Biyokütleden Aktif Karbon Üretimi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

Ömer Furkan Erdem

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Nisan 2021

Activated Carbon Production From Biomass And Investigation of Its Adsorption Properties

Ömer Furkan Erdem

MASTER OF SCİENCE THESİS

Department of Chemical Engineering

April 2021

Biyokütleden Aktif Karbon Üretimi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

Ömer Furkan Erdem

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Neşe ÖZTÜRK

İkinci Danışman: Prof. Dr. İlknur DEMİRAL

Nisan 2021

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Neşe ÖZTÜRK danışmanlığında hazırlamış olduğum "Biyokütleden Aktif Karbon Üretimi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 09/04/2021

Ömer Furkan Erdem

ÖZET

Bu çalışmada, karaçam ağacı talaşından fosforik asitle kimyasal aktivasyon metoduyla aktif karbon üretilmiş ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Emdirme oranı (2:1, 3:1, 4:1) ve karbonizasyon sıcaklığı (400, 500, 600^{o}C) gibi süreç değişkenlerinin, üretilen aktif karbonların BET yüzey alanı, gözenek hacmi, ortalama gözenek çapı ve gözenek boyut dağılımı gibi yapısal özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. BET, elementel, FT-IR, SEM ve STA-TG/DTA analizleri ile aktif karbonların yapısal özellikleri belirlenmiştir.

Optimum koşullarda üretilen aktif karbon 4:1 emdirme oranında ve 400^{o}C karbonizasyon sıcaklığında üretilmiştir. Üretilen aktif karbonun yüzey alanı 1378 m^2/g olarak belirlenmiştir. Elde edilen aktif karbon, çözeltiden metilen mavisi gideriminde kullanılarak çeşitli parametrelerin (pH, sıcaklık, başlangıç derişimi, adsorban miktarı ve temas süresi) adsorpsiyon üzerine etkisi incelenerek adsorpsiyon süreci için optimum koşullar araştırılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 125 mg/g olduğu belirlenmiştir.

Çalışmada ayrıca, adsorpsiyon kinetiği, izoterm ve termodinamik ($\Delta H°$, $\Delta S°$, $\Delta G°$) parametreler incelenmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyon kinetiğinin sözde II. mertebe eşitliğine, denge izotermleri Langmuir eşitliğine uymaktadır.

Elde edilen sonuçlar, karaçam ağacı talaşından elde edilen aktif karbonların atıksudan metilen mavisini uzaklaştırma amacıyla kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, kimyasal aktivasyon, H_3PO_4, karakterizasyon, metilen mavisi, adsorpsiyon.

SUMMARY

In this study, production of activated carbon and characterization was carried out from black pine sawdust with phosphoric acid chemical activation. The effects of process variables such as impregnation ratio (2:1, 3:1, 4:1) and carbonization temperature (400, 500, 600^{o}C) on structural characteristic like BET surface area, pore volume, average pore size, pore size distribution of produced activated carbon. Structural properties of activated carbons were determined via BET, elemental, FT-IR, SEM, STA-TG/DTA analyses.

Activated carbon produced at optimum conditions was produced at 400^{o}C and impregnation ratio of 4:1. Surface area of produced activated carbon under these conditions has been determined as 1378 m^2/g. Optimum conditions for adsorption process were determined by using of obtained activated carbon from optimum conditions for removal of methylene blue from aqueous solution, studying adsorption properties under various conditions (pH, temperature, initial concentration, adsorbent dosage, contact time). It has been determined that the maximum adsorption capacity is 125 mg/g.

In this study also adsorption kinetics, isotherm and thermodynamic parameters ($\Delta H°$, $\Delta S°$, $\Delta G°$) were investigated. Methylene blue adsorption kinetics were in agreement with the pseudo second order equation and equilibrium isotherms were in agreement with Langmuir equation.

Results showed that, activated carbon produced from black pine sawdust can be used for removal of methylene blue from waste water.

Keywords: Activated carbon, chemical activation, characterization, methylene blue, H_3PO_4, adsorption.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **vi**
SUMMARY ..... **vi**
TEŞEKKÜR..... **viii**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xi**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xiv**
1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. BİYOKÜTLE **4**
3. AKTİF KARBON **7**
3.1. Elementel Karbon 7
3.1.1. Elmas 8
3.1.2. Grafit 9
3.1.3. Fullerenler 10
3.2 Aktif Karbon 12
3.2.1 Aktif karbonun tarihçesi 13
3.2.2 Aktif karbonun fiziksel özellikleri 15
3.2.2.1. Kristal yapı 15
3.2.2.2. Gözenekli yapı 16
3.2.2.3 Yüzey alanı 18
3.2.3 Aktif karbonun kimyasal özellikleri 21
3.2.4 Aktif karbon türleri 24
3.2.4.1. Toz aktif karbon 25
3.2.4.2. Granül aktif karbon 25
3.2.4.3. Küresel aktif karbon 25
3.2.4.4. Emdirilmiş karbon 25
3.2.4.5. Polimer kaplı aktif karbon 26
3.3. Aktif karbonun kullanım alanları 26
3.3.1. Sıvı faz uygulamaları 26
3.3.2. Gaz faz uygulamaları 28
3.3.2.1 Gaz saflaştırma 28
3.3.2.2. Gaz depolama 29

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.3.2.3. Gaz emisyon kontrolü 29
3.4. Aktif Karbon Üretimi 30
3.4.1. Fiziksel aktivasyon 30
3.4.2 Kimyasal aktivasyon 34
4. ADSORPSİYON 36
4.1. Adsorpsiyon Tanımı ve Çeşitleri 36
4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon 38
4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon 39
4.1.3. İyonik adsorpsiyon 40
4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler 40
4.2.1. pH 41
4.2.2. Sıcaklık 41
4.2.3. Yüzey alanı 42
4.2.4. Adsorplanan maddenin molekülünün büyüklüğü 42
4.2.5. Adsorplanan maddenin çözünürlüğü 42
4.2.6. Karıştırma hızı 42
4.2.7. Adsorban yapısı 42
4.2.8. Temas süresi 43
4.3. Adsorpsiyon İzotermleri 43
4.4. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri 45
4.4.1. Langmuir denklemi 46
4.4.2. Freundlich denklemi 48
4.4.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi 48
4.5. Adsorpsiyon Kinetiği 49
4.5.1. Sözde birinci dereceden kinetik model 50
4.5.2. Sözde ikinci dereceden kinetik model 51
4.6. Adsorpsiyon Termodinamiği 51
5. BOYARMADDE 53
6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 55
7. MATERYAL VE YÖNTEM 66
7.1 Hammaddenin Özellikleri ve Hammaddede Yapılan Analizler 66

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

7.1.1 Boyut küçültme ve elek analizi 67
7.1.2. Nem tayini.....67
7.1.3. Kül miktarı tayini 67
7.1.4. Uçucu madde miktarı tayini 68
7.1.5. Sabit karbon tayini 68
7.1.6. Hammaddenin elementel analizi 68
7.1.7. Hammaddenin FTIR analizi 68
7.1.8. Hammaddenin SEM analizi.....69
7.1.9. Hammaddenin Simültane termal analizi (STA-TG/DTA).....69
7.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar..... 70
7.3. Karaçam Ağacı Talaşının Kimyasal Aktivasyonu..... 70
7.4. Karbonizasyon 70
7.5. Aktif Karbonların Karakterizasyonu 71
7.6. Aktif Karbon İle Sulu Çözeltiden Metilen Mavisi Adsorpsiyon Çalışmaları..... 72
7.6.1. Metilen mavisi çözeltisinin hazırlanması 73
7.6.2. Çözeltinin başlangıç pH'ının adsorpsiyona etkisi.....73
7.6.3. Karıştırma süresinin adsorpsiyona etkisi (adsorpsiyon kinetiği) 73
7.6.4. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi 74
7.6.5. Adsorban dozunun adsorpsiyon üzerine etkisi 74
7.6.6. Termodinamik Hesaplamalar 74
8. BULGULAR VE TARTIŞMA 75
8.1 Ham Maddenin Fiziksel Özellikleri..... 75
8.2. Aktif Karbon Verimi..... 76
8.3.1. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları...77
8.3.2. Fiziksel özellikler.....79
8.4. Aktif Karbonun Elementel Analiz Sonuçları..... 82
8.5. FTIR Analiz Sonuçları..... 83
8.6. SEM Görüntüleri..... 88
8.7. Simültane Termal Analiz (STA-TG/DTA)..... 92
8.8. Adsorpsiyon Çalışmalarından Elde Edilen Sonuçlar..... 96
8.8.1. Başlangıç pH'ının adsorpsiyon üzerine etkisi 96

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

8.8.2. Karıştırma süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi 98
8.8.2.1. Sözde I. mertebeden hız ifadesi 99
8.8.2.2. Sözde II. mertebeden hız ifadesi 100
8.8.3. Başlangıç derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi 101
8.8.4. Farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermleri 103
8.8.4.1. Langmuir izotermi 103
8.8.4.2. Freundlich izotermi 104
8.8.5. Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi 105
8.8.6. Termodinamik Parametreler 107
9. SONUÇ VE ÖNERİLER 109
9.1 Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu 109
9.2. Adsorpsiyon Çalışmaları 111
KAYNAKLAR DİZİNİ 115
EK AÇIKLAMALAR-A 129

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2. 1. Karaçamın Türkiye ve Dünya'da dağılımı 6

3. 1. Karbon atomlarının dış yörüngesindeki 4 elektron dört yüzlü sp^3, üç köşeli sp^2 ve düz sp hibritleşmesi 7

3.2. Elmasın kristal yapısı 8

3. 3. Grafitin kristal yapısı 9

3.4. Karbon allotroplarının şematik gösterimi ve bu allotroplardan türeyen bazı karbon yapılar..... 11

3. 5. Grafitin üç boyutlu kristal kafesi ve Aktif karbonun turbostratik yapısı..... 16

3.6. Karbon adsorbanın gözenek yapısının şematik gösterimi. 18

3.7. Karbon yüzeyinde en yaygın olarak bulunabilen yüzey grupları 22

3. 8. Oksijen içeren yüzey gruplarının asidik ve bazik davranışının ve bazal düzlemin delokalize π elektronlarının gösterimi 24

3. 9. Fiziksel aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akış şeması 33

4. 1. Adsorpsiyon kavramları 37

4. 2. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi..... 44

5. 1. Metilen mavisinin yapısal formülü..... 55

8. 1. Farklı sıcaklıklarda 2/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri 77

8. 2. Farklı sıcaklıklarda 3/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri 78

8. 3. Farklı sıcaklıklarda 4/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri 78

8.4. 2:1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı 81

8.5. 3:1 emdirme elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı..... 81

8. 6. 4:1 emdirme elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı..... 82

8. 7. Karaçam talaşı numunesine ait FTIR görüntüsü 84

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

8. 8. 2:1 emdirme oranı ve 400^{o}C karbonizasyon sıcaklığında de elde edilmiş aktif karbonun FTIR görüntüsü 84

8. 9. 3:1 emdirme oranı ve 500^{o}C karbonizasyon sıcaklığında elde edilmiş aktif karbonun FTIR görüntüsü 85

8. 10. 4:1 emdirme oranı ve 400^{o}C karbonizasyon sıcaklığında elde edilmiş aktif karbonun FTIR görüntüsü 86

8. 11. 4:1 emdirme oranı ve 500^{o}C karbonizasyon sıcaklığında elde edilmiş aktif karbonun FTIR görüntüsü 86

8. 12. 4:1 emdirme oranı ve 600^{o}C karbonizasyon sıcaklığında elde edilmiş aktif karbonun FTIR görüntüsü 87

8. 13. Karaçam ağacı talaşı numunesinin SEM görüntüsü 89

8. 14. 2:1 emdirme oranı ve 400^{o}C'de elde edilmiş aktif karbonun SEM görüntüsü 89

8. 15. 3:1 emdirme oranı ve 400^{o}C'de elde edilmiş aktif karbonun SEM görüntüsü 90

8. 16. 4:1 emdirme oranı ve 400oC'de elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü 90

8. 17. 4:1 emdirme oranı ve 500^{o}C'de elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü 91

8. 18. 4:1 emdirme oranı ve 600^{o}C'de elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü 91

8. 19. Çam talaşına ait STA görüntüsü 92

8. 20. 2:1 400^{o}C'de üretilen aktif karbona ait STA görüntüsü 93

8. 21. 3:1 400^{o}C'de üretilen aktif karbonun STA görüntüsü 93

8. 22. 4:1 400^{o}C'de üretilen aktif karbonun STA görüntüsü 94

8. 23. 4:1 500^{o}C'de üretilen aktif karbonun STA görüntüsü 94

8. 24. 4:1 600 ^{o}C'de üretilen aktif karbonun STA görüntüsü 95

8. 25. Çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine başlangıç pH'ının etkisi 97

8. 26. Zamana bağlı % adsorpsiyon miktarı 98

8. 27. Sözde I. mertebeden kinetik model 99

8. 28. Sözde II. mertebeden kinetik model 100

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

8. 29. Sıcaklığın metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi..... 101

8. 30. Langmuir izotermleri..... 103

8. 31. Freundlich izotermleri 105

8. 32. Adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan metilen mavisi derişimleri ve % adsorpsiyon miktarı..... 106

8. 33. Aktif karbon üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda Von't Hoff grafiği..... 107

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2. 1: Biyokütle çeşitleri 5

3. 1. Kimyasal aktivasyonda kullanılan bazı kimyasallar 35

4. 1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması 40

7. 1. Üretilen aktif karbonların H_3PO_4 emdirme oranı ve karbonizasyon sıcaklıklarına göre kodları 71

8. 1. Hammaddenin fiziksel özellikleri 75

8. 2. Aktif karbon verimi 76

8. 3. H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri 79

8. 4. Karaçam ağacı talaşı ve H-4-400 kodlu aktif karbonun elementel analiz sonuçları ... 82

8. 5. Çözelti pH'ının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi 97

8.6. Herhangi bir t anında çözeltide kalan metilen mavisi derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri 99

8. 7. Çözeltiden metilen mavisi adospsiyonuna ait kinetik model sabitleri 101

8. 8. Metilen mavisinin aktif karbona adsorpsiyonunda farklı sıcaklık ve farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerleri 102

8. 9. Langmuir izoterm sabitleri 103

8. 10. Freundlich İzoterm sabitleri 105

8. 11. Adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan metilen mavisi derişimleri ve % adsorpsiyon miktarı 106

8. 12. Farklı sıcaklıklarda elde edilen Kc değerleri 107

8.13. Hesaplanan termodinamik parametreler 107

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
b	Adsorpsiyon entalpisine bağlı sabit, (L/mol veya L/mg)
c	Adsorplama gücünü gösteren sabit
C	BET sabiti
C_0	Başlangıç derişimi, (mg/L)
C_e	Denge derişimi, (C_e)
c/c_0	Bağıl denge derişimi
D_p	Gözenek çapı, (Å)
E	Adsorpsiyon enerjisi
K_c	Denge sabiti
K_f	Freundlich adsorpsiyon sabiti, [(mg/g) $(L/mg)^{1/n}$]
k_1	Birinci dereceden adsorpsiyona ait hız sabiti, (dk^{-1})
k_2	İkinci dereceden adsorpsiyona ait hız sabiti (g/mg/dk)
n_m	Tek tabaka kapasitesi
p	Denge basıncı
p^0	Adsorplanan maddenin doygunluk basıncı
p/p^0	Bağıl basınç
q_e	Denge anında adsorplanan miktar, (mg/g)
q_t	Herhangi bir anda adsorplanan madde miktarı, (mg/g)
R	İdeal gaz sabiti, (kj/kmol.K)
R_L	Boyutsuz ayırma faktörü
S_{BET}	BET yüzey alanı (m^2/g)
t	Süre
T	Sıcaklık

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Simgeler	Açıklama
V_{mikro}	Mikrogözenek hacmi (cm^3/g)
V_{mezo}	Mezogözenek hacmi (cm^3/g)
V_{Top}	Toplam gözenek hacmi (cm^3/g)
ΔG^0	Gibbs Standart Serbest Enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH^0	Standart Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS^0	Standart Entropi değişimi (kJ/mol. K)

Kısaltmalar	Açıklama
AK	Aktif karbon
ASTM	American Society for testing and materials
BET	Braunner Emmet Teller
DFT	Density Functional Theory
FT-IR	Fourier Transform Infrared
log	Logaritma
ln	Doğal logaritma
MM	Metilen Mavisi
SEM	Scanning Electron Microscobe
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
STA	Simultane Thermal Analysis
TGA	Thermogravimetric Analysis

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Su, dünya ekosisteminde çok önemli bir rol oynayan esas bileşendir. Dünya'nın çeşitli bölgelerinde içilebilir ve kullanılabilir suya ulaşmak oldukça zordur. Evsel ve zirai aktiviteler, jeolojik, çevresel ve global değişimler su kirliliğini artıran etmenlerdir. Ayrıca mikro kirleticiler, ftalat bileşikleri, kişisel bakım ürünleri, pestisitler ve inorganik iyonlar gibi toksik kimyasal maddeler tüm dünyada içme sularında tehlike arz edebilecek kadar yüksek seviyelerde bulunmaktadır. Bu yüzden su kirliliğinin sebep olduğu çeşitli sağlık problemleri ortaya çıkmaktadır (Danish ve Ahmad, 2018).

Son yıllarda endüstrileşmenin artış göstermesi, hızlı nüfus artışı, tüketimin giderek artması, çevre üzerindeki olumsuz etkileri de beraberinde getirmiş ve ekosistemi tehdit eder hale gelmiştir. Bunun yanı sıra günümüzde iklim değişikliğine bağlı olarak kuraklığın ortaya çıkardığı su sıkıntısının yaşandığı dünyada ve ülkemizde, temiz su kaynaklarının optimum bir biçimde kullanılması gerekliliği, tüm dünyada alternatif su kullanım yollarının aranmasına neden olmuştur. Bu nedenle endüstriyel üretim sonucunda oluşan atıksuların çevreye zararsız hale getirilecek düzeyde arıtılması ve geri kazanılarak endüstride tekrar kullanılması konuları giderek önem kazanmaya başlamıştır.

Son yıllarda 100.000'den fazla ticari boya ürünleri, sucul ortama deşarj edilmektedir. Tekstil, boya, kağıt, deri ve baskı endüstrileri, su kirliliğinin oluşmasına neden olan başlıca endüstrilerdir. Boyaların çevreye aktarılması, sucul ekosistemi ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Ayrıca estetik açıdan kötü bir görünümün oluşmasının yanı sıra koku problemi oluşmaktadır. Su yüzeyinde bulunan kirlilik, güneş ışığının suyun derinliklerine penetrasyonunu engellediği için sudaki oksijen seviyesini azaltmaktadır. İnsanlar üzerinde ise deri hastalıkları, sindirim problemleri ve kanser gibi tehlikeler söz konusudur (Santoso vd., 2020).

Metilen mavisi, 373,9g/mol molekül ağırlığında, $C_{16}H_{18}CIN_3S$ moleküler formülüne sahip heterosiklik aromatik ve katyonik bir bileşiktir. Birçok alanda kullanımı mevcuttur. Oda sıcaklığında katı haldedir, kokusuzdur ve toz koyu yeşil görünümündedir.

Suda çözündüğünde ise çözelti mavi renkte görünür (Tayade vd., 2009). Kağıt boyama, kumaş boyama, kağıt hamuru için kaplama gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Sağlık için çok zararı olmamakla birlikte aşırı maruziyet durumunda kalp atış hızında artış, kusma, şok geçirme, hemolitik anemi, siyanoz, sarılık, doku nekrozu gibi hastalıklara sebep olabilmektedir. (Uddin vd., 2009).

Çevreye olan etkilerini minimuma indirmek amacıyla sulardan ve atıksulardan sentetik boyaların giderimi için birçok yöntem uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasında, adsorpsiyon cazip bir yöntem, aktif karbon ise bu amaçla en yaygın olarak kullanılan adsorbandır. Aktif karbon, gelişmiş yüzey alanına, gözenekli yapıya, yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve yüzey fonksiyonel gruplarına sahiptir. Bu özellikleri sayesinde aktif karbon önemli bir adsorban olarak nitelendirilmektedir (Çoruh vd., 2014).

Aktif karbon, yüksek miktarda karbon içeren maddelere uygulanan fiziksel/kimyasal aktivasyon işlemleriyle spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi geliştirilmiş adsorban maddeler olarak tanımlanabilmektedir (Akyıldız, 2007). Aktif karbonun kalitesi ve karakteristik özellikleri, seçilen başlangıç maddesinin fiziksel-kimyasal özelliklerine ve seçilen aktivasyon metoduna bağlıdır (Lua ve Yang, 2005).

Aktif karbon üretiminde iki temel aşama söz konusudur. Bunlar, hammaddenin inert atmosfer ve yüksek sıcaklıkta karbonizasyonunu içeren fiziksel (termal) aktivasyon ve kimyasal aktivasyon işlemleridir. Fiziksel aktivasyon, iki aşamada gerçekleşir. İlk aşama olan karbonizasyonda, madde, inert atmosferde 300-800^{o}C'de piroliz edilir. İkinci aşamada char, aktifleyici bir ajan varlığında, genelde 700-1000^{o}C'de aktifleştirilir.

Kimyasal aktivasyon, hammaddeye uygulanan termal işlem esnasında tar (katran) oluşumunu sınırlandırmak amacıyla aktifleyici ajan olarak adlandırılan kimyasal maddelerin ilave edilerek karbonize edilmesi olarak tanımlanabilir (Muñoz vd., 2003). Kimyasal aktivasyonda en yaygın kullanılan kimyasallar KOH, NaOH, H_3PO_4, $ZnCl_2$ gibi gözenekli yapıyı geliştiren maddelerdir.

Bu çalışmada; karaçam ağacı talaşından fosforik asit kullanılarak kimyasal aktivasyon metoduyla aktif karbon üretmek ve üretilen aktif karbonların sulu çözeltiden

metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda emdirme oranı (2:1, 3:1, 4:1) ve karbonizasyon sıcaklığı (400, 500, 600 °C) gibi adsorpsiyon sürecini etkileyen değişkenlerin üretilen aktif karbonun BET yüzey alanı, gözenek hacmi, ortalama gözenek yapısı ve gözenek boyut dağılımı gibi dokusal özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Aktif karbonların karakterizasyon sonuçlarına göre maksimum BET yüzey alanı 4:1 emdirme oranında 400^{o}C karbonizasyon sıcaklığında 1378 m^2/g olarak, mikrogözenek hacmi ise 0,498 cm^3/g olarak elde edilmiştir. Daha sonra optimum koşullarda elde edilmiş olan aktif karbon, sulu çözeltiden metilen mavisi gideriminde kullanılmıştır ve çeşitli koşullar altında (çözeltinin başlangıç pH'ı, sıcaklık, çözelti başlangıç derişimi, adsorban miktarı ve temas süresi) adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Adsorpsiyon deney sonuçlarına göre maksimum metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi 125 mg/g olarak elde edilmiştir.

2. BİYOKÜTLE

Biyokütle, güneş enerjisini yapısında bulunan kimyasal bağlarda depolayan organik madde olarak tanımlanabilir (Korkmaz, 2011). Yüzyıldan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvansal artıklar, besin endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren, biyolojik kökenli fosil olmayan tüm organik maddeler "biyokütle" olarak tanımlanmaktadır (Kılıç, 2015). Yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyokütle, önemli enerji potansiyeline sahip birçok maddeyi kapsamaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı, Dünya genelinde taşımacılık için ihtiyaç duyulan enerjinin yaklaşık %27'sinin biyokütle ve diğer atıklardan elde edilen enerji tarafından sağlanacağını tahmin etmektedir. Literatürde piroliz uygulamaları için yaklaşık 100 biyokütle türü belirtilmiştir. Zirai atıklar (ağaç talaşı ve küspe gibi), endüstriyel atıklar (kağıt çamuru), evsel atıklar (kahve çekirdeği) ve enerji bitkileri (algler) biyokütleye başlıca örnek olarak gösterilmektedir. Dünya'da zirai, orman, endüstriyel ve kentsel atık üretimi yaklaşık 160 milyar tondur ve önemli bir kısmını lignoselülozik maddeler oluşturmaktadır (Kan vd., 2020). Çizelge 2.1'de biyokütle kaynakları ve çeşitleri gösterilmiştir.

Karaçam türü, iğne yapraklılar takımının çamgiller ailesindendir. Ülkemizde geniş orman alanına sahip karaçam başlıca ağaç türlerimizden biri olup yüksek kaliteli oduna sahiptir. Yeterli sıklıkta yetiştirildiğinde düzgün, dolgun ve dalsız diye tabir edilebilen gelecekte istikbal ağaç olabilecek ağaçlar ortaya çıkabilmektedir. Öz odununa sahip bir ağaç olan karaçam türü, diğer çam türleri ile benzerlik gösterir. Öz odun değeri düşüktür. Karaçamın odunu reçineli, sert, dayanıklı ve iyi kalitede olmasının yanı sıra birçok alanda kullanılmaktadır (Köseoğlu, 2020). Dünya üzerinde geniş bir alanda, parçalı küçük alanlar halinde yer alan Karaçam'ın asıl yayılış alanı, Güney Avrupa'dan başlamakta ve Türkiye'ye doğru uzanmaktadır. Ayrıca, Afrika'nın kuzeybatısı ile Cezayir ve Fas'ta da doğal olarak bulunmaktadır. Karaçam'ın doğal yayılış gösteren 5 alt türü bulunmaktadır. Bunlardan Anadolu Karaçamı (Pinus nigra Arnold. Subsp. pallasiana (Lamb) Holmboe), Balkanlar, Güney Karpatlar, Kırım, Güney Kıbrıs, Suriye ve Türkiye'de yayılış göstermektedir. En geniş yayılışını da Türkiye'de yapmaktadır (Kılıç, 2015). Karaçam'ın odunları sert, dayanıklı, reçineli ve iyi kalitededir. Çivi ve vida tutma direnci yüksektir.

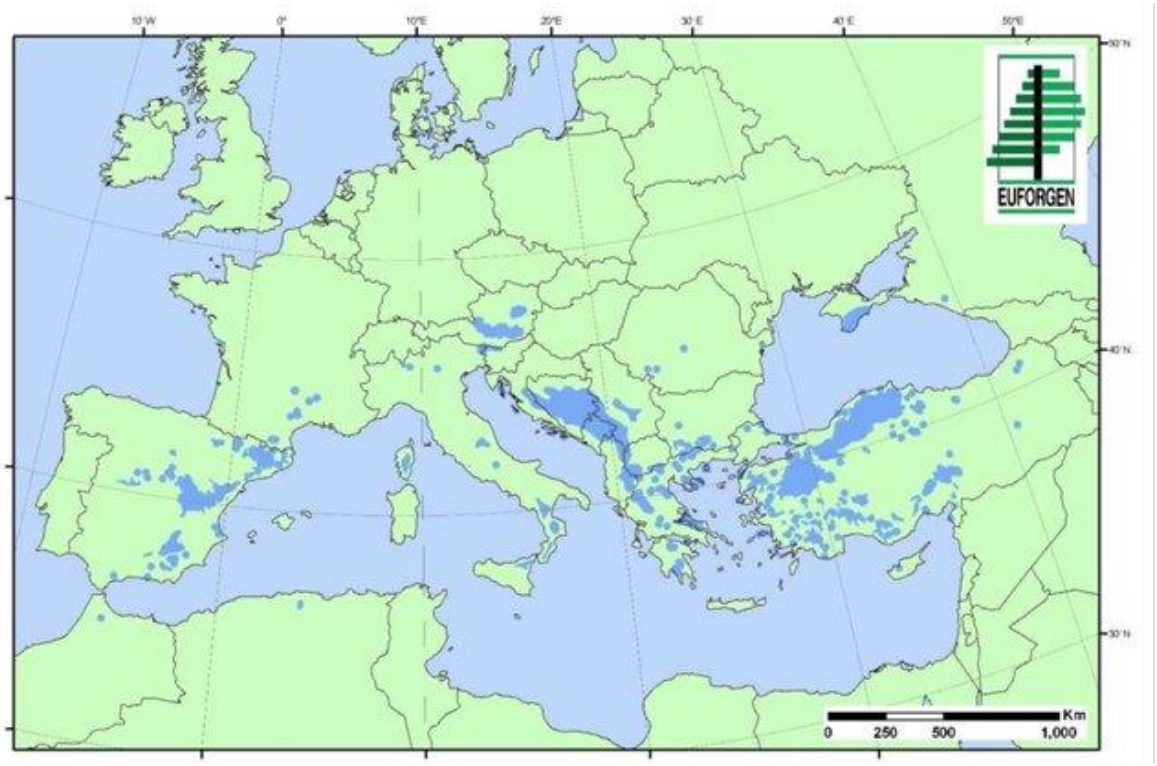
İşlenmesi kolaydır. Bu nedenle Karaçam (pinus nigra) odunu kereste, inşaat malzemesi, ambalaj sandığı, maden direği, tel direği, çit kazığı, travers, döşeme, tarım aletleri, mobilya yapımında ve kaplama işlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca, kontrplak ve selüloz sanayinde önemli bir hammadde olarak kullanılmaktadır. Odunu, sülfat yöntemi ile selülozik madde elde edilmesinde, gerek lif morfolojisi gerekse kimyasal bileşim ve fiziksel dayanım özellikleri sayesinde elverişli bir madde olduğu saptanmıştır. Genel olarak çam kabukları birçok alanda kullanılmaktadır.

Çizelge 2. 1: Biyokütle çeşitleri

Sektör	**Sınıf**	**Çeşit**
Orman	Ormancılık	Söğüt, kavak
	İşleme atıkları	Talaş, tahta bloklar
Tarım	Kuru enerji bitkileri	Mischantus, kamış
	Nişasta, yağ ve şeker bazlı enerji bitkileri	Ayçiçeği, şeker kamışı, sorgum, mısır, buğday
	Tarımsal atıklar	Saman, ağaç budama atıkları
	Hayvansal atıklar	Kuru ve yaş gübre
Endüstri	Endüstriyel atıklar	Fabrikalarda oluşan atık talaş ve ağaç parçaları, lifli bitki atıkları
Evsel / Kentsel	Kuru bitki atıkları	Park ve bahçelerden budama atıkları ve otlar
	Tüketim atıkları	Ağaç yıkıntıları, belediye atıkları, çöp gazı, arıtma çamuru

Ormancılıkta istihsalden sonra orman toprağı özelliklerinin ıslahında, kayalık yerlerdeki ağaçlandırmalarda fidanların çevresini örtmekte, orman yollarında donmayı geciktirmekte ve yol şevlerinde erozyonun kontrolünde, havzalarda su kalitesini iyileştirilmesinde kullanılmaktadır. Tarımda malçlama toprak özelliklerinin ıslahında, drenajın kolaylaştırılmasında, kompost yapımında, ahır ve kümeslerde altlık (yatak) malzemesi olarak, ahır ve fidanlıklarda çamur problemi gidermekte ve ticari gübre ve tarım ilaçlarında katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Endüstride ise yonga ve lif levha yapımı,

sepileme maddesi ve endüstriyel yakıt olarak kullanılmaktadır. Bunların dışında süzücü taban materyali, fosseptik drenlerde dolgu maddesi olarak ve pis suların temizleme işleminde kullanılmaktadır (Akyürek, 2019). Şekil 2.1'de Karaçamın Türkiye ve Dünya'da dağılımı gösterilmektedir.

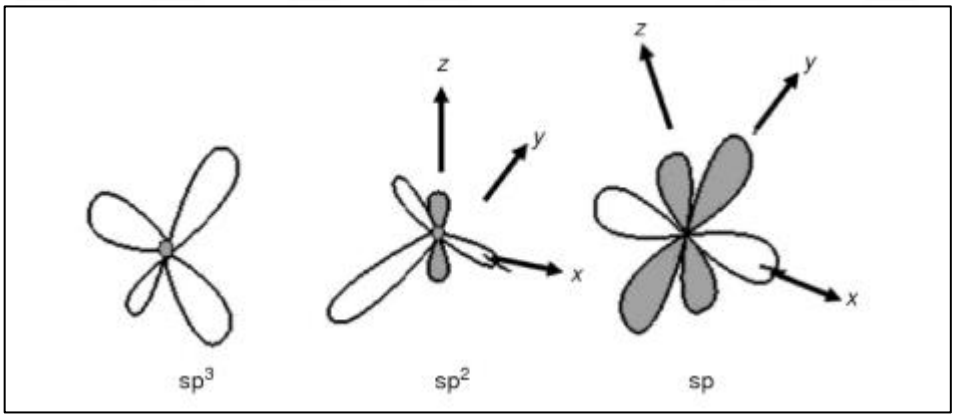


Şekil 2. 1. Karaçamın Türkiye ve Dünya'da dağılımı (Climent vd., 2013).

3. AKTİF KARBON

3.1. Elementel Karbon

Karbon elementi, dış yörüngesinde 4 elektronu bulunan ve atom numarası 6 olan bir elementtir. Dış yörüngesindeki 4 elektronu, çoklu bağ yapma olanağı tanır (sp-düz, sp^2-halka şeklinde ve sp^3-elmastaki gibi tetrahedral hibritleşmesi). Düşük bir atom ağırlığına sahiptir (12,011 akb). Karbon tarih öncesi bir keşif unsurudur ve evrende neredeyse her yerde bulunur. Meteorlar, güneş, yıldızlar, kuyruklu yıldızlar ve birçok gezegenin atmosferi karbon elementinin bulunduğu yerlere örnek gösterilebilir. Mars atmosferinin hacimce %96,2'si CO_2'den oluşmaktadır. Karbon; hidrojen, oksijen, azot ve diğer elementlerle yaklaşık 10 milyon organik bileşik oluşturmaktadır. Bu durumda karbon elementinin olmaması, tüm hayat formlarının yok olacağı anlamına gelmektedir. (Marsh ve Reinoso, 2006). Şekil 3.1'de karbon atomunun sp, sp^2 ve sp^3 hibritleşmeleri gösterilmiştir.

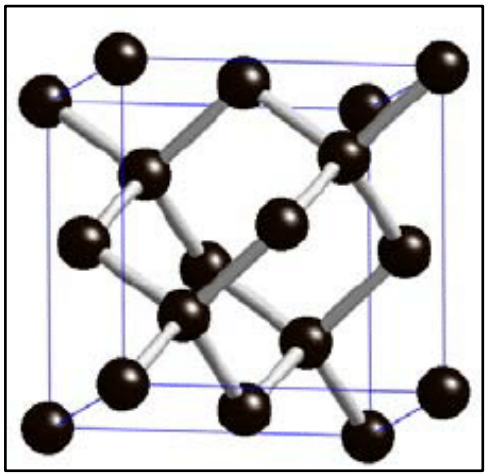


Şekil 3. 1. Karbon atomlarının dış yörüngesindeki 4 elektron dört yüzlü sp^3, üç köşeli sp^2 ve düz sp hibritleşmesi (Marsh ve Reinoso, 2006)

3.1.1. Elmas

Her bir karbon atomu komşu 4 karbon atomuyla π- bağlarıyla bağlanır ve sp^3 hibritleşmesiyle kübik yapılı elmas oluşur. Elmas rijit bir yapıya sahiptir ve en fazla atomik yoğunluğa sahip olan maddedir. Bu yüzden en sert, en yüksek ısıl iletkenlikli ve en yüksek erime noktasına sahip madde elmastır (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006). Elmasın yoğunluğu 3,52 g/cm^3'tür. Bu durum karbon atom kümelerinin daha yakın olduğunu göstermektedir. Elmastaki bağlar arası mesafe 0,154 nm'dir. Elmasın sertliği, güçlü C-C bağları ile ilişkilidir. Elmasta grafen tabakasının herhangi bir eş değerinin olmaması gözenekli bir elmas oluşma olasılığını ortadan kaldırır. Kusurlu mikro-grafen tabakası tamamen aktif karbon yapısının merkezindedir.

Grafitin elmasa olası dönüşümüne karşı her zaman ilgi duyulmuştur. Grafit termodinamik olarak 298 K'de +2,90 kj/mol geçiş entalpisiyle daha kararlıdır. Elmasın inert atmosferde yaklaşık 1200 K'e ısıtılması grafite dönüşümü hızlandırır. Elmas, grafit ve diğer karbon formlarında olduğu gibi havada ısıtıldığında karbon oksitlere yükseltgenir. Aktif karbonda gözeneklilik içeren karbon atomları bir miktar sp^3 bağı içerebileceğinden dolayı elmastan bahsetmek önemlidir (Marsh ve Reinoso, 2006). Şekil 3.2'de elmasın kristal yapısı gösterilmektedir.

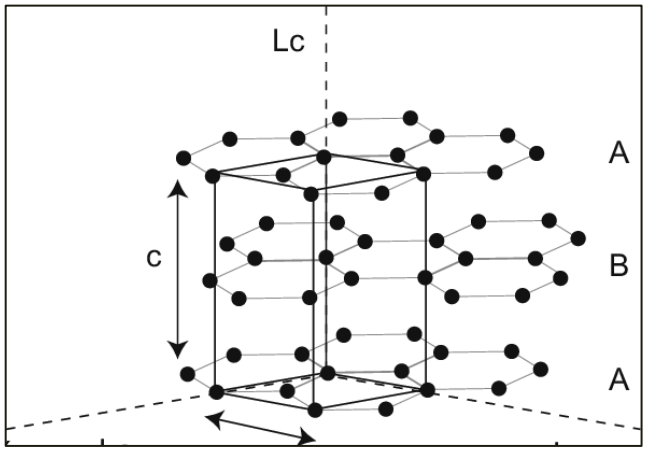


Şekil 3.2. Elmasın kristal yapısı. Her bir karbon atomu tetrahedral yönelim göstermektedir (Vermeeren vd., 2009)

3.1.2. Grafit

Grafit, karbon atomlarının komşu 3 karbon atomuna σ ve π bağlarıyla bağlanmasıyla oluşan (sp^2 hibrit yapısı) grafen düzlemlerinden oluşan tabakalı bir yapıdır. Grafit düzlemleri birbirine dispersif ve Van der Wals kuvvetleriyle bağlı paralel bir sıralanma eğilimi göstermektedir. Bu durum yüksek derecede anizotropiye sebep olur. Grafit elmastan daha yüksek ısıl ve elektriksel iletkenliğe sahiptir. (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

Hegzagonal grafitte, karbon atomlarının hegzagonal olarak yerleşmiş tabakalarına grafen tabakaları denir. Grafen tabakaları alt-üst olacak şekilde uzanmazlar. ABABAB sıralamasının yer değiştirmiş halinde bulunurlar. Hegzagonal grafitin yoğunluğu 2,25 g/cm^3'tür. Tabakalar arası uzaklık 0,335 nm, bağlı iki karbon atomunun arasındaki uzaklık 0,142 nm'dir. Tabakalar arası boşluğun C-C bağları arasındaki boşluktan daha geniş olması, tabakalar arasında kimyasal bir bağın bulunmadığını ve çekim kuvvetlerinin van der Waals kuvvetleri ile sınırlandırıldığını göstermektedir. Bu mesafe 0,153 ve 0,132 nm değerleri arasındadır ki etandaki Csp^3-Csp^3 ve etilendeki Csp^2=Csp^2 bağları ile aynıdır. Rezonansla ilgili bu durum, grafit tabakası içindeki C-C bağının 1/3 oranında çift bağ karakterine sahip olduğunu göstermektedir. Böyle bir grafit yapısı AB grafit olarak adlandırılmaktadır (Marsh ve Reinoso, 2006). Şekil 3.3'te grafitin kristal yapısı gösterilmektedir.

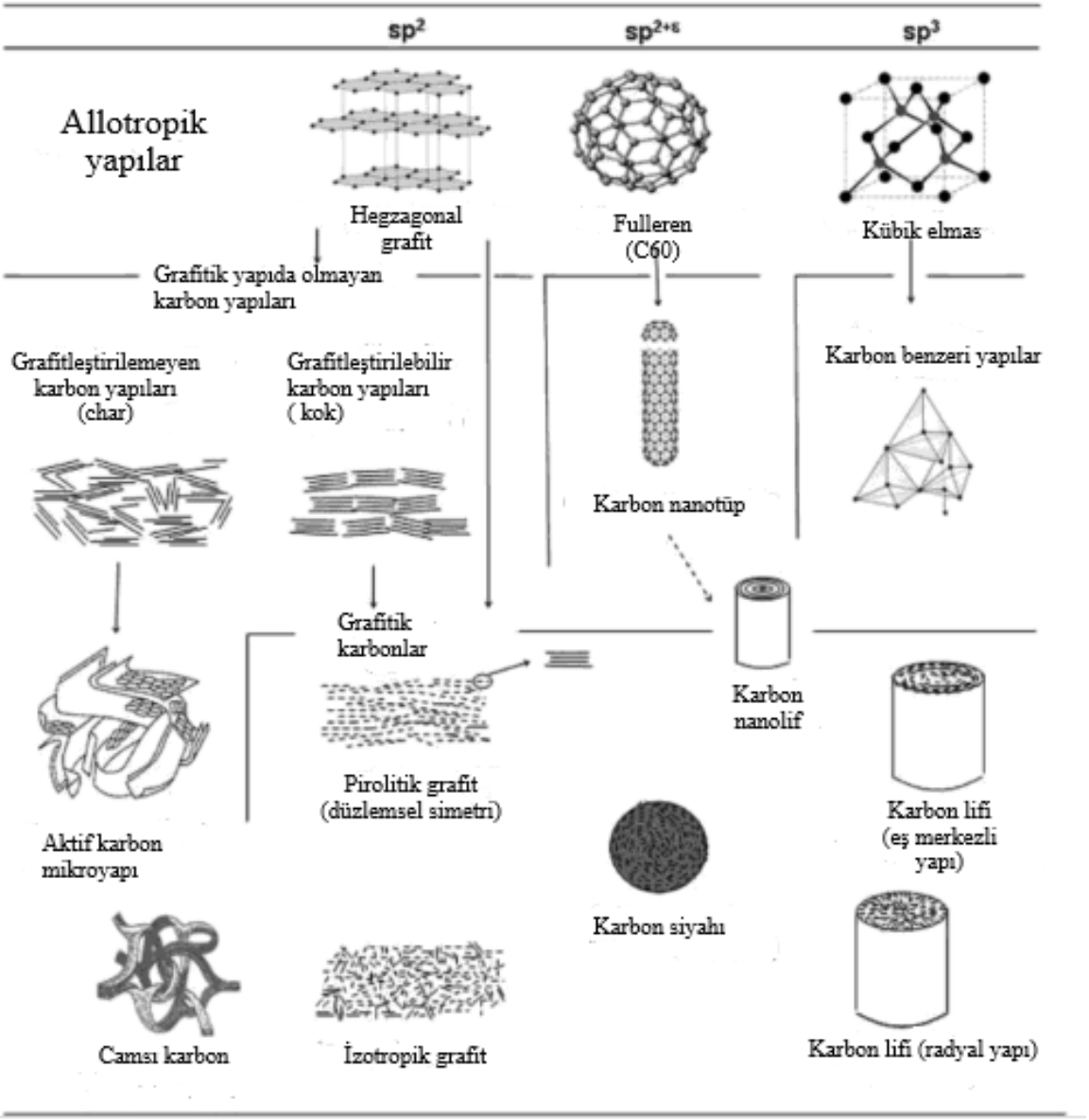


Şekil 3. 3. Grafitin kristal yapısı. Birim hücre boyutları: c ekseni 6,71 Å, a ekseni 2,46 Å (van Zuilen vd., 2005)

3.1.3. Fullerenler

Fullerenler, karbon atomları arasındaki bağların altmış veya daha fazla karbon atomundan oluşan boş bir kafes oluşturmak üzere büküldüğü üç boyutlu yapılardır. Bu durum yeniden hibritleşmenin meydana gelmesi ve $sp^{2+\epsilon}$ (sp^2 ile sp^3 arası) formunun oluşmasıyla mümkündür (Bandosz, 2006).

