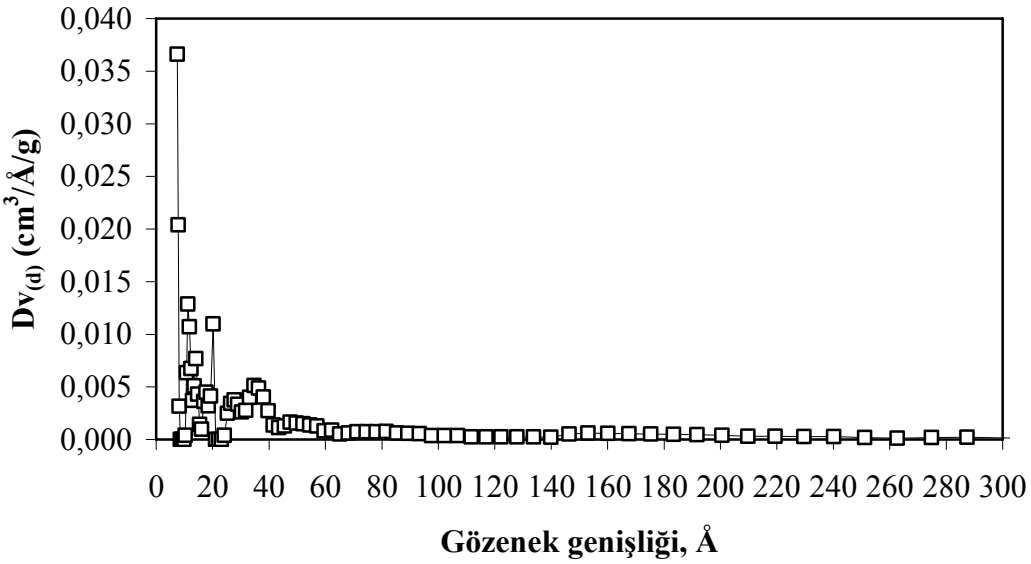
| Emdirme oranı | Aktivasyon sıcaklığı,$^oC$ | $S_{BET}$, $m^2/g$ | $S_{Mikro}$, $m^2/g$ | $V_{Toplam}$, $cm^3/g$ | $V_{Mikro}$ $cm^3/g$ | $V_{Mezo}$ $cm^3/g$ | Dp Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1/1 | 600 | 371 | 278 | 0,2257 | 0,1141 | 0,1116 | 22,76 |
| | 700 | 510 | 323 | 0,3085 | 0,1332 | 0,1753 | 24,17 |
| 2/1 | 600 | 396 | 199 | 0,2953 | 0,1744 | 0,1209 | 21,44 |
| | 700 | 550 | 437 | 0,2617 | 0,0824 | 0,1793 | 28,19 |
| | 800 | 880 | 564 | 0,4815 | 0,2318 | 0,2497 | 21,87 |
| 3/1 | 600 | 428 | 328 | 0,2372 | 0,1302 | 0,1070 | 22,15 |
| | 700 | 479 | 359 | 0,2763 | 0,1454 | 0,1309 | 23,08 |
| | 800 | 973 | 600 | 0,5803 | 0,2550 | 0,3253 | 23,84 |

### 6.1.3 Gözenek boyut dağılımı

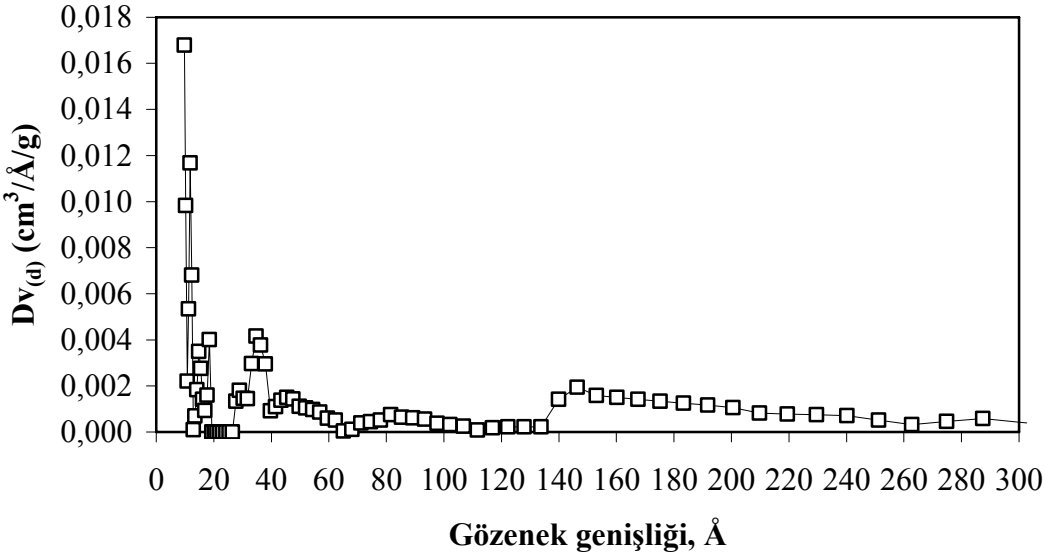
NaOH kullanılarak elde edilen aktif karbonların DFT yöntemi ile hesaplanan gözenek boyut dağılımları Şekil 6.4-6.11'de verilmiştir.



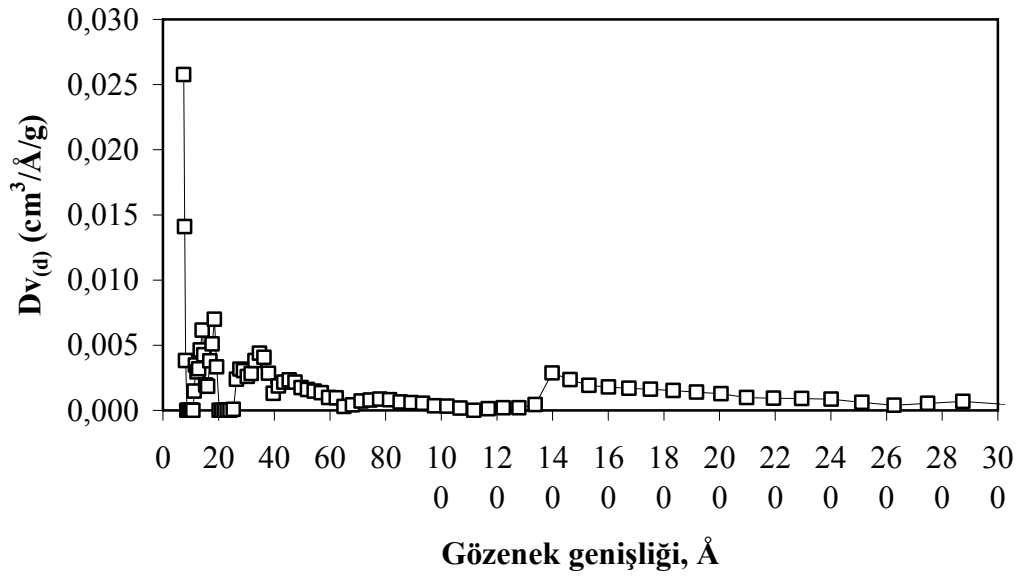

Şekil 6.4. 600 $^oC$ sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=1/1).



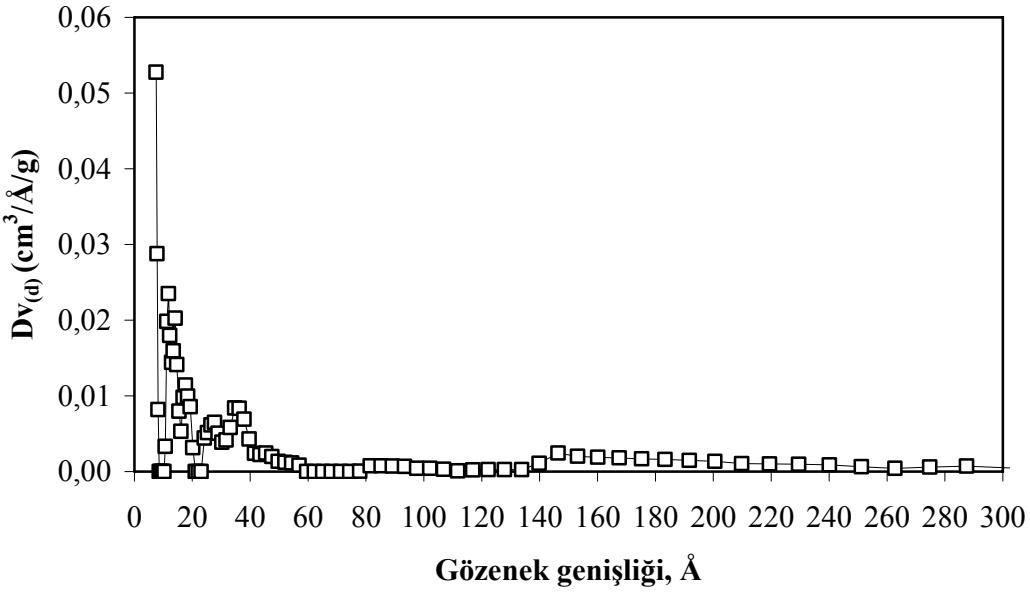

Şekil 6.5. 700 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=1/1).



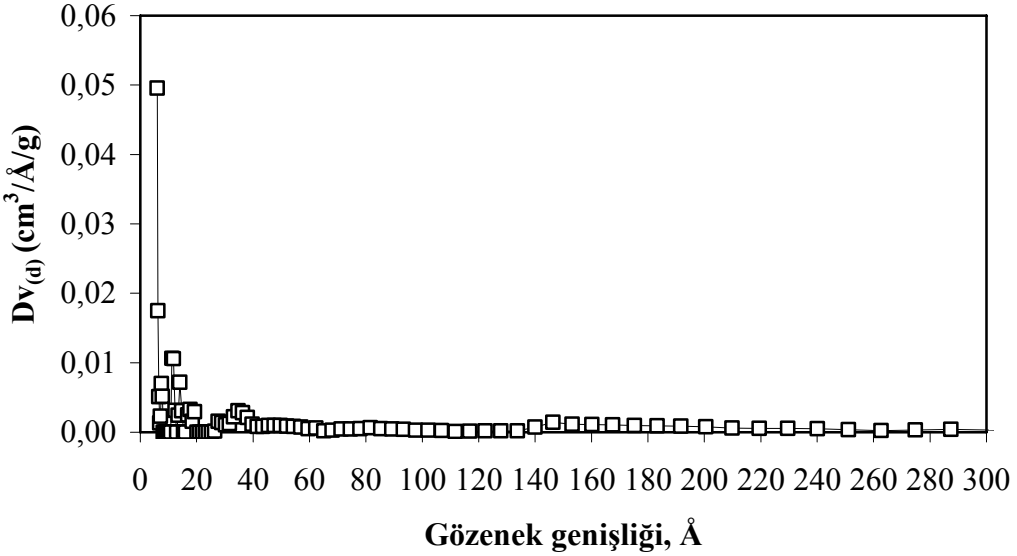

Şekil 6.6. 600 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=2/1).



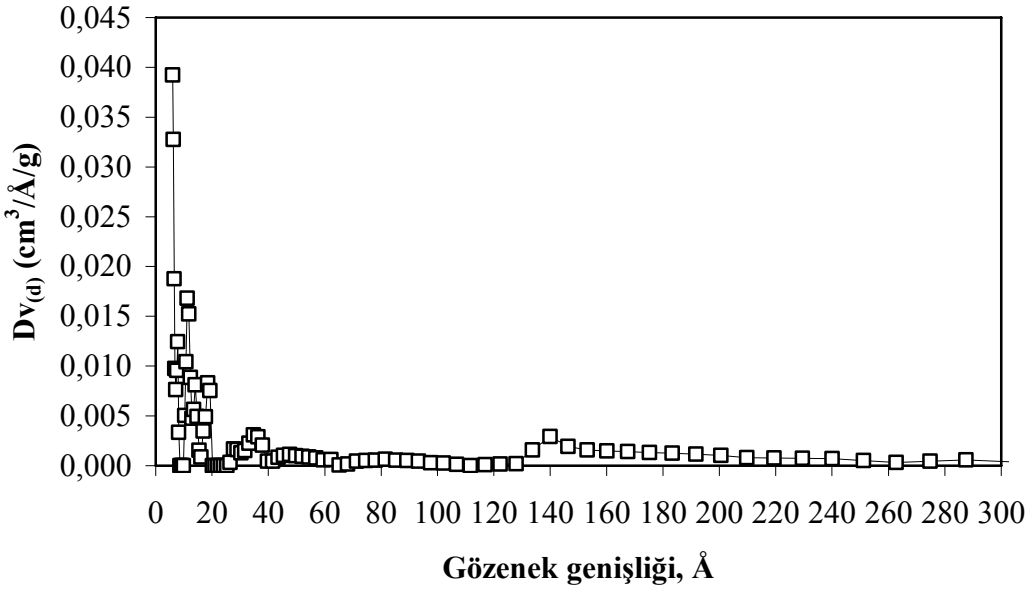

Şekil 6.7. 700 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=2/1).



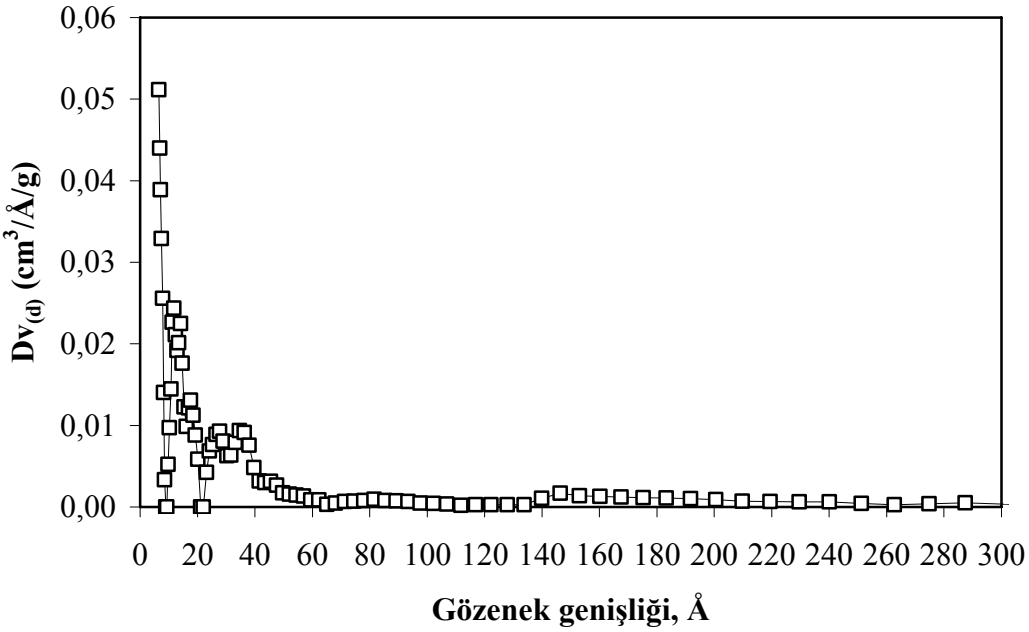

Şekil 6.8. 800 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=2/1).