Atomik ölçekte karbonların büyük çoğunluğu sp^2 yapılı grafit formundayken, elmas, fullerenler ve türevleri (karbon nanotüpler gibi) daha az çeşitlilik göstermektedir. Üçüncü yöndeki (c-yönü) krisalografik düzene göre grafit formunda bulunan karbonlar, grafitik ve grafitik olmayan (non-grafitik) karbonlar olmak üzere ikiye ayrılır. Non-grafitik karbonlar da, grafitleşebilen ve grafitleşemeyen karbonlar olmak üzere iki kısıma ayrılır. Grafitleşebilen karbon, ısıl işlem uygulanarak grafite dönüşebilen bir non-grafititik karbon; grafitleşemeyen karbon ise yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 3300 K) atmosferik basıncın altında ya da üstünde grafitleşemeyen non-grafitik bir karbondur. Nano ölçekten mikro ölçeğe doğru gittikçe karbonlar farklı yapılar sergiler. Bu mikroyapıların bazıları sentetik grafit ve karbon fiber gibi tercihli yönlerde düzenlenirken düzensiz mikroyapılar char veya aktif karbon karakteristiğine sahiptirler. Bu kadar çeşitli yapılar fazla miktarda farklı tipte karbon maddelerinin oluşumuna sebebiyet verir. Şekil 3.4'te bazı karbon yapılarının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.4. Karbon allotroplarının şematik gösterimi ve bu allotroplardan türeyen bazı karbon yapılar (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006)

Tipik bir adsorban olan aktif karbonlar grafitik olmayan, grafitleşemeyen düzensiz mikroyapılardır. Karbonların diğer formları da adsorban olarak kullanılabilir. Aktif karbon kumaşlar, kömür, petrol zifti, viskoz ya da rayondan hazırlanmış kumaşlar bu adsorbanlara örnek olarak verilebilir. Eksfolyatif grafit, ağır yağların adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Hidrojen depolamada karbon nanotüplerin kullanılmasına ilişkin çeşitli çalışmalar devam etmektedir (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

3.2 Aktif Karbon

Aktif karbon, yüksek miktarda karbon içeren maddelere uygulanan fiziksel/kimyasal aktivasyon işlemleriyle spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi geliştirilmiş adsorban maddeler olarak tanımlanabilmektedir (Akyıldız, 2007). Aktif karbonların gözenek hacimleri genelde 0,2 mL/g'dan daha büyük ve iç yüzey alanları 400 m^2/g'dan daha geniştir. Gözenek çapları 3 Å ile 1000 Å arasında değişebilmektedir (McDougall, 1991). Aktif karbon, karbon içeriğine sahip tüm maddelerden üretilebilmektedir. Bileşim olarak, %87-97 oranlarında karbon içermekte olup, geri kalan oranlarda hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içermesi söz konusudur. Gelişmiş adsorpsiyon özellikleri sayesinde aktif karbon sıvı ve gaz fazlardan zararlı bileşenlerin uzaklaştırılmasında kullanılabilmektedir (Jun'ichi Hayashi, 2002). Yüksek yüzey alanı, gelişmiş makro, mezo ve mikrogözenek yapısı ile yüzeyde çeşitli fonksiyonel grupların varlığı aktif karbonun birçok alanda kullanılabilir olmasını sağlayan özelliklerdir (Danish ve Ahmad, 2018). Aktif karbonun kalitesi ve karakteristik özellikleri, seçilen başlangıç maddesinin fiziksel-kimyasal özelliklerine ve seçilen aktivasyon metoduna bağlıdır (Lua ve Yang, 2005). Aktif karbonlar, dünyada su ve atık su arıtımında kullanılan en eski ve en yaygın adsorbanlardan biridir (Bhatnagar vd., 2013). Adsorban olarak endüstriyel ve evsel atık sulardan istenmeyen tat, renk, koku ve diğer organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde, çözücü geri kazanımında, yerleşim yerlerinde hava kirliliği kontrolünde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. İlaç endüstrisinde şuruplardan renk gideriminde kullanımları giderek artmaktadır. Hidrometalurji endüstrisinde altın, gümüş ve diğer metallerin geri kazanımında ve katalizör/katalizör desteği olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca gaz maskelerinde filtre malzemesi olarak, gıda endüstrisinde, çeşitli kimya endüstrilerinde ve araç egzoz kirlilik kontrolünde kullanımları mevcuttur.

Aktif karbonu diğer adsorbanlardan ayıran bazı özellikler vardır; ayırma ve saflaştırma gibi endüstriyel süreçler öncesinde nem giderme işlemine ihtiyaç duymaması, geniş ve nüfuz edilebilir iç yüzey alanı ile polar olmayan veya çok az polar olan molekülleri adsorplayabilmesi, adsorpsiyonun Vander Wals bağları temeline dayanması ve bunun sonucu olarak da rejenerasyon için gerekli olan enerji ihtiyacının diğer adsorbanlara kıyasla düşük olması olarak sıralanabilir (Özdemir, 2009).

Aktif karbon birçok endüstride kullanılmasına karşın üretim maliyetleri önemli bir dezavantajdır. Bunun için seçilecek olan başlangıç maddesinin biyokütle gibi ucuz kaynaklardan seçilmesi gerekmektedir. Aktif karbonlar, katı halde ve karbon içeriğine sahip her maddeden üretilebilir (Girgis vd., 2002). En çok kullanılan başlangıç maddeleri odun, kömür, meyve çekirdekleri ve kabukları, zirai atıklar, bitki kök, gövde ve yaprakları, polimer maddeler (PVC gibi) olarak sıralanabilir. Gelişmiş bir yüzeye sahip aktif karbon için başlangıç maddesinin yüksek sabit karbon ve düşük kül içeriğine sahip olması gerekir. Ayrıca çevreye karşı zararlı olmamasına dikkat edilmelidir (González-García, 2018). Dünya'da aktif karbon tüketimi giderek artmaktadır ve yeni uygulamalar geliştirilmektedir. Özellikle çevre kirliliği sorunlarına dair duyulan endişeler aktif karbon ihtiyacını sürdürme eğilimindedir (Yeganeh vd., 2006).

3.2.1 Aktif karbonun tarihçesi

Tarihte aktif karbon (AK) kullanımı çok eski dönemlere dayanmaktadır ve kesin bir tarih belirtmek olanaksızdır. Odun kömürü, kömür artıkları, uçucu maddesi kısmen giderilmiş karbon maddeleri adsorban olarak kullanılmaktaydı. Karbon kullanımına dair tespit edilen ilk kayıtlara göre M.Ö. 3750'de Mısırlılar ve Sümerliler bronz üretimi için bakır, çinko ve kalayı indirgemek ve dumansız yakıt üretmek için karbon kullanmışlardır. M.Ö. 2650'de Mısırlılar Perneb'in mezarını boyamak için kemik charı kullanmışlardır. M.Ö. 1550'de Thebes'te karbonun tıp alanında uygulamaları başlamıştır. Daha sonra M.Ö. 400 civarında Hipocrates içme sularındaki kötü kokuyu ve tadı uzaklaştırmak ve bunların sebep olduğu epilepsi, sarılık, şarbon gibi hastalıkların önüne geçmek için içme sularının tüketilmeden önce odun kömürü ile filtre edilmesi gerektiğini belirtmiştir. M.Ö. 450'de Fenikeliler gemilerde içme sularını muhafaza etmek için yakılmış (kömürleştirilmiş) tahta varilleri kullanmışlardır. Bu uygulama 18. yüzyıla kadar Atlantik ötesi yolculuklarda içme suyunun temin süresini uzatmak amacıyla devam etmiştir.

Gaz faz adsorbanı olarak AK, M.S. 1793'e kadar uygulanmamıştır. Dr. D.M. Kehl, kangren hastalarından yayılan kokuyu azaltmak için odun kömürü kullanmıştır. Aynı zamanda odun kömürü ile suyun filtre edilebileceğini de belirtmiştir.

AK'nin endüstride ilk kullanımı 1794'te İngiltere'de gerçekleşmiştir. AK, şeker endüstrisinde renk giderme amacıyla kullanılmıştır ve bu olay AK'nin sıvı fazda uygulanması üzerine yapılan çalışmaların başlangıcı olarak kabul edilmektedir. Bu uygulama 1812'ye kadar gizli tutulmuştur. Ancak birçok şeker rafinerisi, 1808'den önce renksizleştirme işlemi için odun kömürü kullanmaya başlamıştı. 1811'de kemik charının, odun kömüründen daha verimli olduğu anlaşılmış ve rejenerasyon çalışmaları önem kazanmıştır. AK rejenerasyonu ile ilgili ilk patent, 1817'de alınmıştır. 1841'de Almanya'da kemik charının üretimi ve rejenerasyonu için sürekli üretim sistemi geliştirilmiştir.

İlk geniş ölçekte gaz fazı uygulaması, 19.yüzyılın ortasında gerçekleşmiştir. 1854'te Londra belediye başkanı, kanalizasyon havalandırma sistemlerine, kötü kokuları uzaklaştırmak için odun kömürü filtreleri yerleştirilmesini istemiştir. 1872'de kimya endüstrisinde ortaya çıkan civa buharlarının solunmasını önlemek adına karbon filtreli gaz maskeleri kullanılmıştır.

"Adsorpsiyon" terimi, ilk kez Kayser tarafından char tarafından tutulan gazları açıklamak için kullanılmıştır. Yaklaşık aynı zaman içerisinde R.von Ostrejko AK'yi keşfetmiş ve AK mucidi olarak kabul edilmiştir. 1901'de R.von Ostrejko, iki farklı AK üretim metodu konusunda patent sahibi olmuştur.

1. Lignoselülozik maddelerin metal klorürler ile karbonizasyonu (kimyasal aktivasyon).
2. 500-1000^{o}C'de buhar ya da CO_2 ile gazifikasyon (termal ya da fiziksel aktivasyon).

Bu süreçte von Ostrejko AK üretimi için spesifik bazı ekipmanların ve üretim konusunda yaptığı geliştirmelerin de patentini almıştır. 1910'da Wijnberg ve Saver patent haklarını almışlar ve AK'yi şeker endüstrisinde uygulamışlardır (Norit Beyaz şeker firması). Kullandıkları karbonu Norit olarak adlandırmışlardır. Ancak karbonları Stockreau'daki Stetteiner Spritt Werke ve Erste Österreichische Cesein Werke'den satın almışlardır. Daha sonra firma, 1. Dünya Savaşı sırasında Zoondam'da NV Nederlanse NORIT Maatschappij adı altında kendileri turba kömüründen AK üretmeye karar

vermişlerdir. Ancak kimyasal metodla üretilen ilk ticari AK (Carboraffin), Aussig (Çekya)'da 1914'te talaş hammaddesi ve $ZnCl_2$ aktifleyici ajan olarak kullanılarak üretilmiştir.

1. Dünya Savaşı, AK üretimi ve uygulamalarının geliştirilmesi konusunda tetikleyici unsur olmuştur. Alman ordusu tarafından Fransız, İngiliz ve Rus güçlerine karşı kullanılan zehirli gazlar, her iki taraf için ciddi problemlere sebep oluyordu. Bunun sonucu olarak gaz maskelerinin geliştirilmesi ihtiyacı doğdu. Moskova Üniversitesi'nde görevli Prof. Dr. Nikolai Zelinski gaz maskelerinin içerisine AK yerleştirmeyi önermiştir. Bir süre sonra da Amerika Birleşik Devletleri zehirli gazların uzaklaştırılması amacıyla hindistancevizi kabuğundan granül AK üretimi üzerine yoğun çalışmalar başlatmıştır.

1. Dünya Savaşı, AK'nin sadece şeker endüstrisinde renksizleştirme amacıyla değil, su arıtımında ve gazların adsorpsiyonunda kullanılmasındaki gelişmelerin başlatıcısı olmuştur. 20. yüzyıldaki bilimsel gelişmeler ve bir önceki yüzyıldaki sanayi devrimi AK kullanımını önemli ölçüde etkilemiştir. AK kullanımı ve geliştirilmesi her on yılda daha da artmaktadır. Özellikle 20. yüzyılın ikinci yarısında su kaynaklarının korunması, temiz gaz uygulaması, iklim değişikliği gibi tehlikelerin önüne geçmek amacıyla alınan sert tedbirler AK'nin yaygınlaşmasında oldukça etkili olmuştur. Son otuz yılda aktif karbonun metal katalizör desteği olarak kullanılması da yaygınlaşmıştır (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

3.2.2 Aktif karbonun fiziksel özellikleri

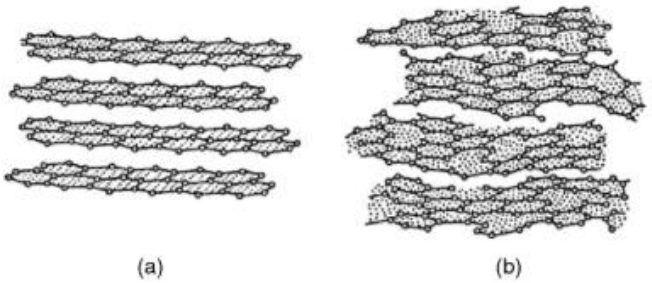
Aktif karbonlar atık su veya içme sularının arıtılmasında adsorban olarak yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Adsorpsiyon türü ve kapasitesi aktif karbonun yüzey alanına gözenek boyutuna ve gözenek boyut dağılımına büyük oranda bağlıdır (Tseng, 2007).

3.2.2.1. Kristal yapı

Aktif karbon, karbonizasyon sürecinde oluşmaya başlayan mikrokristal bir yapıya sahiptir. Aktif karbon ve grafit yapıları birbirine benzemektedir. Ancak tabakalar arası boşluklar bakımından aktif karbon grafitten farklıdır. Grafitte tabakalar arası boşluk 0,335

nm iken aktif karbonda 0,34 ve 0,35 nm arasında değişmektedir. Mikrokristalit tabakalarının konumlanmaları da birbirinden farklıdır. Aktif karbon grafite göre daha düzensiz bir yapıya sahiptir. Biscoe ve Warren, böyle yapılar için turbostratik terimini kullanmışlardır (Biscoe ve Warren, 1942). Mikrokristalit tabakalarındaki bu düzensizliğe oksijen, hidrojen gibi hetero atomlar ve aktif karbondaki boş kafes merkezleri gibi yapısal kusurlar sebep olmaktadır.

Üç boyutlu grafit yapısı ve aktif karbonun turbostratik yapısı Şekil 3.5' te karşılaştırılmıştır (Bansal ve Goyal, 2005).



Şekil 3. 5. a) Grafitin üç boyutlu kristal kafesi (b) Aktif karbonun turbostratik yapısı

3.2.2.2. Gözenekli yapı

Karbon iskelet yapısı grafit benzeri kristalitlerden ve alifatik-aromatik komplekslerden oluşmuş düzensiz faz karışımı olarak düşünülebilir. Kristalitler, yaklaşık üç paralel grafit tabaka düzleminden oluşur. Çapları yaklaşık $2x10^{-9}$ m'dir. Kristalit yüzeyi üzerindeki düzenli karbon bağları aktivasyon sürecinde bozunur ve serbest değerlik elektronları oluşur. Kristalitler rastgele yönlenmiştir ve birbirine bağlıdır. Aktif karbon yapısı bozunmuş ve rastgele olarak çapraz bağlanmış düzensiz karbon madde ve hammaddede bulunan inorganik maddeden (kül) arındırılmış az gelişmiş aromatik kristalitler olarak düşünülebilir. Aktivasyon prosesi sırasında kristalitler arasındaki boşluk karbon maddeden ve karbon kristalitten uzaklaştırılır. Bunun sonucunda grafitik bölge boyunca oluşan kanallar ve aktif karbon kristalitleri arasındaki boşluklar geniş yüzey alanına sahip gözenekli yapıyı oluşturur (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

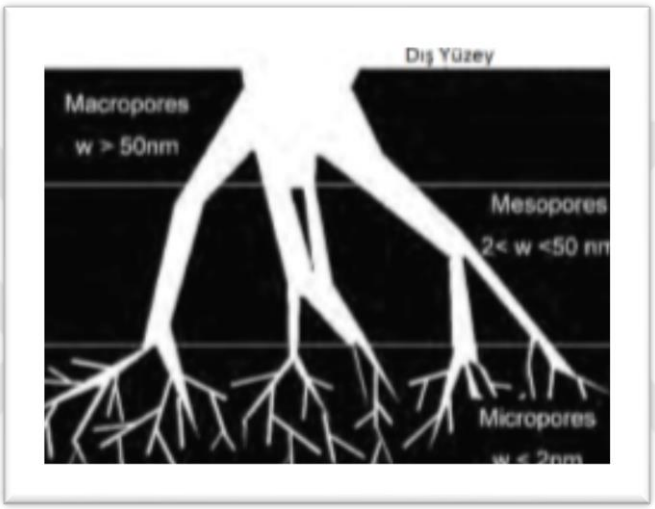
Rastgele düzenlenmiş bir mikrokristalit olan ve aralarında güçlü bir bağ bulunan aktif karbonlar gelişmiş bir gözenekli yapıya sahiptir. Karbonizasyon sürecinde oluşan bu gözenekli yapı kristalitler arasındaki boşluklardan "tar"ın ve diğer karbon içeren maddelerin uzaklaştırıldığı aktivasyon prosesinde gözenekler daha da gelişir. Gözeneklerin yapısı ve gözenek boyut dağılımı hammaddenin yapısından ve karbonizasyon parametrelerinden (sıcaklık, süre gibi) büyük ölçüde etkilenir. Aktivasyon sürecinde amorf karbon uzaklaştırılır, mikrokristalitlerin kimyasal ajana maruz kalması mikrogözenek yapısının gelişmesini sağlar. Reaksiyonun ilerleyen aşamalarında oluşan gözenekler genişler ve birbirine yakın gözenekler arasındaki duvarların yanmasıyla gözenek boyutları daha da genişler. Bu durum mezo ve makrogözenekliliğin artmasına ve dolayısıyla mikrogözenek hacminin azalmasına sebep olur. Dubinin ve Zavering'e göre aktif karbonun yanma derecesi %50'den az ise mikrogözenekli yapı, yanma derecesi %75'ten büyük ise makrogözenekli yapı oluşur. Yanma oranı %50-75 arasında ise karışık gözenek yapısı oluşur.

Aktif karbon gözenek boyutları 1 nm'den daha az ölçülerden başlayıp binlerce nanometreye kadar varabilir. Dubinin, bugün Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından kabul edilen bir sınıflandırma yapmıştır. Bu sınıflandırma, silindir şeklindeki gözeneklerin çapını ya da yarık şeklindeki gözeneklerin duvarları arasındaki mesafeyi gösteren gözenek çapını temel almıştır. Bu sınıflandırmaya göre gözenekler mikrogözenek, mezogözenek ve makrogözenek olmak üzere üçe ayrılır.

Mikrogözeneklerin çapı 2nm'den daha küçüktür. Bu gözeneklerde adsorpsiyon, hacim dolumu vasıtasıyla gerçekleşir ve kapiler kondenzasyon oluşumu yoktur. Gözenek hacmi 0,15-0,70 cm^3/g arasındadır. Aktif karbonun spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının %95'ini oluşturur. Aktif karbonun mikrogözenek yapısı gaz ve buharların adsorpsiyonuyla ve X ışını saçılmasıyla karakterize edilebilir.

Mezogözenekler, boyutları 2-50 nm arasındadır ve hacimleri 0,1-0,2 cm^3/g arasında değişir. Gözeneklerin yüzey alanı, toplam yüzey alanının %5'ini geçmez. Ancak bazı metotlarla gözenek hacmini 0,2 cm^3/g'dan 0,65 cm^3/g'a, yüzey alanını da 200 m^2/g'a çıkarmak mümkündür. Bu gözenekler, gazların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleriyle, civa porozimetresi ile ve elektron mikroskobu ile karakterize edilirler.

Makrogözenekler, aktif karbonda adsorpsiyon prosesinde fazla bir öneme sahip değildir. Çünkü adsorbanın yüzey alanına katkıları çok küçüktür ve 0,5 m^2/g'ı geçmez. Çapları 50-200 nm arasında, gözenek çapları ise 0,2-0,4 cm^3/g arasında değişir. Makrogözenekler, adsorplanan maddenin mikro ve mezogözeneklere geçişi için ulaşım kanalı olarak rol oynar. Makro gözenekler kapiler kondensazyonu ile dolmaz. Civa porozimetresi ile karakterize edilebilirler. Şekil 3.6'da karbon adsorbanının gözenek yapısı gösterilmektedir.



Şekil 3.6. Karbon adsorbanın gözenek yapısının şematik gösterimi (Şamdan, 2013).

Bu gözenek yapılarının hepsi adsorpsiyonda önemli rol oynar. Mikrogözenekler, geniş yüzey alanı ve hacmi oluştururlar. Adsorplanan maddenin moleküler boyutu mikrogözeneklere nüfuz edebilmesi için çok geniş olmamalıdır. Mikrogözenekler düşük bağıl basınçta kapiler kondenzasyon başlamadan önce dolar. Mezogözenekler ise yüksek bağıl basınçta kapiler kondenzasyonun başlamasıyla dolar. Makrogözenekler aktif karbon parçacıklarının içinde yerleşmiş olan daha küçük gözeneklere hızlı bir şekilde geçişi sağlar (Bansal ve Goyal, 2005).

3.2.2.3 Yüzey alanı

Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili parametreler genelde gaz adsorpsiyonu ölçümlerinden elde edilir. Spesifik yüzey alanı Brunauer-Emmet-Teller (BET) eşitliği uygulanarak adsorpsiyonda elde edilen izotermler vasıtasıyla hesaplanır. Yaygın olarak 77

K'de N_2 adsorpsiyonu veya 273 K'de CO_2 adsorpsiyonu bu izotermleri üretmek için kullanılır. BET teorisi tek tabakanın, adsorpsiyon enerjisinin homojen olarak dağıldığı yüzey bölgelerinde ve sıvı halde adsorplanan maddenin kondenzasyonuna benzer bir süreç vasıtasıyla oluşan çoklu tabaka üzerinde yerleşik olarak bulunduğu varsayım temeline dayanır. BET eşitliği şu şekildedir;

$$\frac{p/p^0}{n(p^0-p)} = \frac{1}{n\,C} + \frac{C-1}{n_m C}\frac{p}{p^0} \qquad C = \exp\left(\frac{q_1-q_L}{RT}\right) \tag{3.1}$$

p: Adsorpsiyon sıcaklığında adsorplanan maddenin denge basıncı
p^0: Adsorplanan maddenin doygunluk basıncı
n_m: Tek tabaka kapasitesi
q_1: İlk tabaka için adsorpsiyon ısısı
q_L: Buharlaşma ısısı
C: BET sabitidir. Katıdan katıya farklılık gösterir. Düşük değere sahip C sabiti, zayıf gaz adsorpsiyonu olduğunu belirtir.

Aktif karbonlarda BET eşitliğinin doğrusallık aralığı p/p^0 0,05-0,2 olarak oldukça sınırlıdır. Ayrıca BET eşitliğinin mikrogözenekli katılarda uygulanmasında da bir takım sınırlamalar vardır. Mikrogözenek yapısındaki daralmalar, moleküler elek etkisi ve moleküler şekil seçiciliğinin oluşmasına sebep olabilir. Adsorplanan madde olarak 77 K'de N_2 kullanımı difüzyon etkilerine sebep olabilir bu kadar düşük sıcaklıklarda kinetik enerji tüm mikrogözeneklere penetre olamayabilir. Bu sebeple 273 K'de CO_2 adsorpsiyonu uygulanabilir. CO_2 ve N_2 izotermleri birbirini tamamlayıcıdır. Düşük çaplarda (yaklaşık 10^{-9} m) mikrogözenekler için CO_2 izotermi uygunken, daha geniş gözenek çapları için N_2 izotermi uygundur. Tüm bu sınırlamalara rağmen karbon adsorbanlarının spesifik yüzey alanını karakterize etmek için N_2 kullanılır.

Hacim doldurma mekanizması ve termodinamik faktörler temelinde, Dubinin-Radushkevich (DR), empirik olarak birçok mikrogözenekli karbon üzerine adsorpsion için

potansiyel faktör kullanılarak elde edilen karakteristik eğrilerin Dubinin-Radushkevich denklemi kullanılarak doğrusallaşabileceğini keşfetti.

$$V=V_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\beta E}\right)^2 \tag{3.2}$$

V_0, mikrogözenek hacmi, E adsorpsiyon enerjisi, β, adsorplanana bağlı adsorpsiyon karakteristik sabiti, $\varepsilon = RT \ln\left(P^0/P\right)$ T(K) sıcaklığında adsorpsiyon potansiyelidir. Bazı mikrogözenekli karbonlar için DR denklemi birçok basınç büyüklüğünde doğrusaldır. Ancak diğer karbonlar için DR denkleminden sapmalar bulunur. Bunun için (3.2) numaralı denkleme üçüncü bir n parametresi yerleştirilerek elde edilen Dubinin-Astakhov denklemi kullanılabilmektedir.

BET ve Dubinin modelleri, gazların katı karbonlara fiziksel adsorpsiyonunu açıklamakta kullanılan en yaygın modellerdir. BET yüzey alanı, birçok mikrogözenekli karbon için 500-1500 m^2/g arasındadır. Nadir olarak 4000 m^2/g değerine ulaşan süper aktif karbonlar da vardır.

Aktif karbonun yüzey alanlarının nispeten yüksek değerleri, mikrogözenek katkısı sebebiyledir ve adsorpsiyonun çoğu bu gözeneklerde gerçekleşir. Aktif karbonun toplam yüzey alanının %90-95'ini mikrogözenekler oluşturur. Bununla birlikte mezo ve makrogözenekler de adsorplanan maddenin mikrogözeneklere ulaşması için geçiş görevi gördüklerinden, adsorpsiyon sürecinde çok önemli rol oynarlar. Mezogözeneklerde, adsorplanan maddede bir menisküs oluşturması nedeniyle kılcal yoğunlaşma meydana gelebilir. Mezogözeneklerin yüzey alanı aktif karbonların çoğunda nispeten düşük olsa da aktif karbonlar gelişmiş mezogözenekliliğe sahiptir.

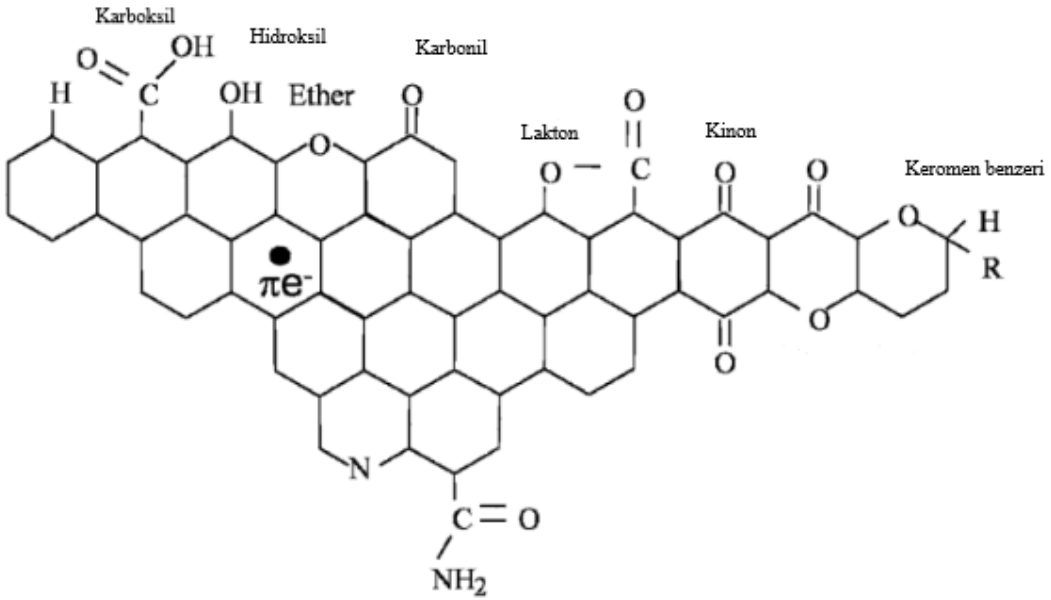
Adsorplanan maddenin moleküllerinin boyutuna bağlı olarak, özellikle geniş boyutlara sahip bazı organik moleküllerde, ya gözenek çapının adsorban moleküllerinden daha dar olması ya da gözenek şekillerinin, adsorplanan maddenin moleküllerinin mikrogözeneklerin içine penetrasyonuna izin vermemesi sebebiyle moleküler elek etkisi oluşabilir. Bu yüzden karbon tabaka düzlemleri arasındaki boşluklardan oluşan yarık

şeklinde mikrogözeneklere, daha geniş çaplı küresel geometriye sahip adsorplanan molekülleri ulaşamaz. Bu durum, spesifik yüzey alanının mutlaka aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesiyle orantılı olmadığı anlamına gelir. Gözenek boyut dağılımı, ihmal edilmemesi gereken bir faktördür (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

3.2.3 Aktif karbonun kimyasal özellikleri

Bir karbon adsorbanın belirli bir uygulamada iyi bir performans gösterebilmesi için yüksek yüzey alanına ve yeterli bir gözenek boyut dağılımına sahip olması son derece önemlidir. Ancak, benzer fiziksel karakteristiğe sahip olan karbon örnekleri, aynı adsorplanan madde kullanılmasına rağmen farklı adsorpsiyon kapasitelerine sahip olabilmektedirler. Bu sebeple karbon maddelerinin yüzeylerinde bulunan yüzey gruplarının miktarı ve yapısı da hesaba katılmalıdır (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006). Aktif karbonlarda yüzey fonksiyonel grupların yapısı, seçilen aktivasyon yöntemine ve kullanılan hammaddenin yapısına bağlıdır (Yağşi, 2004).

Bazal düzlemlerin kenarında bulunan karbon atomları, eşleşmemiş elektronlara sahip doymamış karbon atomlarıdır. Bu bölgeler genelde yüzey fonksiyonel gruplarının oluşmasına sebep olan heteroatomlara bağlanır. Oksijen içeren yüzey grupları karbon maddelerinde bulunan en yaygın gruplardır (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006). En yaygın bulunmasının yanında karbon-oksijen yüzey grupları, ıslanabilirlik, polarite ve asitlik gibi yüzey karakteristiklerini ve katalitik, elektriksel ve kimyasal reaktivite gibi fizikokimyasal özellikleri etkileyen en önemli yüzey gruplarıdır (Bansal ve Goyal, 2005). Aktif karbon için oksijen içeriği %1 ile %25 arasındadır ve bu içerik aktivasyon sıcaklığı ile önemli ölçüde değişebilmektedir. Genel olarak oksijen içeriği, aktivasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte azalmaktadır. (Özcan, 2014). Oksijen içeren yüzey grupları, sadece oksijen ile reaksiyon sonucu oluşmaz. Aynı zamanda ozon, azot oksit, karbondioksit gibi yükseltgeyici gazlar ve nitrik asit, hidrojen peroksit gibi yükseltgeyici çözeltiler ile reaksiyon sonucu oluşabilirler. Aktif karbonun yüzey kimyası, farklı kimyasal ajanlar ile oksijen içeren fonksiyon grupları oluşturarak veya ısıl işlem uygulanarak oksijen içeriğinin uzaklaştırılması suretiyle değiştirilebilir (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006). Şekil 3.7'de karbon yüzeyinde yaygın olarak bulunan fonksiyonel gruplar gösterilmektedir.



Şekil 3.7. Karbon yüzeyinde en yaygın olarak bulunabilen yüzey grupları

Karbon-oksijen yüzey grupları, yüzey tepkimelerini, yüzey davranışlarını, karbonun elektriksel ve katalitik özelliklerini etkileyen en önemli etmendir. Yüzeyde yer alan fonksiyonel gruplara göre (asidik ya da bazik) karbonun katyon veya anyon değiştirme kapasitesi belirlenebilir. Yapıda bulunan fonksiyonel grupların miktarı ve türü kullanılan hammaddeye, karbonizasyon koşullarına ve aktivasyonda kullanılan yükseltgeyici maddeye göre değişkenlik gösterebilir (Kumaş, 2015).

200-500 ^{o}C'de aktive edilen karbonlar, L-karbonlar olarak adlandırılır ve genellikle asidik yüzey oksitlere sahiptirler. Asidik yüzey oksitler, başlıca fenolik hidroksil grupları içerir. Klor, permanganat, persülfat, nitrik asit gibi oksitleyici kimyasal ajanların sulu çözeltileriyle kimyasal aktivasyona uğrayan karbonlar da L-karbonlarla aynı karakteristik özelliklere sahiptirler. 800-1000^{o}C'de aktive edilen karbonlar, H-karbonlar olarak adlandırılır ve bazik yüzey aktif yapısı geliştirirler (Yağşi, 2004). Ancak bazik yapı, oksijen içeren yüzey gruplarından kaynaklanabilmesinin yanı sıra poliaromatik tabakanın yan kenarlarındaki piron tipi (pyrone-type) yapıdan da kaynaklanabilir (Kumaş, 2015). Elektrolitlerin adsorpsiyonu bazik ya da asidik yüzey oksitlerin varlığından etkilenmektedir (Yağşi, 2004).

Aktif karbonun yüzey yapısını belirlemek için IR temelli spektroskopik yöntemler kullanılır. IR spektrumlarıyla aktif karbonun oluşumu esnasında yüzeyde meydana gelen

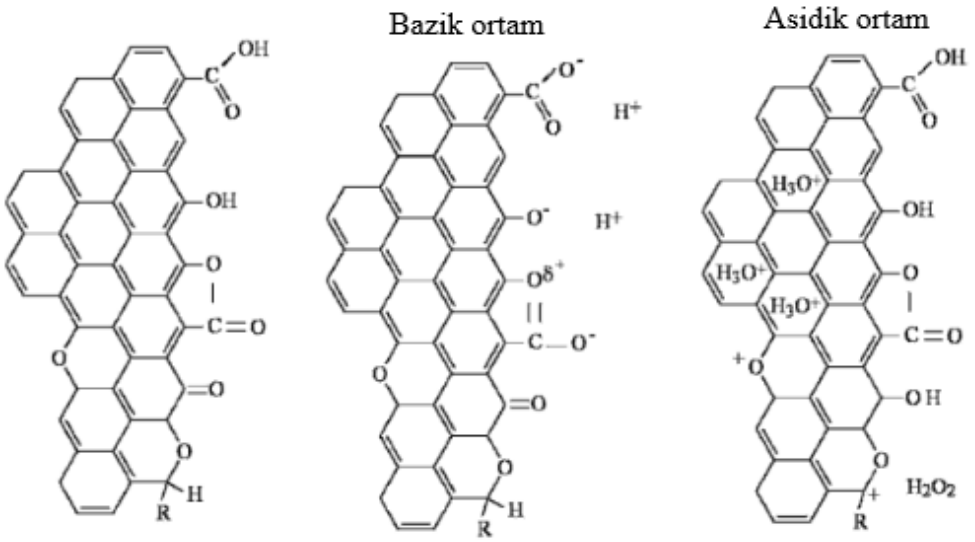
değişiklikler belirlenmektedir. Aktif karbonun hem asidik hem de bazik (amfoterik) özellikler sergilediği çok uzun yıllardır bilinmektedir. Ayrıca elde edilen aktif karbonların farklı karakterlere sahip olması, üretimi esnasında uygulanan aktivasyon yönteminin ve kullanılan hammaddenin fiziksel ve kimyasal yapısının bir sonucudur (Gündoğdu, 2010).

Oksijen içeren yüzey grupları yaygın olarak bulunsa da hidrojen de karbon atomlarıyla birleşebilir. Ayrıca amonyak, üre veya melamin ile muamele edildiğinde azot içeren fonksiyonel grup oluşturulabilir ve bu durum aktif karbona bazı özel karakteristikler kazandırabilir. Tüm bu fonksiyonel gruplar aynı anda karbonda bulunmaz (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

Hidrojen, oksijenden daha güçlü bağ yapmaktadır ve Infrared çalışmalar, hidrojenin alifatik ve aromatik olarak bulunabileceğini göstermektedir. Aromatik hidrojenin, aromatik bazal düzlemlerin dış yüzeyinde bulunan karbon atomlarına kovalent bağlarla bağlandığı düşünülmektedir. Alifatik hidrojenin ise alifatik zincirler ve alisiklik halkalar formunda bulunduğu belirtilmiştir (Yağşi, 2004).

Fonksiyonel gruplarla ilişkili yüzey bölgeleri, toplam yüzey alanının küçük bir kısmını oluşturur. Ancak aktif karbonun kimyasal yapısında meydana gelen küçük varyasyonlar adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde değiştirebilmektedir. Yüzey gruplarının önemi, varlıklarında veya yokluklarında karbonların farklı adsorplanan maddelerle etkileşimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilme gerçeğine dayanmaktadır. İki temel etki göz önüne alınmalıdır:

Birinci etki, karbonun hidrofilik/hidrofobik karakterizasyonunun düzenlenmesidir. Karbonlar genelde hidrofobiktir. Ancak polar oksijen içeren grupların varlığı, hidrofilikliği artırır. Çünkü su molekülleri oksijen atomuyla hidrojen bağı oluşturabilir. Şekil 3.8'de oksijen içeren yüzey gruplarının asidik ve bazik davranışının ve bazal düzlemin delokalize π elektronlarının gösterimi verilmiştir (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006)



Şekil 3. 8. Oksijen içeren yüzey gruplarının asidik ve bazik davranışının ve bazal düzlemin delokalize π elektronlarının gösterimi

Yüzey gruplarının diğer önemli etkisi, karbonun asidik veya bazik karakteri üzerinedir. Aktif karbonda hem asidik hem bazik bölgeler bulunur. Karboksil, hidroksil ve lakton grupları asidik grubu oluştururken, bazik bölgeleri pirone ve keromen benzeri gruplar ve bazal düzlemin delokalize π elektronları oluşturur.

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi, karbonun yüzey kimyasının düzenlenmesiyle optimize edilebilir. Basit bir yaklaşımla bazik karbonlar, asidik moleküllerin adsorpsiyonunda, asidik karbonlar ise bazik moleküllerin adsorpsiyonunda tercih edilebilir. Ayrıca, katyonların adsorpsiyonu için karbon yüzeyi negatif olduğunda, anyonların adsorpsiyonu için ise yüzey pozitif yüklü olduğunda iyi bir adsorpsiyon verimi elde edilebilir (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

3.2.4 Aktif karbon türleri

Aktif karbonların, fiziksel özelliklerine veya hazırlanma metodlarına göre sınıflandırılması oldukça zordur. Ancak fiziksel özelliklerini temel alan genel amaçlı bir sınıflandırma yapılabilir.

3.2.4.1. Toz aktif karbon

Aktif karbonlar genelde toz halde veya boyutları 100 mm'den küçük, ortalama çapları 15-25 μm olan ince granüller halinde bulunurlar. Bu yüzden geniş bir iç yüzey alanına sahiptirler.

3.2.4.2. Granül aktif karbon

Granül aktif karbonlar, toz halde bulunan karbonlara kıyasen daha geniş parçacık boyutuna sahiptir. Bunun sonucu olarak dış yüzey alanı daha küçüktür. Adsorplanan maddenin difüzyonu granül aktif karbonlar için önemli bir faktördür. Difüzyon hızları yüksek olduğu için gazların ve buharların adsorpsiyonunda tercih edilirler. Granül aktif karbonlar, su arıtımında, koku gideriminde ve akış sistemlerinde bileşenlerin ayrılmasında kullanılmaktadır.

3.2.4.3. Küresel aktif karbon

Küresel aktif karbonlar, katran, naftalin ve tetrolin içerisinde çözündürülerek kürelerin içerisine yerleştirilmektedir. Bu küreler, nafta çözeltisi ile temas ettirilip naftalin ekstrakte edilmektedir. Böylece gözenekli yapı meydana gelmektedir. Daha sonra bu küreler, ağırlıkça %30 oksijen içeren oksitleyici gaz varlığında 100-400 ^{o}C arasında ısıtılır. Yükseltgenmiş küreler, 150-700 ^{o}C arasında amonyak varlığında azotun kürelerin içine nüfuz edebilmesi için ısıtılır. Daha sonra CO_2 veya buharla aktive edilir. Küresel aktif karbonlar yüksek bir mekanik dayanıma ve iyi bir SO_2 ve NO_2 adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.

3.2.4.4. Emdirilmiş karbon

İyot, gümüş, alüminyum, mangan, çinko, demir, lityum gibi inorganik maddelerle emdirilmiş gözenekli karbonlar, özellikle müze ve galeri gibi ortamlarda hava kirlilik kontrolü amacıyla kullanılmaktadır.

3.2.4.5. Polimer kaplı aktif karbon

Gözenek tıkanması olmaksızın, pürüzsüz ve geçirgen bir kaplama sağlamak için biyouyumlu bir polimer ile aktif karbonun kaplandığı bir süreçtir (Manocha, 2003).

3.3. Aktif karbonun kullanım alanları

Aktif karbonlar mükemmel ve çok yönlü adsorbanlardır. Başlıca kullanım alanları şöyledir:

İçme sularından koku, renk, tat giderimi ve organik-inorganik kirliliklerin uzaklaştırılması; kentsel ve endüstriyel atık suların arıtılması; çözücü kazanımı; yerleşim alanlarında havanın saflaştırılması; gıda işleme ve kimyasal üretim endüstrisinde; şeker şurubundan renk giderimi, birçok kimyasal, gıda ve ilaç ürünlerinin saflaştırılması ve birçok gaz faz uygulamasında. Hidrometalurji alanında altın, gümüş ve diğer inorganik maddelerin geri kazanımında ve katalizör desteği olarak kullanımı giderek artmaktadır. Tıp alanında bazı bakteriyel hastalıklarla mücadelede ve bazı toksin maddelerin vücuttan uzaklaştırılmasında kullanıldığı bilinmektedir. Aktif karbonların yaklaşık %80'i sıvı faz uygulamalarında kullanılmaktadır (Bansal ve Goyal, 2005).

Günümüzde aktif karbonun kullanım alanları sıvı ve gaz faz uygulamaları olarak sınıflandırılmaktadır. Sıvı faz uygulamalarında; toz, granül ya da şekillendirilmiş aktif karbonlar kullanılır. Sıvı faz uygulamalarında, aktif karbonların makrogözenek hacminin fazla olması beklenir. Böylece büyük moleküllerin adsorpsiyonu önemli ölçüde artmaktadır (Örkün, 2011). Ayrıca sıvıların mikro ve mezogözeneklere nüfuz etmesi sağlanmış olur (Aygün, 2002a). Gaz faz uygulamalarında, 800–2000 m^2/g yüzey alanına sahip, sıvı faz uygulamalarında kullanılanlara kıyasla daha fazla yoğunluğa sahip çeşitli şekil ve büyüklükte aktif karbonlar kullanılmaktadır. Gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar, küçük boyutlu gözeneğe sahip maddeler, gazlar ve organik buharlar için yüksek adsorpsiyon verimi oluşturmaktadır (Karapınar, 2018).

3.3.1. Sıvı faz uygulamaları

Aktif karbonun su arıtımında kullanılması, organik bileşikler içeren kirleticilerin uzaklaştırılması işleminin merkezinde yer almaktadır. Bu bileşenler üç kategoride sınıflandırılabilir; doğal organik kirleticiler (DOK), sentetik organik bileşenler ve kimyasal su arıtımının yan ürünleri. DOK, canlıların metabolizma atıklarından oluşmaktadır. Bu bileşenler kötü tat ve kokuya ve enfeksiyona neden olurlar. Suda bulunan sentetik kirleticilere ise petrol, benzen-toluen, fenol, klorofenol, triklorometan-karbon tetraklorür, deterjanlar, pestisitler, boyalar, yüzey aktif maddeler örnek olarak verilebilir. Son olarak kimyasal arıtım sonucu ortaya çıkan trihalometanlar suda bulunan en önemli kirletici grubudur. Trihalometanlar, aktif karbona güçlü bir şekilde adsorbe edilebilirler ve bu sebeple çok sayıda içilebilir su tesisi aktif karbon kullanmaktadır. Su arıtımında toz aktif karbon kullanıldığında otomatik besleyicilerle suya bulamaç olana kadar ilave edilir. Yeterli temas süresinden sonra filtrelerden uzaklaştırılır. Tat ve koku kontrolünde kullanılan aktif karbonu miktarı karbonun türüne ve sudaki kirletici miktarına bağlıdır. Ancak kullanılan aktif karbonun miktarı düşüktür ve karbon bir yıla kadar kullanılabilir. Karbonun rejenerasyonu ekonomik değildir ve kullanılan karbon atılır (Marsh ve Reinoso, 2006).

Granüler aktif karbon, genelde devamlı bir tat ve koku problemi varsa tercih edilir ve özel filtrelerde ve tek kullanımlık kartuşlarda kullanılır (Marsh ve Reinoso, 2006). Isıl reaktivasyonu ve adsorpsiyon kapasitesi bakımından sularda meydana gelen bazı kirliliklerin molekül büyüklüklerine de bağlı olarak granül aktif karbonlarda adsorplanması tercih edilir. Düşük çözünürlükteki küçük organik moleküllerin büyüklüğü 0,6-0,8 nm arasında değişir. Bu moleküller mikrogözeneklerde adsorblanır. Renk veren maddeler ve hümik asit ise 1,5- 3,0 nm arasındadır. Boyar madde adsorpsiyonu için mezogözenekli yapı daha uygundur. Organik madde olarak değerlendirilecek olan bakterilerin boyutları 500-2000 nm arasındadır ve adsorpsiyonu makrogözeneklerde gerçekleşmektedir (Korkut, 2019).

Aktif karbonlar endüstriyel atıksuların tekrar kullanımını sağlamak için ve kentsel arıtım tesisine, nehirlere veya akarsulara deşarjından önce ileri arıtım amacıyla kullanılabilirler. Aktif karbon adsorpsiyonu biyolojik arıtımdan önce veya biyolojik arıtımdan sonra üçüncül proses olarak uygulanabilir. Aktif karbon, endüstriyel atıksuların saflaştırılmasında kullanılır. Sadece biyobozunur organik bileşiklerin değil, pestisit, fenol,

organik boya, deterjan gibi kimyasalların atıksudan uzaklaştırılmasında da kullanılır. Aktif karbon sistemleri, safsızlıkların konsantrasyonundaki dalgalanmaların üstesinden gelebildiği için biyolojik sistemlerden daha esnektir ve su saflığı, spesifik gereksinimleri karşılayabilmek üzere kontrol edilebilir.

Aktif karbonun bir diğer önemli kullanımı petrol rafinelerinde, petrokimyasal üretiminde, deterjan üretiminde, margarin üretiminde ve mineral ekstraksiyonunda meydana gelen atıksulardan yağların uzaklaştırılmasıdır. Atıksudaki yağ varlığı, biyolojik arıtımı engeller. Aktif karbon, kaynatma kazanlarından geri kazanılmış kondensatta bulunan yağların ve organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılabilir. Yağ içeren su düşük basınçlı kaynatma kazanlarında köpürmeye sebep olabilir.

Kullanılmış ve doymuş olan aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini geri kazanmak için rejenere etmek gerekmektedir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir bir süreçtir ve desorpsiyon kolaylıkla gerçekleşebilir. Rejenerasyon genelde termal bir proses vasıtasıyla gerçekleşir. Kullanılmış olan karbon adsorpsiyon kolonundan bulamaç halinde ayrılır. Karbon suyunu ve organik bileşenleri uzaklaştırmak üzere karbon döner fırına yerleştirilir. Daha sonra karbon yıkanır ve geri kazanılır. Bu işlemler sonucunda karbonun ağırlığında azalma meydana gelebilir. Bu yüzden yeni karbon takviyesi yapmak gerekebilmektedir. Rejenerasyon süresi takriben 30 dakikadır (Marsh ve Reinoso, 2006).

3.3.2. Gaz faz uygulamaları

Gaz fazda en önemli aktif karbon uygulama alanları; çözücü geri kazanımı, karbondioksit üretimi, aminlerin, merkaptanların ve alkollerin adsorpsiyonu, endüstriyel havalandırma işleminde organik buharların adsorpsiyonu, filtre birimleri ve baca gazlarından ağır metallerin uzaklaştırılmasıdır (Döşemen, 2009).

3.3.2.1 Gaz saflaştırma

Farklı formlardaki aktif karbon (granüler, ekstrüde, kumaş vb.) kimya endüstrisinde saf halde gazların üretiminde, zehirli gazların adsorpsiyonunda, iklimlendirme

sistemlerinde, basınçlı havadan yağ gideriminde vb. alanlarda kullanılmaktadır. Aktif karbon kullanan diğer prosesler, doğalgazdan hidrojen sülfür uzaklaştırılması, baca gazından kükürt dioksit ve azot oksit uzaklaştırılması, köpük üfleme ajanlarından kloroflorokarbon geri kazanımı, benzin buharından benzin geri kazanımı, havadan civa buharı ayrımı vb.dir. Ayrıca askeri amaçla kullanımlarda, nükleer uygulamalarda otomotiv buharlaştırma kontrol sistemlerinde ve sigara filtrelerinde kullanılmaktadır. KOH veya NaOH gibi kostik maddelerle emdirilen karbonlar, kanalizasyon suyu arıtım tesislerinde H_2S ve organik merkaptan gibi bileşenlerin oluşturduğu kokuların kontrolünde kullanılır. Ancak yüksek reaksiyon ısısından dolayı yanma riski vardır. Bu yüzden alternatif emdirme maddesi olarak KI veya $KMnO_4$ gibi maddeler tercih edilebilir. Bu maddeler elementel kükürtün yükseltgenmesini sağlar. Her iki durumda da emdirme süreci, mikrogözenekliliği azalttığı için adsorpsiyon kapasitesini azaltır. Bu yüzden H_2S giderimi için emdirme yapılmadan karbon adsorban üretim çalışmaları yürütülmektedir (Marsh ve Reinoso, 2006).

3.3.2.2. Gaz depolama

Doğalgaz, düşük maliyetli olması ve bazı çevresel avantajlarından dolayı ilgi çekici bir yakıttır. Doğalgaz, çok iyi yanar ve benzine göre daha az kirletici madde üretir. Doğalgaz, sıvılaştırılarak (LNG), sıkıştırılarak (CNG) veya adsorplanarak (ANG) depolanmaktadır. LNG yüksek sıvılaştırma maliyetine sahiptir, özel izolasyon boruları gerektirir ve yangın çıkarma tehlikesi vardır. Bu yüzden küçük ölçekli uygulamalarda tercih edilmez. CNG, yüksek basınçta sıkıştırılarak depolanmaktadır. Dünya çapında ticari amaçla kullanımı mevcuttur fakat yüksek basınçtan dolayı bazı zorluklara sahiptir. ANG ile doğalgaz, gözenekli maddelerde adsorplanabilir. Düşük basınçta ve oda sıcaklığında çalışma gibi avantajlara sahiptir. Yüksek gözenekliliğe ve yüzey alanına sahip aktif karbonlar ANG adsorbanı olarak kullanılabilmektedirler.

Van der Waals kuvvetleri aktif karbona metan adsorpsiyonunda önemli bir rol oynar. Aktif karbon, yüksek mikrogözenekli yapısı sayesinde gaz depolama için uygun bir adsorbandır. (Bagheri ve Abedi, 2011).

3.3.2.3. Gaz emisyon kontrolü

Aktif karbon otomotiv alanında, yakıt sisteminden çıkan gazları adsorplamak amacıyla kullanılır. Aracın benzin deposunda buharlaşan yakıt aktif karbon tarafından adsorplanır, araç çalıştığında ise desorplanır ve karbüratör için gerekli temiz hava karbon kartuş içinden temin edilir (Aygün, 2002b).

3.4. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretiminde iki temel aşama söz konusudur. Bunlar, hammaddenin inert atmosfer ve yüksek sıcaklıkta karbonizasyonunu içeren fiziksel (termal) aktivasyon ve kimyasal aktivasyon işlemleridir.

3.4.1. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, iki aşamada gerçekleşir. İlk aşama olan karbonizasyonda, madde, inert atmosferde 300-800^{o}C'de piroliz edilir. Bu süreçte güçsüz bağlar kırılır, başlangıç maddesinin uçucu bileşenleri salınır ve gözenek yapısı tam gelişmemiş olan karbondan (char) aromatik halkalar ile zenginleştirilmiş karbon maddesi olarak elde edilir. Başlangıçta oluşan bu gözenekli karbonun adsorpsiyon kapasitesi düşüktür. Çünkü ayrışma sırasında salınan ürünlerin bir kısmı (çoğunlukla tar (katran)) de-polimerize olur ve parçacık yüzeyinde yoğunlaşır, gözenekleri doldurur veya bloke eder. Bu nedenle, katran birikintilerinin uzaklaştırılacağı ve böylece gözenekliliği ve adsorpsiyon kapasitesini arttıracak bir aktivasyon prosesi gereklidir.

İkinci aşamada char, aktifleyici bir ajan varlığında, genelde 700-1000^{o}C'de aktifleştirilir. İndirgeyici atmosfere maruz kalan karbonlu matris, charın kısmi gazifikasyonuna yol açan, geniş bir gözenekli yapı geliştiren ve spesifik yüzey alanını arttıran çeşitli heterojen reform reaksiyonlarına maruz kalır. Aktivasyonda gerçekleşen süreçler şunlardır:

Katran (tar) birikintileri yok edilir, karbonizasyonda oluşan gelişmemiş gözenekler açılır ve yeni gözenekler oluşur. Uzun aktivasyon sürecinden sonra gözenek derinleşmesi ve yeni gözenek oluşumu ciddi oranda azalırken gözenek gelişmesi baskın etki haline gelir. Sonuç olarak daha fazla mezo ve makrogözenek yapısı oluşurken, artan aktivasyon

süresiyle BET yüzey alanı ve gözenek hacmi azalır. Reaksiyonlardaki endotermik davranışları sayesinde karbondioksit ve su buharı, en çok kullanılan aktifleyici ajanlardır. Yüksek sıcaklıklarda düşük reaktivitesinden dolayı karbondioksit seçilebilmektedir ve aktivasyon süreci daha kolay kontrol edilebilmektedir. Karbondioksit aktivasyonu mikrogözenek oluşumunu sağlarken buhar aktivasyonu mikrogözeneklerin gelişmesini sağlar. Bu yüzden buhar ile üretilen aktif karbonlar daha büyük mezo ve makrogözenek hacimleri oluştururken daha az mikrogözenek hacmi oluştururlar (Pallarés vd., 2018).

Eşitlik 3.3 ve 3.4 gerçekleşen endotermik reaksiyonları açıklamaktadır.

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO \tag{3.3}$$

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \tag{3.4}$$

Moleküler oksijen ile gazifikasyon, ekzotermik bir reaksiyondur ve reaksiyon hızını kontrol etmek zordur. Moleküler oksijen, atmosferik şartlarda karbonu tüketir. Bu olay yüzeyin dışında meydana gelir ve karbonun iç kısımlarına nüfuz etmez. Bunun sonucu olarak gözenek yapısı gelişmez. Moleküler oksijen ile yaklaşık 600 ^{o}C civarında kontrol edilen reaksiyon sıcaklıklarında karbondioksit, daha yüksek reaksiyon sıcaklıklarında (900^{o}C ve üzeri) ise karbonmonoksit oluşturma eğilimi vardır.

$$2C_f + O_2 \rightarrow 2CO \tag{3.5}$$

$$C_f + O_2 \rightarrow CO_2 \tag{3.6}$$

C_f, oksijen molekülüyle reaksiyona girecek, yüzey kompleksleriyle bağ kurmayan serbest karbon atomunu belirtmektedir.

Karbondioksit, buhar ve moleküler oksijen reaksiyonları gaz reaksiyon yan ürünlerini oluşturmanın yanı sıra, geniş bir kimyasal fonksiyonalite aralığına sahip yüzey oksijen kompleksleri olarak adlandırılan kimyasal olarak adsorplanmış oksijen oluşumunu da gerçekleştirirler. Bu yüzey oksijen kompleksleri kimyasal stabiliteye sahiptir ve bu yüzden bu komplekslerin oluşumu, oluşum sıcaklığının ve akabindeki ısıl işlemin bir

fonksiyonudur. Eşitlik 3.7'de bu komplekslerin oluşumu belirtilmiştir. Oksijen karbon yüzeyine kimyasal olarak adsorblanır ve C(O) yüzey oksijen komplekslerini belirtir.

$$C_f + CO_2 \rightarrow CO + C(O) \quad (3.7)$$

Aktivasyon sırasında yüzey oksijen kompleksleri hem reaksiyon ara ürünü olarak hem de reaksiyon hızını yavaşlatıcı (inhibitör) olarak davranır. Buhar ile aktivasyon sırasında hidrojen, karbon yüzeyine adsorblanır. C(H), karbon yüzeye kimyasal olarak adsorplanmış hidrojeni temsil eder.

Karbon (char) ile karbondioksit ve buhar reaksiyon hızı, reaksiyon ürünleri olan karbonmonoksit ve hidrojen gazları tarafından inhibe edilir. C-CO_2 reaksiyon mekanizması şöyledir:

$$C + CO_2 \leftrightarrow CO + C(O) \quad (3.8)$$

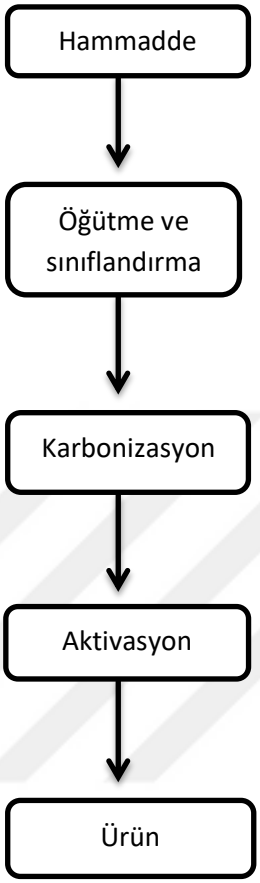
Yüzey oksijen kompleksi (C(O)) başlangıçta oluşur, daha sonra reaksiyon koşulları altında kararlı hale gelir ve reaksiyon bölgelerini engelleyerek inhibitör olarak davranır.

$$C(O) \leftrightarrow CO \quad (3.9)$$

Ayrılan serbest yüzey karbon atomu reaksiyon için hazır hale gelir. Bu mekanizmada inhibisyon, oksijenin C(O) olarak adsorpsiyonu ve C(O) ile CO reaksiyonu sonucu oluşan karbondioksit için mevcut alanların fraksiyonundaki azalmanın bir sonucudur. Benzer durum C-H_2O reaksiyonu için geçerlidir. Hidrojen, C(H) yüzey kompleksleri oluşturarak reaksiyon hızını düşürür. C(H) yüzey kompleksleri, C(O) yüzey komplekslerinden daha kararlı olduğu için, hidrojen tarafından inhibisyon dikkat çekicidir (Marsh ve Reinoso, 2006)

Potasyum ihtiva eden hammaddeler, aktivasyon yapılmaksızın kontrolsüz yanma ile hızlı bir şekilde oksijenle reaksiyona girerler. Bu yüzden hammaddenin yapısında bulunan potasyum tuzları, reaksiyon hızını artırır. Karbon yüzeyinde karbonil (CO)X ve karboksil (COO)- gruplarının varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini belirlemekte ve katalizör görevi üstlenmeleri nedeniyle de adsorpsiyon özelliklerini önemli ölçüde

etkilemektedirler (Akikol, 2005). Şekil 3.9'da fiziksel aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akış şeması gösterilmiştir.



Şekil 3. 9. Fiziksel aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akış şeması

Char aktivasyonu genelde 700-1000^{o}C de karbondioksit, buhar ya da ikisinin karışımı ile gerçekleştirilir. Daha önce bahsedildiği gibi oksijen, karbon ile ekzotermik reaksiyon verir ve bunun sonucu olarak reaksiyonu kontrol etmek imkansızlaşır. Ancak çok düşük kısmi basınçta oksijen kullanılabilir. Karbon ile karbondioksit ve buhar reaksiyonları endotermiktir ve kontrol edilmesi kolaydır;

$$C+CO_2 \leftrightarrow 2CO \qquad \Delta H = +159\ kj/mol \tag{3.10}$$

$$C+H_2O \rightarrow CO+H_2 \qquad \Delta H = +117\ kj/mol \tag{3.11}$$

Özellikle buhar ile aktivasyon önemlidir. Çünkü aktivasyon için kullanılan yüksek sıcaklıklarda, karbon yüzey tarafından katalizlenen su gazı reaksiyonu denge halindedir.

$$CO+H_2O \leftrightarrow CO_2+H_2 \qquad \Delta H = -41\ kj/mol \tag{3.12}$$

Karbondioksit ve buhar ile yapılan aktivasyon reaksiyonlarının endotermik karakteri, deneysel koşullarda doğru bir kontrol sağlamaya yardımcı olur ancak reaksiyon sıcaklığını dengelemek için doğrudan bir ısıtma uygulamak gerekmektedir.

$$CO+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H = -285\ kj/mol \tag{3.13}$$

$$H_2+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad \Delta H = -298\ kj/mol \tag{3.14}$$

İki inhibitörün yanması sadece konsantrasyonlarını azaltmaz, aynı zamanda iki aktifleyici ajanın kısmi basınçlarını da artırır (Marsh ve Reinoso, 2006).

3.4.2 Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon, hammaddeye uygulanan termal işlem esnasında tar (katran) oluşumunu sınırlandırmak amacıyla aktifleyici ajan olarak adlandırılan kimyasal maddelerin ilave edilerek karbonize edilmesi olarak tanımlanabilir (Muñoz vd., 2003). Kimyasal aktivasyonda en yaygın kullanılan kimyasallar KOH, NaOH, H_3PO_4, $ZnCl_2$ gibi gözenekli yapıyı geliştiren maddelerdir. Nem çekici özelliğe sahip bu kimyasallardan H_3PO_4, genelde çevresel ve ekonomik sebeplerden dolayı en çok tercih edilen kimyasal ajandır. $ZnCl_2$ ile aktivasyonda korozyon ve verimsiz kimyasal geri kazanım gibi problemlerden dolayı H_3PO_4 tercih edilmektedir. Ayrıca $ZnCl_2$ ile aktive edilen karbonlar ilaç ve gıda endüstrilerinde ürünü kirletme ihtimaline karşın kullanılamamaktadır.

Aktivasyon için kullanılan kimyasalların aktivasyon derecesi arttığında gözenek gelişimine etkileri de farklıdır. Örneğin KOH ile aktivasyonda mikrogözenek çapının genişlemesi oluşurken $ZnCl_2$ ile aktivasyonda mezogözeneklilik gelişir (Molina-Sabio ve Rodrıguez-Reinoso, 2004). H_3PO_4 ile aktivasyon ise aktif karbonun hem mikro hem de mezogözenek yapısının gelişmesini sağlar. Nem çekici özelliği sayesinde aktivasyon sırasında tar oluşumunu engellediği için karbon verimi artar. Aktivasyon sıcaklığı ve süresi azaltılabilir (Kumar ve Jena, 2016). H_3PO_4, bir yandan bağ yarılma reaksiyonlarının

gerçekleşmesini sağlayan bir katalizör görevi görürken, diğer yandan çapraz bağlanma, kondenzasyon ve fosfat-poli fosfat esterleri gibi bağlanma tabakası oluşumunu gerçekleştirir. Böylece iç gözenek yapısı korunur ve adsorbanın aşırı yanması önlenir (Xu vd., 2014).

Kimyasal aktivasyonun sağladığı bazı avantajlar vardır. Bunlar; fiziksel aktivasyona kıyasla düşük aktivasyon sıcaklığı gereksinimi ve yüksek aktif karbon verimi olarak belirtilebilir (Muñoz vd., 2003). Dezavantajı ise karbondan kimyasal giderimi için birçok kez yıkama işlemi gerçekleştirilir. Bu yüzden çok miktarda saf su ve zaman harcanmaktadır. (Lim vd., 2010). Kimyasal aktivasyonun ilk aşamasında aktifleyici madde ile hammaddenin homojen karışımını sağlamak büyük önem arz etmektedir. Kimyasal ile emdirilmiş hammadde inert ortamda 400-600ºC'ye kadar ısıtılmaktadır. Daha sonra karbonize olmuş ürün soğutulmakta ve aktifleyici kimyasal maddeden arınana kadar (pH=5,5-6 olana kadar) yıkanmakta ve kurutulmaktadır (Tiryaki, 2013). Çizelge 3.1'de kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasallar verilmiştir

Çizelge 3. 1. Kimyasal aktivasyonda kullanılan bazı kimyasallar (Vargas vd., 2012, Şamdan, 2013, Gao vd., 2014)

Borik Asit	Fosforik Asit	Demir Klorür	Mangan Klorür
Kalsiyum Hidroksit	Sülfürik Asit	Potasyum Permanganat	Sodyum Hidroksit
Kalsiyum Klorür	Çinko Klorür	Potasyum Karbonat	Nitrik Asit
Kalsiyum Fosfat	Mangan Sülfat	Potasyum Hidroksit	Sodyum Klorür
Lityum Hidroksit	Hidrojen	Sodyum Sülfat	Sodyum

	Peroksit		Aluminat

Kimyasal emdirme, hemiselüloz, selüloz ve ligninin parçalanmasına sebep olmaktadır. H_3PO_4 ile emdirilmiş parçacıklar, elastik yapıdadır. Asit, selüloz liflerini ayırdığı, hemiselüloz ve ligninin kısmi de-polimerizasyonunu gerçekleştirdiği için mekanik direnç azalır ve elastik yapı oluşur. Emdirme, aynı zamanda karbona dönüşümü başlatır. Önemli miktarda tar yüzeyde gözlemlenir. Tar oluşumu dehidrasyon ve kondenzasyon tepkimelerinin akabinde gerçekleşen de-polimerizasyon tepkimesi sonucu oluşur.

Düşük oranlarda emdirilmiş karbonun morfolojik yapısı char ile hemen hemen aynıdır. Ancak asit konsantrasyonu arttığında orijinal gözenekli yapı kaybolur. Çünkü selülozik yapının büyük bir kısmı bozunur. Böylece başlangıç maddesinde mezo ve makrogözenek oluşumu sağlanır.

KOH ile aktivasyonda önemli bir değişiklik meydana gelmemektedir. Sadece iyonlar, ligninin ve hemiselülozun çözünebilmesini ve parçalanabilmesini sağlar çünkü bunlar (hemiselüloz ve lignin) selüloz bileşenlerinden daha amorf ve daha az polimerize edilebilirdir (Marsh ve Reinoso, 2006).

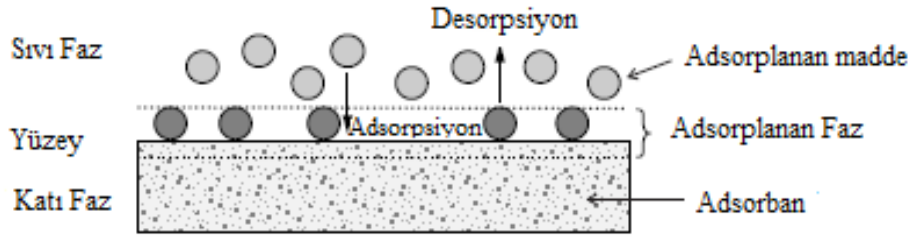
4. ADSORPSİYON

4.1. Adsorpsiyon Tanımı ve Çeşitleri

Adsorpsiyon, sıvı, gaz ya da çözünmüş katılardaki iyon, atom ya da moleküllerin bir yüzeye tutunması olarak tanımlanabilir. Yüzeye tutunmuş olan atom, iyon ya da moleküller, tutundukları yüzeyde bir film tabakası oluştururlar. Yüzeyde tutunan maddeye adsorplanan, yüzeyine çeken maddeye ise adsorplayıcı (adsorban) denir (Ben-Mansour vd.,

2016). Adsorpsiyon, gaz-katı, sıvı-katı gibi herhangi iki değişik fazın arakesitinde meydana gelebilir. (Kılıç, 2009). Şekil 4.1'de adsorpsiyona ait kavramlar belirtilmiştir. Adsorpsiyon genel olarak üç aşamada meydana gelir:

1. Adsorbanın dış yüzeyine adsorbe olan molekül ya da iyonların taşınması,
2. Dış yüzey hariç, iyon ya da moleküllerin adsorban gözeneklerine difüzyonu,
3. İç yüzeyde iyon ya da moleküllerin adsorpsiyonu (Arslan, 2018).



Şekil 4. 1. Adsorpsiyon kavramları (Güneş, 2016)

İyi bir adsorbanın temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Adsorpsiyon sürecinin ilerleyişi, adsorplanan madde ve adsorban arasındaki etkileşime ve ikisinin oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlıdır (Tantekin, 2006).

- Adsorpsiyon seçimsel bir olaydır. Yani aynı adsorbana bazı maddeler az veya çok adsorplanırken bazıları hiç adsorplanmayabilir.
- Adsorpsiyon oldukça hızlı bir olaydır. Adsorban doygunluğa yaklaştıkça adsorpsiyon hızı azalır.
- Adsorpsiyon yalnızca adsorbanın yüzey alanına bağlı değildir. Adsorbanın kimyasal özellikleri ve adsorbana uygulanan işlemler de adsorpsiyon sürecini önemli ölçüde etkilemektedir. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorpsiyon güçleri daha fazladır.
- Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi, çözeltideki madde derişimi ile bazen çeşitli matematiksel fonksiyonlar ile bağlantılıdır.

- Adsorpsiyon bazen iki yönlü bir olaydır ve kısmen tersinirdir; yani adsorplanan madde, adsorban yüzeyinden desorbe olabilir (serbest kalarak tekrar çözeltiye difüzlenebilir) (Dumanlı, 2011).

Adsorpsiyon işlemi, gazların gazlardan ayrılması, buharların gazlardan ayrılması, sıvıların renginin giderilmesi ve berraklaştırılması, çözeltilerden iyonların ayrılması, suyun sertliğinin giderilmesi, askıda bulunan ve çözünmüş zehirli maddelerin sıvılardan ayrılması gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Kaya, 2011).

Adsorpsiyon bir denge sürecidir ve adsorplanan maddenin çözeltide kalan derisimi ile katı yüzeye tutunan derişimi arasında dinamik bir denge oluşuncaya kadar sürer. Dengenin bu durumunda adsorplanan maddenin katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılımı vardır. Adsorpsiyonun dengeye ulaştığının belirlenmesi için sabit sıcaklıkta denge anında çözeltide kalan adsorplanan madde derişimine karşı adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermleri elde edilir (Öden, 2015). Adsorpsiyon işlemi, adsorplanan atom, iyon veya moleküller ile adsorban yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır (Arslan, 2018). Adsorpsiyonda kullanılan bazı adsorbanlar şunlardır;

- Aktif karbon,
- Turba/Torf,
- Odun talaşı,
- Uçucu kül ve kömür,
- Silika jel,
- Doğal kil,
- mısır koçanı,
- pirinç kabuğu vb. (Kayhan, 2019)

4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorpsiyon sisteminde, adsorban maddenin molekülleriyle adsorban yüzeyi arasındaki tutunma zayıf van der Waals kuvvetleri ile gerçekleşiyorsa süreç fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır (Erkey, 2011). Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde, adsorban yüzeyi üzerinde sabit değildir, yüzey üzerinde hareket edebilmektedir (Neto vd., 2013). Fiziksel adsorpsiyon, birçok madde için düşük sıcaklıkta gerçekleşmektedir. (Orbak, 2009). Adsorban madde, katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez ancak yüzeyi tamamen kaplar. Fiziksel adsorpsiyon, düşük sıcaklık aralığında gerçekleşen, çok tabakalı ve rejenerasyonu kolay bir adsorpsiyon türüdür. Adsorpsiyon sonucu, ekzotermik olarak yoğuşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Aktivasyon enerjisi düşük, bağlar tersinir ve zayıftır (Fırat, 2007). Bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji, yoğunlaşma entalpisiyle aynı derecededir. Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilir ve termik hareket şeklinde dağıtılırlar. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül, enerjisini giderek kaybeder ve sonunda tutunma olarak tanımlanan bir işlemle yüzeye bağlanır (Sarpaşar, 2019). Genellikle adsorpsiyon ile yapılan ayırma işlemleri fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleşir ve gaz fazından adsorpsiyon daima ekzotermiktir (Kayhan, 2019). Fiziksel adsorpsiyonda etkin olan kuvvetler şunlardır:

Dispersiyon kuvvetleri,
İyon-dipol ,
İyon-indüklenmiş dipol,
Dipol-dipol,
Kuadrupol etkileşimleri (Lowell vd., 2012).

4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan ve adsorban molekülleri arasında karşılıklı elektron alışverişi ya da paylaşımı olur. Bu adsorpsiyon türünde fiziksel adsorpsiyonun aksine daha kuvvetli kimyasal bağlar bulunur, tepkime tersinmez ve tek tabakalıdır. Adsorban molekülleri yüzey üzerinde hareketsiz olarak bulunurlar. Adsorplanan madde, adsorban üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturduğu için kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Sıcaklığın artmasıyla adsorban ve adsorplanan madde arasındaki bağ da

kuvvetlenmektedir. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, tepkime ısısından daha büyüktür (Adsorpsiyon ısısı 40 kcal/mol'den daha büyüktür). Adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi gerekmektedir ve sıcaklıkla birlikte artar. Ayrıca, birçok durumda, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmeyip aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış olan bazı merkezlerde gerçekleşebilmektedir. (Aydın, 2009; Hamutoğlu vd., 2012; Demir ve Yalçın, 2014).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4. 1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Bağ Kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Kaplama	Çok tabaka	Tek tabaka
Adsorban	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan madde	Kritik sıcaklığın altında tüm gazlar	Kimyasal reaktifler, buharlar
Tersinirlik	Tersinir	Tersinir veya tersinmez
Hız	Hızlı ve difüzyonla sınırlı	Sıcaklığa bağlı, hızlı ve yavaş
Sıcaklık Etkisi	Sıcaklıkla azalır	Kompleks
Entalpi Etkisi	Ekzotermik buharlaşma ısısı mertebesinde	Ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde
Adsorpsiyon çalışmalarında kullanımı	Spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımının tayini	Aktif yüzey alanı ve reaksiyon kinetiğinin tayini

4.1.3. İyonik adsorpsiyon

Bazı kaynaklara göre kimyasal adsorpsiyonun bir alt çeşidi olarak gösterilen iyonik adsorpsiyon, çözeltide bulunan iyonik yapıdaki adsorplanan maddelerin, elektrostatik kuvvetler yardımıyla katı ara yüzeyde bulunan yüklü bölgelere doğru çekilmesiyle oluşur. Bu tür adsorpsiyonlardaki en temel belirleyici özellik adsorplayıcı yüzeylerin ve adsorplanan maddelerin iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleridir. İyonik güçlerin aynı olması durumunda, boyut olarak küçük olmak avantaj sağlamaktadır (Erim, 2018).

4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler şöyle sıralanabilir.

4.2.1. pH

pH, ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonlarının bir fonksiyonudur. Adsorbanın yüzey yüklerine bağlı olarak hidronyum ve hidroksil iyonları adsorplanarak, çözeltideki diğer iyonların adsorpsiyonunu engellerler. Asidik pH değerlerinde adsorban yüzeyinin pozitif yüklenme olasılığı arttığından, yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun hale gelmektedir. Yüksek pH değerlerinde ise yüzey negatif olarak yükleneceği için pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir (Ekici, 2007).

4.2.2. Sıcaklık

Sürecin ekzotermik ya da endotermik olmasına bağlı olarak sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi değişmektedir. Adsorpsiyon mekanizmasının ekzotermik olması adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla düşmesi anlamına gelir ve buna paralel olarak adsorpsiyon istemliliği de sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Termodinamik parametreler vasıtası ile entalpi değişimi (ΔH), entropi değişimi (ΔS) ve Gibbs Serbest enerji değişimi (ΔG) hesaplanır. Termodinamik parameterler 4.1 ve 4.2 eşitliklerinden hesaplanır (Paçacı, 2017).

$$\log(q_e/C_e) = -\Delta H/2{,}303RT + \Delta S/2{,}303R \quad (4.1)$$

$$\Delta G=\Delta-T\Delta S \quad (4.2)$$

q_e: Adsorplanan miktar (mg/g)
C_e: Çözeltide kalan adsorplanan maddenin dengedeki derişimi (mg/L)
R: İdeal gaz sabiti (8,314 j/mol. K)

Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarının artması, adsorplanan türün çözünürlüğüne, adsorbanın gözenek yapısındaki değişimlere, adsorplanan iyon ya da moleküllerin difüzyon hızlarının artmasına da bağlıdır (Bütün, 2006).

4.2.3. Yüzey alanı

Adsorpsiyon hızı ve miktarı yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Bu nedenle adsorbanlar öğütülerek yüzey alanları arttırılmaya çalışılır. Gözenek büyüklüğü ve sayısı da adsorpsiyon için önemli bir etmendir. Genellikle gözenekli adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri yüksektir (Paçacı, 2017)

4.2.4. Adsorplanan maddenin molekülünün büyüklüğü

Eğer adsorpsiyon miktarı tanecik içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı gerçekleşmektedir. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorplanan maddenin gözeneklere adsorpsiyonu zordur. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması, adsorpsiyonun artması anlamına gelmektedir (Yıldız, 2013).

4.2.5. Adsorplanan maddenin çözünürlüğü

Çözeltiden adsorpsiyonun olduğu durumlarda adsorplanan madde çözünürlüğü adsorpsiyon dengesini kontrol eden önemli bir faktördür. Adsorplanan madde çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters bir orantı vardır (Lundelius Kuralı). Çözünürlük arttıkça safsızlık oluşturan madde ile çözücü arasındaki bağ kuvvetlenir ve bunun sonucu olarak adsorpsiyon azalır. (Vergili, 2006).

4.2.6. Karıştırma hızı

Adsorpsiyon hızı, parçacık difüzyonu veya film difüzyonu ile sistemin karıştırma miktarına bağlı olarak kontrol edilebilmektedir. Parçacığın etrafında bulunan sıvı film kalınlığı düşük karıştırma hızlarında yüksek olabildiği için film difüzyonu adsorpsiyon hızını sınırlandırıcı bir etkendir. Film difüzyon hızı, yeterince karışım sağlanabilirse parçacık difüzyon noktasına doğru artmaktadır. Genellikle yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde parçacık difüzyonu hızı sınırlandıran bir etkendir (Karapınar, 2018).

4.2.7. Adsorban yapısı

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir işlem olduğundan, adsorpsiyonun büyük olması adsorbanın yüzeyi ile de ilişkilidir. Adsorbanın parçacık boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli oluşu adsorpsiyonu arttıran bir faktördür. Adsorplama işleminde kullanılan adsorbanın boyutu küçüldükçe, yüzey alanı da artacak dolayısı ile adsorplama miktarı da yüksek olacaktır (Yücel, 2019).

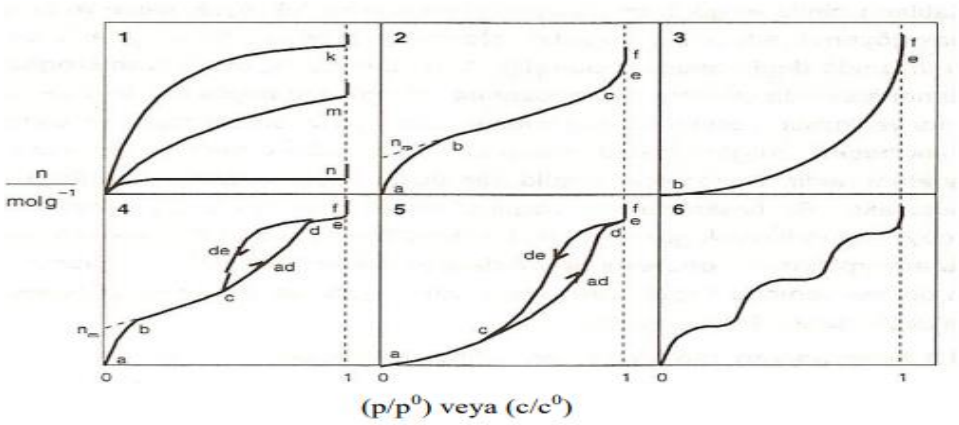
4.2.8. Temas süresi

Temas süresi, adsorpsiyon koşullarının dengeye ulaşabilmesi için gerekli olan zaman dilimidir (Bütün, 2006). Adsorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile adsorplanan madde arasındaki etkileşim süresinin artması, adsorpsiyon miktarını arttırmaktadır (Ray vd., 2020b). Ayrıca çalkalama hızının artması adsorban ve adsorplanan moleküllerinin çarpışma olasılığını da arttırdığından adsorpsiyon hızı artar (Şamdan, 2013). Ancak adsorpsiyon denge anına ulaştığında temas süresi artsa da adsorpsiyon gerçekleşmez. Bu yüzden adsorpsiyon sürecinin tamamlanması ve maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılması için temas süresinin optimizasyonu önem arz eder (Ray vd., 2020b).

4.3. Adsorpsiyon İzotermleri

Genel olarak deneysel adsorpsiyon ölçümlerinin sonuçları denge adsorpsiyon izotermleri şeklinde ifade edilebilir. Bilinen bir sıcaklıkta dengedeki adsorplanan madde moleküllerinin yerleştiği yüzey noktalarının sayısı çözeltinin derişimine veya gazın basıncına bağlıdır. Belirli bir sıcaklıkta basınçla ya da derişimle yüzey örtülmesinin değişimi adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır (Demirbaş, 2001). Adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta adsorplanan maddenin denge performansını açıklar. Bu denge performansı adsorplanan maddeye, adsorbana, sıcaklığa ve pH değerine bağlıdır. Adsorpsiyon izotermleri, adsorplanan madde ve adsorban arasında yeterli sürede temas sağlandığında oluşturulur. Burada ara yüz derişimi, yığın çözeltide oluşan adsorplanan madde derişimi ile dengede olmalıdır. Adsorpsiyon izotermleri endüstriyel adsorpsiyon proseslerinin tasarımında kullanılmasının yanı sıra, gözenekli katıların karakterizasyonunda da kullanılır. Adsorpsiyon prosesinin anlaşılması için en önemli veri adsorpsiyon denge verimidir (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020).

Gazların ve sıvıların katılar tarafından adsorpsiyonuna ait altı genel izoterm mevcuttur (Şekil 4.2). Şekil 4.2'deki p/p^0 bağıl denge basıncını, c/c^0 ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki p^0 doygunluk buhar basıncını, c^0 ise doygun çözeltinin derişimini göstermektedir. Şekildeki $p/p^0=1$ ya da $c/c^0=1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir.



Şekil 4. 2. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi

1. Monomoleküler, yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermleri arasındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermleri k, n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

2. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından n_m tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir.

Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde kalır.

3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden n_m tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.

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

5. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı veya çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplanma gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir.

6. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir (Sarıkaya, 2011).

4.4. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde ile çözeltide kalan madde derişimleri arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için derişim genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse derişim kütle birimleri olarak verilir (mg/l, ppm vs.). Matematiksel olarak oluşan bu denge adsorpsiyon izotermleri ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır (Çakmak, 2004). Adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon kapasitesi ve belirli şartlarda kirleticilerin konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanılır (Kuang vd., 2020).

4.4.1. Langmuir denklemi

Langmuir denklemi dört önemli varsayım temeline dayanır ve tek tabakalı adsorpsiyon için uygulanabilir. Eşitlik (4.3) Langmuir eşitliğini ifade etmektedir. Bu ifadenin dayandığı varsayımlar aşağıda sıralanmıştır.