Şekil 6.9. 600 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=3/1).




Şekil 6.10. 700 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=3/1).

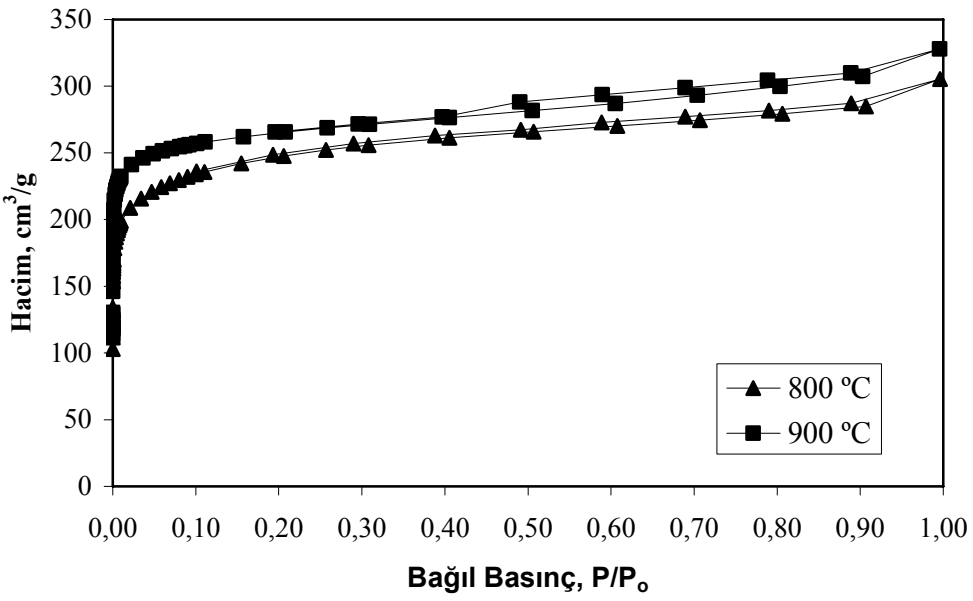



Şekil 6.11. 800 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=3/1).

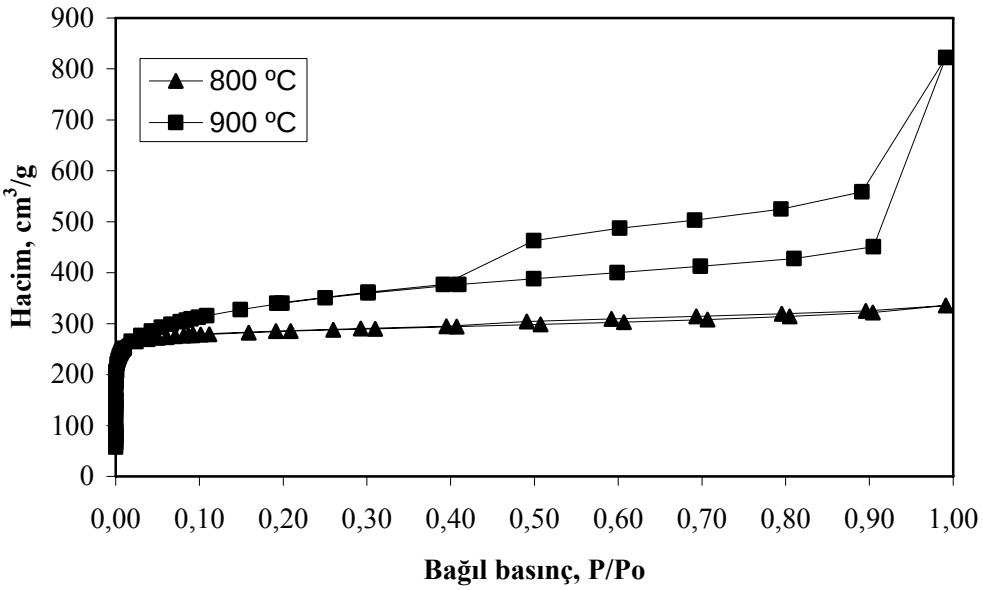
## 6.2 $K_2CO_3$ Kullanılarak Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu

### 6.2.1 Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

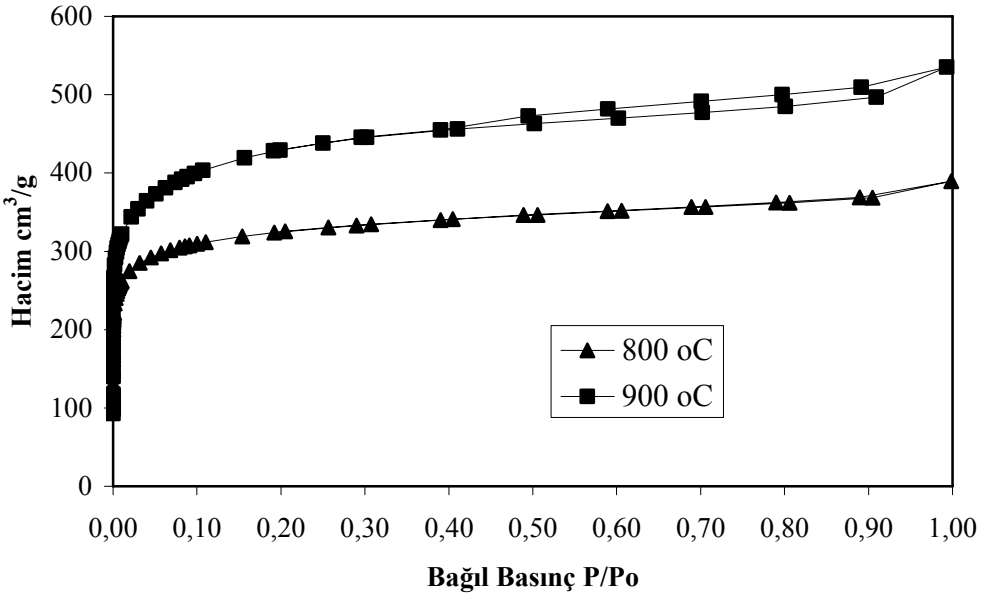
$K_2CO_3$ kullanılarak farklı emdirme oranlarında (1/1, 2/1 ve 3/1) 800 ve 900 $^{o}$C sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri Şekil 6.12-6.13'te verilmiştir.




Şekil 6.12. Farklı sıcaklıklarda 1/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermleri.




Şekil 6.13. Farklı sıcaklıklarda 2/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermleri.




Şekil 6.14. Farklı sıcaklıklarda 3/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermleri.

### 6.2.2 Fiziksel özellikler

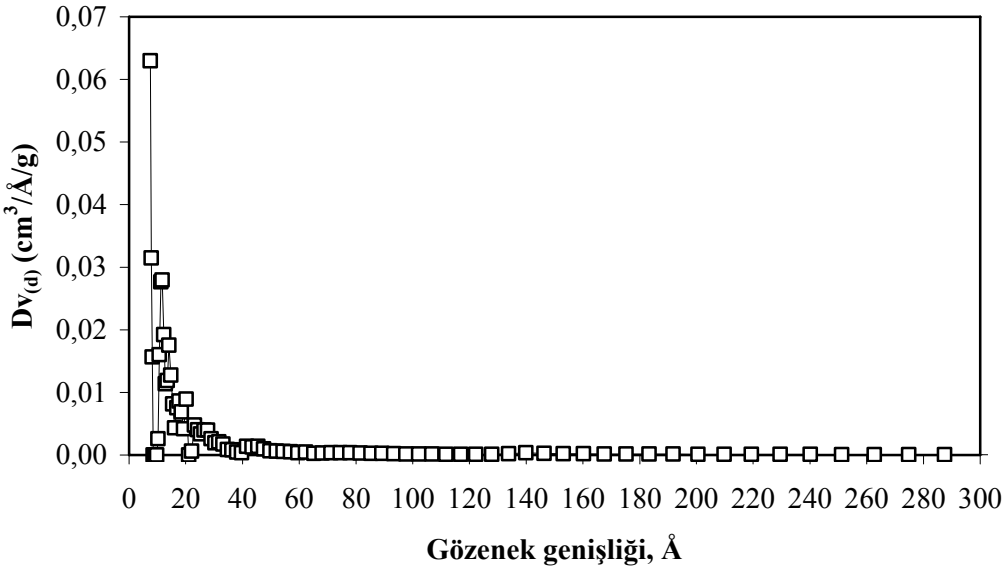
$K_2CO_3$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ve Autosorb 1C'nin yazılımından yararlanarak hesaplanan BET yüzey alanı($S_{BET}$), mikro gözenek yüzey alanı ($S_{mikro}$), toplam hacim ($V_T$), mikro gözenek hacmi ($V_{mikro}$), ortalama gözenek çapı ($D_p$) değerleri Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. $K_2CO_3$ kullanılarak elde edilen aktif karbonların fiziksel özellikleri

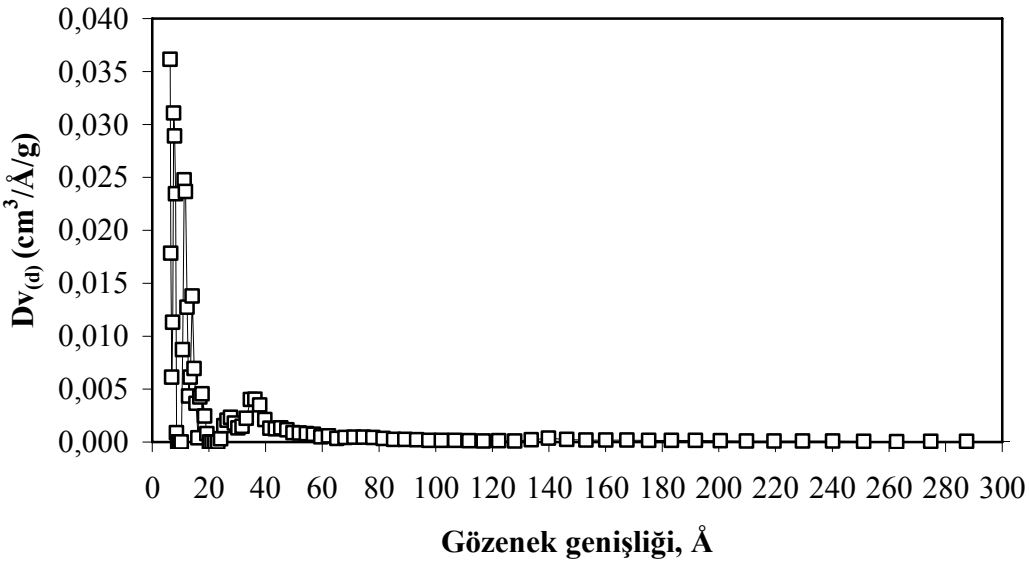
| Emdirme oranı | Aktivasyon sıcaklığı,°C | $S_{BET}$, $m^2/g$ | $S_{Mikro}$, $m^2/g$ | $V_{Toplam}$, $cm^3/g$ | $V_{Mikro}$ $cm^3/g$ | $V_{Mezo}$ $cm^3/g$ | Dp Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1/1 | 800 | 921 | 830 | 0,4737 | 0,3520 | 0,1217 | 20,56 |
| | 900 | 1029 | 915 | 0,5087 | 0,3617 | 0,1470 | 19,78 |
| 2/1 | 800 | 1128 | 997 | 0,502 | 0,3836 | 0,1184 | 18,44 |
| | 900 | 1245 | 912 | 0,6992 | 0,3888 | 0,3104 | 22,45 |
| 3/1 | 800 | 1226 | 1088 | 0,6042 | 0,4482 | 0,1560 | 19,71 |
| | 900 | 1596 | 1465 | 0,8296 | 0,6315 | 0,1981 | 20,78 |

### 6.2.3 Gözenek boyut dağılımı

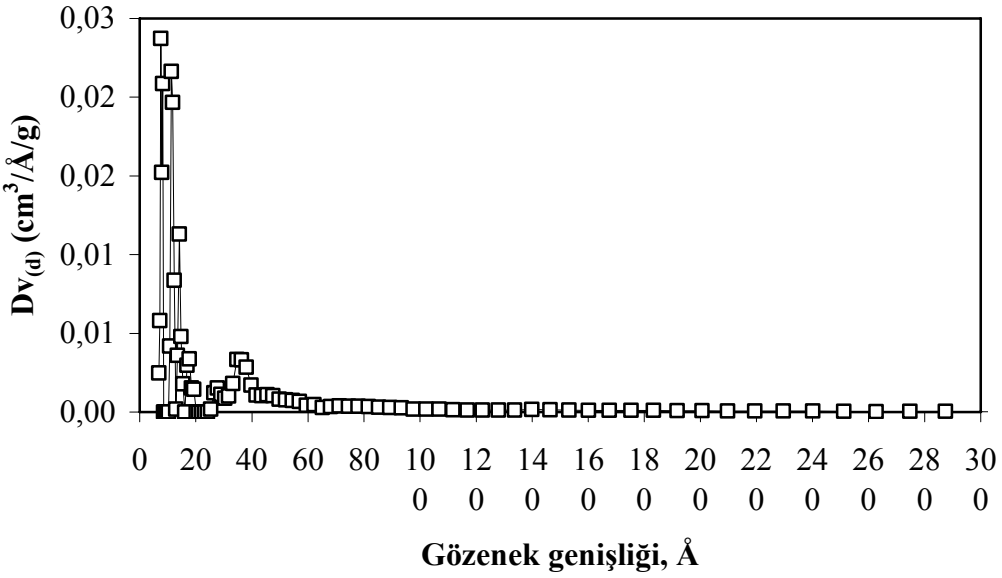
$K_2CO_3$ kullanılarak elde edilen aktif karbonların DFT yöntemi ile hesaplanan gözenek boyut dağılımları Şekil 5.15-5.20'de verilmiştir.



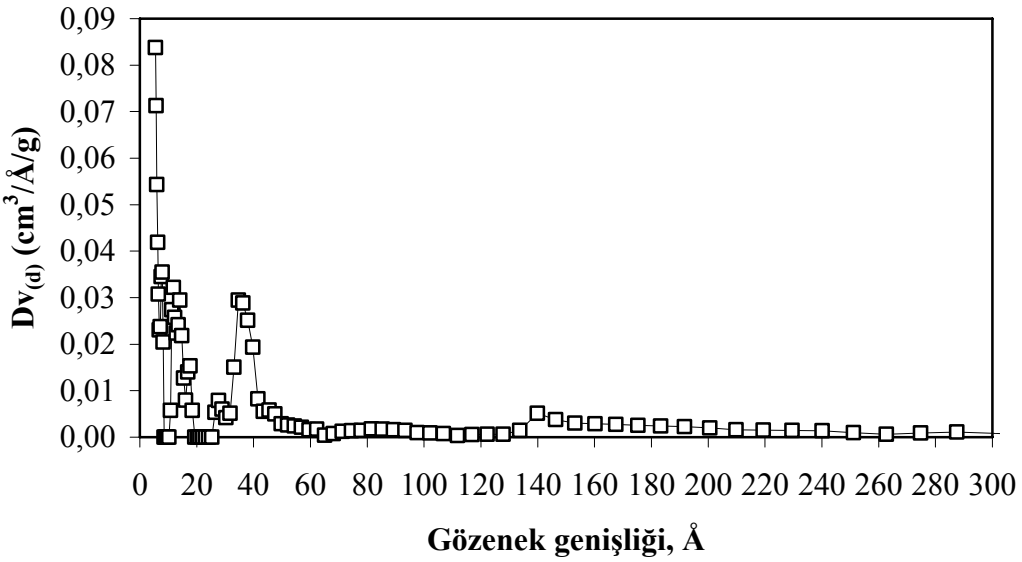

Şekil 6.15. 800 $^oC$ sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=1/1).