1. Adsorpsiyon yalnızca adsorban yüzeyindeki belirli gölgelerde gerçekleşir.
2. Adsorban türlerinden sadece bir molekül her bölgeye bağlanabilir.
3. Adsorban molekülü ile adsorbanın her bir bölgesi arasındaki adsorpsiyon enerjisi tüm bölgeler için aynıdır.
4. Adsorplanan maddenin molekülleri etrafında bir etkileşim yoktur.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \tag{4.3}$$

C_e (mg/L), çözeltideki çözünen maddenin denge konsantrasyonu,
q_e(mg/g), dengedeki adsorplanan miktarı,
q_m ve b Langmuir sabitleridir (Liu, 2013).

Langmuir denkleminde yer alan C_e değerlerine karşılık C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilirse, grafiğin kayma miktarı $1/bq_m$, eğimi ise $1/q_m$ olur. Bulunan bu değerler Langmuir izoterm sabitleri olarak adsorpsiyonun doğasının daha iyi anlaşılmasını sağlarlar. Bu sabitleri kısaca tanımlarsak:

q_m: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini verecektir. (Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge durumunu net olarak açıklayamaz).

b: Adsorban yüzeyinde bulunan aktif bölgelerin birbirlerine yakınlıkları ile alakalı, sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabittir. L/mg veya L/mol cinsinden ifade edilir. Sıcaklık azaldıkça ve adsorpsiyon kuvveti arttıkça b sabiti de artar. Ayrıca adsorban ile gaz fazındaki moleküllerin birbirlerine göre dengelerinden ve basınçtan da etkilenir. Basınç artırıldığında b sabiti de artacaktır.

b değerini basınç (P) ve adsorban yüzeyinin adsorplanan tarafından kaplanma kesri Θ cinsinden yazacak olursak;

$$\Theta = b.P / (1 + b\ P)\ b = \Theta / (1 - \Theta) \qquad (4.4)$$

Adsorpsiyon miktarı gaz basıncı ve adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin miktarı ile orantılıdır. Yüzeydeki toplam aktif bölgelerin sayısı N ise adsorpsiyon ve desorpsiyonun, yüzey örtülmesindeki değişime göre denklemleri:

$$d\Theta / dt = ka\ P\ N\ (1 - \Theta)\ d\Theta / dt = - kd\ N\ \Theta \qquad (4.5)$$

şeklinde yazılabilir. Burada b değeri de $b = k_a / k_d$ olacaktır.

k_a ve k_d: Adsorpsiyon ve desorpsiyon sabitleri

Θ: Adsorban yüzeyinin adsorplanan tarafından kaplanma kesri

dΘ: Adsorban yüzey örtülmesindeki değişim

dt: Zaman değişimi (Kayacan, 2007).

Boyutsuz ayırma faktörü (R_L), farklı başlangıç konsantrasyonlarında adsorpsiyonun gerçekleşebilirliğinin araştırılması için kullanılır ve şu eşitlikle hesaplanır:

$$R_L = \frac{1}{1+(bC_0)} \qquad (4.6)$$

C_0 başlangıç konsantrasyonu (mg/L). Adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için R_L değeri $0<R_L<1$ aralığında olmalıdır (Dawood, 2013).

4.4.2. Freundlich denklemi

Freundlich denklemi, 1906'da adsorpsiyonun heterojen bölgelerde nasıl gerçekleştiğini açıklamak üzere geliştirilmiştir. Denklemin matematiksel ifadesi şu şekildedir:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4.7)$$

Logaritması alınarak doğrusal hale getirildiğinde;

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f \quad (4.8)$$

K_f: Adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorplanan madde ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir [(mg/g) $(L/mg)^{1/n}$]. K_f'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir.
n: Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. Genellikle n değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon gerçekleştiğinin göstergesidir. 1/n değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, 1/n değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir. Sistemin adsorpsiyon kapasitesi heterojenlik faktörü 1/n ve K_f değerleri, $\ln C_e$'ye karşı $\ln q_e$ grafiğe geçirilerek eğim ve kesim noktalarından hesaplanabilir (Gündüzoğlu, 2008, Dawood, 2013). Langmuir denkleminin aksine Freundlich denkleminde tek tabaka kaplanma gerekliliği yoktur. C_e değerinin artışında bir sınırlama olmaksızın q_e değeri artabilir ancak fiziksel olarak mümkün değildir. Çok yüksek C_e değerlerinde Freundlich denklemini uygulamak uygun değildir. Deneysel verilerin temininde hata olabilir. Freundlich modelinde bazı yüzey bölgelerinde adsorplanan türlerin bağlanması için enerji yoğunluğu daha fazla iken bazı bölgelerin enerji yoğunluğu daha azdır (Liu, 2013).

4.4.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi

BET denklemi Langmuir denkleminde olduğu gibi adsorplanan madde yüzeyinin homojen olduğunu varsayar. Bir adsorpsiyon bölgesindeki adsorpsiyon, komşu bölgedeki adsorpsiyonu etkilemez. Buna ek olarak adsorpsiyon enerjisinin birinci tabakayı tuttuğu kabul edilmiştir. Fakat adsorplanan maddenin yoğunlaşma enerjisi birinci tabakaya ilave yeni tabakaların oluşmasını mümkün kılmaktadır (Kayacan, 2007). Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen bu denklem

$$\frac{p/p_0}{n(1-\frac{P}{P_0})} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c}\frac{P}{P_0} \tag{4.9}$$

şeklinde yazılabilir. Bağıl denge basıncı p/p_0 yerine bağıl denge derişimi c/c_0 alınarak çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılabilir. Deney verileri bu denkleme göre grafiğe geçirildiğinde $0,05<p/p_0<0,35$ aralığında bir doğru bulunmaktadır. Bu doğrunun eğim ve kayması sırayla $(c-1)/n_m c$ ve $1/n_m c$ niceliklerine eşitlenerek bulunan iki denklemin ortak çözümünden, n_m tek tabaka kapasitesi ve c sabiti bulunur. Adsorplama gücünün bir ölçüsü olan c sabiti

$$c \approx \exp[(q_1-q_L)/RT] \tag{4.10}$$

olarak verilmektedir. Buradaki q_1 birinci tabakanın adsorpsiyon ısısını, q_L adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısını, q_1-q_L= q net adsorpsiyon ısısını göstermektedir (Sarıkaya, 2011).

4.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, etkin adsorban-adsorplanan temas süresinin bulunmasını sağlamasının yanı sıra, adsorpsiyonun hızının adsorpsiyonun hangi basamağı tarafından belirlendiğini de açıklamaktadır. Adsorpsiyon dört olası basamakta gerçekleşir. Birinci basamak yığın difüzyonu olarak adlandırılır. Gaz veya sıvı fazdaki adsorplanan madde molekülleri, adsorban yüzeyine difüzlenir, bu kademe hızlıdır ve hız belirleyici değildir. Ancak adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, bu basamak en yavaş basamak olur ve adsorpsiyon hızı bu basamağa göre belirlenir. İkinci basamakta, adsorplanan madde molekülleri sınır tabakasından adsorban yüzeyine yayılır, bu yayılım film difüzyonu olarak adlandırılmaktadır. Üçüncü basamakta, adsorplanan madde molekülleri, adsorban

yüzeyinden adsorpsiyonun gerçekleşeceği iç gözeneklere doğru hareket eder ve bu basamak gözenek difüzyonu olarak adlandırılır. Adsorpsiyon hızı genel bir ifade ile gözenek difüzyonu ya da film kütle transferi basamakları tarafından belirlenir. Son basamakta adsorpsiyon gerçekleşir. Adsorplanan madde, adsorbanın aktif bölgelerine yerleşir ve bu basamak adsorpsiyon sürecinin en hızlı aşamasıdır (Bektaş, 2009; Zhi vd., 2021)

4.5.1. Sözde birinci dereceden kinetik model

Sözde birinci dereceden kinetik model, adsorpsiyon kinetiğini açıklamak ve adsorpsiyon sistemlerinin tepkime mertebelerini belirlemek için kullanılan bir model olarak Lagergren tarafından geliştirilmiştir. Sözde birinci dereceden kinetik model, adsorpsiyon hızının, adsorbanların adsorpsiyon aktif bölgelerinin sayısına orantılı olarak bağlı olduğunu göstermektedir (Öztürk, 2019). Lagergren'in Sözde birinci dereceden kinetik modeli şöyle ifade edilir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{4.11}$$

Sözde birinci dereceden hız denkleminin integrali alındığında eşitlik (4.12) elde edilir

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + C_1 \tag{4.12}$$

k_1: Birinci dereceden adsorpsiyona ait hız sabiti (dk^{-1})

q_t: t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g).

Burada C_1 birinci dereceden reaksiyon kinetiğinin integrasyon sabitidir. Başlangıç koşulu t=0 anında q_t =0 kabul edilirse

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{4.13}$$

elde edilir. ln (q_e-q_t)'nin t'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden hız sabiti k_1, grafiğin kesim noktasından ise q_e değeri hesaplanır (Yıldız, 2008).

4.5.2. Sözde ikinci dereceden kinetik model

Sözde ikinci derece model, düşük derişimli çözeltilerin adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesinde daha avantajlıdır. Bu model, hız sınırlayıcı basamağın kimyasal adsorpsiyon olduğu ve adsorpsiyon kapasitesinin esas olarak adsorbanın aktif yüzey bölgelerine bağlı olduğu varsayımına dayanmaktadır

İkinci dereceden reaksiyon hız eşitliği şu şekildedir

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.14)$$

k_2: İkinci dereceden reaksiyon sabitidir (g/mg/dk). Denklem integre edilirse

$$\frac{1}{q_e - q_t} = k_2 t + C_2 \quad (4.15)$$

ifadesi elde edilir. C_2 ifadesi integrasyon sabitidir. Gerekli düzenlemeler ile aşağıdaki ifade elde edilir

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 {q_e}^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.16)$$

t'ye karşı t/q_t grafiği çizildiğinde, grafiğin eğiminden q_e değeri, grafiğin kesim noktasından ise k_2 değeri hesaplanır (Ray vd., 2020a)

4.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik, bir fiziksel ve kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler (Duman, 2012). Serbest enerji değişimi (ΔG^o) reaksiyonun kendi kendine gerçekleşebilirliğini belirler. Reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşebilmesi için Gibbs serbest enerji değişimi negatif olmalıdır. ΔG^o değeri negatif olarak ne kadar fazla ise reaksiyonun kendiliğinden yani dışardan enerjiye gereksinimi olmadan gerçekleşme

ihtimali o kadar fazladır ve sürecin uygulanabilirliği artmaktadır. Entalpi değişimi (ΔH^o) adsorpsiyon sürecinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi hakkında bilgi verir. ΔH^o değerinin negatif değeri adsorpsiyonun ekzotermik, pozitif değerinin ise endotermik olduğunu belirtmektedir. Katı-sıvı adsorpsiyon sistemleri için adsorpsiyon süreci iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada daha önce adsorplanmış olan çözücü (su) moleküllerinin desorpsiyonu, ikinci aşamada adsorplanan maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir. Endotermik süreçlerde adsorplanan türler birden fazla su molekülünün yerini alır ve entalpi değişimi pozitif olur. Ekzotermik süreçte ise, bağ kırmada adsorbe edilen toplam enerji, adsorplanan madde ve adsorban arasındaki bağ yapımında salınan toplam enerjiden daha azdır. Bunun sonucu olarak fazladan ısı açığa çıkar. ΔH^o değeri, adsorpsiyon türü hakkında da bilgi vermektedir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorban yüzeyi ve adsorplanan maddenin molekülleri arasındaki bağ zayıf olduğu için entalpi değişimi düşüktür ve 2,1-20,9 kj/mol aralığındadır. Kimyasal adsorpsiyonda bu değer 80-200 kj/mol aralığında değişir. Entropi değişimi (ΔS^o) adsorplanacak maddenin adsorbana olan eğilimi hakkında bilgi verir. Pozitif ΔS^o değeri katı/sıvı ara yüzeyindeki artan düzensizliği gösterir. Negatif ΔS^o değeri, adsorpsiyon sürecinin katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmaksızın kararlı olduğunu gösterir. Entropideki negatif değerli değişiklikler adsorban yüzeyindeki adsorbe edilmiş iyonların serbestlik derecesinin çözeltideki iyonlara göre daha sınırlı duruma geldiğini gösterir (Saha ve Chowdhury, 2011, Atar, 2012)

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad (4.17)$$

ΔG^0: Serbest enerji değişimi (kj/mol)

ΔH^0: Entalpi değişimi (kj/mol)

ΔS^0: Entropi değişimi (kj/mol K) T: Sıcaklık (K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibss serbest enerjisini bulmak için şu eşitlik kullanılır:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \qquad (4.18)$$

R: Gaz sabiti(8,314 J/molK)

K_c: Denge sabiti

Denge sabiti K_c değerini bulmak için:

$$K_c = q_e/C_e \quad (4.19)$$

Bu eşitliklerden yola çıkarak:

$$\ln K_c = \Delta S^o/R - \Delta H^o/R x 1/T \quad (4.20)$$

K_c ve 1/T değerleri arasındaki matematiksel bağıntıyı veren eşitlik yazılabilir. 1/T'ye karşı $\ln K_c$ grafiğe geçirilir. Grafiğin eğimi entalpi değişimini, kesim noktası ise entropi değişimini verecektir (Nollet vd., 2003).

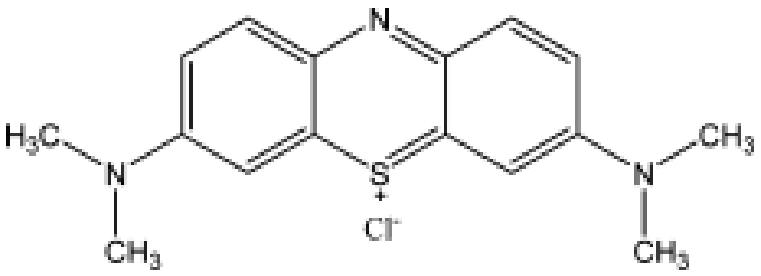
5. BOYARMADDE

Kendiliğinden ya da uygun bir reaksiyon maddesiyle beraber muamele edildikleri malzemeye renk kazandıran kimyasal bileşiklere boyar madde denir. Boyar maddeler, 400 ile 700 nm arasındaki görünür ışığı absorbe ederek renkli bir görünüm kazanır. Çift bağlardaki elektronlar kolay aktifleştiklerinden, 400-700 nm görünür bölgesinde absorpsiyon için bileşikte çift bağların olması şarttır (Kılıç, 2018). Boyarmaddeler plastik oyuncaklar, giysiler, yiyecekler ve ahşaplar gibi pek çok üründe kullanılabildikleri gibi genellikle sulu çözeltilere uygulanmaktadırlar. Boyarmaddeler delokalize elektron sistemine sahip aril halkalı yapılardır. Bu yapıların elektron bulutlarının enerjisine bağlı olarak değişen dalga boylarına sahip elektromanyetik radyasyonun emilmesinden sorumlu

olduğu bilinmektedir. Antik çağlarda boyarmaddeler doğal kaynaklardan elde edilmekteydi. Doğal renklendirici maddeler başlıca inorganik kökeni olan killer, mineraller ve metal tuzları veya hayvan ve bitki kaynaklı olan organik kökenli maddelerdi. Bunlara ek olarak böcekler ve kabuklu deniz ürünleri de boya üretiminde kullanılmaktaydı (Oyar, 2020). Genelde boya ve boyarmadde kelimeleri eş anlamlı olarak kullanılmaktadır. Boyalar bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Kristal ve partikül yapılarını bir ölçüde korurlar. Anorganik ya da organik yapıda olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde bir değişime neden olmazlar ve kazınarak uygulandıkları yüzeyden uzaklaştırılabilirler. Ancak boyarmaddeler sulu çözelti ya da dispersiyon halinde uygulanırlar. Kristal yapılarını geçici olarak bozarlar. Organik bileşiklerdir. Uygulandıkları materyalin kimyasını büyük ölçüde değiştirirler. Yıkama, sürtme ya da silme gibi işlemlerle uygulandıkları yüzeyden kolayca uzaklaştırılamazlar (Özdemir, 2008). Boyarmaddeler belirli özelliklerine göre sınıflandırılırlar. Çözünürlüklerine göre sınıflandırılmasında suda çözünen ve suda çözünmeyen boyarmaddeler olarak ikiye ayrılır. Boyama özelliklerine göre sınıflandırılmasında bazik (katyonik), asidik (anyonik), direk, mordan, reaktif, küpe, inkişaf, metal-kompleks, dispersiyon ve pigment boyar maddeleri olmak üzere on gruba ayrılır. Kimyasal yapılarına göre azo, nitro, nitrozo, polimetin, arilmetin, azra annulen, karbonil ve kükürt boyarmaddeleri olmak üzere sekiz gruba ayrılır (Kılıç, 2018).

Metilen mavisi, 373,9 g/mol molekül ağırlığında, $C_{16}H_{18}CIN_3S$ moleküler formülüne sahip heterosiklik aromatik ve katyonik bir bileşiktir. Birçok alanda uygulaması mevcuttur. Oda sıcaklığında katı haldedir, kokusuzdur ve toz koyu yeşil görünümündedir. Suda çözündüğünde ise çözelti mavi renkte görünür (Tayade vd., 2009). Kağıt boyama, kumaş boyama, kağıt hamuru için kaplama gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Sağlık için çok zararı olmamakla birlikte aşırı maruziyet durumunda kalp atış hızında artış, kusma, şok geçirme, hemolitik anemi, siyanoz, sarılık, doku nekrozu gibi hastalıklara sebep olabilmektedir. (Uddin vd., 2009). Ancak antiseptik özellikleri sayesinde tıbbi boya amaçlı kullanılmaktadır (Dutta vd., 2001). Metilen mavisi, tıp alanında kullanılan ilk sentetik ilaçtır. 1891'de Paul Gultmann ve Paul Elrich sıtma tedavisinde metilen mavisi kullanmışlardır. Paul Elrich, bakteri ve parazit gibi patojenlerin metilen mavisi ile boyanması halinde patojen için zararlı etkilerin belirlenebileceğini ve böylece hastalık ile mücadelede faydalanılabileceğini belirtmiştir. 20. Yüzyılın başlarında metilen mavisi

psikiyatr hastalarının tedavisinde kullanılmıştır. Yapılan araştırmalarda metilen mavisinin antidepresan etkisinin olduğu belirlenmiştir. Metilen mavisinin tıbbi uygulamaları ve deneylerde indikatör olarak kullanımı 120 yıl öncesine dayanmaktadır (Schirmer vd., 2011). Şekil 5.1'de metilen mavisinin yapısal formülü gösterilmektedir.



Şekil 5. 1. Metilen mavisinin yapısal formülü (Tayade vd., 2009).

6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Munoz vd., H_3PO_4 ve H_3BO_3 kimyasal ajanlarıyla çam talaşından aktif karbon üretmişlerdir. Hammaddenin termal bozunmasında aktifleyici ajanların rolü ve aktif karbon gözenekliliğine etkileri tartışılmıştır. Yapılan deneylerde borik asidin derişimi 0,5 M'da sabit tutulmuştur. Fosforik asidin derişimleri 2 M, 6 M ve 8 M olarak belirlenmiştir. Emdirme işleminden sonra karbonize edilen numuneler karakterize edilmiştir. Borik asidin kullanıldığı ve 600^oC 'de karbonize edilen aktif karbonun yüzey alanı 600 m^2/g olarak bulunmuştur. Düşük konsantrasyonlarda (0,5 M) ve düşük sıcaklıklarda (450 ^oC) gözenek gelişimi gerçekleşmemiştir. Borik asit kimyasal ajan olarak kullanıldığında borun camsı bir faz oluşturması nedeniyle 77 K'de azot gazının gözeneklere ulaşmasında bir engelle karşılaşılmıştır. 450 ^oC civarında moleküler elek davranışı gözlemlenmiştir. Aktivasyon sıcaklığındaki artış borun sebep olduğu engeli azaltmış ve gözenek gelişimi gözlenmiştir.

Maksimum BET yüzey alanı 800 ^{o}C'de 588 m^2/g ve gözenek hacmi 0,269 cm^3/g olarak belirlenmiştir.

Düşük konsantrasyonlarda H_3PO_4 kullanımında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. 600 ^{o}C'de mikrogözenekler tar, dağınık karbon ve polimorf fosfor fazları tarafından tıkandığı için yüzey alanı azalmıştır. Karbonizasyon sıcaklığı 800^{o}C'ye çıktığında ise yüzey alanı tekrar artmıştır. Bu sıcaklıkta fosfor fazlarının bozunduğu ve buna bağlı olarak yüzey alanının arttığı düşünülmektedir. Yapılan deneylerde maksimum BET yüzey alanı 8 M H_3PO_4 emdirilen ve 450^{o}C'de karbonize edilen numunede elde edilmiştir. Numunenin BET yüzey alanının 1767 m^2/g, gözenek hacminin 0,968 cm^3/g olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmada kimyasal emdirme işlemi yapılmadığında BET yüzey alanının ve gözenek boyutlarının aynı sıcaklıklarda daha düşük olduğu belirtilmiştir. Kimyasal emdirmenin yapılmadığı 600^{o}C karbonizasyon sıcaklığında BET yüzey alanının 1276 m^2/g, 800^{o}C'de ise 1339 m^2/g olduğu belirlenmiştir. Ayrıca fosforik asitin borik aside göre gözenek gelişimine katkısının daha fazla olduğu ispatlanmıştır (Muñoz vd., 2003).

Yorgun vd., yaptığı çalışmada, Paulownia ağacı kullanılarak H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığının ve emdirme oranının aktif karbonun karakteristiğine ve verimi üzerine etkileri incelenmiştir. 1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1 oranlarında emdirme gerçekleştirilmiştir. Emdirilmiş numunenin karbonizasyonu sabit yatak reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Numune, 150 cm^3/dk azot akışında, 10^{o}C/dk ısıtma hızında 1 saat boyunca 300-600^{o}C karbonizasyon sıcaklığında bekletilmiştir. Yapılan deneylerin sonunda emdirme oranı ve karbonizasyon sıcaklığı arttıkça, aktif karbon veriminin azaldığı gözlenmiştir. Uçucu maddelerin artan sıcaklıkla beraber uzaklaşması ve buna bağlı olarak aktif karbon kütlesinin azalmasından dolayı verimin azaldığı düşünülmektedir. BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi karbonizasyon sıcaklığının 400^{o}C'ye kadar artmasıyla beraber artmıştır. 400^{o}C'den sonra 600^{o}C'ye kadar karbon yapısında meydana gelen büzülmelerden dolayı, yüzey alanında ve toplam gözenek hacminde azalmalar meydana gelmiştir. En iyi BET yüzey alanı ve mikrogözenek hacmi 4:1 emdirme oranında ve 400^{o}C'de elde edilmiştir. BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi sırasıyla 2806 m^2/g ve 1746 cm^3/g olarak bulunmuştur (Yorgun ve Yıldız, 2015).

Srinivasakannan vd., yaptığı çalışmada kauçuk ağacı talaşından H_3PO_4 aktivasyonu ile aktif karbon üretilmiştir. Bu çalışmada aktivasyon işlemi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. 200 ^oC'de 15 dk bekletildikten sonra ikinci aşama olan 400^oC ve 500^oC'de aktivasyon devam etmiştir. Emdirme oranı 1:1, 1:1,5 ve 1:2 olarak ve aktivasyon süreleri 30, 45, 60 ve 90 dk olarak belirlenmiştir. Çalışmada aktif karbonu karakterize etmek için iyot sayısı ve BET yüzey alanı hesaplanmıştır. Deney sonuçlarına göre 400^oC sıcaklıkta ve 1:1,5 emdirme oranında aktivasyon süresi arttıkça iyot sayısı artmıştır. Ancak 500^oC aktivasyon sıcaklığında 1 saate kadar iyot sayısı artmış, 1 saatin sonunda azaldığı gözlemlenmiştir. 1:1,5 emdirme oranında ve 500^oC aktivasyon sıcaklığında, aktivasyon süresinin BET yüzey alanına etkisi incelenmiştir. BET yüzey alanının 45 dk aktivasyon süresinde 1492 m^2/g, 60 dk aktivasyon süresinde ise 1312 m^2/g olduğu belirlenmiştir. BET yüzey alanındaki bu azalmanın sebebinin küçük gözeneklerin yok olmasına sebep olan gözenek boyutu artışı olduğu düşünülmektedir. İyot sayısının emdirme oranına etkileri belirlenmiştir. Buna göre emdirme oranı 500^oC'de 45 dk aktivasyon süresinde 1:1'den 1:2'ye arttırıldığında iyot sayısının 842'den 958'e arttığı gözlemlenmiştir. Maksimum iyot sayısı ve BET yüzey alanı 500^oC aktivasyon sıcaklığında, 1:1,5 emdirme oranında ve 45 dk aktivasyon süresinde elde edilmiştir. Bu şartlarda BET yüzey alanı 1496 m^2/g ve iyot sayısı 1096 olarak hesaplanmıştır (Srinivasakannan ve Bakar, 2004).

Stavropoulos vd., yaptığı çalışmada zeytin çekirdeğinden, KOH kimyasal aktivasyonu ile 1:4 C/KOH emdirme oranı ve 800-900^oC karbonizasyon sıcaklığında aktif karbon üretmişlerdir. Karbonizasyon süresi 1, 2, 3 ve 4 saat olarak belirlenmiştir. Karbonizasyon süresi ve sıcaklığının BET yüzey alanına, gözenek boyutuna ve adsorpsiyon özellikleri üzerine etkileri belirlenmiştir. Karakterizasyon işleminin sonuçlarına göre aktivasyon süresi ve aktivasyon sıcaklığının artmasıyla BET yüzey alanının da arttığı gözlemlenmiştir. 1 saat süre ile 800^oC'de gerçekleştirilen aktivasyon sonucunda elde edilen BET yüzey alanı 1339 m^2/g iken 4 saat süre ve 900^oC'de 3049 m^2/g yüzey alanı elde edilmiştir. Gözenek hacimleri de sırasıyla 0,595 ve 1,52 $cm^3/$ g olarak belirlenmiştir. Düşük yanma düzeylerinde mikrogözenek dağılımı gözlemlenirken yüksek yanma düzeylerinde mezogözeneklilikte artış belirlenmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyonu testinin sonuçlarına göre en iyi adsorpsiyon değerleri en yüksek BET yüzey alanına sahip olan numuneden elde edilmiştir. 3049 m^2/g yüzey alanına sahip numune ile yapılan

çalışmada maksimum adsorpsiyon kapasitesi 263 mg/g değeri elde edilmiştir (Stavropoulos ve Zabaniotou, 2005).

Yağmur vd., yaptığı çalışmada, çay atığından H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretilmiştir. Yapılan çalışmada karbonizasyondan önce 30 saniye mikrodalga enerjisi uygulanmıştır. Mikrodalga enerjisi uygulanmayan numune ise 350^oC'de karbonize edilmiştir. Emdirme oranı 1:1, 2:1 ve 3:1 olarak belirlenmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı 250, 300, 350, 450, 550, 650 ve 700^oC olarak belirlenmiştir. Karbonizasyon işlemi 20^oC/dk ısıtma hızında ve azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarına göre, 3:1 emdirme oranında BET yüzey alanı 350^oC'ye kadar artmış, daha sonra 700^oC'ye kadar azalmıştır. Maksimum yüzey alanı 3:1 emdirme oranı ve 350^oC karbonizasyon sıcaklığında 1157 m^2/g olarak elde edilmiştir. 350^oC'de 1:1 ve 2:1 emdirme oranlarında BET yüzey alanları sırasıyla 1011 m^2/g ve 936 m^2/g olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmada, mikrodalga enerjisinin BET yüzey alanına etkisi incelenmiştir. 350^oC karbonizasyon sıcaklığında mikrodalga enerjisi uygulandığında 1157 m^2/g, uygulanmadığında ise 928,8 m^2/g yüzey alanı elde edilmiştir. Mikrodalga enerjisinin katı matriks içindeki kapalı gözenekleri açtığı için yüzey alanını arttırdığı düşünülmektedir (Yagmur vd., 2008).

Nabais vd., yaptığı çalışmada, badem kabuğundan CO_2 fiziksel aktivasyonu ile aktif karbon üretilmiştir. Hammadde 400^oC'de 1 saat 85 cm^3/mL azot akışında karbonize edilmiştir. Daha sonra 85 cm^3/mL CO_2 akışında 700 ve 800 ^oC'de 1, 2, 3, 5 ve 7 saat boyunca aktive edilmiştir. Isıtma hızı her iki aşamada da 10 ^oC/dk'da sabit tutulmuştur. Karakterizasyon sonuçlarına göre yanma oranı arttıkça BET yüzey alanı da artmıştır. 800 ^oC ve %72 yanma oranında en yüksek BET yüzey alanı olan 1138 m^2/g değeri elde edilmiştir. Gözenek hacmi 0,49 cm^3/g olarak belirlenmiştir. Aktivasyon sıcaklığı ve süresi arttıkça BET yüzey alanı ve gözenek hacmi de artmıştır. Ayrıca elde edilen aktif karbonların gelişmiş bir mikrogözenek yapısına sahip olduğu belirtilmiştir. Sıfır şarj noktası çalışmasına göre, 9,24 değerinin üzerindeki aktif karbon numunelerinin negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için uygun olduğu belirlenmiştir (Nabais vd., 2011).

Sych vd., yaptığı çalışmada mısır koçanı hammaddesinden H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretilmiştir. Karbonizasyon 400^oC'de, 0,5 L/dk hızında argon gazı ortamında 1 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Emdirme oranı 1:0,5, 1:0,75, 1:1 ve

1:1,25 olarak belirlenmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre BET yüzey alanı 1:1 emdirme oranına kadar artmış; 1:1,25 oranında ise azalmıştır. Komşu mikrogözeneklerin arasındaki duvarların fosforik asit ile tepkimeye girmesi sonucu yok olduğu için BET yüzey alanının azaldığı düşünülmektedir. 1:1 emdirme oranında BET yüzey alanı 2071 m^2/g ve gözenek hacmi 1,13 cm^3/g olarak belirlenmiştir. 1:1,25 oranında ise BET yüzey alanı 1099 m^2/g ve gözenek hacmi 0,58 cm^3/g olarak belirlenmiştir (Sych vd., 2012).

Açıkyıldız vd., çalışmalarında, çam talaşı, gül tohumu ve kızılcık tohumu hammaddelerinden $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretilmiştir. Karbonizasyon sıcaklıkları 300, 400, 500, 600, 700 ve 800^oC olarak belirlenmiştir. Isıtma hızı 10^oC/dk ve karbonizasyon süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. Emdirme oranları 1:0,5, 1:0,75, 1:1,5 ve 1:2, emdirme süreleri ise 1 saat, 2 saat ve 3 saat olarak belirlenmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre aktif karbon verimini etkileyen en önemli parametrelerin karbonizasyon sıcaklığı ve emdirme oranı olduğu saptanmıştır. Çam talaşı ile üretilen aktif karbonun 400^oC karbonizasyon sıcaklığında, 1:1,5 emdirme oranında ve 1 saat emdirme süresinde en yüksek 1825 m^2/g yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Gül tohumu ile üretilen aktif karbonda, 500^oC karbonizasyon sıcaklığında, 1:1,5 emdirme oranında 1 saat emdirme süresinde 1264 m^2/g yüzey alanı elde edilmiştir. Kızılcık tohumu ile üretilen aktif karbonun, 500^oC karbonizasyon sıcaklığında, 1:1,5 emdirme oranında 2 saat emdirme süresinde 1355 m^2/g yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre en gelişmiş yüzey alanına sahip aktif karbonun çam talaşından üretildiği saptanmıştır (Açıkyıldız vd., 2014).

Nowicki vd., yaptığı çalışmada çam talaşından CO_2 fiziksel aktivasyonu ile aktif karbon üretilmiştir. Aktivasyon sıcaklığı 800^oC, ısıtma hızı 10^oC/dk, aktivasyon süresi 30, 60, 90 ve 120 dakika olarak belirlenmiştir. CO_2 akış hızı 0,33 L/dk'dır. Karakterizasyon sonuçlarına göre 800^oC'de karbon içeriğinin arttığı, hidrojen ve oksijen içeriğinin azaldığı, azot içeriğinin ise fazla değişmediği belirlenmiştir. Aktivasyon süresi arttığında ise karbon içeriğinin azaldığı, diğer elementlerin içeriklerinin ise arttığı gözlemlenmiştir. BET yüzey alanları incelendiğinde aktivasyon süresinin arttıkça yüzey alanı ve gözenek hacminin de arttığı gözlemlenmiştir. Maksimum BET yüzey alanı ve gözenek hacmi 120 dk aktivasyon süresinde sırasıyla, 352 m^2/g ve 0,194 cm^3/g olarak elde edilmiştir (Nowicki ve Pietrzak, 2010).

Olives-Marin vd., yaptığı çalışmada, kiraz çekirdeğinden $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretilmiştir. Emdirme oranı ve karbonizasyon sıcaklığının aktif karbon üzerine etkileri belirlenmiştir. Bunun için önce karbonizasyon sıcaklığı 500^oC'de sabit tutulup emdirme oranları 1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1 olarak belirlenmiştir. Daha sonra sabit 3:1 emdirme oranında karbonizasyon sıcaklıkları 400, 500, 600, 700 ve 800^oC olarak belirlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre 3:1 sabit emdirme oranında BET yüzey alanı 500^oC'ye kadar artmış daha sonra azalmaya başlamıştır. 500^oC'de BET yüzey alanı 1566 m^2/g olarak belirlenmiştir. Daha sonra emdirme oranının etkisi incelenmiştir. Emdirme oranı arttıkça BET yüzey alanı ve gözenek hacminin arttığı belirlenmiştir. 4:1 emdirme oranında maksimum BET yüzey alanı 1971 m^2/g olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre aktif karbonun özellikleri üzerinde, emdirme oranının karbonizasyon sıcaklığından daha etkili olduğu saptanmıştır (Olivares-Marín vd., 2006).

Benadjemia vd., yaptığı çalışmada, enginar yapraklarından H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı 500 ^oC, ısıtma hızı da 10^oC/dk olarak belirlenmiştir. Karbonizasyon süresi 1 saattir. Kimyasal ajan emdirme oranları 1:1, 2:1 ve 3:1 olarak belirlenmiştir. Daha sonra metilen mavisi adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalara göre BET yüzey alanı arttıkça metilen mavisi adsorpsiyonu da artmıştır. Metilen mavisinin, mikrogözeneklere penetrasyonunun daha kolay olduğu belirtilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon sürecinde elektrostatik etkileşimlerin de etkili olduğu belirtilmiştir. Bazik pH değerlerinde katyonik boya olan metilen mavisi ve karbon arasında elektrostatik etkileşim arttıkça daha yüksek adsorpsiyon verimlerine ulaşılmıştır (pH=9). BET yüzey alanı incelendiğinde, 2:1 emdirme oranında maksimum BET yüzey alanına ulaşıldığı belirtilmiştir. 500^oC ve 2:1 emdirme oranında BET yüzey alanı 2149 m^2/g, gözenek hacmi ise 0,344 cm^3/g olarak elde edilmiştir (Benadjemia vd., 2011).

Girgis vd., yaptığı çalışmada, pamuk sapından H_3PO_4 kimyasal aktivasyonuyla aktif karbon üretilmiştir. Karbonizasyon 420^oC'de gerçekleştirilmiş olup, sürükleyici gaz kullanılmamıştır. Emdirme oranı 1:0,1 ve 1:0,2 olarak belirlenmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyonu ile adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyon sonuçlarına göre 1:0,1 emdirme oranına sahip karbonun adsorpsiyon kapasitesi 104 mg/g,

1:0,2 emdirme oranına sahip karbonun adsorpsiyon kapasitesi 180 mg/g olarak elde edilmiştir. BET yüzey alanları incelendiğinde, 1:0,1 emdirme oranına sahip karbonun 838 m^2/g, 1:0,2 emdirme oranına sahip karbonun 594 m^2/g BET yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Gözenek hacimleri ise sırasıyla 0,431 ve 0,381 cm^3/g olarak elde edilmiştir (Girgis vd., 2009).

Hadoun vd., yaptığı çalışmada, hurma köklerinden H_3PO_4 kimyasal aktivasyonuyla aktif karbon üretilmiştir. Kimyasal emdirme oranı 2:1 olarak belirlenmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı 450, 550, 650 ^oC olarak belirlenmiştir. Isıtma hızı 10^oC/dk, azot akış hızı 100 cm^3/dk olarak belirlenmiştir. Üretilen aktif karbonun yüksek miktardaki azot adsorpsiyonu gelişmiş bir gözenek yapısına sahip olduğunu göstermiştir. 550^oC'de maksimum BET yüzey alanı 1455 m^2/g, maksimum gözenek hacmi 1,045 cm^3/g olarak elde edilmiştir. SEM görüntüleri ve azot adsorpsiyon-desorpsiyon verilerine göre farklı boyutlarda mezo ve makrogözenek yapısının hakim olduğu belirlenmiştir. Bu hiyerarşik yapı, aktif karbonun iyi bir sıvı faz adsorbanı olabileceğini göstermektedir (Hadoun vd., 2013).

Sun vd., yaptığı çalışmada, mısır samanından elde edilen ligninden H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretilmiştir. Emdirme oranı 2:1 olarak, karbonizasyon sıcaklıkları 300, 400, 500 ve 600^oC olarak belirlenmiştir. Karbonizasyon süresi 2 saat, ısıtma hızı 30^oC/dk olarak belirlenmiştir. İşlem inert atmosferde gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre üretilen aktif karbon mezogözenek yapısına sahiptir. BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi 500 ^oC'ye kadar artmış, 500 ^oC üzerindeki sıcaklıklarda azalmaya başlamıştır. Emdirme ve düşük sıcaklıktaki aktivasyon esnasında fosforik asit ve lignin arasında köprü kuran fosfor esterin 500 ^oC üzerinde kararsız olmasının karbon iskeletindeki çapraz bağ yoğunluğunun azaltılmasını gerektiren yapısal düzenlemelerin yüzey alanı ve gözenek hacmindeki azalmaya sebep olabileceği düşünülmüştür. En geniş BET yüzey alanı, 500 ^oC'de 820 m^2/g, en geniş gözenek hacmi 0,8 cm^3/g olarak elde edilmiştir. (Sun vd., 2012).

Angın, vişne çekirdeklerinden $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonuyla aktif karbon üretmiştir. Çalışmanın amacı, düşük maliyetli aktif karbon üretmek ve aktivasyon sıcaklığı ile emdirme oranının aktif karbonun yüzey ve kimyasal özelliklerine nasıl etki ettiğini belirlemektir. Kimyasal emdirme oranı 1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1, karbonizasyon sıcaklığı ise

500, 600, 700, 800 ve 900^{o}C olarak belirlenmiştir. Isıtma hızı 10^{o}C/dk, azot akış hızı 100cm^{3}/dk olarak belirlenmiştir. Karbonizasyon 2 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbonlar karakterize edilmiştir. 3:1 emdirme oranında gerçekleştirilen çalışmada karbonizasyon sıcaklığının arttıkça karbon içeriğinin de arttığı belirtilmiştir. Ancak hidrojen ve oksijen içeriğinin azaldığı gözlemlenmiştir. 700^{o}C karbonizasyon sıcaklığında emdirme oranının artmasıyla da karbon içeriği artmış, hidrojen ve oksijen içeriği azalmıştır. Karbonizasyon esnasında uçucu maddelerin uzaklaşması sebebiyle karbon dışındaki türler azalmış ve karbonca zengin ürün elde edilmiştir. Aktivasyon sıcaklığı ve emdirme oranının BET yüzey alanına etkisi incelenmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı 500 ^{o}C'den 700 ^{o}C'ye arttırıldığında BET yüzey alanının ve gözenek hacminin arttığı, ancak 800 ve 900 ^{o}C'ye arttırıldığında ise azalışa geçtiği belirlenmiştir. Uçucu maddelerin sinterleme etkisi ve karbon yapısının büzülmesi nedeniyle gözeneklerin kapandığı ve daraldığı, dolayısıyla yüzey alanının ve gözenek hacminin azaldığı düşünülmektedir. Maksimum BET yüzey alanı ve gözenek hacmi, 3:1 emdirme oranında 700^{o}C'de 1704 m^{2}/g ve 1,566 cm^{3}/g olarak elde edilmiştir. Gözenek boyutu dağılımı incelendiğinde aktif karbonların mikro ve mezogözenek yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. Mikro ve mezogözenekli yapının, boya moleküllerinin adsorpsiyonunda önemli rol oynadığı belirtilmiştir (Angin, 2014).

Uçar vd., vişne çekirdeklerini kullanarak $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonuyla aktif karbon üretmişlerdir. Çalışmada karbonizasyon sıcaklığının ve emdirme oranının aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Emdirme oranı, 1:0,5, 1:1, 1:1,5 ve 1:2 olarak belirlenmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı 600 ve 800^{o}C, ısıtma hızı 5^{o}C/dk, azot akış hızı 30 cm^{3}/dk ve karbonizasyon süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. Üretilen aktif karbonlar karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre üretilen aktif karbonların mikro ve mezogözenek yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte, 2:1 emdirme oranı hariç BET yüzey alanının arttığı gözlemlenmiştir. Emdirme oranı 1:1'in üzerine çıktığında hem 600^{o}C'de hem 800^{o}C'de mezogözenek yapısının oluştuğu gözlemlenmiştir. Maksimum BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi 2:1 emdirme oranı ve 600^{o}C'de sırasıyla 978 m^{2}/g ve 0,563 cm^{3}/g olarak elde edilmiştir (Uçar vd., 2009).