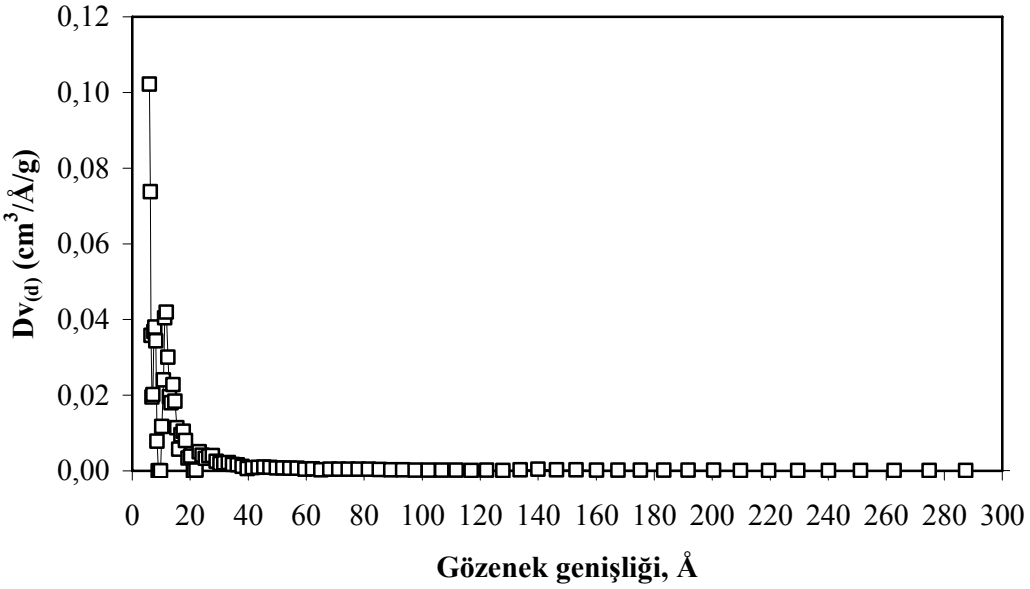

Şekil 6.16. 900 $^oC$ sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=1/1).



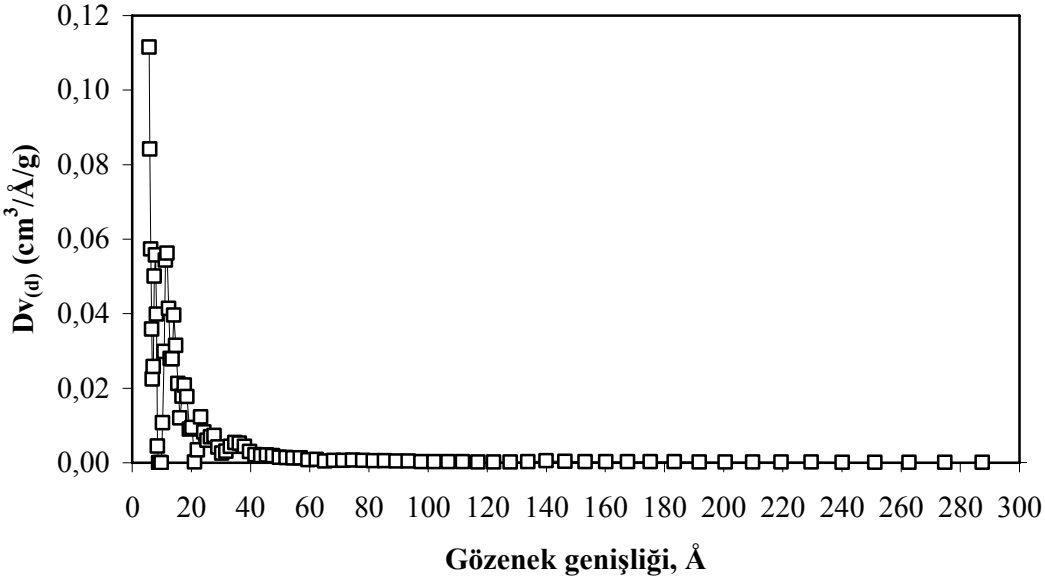

Şekil 6.17. 800 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=2/1).




Şekil 6.18. 900 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=2/1).




Şekil 6.19. 800 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=3/1).

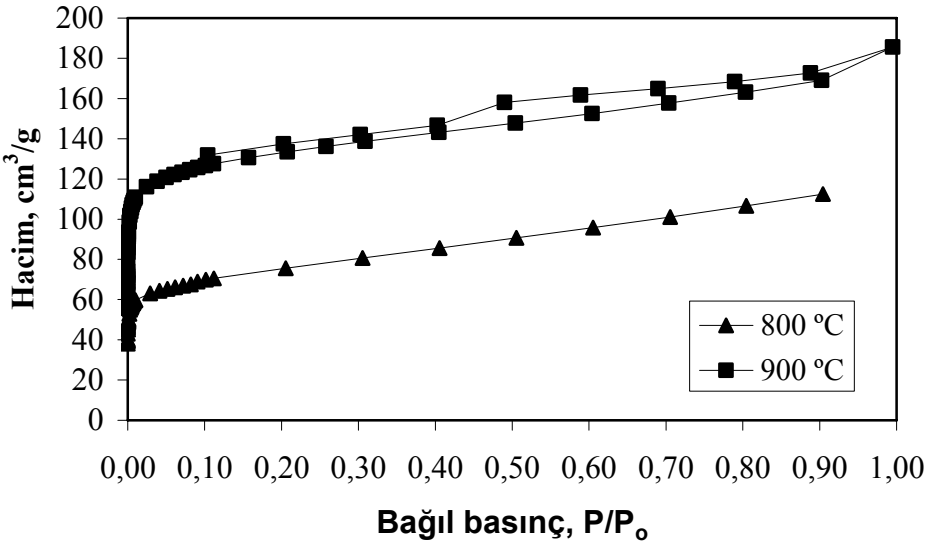



Şekil 6.20. 900 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=3/1).

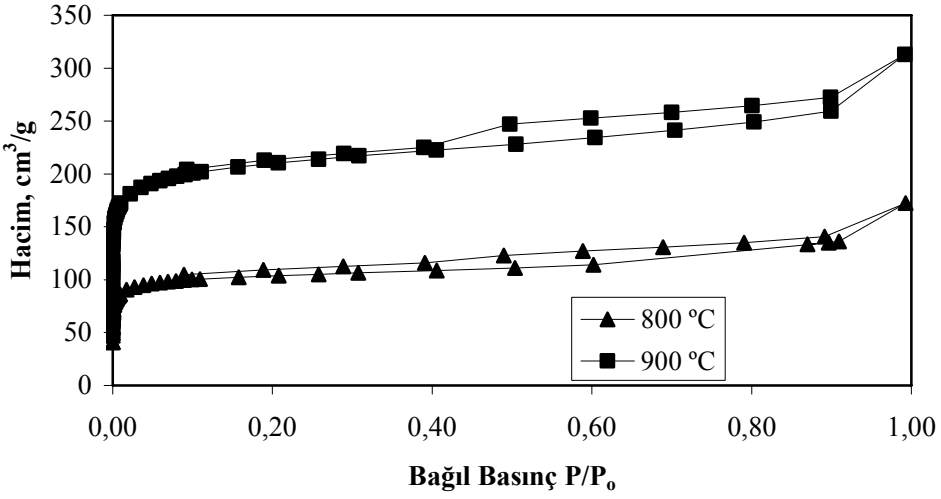
### 6.3 $Na_2CO_3$ Kullanılarak Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu

#### 6.3.1 Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

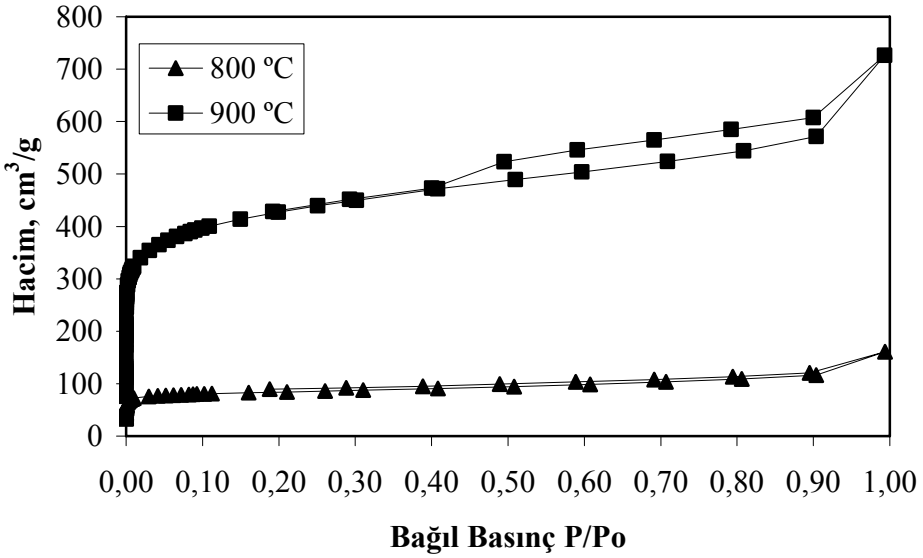
$Na_2CO_3$ kullanılarak farklı emdirme oranlarında (1/1, 2/1 ve 3/1) 800 ve 900 $^oC$ sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiypn izotermleri Şekil 6.21-6.23'te verilmiştir.




6.21. Farklı sıcaklıklarda 1/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermleri.




6.22. Farklı sıcaklıklarda 2/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermleri.




6.23. Farklı sıcaklıklarda 3/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermleri.

### 6.3.2 Fiziksel özellikler

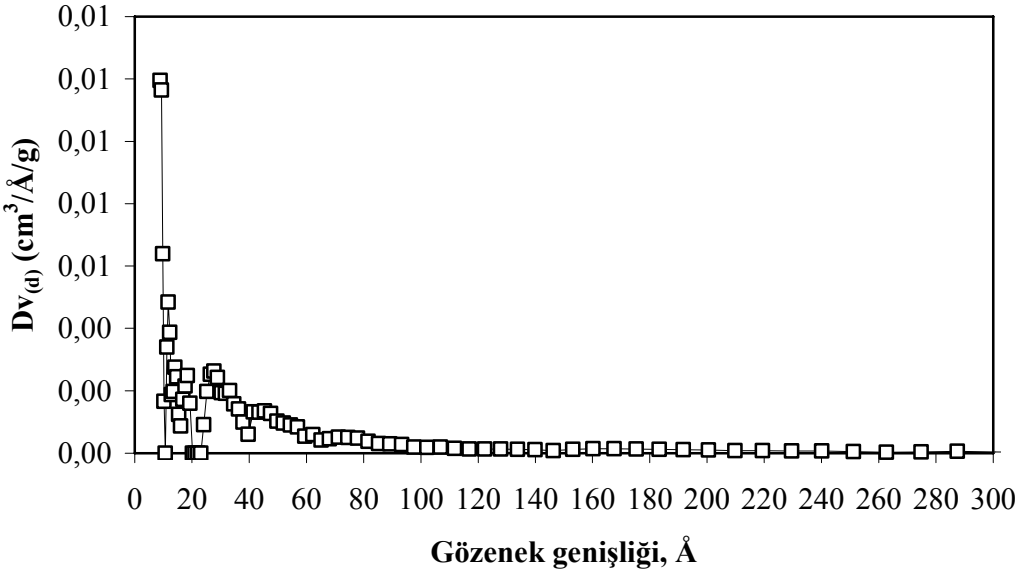
$Na_2CO_3$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ve Autosorb 1C'nin yazılımından yararlanarak hesaplanan BET yüzey alanı($S_{BET}$), mikro gözenek yüzey alanı ($S_{mikro}$), toplam hacim ($V_T$), mikro gözenek hacmi ($V_{mikro}$), ortalama gözenek çapı ($D_p$) değerleri Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.3. $Na_2CO_3$ kullanılarak elde edilen aktif karbonların fiziksel özellikleri

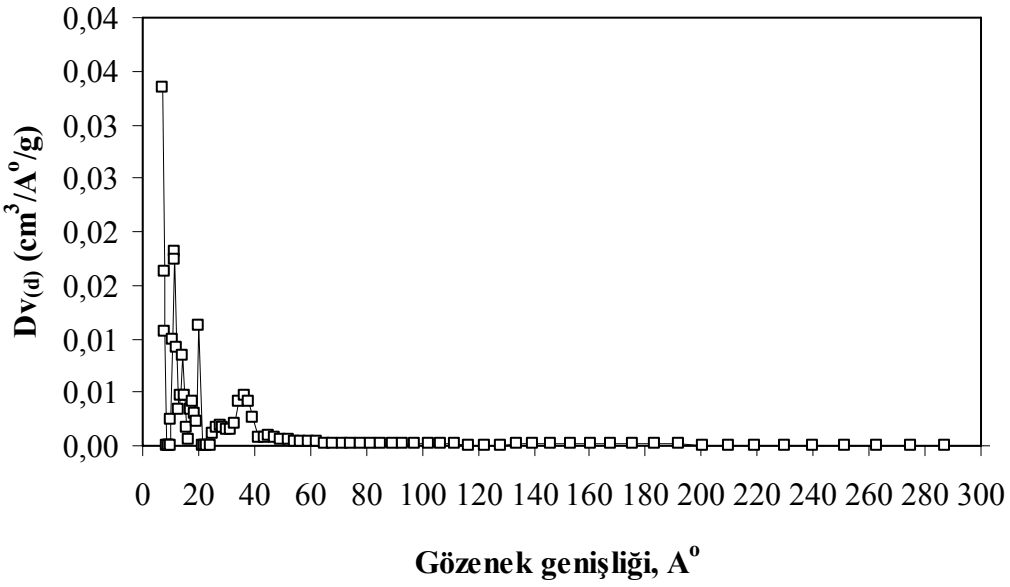
| Emdirme oranı | Aktivasyon sıcaklığı,°C | $S_{BET}$, $m^2/g$ | $S_{Mikro}$, $m^2/g$ | $V_{Toplam}$, $cm^3/g$ | $V_{Mikro}$ $cm^3/g$ | $V_{Mezo}$ $cm^3/g$ | Dp Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1/1 | 800 | 275 | 177 | 0,1745 | 0,0760 | 0,0985 | 25,43 |
| | 900 | 498 | 384 | 0,2878 | 0,1562 | 0,1316 | 23,11 |
| 2/1 | 800 | 320 | 244 | 0,1809 | 0,0970 | 0,0839 | 22,58 |
| | 900 | 796 | 651 | 0,4021 | 0,2611 | 0,1410 | 20,19 |
| 3/1 | 800 | 396 | 342 | 0,2112 | 0,1374 | 0,0738 | 21,30 |
| | 900 | 1579 | 1158 | 0,8859 | 0,4853 | 0,4006 | 22,44 |

### 6.3.3 Gözenek boyut dağılımı

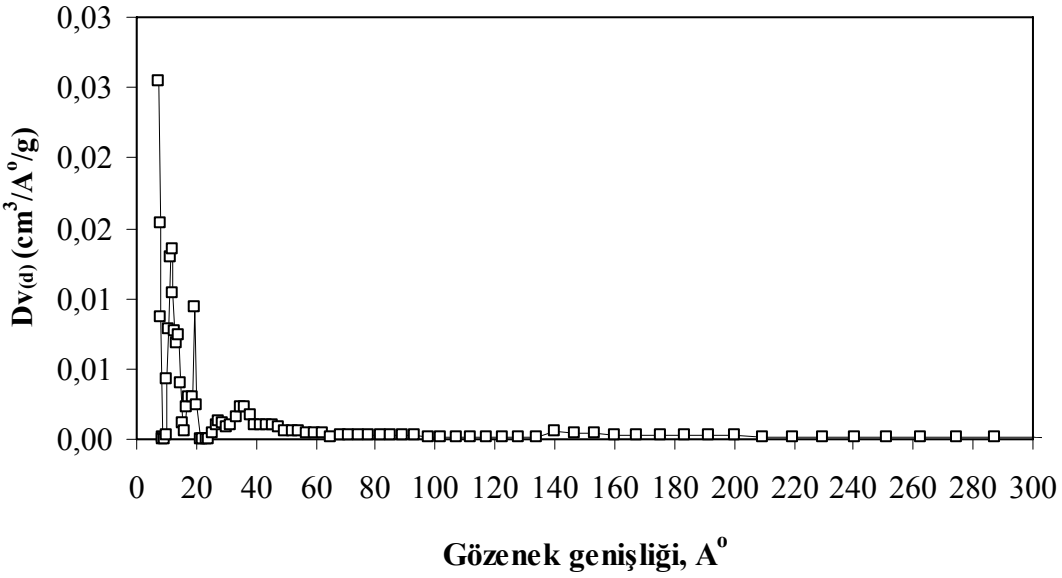
$Na_2CO_3$ kullanılarak elde edilen aktif karbonların DFT yöntemi ile belirlenen gözenek boyut dağılımları Şekil 6.24-6.29'da verilmiştir.



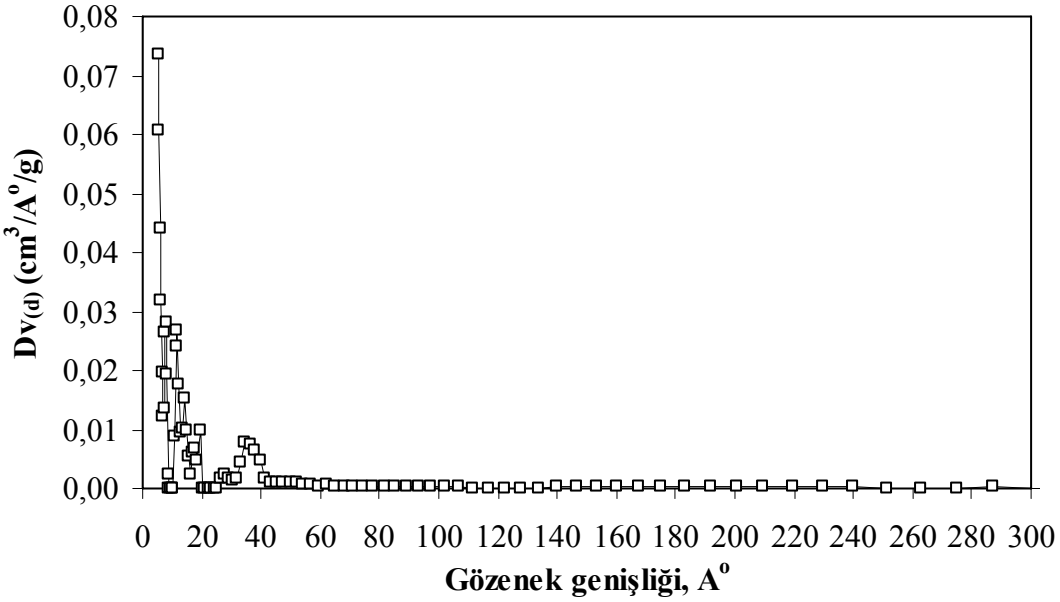

Şekil 6.24. 800 $^oC$ sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=1/1).



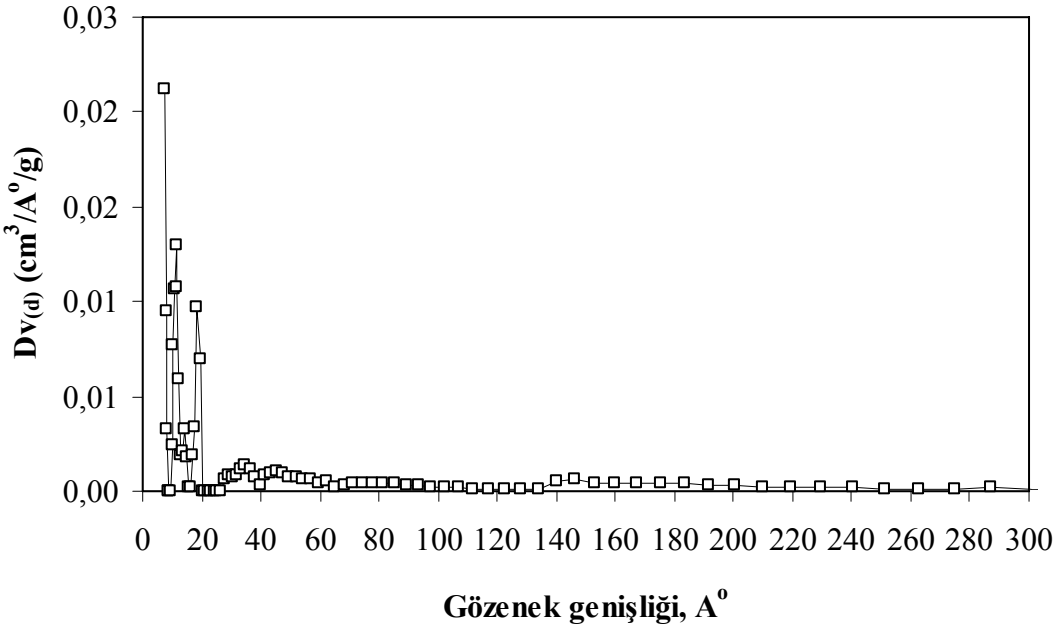

Şekil 6.25. 900 $^oC$ sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=1/1).



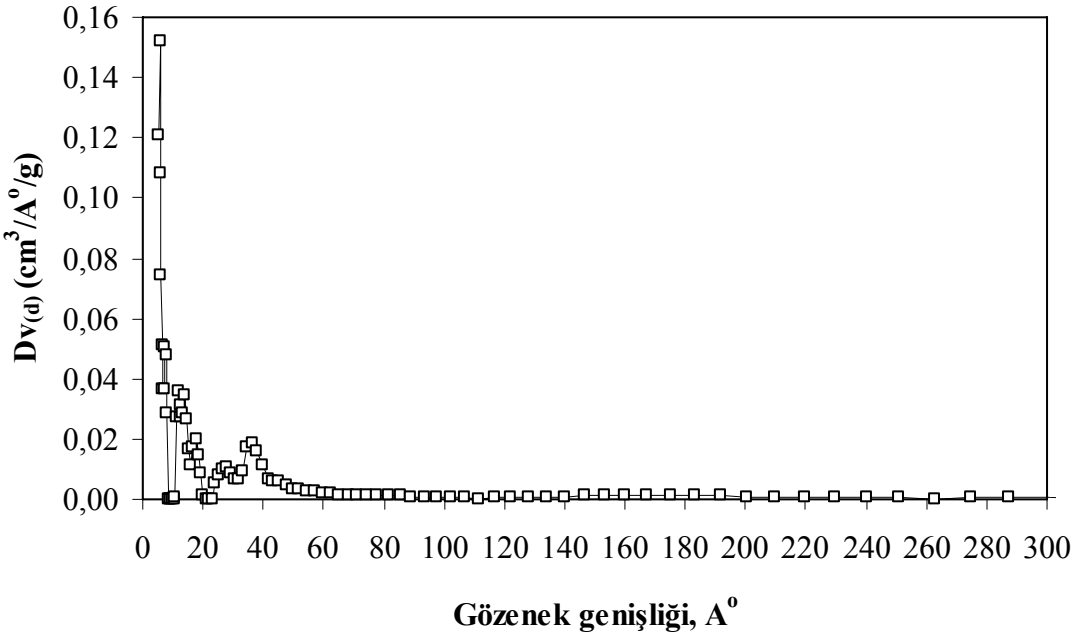

Şekil 6.26. 800 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=2/1).




Şekil 6.27. 900 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=2/1).




Şekil 6.28. 800 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=3/1).




Şekil 6.29. 900 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (Emdirme oranı=3/1).

## 6.4 Deney Sonuçlarının Tartışılması

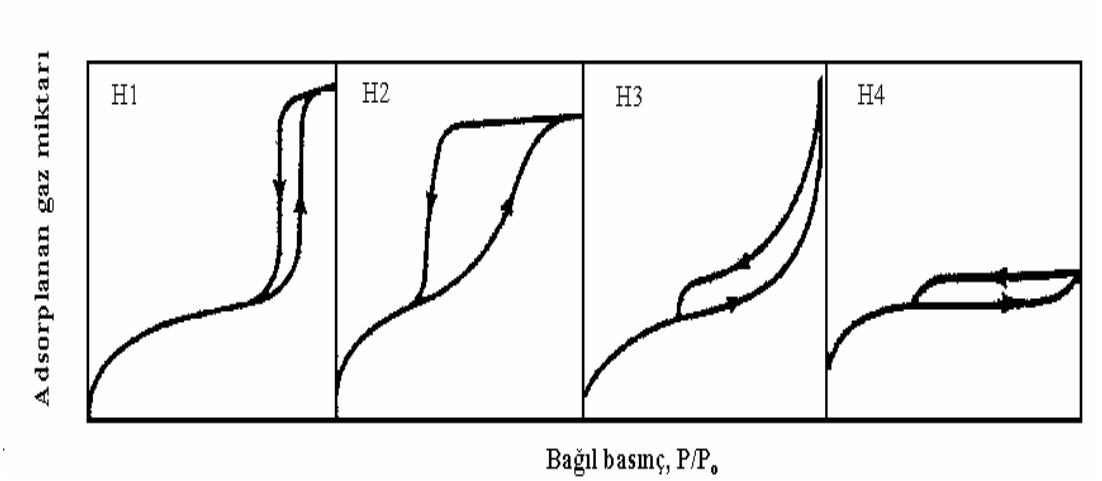
### 6.4.1 Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

Bir soğurganın yüzey alanı ve gözenekliliği bir adsorpsiyon izoterminin oluşturulması ile anlaşılabilir. Belirli bir bağıl basınç aralığında bir yüzey üzerinde adsorplanan madde miktarının ölçülmesi ile adsorpsiyon izotermleri oluşturulur. Adsorpsiyon izotermleri Şekil 4.2'de görüldüğü gibi 6 türlü sınıflandırılmaktadır.

NaOH, $K_2CO_3$ ve $Na_2CO_3$ kullanılarak elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon izotermleri incelendiğinde, tüm izotermlerin I. Tip olarak adlandırılan izoterm tipine uyduğu görülmektedir. Bu tür izotermler genellikle mikro gözenekli yapıya sahip olan katılar tarafından gösterilmektedir. İzotermlerin başlangıç kısımları mikro gözeneklerin dolduğunu göstermektedir. Daha yüksek basınçlarda izotermler yatay bir plato izlemektedirler. Bazı izotermler $P/P_0>0,9$ olduğu bölgelerde artan bir eğim göstermektedirler. Bu özellik daha geniş gözeneklerin oluştuğunu belirtmektedir.

Bazı izotermlerde adsorpsiyon ve desorpsiyon kolları belirli bir bağıl basınç bölgesinde birbirinden farklı yollar izleyebilirler. Bu tür farklılıklara histeresis adı verilmektedir. Belirli durumlarda histeresisleri soğurganın morfolojisi ile ilişkilendirmek mümkündür. IUPAC, Şekil 6.30'da gösterilen histeresisleri H1, H2, H3 ve H4 olmak üzere dört farklı şekilde sınıflandırmıştır. H1 ve H4 uç tiplerdir. H1 tipinde adsorpsiyon ve 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 and Sign, 1982).

Histeresislerin şekilleri belirli gözenek yapıları ile ilişkilidir. H1 tipleri genellikle oldukça dar ve muntazam gözenek yapısına sahip soğurganlarla elde edilir. Gözenek yapıları karmaşık olan ve farklı boyut ve biçimde gözenekler içeren soğurganların (örneğin belirli silikajeller) gösterdiği histeresisler H2 tipine eğilimlidirler. H3 ve H4 tipleri yarıklar şeklinde gözenekler ya da tabaka gibi parçacıklara sahip soğurganlar tarafından gösterilir. I.tip izotermler H4 tipi histeresisler ile ilişkilidir ve soğurganın mikro gözenekli bir yapıya sahip olduğunu gösterir (Gregg and Sign, 1982).




Şekil 6.30. Adsorpsiyon-desorpsiyon histeresisleri (Gregg and Sign., 1982).

Farklı kimyasal maddeler kullanarak elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri incelendiğinde, tüm izotermlerin az ya da çok histeresisler verdiği görülmektedir. IUPAC sınıflandırmasına göre bu histeresisler H4 tipine uymaktadır ve karbonun yarıklar şeklinde gözeneklere sahip olduğu söylenebilir. Benzer izoterm tipleri farklı hammaddelerden hazırlanan aktif karbonlarda da görülmüştür(Gregg and Sign, 1982).

### 6.4.2 Aktif karbonların yüzey özellikleri

Kavak ağacı artıklarından kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretiminde kimyasal madde olarak NaOH, $K_2CO_3$ ve $Na_2CO_3$ kullanılmıştır. Emdirme oranı olarak 1/1, 2/1 ve 3/1 ( kimyasal madde / kavak atıkları (kütlece) ) belirlenmiştir. NaOH ile aktivasyonda aktivasyon sıcaklıkları 600, 700 ve 800 $^oC$ seçilirken, $K_2CO_3$ ve $Na_2CO_3$ ile aktivasyonda sıcaklıklar 800 ve 900 $^oC$ olarak belirlenmiştir.