Geçgel vd., bezelye kabuğu hammaddesinden $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu ile ürettikleri aktif karbonun sulu çözeltisinden metilen mavisi (MM) adsorpsiyonunu ve çeşitli parametrelerin adsorpsiyona etkilerini incelemişlerdir. Öğütülen ve kurutulan hammadde $ZnCl_2$ çözeltisi ile 2:1 oranında emdirilmiştir. Daha sonra 500^oC'de 1 saat boyunca karbonize edilmiş ve adsorban olarak kullanımı araştırılmıştır. 0,1 g aktif karbon boya çözeltisine eklenmiştir ve 150 rpm hızında farklı sıcaklıklarda (25, 35, 45 ve 55^oC) 200 dk boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra aktif karbon santrifüjlenerek çözeltiden ayrılmıştır. Kalan MM konsantrasyonu spektrofotometrik yöntemle 667 nm'de tayin edilmiştir. Daha sonra temas süresi ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkileri incelenmiştir. Boya konsantrasyonu 100 mg/L'den 350 mg/L'ye arttırıldığında boya giderimi %99,65'ten %70,71'e azalmıştır. Bu durum, düşük konsantrasyonlarda yüzey aktif bölgelerin çözeltideki toplam boya moleküllerine oranının yüksek olması ve dolayısıyla boya moleküllerinin aktif karbonla etkileşime girmesiyle ilişkilendirilmiştir. Daha sonra adsorban konsantrasyonunun etkisi incelendiğinde, adsorban konsantrasyonu arttıkça boya giderim yüzdesi %33,58'den %99,41'e artmıştır. pH etkisi incelendiğinde, 2 ve 11,5 pH değerlerinin ikisinde de boya giderimi %97,30 olarak elde edilmiştir. Sıcaklık etkisi incelendiğinde, sıcaklık arttıkça boya gideriminin de arttığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon izotermleri incelendiğinde Langmuir izoterm modelinin uygun olduğu belirtilmiştir ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25^oC'de 246,91 mg/g olarak elde edilmiştir. Adsorpsiyon prosesinin yalancı 2. mertebe kinetik modeline uyduğu belirtilmiştir. Termodinamik parametreler, adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak bezelye kabuğundan üretilen aktif karbonun atık sudan metilen mavisi giderimi için etkili bir adsorban olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Geçgel vd., 2013b).

Ozer vd., fındıkkabuğu hammaddesinden H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretmişler ve sulu çözeltiden metilen mavisi giderimini incelemişlerdir. Hammadde/kimyasal emdirme oranı 1:1 olarak belirlenmiştir. Karbonizasyon, 500^oC'de azot ortamında 3 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbonun mikrogözenekli bir yapıya sahip olduğu ve BET yüzey alanının 770 m^2/g olduğu belirtilmiştir. Daha sonra adsorpsiyona pH, temas süresi, adsorban dozajı ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. MM gideriminin yüksek pH değerinde (pH=13) maksimum seviyede olduğu gözlenmiştir. Temas süresi, denge anı olan 120 dk'ya çıkarıldığında MM gideriminin de

arttığı, dengeye ulaştıktan sonra sabit kaldığı belirtilmiştir. Adsorban dozajı arttıkça boyanın adsorplanacağı bölgeler de artacağından adsorpsiyon miktarı artmıştır. Sıcaklık artışı da adsorpsiyonu olumlu yönde etkileyen parametrelerden biridir. 25, 35, 45 ve 55 ^{o}C'de gerçekleştirilen deneylerde MM adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 180,5, 183,2, 186,3, ve 188,9 $g\,kg^{-1}$ olduğu belirtilmiştir. Bu durum sıcaklık artışıyla birlikte MM mobilitesinin artmasıyla ilişkilendirilmiştir. Denge verilerine göre Langmuir izoterm modelinin uygun olduğu belirtilmiş ve tek tabaka kapasitesi 204 g/kg olarak elde edilmiştir. Kinetik verilere göre adsorpsiyon, yalancı 2. mertebedendir. Fındıkkabuğundan elde edilen aktif karbonun MM adsorpsiyonu için uygun olduğu belirtilmiştir (Ozer vd., 2012).

Yakout vd., akçam ağacı talaşından H_3PO_4 aktivasyonu ile AK üretmişler ve metil oranj adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Emdirme oranı 1:2,2 olarak, aktivasyon sıcaklığı 600 ^{o}C, aktivasyon süresi 100 dk olarak belirlenmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre BET yüzey alanı 991,14 m^2/g, Langmuir yüzey alanı ise 1449,64 m^2/g olarak belirlenmiştir. Yapılan FTIR analizinde hammaddenin çok sayıda fonksiyonel grup içerdiği belirlenmiştir. Bu fonksiyonel grupların metil oranj adsorpsiyonunda önemli bir rol oynayabileceği belirtilmiştir. Deneysel sonuçlar, maksimum metil oranj adsorpsiyonunun 1,7 pH değerinde gerçekleştiğini göstermiştir. Kinetik çalışmalar, adsorpsiyonun yalancı ikinci mertebe modeline uygun olduğunu göstermiştir (Yakout vd., 2019).

Jaouadi, çam talaşından H_3PO_4 aktivasyonu ile aktif karbon üretmiş ve sulu çözeltiden bor giderimini incelemiştir. Yapılan çalışmada emdirme oranı 3:1, aktivasyon sıcaklığı 300^{o}C, ısıtma hızı 10 ^{o}C/dk, aktivasyon süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. Çalışma, 20 ml/dk argon akışı altında gerçekleşmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre çam talaşının BET yüzey alanı 1,80 m^2/g, aktif karbonun ise 657 m^2/g olarak belirlenmiştir. Ancak talaşın yüzeyinin selüloz, hemiselüloz, lignin, pektin, karboksilik gruplar ve hidroksil gruplar bakımından zengin olması, çözeltiden bor gideriminde önemli bir avantaj sağlamaktadır. 9,26 pH değerinde yapılan çalışmada talaşın adsorpsiyon kapasitesi 1,58mg/g, aktif karbonun ise 0,97 mg/g olarak elde edilmiştir. Yapılan deneyde çam talaşının ve çam talaşından elde edilen aktif karbonun yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları belirlenmiş ve adsorban olarak kullanımlarının verimli olacağı belirtilmiştir (Jaouadi, 2020)

Sharma vd., pirinç kabuğundan $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu metoduyla aktif karbon üretmişler, üretilen aktif karbonların metilen mavisi giderimini incelemişlerdir. Karbonizasyon işlemi 450^oC sıcaklıkta 150 cm^3/dk azot akışında 1 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre BET yüzey alanı 180,50 m^2/g, toplam gözenek hacmi ise 2,70 cm^3/g olarak belirlenmiştir. Aktif karbonun gözenek boyut dağılımı incelendiğinde mikro ve mezogözenekli yapıda olduğu belirtilmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarına göre pirinç kabuğundan kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi 9,83 mg/g olarak elde edilmiştir. Sıcaklık, adsorban dozajı, başlangıç konsantrasyonu gibi adsorpsiyona etki eden parametreler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre sıcaklık ve adsorban dozajı arttıkça % giderim miktarının arttığı, başlangıç konsantrasyonu arttığında ise % giderim miktarının azaldığı belirlenmiştir (Sharma, 2010).

Hesas vd., elma posası ve elma kabuğu hammaddesinden H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile mikrodalga ışınımı metoduyla aktif karbon üretmişlerdir. Kimyasal emdirme oranı 1,5:1 (asit: hammadde) olarak belirlenmiştir. Emdirme işlemi gerçekleştirilen numuneler 2,45 GHz mikrodalga fırında farklı güçlerde (550, 700, 1000 W) ve farklı ışınım sürelerinde (10, 12,5 ve 15 dk) ve 300 cm^3/dk azot akışında karbonize edilmiştir. Daha sonra üretilen aktif karbonların üzerine metilen mavisi adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın amacı, mikrodalga ışınım süresinin ve gücünün aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkilerini belirlemektir. Aktif karbonların karakterizasyon sonuçlarına göre, elma posasından elde edilen aktif karbonun maksimum BET yüzey alanı, 700 W gücünde ve 12,5 dk ışınım süresinde 1103 m^2/g olarak, elma kabuğundan elde edilen aktif karbonun maksimum BET yüzey alanı ise 700 W gücünde ve 10 dk ışınım süresinde 1552 m^2/g olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, mikrodalga gücünün ve ışınım süresinin artması gözenek yapısını geliştirmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyon deneylerinde mikrodalga gücünün arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı görülmüştür. 1000 W gücünde aktivasyon süresinin artması, adsorpsiyon kapasitesini etkilememiştir. Elma kabuğundan elde edilen aktif karbon için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 700 W gücünde ve 10 dk aktivasyon süresinde 283,8 mg/g olarak elde edilmiştir (Hesas vd., 2013).

Rashid vd., Hindistan cevizi yaprağından $FeCl_3$ kimyasal aktivasyon metoduyla aktif karbon üretmişler ve sulu çözeltiden metilen mavisi giderimini incelemişlerdir. Emdirme oranı 1:1 olarak belirlenmiştir. Karbonizasyon işlemi %99,9 saflıkta azot ortamında, 700^oC sıcaklıkta 1 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında adsorban miktarının, pH değerinin, çözelti konsantrasyonunun ve temas süresinin arttırılmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı belirlenmiştir. Kinetik çalışmalar neticesinde, sözde II. mertebe denkleminin uygun olduğu belirtilmiştir. Farklı sıcaklıklarda çizilen adsorpsiyon izoterminin Langmuir modeline uygun olduğu görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 303 K'de 66 mg/g olarak elde edilmiştir (Abd Rashid vd., 2018).

7. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada hammadde olarak orman ürünleri endüstri atığı olan karaçam ağacı talaşı seçilmiştir. Aktif karbon üretimi gerçekleştirilen deneysel çalışmada, emdirme oranının ve aktivasyon sıcaklığının aktif karbon üzerine etkileri belirlenmiştir. Elde edilen aktif karbonlar çeşitli yöntemlerle karakterize edilmişlerdir. Optimum koşullar belirlenerek bu koşulda üretilen aktif karbon ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

7.1 Hammaddenin Özellikleri ve Hammaddede Yapılan Analizler

Kapı, sandalye, dolap gibi ürünlerin üretiminde atık olarak ortaya çıkan karaçam ağacı talaşı, Eskişehir Emko Sanayi Sitesinde yer alan işletmeden temin edilmiştir. Temin edilen hammadde, 80^{o}C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur.

7.1.1 Boyut küçültme ve elek analizi

Çam talaşı, Retsch SK-100 marka öğütücü ile öğütülmüş ve ISO 3310-1 elek setinde parçacık boyutu 1-0,85; 0,85-0,6; 0,6-0,425 ve 0,425-0,224 mm olacak şekilde elenmiştir. Elenen örnekler deneylerde kullanılmak üzere kapalı bir şekilde muhafaza edilmiştir.

7.1.2. Nem tayini

Örnek daha önce sabit tartıma getirilmiş saat camına alınmıştır. Daha sonra sıcaklığı 103±2˚C olan etüvde örnek kurutulmuş ve 3 saat arayla tartım alınmıştır. Bu işlem ağırlık kaybı, kütle miktarına bağlı olarak seçilen denge hassasiyetinin iki katına eşit veya daha az olana kadar devam ettirilmiştir (ASTM D 4442 – 92). Örneğin ihtiva ettiği nem miktarı Denklem 7.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Nem\%} = \frac{m_0 - m}{m_0} x100 \qquad (7.1)$$

m_0: Kurutma işleminden önce örneğin kütlesi, (g)
m : Kurutma işleminden sonra örneğin kütlesi, (g)

7.1.3. Kül miktarı tayini

Delik büyüklüğü 0,85 mm olan elekten geçecek şekilde öğütülen örneğin yaklaşık 2 gramı, daha önce 600˚C sıcaklığındaki fırında sabit tartıma getirilmiş olan krozeye koyulmuştur. Daha sonra içindeki karbon uzaklaşıncaya kadar kroze kapağı açık olacak şekilde bir kül fırınında 580-600 °C arasında yakılmıştır. Örneğin alev almaması için ısıtma yavaş bir şekilde yapılmalıdır. Kroze, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde

soğutulmuştur. Kül miktarı kütlece yüzde olarak Denklem 7.2'ye göre hesaplanmıştır (ASTM D 1102 – 84).

$$\text{Kül \%} = \frac{m}{m_0} x100 \quad (7.2)$$

m: Kül kütlesi, (g)

m_0: Fırındaki kuru örneğin kütlesi, (g)

7.1.4. Uçucu madde miktarı tayini

Hammadde örneğinin 1 gramı, sabit tartıma getirilmiş kroze içine alınmıştır. Kroze, kapağı ile örtülerek 950±20 °C'deki fırına yerleştirilmiş ve fırında 7 dakika bekletilmiştir. Daha sonra, fırından çıkarılmış ve desikatörde soğutularak tartılmıştır. Örnekteki uçucu madde miktarı Eşitlik 7.3'e göre hesaplanmıştır (ASTM E 897-82).

$$\text{Uçucu madde miktarı \%} = = \frac{m_0 - m}{m_0} x100 - n \quad (7.3)$$

m_0: Örneğin kütlesi, (g); m: Örneğin ısıtmadan sonraki kütlesi, (g); n: Örneğin nemi, (%)

7.1.5. Sabit karbon tayini

Uçucu madde, kül ve nem miktarları toplamı 100 kabul edilerek sabit karbon miktarı 100- (uçucu madde+kül+nem miktarlarının toplamı) ifadesinden bulunmuştur.

7.1.6. Hammaddenin elementel analizi

Hammaddenin içerdiği karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt miktarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, TUBİTAK, Bursa Test ve Analiz laboratuvarında yapılmıştır.

7.1.7. Hammaddenin FTIR analizi

Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi metodunun temeli molekül içi bağlar üzerine düşürülen kızılötesi ışınların, bağların titreşim ve dönme hareketleri ile soğurulmasına dayanır. Hammaddenin FTIR analizi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi ARUM laboratuvarında Perkin Elmer Spectrum Two marka spektrometrede 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında çekilmiştir.

7.1.8. Hammaddenin SEM analizi

Taramalı Elektron Mikroskopisi'nde, elektron kaynağından koparılan elektronlar vakum altında bulunan bir kolonda toplayıcı mercekler yardımıyla numune üzerine düşürülmekte, numune yüzeyinde bulunan atomlarla elektron demetinin etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan parçacıklar ve x-ışınları detekte edilerek, incelenmekte olan örneğin topoğrafyası ve kimyasal kompozisyonu hakkında bilgi edinilmektedir. Hammaddenin SEM analizi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi ARUM laboratuvarında Hitachi Regulus 8230 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

7.1.9. Hammaddenin Simültane termal analizi (STA-TG/DTA)

Termogravimetrik analizin (TGA) temeli, numuneye bir sıcaklık programı uygulanırken, incelenen numunede sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle değişimlerinin belirlenmesine dayanır. Numunedeki kütle değişimi; bozunma veya yükseltgenme reaksiyonlarının sonucu olabileceği gibi numunedeki bileşenlerin buharlaşarak yapıdan ayrılmasından da kaynaklanabilir. Numuneye uygulanan sıcaklık programı esnasında numune ile aynı ortamdaki bir standart referans alınarak, numune ile arasındaki sıcaklık farkının tayini ile diferansiyel termal analiz (DTA) gerçekleştirilir. DTA ile hal değişimi veya kimyasal reaksiyon sonucu ortaya çıkan enerji değişimleri tayin edilebilir. Simültane termal analiz ile birden fazla termal analiz tekniğini numuneye aynı anda uygulanabilmektedir. STA cihazı ile incelen numuneden 1600° C sıcaklığa kadar istenilen sıcaklık programı uygulanarak eş zamanlı TG ve DTA verilerinin yanında DSC verisi de alınabilmektedir. Hammaddenin TGA analizi Eskişehir Osmangazi

Üniversitesi ARUM laboratuvarında Perkin Elmer STA 8000 marka cihazda, 25-1000^{o}C'de gerçekleştirilmiştir.

7.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Kimyasal aktivasyon işlemlerinde %85'lik H_3PO_4; pH ayarlamaları için ise HCl (RiedeldeHaen) 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. Adsorpsiyon çalışmalarında metilen mavisi (Merck) ve metilen mavisi derişimini ölçmek için Shimadzu UV-120-01 marka spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde MEMMERT çalkalayıcılı su banyosu kullanılmıştır.

7.3. Karaçam Ağacı Talaşının Kimyasal Aktivasyonu

Karaçam ağacı talaşından H_3PO_4 kimyasal ajanı kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretilmiştir. H_3PO_4 için kütlece kimyasal madde/çam talaşı oranı sırasıyla 2:1, 3:1 ve 4:1 olarak belirlenmiştir. $0,6<D_p<0,85$ mm boyutundaki talaş, belirlenen emdirme oranlarında kimyasal madde içeren 200 mL hacmindeki çözelti içerisinde 68^{o}C'de 6 saat boyunca ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Emdirme işleminden sonra çözelti, kimyasal maddelerden arınması için bir gece boyunca süzülmeye bırakılmıştır. Süzülen örnek 24 saat boyunca 80^{o}C'de kurutulmuştur. Karbonizasyon işlemi için cam kaplarda muhafaza edilmiştir.

7.4. Karbonizasyon

Kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilen örnek karbonizasyona tabi tutulmuştur. Karbonizasyon işlemlerinde, inert bir ortam sağlaması için 500 cm^3/dk akış hızında azot gazı kullanılmıştır. Isıtma hızı 10^{o}C/dk olarak belirlenmiştir. Emdirilmiş örneklerin her birinden 5 gram alınarak reaktöre yerleştirilmiştir. Karbonizasyon işlemleri 400, 500 ve 600 ^{o}C'de 1 saat boyunca gerçekleşmiştir. Karbonizasyon işlemi tamamlanmış olan örnekler azot gazı ortamında soğutulmuştur. Soğutulan örnekler tartılarak kaydedilmiştir.

Daha sonra pH değeri 5,5-6 olana kadar distile su ile yıkanmıştır. Yıkanan örnekler 80 ^{o}C'de 24 saat boyunca kurutulmuş ve tartılmıştır. Kimyasal emdirmesi gerçekleştirilen kuru örnek kütlesi ve karbonizasyonu gerçekleştirilmiş kuru örneğin kütlesi kullanılarak aktif karbon verimleri Denklem 7.4'e göre hesaplanmıştır. Elde edilen aktif karbonlar, rahat ayırt edilebilmesi için emdirme oranı ve karbonizasyon sıcaklıklarına göre kodlanmışlardır (bkz. Çizelge 7.1).

$$\frac{A}{B}x100 \tag{7.4}$$

A: Aktivasyon ve yıkama-kurutma sonrası ağırlık (g)
B: Aktivasyon öncesi ağırlık (g)

Çizelge 7. 1. Üretilen aktif karbonların H_3PO_4 emdirme oranı ve karbonizasyon sıcaklıklarına göre kodları

Kimyasal Ajan	Emdirme Oranı	Numune Kodu
H_3PO_4	2:1	H-2-400
		H-2-500
		H-2-600
	3:1	H-3-400
		H-3-500
		H-3-600
	4:1	H-4-400
		H-4-500
		H-4-600

7.5. Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Elde edilen aktif karbonların, -196 °C sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyonu ile yüzey alanları, gözenek hacimleri, gözenek boyut dağılımları, ortalama gözenek çapları belirlenmiştir. Aktif karbonlar analiz edilmeden önce 3 saat boyunca 300 °C sıcaklıkta vakum altında bekletilmiş ve analize hazır hale getirilmiştir. N_2 adsorpsiyon izotermleri 10^{-5} -1 bağıl basınç (P/Po) aralığında elde edilmiştir. Örneklerin yüzey alanları (S_{BET}) BET (Brunauer, Emmett and Teller) eşitliği kullanılarak 0,01-0,2 bağıl basınç aralığında hesaplanmıştır.

Aktif karbonların yüzey morfolojisini belirlemek için SEM (taramalı elektron mikroskobu) görüntüleri alınmıştır. Yüzeylerin sahip olduğu fonksiyonel grupları belirlemek için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonların termal bozunma özelliklerini analiz etmek ve termal davranışları belirlemek için termogravimetri analizi (TGA) gerçekleştirilmiştir. Örneklerin içerdikleri C, H, O ve N miktarını, değişen emdirme oranına ve sıcaklığa bağlı olarak bu miktarların değişimini gözlemek amacıyla elementel analiz yapılmıştır

7.6. Aktif Karbon İle Sulu Çözeltiden Metilen Mavisi Adsorpsiyon Çalışmaları

Çeşitli koşullarda üretilen aktif karbonlardan optimum özelliklere sahip olan 4:1 oranında emdirilmiş ve 400^{o}C'de karbonize edilmiş (H-4-400) örnek yüksek miktarlarda üretilerek metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminden sonra 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorplanan madde miktarı Eşitlik (7.5) ile hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \tag{7.5}$$

Yüzde adsorpsiyonun hesaplanması için denklem (7.6) kullanılmıştır.

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} x100 \tag{7.6}$$

C_0 = Başlangıç adsorplanan konsantrasyonu (mg /L)
V = Çözelti hacmi (L)
m = Adsorban miktarı (g)

Adsorpsiyon çalışmalarından önce izleyen alt bölümde açıklanan şekilde çeşitli derişimlerde metilen mavisi çözeltileri hazırlanarak absorbans değerleri UV-spektrofotometre cihazı ile belirlenmiş ve bir kalibrasyon eğrisi çizilmiştir (bkz. Şekil A.1). Absorbans değerleri 661 nm dalgaboyunda okunmuştur. Adsorpsiyon çalışmalarında çözelti derişimini belirlemek için bu eğri kullanılmıştır.

7.6.1. Metilen mavisi çözeltisinin hazırlanması

0,5 g metilen mavisi tartıldıktan sonra bir beherin içerisine konulmuştur. Üzerine bir miktar distile su ilave edilerek karıştırıldıktan sonra 1000 ml'lik balon jojeye aktarılmıştır. Beherin içerisindeki tüm boya alınana kadar aynı işlem tekrarlanmıştır. Daha sonra çözelti 1000 ml'ye tamamlanmıştır. Elde edilen stok çözeltinin derişimi 500 mg/L'dir. Adsorpsiyon deneylerinde bu stok çözelti kullanılmıştır.

7.6.2. Çözeltinin başlangıç pH'ının adsorpsiyona etkisi

0,1'er gram aktif karbon hassas terazide tartılmış ve 50 mL'lik erlenlere konulmuştur. Stok çözeltiden hazırlanan ve başlangıç derişimi 250 mg/L olan çözeltilerden 50'şer mL boya çözeltisi alınmış ve erlenlere eklenmiştir. Deneyler 25^{o}C'de, 140 rpm karıştırma hızında çalkalayıcılı su banyosunda 2 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin pH'ları pH-metre ile her bir deney için 2,25, 3,15, 4,4, 5,44, 6,48 (orijinal), 7,28, 8,7, 9,73 olarak ayarlanmıştır.

7.6.3. Karıştırma süresinin adsorpsiyona etkisi (adsorpsiyon kinetiği)

Aktif karbonlardan 0,1 g tartılmış ve 50 mL'lik erlenlere konulmuştur. Daha sonra 250 mg/L başlangıç derişimine sahip metilen mavisi çözeltisi eklenmiştir. Deneyler 700 rpm karıştırma hızında manyetik karıştırıcıda 25^{o}C'de gerçekleştirilmiştir ve pH değeri

olarak çözeltinin orijinal pH değeri kullanılmıştır. Erlenlerden 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 ve 210 dakikalarda süzgeç kağıdında süzdürülen örnekler alınarak absorbansları spektrofotometrede okunarak çözeltide kalan metilen mavisi derişimleri tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar çeşitli modellere uygun şekilde grafiğe geçirilerek adsorpsiyonun kinetik modeli belirlenmeye çalışılmıştır.

7.6.4. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi

50 mL'lik erlenlere hassas terazide 0,1'er g olarak tartılan aktif karbon örnekleri yerleştirilmiştir. Daha sonra her birinin üzerine başlangıç derişimleri 100, 150, 200, 250, 300, 350 ve 400 mg/L olacak şekilde 50'şer ml metilen mavisi çözeltilerinden eklenmiştir. Başlangıç pH değeri olarak orijinal pH değeri kullanılmıştır. Örnekler 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda 2 saat süre ile çalkalayıcılı su banyosunda 140 rpm hızda karıştırılmıştır. Örneklerin absorbansları spektrofotometrede okunarak ve çözeltide kalan metilen mavisi derişimleri tayin edilmiştir. Elde edilen veriler değerlendirilerek sıcaklığın etkisi ve adsorpsiyon izoterm modeli belirlenmeye çalışılmıştır.

7.6.5. Adsorban dozunun adsorpsiyon üzerine etkisi

Farklı miktarlarda (0,02-0,1 g arasında) aktif karbonlar, başlangıç derişimi 250 mg/L olan 50 mL'lik metilen mavisi çözeltileri ile çalkalayıcılı su banyosunda 140 rpm hızında 25°C'de 2 saat oyunca temas ettirilmiştir. pH değeri olarak çözeltinin orijinal pH'ı kullanılmıştır. Örneklerin absorbansları spektrofotometrede okunarak çözeltide kalan metilen mavisi derişimleri tayin edilmiştir.

7.6.6. Termodinamik Hesaplamalar

Termodinamik, bir fiziksel ve kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden ısıl olayların ve tepkimeye giren maddelerin ısıl özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi tepkimelerin istemliliği hakkında genel bir ölçüt ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi

edinmemize yardımcı olur. Bu amaçla çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon çalışmaları için sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen veriler kullanılarak ΔH^o ve ΔS^o değerleri elde edildikten sonra bu değerler Eşitlik 4.17'ye göre Gibbs serbest enerjisi çalışılan tüm sıcaklıklar için hesaplanmıştır.

8. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde çam talaşı hammaddesinden H_3PO_4 kimyasal aktivasyonuyla üretilen aktif karbonların karakterizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar verilmiştir.

8.1 Ham Maddenin Fiziksel Özellikleri

Ham maddeye ait nem, kül, uçucu madde miktarı, sabit karbon ile elementel analiz sonuçları Çizelge 8.1'de verilmiştir.

Çizelge 8. 1. Hammaddenin fiziksel özellikleri

Özellikler	Karaçam ağacı talaşı
Nem %	7,98
Kül %	0,6

Uçucu madde miktarı %	78,45
Sabit karbon %	12,97
Karbon %	50
Hidrojen %	6,54
Azot %	< 0,1
Oksijen %	43,36

8.2. Aktif Karbon Verimi

Karaçam ağacı talaşından H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların verimleri Denklem 7.4'e göre hesaplanmış ve Çizelge 8.2' de verilmiştir.

Çizelge 8. 2. Aktif karbon verimi

Kimyasal Ajan	Emdirme Oranı	Numune Kodu	Verim %
H_3PO_4	2:1	H-2-400	40,4
		H-2-500	38,2
		H-2-600	33,8
	3:1	H-3-400	33,8
		H-3-500	33
		H-3-600	31,2
	4:1	H-4-400	30,1
		H-4-500	29,3
		H-4-600	24,5

Çizelge 8.2'de görüldüğü gibi, sıcaklık ve emdirme oranı aktif karbon verimi ile ters orantılıdır. Örneğin 2:1 emdirme oranında 400 ^oC karbonizasyon sıcaklığında verim %40,4 iken, aynı emdirme oranında 600 ^oC'de verim %33,8'düşmektedir. Yine 3:1 emdirme oranında 600 ^oC sıcaklıkta verim %31,2 iken, aynı sıcaklıkta 4:1 emdirme oranında verim %24,5'e düşmektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak çam talaşında bulunan

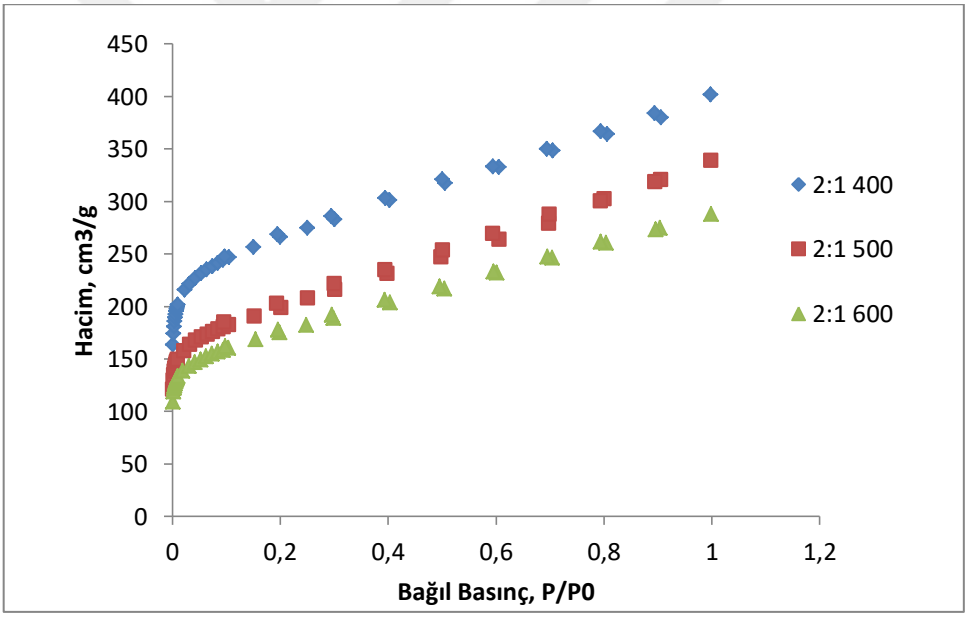
lignoselülozik maddenin yapısının bozunması, bunun yanında daha fazla uçucu maddenin uzaklaşmasının bu durumun oluşmasında etkili olduğu düşünülmektedir (Sayın vd., 2016).

8.3. Aktif Karbonların Karakterizasyonu

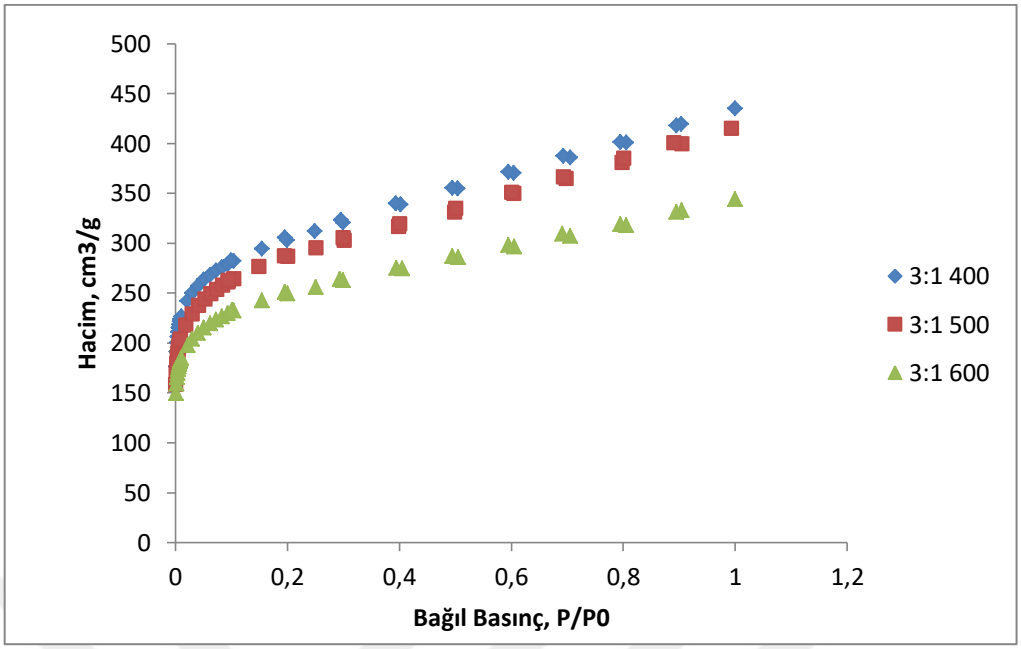
Bu çalışmada, H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların çeşitli yöntemlerle elde edilen karakterizasyon sonuçları incelenmiştir.

8.3.1. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları

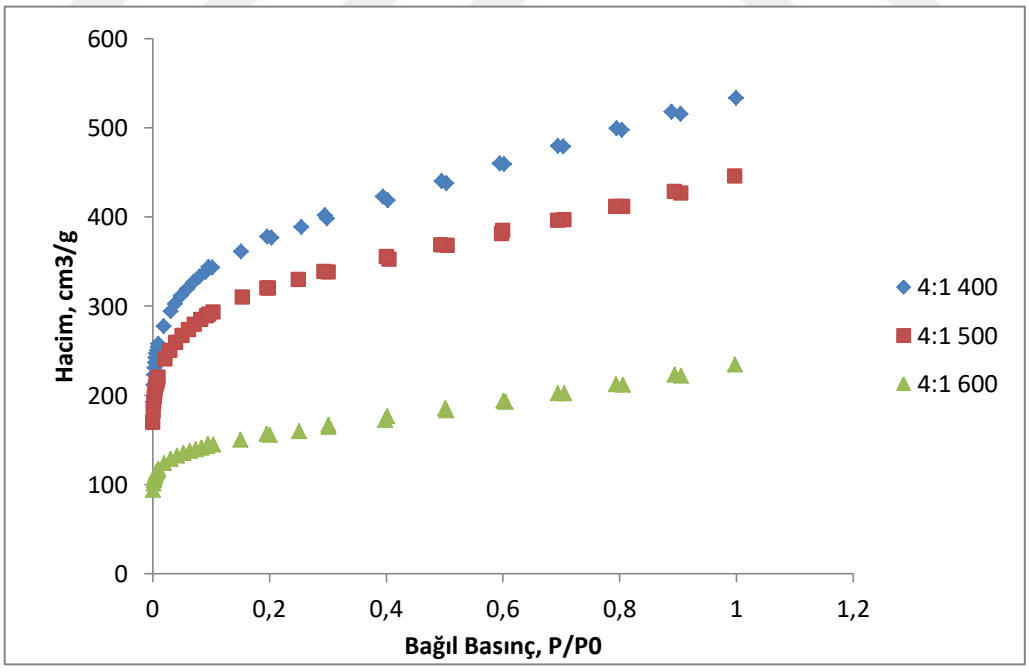
Bu çalışmada**,** farklı emdirme oranları ve karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri Şekil 8.1-8.3'te verilmiştir.



Şekil 8. 1. Farklı sıcaklıklarda 2/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermleri



Şekil 8. 2. Farklı sıcaklıklarda 3/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermleri



Şekil 8. 3. Farklı sıcaklıklarda 4/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermleri

Adsorpsiyon izotermleri vasıtasıyla bir adsorbanın yüzey alanı ve gözenekliliği belirlenebilir. Belirli bağıl basınçlarda katı üzerine gönderilen gazın adsorplanması ve desorplanması sonucu adsorpsiyon-desorpsiyon verileri BET cihazı ile elde edilebilir. IUPAC sınıflandırmasına göre altı tür izoterm bulunmaktadır. Elde edilen tüm izotermlerin 1. tip izoterm tipine uyduğu görülmektedir. Düşük bağıl basınç bölgesinde (P/P^0<0,2) adsorplanan hacimlerinde keskin bir artış gözlemlenmektedir. Bu durum, azot moleküllerinin mikrogözenekli yapıya adsorplandığını gösterir (Hidayu vd., 2013). 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 (Uzun, 2008).

8.3.2. Fiziksel özellikler

Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ve Autosorb 1C'nin yazılımından yararlanarak hesaplanan BET yüzey alanı(S_{BET}), toplam hacim (V_T), mikro gözenek hacmi (V_{mikro}), ortalama gözenek çapı (D_p) değerleri Çizelge 8.3'te verilmiştir.

Çizelge 8. 3. H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri

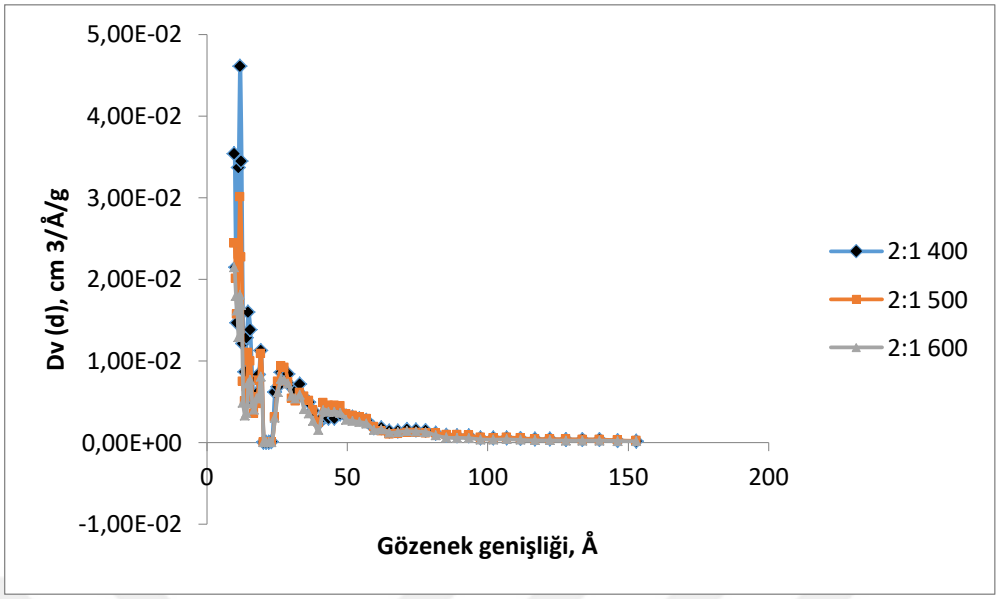
Emdirme Oranı	Aktivasyon Sıcaklığı (^oC)	S_{BET} (m^2/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	V_{mezo} (cm^3/g)	V_{toplam} (cm^3/g)	Dp (Å)
2:1	400	975	0,369	0,253	0,622	25,55
2:1	500	720	0,273	0,252	0,525	29,16
2:1	600	633	0,24	0,206	0,446	28,22
3:1	400	1119	0,396	0,172	0,568	24,87
3:1	500	977	0,312	0,21	0,522	25,15
3:1	600	743	0,281	0,224	0,505	27,21
4:1	400	1378	0,498	0,329	0,827	24,02
4:1	500	1163	0,421	0,269	0,69	23,75
4:1	600	571	0,216	0,147	0,363	25,41

Kimyasal emdirmede aktif karbonun fiziksel özelliklerini belirleyen en önemli iki faktör sıcaklık ve emdirme oranıdır. Emdirme oranının üretilen aktif karbonlar üzerine etkisini belirlemek için 2:1, 3:1 ve 4:1 emdirme oranlarında elde edilen aktif karbonların özellikleri karşılaştırılmıştır. Aynı şekilde sıcaklığın etkisini gözlemlemek için 400, 500 ve

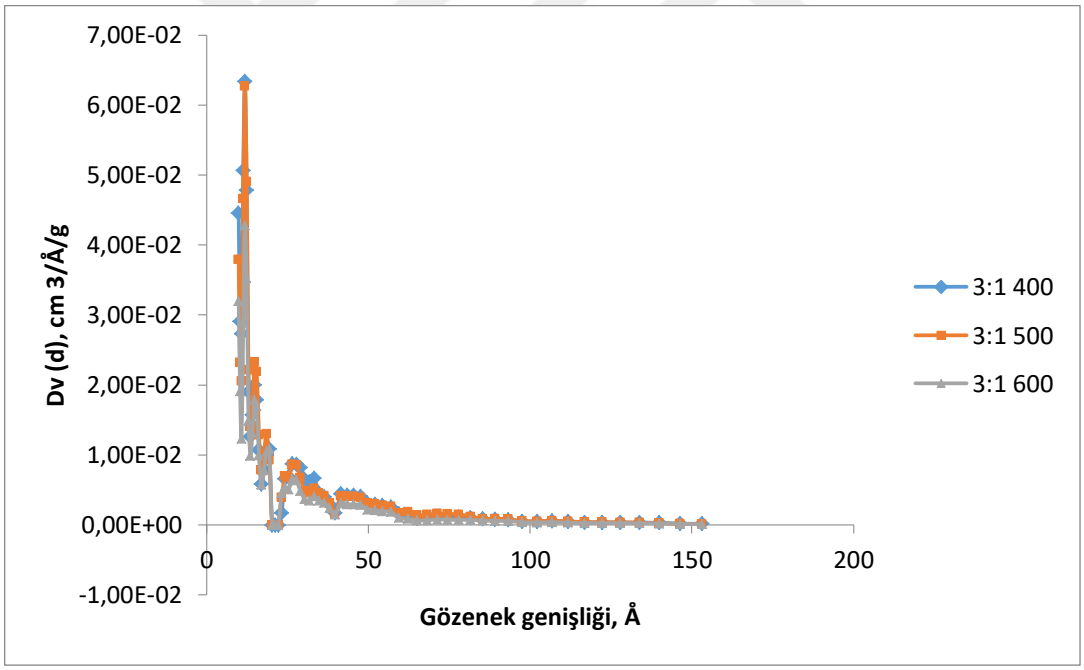
600^{o}C karbonizasyon sıcaklıklarında çalışılmıştır. Çizelge 8.3 incelendiğinde 400^{o}C'de 3:1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı 1119 m^2/g iken, aynı sıcaklıkta 4:1 emdirme oranına sahip aktif karbonun BET yüzey alanının 1378 m^2/g'a yükseldiği gözlemlenmektedir. Bu sonuçlar, emdirme oranının artmasıyla BET yüzey alanının arttığını göstermektedir. Emdirme oranı arttıkça H_3PO_4 yapı içerisinde daha fazla bölgeye penetre olur ve gözenek boyutları artar. Ancak aşırı H_3PO_4 kullanımında, fosfat ve polifostat türleri, yıkama işlemi sonrasında gözenekleri tıkayacağı için gözeneklilik azalmaktadır (Demiral ve Şamdan, 2016). BET yüzey alanına sıcaklığın etkisi incelendiğinde sıcaklığın arttıkça BET yüzey alanının azaldığı gözlemlenmektedir. Örneğin 2:1 emdirme oranında 400^{o}C'de 975 m^2/g, 500^{o}C'de 720 m^2/g, 600^{o}C'de ise 633 m^2/g olarak elde edilmiştir. Tüm emdirme oranlarında sıcaklığın artmasıyla BET yüzey alanı ile toplam ve mikro gözenek hacimleri azalmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre sıcaklık arttıkça şiddetli gazifikasyon reaksiyonlarının mikrogözenek yapısının bir kısmını bozundurması ve buna bağlı olarak BET yüzey alanının ve gözenek hacminin azaldığı düşünülmektedir (Luo vd., 2019). Maksimum BET yüzey alanı değeri 4:1 emdirme oranında 400^{o}C karbonizasyon sıcaklığında 1378 m^2/g olarak, minimum BET yüzey alanı değeri ise 4:1 emdirme oranında 600 ^{o}C karbonizasyon sıcaklığında 571 m^2/g olarak elde edilmiştir.

Çizelge 8.3'te görüldüğü gibi üretilen aktif karbonlarda mikrogözenek hacmi mezogözenek hacminden daha fazladır. Aynı sıcaklıkta emdirme oranı arttıkça mikrogözenek hacmi artmaktadır. Örneğin, 400^{o}C sıcaklıkta 3:1 emdirme oranı mikrogözenek hacmi 0,396 cm^3/g iken, 4:1 emdirme oranında mikrogözenek hacmi 0,498 cm^3/g'dır. Aynı emdirme oranında ise sıcaklık arttıkça mikrogözenek hacmi azalmaktadır. Örneğin, 2:1 emdirme oranında 400, 500 ve 600^{o}C'de mikrogözenek hacimleri sırasıyla 0,369, 0,273 ve 0,24 cm^3/g olarak gözlemlenmektedir. Mikrogözenek yüzey alanındaki artış ve azalış toplam yüzey alanındaki artış ve azalışa paraleldir.