#### 6.4.2.1 NaOH ile elde edilen aktif karbonlar

NaOH ile Elde Edilen Aktif Karbonların yüzey özellikleri üzerinde sıcaklığın etkisini görmek amacıyla farklı sıcaklıklarda (600, 700, 800 $^oC$) aktivasyon yapılmıştır. Çizelge 6.1'de görüldüğü gibi yüzey alanlarının sıcaklıkla arttığı belirlenmiştir. En düşük yüzey alanı 1/1 emdirme oranın ve 600 $^oC$'de 371 $m^2/g$ iken en yüksek yüzey alanı 3/1 emdirme oranında ve 800 $^oC$'de 973 $m^2/g$ olarak belirlenmiştir.

Literatürde karbonlu maddelerin NaOH ile aktivasyonunun aşağıdaki tepkime mekanizması ile gerçekleştiği bildirilmiştir(Tseng, 2007);

$$6NaOH + 2C \longrightarrow 2\,Na + 2Na_2CO_3 + 3H_2 \qquad (6.1)$$

Tepkime sonucunda ortamda bulunan Na, karbon yapısı arasına girmektedir. Bu karbon tabakaları arasındaki boşlukları genişletmekte ve gözenekliliği artırmaktadır. Aktivasyon sıcaklığı yükseldikçe önemli miktarda Na oluşmakta, dolayısıyla aktif karbonun gözenek yapısının gelişmesine neden olmaktadır. Tüm emdirme oranlarında en yüksek yüzey alanları 800 $^{o}$C aktivasyon sıcaklığında elde edilmiştir. Literatürde NaOH kullanılarak yapılan çalışmalarda aktivasyon sıcaklıkları 600-800 $^{o}$C olarak çalışılmıştır. Örneğin tavuk gübresi 600 $^{o}$C (Koutcheiko et al., 2007), Sibirya kömürü 700 $^{o}$C, köknar ağacı 800 $^{o}$C sıcaklıklarda aktive edilmiştir.

Kimyasal aktivasyonda gözenekliliğin artmasında sıcaklık kadar önemli olan bir başka parametre de emdirme oranıdır. NaOH ile elde edilen aktif karbonlar üzerinde emdirme oranının etkisini görmek amacıyla 800 $^{o}$C sıcaklıkta ve 2/1-3/1 emdirme oranlarında elde edilen aktif karbonların özellikleri karşılaştırılmıştır. Görüldüğü gibi emdirme oranının artmasıyla yüzey özelliklerinin arttığı gözlemlenmiştir. Emdirme oranı 2/1'den 3/1'e yükseldiğinde yüzey alanın 880 $m^2/g$'dan 973 $m^2/g$'a, toplam hacimlerin ise 0,4815 $cm^3/g$'dan 0,5803 $cm^3/g$'a yükselmiştir. Emdirme oranının artmasıyla kavak ağacı gözeneklerine giren NaOH miktarı ve buna bağlı olarak uygulanan karbonizasyon sıcaklığında tepkime verimi artmaktadır. Sodyum hidroksit miktarı arttıkça, karbon yapısına giren Na miktarı artarak gözenekliliğin oluşmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte artan sodyum miktarı yeni gözenekler oluşturmakla birlikte mevcut mikro gözeneklerin de genişleyerek mezo gözeneklere dönüşmesini sağlamaktadır. 800 $^{o}$C aktivasyon sıcaklığında 2/1 ve 3/1 emdirme oranlarında elde edilen aktif karbonların mikro gözenek hacim yüzdelerinin % 48,14'ten % 43,94 düştüğü görülmektedir. Emdirme oranını artmasıyla ortalama gözenek çapları da 21,87 Å'dan 23,84 Å'a yükselmiştir. Bu emdirme oranının artmasıyla mikro gözenekli yapının mezo gözenekli yapıya dönüşmeye başladığını göstermektedir.

Gözenekli malzemelerin yapısal farlılıkları genellikle gözenek boyut dağılımı ile karakterize edilmektedir. Gözenekli katılar IUPAC tarafından mikro gözenek (Dp< 20Å), mezo gözenek (20 Å < Dp < 500 Å) ve makro gözenek (Dp > 500 Å) olmak üzere üç farklı şekilde sınıflandırılmıştır (Gregg and Sing, 1982). Farklı koşullarda üretilen aktif karbonların Şekil 6.4-11'de verilen gözenek boyut dağılımları incelendiğinde, 9-20 Å, 20-60 Å ve 140-260 Å civarlarında piklerin oluştuğu

görülmektedir. Aktif karbonlar bu bölgelerde mikro ve mezo gözenekler içermektedir. Emdirme oranı ve aktivasyon sıcaklığı arttıkça elde edilen aktif karbonlar mikro gözenekli yapıdan mezo gözenekli yapıya dönüşmektedir. Örneğin 3/1 emdirme oranında 600 $^{o}$C'deki mikro ve mezo gözenek hacim yüzdeleri sırasıyla %54,89 ve %45,11 iken bu değerler 800 $^{o}$C'de %43,94 ve %56,06 olarak belirlenmiştir. Bu da sıcaklık ve emdirme oranı artmasıyla aktif karbonların mezo gözenek yapısının geliştiğini doğrulamaktadır.

Farklı hammaddelerden NaOH aktivasyonu ile elde edilmiş olan aktif karbonların yüzey alanları Çizelge 6.4'te verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi kullanılan hammaddeye ve aktivasyon koşullarına bağlı olarak farklı özelliklerde aktif karbonların elde edilebileceği görülmektedir.

Çizelge 6.4. NaOH aktivasyonu ile farklı hammaddelerden elde edilen aktif karbonların karşılaştırılması

| Hammadde | Emdirme Oranı (Kimyasal/ Hammadde) | Sıcaklık $^{o}C$ | Yüzey alanı $m^2/g$ | Kaynak |
|---|---|---|---|---|
| Sibirya Kömürü | 1/1 | 700 | 625 | Nowicki et al, 2008 |
| | 2/1 | | 652 | |
| | 3/1 | | 1363 | |
| | 4/1 | | 1619 | |
| | 5/1 | | 1834 | |
| | 6/1 | | 2185 | |
| | 1/1 | 800 | 603 | |
| | 2/1 | | 1142 | |
| | 3/1 | | 1437 | |
| | 4/1 | | 1746 | |
| | 5/1 | | 1891 | |
| | 6/1 | | 1669 | |
| Köknar Ağacı | 2/1 | 800 | 380 | Wu and Tseng., 2008 |
| | 3/1 | | 1672 | |
| | 4/1 | | 2406 | |
| Ambalaj Kağıdı | 3/1 | 750 | 2340 | Fierro et al., 2008 |
| Antrasit kömürü | 2/1 | 700 | 1987 | Koutcheiko et al., 2008 |
| Bitüm | | | 1640 | |
| Linyit kömürü | | | 1325 | |
| Tavuk gübresi | 1/1 | 600 | 486 | Alceniz-Monge et al., 2008 |
| Erik çekirdeği | 0 | 800 | 290 | |
| | 0.5/1 | | 183 | |
| | 1/1 | | 113 | |
| | 2/1 | | 1487 | |
| | 3/1 | | 1772 | |
| | 4/1 | | 1887 | |
| Ambalaj Kağıdı | 3/1 | 700 | 2400 | Alvarez et al., 2007 |
| Kömür katranı zifti | 2/1 | 750 | 1130 | Maci-Agullo et al., 2004 |
| | 4/1 | | 2000 | |
| | 6/1 | | 2541 | |
| | 8/1 | | 3033 | |
| Atık Gazete | 1/1 | 800 | 610 | Okada et al., 2003 |
| | | 850 | 870 | |
| | | 900 | 540 | |

### 6.4.2.2 $K_2CO_3$ ile elde edilen aktif karbonlar

$K_2CO_3$ ile elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri üzerinde sıcaklığın etkisini görmek amacıyla farklı sıcaklıklarda (800 ve 900 $^oC$) aktivasyon yapılmıştır. Çizelge 6.2'de görüldüğü gibi tüm emdirme oranlarında sıcaklık 800 $^oC$'den 900 $^oC$'ye yükseldiğinde yüzey alanları ve toplam gözenek hacimlerinin arttığı belirlenmiştir. En düşük yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi 1/1 emdirme oranında ve 800 $^oC$ aktivasyon sıcaklığında sırasıyla 921 $m^2/g$ ve 0,4737 $cm^3/g$ olarak elde edilirken, en yüksek değerler ise 3/1 emdirme oranı ve 900 $^oC$ aktivasyon sıcaklığında 1596 $m^2/g$ ve 0,8296 $cm^3/g$ olarak elde edilmiştir.

Bilindiği gibi $K_2CO_3$ ile C arasında aktivasyon sırasında aşağıdaki tepkime gerçekleşmektedir (Okado et al., 2003);

$$2\ C + K_2CO_3 \rightarrow 2K + 3CO \qquad (6.2)$$

Ortamda bulunan metalik potasyum karbon yapısının arasına girmektedir. Bu karbon tabakaları arasındaki boşlukları genişletmekte ve gözenekliliği artırmaktadır. Aktivasyon sıcaklığı 700 $^oC$ ve üzerindeyken önemli miktarlarda metalik potasyum (K) oluşmaktadır. Potasyum miktarının artması karbon yapısına giren K miktarını artırarak gözenek yapısını geliştirmektedir. Literatürde yapılan farklı çalışmalarda aktivasyon sıcaklığı olarak genellikle 800 ve 900 $^oC$ kullanılmıştır. Örneğin mantar atığı 800 $^oC$'de, kayısı posası ise 900 $^oC$'de aktive edilmiştir (Carvalho et al., 2004; Erdoğan et al., 2005).

Aktivasyon sıcaklığının yanı sıra emdirme oranının da yüzey özellikleri üzerinde etkisi olduğu görülmektedir. 900 $^oC$ karbonizasyon sıcaklığında farklı emdirme oranlarında elde edilen aktif karbonların özellikleri incelendiğinde sıcaklığın yanında emdirme oranının da yüzey alanını artırdığı görülmektedir. 1/1 emdirme oranında yüzey alanı 1029 $m^2/g$ iken, bu değer 2/1 emdirme oranında 1245 $m^2/g$, 3/1 emdirme oranında ise 1596 $m^2/g$'a yükselmiştir. Bunun yanında toplam gözenek hacimleri de 0,5087 $cm^3/g$'dan 0,8286 $cm^3/g$'a yükselmiştir. Emdirilen $K_2CO_3$ miktarı arttıkça (6.2) tepkimesine göre oluşan metalik potasyum (K) miktarı artacaktır. Karbon yapısına giren K miktarının artmasıyla da gözenekli bir yapının oluşması sağlanacaktır.

$K_2CO_3$ ile üretilen aktif karbonlarda emdirme oranının artırılmasıyla 2 farklı durum meydana gelmektedir. 900 $^oC$ sıcaklıkta emdirme oranı 1/1'den 2/1'e yükselirken mikro gözenek hacmi 0,3617 $cm^3/g$ ve 0,3888 $cm^3/g$ yükselmiştir. Emdirme oranı 3/1'e çıktığında ise bu değer 0,6315 $cm^3/g$ yükselerek mikro gözeneklilikte hızlı bir yükselme gözlemlenmiştir. Emdirme oranın artmasıyla hammaddenin gözeneklerine giren $K_2CO_3$ miktarı artmakta, buna bağlı olarak ta uygulanan karbonizasyon sıcaklığında tepkime verimi artmaktadır. Bu tepkime neticesinde yeni gözenekler oluşmaktadır. Bu da yüzey alanın ve toplam gözenek hacminin artmasını sağlamaktadır.

Şekil 6.15-20'de verilmiş olan gözenek boyut dağılımları incelendiğinde aktif karbonların 7,5-20 Å ile 20-40 Å civarlarında pikler verdiği görülmektedir. Bu aktif karbonun mikro ve mezo gözenekli bir yapıya sahip olduğunu gösterir. Ancak mikro gözenek yapısı daha fazladır. Örneğin 900 $^oC$ aktivasyon sıcaklığı ve 3/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun toplam gözenek hacminin %76,12'sinin mikro gözenek hacmi oluştururken, %23,88'ini mezo gözenekler oluşturmaktadır. Ortalama gözenek çapı değerinin 20,78 Å olması da bunu desteklemektedir.

Çizelge 6.5'te farklı hammaddelerden $K_2CO_3$ aktivasyonuyla elde edilen aktif karbonların karşılaştırılması verilmiştir. Hammaddenin türü ve uygulanan koşullara göre farklı yapıda aktif karbonlar elde edilmiştir. Kavak ağacından elde aktif karbonun özellikleri bu aktif karbonla karşılaştırıldığında benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 6.5. $K_2CO_3$ aktivasyonu ile farklı hammaddelerden elde edilen aktif karbonların karşılaştırılması

| Hammadde | Emdirme Oranı (Kimyasal/ Hammadde) | Sıcaklık $^oC$ | Yüzey alanı $m^2/g$ | Kaynak |
|---|---|---|---|---|
| Mantar atığı | 1/1 | 700 | 891 | Mestre et al., 2007 |
| Hurma ağacı kabuğu | 1/1 | 600 | 319 | Adinata et al., 2007 |
| | | 700 | 425 | |
| | | 800 | 1170 | |
| | | 900 | 544 | |
| | | 1000 | 339 | |
| | 0,5/1 | 800 | 248 | |
| | 0,75/1 | | 476 | |
| | 1,5/1 | | 540 | |
| | 2/1 | | 332 | |
| Atık kağıt ve plastik karışımı | 1/1 | 900 | 1330 | Kadirovaet al., 2006 |
| Kayısı posası | 1/1 | 700 | 462 | Erdoğan et al., 2005 |
| | | 800 | 770 | |
| | | 900 | 1214 | |
| Poliüretan köpük atığı | 1/1 | 500 | 264,9 | Hayashi et al., 2005 |
| | | 600 | 755,2 | |
| | | 700 | 2183 | |
| | | 800 | 2772 | |
| | 0,1/1 | 800 | 1566 | |
| | 0,2/1 | | 2000 | |
| | 0,5/1 | | 2618 | |
| Mantar atığı | 3/1 | 500 | 728 | Carvalho et al, 2004 |
| | | 600 | 835 | |
| | | 700 | 1173 | |
| Atık gazete | 1/1 | 700 | 730 | Okada et al, 2003 |
| | | 800 | 880 | |
| | | 850 | 1260 | |
| | | 875 | 1550 | |
| | | 900 | 1740 | |
| | | 925 | 910 | |
| | | 950 | 670 | |
| Nohut sapı | 1/1 | 800 | 1778 | Hayashi et al., 2002 |
| Fıstık kabuğu | 1/1 | 500 | 500 | Hayashi et al., 2002 |
| | | 600 | 630 | |
| | | 700 | 800 | |
| | | 800 | 1800 | |

### 6.4.2.3 $Na_2CO_3$ ile elde edilen aktif karbonlar

$Na_2CO_3$ ile elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri üzerinde sıcaklığın etkisini görmek amacıyla farklı sıcaklıklarda (800 ve 900 $^oC$) aktivasyon yapılmıştır. Çizelge 6.3'te görüldüğü gibi tüm emdirme oranlarında sıcaklık 800 $^oC$'den 900 $^oC$'ye yükseldiğinde yüzey alanları ve toplam gözenek hacimlerinin arttığı görülmüştür. En düşük yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi 1/1 emdirme oranında, 800 $^oC$ aktivasyon sıcaklığında sırasıyla 177 $m^2/g$ ve 0,1745 $cm^3/g$ olarak elde edilirken, en yüksek değerler ise 3/1 emdirme oranı ve 900 $^oC$ aktivasyon sıcaklığında 1579 $m^2/g$ ve 0,8859 $cm^3/g$ olarak elde edilmiştir.

$Na_2CO_3$ kimyasalı ile karbonlu maddelerin aktivasyon tepkimesi aşağıdaki gibidir (Hayashi et al., 2000);

$$Na_2CO_3 + 2C \rightarrow 2Na + 3CO \qquad (6.3)$$

Tepkime sonucu ortamda bulunan Na, karbon yapısının arasına girerek, karbon tabakaları arasındaki boşlukları genişletmekte ve gözenekliliği artırmaktadır. Aktivasyon sıcaklığı arttıkça önemli miktarda Na oluşarak aktif karbonun gözenek yapısının gelişmesini sağlamaktadır. En yüksek yüzey alanları bütün emdirme oranlarında 900 $^oC$ aktivasyon sıcaklığında elde edilmiştir. Literatürde $Na_2CO_3$ kimyasalı kullanılarak yapılan çalışmalarda 700-950 $^oC$ aktivasyon sıcaklıklarında çalışılmıştır. Örneğin atık gazeteden $Na_2CO_3$ kimyasalı kullanılarak elde edilen aktif karbon için 700 ile 900 $^oC$ arasında, lignin ile yapılan çalışmada ise 700-900 $^oC$'de arasında çalışılmıştır (Okada et al., 2003; Hayashi et al., 2000).

Yüzey özelliklerini belirlemede 2 önemli parametre olduğu görülmektedir, bunlar aktivasyon sıcaklığı ve emdirme oranıdır. $Na_2CO_3$ kimyasalı ile elde edilen aktif karbonların emdirme oranı ve sıcaklığın etkisini görmek amacıyla iki sıcaklıkta farklı emdirme oranları ile elde edilen aktif karbonların özellikleri karşılaştırılmıştır. 900 $^oC$'de 1/1 emdirme oranında yüzey alanı 498 $m^2/g$, 2/1 emdirme oranında 796 $m^2/g$ iken 3/1 emdirme oranında ise 1579 $m^2/g$'a, toplam gözenek hacimleri ise sırasıyla 0,2878 $cm^3/g$, 0,4021 $cm^3/g$, 0,8859 $cm^3/g$'a yükselmiştir. Bununla birlikte aynı emdirme oranında sıcaklık artıkça yüzey alanı ve toplam gözenek hacminin de arttığı

gözlemlenmiştir (Çizelge 6.3). $Na_2CO_3$ emdirme oranı arttıkça kavak ağacının karbon yapısına giren (6.3) tepkimesine göre Na miktarı artarak gözenekli bir yapı oluşturmasını sağlamaktadır. Bu da toplam gözenek hacminin ve yüzey alanının artmasını sağlamaktadır.

Şekil 6.24-29'de verilen gözenek boyut dağılımları incelendiğinde aktif karbonların, 10-20 Å ve 20-40 Å civarlarında pikler oluştuğu görülmektedir. Aktif karbonlar bu bölgede mikro ve mezo gözeneklerin olduğunu gösterir. 1/1 ve 2/1 emdirme oranlarında üretilen aktif karbonların aktivasyon sıcaklığı arttıkça mezo gözenekli yapıdan mikro gözenekli yapıya dönüştüğü görülmektedir. Örneğin 2/1 emdirme oranında 800 $^oC$ aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonun %53,62'si mikro gözenek, %46,38'i mezo gözenekli yapı iken 900 $^oC$'de %64, 94'ü mikro gözenek, %35,16'sı mezo gözenekli yapıyı oluşturmaktadır. 3/1 emdirme oranında ise aktivasyon sıcaklığı 800 $^oC$'den 900 $^oC$'ye çıktığında mikro gözenekli yapı yüzdesi % 65,1'den %54,78'e düşmekte, mezo gözenekli yapı ise % 34,9'dan % 45,2' e artmaktadır. Emdirilen $Na_2CO_3$ oranı arttıkça yeni gözeneklerin oluşmasının yanı sıra mevcut mikro gözenekler de genişleyerek mezo ve makro gözeneklere dönüşmektedir. Bu da mikro gözeneklerin azalmasına neden olmaktadır. Çizelge 6.3'e bakıldığında aktivasyon sıcaklığı ve emdirme oranı arttıkça yüzey alanı artmakta ve daha gözenekli yapı oluşmaktadır.

Literatürde, $Na_2CO_3$ aktivasyonu ile aktif karbon üretimi çalışmalarına çok fazla rastlanmamıştır. Bulunan iki çalışma Çizelge 6.6'da verilmiştir. Çizelgede de görüldüğü gibi hammaddenin türü ve uygulanan koşullara göre farklı yapıda aktif karbonlar elde edilmiştir. $Na_2CO_3$ aktivasyonu ile kavak ağacından üretilen aktif karbon ile literatürdeki çalışmalarda da sıcaklık arttıkça yüzey alanının arttığı görülmektedir.

Çizelge 6.6. $Na_2CO_3$ aktivasyonu ile farklı hammaddelerden elde edilen aktif karbonların karşılaştırılması

| Hammadde | Emdirme Oranı (Kimyasal/ Hammadde) | Sıcaklık $^oC$ | Yüzey alanı $m^2/g$ | Kaynak |
|---|---|---|---|---|
| Atık gazete | 1/1 | 700 | 290 | Okada et al., 2003 |
| | | 800 | 610 | |
| | | 850 | 810 | |
| | | 900 | 790 | |
| | | 950 | 520 | |
| Lignin | 1/1 | 700 | 250 | Hayashi et al., 2000 |
| | | 800 | 850 | |
| | | 900 | 800 | |

## 6.5 Hammadde ve Üretilen Aktif Karbonların Elementel Analiz Sonuçları

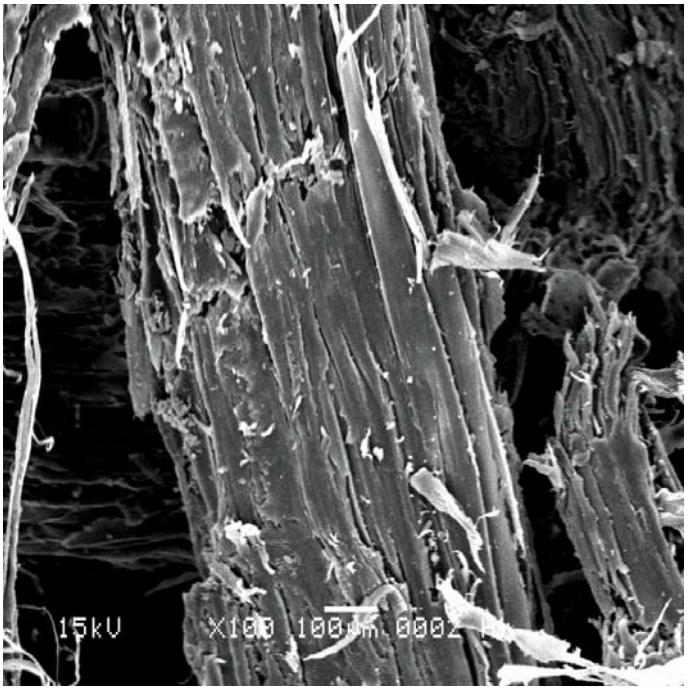
Hammadde ve farklı kimyasallardan üretilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları çizelge 6.7'de verilmiştir. Elementel analiz sonuçları tüm aktif karbonların yüksek karbon içeriğine sahip olduğunu göstermektedir. Botanik kökenli maddelerin hidrojen ve oksijen miktarları ısıl işlem uygulandığında azalır (Tseng 2007). Kavak ağacının H ve O değerlerinin, üretilen aktif karbonların H ve O değerleri ile karşılaştırıldığında azaldığı görülmektedir.

Çizelge 6.7. Hammadde ve aktif karbonların elementel analiz sonuçları

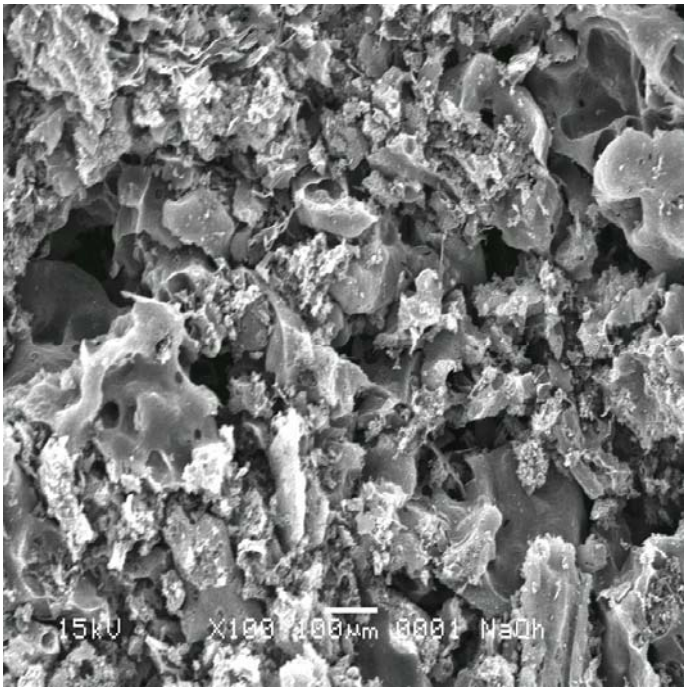
| Bileşen | Kavak Ağacı (Ağırlıkça %) | Aktif Karbon (NaOH, 3/1, 800 $^oC$) (Ağırlıkça %) | Aktif Karbon ($K_2CO_3$, 3/1, 900 $^oC$) (Ağırlıkça %) | Aktif Karbon ($Na_2CO_3$, 3/1, 900 $^oC$) (Ağırlıkça %) |
|---|---|---|---|---|
| C | 46,27 | 82,17 | 70,29 | 87,32 |
| H | 5,902 | 2,146 | 0,990 | 0,628 |
| O | 47,54 | 14,994 | 25,674 | 10,323 |
| N | 0,25 | 0,57 | 2,95 | 1,64 |
| S | 0,038 | 0,120 | 0,096 | 0,089 |

## 6.6 SEM (Scanning Electron Microscope) Görüntüleri

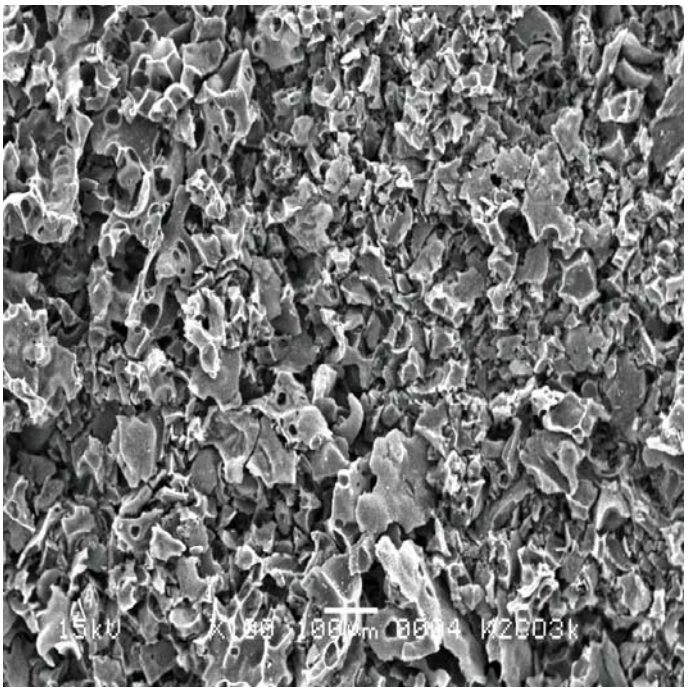
Kavak ağacı numunesi ve farklı kimyasallardan, kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretilen aktif karbonlardan en yüksek yüzey alanlarına sahip aktif karbonların SEM görüntüleri Şekil 6.31-34'de verilmektedir.



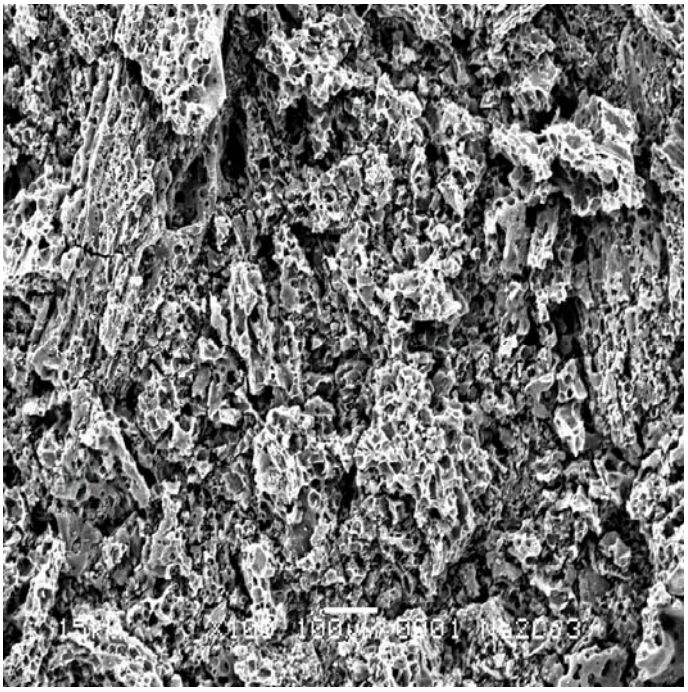

Şekil 6.31. Kavak ağacı numunesinin SEM Görüntüsü.




Şekil 6.32. NaOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların SEM Görüntüsü (Emdirme oran:3/1, aktivasyon sıcaklığı:800 $^{o}$C).




Şekil 6.33. $K_2CO_3$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların SEM Görüntüsü (Emdirme oran:3/1, aktivasyon sıcaklığı:900 $^{o}$C).