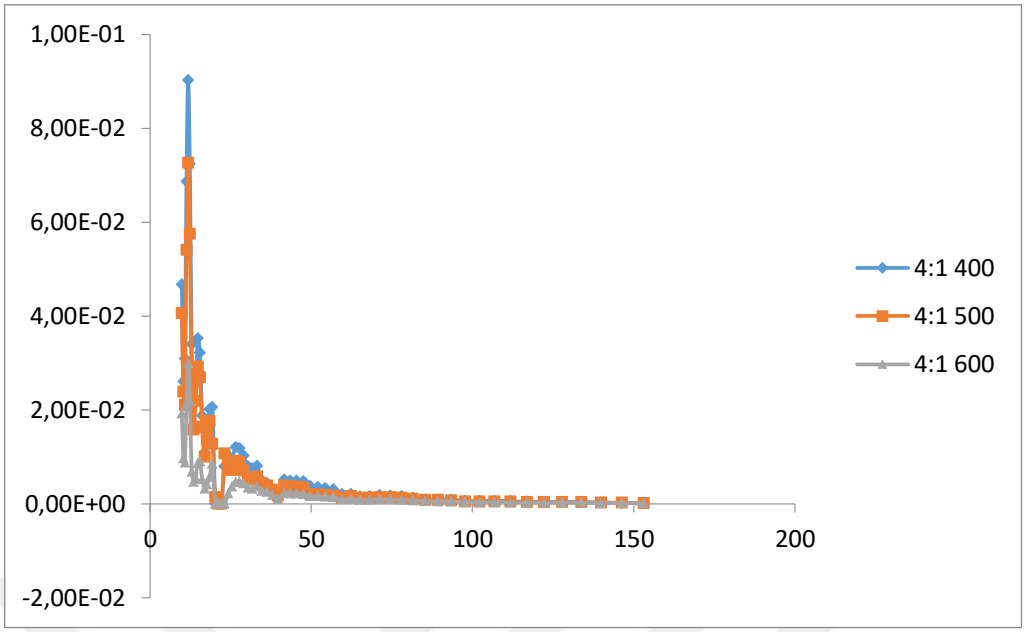
Daha sonra elde edilen aktif karbonların DFT yöntemi ile hesaplanan gözenek boyut dağılımları Şekil 8.4-6'da verilmiştir.



Şekil 8. 4. 2:1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı



Şekil 8. 5. 3:1 emdirme oranında H_3PO_4 ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı



Şekil 8. 6. 4:1 emdirme oranında H_3PO_4 ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı

Gözenekli malzemelerin yapısal farklılıkları 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 ve Sing, 1982). Farklı emdirme oranlarında, 400, 500 ve 600 °C'de üretilen aktif karbonların Şekil 8.4-6'da verilen gözenek boyut dağılımları incelendiğinde 10-80 Å civarında piklerin oluştuğu gözlemlenmektedir. Bu durum üretilen aktif karbonların mikro ve mezogözenekli yapıda olduğunu göstermektedir.

8.4. Aktif Karbonun Elementel Analiz Sonuçları

Karaçam ağacı talaşının ve H-4-400 kodlu aktif karbonun elementel analiz sonuçları Çizelge 8.4'te verilmiştir.

Çizelge 8. 4. Karaçam ağacı talaşı ve H-4-400 kodlu aktif karbonun elementel analiz sonuçları

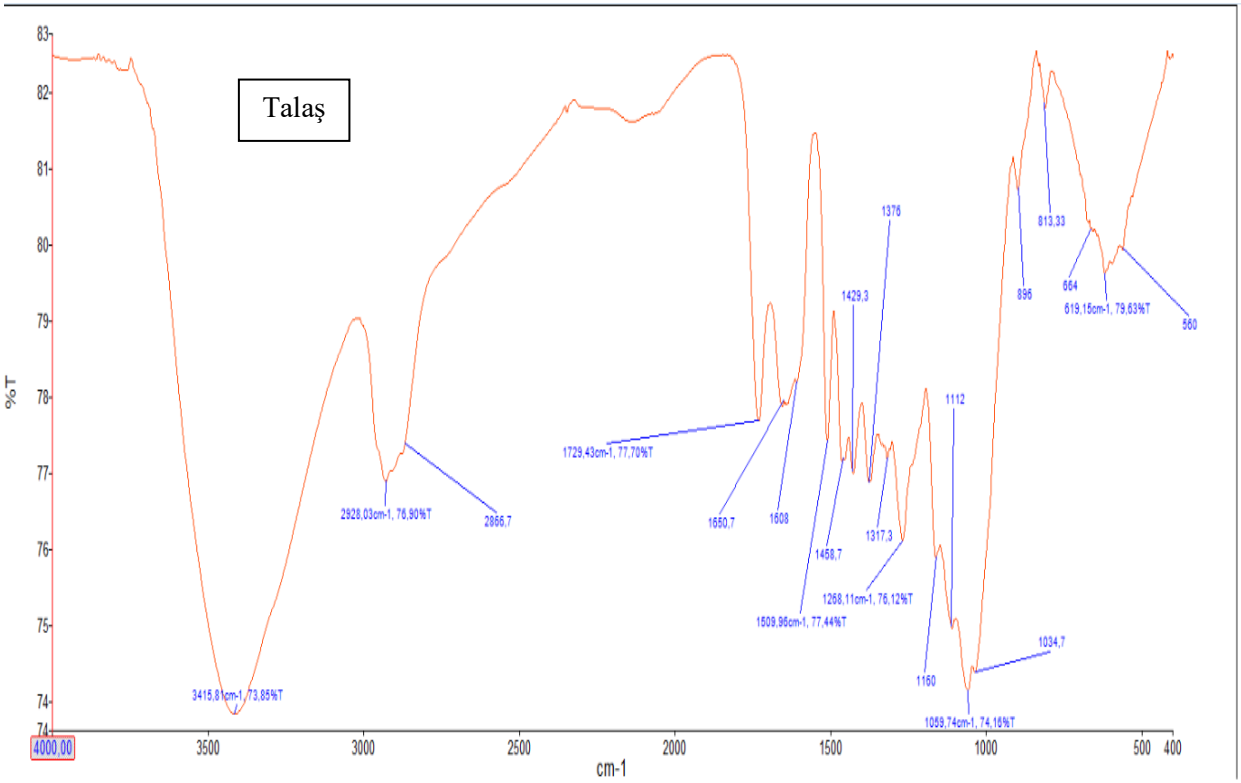
Bileşen	Karaçam Ağacı Talaşı (%)	H-4-400 (%)
C	50	62,3

H	6,54	3,58
O	43,36	34,02
N	<0,1	<0,1

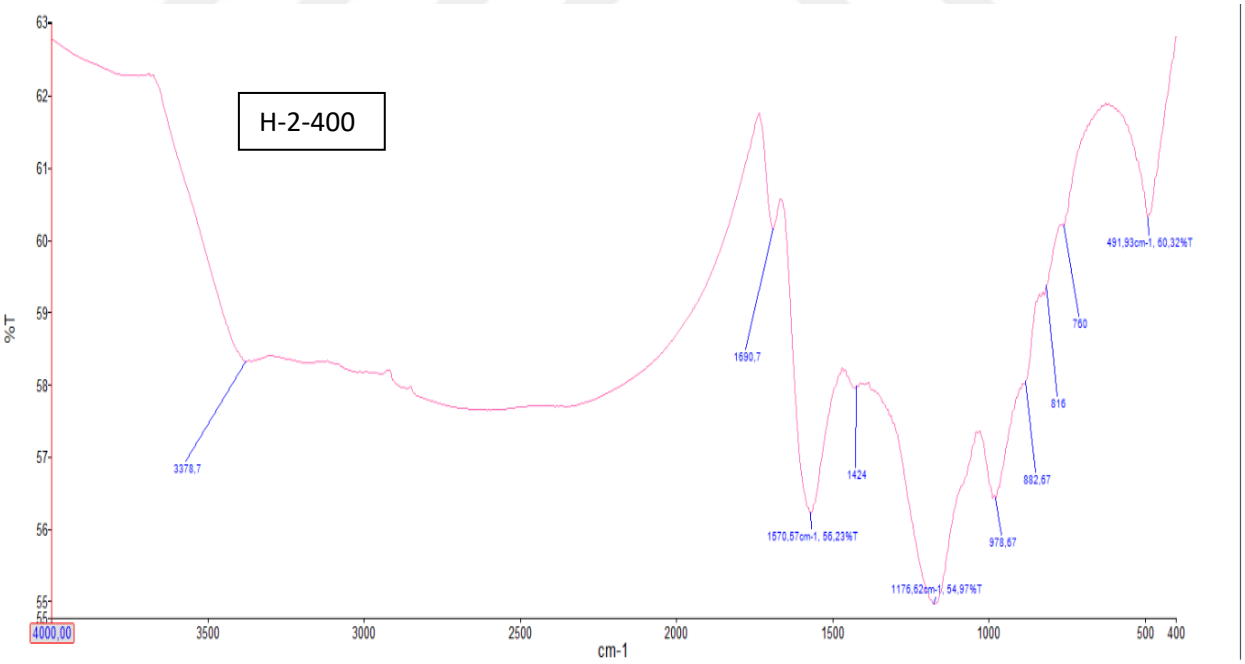
Hammaddeye uygulanan elementel analiz, aktivasyon mekanizmasının ve yüzey fonksiyonel grupların adsorpsiyonu, süperkapasitörlerin iletkenliği gibi uygulamaların anlaşılmasına yardımcı olur (Tseng, 2006). Elde edilen sonuçlara göre aktif karbonun daha yüksek karbon içeriğine sahip olduğu gözlenmektedir. Hammaddenin karbon içeriği %50 iken, aktif karbonda bu oran %62,3'çıkmıştır. Literatürde benzer karbon içeriğine sahip aktif karbonların üretildiği ve yüzey alanlarının hemen hemen aynı olduğu görülmüştür (Vernersson vd., 2002; Cardoso vd., 2008; Ahmad ve Alrozi, 2011; Álvarez-Torrellas vd., 2016). Hidrojen ve oksijen içerikleri incelendiğinde ise aktif karbonda bu oranların daha düşük olduğu görülmektedir. Karaçam ağacı talaşının hidrojen ve oksijen içeriği sırayla %6,54 ve %43,36 iken aktif karbonun %3,58 ve %34,02 olduğu belirlenmiştir. Karbonizasyon esnasında uçucu maddelerin uzaklaşması ve bunun sonucu olarak karbon dışı türlerin uzaklaşmasıyla karbon içeriği zenginleşmekte, hidrojen ve oksijen içeriği ise azalmaktadır (Sekirifa vd., 2013).

8.5. FTIR Analiz Sonuçları

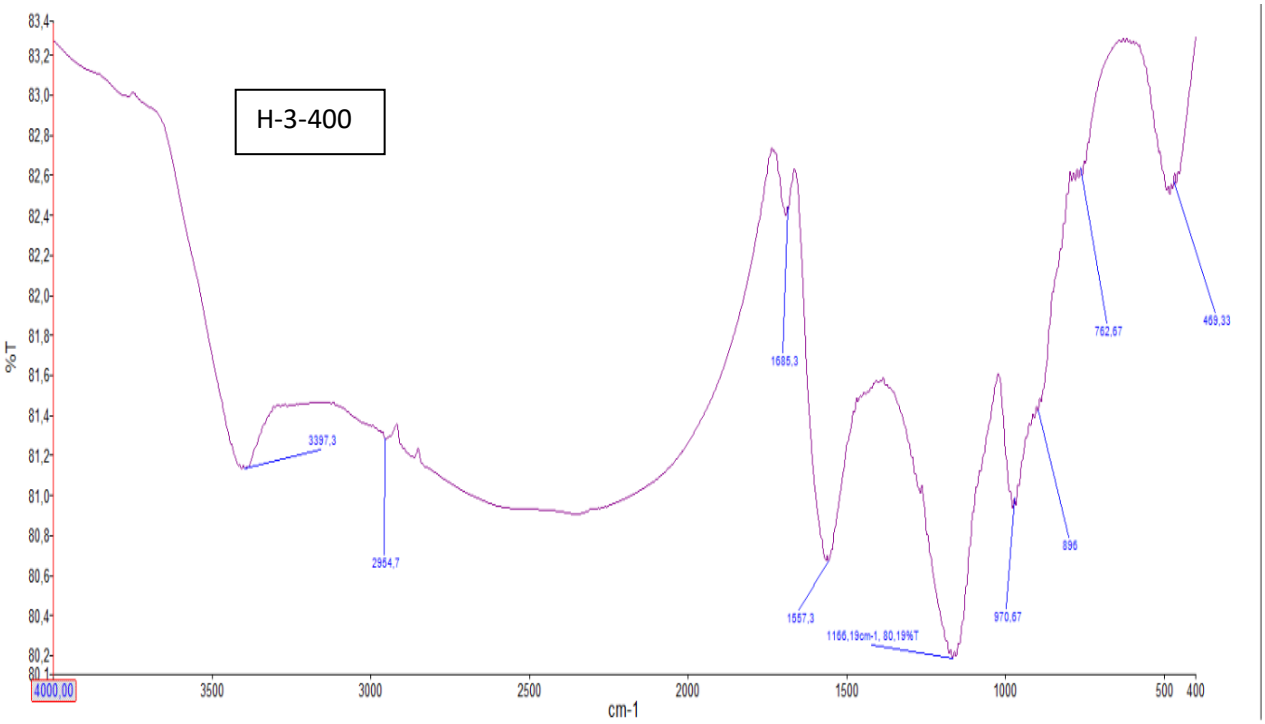
Adsorban maddenin yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar ve fonksiyonel grupların titreşim frekanslarındaki değişimleri gözlemlemek için üretilen aktif karbonların FTIR spektrumları 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında incelenmiştir. Şekil 8.7-12'de hammaddenin ve aktif karbonların FTIR görüntüleri verilmiştir



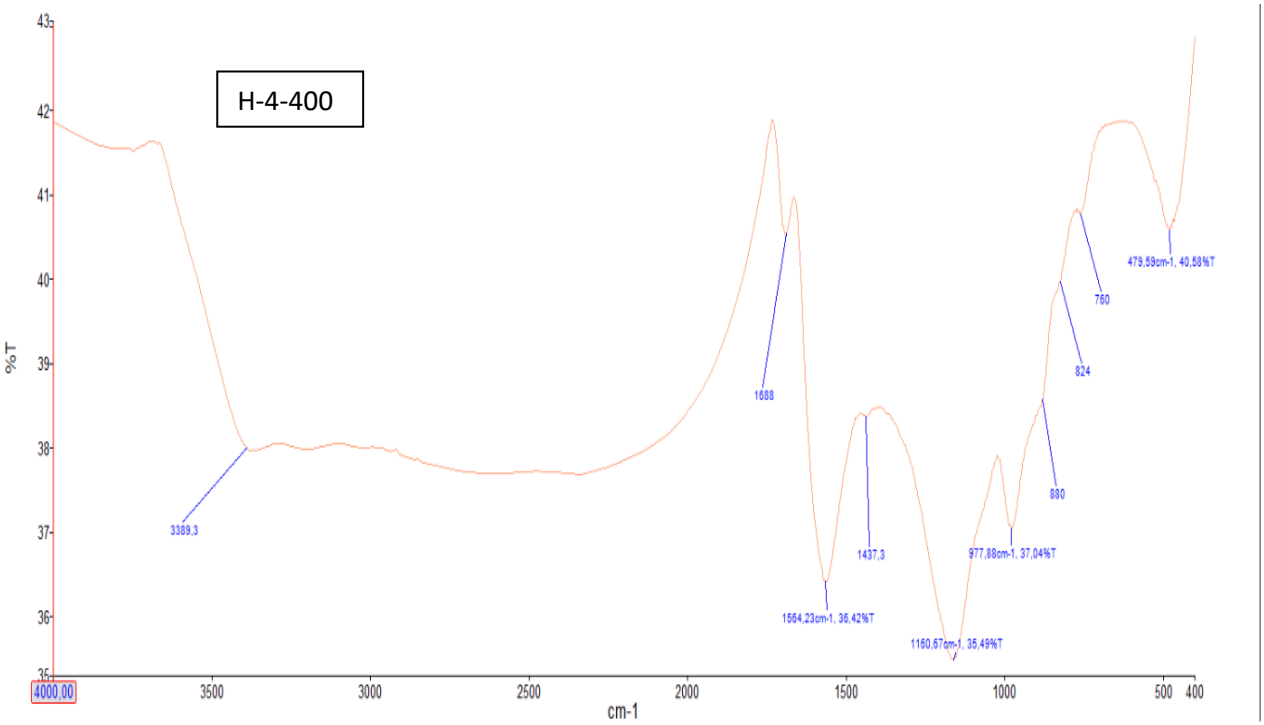
Şekil 8. 7. Karaçam talaşı numunesine ait FTIR görüntüsü



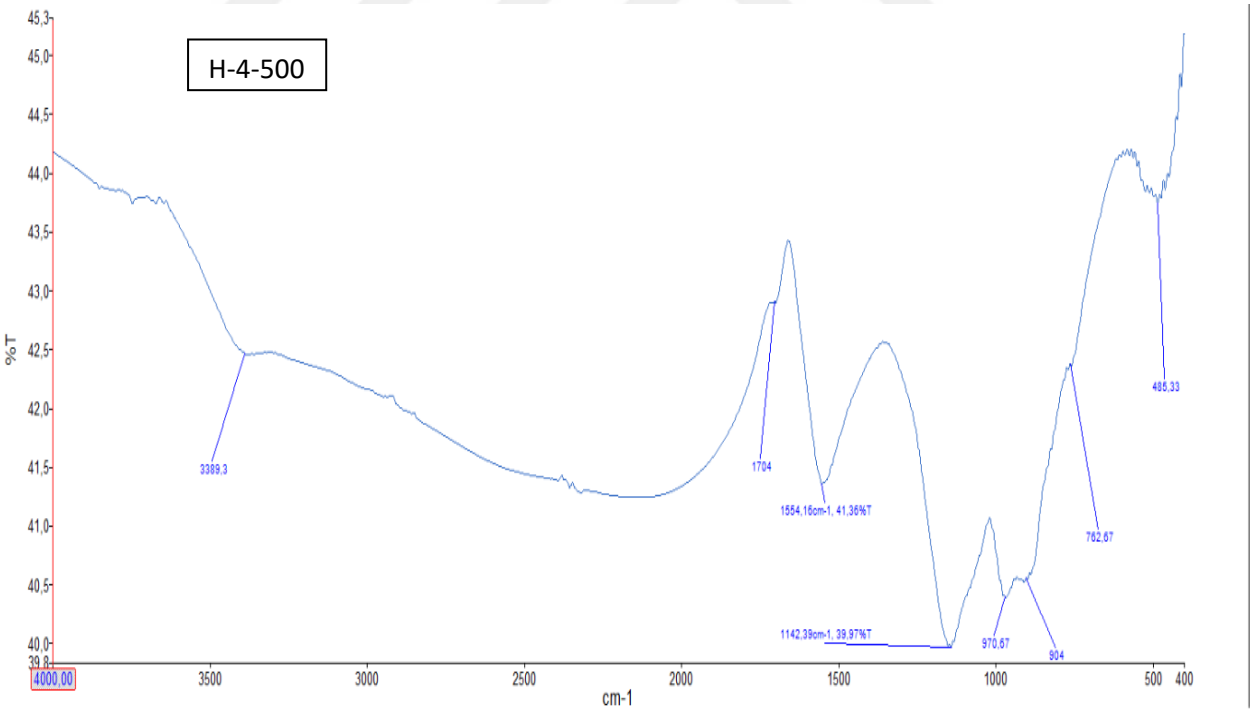
Şekil 8. 8. 2:1 emdirme oranı ve 400^{o}C karbonizasyon sıcaklığında de elde edilmiş aktif karbonun FTIR görüntüsü



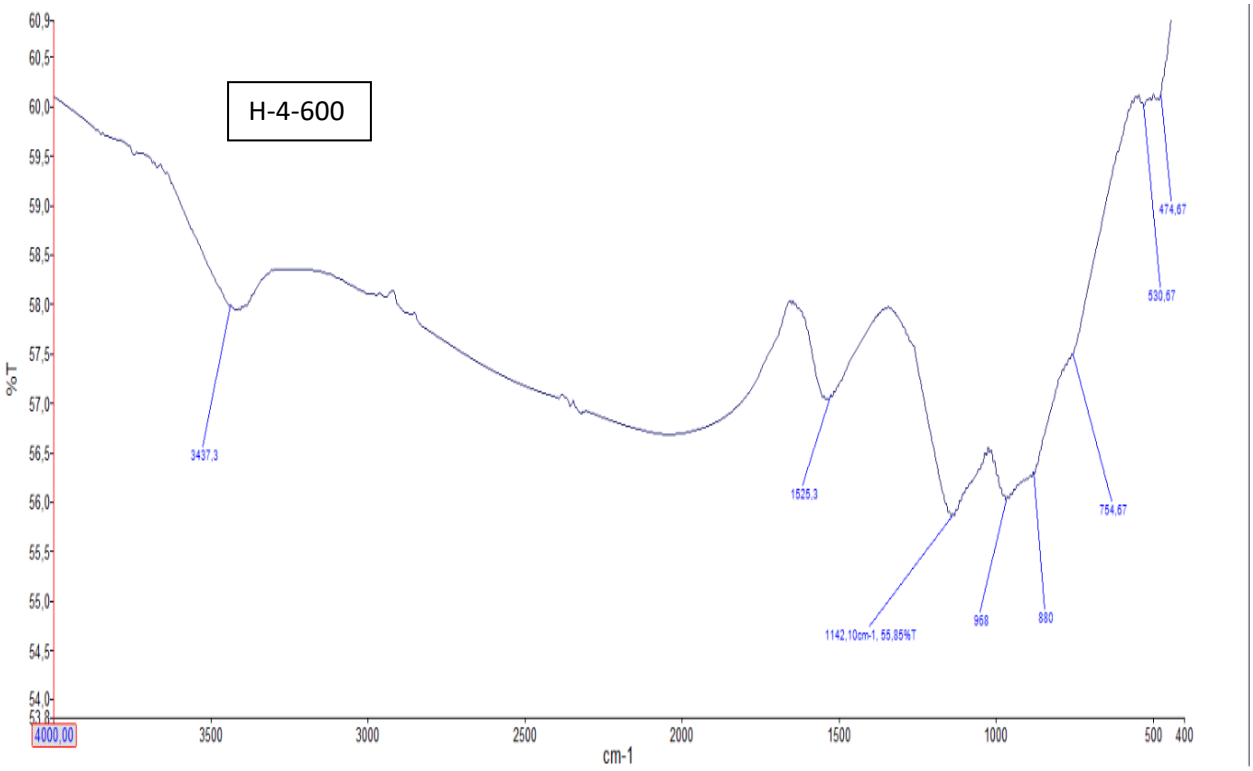
Şekil 8. 9. 3:1 emdirme oranı ve 500^{o}C karbonizasyon sıcaklığında elde edilmiş aktif karbonun FTIR görüntüsü



Şekil 8. 10. 4:1 emdirme oranı ve 400°C karbonizasyon sıcaklığında elde edilmiş aktif karbonun FTIR görüntüsü



Şekil 8. 11. 4:1 emdirme oranı ve 500°C karbonizasyon sıcaklığında elde edilmiş aktif karbonun FTIR görüntüsü



Şekil 8. 12. 4:1 emdirme oranı ve 600oC karbonizasyon sıcaklığında elde edilmiş aktif karbonun FTIR görüntüsü

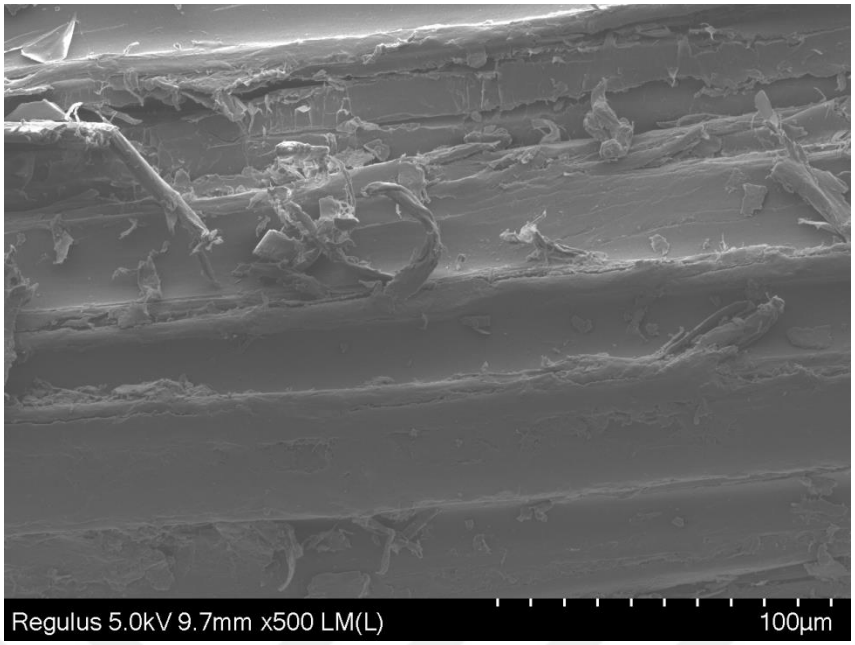
Talaş numunesine ait FTIR görüntüsü incelendiğinde, 3415,8 cm^{-1}'de oluşan geniş bant, -OH grubunun varlığını göstermektedir. Bu durumda alkol, fenol ya da karboksilik asitlerin varlığından söz edilebilir. 2928,03 cm^{-1} dalga boyundaki pik, talaşın yapısını oluşturan lignin, selüloz, hemiselüloz gibi maddelerin fonksiyonel gruplarından kaynaklanan C-H gerilme bandı ile karakterize edilir. 1729,43 cm^{-1} 'de elde edilen pik karbonil gruplara ait C=O gerilmesini gösterir. Aktivasyon işleminden sonra elde edilen aktif karbonlarda bu pik kaybolmuştur. Asitle aktivasyon sonrası talaşın yapısındaki hemiselülozik yapının dağılması sonucunda bu pikin kaybolduğu düşünülmektedir. 1650,7 cm^{-1}'de meydana gelen pik, karbonil grubunun yapısındaki C=O bağ gerilmesiyle ilişkilendirilmiştir. 1500-1750 cm^{-1} dalga boyu aralığında elde edilen pikler C=O ve C=C aromatik halkaya ait gerilme pikleridir. 1458,7 cm^{-1}'de, C-OH bağının, 1376 cm^{-1}'de $-CH_3$ bağının varlığı düşünülmektedir. 1268,11 cm^{-1}, 1160 cm^{-1} ve 1059,74 cm^{-1}'de oluşan pikler, C-H bağ gerilmesi ile açıklanabilmektedir. 1059,74 ve 1034,7 cm^{-1} bölgesinde görülen pikler, alkol, fenol, eter ve ester gruplarına ait C-O gerilme titreşimine aittir. Benzen türevlerindeki C-H bağının düzlem dışı eğilme titreşimi 896 ve 813,33 cm^{-1}'de

bölgesinde yer almaktadır (Muñoz-González vd., 2009, Zhu vd., 2017, Gao vd., 2018, Yaman, 2018, Şentürk ve Yıldız, 2020).

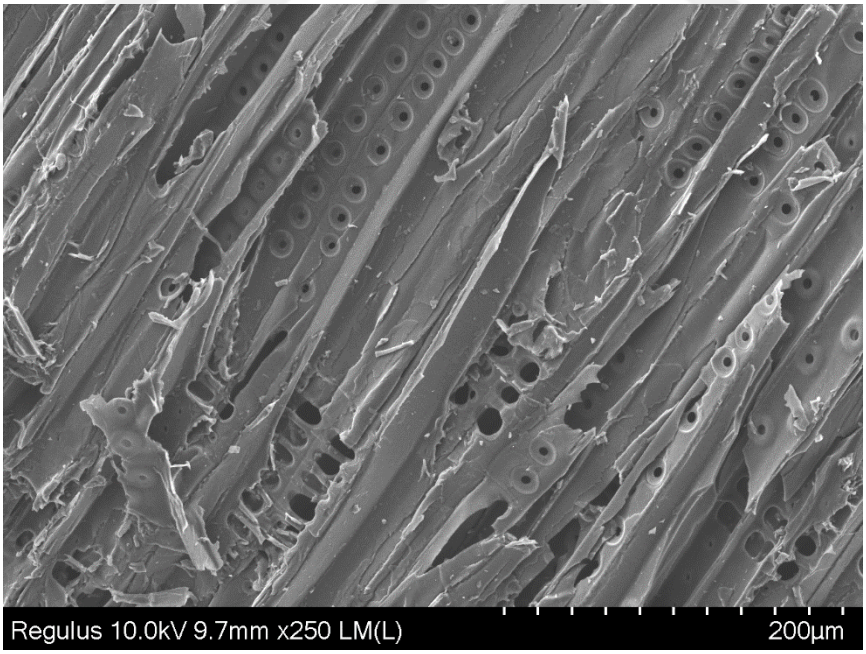
Aktif karbonların FTIR görüntüleri incelendiğinde, 3000-3500 cm^{-1} aralığında görülen kuvvetli ve geniş pik O-H gerilme bandı ile karakterize edilir. H-3-400'e ait 2954,7 cm^{-1}'de oluşan pik, C-H gerilme bandı ile karakterize edilir. 1690 cm^{-1}'de oluşan pike, aldehit, keton, karboksil grup ve laktonda bulunan C-O bağ gerilmesinin sebep olduğu düşünülmektedir. Ancak H-4-600'de bu pikin kaybolduğu gözlemlenmektedir. Aynı emdirme oranında sıcaklık arttıkça karboksilik asit içeriği azalmaktadır. Talaşın yapısını oluşturan lignin, selüloz, hemiselüloz gibi maddelerin fonksiyonel gruplarından kaynaklanan C-H gerilme bandına ait 2500-3000 cm^{-1}'de oluşan piklerin aktivasyon sonrası kaybolduğu gözlemlenmektedir. Bu duruma karbonizasyon sıcaklığı ve emdirilen asidin etkisiyle selüloz ve hemiselülozun hidrolizinin sebep olduğu düşünülmektedir. 1500-1600 cm^{-1}'deki aromatik yapılarda bulunan C=C titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 1080-1200 cm^{-1}'deki pikin aromatik bileşiklerde bulunan P-O-C grubuna ait P=O ve O-C titreşimlerinden ve P=OOH ile P-O-P polifostat zincirlerinin varlığından kaynaklanmaktadır.

8.6. SEM Görüntüleri

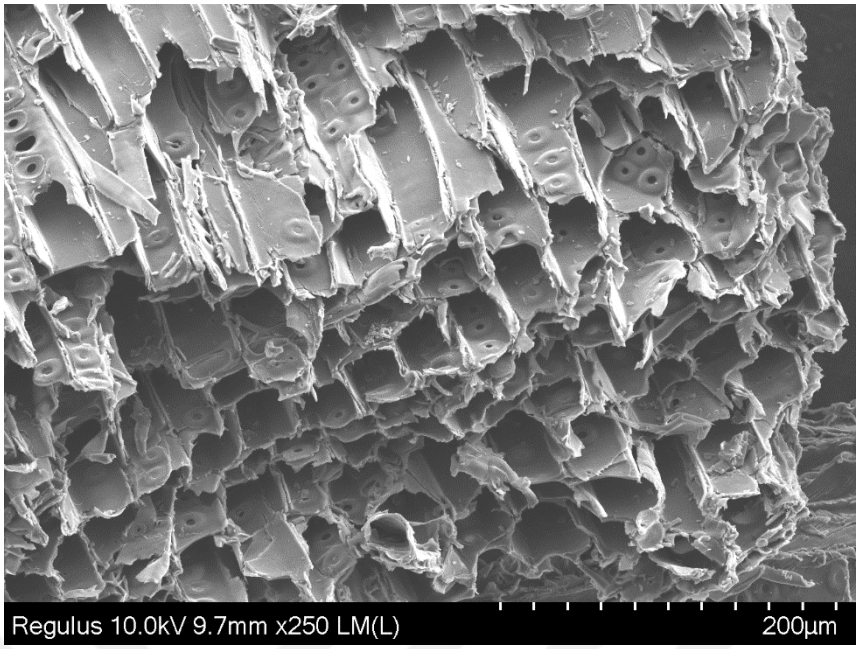
SEM fotoğrafları, yüzeyin fiziksel morfolojisi hakkında önemli bilgiler vermektedir. Hammaddeye uygulanan kimyasal aktivasyon işlemi öncesi ve sonrası yüzeyde meydana gelen değişmeler, oluşan mikro ve mezo gözenekler SEM fotoğraflarında görülebilmektedir. Çeşitli aktivasyon sıcaklıklarında ve emdirme oranlarında elde edilmiş aktif karbonların ve çam talaşının SEM görüntüleri Şekil 8.13-18'de verilmiştir.



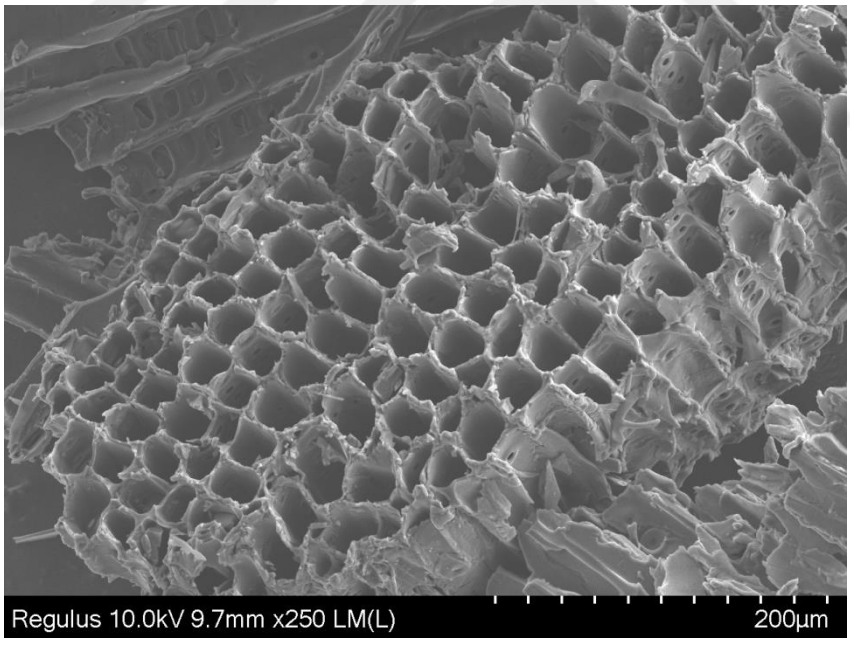
Şekil 8. 13. Karaçam ağacı talaşı numunesinin SEM görüntüsü



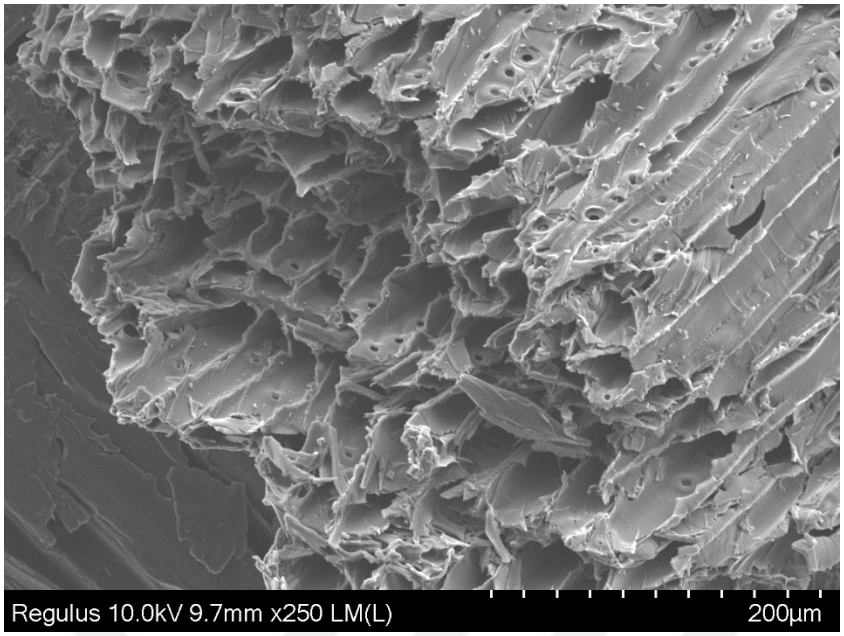
Şekil 8. 14. 2:1 emdirme oranı ve 400^{o}C'de elde edilmiş aktif karbonun SEM görüntüsü



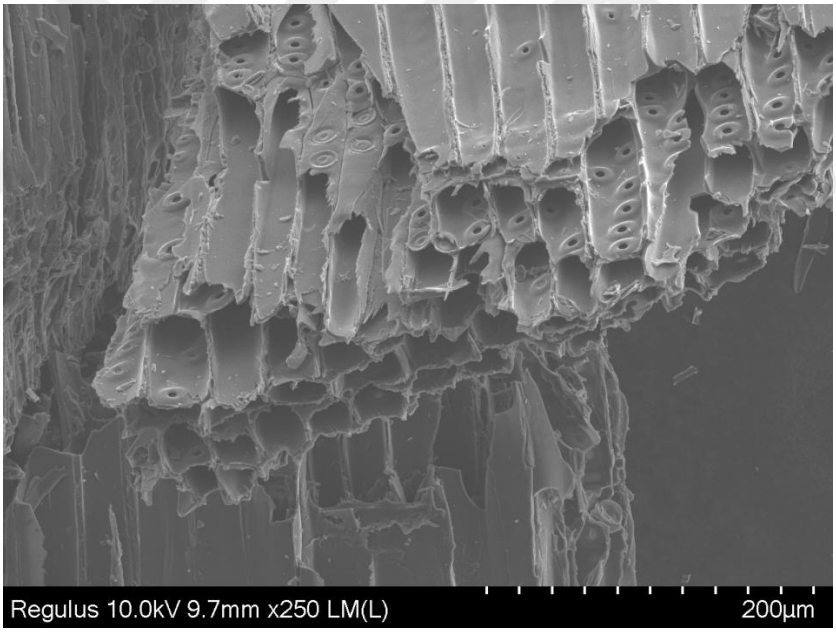
Şekil 8. 15. 3:1 emdirme oranı ve 400^{o}C'de elde edilmiş aktif karbonun SEM görüntüsü



Şekil 8. 16. 4:1 emdirme oranı ve 400oC'de elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü



Şekil 8. 17. 4:1 emdirme oranı ve 500^{o}C'de elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü



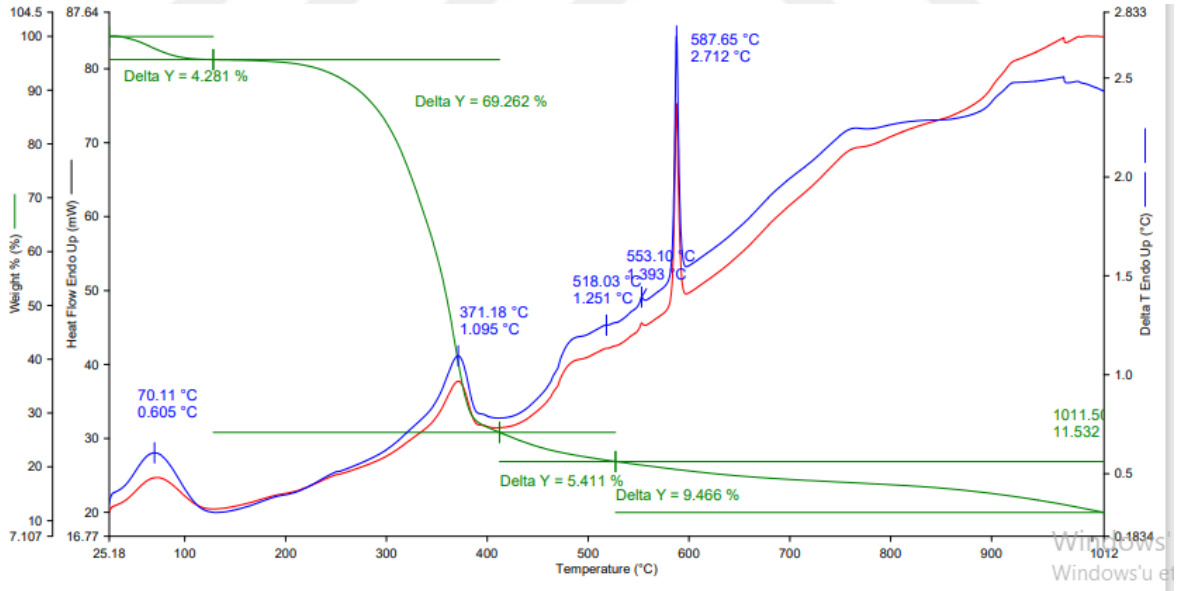
Şekil 8. 18. 4:1 emdirme oranı ve 600^{o}C'de elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü

Şekil 8.13'te çam talaşına ait SEM görüntüleri incelendiğinde, yüzeyin gözeneksiz ve düz bir yapıda olduğu görülmektedir. Ancak aktivasyon işleminden sonra yapı değişmiştir. Aktivasyonu gerçekleştirilen karbonların dış yüzeylerinin girintili ve çıkıntılı bir yapıya sahip olmasının yanı sıra birçok oyuk ve gözeneğin oluştuğu görülmektedir. Karbonizasyon esnasında, kimyasal maddenin buharlaşması sonucunda gözenekler ve çeşitli oyuklar meydana gelmektedir. Ancak çok yüksek sıcaklıklarda şiddetli gazifikasyon

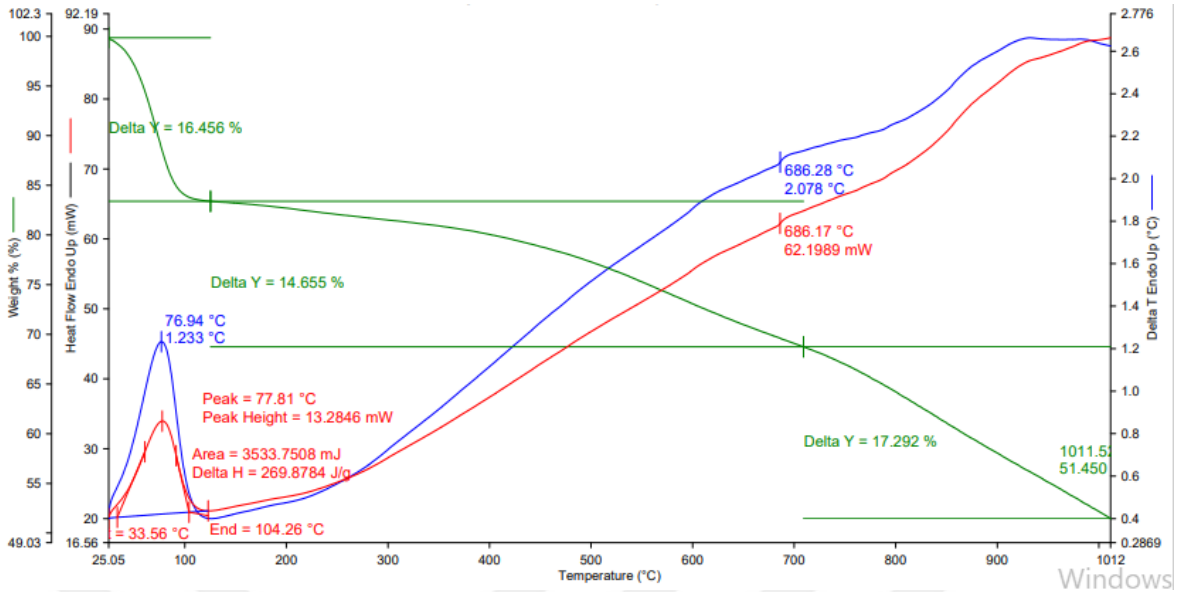
reaksiyonlarının oluşması sebebiyle gözenekli yapı bozulmaktadır. H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu sonucu üretilen aktif karbonun oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. H_3PO_4'ün ham maddenin yapısını bozarak gözenekliliği arttırdığı açıkça görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların gözenekliliğinin sıcaklık artışıyla azaldığı söylenebilir. BET analizleri de bu durumu desteklemektedir.