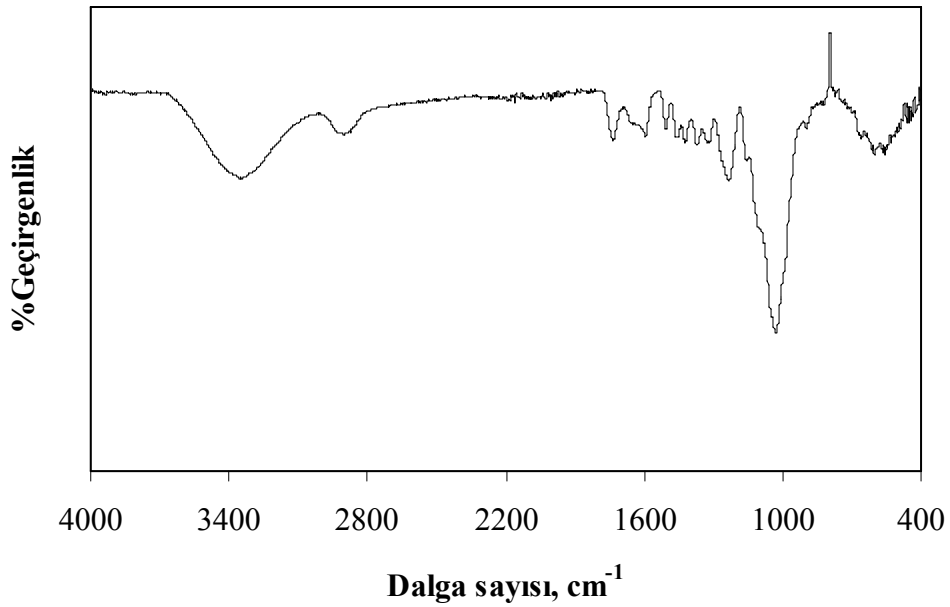


Şekil 6.34. $Na_2CO_3$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların SEM Görüntüsü (Emdirme oran:3/1, aktivasyon sıcaklığı:800 $^oC$).

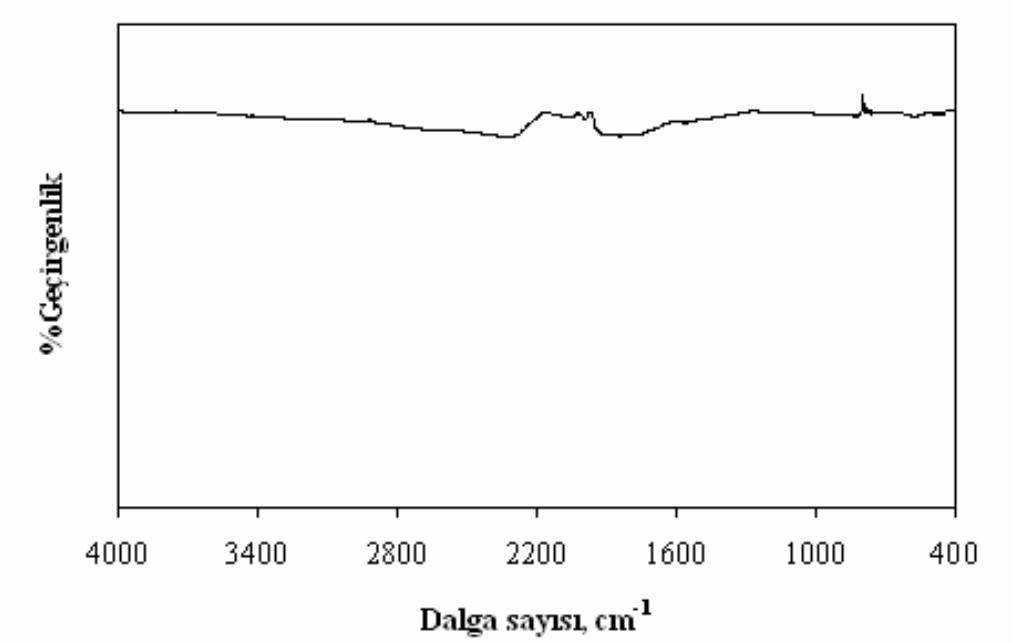
Şekil 6.31'de görülen Kavak ağacının SEM fotoğrafları incelendiğinde yüzeyin genel olarak çok gözenekli olmayan ve lifli bir yapıda olduğu görülmektedir. Yüzey alanının oldukça düşük değerlerde (17 $m^2/g$) olması bu yapıyı desteklemektedir. Farklı kimyasal maddeler kullanılarak elde edilen aktif karbonların SEM fotoğrafları incelendiğinde ise hammaddeden farklı yapıda oldukları görülmektedir. Aktive edilmiş karbonların dış yüzeylerinin girintili ve çıkıntılı bir yapıya sahip olduğu ve birçok oyukların oluştuğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan karbonizasyon işlemi, hammaddenin lifli yapısının bozulmasına neden olmaktadır. Bu bozunma sırasında lifli yapıda bulunan uçucu maddelerin uzaklaşmasıyla gözenekler açılmaktadır. Bunun dışında karbonizasyondan sonra yapılan yıkama işlemini de gözenekliliğin oluşmasına katkıda bulunmaktadır. Karbon yüzeyinde kalan kimyasal maddeler gözenekleri kapamaktadır. Yıkama işlemi ile bu kimyasalların uzaklaştırılması sağlanmakta ve bu girintili çıkıntılı yüzeylerin oluşmasına katkıda bulunmaktadır.

## 6.7 FTIR Analizleri

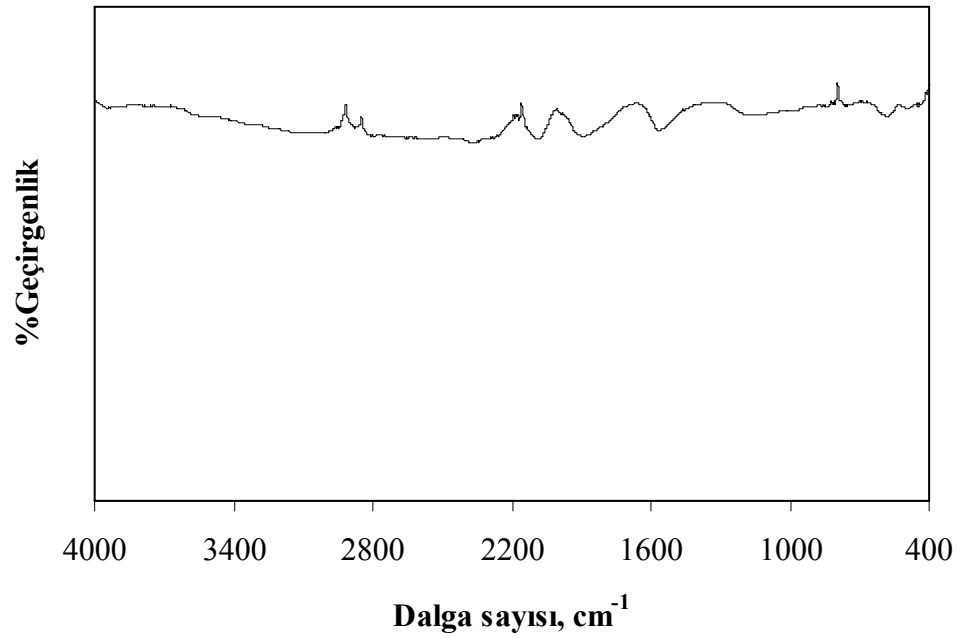
Kavak ağacının ve kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonların içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR spektrumları alınmıştır. Şekil 6.35'te kavak ağacı FTIR spektrumu, Şekil 6.36-38'de ise sırasıyla $Na_2CO_3$, $K_2CO_3$ ve NaOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların FTIR spektrumları verilmiştir.



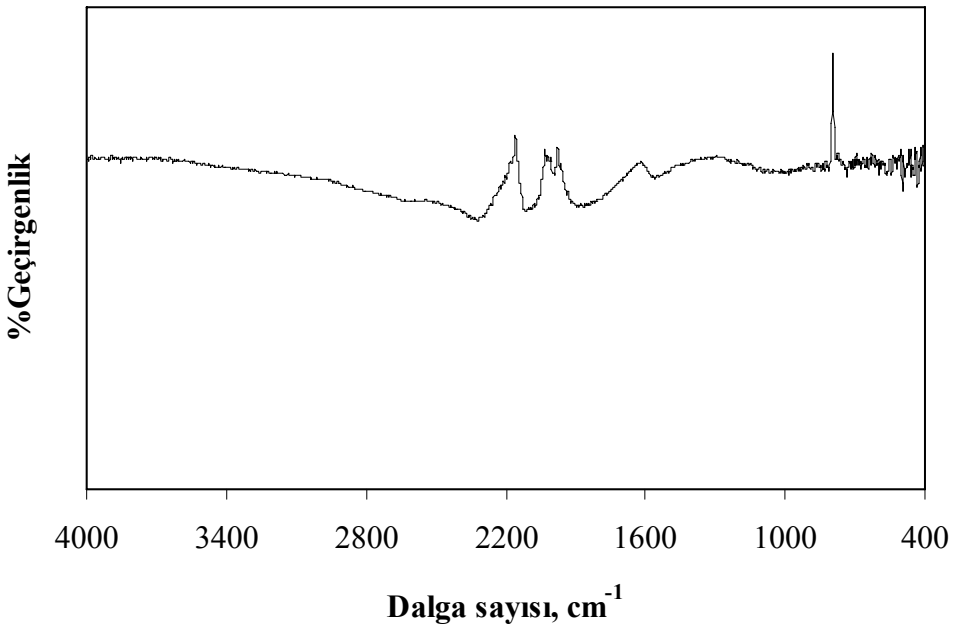

Şekil 6.35. Kavak ağacı FTIR spektrumu.




Şekil 6.36. $Na_2CO_3$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumu (Emdirme oranı:3/1, aktivasyon sıcaklığı:900 $^oC$).




Şekil 6.37. $K_2CO_3$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumu (Emdirme oranı:3/1, aktivasyon sıcaklığı:900 $^oC$).




Şekil 6.38. NaOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumu (Emdirme oranı:3/1, aktivasyon sıcaklığı:800 $^{o}$C).

Kavak ağacı için 3300-3400 1/cm de görülen geniş ve yaygın –OH adsorpsiyon pikleri alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını; 2950-2800 1/cm'de görülen asimetrik ve simetrik C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 1750-1600 1/cm civarında görülen piklerin aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden, 1480-1360 1/cm arasında görülen pikler C-H bağlarından kaynaklanmaktadır. Biyokütlenin bileşiminde bulunan lignin aromatik yapıları oluşturur ve spektrumlarda 1050 1/cm civarında görülen şiddetli C-O titreşim pikleri ligninin varlığını desteklemektedir. Çizelge 6.8'de kavak ağacının verdiği spektrumların dalga sayıları ve bunlara karşılık gelen fonksiyonel gruplar verilmiştir.

Farklı kimyasal maddeler kullanarak üretilen aktif karbonların FTIR spektrumları, hammaddelerin FTIR spektrumu ile karşılaştırıldığında katı ürünlerin fonksiyonel gruplarında değişimler olduğu görülmektedir. 3400-3300 1/cm arasında görülen O-H titreşim bandına katı ürünlerde rastlanmamaktadır. Karbonizasyon ile birlikte hammaddede bulunan oksijenin uzaklaştırıldığı ve aromatik yapıların kırılarak karbon ağırlıklı bir katı ürünün geriye kaldığı düşünülürse bu beklenen bir sonuçtur. Bu

azalmanın nedenini hammaddede bulunan fenolik veya alkolik grupların piroliz sırasında yok olması nedeniyledir. Tüm aktif karbonların spektrumlar birbirine benzer titreşim bantlarına sahip olduğu görülmektedir. 2300 $cm^{-1}$ civarlarında görülen zayıf pikler genellikle simetrik veya simetrik olmayan alifatik titreşim bantlarının varlığını göstermektedir. 1750 $cm^{-1}$ civarlarında gözlenen yayvan titreşim bandı aromatik C=C'dan kaynaklanmaktadır. 1550 $cm^{-1}$ civarlarında görülen zayıf bandlar ise aromatik C=C titreşimlerine ait olduğu söylenebilir. Diğer aktif karbonlardan farklı olarak $K_2CO_3$ aktivasyonu ile üretilen aktif karbonun 2850 $cm^{-1}$ civarlarında görülen C-H gerilim bandı alifatik, olefinik ve aromatik yapıların varlığını işaret eder.

Çizelge 6.8. Hammaddenin FTIR sonuçları

| Dalga sayısı ($cm^{-1}$) | Fonksiyonel grup | Atomik yapı ve gruplar | Kavak ağacı ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 3600-3300 | O-H gerilim bandı | Hidroksil, asit, fenol | 3311 |
| 2950-2800 | C-H gerilim bandı | Alifatik, olefinik ve aromatik yapılar | 2868 |
| 1770-1650 | C=O gerilim bandı | Karbonil | 1722 |
| 1650-1500 | C=C gerilim bandı | Aromatik yapılar | 1586 |
| 1480-1420 | C-H bükülme bandı | Alifatik yapılar | 1472 |
| 1420-1360 | O-H veya C-H bükülme bandı | Hidroksil, asit, fenol, olefinler ve metil | 1413 |
| 1300-1200 | C-O gerilim bandı | Doyurulmamış eterler | 1333 |
| 1250-1000 | Düzlem dışı C-H bükülme bandı | Aromatik yapılar | 1225 |
| 1060-1000 | C-O gerilim bandı | Doyurulmuş eterler, birincil veya ikincil hidroksiller | 1022 |
| 900-700 | Düzlem dışı C-H bükülme bandı | Aromatik yapılar | 890 |

# BÖLÜM 7

# SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında, kavak ağacından kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi ve üretilen aktif karbonların karaterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyonda aktivasyon sıcaklığı, emdirme oranı ve kimyasal madde türünün etkileri incelenmiştir. Çalışmalarda kimyasal madde olarak NaOH, $K_2CO_3$ ve $Na_2CO_3$ kullanılmıştır. Emdirme oranları 1/1, 2/1 ve 3/1 olarak seçilmiş, aktivasyon sıcaklıkları ise 600-900 $^oC$ aralığında uygulanmıştır. Üretilen aktif karbonların $N_2$ adsorpsiyonu ile yüzey alanları, gözenek hacimleri, gözenek boyut dağılımları ve ortalama gözenek çapları belirlenmiştir. Yüzey yapısındaki değişiklikleri gözlemlemek amacıyla SEM fotoğrafları çekilmiştir. Hammadde ve aktif karbonların yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla FTIR spektrumları alınmıştır. Ayrıca aktif karbonların içeriğindeki karbon yüzdelerini belirlemek amacıyla da elementel analizleri yaptırılmıştır.

Üretilen aktif karbonların $N_2$ adsorpsiyon izotermleri incelendiğinde, tüm aktif karbonların genellikle mikro gözenekli katılar için tanımlanmış olan I. tip izoterme uyduğu görülmektedir.

Esasen kimyasal aktivasyon katı madde ile kimyasal madde arasındaki bir tepkime olarak göz önüne alınırsa, derişim ve aktivasyon süresi aktif tepkimenin büyüklüğünü belirleyecektir. Bununla birlikte hammaddeyi tahrip ederek gözenek yapısını bozma riski nedeniyle böyle bir tepkimenin bitmesinin beklenmemesi gerekmektedir. Bu nedenle çalışılacak deneysel koşulların seçilmesi önemlidir. İlk olarak kimyasal madde emdirme basamağında hammadde ile etkileşerek kısmen yapısında değişiklik meydana getirir. Değişiklik ısıl işlem esnasında ya karbonizasyon sürecinin değişmesine ya da doğrudan karbonla tepkimeye girmesine neden olur. Bu aralıkta seçilecek olan en uygun koşullar karbonun düzenli bir mikro gözenekli yapıya sahip olmasını sağlayacaktır. Bu koşulların dışına çıkıldığında ise karbon heterojen mikro gözeneklilik ya da mezo gözeneklilik gösterebilir. Her bir kimyasalın aktivasyon mekanizması farklı olmasından dolayı seçilen deney koşullarında farklı davranışlar gösterebilmektedir. Kimyasal aktivasyon çalışmalarında aktivasyon süresi sabit tutulmuş ve sadece aktivasyon sıcaklığı ve emdirme oranın etkisi incelenmiştir.

Tüm kimyasal maddeler için aktivasyon sıcaklığı arttıkça yüzey alanlarının arttığı görülmüştür. Çalışılan deneysel koşullar altında $Na_2CO_3$ ve $K_2CO_3$'ın en uygun karbonizasyon sıcaklığının 900 $^oC$, NaOH'in ise 800 $^oC$ olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar daha önceden de belirtildiği gibi literatürle uygunluk göstermektedir.

Emdirme oranı 1/1'den 3/1'e yükseldiğinde tüm aktif karbonların yüzey alanlarının arttığı görülmektedir. Tüm kimyasal maddeler için en yüksek yüzey alanları 3/1 emdirme oranında elde edilmiştir. Emdirme oranının artmasıyla kavak ağacı bünyesine giren kimyasal madde miktarı ve buna bağlı olarak uygulanan karbonizasyon sıcaklığında tepkime verimi artmaktadır ve bunun sonucunda yeni gözenekler oluşmaktadır. Bu da yüzey alanının ve toplam gözenek hacminin artmasını sağlamaktadır. Emdirme oranı ve aktivasyon sıcaklığının yanı sıra karbonizasyondan sonra uygulanan yıkama işleminin de gözeneklilik oluşumuna katkısı bulunmaktadır. Yıkama işlemiyle yüzeyde kalan kimyasal maddelerin uzaklaştırılması da gözenekliliğin oluşumunu sağlar.

Aktif karbonların gözenek boyut dağılımları incelendiğinde 10-20 ile 20-40 Å civarlarında pikler verdiği görülmektedir. Bu aktif karbonların mikro ve mezogözenekli yapıda olduğunu göstermektedir.

Kullanılan kimyasal maddeler karşılaştırıldığında $Na_2CO_3$ ve $K_2CO_3$ ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının NaOH ile elde edilen aktif karbonlardan daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Elementel analiz sonuçları incelendiğinde aktif karbonların karbon yüzdeleri hammaddeyle karşılaştırıldığında oldukça artmıştır. NaOH ve $Na_2CO_3$ ile elde edilen aktif karbonların C içeriklerinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

Farklı kimyasal maddeler kullanılarak elde edilen aktif karbonların SEM fotoğrafları incelendiğinde ise hammaddeden çok farklı yapıda oldukları görülmektedir. Aktive edilmiş karbonların dış yüzeylerinin girintili ve çıkıntılı bir yapıya sahip olduğu ve pek çok oyukların oluştuğu görülmektedir.

Kavak ağacı ve aktif karbonların FTIR spektrumları incelendiğinde yapıların birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleşen karbonizasyon işlemi hammaddenin yapısının bozulmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla kavak ağacı spektrumunda görülen birçok pik, üretilen aktif karbonların spektrumlarında görülmemektedir.

Sonuç olarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile kavak ağacı artıklarından yüksek yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip aktif karbonlar üretilerek, tarımsal artıkların etkin bir şekilde değerlendirilmesi yolu açılmıştır.

# KAYNAKLAR DİZİNİ

Adinata, D., Daud, W.M.A.W.D., Arouna, M.K., 2007, Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with $K_2CO_3$., Bioresource Technlology, 98, 145-149.

Alaya, M.N., Girgis, B.S., Mourad, W.E., 2000, Activated Carbon from Some Agricultural Wastes Under Action of One-Step Steam Pyrolysis, J. Porous Mat., 7, 509-517.

Alceniz-Monge, J., Illan-Gomez, M.J., 2008, Insight into hydroxides-activated coals: Chemical or physical actication?. Journal of Colloid and Interface Science, 318, 35-41.

Alvarez, P., Blanco, C., Granda, M., 2007, The adsorption of chromium (IV) from industrial wastewater by acid and base-activated lignocellulosic residues, Jorunal of Hazardous Materials, 144, 400-405.

Anşin, R. ve Özkan, Z.C., 1997, Tohumlu Bitkiler (Spermatophyta) Odunsu Taksonlar, 2. Baskı, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon.

Aygün, A., 2002, yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, İ.T.Ü., Yüksek Lisans Tezi.

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

Berger, B.B., 1987, Control of Organic Sustances in Water and Wastewater, Park Bridge, Noyes Data Corp., N.J., USA.

Berkem, A.R., Baykut, S. and Berkem, M.L., 1994, Fizikokimya, İ.Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Budinova T., Ekinci E., Yardım F., GrimmA., Björnbom E., Minkova V., Gorannova M., 2006, Characterization and application of activated carbon produced by $H_3PO_4$ and water vapor activation, Fuel Processing Technology.

Butt, J.B. and Petersen, E.E., 1988, Activation, Deactivation and Poisoning of Catalysts, Academic Pres, Inc.

Cheremisinoff, P.N. and Ellerbusch F., 1978 Carbon adsortion Handbook, Ann Arbor Science Publisher, Inc., New York.

Carvalho, A.P., Gomes, M., Mestre, A.S., Pires, J., Brotas de Carvalho, M., 2004, Activated carbons from cork waste by chemical activation with $K_2CO_3$., Application to adsorption of natural gas components. Letters to the Editör / Carbon, 42, 667 – 691.

Çiçek, İ., 1998, Tarımsal Kaynaklı Atıklardan Aktif Karbon Üretimi, İ.T.Ü., Yüksek Lisans Tezi.

Dietz, V.R. and Blachly, C.H., 1977, U.S. Patent, No:40408029 dated 1977.

Dubinin, M.M., Plavnik G.M. and Zaverina E.F., 1964, Integrated Study of the Porous Structure of activated Carbons form Carbonized Sucrose, Carbon, 2, 261-265.

Erdoğan, S., Önal, Y., Akmil – Başar, A., Bilmez – Erdemoğlu, S., Sarıcı – Özdemir, Ç., Köseoğlu, E., İçduygu, G., 2005, Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. Applied Surface Science, 252, 1324 – 1331.

El-Hendawy, A.N.A., Samra, S.E., Girgis, B.S., 2001, Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, Colloids Surf. 180, 209-221.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Fennimore, J., Ruder, G. Simmonite, D., 1978, U.S. Patent, No: 4076892 dated 28.02.1978.

Fierro, V., Torne-Fernandez, V., Celzard, A., 2007, Methodical study of chemical activation of kraft lignin with KOH and NaOH. Microporous and Mesoporous Materials,101, 419-431.

Fierro, V., Fernandez, V.T., Montane, D., Celzard, A., 2008, Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties, 111. 1256-1267.

Garten N.A. and Weis D.E., 1957, the ion an electron-exchange properties of activated karbon in relation to its behavior as a catalyst and adsorbent, Rev Pure Appl. Chem. 7, 69-75.

Gaspard, S., Altenor, S., Dawson, E.A., Barnes, P.A., Quensanga, A., 2007, Activated carbon from vetiver roots: Gas and liquid adsorption studies, J. Hazard. Mater. 144, 73-81.

Gerhartz, W(Ed.), 1986, Ullmann's Encylopedia of Industrial Chemistry, Vol.A5., 124-140, VCH, Almanya.

Grayson, M. (Ed.), 1978, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 4, 561-569, Jhon Wiley&Sons.

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

Girgis, B.S., Khalil L.B., Tawfik T.A.M., 2002, Porosity development in carbons derived from olive oil mill residue under steam pyrolisis, Journal of Porous Materials, 9, 105-113.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Gür N., 1994, Pestisitlerin Bentonitle Adsorpsiyonu, Bitirme Ödevi, İTÜ Kimya-Metalurji Fak., İstanbul

Hayashi, J., Horikawa, T., Muroyama, K., Gomes, V.G., 2002, Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with $K_2CO_3$: preparation and characterization. Microporous and Mesoporous Materials, 55, 63 – 68.

Hayashi, J., Yamamoto, N., Horikawa, T., Muroyama, K., Gomez, V.G., 2005, Preparation and characterization of high – specific – surface – area activated carbons from $K_2CO_3$ – treated waste polyurethane. Journal of Colloid and Interface Science, 281, 437 – 443.

Hayashi J.I., Kahezya A., Muroyana K., Watkinson A.P., 2000, Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, Carbon, 38,1873-1878.

Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I., Muroyama, K., Ani F.N., 2002, Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with $K_2CO_3$, Carbon 40, 2381-2386.

Hassler J., 1967. Activated Carbon, Chemical Publishing Co. Inc, Leonard Hill-London.

Kadirova, Z., Y.Kameshima, Y., Nakajima, A., Okada, K., 2006, Preparation and sorption properties of porous materials from refuse paper and plastic fuel(RPF). Journal of Hazardous Materials, B137, 352-358.

Katori K., Nagai, H. And Shük,, Z., 1977, U.S. Patent, No:4045368 dated 30.08.1997.

Koutcheiko, S., Monreal, C.M., Kodama, H., McCracken, T., Kotlyar, L., 2007, Preparation and characterization of activated carbon derived from the thermo-chemical conversion of chicken manure, Bioresource Technology, 98, 2459-2464.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kroschwitz, J.I.(Ed), 1992, Kirk-Othmer Enycylopedia of Chemical Technology, John Wiley&Sons, 4th Ed., Vol. 4, 1015-1035.

Küçükgül, E.Y., 2004, Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6, 41-56.

Kyonati T., 1999, Control of poer Structure in carbon, Carbon, 269-286.

Lin, Y-R., Teng, H., 2002, Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration, Micropor. Mesopor. Mat. 54, 167-174.

Lussier, M.G., Shull, J.C. and Miller, D.J., 1994, Activated carbon from cherry stones, Carbon, 32, 1493-1498.

Maci-Agullo, J.A., Moore, B.C., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., 2004, Activation of coal tar pitch carbon fibres: Pyhsical activation vs. chemical activation. Carbon, 42, 1367-1370.

Mackay, D.M. and Roberts, P.V., 1982, Carbon, 20, 95-98.

Marsh H., 1987, Adsorption methods to study microporosity in coals and carbons- a critique, Carbon, 32, 49-58.

Marsh, H., Heintz, E.A. and Rodriguez-Reinoso, F., 1997, Introduction to Carbon Technologies, University of Alicante, Scretariado de Publicaciones.

McDouGall, G.J., 1991, The Physical nature and manufacture of activated karbon, Journal of The South African Institute of Mining and Matellugary, 109-120.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Merameri N., Aioueche F., Belhocine D, Grip H., Lounici H., Piron D.L., Yahiat Y., 2000, Preparation of activated carbon from olive mill solid residue, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 75, 625-631.

Mestre, A.S., Pires, J., Nogueria, J.M.F., Carvalho, A.P., 2007, Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. Carbon, 45, 1979-1988.

Monolina-Sabio M., Rodrıguez-Reinoso F., 2004, Role of chemical activation in the develeopment of carbon porosity, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 241-250.

Nagai, H., Katori, K., Shüki, Z. And Amagi, Y., 1975, U.S. Patent, No:3909449 dated 30.11.1975.

Nowicki, P., Pietrzak R., Wachowska, H., 2008, Siberian antracite as a precursor material for microporous activated carbons. Fuel, 87, 2037-2040.

Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y., Yasumori, A., 2003, Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physıcal activation. Journal of Colloid and Interface Science, 262, 179 – 193.

Öner, N. ve Aslan, S., 2002, Titrek Kavak (Populus tremula L.) Odununun Teknolojik Özellikleri ve Kullanım Yerleri, S.D.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, 1, Isparta, 135-146.

Patrick, P.J.W.(Ed.), 1995, Prorsity in Carbons, Edward Arnold, 209-253, Great Britain.

Piccione, S. And Urbanic, J.E., 1966, US Patent, No:32944572227dated 12.1966.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Rouquerol, J., Avnir, D., Fair Bridge, C.W., Everett, D.H., Haynes J.H., Pernicone, N., Ramsey, J. D.F., Sing, K. S., Unger, K.K., 1994, Recommendations for the Characterization of Porous Solids, technical paper, Pure & Applied Chemistry, 66, 1739-1758.

Roy, G.M., 1995, Activated Karbon Aplications In The Food And Pharmaceutical Industries, Lancaster, Technomic Pub.

Stavitskaya, S.S., 2000, Catalytical properties of active carbon and the mean factors determining them, 1st Carbon Confeence on Carbon Vol. II, Berlin-Germany.

Sterp, K., Wirth, H., Rottinger, G. And Hohmann, V., 1978, U.S. Patent 4, No:07528221 dated 02.1978.

Sing, K.S.W., Everet, D.H. 1987, T. Pure Appl. Chem., 27-603.

Smisek, M. Cerny, S., 1970, Active Carbon Manufacture, Properties and Aplication, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-Ner York.

Stavropoulos, G.G., Zabaniotou, A.A., 2005, Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue, Micropor. Mesopor. Mater. 82, 79-85.

Sudaryanto, Y., Hartono, S.B., Irawaty, H., Hindarso, H., Ismadji, S., 2006, High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation, Bioresource Technol., 97, 734-739.

Suzuki, M.,1989, Adsorption Engineering, Elsevier Sience Publishing Compny Inc.

Suzuki, M., 1990, Adsorption Engineering, Elsevier, Tokyo.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tseng R.L., 2007, Pyhsical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation, 147, 1020-1027.

Urbanic, J.E. and Sutt, R. F., 1973, U.S. Patent, No: 396244111 dated 1973.

Webb, P.A. Orr, C. 1997, Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Ins. Corp., USA.

Wu, F.C., Tseng, R.L., 2008, High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal form aqueous solution. Journal of Hazardous Materials, 152, 1256-1267.

www.kavak.gov.tr

Yaltırık, F., 1993, Dendroloji Ders Kitabı II Angiospermae (Kapalı Tohumlular), Bölüm I, 2. Baskı, İstanbul.

Yang, T.Y., 2003, Adsorbent: Fundamnetals and Aplications, A. Jhon Wilwy&Sons Inc Publications, New Jersey.

Zhang, T., Walawender, W.P., Fan, L.T., Fan, M., Daugaard, D., Brown, R.C., 2004, Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO2 activation, Chem. Eng. J. 105, 53-59.

Zall, D.M., 1975, U.S. Patent, No: 3874518 dated 04.1975.