8.7. Simültane Termal Analiz (STA-TG/DTA)

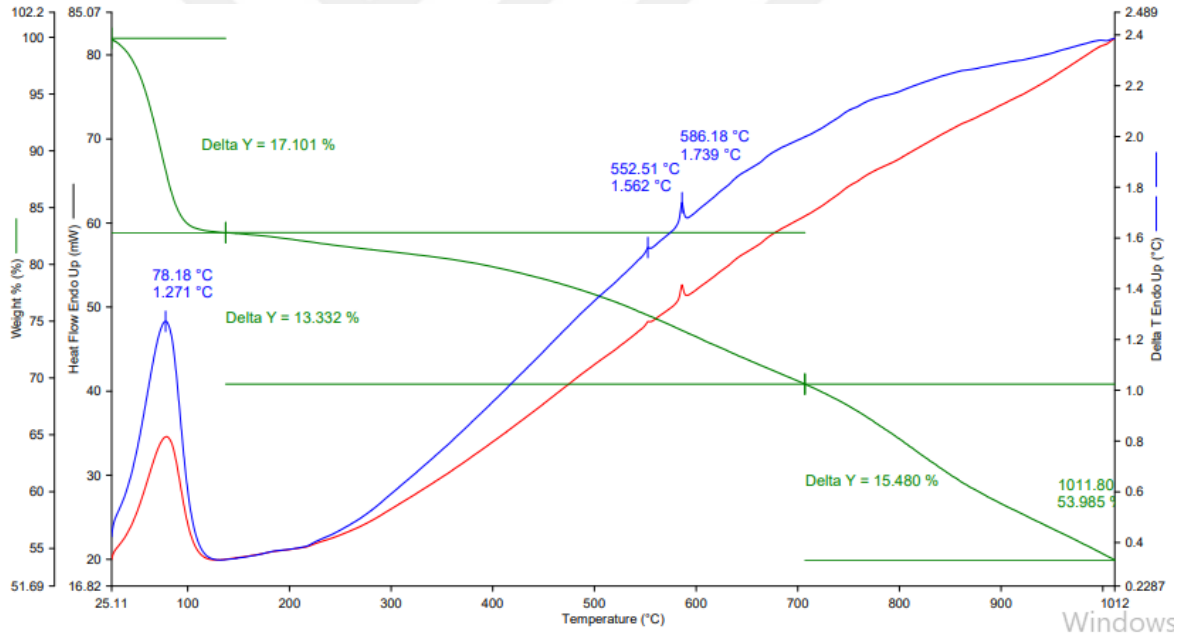
Termogravimetrik analizin (TGA) temeli, numuneye bir sıcaklık programı uygulanırken, incelenen numunede sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle değişimlerinin belirlenmesine dayanır. Numunedeki kütle değişimi; bozunma veya yükseltgenme reaksiyonlarının sonucu olabileceği gibi numunedeki bileşenlerin buharlaşarak yapıdan ayrılmasından da kaynaklanabilir. Şekil 8.14-19'da karaçam talaşının ve üretilen aktif karbonların STA-TG/DTA sonuçları verilmiştir.



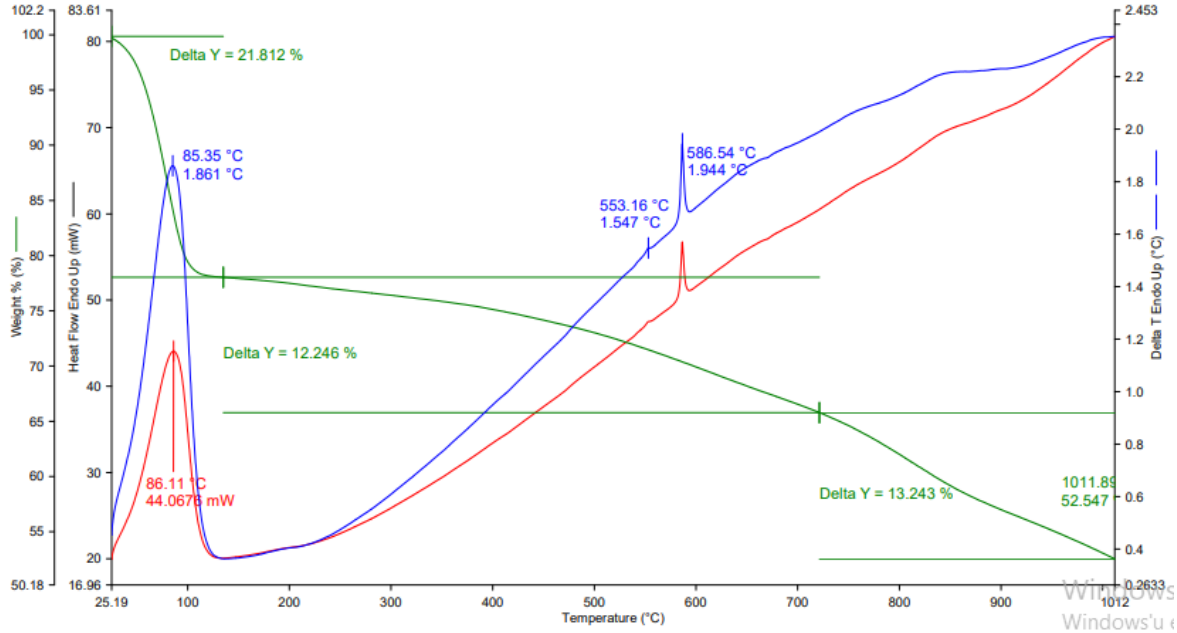
Şekil 8. 19. Çam talaşına ait STA görüntüsü



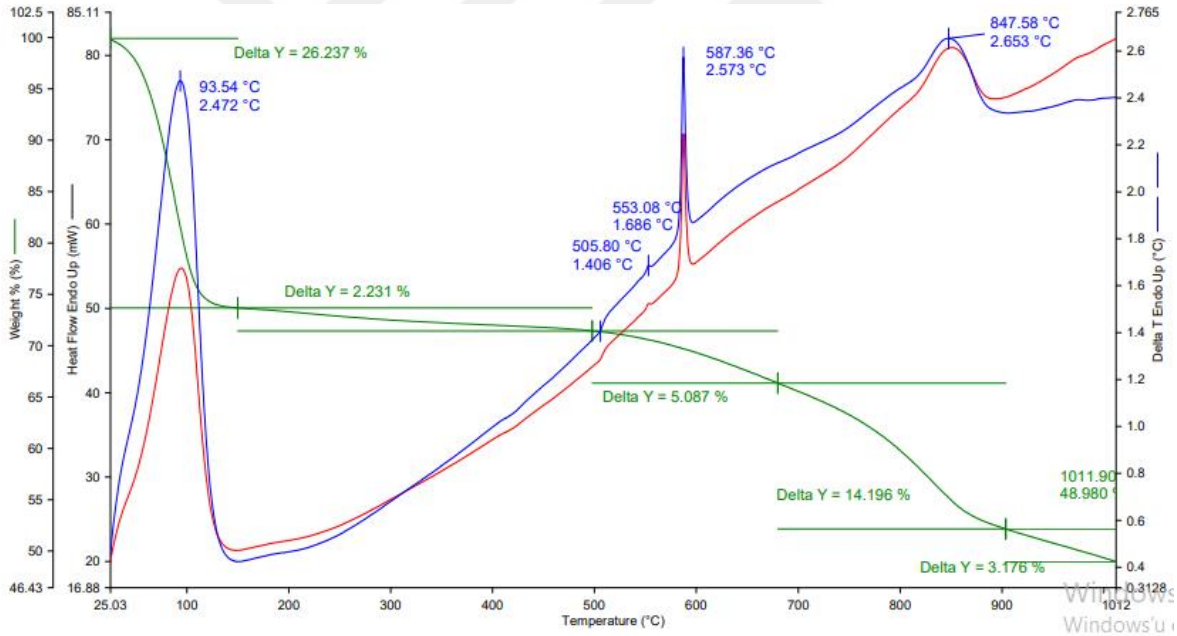
Şekil 8. 20. 2:1 400°C'de üretilen aktif karbona ait STA görüntüsü



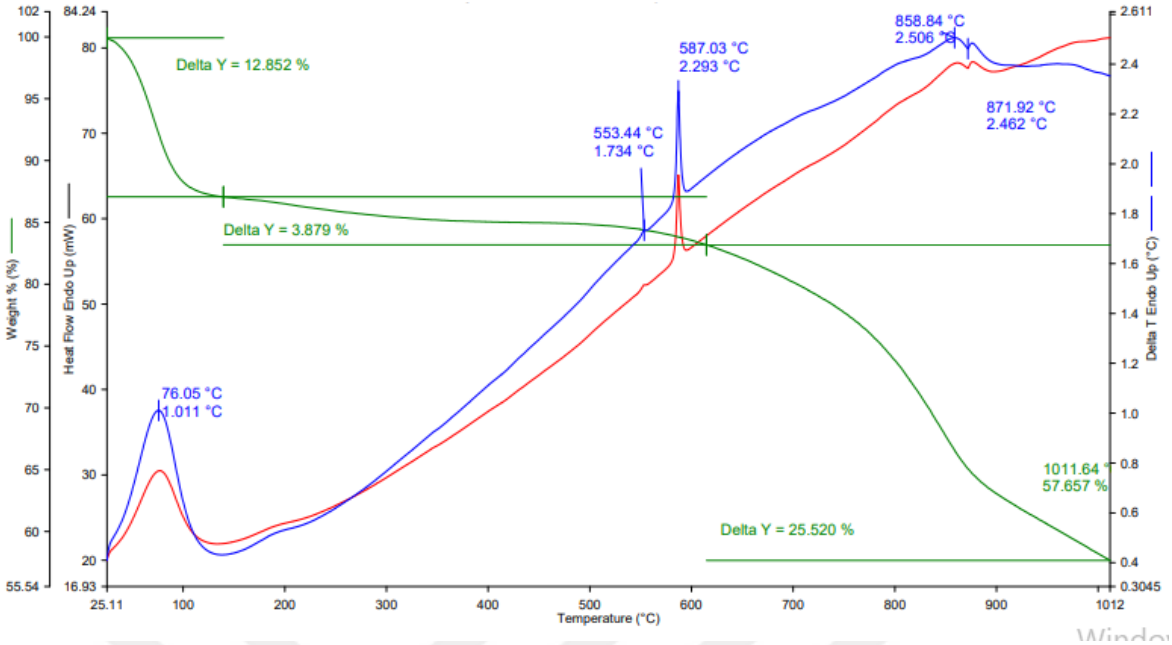
Şekil 8. 21. 3:1 400°C'de üretilen aktif karbonun STA görüntüsü



Şekil 8. 22. 4:1 400°C'de üretilen aktif karbonun STA görüntüsü



Şekil 8. 23. 4:1 500°C'de üretilen aktif karbonun STA görüntüsü



Şekil 8. 24. 4:1 600 °C'de üretilen aktif karbonun STA görüntüsü

Talaş örneğine ait STA görüntüleri incelendiğinde, 25-100°C arasında meydana gelen %4,281'lik azalış, uzaklaşan nem miktarını belirtmektedir ve 70°C'de ekzotermik bir pik gözükmektedir. Daha sonra 400°C'ye kadar olan % 69,262'lik azalış, selülozun bir kısmının ve hemiselülozun bozunması sonucu oluşan uçucu maddenin uzaklaşmasıyla açıklanabilir. Lignoselülozik yapının termal bozunması 200ºC'de başlar. 200 ile 260ºC sıcaklık aralığında hemiselüloz bozunur ve bunu 300ºC'de selülozun hızlı parçalanma reaksiyonları izlemektedir (Karakaş, 2017). Ayrıca 371°C'de ekzotermik bir pik oluştuğu gözlemlenmektedir. 400-550°C arasındaki %5,411'lik kütle azalması ve 518,03°C'de oluşan ekzotermik pik selüloz ve ligninin bozunmasıyla ilişkilendirilebilir. 550°C'den yaklaşık 1000°C'ye kadar %9,466'lık kütle azalması oluşmuştur. 553,10 °C ve 587,65°C'de ekzotermik pikler görülmektedir. Tüm bunlar lignin maddesinin bozunmasıyla ilişkilendirebilir.

Aktif karbonların STA görüntüleri incelendiğinde, 25-150°C aralığında H-2-400, H-3-400, H-4-400, H-4-500 ve H-4-600 maddeleri için sırasıyla ağırlık kayıpları %16,456, %17,101, %21,81, %26,23, %12,852 olarak görülmektedir. Nem ve uçucu maddelerin uzaklaşması ağırlık kayıplarının sebebi olarak gösterilebilir. Emdirme oranı artıkça, ağırlık kayıplarında da artış söz konusudur. DTA verileri incelendiğinde, 76,94 °C, 78,18 °C, 85,35 °C, 93,54 °C ve 76,05 °C'de ekzotermik pikler görülmektedir. İkinci aşamada 150-

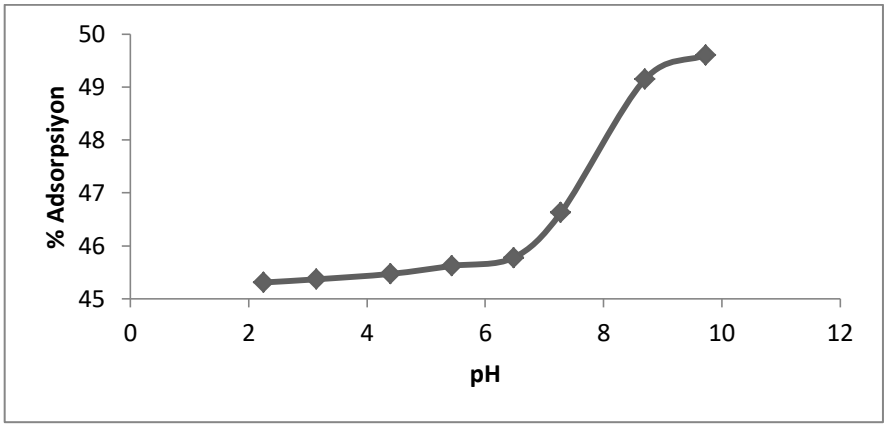
700^{o}C aralığında meydana gelen ağırlık kayıpları H-2-400, H-3-400 ve H-4-400 için sırasıyla %14,655, %17,101 ve %21,81 olarak elde edilmiştir. Bu sıcaklık aralığında uçucu bileşenler uzaklaştırılmıştır. H-4-500 ve H-4-600 için ise 150-600^{o}C aralığında sırasıyla %2,231 ve %3,879 kütle kayıpları meydana gelmiş, 600-1000^{o}C aralığında ise sırayla %22,459 (yaklaşık) ve %25,520 ağırlık kayıpları meydana gelmiştir. Bu sıcaklık aralığında lignin bozunması gerçekleştiği düşünülmektedir. 600^{o}C üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşen bozunmalara, kalan organik madde veya charın gazifikasyon reaksiyonlarının sebep olduğu düşünülmektedir. Selüloz 500^{o}C'den daha düşük sıcaklıklarda bozunduğu için 500^{o}C ve 600^{o}C karbonizasyon sıcaklıklarında selülozun neredeyse tamamı kaybolmaktadır (Correa vd., 2017).

8.8. Adsorpsiyon Çalışmalarından Elde Edilen Sonuçlar

H-4-400 örneği ile metilen mavisi adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve izleyen alt bölümlerde sonuçları verilmiştir. H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlar içerisinde H-4-400 kodlu aktif karbon en yüksek yüzey alanına sahip olduğu için çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarında H-4-400 kodlu aktif karbon kullanılmıştır. Deneylerde çözeltinin başlangıç pH'ı, karıştırma süresi, sıcaklığın etkisi ve adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır.

8.8.1. Başlangıç pH'ının adsorpsiyon üzerine etkisi

Üretilen aktif karbonun 0,1 g'ı üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu, 250 mg/L başlangıç derişiminde, 2-10 pH aralığında, çalkalayıcılı su banyosunda 25^{o}C'de ve 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Çalışma eğrisi kullanılarak UV ölçümü sonucunda adsorpsiyon miktarı belirlenmiştir Metilen mavisi çözeltisinin pH ayarlamasında 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. pH'ın metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi Çizelge 8.5 ve Şekil 8.25'te verilmiştir.



Şekil 8. 25. Çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine başlangıç pH'ının etkisi

Çizelge 8. 5. Çözelti pH'ının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi

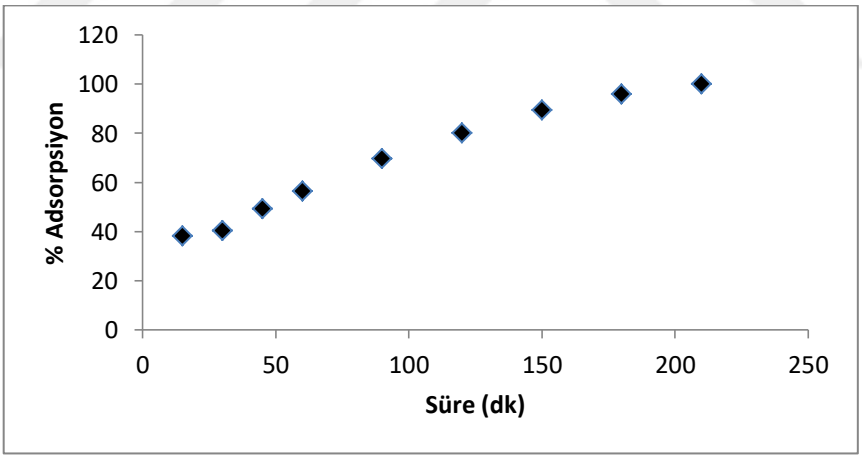
pH	C_e (mg/L)	% Giderim	Q_e (mg/g)
2,25	136,73	45,31	56,63
3,15	136,58	45,37	56,71
4,4	136,33	45,47	56,84
5,44	135,95	45,62	57,02
6,48	135,56	45,78	57,22
7,28	133,43	46,63	58,28
8,7	127,13	49,15	61,43
9,73	125,98	49,61	62,01

pH değeri, çözeltideki metilen mavisi ve aktif karbon yüzeyleri arasındaki elektrostatik etkileşimleri (itme ya da çekme) etkilediği için aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi büyük ölçüde pH değerine bağlıdır. Çizelge 9.1 ve Şekil 9.1 incelendiğinde 2-7 pH değerinde adsorpsiyon çok fazla etkilenmemiştir. Ancak pH değeri 7-9 arasında adsorpsiyon kapasitesi ile % giderim değerleri bir miktar artış göstermiştir. En düşük 2,25 pH değerinde adsorpsiyon kapasitesi 56,63 mg/g iken pH değeri 9,73 olduğunda adsorpsiyon kapasitesi 62,01 mg/g olarak elde edilmiştir. 2-6 gibi düşük pH değerlerinde düşük adsorpsiyon kapasitesi değerleri elde edilmesi, metilen mavisinin büyük kısmının iyonlarına ayrılmamış halde bulunması ve aktif karbon yüzeyinin pozitif yüklü olmasıyla açıklanabilir. Katyonik bir boya olan metilen mavisi ile aktif karbon arasında oluşan elektrostatik itme kuvveti adsorpsiyon kapasitesini azaltmaktadır. pH değerinin artması ile adsorpsiyon kapasitesinin de artması, yüzeyin negatif yüklenmesi ve

metilen mavisi ile aktif karbon yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim kuvveti ile açıklanabilir (Salazar-Rabago vd., 2017)

8.8.2. Karıştırma süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi

Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini belirlemek amacıyla sözde I. mertebeden ve sözde II. mertebeden kinetik modelleri uygulanmıştır. Deneyler orijinal pH değerinde gerçekleştirildiği için pH ayarlaması yapılmamıştır. 250 mg/L derişiminde metilen mavisi çözeltileri hazırlanarak 50 ml'lik erlenlere 0,1 g adsorban konulmuştur. Sıcaklığın 25^{o}C, karıştırma hızının 700 rpm olarak belirlendiği çalışmada, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 ve 210 dk sürelerinde çalışılmıştır ve 3.5 saatin sonunda denge haline ulaşıldığı saptanmıştır. 3,5 saatin sonunda boyarmadde gideriminin %100 olduğu belirlenmiştir. Çizelge 8.6'da ise herhangi bir t anında çözeltide kalan metilen mavisi derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri, Şekil 8.26'da ise zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değerleri verilmiştir.



Şekil 8. 26. Zamana bağlı % adsorpsiyon miktarı

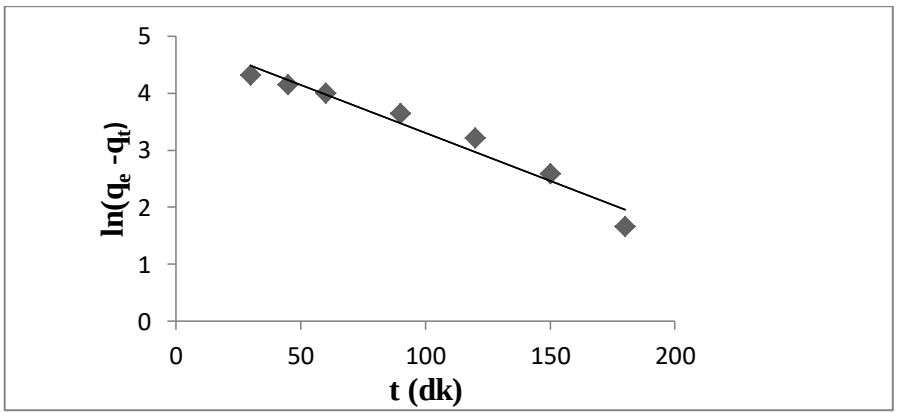
Çizelge 8. 6. Herhangi bir t anında çözeltide kalan metilen mavisi derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri

Süre (dk)	**C_t (mg/L)**	**q_e (mg/g)**
15	154,24	47,88
30	149,27	50,36
45	126,6	61,7
60	108,9	70,55
90	75,98	87,01
120	49,58	100,21
150	26,60	111,7
180	10,45	119,77
210	0	125

Çizelge 8.6.'da görüldüğü üzere temas süresi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi giderek artmaktadır. 3,5 saat sonunda 125 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir.

8.8.2.1. Sözde I. mertebeden hız ifadesi

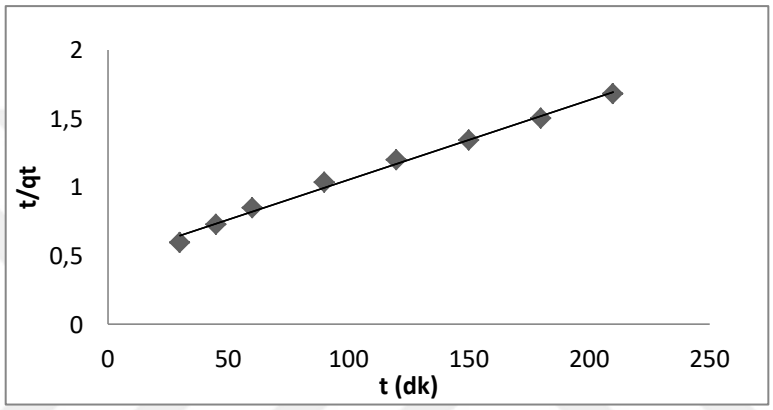
Metilen mavisinin aktif karbona adsorpsiyonunda, birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitleri eşitlik 4.13'ten yararlanarak zamana karşı ln(qe-qt) değerlerinin grafiğinden (Şekil 8.27) elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır. Elde edilen k_1 değerleri ve korelasyon sabitleri Çizelge 8.7'te verilmiştir.



Şekil 8. 27. Sözde I. mertebeden kinetik model

8.8.2.2. Sözde II. mertebeden hız ifadesi

İkinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitini tayin etmek için, Eşitlik 4.16'dan yararlanılarak zamana karşı t/qt değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 9.4). Elde edilen doğrunun denklemi, eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan hız sabiti k_2 ve q_e değerleri Çizelge 8.7'de sunulmuştur.



Şekil 8. 28. Sözde II. mertebeden kinetik model

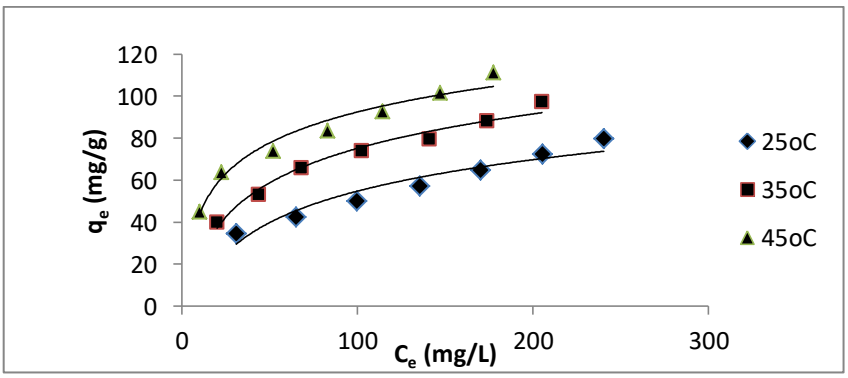
Çizelge 8.7'de görüldüğü üzere sözde II. Mertebeden kinetik modeline ait korelasyon katsayısı, sözde I. mertebeden elde edilen korelasyon katsayısından daha yüksek görünmekle birlikte iki değer de 0,95'in üzerindedir. Deneysel q_e değerine sözde I. mertebe kinetik modelden hesaplanan q_e değeri daha yakındır Bu durumda H-4-400 aktif karbonu üzerine sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu için sözde I. mertebeden kinetik model uygundur.

Çizelge 8. 7. Çözeltiden metilen mavisi adospsiyonuna ait kinetik model sabitleri

Sözde I. Mertebeden kinetik model	
R^2	0,9585
k_1	0,0168 dk^{-1}
q_e	141,91
Sözde II. mertebeden kinetik model	
R^2	0,994
k_2	0,4738 g/mg.dk
q_e	172,41 mg/g
q_e(deneysel)	125 mg/g

8.8.3. Başlangıç derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi

Sıcaklığın birim adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarı üzerine etkisi seçilen 3 farklı sıcaklık değeri (25, 35 ve 45 ^{0}C) için incelenmiştir. Çalkalayıcılı su banyosunda gerçekleştirilen deneyler, 140 rpm hızında 2 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Başlangıç metilen mavisi derişiminin 100-400 mg/L arasında değiştirilmesi ile elde edilen sonuçlar Şekil 8.29'da verilmiştir.



Şekil 8. 29. Sıcaklığın metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi

Çizelge 8. 8. Metilen mavisi boyarmaddesinin aktif karbona adsorpsiyonunda farklı sıcaklık ve farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerleri

25°C							
C_0 (ppm)	**100**	**150**	**200**	**250**	**300**	**350**	**400**
C_e (ppm)	30,95	65,11	99,75	135,56	170,31	205,43	240,42
q_e (mg/g)	34,5	42,44	50,12	57,21	64,84	72,28	79,79
%Adsorpsiyon	69,1	56,59	50,12	45,77	43,23	41,3	38,89
35°C							
C_e(ppm)	20,1	43,68	68,22	102,38	140,88	173,8	205,17
q_e (mg/g)	40	53,16	65,89	73,81	79,56	88,1	97,41
%Adsorpsiyon	79,9	70,88	65,9	59,05	53,04	50,34	48,71
45°C							
C_e (ppm)	9,98	22,57	52	83,06	114,4	146,9	177,3
q_e (mg/g)	45	63,71	74	83,47	92,8	101,5	111,3
% Adsorpsiyon	90	84,95	74	66,77	61,87	58,02	55,67

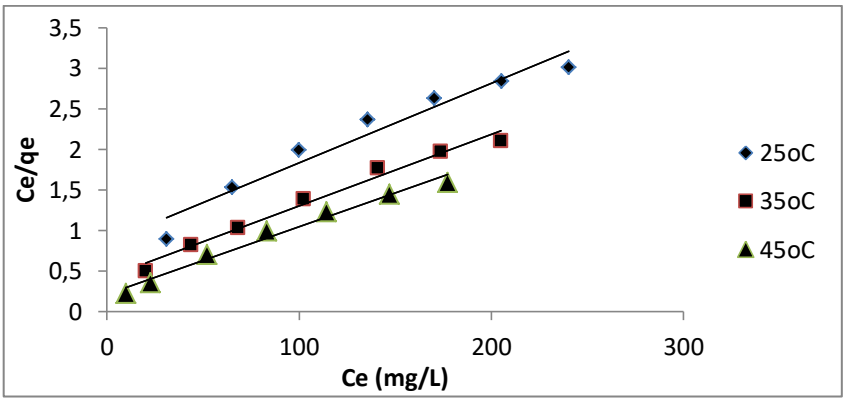
Çizelge 8.8'de belirtildiği üzere, başlangıç boyarmadde derişimi arttıkça birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı artmaktadır. Başlangıç konsantrasyonunun artması nedeniyle, katı ve sıvı fazlar arasındaki kütle transfer direncini aşacak bir itici güç sağlandığı için adsorpsiyon miktarı artar (Karagöz vd., 2008). Ancak başlangıç derişimi arttıkça % adsorpsiyon değerleri azalmaktadır. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi incelendiğinde, sıcaklık arttıkça birim adsorban kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarları ve % adsorpsiyon değerleri de artmaktadır. Örneğin 25°C'de 250 mg/L başlangıç derişiminde q_e ve % adsorpsiyon değerleri sırasıyla 57,21 mg/g ve %45,77 olarak elde edilirken, 35°C'de 73,81 mg/g ve % 59,05, 45°C'de ise 83,47 mg/g ve %66,77 olarak elde edilmiştir. Sıcaklığın artması, çözeltinin viskozitesini azalttığı için adsorban molekülünün dış sınır tabakası boyunca ve iç gözeneklerinde difüzyon hızı artar. (Ghasemi ve Asadpour, 2007). Ayrıca sıcaklık arttıkça boya moleküllerinin hareketliliği de artar ve adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi artmış olur. Artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon kapasitesinin artması, adsorpsiyonun endotermik bir süreç olduğunu gösterir (Bao ve Zhang, 2012).

8.8.4. Farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermleri

Adsorpsiyon süreci, adsorplanan maddenin adsorbana sorpsiyonu ve adsorbandan desorpsiyonu olmak üzere ikiye ayrılır. Sorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşit olduğunda adsorpsiyon süreci dinamik denge haline ulaşır (Kuang vd., 2020). Çalışmanın bu bölümünde üç farklı sıcaklık değerinde (25, 35 ve 45^{0}C) elde edilen deneysel q_e ve C_e değerleri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Adsorpsiyon sabitlerinin elde edilmesinde Langmuir ve Freundlich eşitliklerinin lineer şekillerinden yararlanılmıştır.

8.8.4.1. Langmuir izotermi

Üç farklı sıcaklık değerinde, Eşitlik 4.3'ten yararlanılarak C_e/q_e değerleri, C_e değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde eğrinin eğim ve kayması Langmuir sabitleri olan q_m ve b sabitlerini verir. Langmuir adsorpsiyon izotermleri Şekil 8.30'daki gibi elde edilmiştir. q_m ve b adsorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 8.9'da sunulmuştur.



Şekil 8. 30. Langmuir izotermleri

Çizelge 8. 9. Langmuir izoterm sabitleri

Langmuir İzoterm sabitleri				
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R_L	R^2
25^{o}C	102,04	0,011	0,26	0,95
35^{o}C	113,64	0,02	0,16	0,981
45^{o}C	120,48	0,039	0,09	0,98

Üç farklı sıcaklıkta elde edilen q_m (mg/g), b (L/mg) ve R_L Langmuir izoterm sabitleri, sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini, adsorpsiyon hızını ve adsorpsiyonun gerçekleşebilirliğini belirleyen sabitlerdir (Geçgel vd., 2013a). Çizelge 8.9'a göre, sıcaklık arttıkça maksimum adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 45^{o}C'de 120,48 mg/g olarak elde edilmiştir.

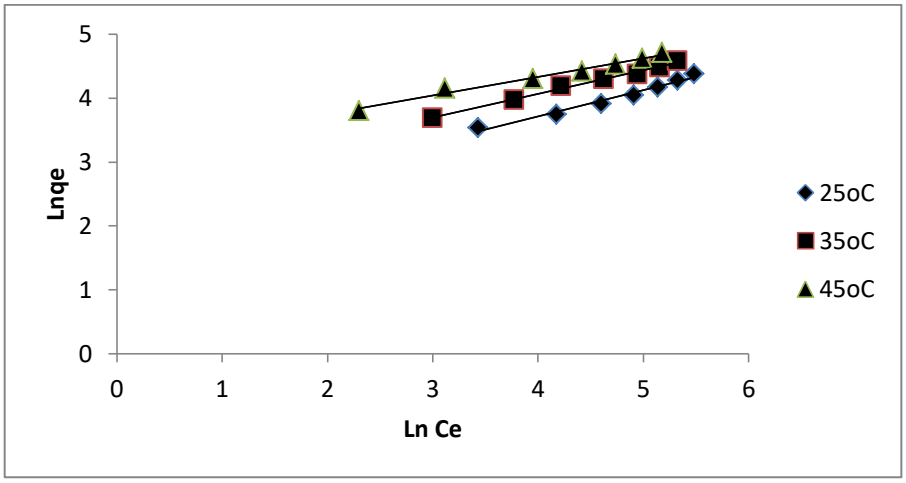
b sabiti, adsorban yüzeyinde bulunan aktif bölgelerin birbirlerine yakınlıkları ile alakalı, sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabittir. Sıcaklık arttıkça b sabiti de artmıştır.

R_L sabitinin 0 ve 1 arasında olması beklenmektedir. R_L değerleri 25^{o}C'de 0,26, 35^{o}C'de 0,16 ve 45^{o}C'de 0,09 olarak elde edilmiştir. Elde edilen R_L değerlerine göre adsorpsiyon elverişlidir.

Korelasyon sabitleri incelendiğinde maksimum korelasyon sabiti değeri 35^{o}C'de 0,981 olarak elde edilmiştir.

8.8.4.2. Freundlich izotermi

Eşitlik 4.8 ile ifade edilen Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli çok tabakalı adsorpsiyonun heterojen yüzeylerde gerçekleştiği varsayımına dayanır (Kuang vd., 2020). Buna göre adsorban yüzeyinde farklı türde adsorpsiyon noktaları bulunur ve bunlar homojen olarak dağılmamışlardır (Yılmaz ve Alagöz, 2019). Üç farklı sıcaklık değerinde Eşitlik 4.8 kullanılarak adsorpsiyon kapasitesini gösteren K_f ve adsorpsiyon şiddetini gösteren n değerleri bulunmuştur. 25, 35 ve 45 ^{0}C sıcaklıklarında elde edilen Freundlich izotermleri Şekil 8.31'de verilmiştir. Çizilen doğruların eğiminden hesaplanan K_f ve ordinatı kesme noktasından hesaplanan n adsorpsiyon sabitleri ile korelasyon katsayıları Çizelge 8.10'da gösterilmiştir.



Şekil 8. 31. Freundlich izotermleri

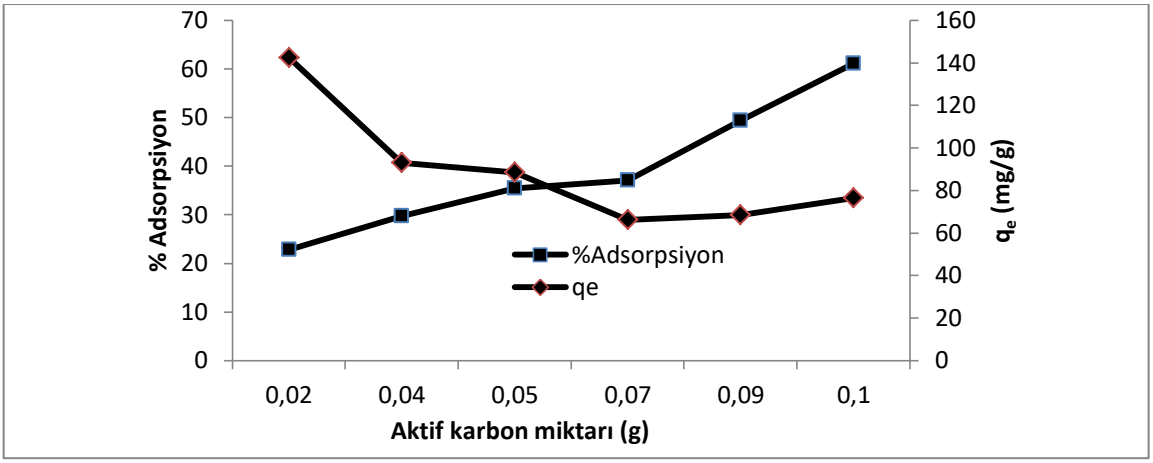
Çizelge 8. 10. Freundlich İzoterm sabitleri

Freundlich İzoterm sabitleri			
	K_f (mg/g)	N	R^2
25°C	18,02	2,45	0,97
35°C	23,27	2,70	0,99
45°C	33,85	3,44	0,98

Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden K_f değerleri incelendiğinde en yüksek K_f değerinin 45°C'de 33,85 mg/g olarak elde edildiği görülmüştür. Adsorpsiyon şiddetinin göstergesi olan n değerleri ise tüm sıcaklık değerleri için 1'den büyük olup, geniş bir derişim aralığında iyi bir adsorpsiyonu ifade etmektedir. Genellikle n değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir. Maksimum n sabiti değeri, 45°C'de 3,44 olarak elde edilmiştir. Korelasyon sabiti değerleri incelendiğinde maksimum korelasyon sabiti 35°C'de 0,99 olarak elde edilmiştir.

8.8.5. Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi

Adsorban miktarı adsorpsiyon performansını etkileyen önemli bir parametredir. 250 mg/L derişiminde 50 mL'lik metilen mavisi çözeltileri 0,02-0,1 g arasında değişen miktarlarda aktif karbon ile 25 °C' de 140 rpm hızında çalkalamalı su banyosunda 2 saat boyunca temas ettirilmiştir. Çizelge 8.11 ve Şekil 8.32'de farklı adsorban miktarına karşı birim adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarı ve % adsorpsiyon miktarı gösterilmektedir.



Şekil 8. 32. Adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan metilen mavisi derişimleri ve % adsorpsiyon miktarı

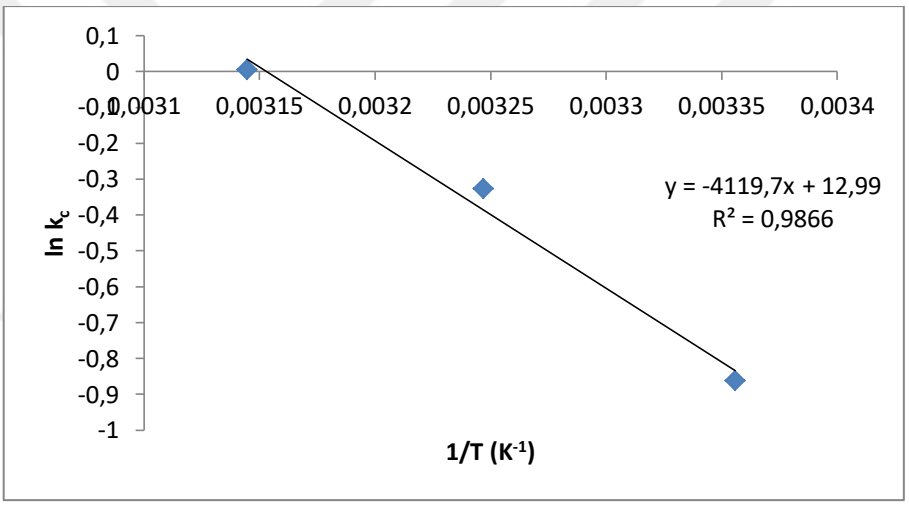
Çizelge 8. 11. Adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan metilen mavisi derişimleri ve % adsorpsiyon miktarı

Adsorban Miktarı (g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	% Adsorpsiyon
0,02	193,06	142,36	22,78
0,04	175,67	92,92	29,73
0,05	161,38	88,62	35,45
0,07	157,34	66,18	37,1
0,09	126,6	68,55	49,36
0,1	97,1	76,45	61,16

Şekil 8.32'de görüldüğü üzere adsorban miktarı 0,02 g olarak seçildiğinde % adsorpsiyon miktarı %22,78, 0,1 g seçildiğinde ise %61,16 olarak elde edilmiştir. Bu durum adsorban yüzeyinin artması ve daha çok adsorpsiyon bölgesi oluşumuyla ilişkilendirilebilir. Artan adsorban miktarıyla % adsorpsiyon değerlerinin artmasına karşın, adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. 0,02 g adsorban kullanıldığında adsorpsiyon kapasitesi değeri 142,36 mg/g iken, 0,1 g adsorban kullanıldığında adsorpsiyon kapasitesi değeri 76,45 mg/g'a azalmıştır. Metilen mavisinin adsorban yüzeyinde birikmesi ve buna bağlı olarak difüzyon yolunun uzaması nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı düşünülmektedir (Zhu vd., 2009).

8.8.6. Termodinamik Parametreler

Çeşitli sıcaklıklarda ve derişimlerde gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen denge sabiti K_c değerleri, eşitlik 4.19 kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 8.12'de verilmiştir. Adsorpsiyon sürecinin entalpisini ve entropisini hesaplamak için K_c değerlerinin doğal logaritmaları alınarak Eşitlik 4.20'ye göre 1/T'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle (bkz. Şekil 8.33) oluşan doğrunun eğiminden ΔH^0 (entalpi değişimi) ve kesişim noktasından da ΔS^0 (entropi değişimi) hesaplanmıştır. ΔH^0 ve ΔS^0 'nin hesaplanmasının ardından Eşitlik 4.18 kullanılarak standart Gibbs serbest enerji değişimi değerleri de hesaplanmış ve tüm sonuçlar Çizelge 8.13'te verilmektedir.



Şekil 8. 33. Aktif karbon üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda Von't Hoff grafiği

Çizelge 8. 12. Farklı sıcaklıklarda elde edilen Kc değerleri

Sıcaklık (°C)	Kc
25	0,42
35	0,72
45	1,0049

Çizelge 8. 13. Hesaplanan termodinamik parametreler

ΔG^o (kj/mol)			ΔH^o (kj/mol)	ΔS^o (kj/mol.K)
298 K	308 K	318 K	34,251	0,108
2,067	0,987	-0,093		

25, 35 ve 45 °C için elde edilen Gibbs serbest enerjisi değerleri sırasıyla 2,067 kj/mol, 0,987 kj/mol ve -0,093 kj/mol olarak elde edilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte ΔG^o değerlerinin azalması, adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebileceğini gösterir. Negatif ΔG^o değeri ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebileceğini ifade eder. ΔH^o değerinin pozitif olması, adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve adsorpsiyon türünü belirlemektedir. Adsorpsiyon entalpi değerinin 2,1-20,9 kj/mol aralığında olması, fiziksel adsorpsiyon gerçekleştiğini ifade eder. Kimyasal adsorpsiyon ise yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Çizelge 9.9'a göre fiziksel adsorpsiyon gerçekleşmiştir. ΔS^o değerinin pozitif olması, adsorpsiyon sürecinde adsorplanan-çözelti arasında düzensizliğin arttığını göstermektedir (Lin vd., 2008).

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Karaçam ağacı talaşından fosforik asit (H_3PO_4) kimyasal aktivasyonu ile çeşitli koşullarda aktif karbon üretilmiş ve üretilen aktif karbonların karakterizasyonu gerçekleştirilmiş, çözeltiden metilen mavisi giderimi için adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

9.1 Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu

Üretilen aktif karbonlar, BET yüzey alanı, gözenek boyut ve dağılımı, elementel analiz, SEM analizi, yüzey fonksiyonel grup analizi (FT-IR) ve simultane termal analiz (STA-TG/DTA) gibi çeşitli analitik işlemlerle karakterize edilmiştir.

Karaçam talaşının azot akışında, farklı sıcaklık ve emdirme oranlarında, gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucu elde edilen aktif karbonların verimi incelendiğinde, karbonizasyon sıcaklığı arttıkça aktif karbon verimi azalmaktadır. 2:1 emdirme oranındaki H_3PO_4 aktivasyonunda 400^oC'de aktif karbon verimi % 40,4 iken 500^oC'de %38,2'ye, 600^oC'de ise %33,8'e düşmüştür. 4:1 emdirme oranında 400^oC, 500^oC ve 600^oC sıcaklıklarında elde edilen aktif karbon verimleri sırasıyla % 30,1, %29,3, %24,5 olarak elde edilmiştir. En yüksek aktif karbon verimi 2:1 emdirme oranında ve 400^oC'de elde edilmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak çam talaşında bulunan lignoselülozik maddenin yapısının bozunması, bunun yanında daha fazla uçucu maddenin uzaklaşması nedeniyle sıcaklık artışının aktif karbon verimini azalttığı düşünülmektedir. Ayrıca emdirme oranlarının artmasıyla da aktif karbon veriminin azaldığı gözlemlenmektedir.

Üretilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri incelendiğinde, tüm verilerin I. Tip izoterme uyduğu görülmektedir. Bu tür izotermler genelde mikro gözenekli katılar tarafından gösterilmektedir. Bazı izotermler $P/P^o>0,9$ olduğu bölgelerde artan bir eğim göstermektedirler. Bu durum daha geniş gözeneklerin oluştuğunu belirtmektedir.

Kimyasal aktivasyonda kullanılan fosforik asitin aktif karbonun yüzey alanı, gözenek hacmi ve yapısı gibi yüzey özelliklerine etkisini belirlemek için farklı sıcaklıklarda (400, 500 ve 600 °C) ve farklı emdirme oranlarında (2:1, 3:1 ve 4:1) çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, karbonizasyon sıcaklığı arttıkça yüzey alanı azalmaktadır. Örneğin sabit 2:1 emdirme oranında BET yüzey alanları 400^{o}C'de 975 m^2/g, 500^{o}C'de 720 m^2/g ve 600^{o}C'de 633 m^2/g olarak elde edilmiştir. Tüm emdirme oranlarında sıcaklığın artmasıyla BET yüzey alanı ve gözenek hacimleri azalmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre sıcaklık artışının şiddetli gazifikasyon reaksiyonlarının mikrogözenek yapısının bir kısmını bozundurmasına ve buna bağlı olarak BET yüzey alanının ve gözenek hacminin azalmasına sebep olduğu düşünülmektedir.

Aynı sıcaklıkta emdirme oranının aktif karbon yüzey alanına ve gözenek hacmine etkisi incelendiğinde, emdirme oranı arttıkça gözenek haciminin ve yüzey alanının arttığı gözlemlenmiştir. Örneğin 400^{o}C sabit sıcaklıkta 3:1 emdirme oranında yüzey alanı 1119 m^2/g, mikrogözenek hacmi 0396 cm^3/g, 4:1 emdirme oranında ise yüzey alanı 1378 m^2/g, mikrogözenek hacmi 0,498 cm^3/g olarak elde edilmiştir. Emdirme oranının artması fosforik asidin yapı içerisinde daha fazla bölgeye penetre olmasını ve bunun sonucu olarak yüzey alanlarının artmasını sağlamaktadır. Maksimum yüzey alanı ve mikrogözenek hacmi 4:1 emdirme oranında 400^{o}C'de 1378 m^2/g ve 0,498 cm^3/g olarak elde edilmiştir.

Üretilen aktif karbonların DFT yöntemi ile gözenek boyut dağılımları hesaplanmıştır. 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 ve Sing, 1982). Farklı emdirme oranlarında, 400, 500 ve 600 °C'de üretilen aktif karbonların Şekil 8.4-6'da verilen gözenek boyut dağılımları incelendiğinde 10-80 Å civarında piklerin oluştuğu gözlemlenmektedir. Bu durum üretilen aktif karbonların mikro ve mezogözenekli yapıda olduğunu göstermektedir.

Elementel analiz sonuçları incelendiğinde optimum koşullarda üretilen aktif karbonun karbon içeriğinin hammaddeye göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, hammaddenin karbon içeriğinin %50 iken aktif karbonun %62,3 olduğunu göstermektedir. Hidrojen ve oksijen içeriği incelendiğinde hammaddenin aktif karbona göre daha yüksek oranlara sahip olduğu belirlenmiştir. Hammaddenin hidrojen ve oksijen

içeriği sırayla %6,54 ve %43,36 iken aktif karbonun %3,58 ve %34,02 olduğu görülmüştür.

H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların FTIR spektrumları incelendiğinde hammaddede elde edilen bazı piklerin aktivasyon sonrasında kaybolduğu gözlemlenmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı ve emdirilen asidin etkisiyle selüloz ve hemiselülozun hidrolizi nedeniyle bu piklerin kaybolduğu düşünülmektedir. Ayrıca aynı emdirme oranında sıcaklık arttıkça karboksilik asit içeriğinin azaldığı belirlenmiştir.

Karaçam talaşının SEM fotoğrafları incelendiğinde yüzeyin gözeneksiz ve düz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Ancak aktivasyon işleminden sonra yapı değişmiştir. Aktivasyonu gerçekleştirilen karbonların dış yüzeylerinin girintili ve çıkıntılı bir yapıya sahip olmasının yanı sıra birçok oyuk ve gözeneğin oluştuğu görülmektedir. Karbonizasyon esnasında, kimyasal maddenin buharlaşması sonucunda gözenekler ve çeşitli oyuklar meydana gelmektedir. Ancak çok yüksek sıcaklıklarda şiddetli gazifikasyon reaksiyonlarının oluşması sebebiyle gözenekli yapı bozulmaktadır. H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu sonucu üretilen aktif karbonun oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. H_3PO_4'ün ham maddenin yapısını bozarak gözenekliliği arttırdığı açıkça görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların gözenekliliğinin sıcaklık artışıyla azaldığı söylenebilir. BET analizleri de bu durumu desteklemektedir.

Sonuç olarak, H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlar oldukça yüksek yüzey alanına ve mikro-mezogözenekli yapıya sahiptir. Kimyasal aktivasyon metoduyla üretilen aktif karbonların yüksek emdirme oranlarında daha yüksek yüzey alanına ve gözenekli yapıya sahip olması, ticari aktif karbonlarla rekabet edebilir olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara göre çam talaşının aktif karbon üretimi için uygun bir hammadde olduğu söylenebilir.

9.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

H-4-400 kodlu aktif karbon ile sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon kinetiği, çözeltinin

başlangıç pH'ının, aktif karbon miktarının, sıcaklığın ve metilen mavisi derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir.

İlk olarak adsorpsiyona pH etkisi incelenmiştir. 2-7 pH değerinde adsorpsiyonun çok fazla etkilenmediği, ancak pH değeri 7-9 arasında adsorpsiyon kapasitesi ile % adsorpsiyon değerlerinin bir miktar artış gösterdiği belirlenmiştir. En düşük 2,25 pH değerinde adsorpsiyon kapasitesi 56,633 mg/g iken pH değeri 9,73 olduğunda adsorpsiyon kapasitesi 62,01 mg/g olarak elde edilmiştir. Düşük pH değerlerinde düşük adsorpsiyon kapasitesi değerleri elde edilmesi, metilen mavisinin iyonlaşmamış halde bulunması ve aktif karbonun pozitif olarak yüklenmesiyle açıklanabilir. Katyonik bir boya olan metilen mavisi ile aktif karbon arasında oluşan elektrostatik itme kuvveti adsorpsiyon kapasitesini azaltmaktadır. pH değerinin artması ile adsorpsiyon kapasitesinin de artması, yüzeyin negatif yüklenmesi ve metilen mavisi ile aktif karbon yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim kuvveti ile açıklanabilir.

pH değerinin belirlenmesinin ardından adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Bu amaçla sözde I. mertebeden ve sözde II. mertebeden kinetik modelleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, H_3PO_4 aktivasyonu sonucu üretilen aktif karbon üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun 3,5 saatte dengeye geldiği, birim adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarının 125 mg/g'a, % adsorpsiyon miktarının ise %100'e ulaştığı görülmüştür. Kinetik modeller incelendiğinde H-4-400 kodlu aktif karbon üzerine çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon sürecinin sözde II. mertebeden kinetik eşitliğine uygun olduğu görülmüştür.

Sıcaklığın birim adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarı üzerine etkisi, farklı sıcaklıklarda ve farklı metilen mavisi derişimlerinde incelenmiştir. Başlangıç boyarmadde derişimi arttıkça birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı artmaktadır. Başlangıç konsantrasyonunun artması, katı ve sıvı fazlar arasındaki kütle transfer direncini aşacak bir itici güç sağladığı için adsorpsiyon miktarı artar (Karagöz vd., 2008). Ancak başlangıç derişimi arttıkça % adsorpsiyon değerleri azalmaktadır. Adsorpsiyona sıcaklık etkisi incelendiğinde, sıcaklık arttıkça birim adsorban kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarları ve % adsorpsiyon değerleri de artmaktadır. Örneğin 25^oC'de 250 mg/L başlangıç derişiminde q_e ve % giderim değerleri sırasıyla 57,21 mg/g ve

%45,77 olarak elde edilirken, 35^{o}C'de 73,81 mg/g ve % 59,05, 45^{o}C'de ise 83,47 mg/g ve %66,77 olarak elde edilmiştir. Sıcaklığın artması, çözeltinin viskozitesini azalttığı için adsorban molekülünün dış sınır tabakası boyunca ve iç gözeneklerinde difüzyon hızı artar. (Ghasemi ve Asadpour, 2007). Ayrıca sıcaklık arttıkça boya moleküllerinin hareketliliği de artar ve adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi artmış olur. Artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon kapasitesinin artması, adsorpsiyonun endotermik bir süreç olduğunu gösterir (Bao ve Zhang, 2012).

Çalışmalarda elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, Freundlich izoterm modelinin uygun olduğu belirlenmiştir. Freundlich izoterm modeline göre H-4-400 örneğinde sıcaklık arttıkça K_f sabitinin değeri artmış ve 45^{o}C'de 33,85 mg/g olarak elde edilmiştir. Adsorpsiyonun türünün fiziksel adsorpsiyon olması, Freundlich izoterm modeline uygunluğunu gösterir.

Çözeltiden metilen mavisi gideriminde adsorban dozunun etkisini incelemek için çeşitli miktarlarda aktif karbon ile metilen mavisi çözeltisi temas ettirilmiştir. Adsorban miktarı 0,02 g olarak seçildiğinde % adsorpsiyon miktarı %22,77, 0,1 g seçildiğinde ise %61,16 olarak elde edilmiştir. Bu durum adsorban yüzeyinin artması ve daha çok adsorpsiyon bölgesi oluşumuyla ilişkilendirilebilir. Artan adsorban miktarıyla % adsorpsiyon değerlerinin artmasına karşın, adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. 0,02 g adsorban kullanıldığında adsorpsiyon kapasitesi değeri 142,355 mg/g iken, 0,1 g adsorban kullanıldığında adsorpsiyon kapasitesi değeri 76,45 mg/g'a azalmıştır. Metilen mavisinin adsorban yüzeyinde birikmesi ve buna bağlı olarak difüzyon yolunun uzaması nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı düşünülmektedir.

H-4-400 kodlu aktif karbon üzerine çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon sürecinin termodinamik parametreleri olan entalpi (ΔH^{o}), entropi (ΔS^{o}) ve Gibbs serbest enerji (ΔG^{o}) değişimi değerleri belirlenmiştir. Hesaplanan ΔH^{o} değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu, ΔS^{o} değerlerinin pozitif olması ise adsorpsiyon süresince çözelti-adsorban ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Negatif ΔG^{o} değeri ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebileceğini ifade eder.

Yapılan bu çalışma, H-4-400 aktif karbon örneğinin çözeltiden metilen mavisi giderimi ve adsorpsiyon süreçleri için iyi birer adsorban olduğu sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Ucuz olması, kolay ulaşılabilir olması ve yenilenebilir olması karaçam talaşından aktif karbon üretimini, ekonomik kılmaktadır. Endüstrinin birçok alanında çeşitli boyalar, boyarmaddeler içeren atık su üretilmektedir ve bu atık sular çevre için oldukça zararlıdır. Bu sebeple aktif karbon adsorpsiyonu sadece laboratuvar ölçeğinde sınırlı kalmamalı, endüstriyel yatak tipi adsorpsiyon çalışmaları da gerçekleştirilmelidir. Ayrıca ekonomik olması açısından rejenerasyon çalışmaları gerçekleştirilmelidir. İklim değişikliğine bağlı olarak yağışların azalması, kuraklık tehlikesinin baş göstermesi, atık su arıtımını ve aktif karbon kullanımını günümüzde ve gelecekte çok daha önemli bir konuma yerleştirmektedir.

.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abd Rashid, R., Jawad, A.H., Azlan, M., Ishak, M., Kasım, N.N., 2018, $FeCl_3$-activated carbon developed from coconut leaves: characterization and application for methylene blue removal, Sains Malaysiana, 47(3): 603-610.

Açıkyıldız, M., Gürses, A., Karaca, S., 2014, Preparation and characterization of activated carbon from plant wastes with chemical activation, Microporous and Mesoporous Materials, 198: 45-49.

Ahmad, M.A., Alrozi, R., 2011, Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, Chemical Engineering Journal, 171(2): 510-516.

Akikol, İ., 2005, Farklı aktivasyon yöntemleriyle geliştirilen aktif karbonlar ile sudan ağır metal giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, s. 53.

Akyıldız, H., 2007, H_3PO_4 aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 115.

Akyürek, Ş., 2019, Isıl işlemin Karaçam (Pinus nigra JF var. şeneriana) odunu hücre ceperi bileşenleri ve kimyasal çözünürlükleri üzerine etkisinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 39.

Al-Ghouti, M.A., Da'ana, D.A., 2020, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, Journal of Hazardous Materials: 122383.

Álvarez-Torrellas, S., Muñoz, M., Zazo, J., Casas, J., García, J., 2016, Synthesis of high surface area carbon adsorbents prepared from pine sawdust-Onopordum acanthium L. for nonsteroidal anti-inflammatory drugs adsorption, Journal of Environmental Management, 183: 294-305.

Angin, D., 2014, Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride, Fuel, 115: 804-811.

Arslan, F., 2018, Fındık kabuğu ve ceviz kabuğunun pirolizi ile biyokömür üretimi ve sulu çözeltilerden ağır metal gideriminde adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, s. 187.

Atar, N., 2012, Sulu çözeltiden anyonik tekstil boyarmaddelerin, fosfatın ve nitratın bor endüstri atığı kullanarak kesikli ve sürekli sistemlerde adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, s. 132.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Aydın, A., 2009, Granül aktif karbon ile çözeltiden boyar madde adsorpsiyonu Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osman Gazi Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, s. 111.

Aygün, A., 2002a, Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 125.

Aygün, A., 2002b, Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 125.

Bagheri, N., Abedi, J., 2011, Adsorption of methane on corn cobs based activated carbon, Chemical Engineering Research and Design, 89(10): 2038-2043.

Bandosz, T.J., Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, 2006, Elsevier Science.

Bansal, R.C., Goyal, M., Activated carbon adsorption, 2005, CRC press.

Bao, Y. .,Zhang, G., 2012, Study of adsorption characteristics of methylene blue onto activated carbon made by Salix psammophila, Energy Procedia, 16: 1141-1146.

Bektaş, N., 2009, Modifiye Montmorillonitlerin Hazırlanması ve Adsorpsiyon Kinetiklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 75.

Ben-Mansour, R., Habib, M., Bamidele, O., Basha, M., Qasem, N., Peedikakkal, A., Laoui, T., Ali, M., 2016, Carbon capture by physical adsorption: materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations–a review, Applied Energy, 161: 225-255.

Benadjemia, M., Millière, L., Reinert, L., Benderdouche, N., Duclaux, L., 2011, Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves, Fuel Processing Technology, 92(6): 1203-1212.

Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., Sillanpää, M., 2013, An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications, Chemical Engineering Journal, 219: 499-511.

Biscoe, J., Warren, B., 1942, An x-ray study of carbon black, Journal of Applied Physics, 13(6): 364-371.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Bütün, M., 2006, Sulardaki kurşun iyonunun dolgulu kolonda atkestanesi ile adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 149.

Cardoso, B., Mestre, A.S., Carvalho, A.P., Pires, J., 2008, Activated carbon derived from cork powder waste by KOH activation: preparation, characterization, and VOCs adsorption, Industrial & Engineering Chemistry Research, 47(16): 5841-5846.

Climent, J., Chambel, M.R., Santos del Blanco, L., Martínez Valcuende, L., Alía, R., 2013 Esclareciendo la variación adaptativa entre subespecies y procedencias de Pinus nigra Arnold. in Proceedings of the 6th Spanish Forestry Congress, Vitoria-Gasteiz, Spain.

Correa, C.R., Otto, T., Kruse, A., 2017, Influence of the biomass components on the pore formation of activated carbon, Biomass and Bioenergy, 97: 53-64.

Çakmak, M.E., 2004, Basic blue 41 boyar maddesinin anaerobik ve aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, s. 73.

Çoruh, S., Geyikçi, F., Kılıç, E., Çoruh, U., 2014, The use of NARX neural network for modeling of adsorption of zinc ions using activated almond shell as a potential biosorbent, Bioresource technology, 151: 406-410.

Danish, M. .,Ahmad, T., 2018, A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 87: 1-21.

Dawood, S.A., 2013, Development and characterization of biomass based novel adsorbent in the removal of congo red dye by adsorption, Curtin University.

Demir, E. .,Yalçın, H., 2014, Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler, Turkish Journal of Scientific Reviews, 7(2): 70-79.

Demiral, İ., Şamdan, C.A., 2016, Preparation and characterisation of activated carbon from pumpkin seed shell using H_3PO_4, Anadolu Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik, 17(1): 125-138.

Demirbaş, Ö., 2001, Viktorya mavisinin perlit yüzeyine adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 52.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Döşemen, Y., 2009, Kestane kabuğundan aktif karbon üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 77.

Duman, O., 2012, Doğal nano killer ile atıksulardan Zn^{+2} ve Pb^{+2} ağır metallerinin giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 62.

Dumanlı, A., 2011, Alunit cevheri üzerinde bazı ağır metal iyonlarının adsorpsiyon davranışlarının incelenmesi ve modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 83.

Dutta, K., Mukhopadhyay, S., Bhattacharjee, S., Chaudhuri, B., 2001, Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction, Journal of Hazardous Materials, 84(1): 57-71.

Ekici, H.S., 2007, Kayısı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonla Sulardan Fosfat ve Bakır (II) Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 74.

Erim, Ü.C., 2018, Altın (III), gümüş (I) ve rodyum (III) iyonlarının poli (2-aminotiyofenol) polimeri ile adsorpsiyonu ve seçiciliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 105.

Erkey, C.,Supercritical fluids and organometallic compounds: from recovery of trace metals to synthesis of nanostructured materials, 2011, Elsevier.

Fırat, B., 2007, Atık sulardan kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının yumurta kabuğu ile uzaklaştırılması ve optimum koşulların belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 154s.

Gao, X., Wu, L., Li, Z., Xu, Q., Tian, W., Wang, R., 2018, Preparation and characterization of high surface area activated carbon from pine wood sawdust by fast activation with H_3PO_4 in a spouted bed, Journal of Material Cycles and Waste Management, 20(2): 925-936.

Gao, Y., Zhang, W., Yue, Q., Gao, B., Sun, Y., Kong, J., Zhao, P., 2014, Simple synthesis of hierarchical porous carbon from Enteromorpha prolifera by a self-template method for supercapacitor electrodes, Journal of Power Sources, 270: 403-410.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Geçgel, Ü., Özcan, G., Gürpınar, G.Ç., 2013a, Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Pea Shells (Pisum sativum), Journal of Chemistry, 2013: 1-9.

Geçgel, Ü., Özcan, G., Gürpınar, G.Ç., 2013b, Removal of methylene blue from aqueous solution by activated carbon prepared from pea shells (Pisum sativum), Journal of Chemistry, 2013:1-9.

Ghasemi, J., Asadpour, S., 2007, Thermodynamics' study of the adsorption process of methylene blue on activated carbon at different ionic strengths, The Journal of Chemical Thermodynamics, 39(6): 967-971.

Girgis, B.S., Smith, E., Louis, M.M., El-Hendawy, A.-N.A., 2009, Pilot production of activated carbon from cotton stalks using H_3PO_4, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 86(1): 180-184.

Girgis, B.S., Yunis, S.S., Soliman, A.M., 2002, Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation, Materials Letters, 57(1): 164-172.

González-García, P., 2018, Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82: 1393-1414.

Gregg, S., Sing, K., 1982, Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, London, Adsorption, surface area and porosity. 2nd ed. Academic Press, London.: -.

Gündoğdu, A., 2010, Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 197.

Gündüzoğlu, G., 2008, Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 133.

Güneş, S., 2016, Portakal (citrus sinensis l.) küspesinden üretilen aktif karbonun sulu çözeltilerden reaktif boyar madde adsorpsiyonunda kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 143.

Hadoun, H., Sadaoui, Z., Souami, N., Sahel, D., Toumert, I., 2013, Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H_3PO_4 chemical activation, Applied Surface Science, 280: 1-7.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A.B., Cansaran-Duman, D., Aras, S., 2012, Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları, Türkiye Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 69(1): 179-244.

Hesas, R.H., Arami-Niya, A., Daud, W.M.A.W., Sahu, J., 2013, Preparation and characterization of activated carbon from apple waste by microwave-assisted phosphoric acid activation: application in methylene blue adsorption, BioResources, 8(2): 2950-2966.

Hidayu, A., Mohamad, N., Matali, S., Sharifah, A., 2013, Characterization of activated carbon prepared from oil palm empty fruit bunch using BET and FT-IR techniques, Procedia Engineering, 68(2013): 379-384.

Jaouadi, M., 2020, Characterization of activated carbon, wood sawdust and their application for boron adsorption from water, International Wood Products Journal: 1-12.

Jun'ichi Hayashi, T.H., Katsuhiko Muroyama, Vincent G Gomes, 2002, Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K_2CO_3: preparation and characterization, Microporous and Mesoporous Materials, 55(1): 63-68.

Kan, T., Strezov, V., Evans, T., He, J., Kumar, R., Lu, Q., 2020, Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass: A review of variations in process factors and system structure, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 134: 110305.

Karagöz, S., Tay, T., Ucar, S., Erdem, M., 2008, Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, Bioresource technology, 99(14): 6214-6222.

Karakaş, G., 2017, Zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, s. 72.

Karapınar, H.S., 2018, Yenidünya (Erıobotrya japonica) çekirdeğinden aktif karbon üretimi ve özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü s. 191.

Kaya, R.H., 2011, Sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle Ni (II)nin giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 67.

Kayacan, S., 2007, Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü s. 73.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kayhan, Y., 2019, Tekstil boyası üretim prosesi atıksularının kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri ile arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, s. 109.

Kılıç, A., 2018, Kayısı çekirdeği ve badem kabuğu karışımından aktif karbon üretimi ve sulu ortamlardan boyar madde giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, s. 91.

Kılıç, M., 2015, Biyokütle esaslı karbon köpük üretimi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, s. 197.

Kılıç, M., 2009, Euphorbia rigida'dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 98.

Korkmaz, G., 2011, Biyokütlenin katalitik pirolizi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, s. 108.

Korkut, İ., 2019, İğde çekirdeğinden aktif karbon üretimi ve boyarmadde adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi , Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, s. 125.

Köseoğlu, E., 2020, Bazı meşcere özelliklerinin karaçam doğal gençlikleri üzerine etkisinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kastamonu Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, s. 49.

Kuang, Y., Zhang, X., Zhou, S., 2020, Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification, Water, 12(2): 587.

Kumar, A., Jena, H.M., 2016, Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (Euryale ferox) shell by chemical activation with H_3PO_4, Results in Physics, 6: 651-658.

Kumaş, C., 2015, Fındık kabuğundan aktif karbon elde edilmesinde fosforik asit ve bor kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Afton Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 110.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Lim, W.C., Srinivasakannan, C., Balasubramanian, N., 2010, Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 88(2): 181-186.

Lin, J., Zhan, S., Fang, M., Qian, X., Yang, H., 2008, Adsorption of basic dye from aqueous solution onto fly ash, Journal of Environmental Management, 87(1): 193-200.

Liu, K., 2013, Removal of Heavy Metal Ions and Diethylenetriamine Species from Solutions by Magnetic Activated Carbon, University of Alberta.

Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M.,Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Vol. 16. 2012 Springer Science & Business Media.

Lua, A.C., Yang, T., 2005, Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions, Journal of Colloid and Interface Science, 290(2): 505-513.

Luo, Y., Li, D., Chen, Y., Sun, X., Cao, Q., Liu, X., 2019, The performance of phosphoric acid in the preparation of activated carbon-containing phosphorus species from rice husk residue, Journal of Materials Science, 54(6): 5008-5021.

Manocha, S.M., 2003, Porous carbons, Sadhana, 28(1-2): 335-348.

Marsh, H. .,Reinoso, F.R.,Activated carbon, 2006, Elsevier.

McDougall, G., 1991, The physical nature and manufacture of activated carbon, Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 91(4): 109-120.

Menendez-Diaz, J., Martin-Gullon, I., Types of carbon adsorbents and their production, in Interface science and technology. 2006, Elsevier. s. 1-47.

Molina-Sabio, M., Rodrıguez-Reinoso, F., 2004, Role of chemical activation in the development of carbon porosity, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 241(1-3): 15-25.

Muñoz-González, Y., Arriagada-Acuña, R., Soto-Garrido, G., García-Lovera, R., 2009, Activated carbons from peach stones and pine sawdust by phosphoric acid activation used in clarification and decolorization processes, Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 84(1): 39-47.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Muñoz, Y., Arriagada, R., Soto-Garrido, G., García, R., 2003, Phosphoric and boric acid activation of pine sawdust, Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 78(12): 1252-1258.

Nabais, J.M.V., Laginhas, C.E.C., Carrott, P., Carrott, M.R., 2011, Production of activated carbons from almond shell, Fuel Processing Technology, 92(2): 234-240.

Neto, V.d.O.S., Raulino, G.S.C., Paulo de Tarso, C.F., Araújo-Silva, M.A., do Nascimento, R.F., 2013, Equilibrium and kinetic studies in adsorption of toxic metal ions for wastewater treatment, viewpoints, 7: 8.

Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., Verstraete, W., 2003, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, Chemosphere, 53(6): 655-665.

Nowicki, P., Pietrzak, R., 2010, Carbonaceous adsorbents prepared by physical activation of pine sawdust and their application for removal of NO_2 in dry and wet conditions, Bioresource technology, 101(15): 5802-5807.

Olivares-Marín, M., Fernández-González, C., Macías-García, A., Gómez-Serrano, V., 2006, Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with $ZnCl_2$, Applied Surface Science, 252(17): 5967-5971.

Orbak, İ., 2009, Aktif Karbon ile Çevre Kirletici Bazı Unsurların Giderilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü, s. 226

Oyar, B., 2020, Elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak atıksulardan boyarmadde gideriminin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, s. 36.

Ozer, C., Imamoglu, M., Turhan, Y., Boysan, F., 2012, Removal of methylene blue from aqueous solutions using phosphoric acid activated carbon produced from hazelnut husks, Toxicological & Environmental Chemistry, 94(7): 1283-1293.

Öden, M.K., 2015, Renkli atıksulardan endüstriyel atık malzeme (liç atığı) kullanılarak adsorpsiyon sisteminde boya giderimi, Doktora Tezi, Konya Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 195.

Örkün, Y., 2011, Fındık kabuğundan fiziksel ve kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, s. 106.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Özcan, Ö., 2014, Biyokütlenin yavaş piroliz yöntemiyle bozundurulması ve aktif karbon eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 88.

Özdemir, B., 2009, Aktif karbon üretim sürecinin termogravimetrik analiz ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, s. 103.

Özdemir, F.A., 2008, Atıksulardan boya giderimi için yeni bir yöntem, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 58.

Öztürk, N., 2019, Kitosan esaslı biyopolimerik adsorbanların sentezi ve boyar madde gideriminde kullanımının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul üniversitesi, Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, s. 120.

Paçacı, T., 2017, Aktive edilmiş doğal adsorbanlar ile sulu çözeltilerden boyar maddelerin giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 105.

Pallarés, J., González-Cencerrado, A., Arauzo, I., 2018, Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam, Biomass and Bioenergy, 115: 64-73.

Ray, S.S., Gusain, R., Kumar, N.,Carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification: Fundamentals and applications, 2020a, Elsevier.

Ray, S.S., Gusain, R., Kumar, N.,Carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification: Fundamentals and applications. 2020b Elsevier. 119-135.

Saha, P., Chowdhury, S., 2011, Insight into adsorption thermodynamics, Thermodynamics, 16: 349-364.

Salazar-Rabago, J.J., Leyva-Ramos, R., Rivera-Utrilla, J., Ocampo-Perez, R., Cerino-Cordova, F.J., 2017, Biosorption mechanism of Methylene Blue from aqueous solution onto White Pine (Pinus durangensis) sawdust: effect of operating conditions, Sustainable Environment Research, 27(1): 32-40.

Santoso, E., Ediati, R., Kusumawati, Y., Bahruji, H., Sulistiono, D., Prasetyoko, D., 2020, Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water, Materials Today Chemistry, 16: 100233.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sarıkaya, Y., 2011, Fizikokimya, Gazi Kitabevi, s. 638-640.

Sarpaşar, Z., 2019, Zeolitin manyetik Fe_3O_4 nanoparçacıklar ile modifikasyonu ve boyarmadde adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 53.

Sayın, Z.E., Kumaş, C., Ergül, B., 2016, Fındık kabuğundan aktif karbon üretimi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16(2): 409-419.

Schirmer, R.H., Adler, H., Pickhardt, M., Mandelkow, E., 2011, Lest we forget you—methylene blue…, Neurobiology of aging, 32(12): 2325. e2327-2325. e2316.

Sekirifa, M.L., Hadj-Mahammed, M., Pallier, S., Baameur, L., Richard, D., Al-Dujaili, A.H., 2013, Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 99: 155-160.

Sharma, Y.C., 2010, Optimization of parameters for adsorption of methylene blue on a low-cost activated carbon, Journal of Chemical & Engineering Data, 55(1): 435-439.

Srinivasakannan, C., Bakar, M.Z.A., 2004, Production of activated carbon from rubber wood sawdust, Biomass and Bioenergy, 27(1): 89-96.

Stavropoulos, G., Zabaniotou, A., 2005, Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue, Microporous and Mesoporous Materials, 82(1-2): 79-85.

Sun, Y., Yang, G., Zhang, J.-p., Wang, Y., Yao, M.-s., 2012, Activated carbon preparation from lignin by H_3PO_4 activation and its application to gas separation, Chemical Engineering & Technology, 35(2): 309-316.

Sych, N., Trofymenko, S., Poddubnaya, O., Tsyba, M., Sapsay, V., Klymchuk, D., Puziy, A., 2012, Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob, Applied Surface Science, 261: 75-82.

Şamdan, C.A., 2013, Kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi boya ve ağır metal gideriminde değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 174.

Şentürk, İ., Yıldız, M.R., 2020, Doğal ve aktive edİlen çam talaşı ile sucul çözeltiden adsorpsiyonla bazik sari 28 giderimi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 9(2): 746-759.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tantekin, T., 2006, Malatya tekstil fabrikalarında kullanılan çeşitli boyaların atık kaysıdan elde edilen aktif karbon ile adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 81.

Tayade, R.J., Natarajan, T.S., Bajaj, H.C., 2009, Photocatalytic degradation of methylene blue dye using ultraviolet light emitting diodes, Industrial & Engineering Chemistry Research, 48(23): 10262-10267.

Tiryaki, B., 2013, Selüloz, hemiselüloz ve ligninden aktif karbon üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü s. 124.

Tseng, R.-L., 2006, Mesopore control of high surface area NaOH-activated carbon, Journal of Colloid and Interface Science, 303(2): 494-502.

Tseng, R.-L., 2007, Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation, Journal of Hazardous Materials, 147(3): 1020-1027.

Uçar, S., Erdem, M., Tay, T., Karagöz, S., 2009, Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by $ZnCl_2$ activation, Applied Surface Science, 255(21): 8890-8896.

Uddin, M.T., Islam, M.A., Mahmud, S., Rukanuzzaman, M., 2009, Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, Journal of Hazardous Materials, 164(1): 53-60.

Uzun, I., 2008, Kavak ağacı artıklarından aktif karbon üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 99.

van Zuilen, M.A., Mathew, K., Wopenka, B., Lepland, A., Marti, K., Arrhenius, G., 2005, Nitrogen and argon isotopic signatures in graphite from the 3.8-Ga-old Isua Supracrustal Belt, Southern West Greenland, Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(5): 1241-1252.

Vargas, A.M., Cazetta, A.L., Martins, A.C., Moraes, J.C., Garcia, E.E., Gauze, G.F., Costa, W.F., Almeida, V.C., 2012, Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods, Chemical Engineering Journal, 181: 243-250.

Vergili, İ., 2006, Sulardan adsorpsiyonla organik madde gideriminin spektral absorpsiyon katsayisi (sak254) parametresiyle İzlenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 166.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Vermeeren, V., Wenmackers, S., Wagner, P., Michiels, L., 2009, DNA sensors with diamond as a promising alternative transducer material, Sensors, 9(7): 5600-5636.

Vernersson, T., Bonelli, P., Cerrella, E., Cukierman, A., 2002, Arundo donax cane as a precursor for activated carbons preparation by phosphoric acid activation, Bioresource technology, 83(2): 95-104.

Xu, J., Chen, L., Qu, H., Jiao, Y., Xie, J., Xing, G., 2014, Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H_3PO_4, Applied Surface Science, 320: 674-680.

Yagmur, E., Ozmak, M., Aktas, Z., 2008, A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy, Fuel, 87(15-16): 3278-3285.

Yağşi, N.U., 2004, Production and characterization of activated carbon from apricot stones, Msc Thesis, Middle East Technical University, Natural and applied science, p. 114.

Yakout, S.M., Hassan, M.R., El-Zaidy, M.E., Shair, O.H., Salih, A.M., 2019, Kinetic study of methyl orange adsorption on activated carbon derived from pine (Pinus strobus) sawdust, BioResources, 14(2): 4560-4574.

Yaman, E., 2018, Biyokütleden fenolik hidrokarbonlarca zengin değerli kimyasalların elde edilmesi, Doktora Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 231.

Yeganeh, M.M., Kaghazchi, T., Soleimani, M., 2006, Effect of raw materials on properties of activated carbons, Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology, 29(10): 1247-1251.

Yıldız, A., 2008, Reaktif azo boyanın kitosan ile adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Universitesi, Fen Bilimleri Enstitusu, s. 71.

Yıldız, C., 2013, Maxilon yellow 4GL boyar maddesinin bazı oksit mineralleri yüzeyine adsorpsiyonuna ait deneysel dizaynı ve optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 82.

Yılmaz, N., Alagöz, O., 2019, Nar Kabuklarından Kimyasal Aktivasyon ile Hazırlanan Aktif Karbon Üzerinde Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu, El-Cezeri Journal of Science and Engineering, 6(3): 817-829.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yorgun, S., Yıldız, D., 2015, Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H_3PO_4, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 53: 122-131.

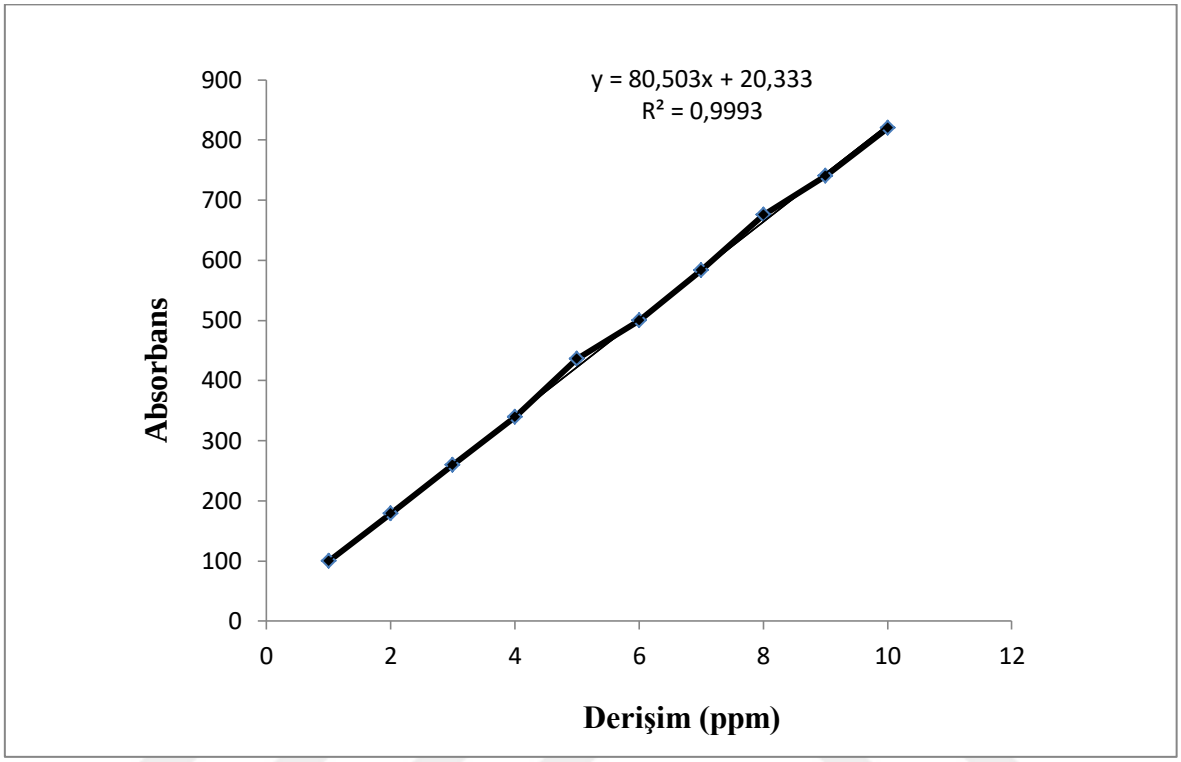
Yücel, C., 2019, Modifiye edilmiş montmorillonit kullanılarak boyar maddenin adsorpsiyonla giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, s. 55.

Zhi, L.L., Ibrahim, N.A., Hui, T.S., Zaini, M.A.A., Synthesis and characteristics of carbon-doped nanomaterials for dye removal, in Handbook of Advanced Approaches Towards Pollution Prevention and Control. 2021, Elsevier. s. 75-95.

Zhu, G., Xing, X., Wang, J., Zhang, X., 2017, Effect of acid and hydrothermal treatments on the dye adsorption properties of biomass-derived activated carbon, Journal of Materials Science, 52(13): 7664-7676.

Zhu, Y., Wang, D., Zhang, X., Qin, H., 2009, Adsorption removal of methylene blue from aqueous solution by using bamboo charcoal, Fresenius Environmental Bulletin, 18(3): 369-376.

EK AÇIKLAMALAR-A



Şekil A.1: Metilen mavisi adsorpsiyonu için çalışma doğrusu (λ=661 nm)