

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI AKTİVASYON YÖNTEMLERİNİN
AKTİF KARBON ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

Kim. Müh. Halil DERTLİ

F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ülker BEKER

Doç. Dr. Gülşahapet SAKOĞLU
Prof. Dr. Sabriye Pişkin

İSTANBUL, 2004

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTIMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii i
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. AKTİF KARBON.....	3
2.1 Aktif Karbonun Tarihçesi.....	3
2.2 Aktif Karbonun Özellikleri.....	4
2.2.1 Fiziksel Özellikleri.....	4
2.2.1.1 Yüzey Alanı.....	5
2.2.1.2 Gözeneklilik (Porozite).....	5
2.2.2 Kimyasal Özellikleri.....	7
2.3 Aktif Karbon Üretimi.....	9
2.3.1 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	11
2.3.2 Aktif Karbon Üretim Yöntemleri.....	15
2.3.2.1 Fiziksel Aktivasyon.....	15
2.3.2.2 Kimyasal Aktivasyon.....	18
2.4 Aktif Karbonun Kullanım Alanları.....	21
2.4.1 Sıvı Faz Uygulamaları.....	21
2.4.2 Gaz Faz Uygulamaları.....	23
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	25
3.1 Hammaddeler.....	25
3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	25
3.3 Deneyler.....	26
3.3.1 Karakterizasyon Deneyleri.....	26
3.3.1.1 Elementel Analiz.....	26
3.3.1.2 Boehm Titrasyonu.....	27
3.3.1.3 FT-IR.....	27
3.3.1.4 Elektron Mikroskobu.....	28
3.3.1.5 Gözeneklilik (Porozite) Ölçümleri.....	28
3.3.1.6 Yüzey Alanı Ölçümleri.....	30

3.3.1.7	Termogravimetrik Analiz TGA).....	31
3.3.2	Karbonizasyon Koşulları.....	31
3.3.2.1	Deney Düzenegi.....	32
3.3.3	Aktivasyon Koşulları.....	33
3.3.3.1	HNO ₃ Aktivasyonu.....	33
3.3.3.2	KOH Aktivasyonu.....	34
3.3.3.3	H ₃ PO ₄ Aktivasyonu.....	34
3.3.3.4	ZnCl ₂	34
4.	DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	36
4.1	Karbonizasyon Sıcaklığı Seçiminin Değerlendirilmesi.....	36
4.2	Aktivasyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi.....	39
4.2.1	Nitrik Asit Aktivasyonu.....	39
4.2.2	Potasyum Hidroksit Aktivasyonu.....	45
4.2.3	Fosforik Asit Aktivasyonu.....	49
4.2.4	Çinko Klorür Aktivasyonu.....	53
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	57
5.1	Sonuçlar.....	57
5.2	Öneriler.....	59
	KAYNAKLAR.....	61
	ÖZGEÇMİŞ.....	64

SİMGE LİSTESİ

p	Basınç
r	Gözenek yarıçapı
τ	Yüzey gerilimi
θ	Islatma açısı.
ΔH	Tepkime Isısı



KISALTMA LİSTESİ

BET	Brunauer-Emmet-Teller
FT-IR	Fourier Transform InfraRed
HCl	Hidroklorik Asit
H ₃ PO ₄	Fosforik Asit
HNO ₃	Nitrik Asit
K-5	N ₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş vişne çekirdeği
K-7	N ₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 973 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş vişne çekirdeği
KA-1	N ₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş ve % 20'lik HNO ₃ ile 368 K' de 4 saat aktive edilmiş vişne çekirdeği numunesi
KA-2	N ₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş ve % 20'lik HNO ₃ ile 368 K' de 8 saat aktive edilmiş vişne çekirdeği numunesi
KA-3	N ₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş ve % 20'lik HNO ₃ ile 368 K' de 12 saat aktive edilmiş vişne çekirdeği numunesi
KA-4	N ₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş ve % 20'lik HNO ₃ ile 368 K' de 16 saat aktive edilmiş vişne çekirdeği numunesi
KK-1	N ₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş , numune/ KOH oranı 1/1 olacak şekilde karıştırılan ve N ₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek aktive edilen vişne çekirdeği numunesi
KK-2	N ₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş , numune/ KOH oranı 1/2 olacak şekilde karıştırılan ve N ₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek aktive edilen vişne çekirdeği numunesi
KK-3	N ₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş , numune/ KOH oranı 1/3 olacak şekilde karıştırılan ve N ₂ atmosferinde 5 °C/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek aktive edilen vişne çekirdeği numunesi
KK-4	N ₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş , numune/ KOH oranı 1/4 olacak şekilde karıştırılan ve N ₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek aktive edilen vişne çekirdeği numunesi
KOH	Potasyum Hidroksit
KP-1	N ₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş , numune/H ₃ PO ₄ oranı 1/1 olacak şekilde karıştırılan ve N ₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek aktive edilen vişne çekirdeği numunesi

- KP-2 N₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş , numune/H₃PO₄ oranı 1/2 olacak şekilde karıştırılan ve N₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek aktive edilen vişne çekirdeği numunesi
- KP-3 N₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş , numune/H₃PO₄ oranı 1/3 olacak şekilde emprenye edilen ve N₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek aktive edilen vişne çekirdeği numunesi
- KP-4 N₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş , numune/H₃PO₄ oranı 1/4 olacak şekilde emprenye edilen ve N₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek aktive edilen vişne çekirdeği numunesi
- KZ-1 N₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş , numune/ZnCl₂ oranı 1/1 olacak şekilde emprenye edilen ve N₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek aktive edilen vişne çekirdeği numunesi
- KZ-2 N₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş , numune/ZnCl₂ oranı 1/2 olacak şekilde emprenye edilen ve N₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek aktive edilen vişne çekirdeği numunesi
- KZ-3 N₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş , numune/ZnCl₂ oranı 1/3 olacak şekilde emprenye edilen ve N₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek aktive edilen vişne çekirdeği numunesi
- KZ-4 N₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle karbonize edilmiş , numune/ZnCl₂ oranı 1/4 olacak şekilde emprenye edilen ve N₂ atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek aktive edilen vişne çekirdeği numunesi
- NaOH Sodyum Hidroksit
- Na₂CO₃ Sodyum Karbonat
- NaHCO₃ Sodyum Bikarbonat
- SEM Scanning Electron Microscope
- TGA Termogravimetrik Analiz
- THM Trihalometan
- ZnCl₂ Çinko Klorür

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Grafitik tabakaların düzeni.....	5
Şekil 2.2	Aktif karbonda bulunan porlar.....	7
Şekil 2.3	Aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar.....	10
Şekil 2.4	Fiziksel aktivasyon akım şeması.....	15
Şekil 2.5	Kimyasal aktivasyon akım şeması.....	19
Şekil 3.1	Deney düzeneği.....	32
Şekil 3.2	HNO ₃ aktivasyonu deney düzeneği.....	33
Şekil 4.1	Vişne çekirdeğine ait TG grafiği.....	36
Şekil 4.2	K-5 ve K-7 numunelerine ait FT-IR grafikleri.....	37
Şekil 4.3	K-5 ve K-7 numunelerine ait SEM fotoğrafları.....	38
Şekil 4.4	HNO ₃ aktivasyonu ile üretilen numunelere ait ortalama gözenek çapları.....	40
Şekil 4.5	HNO ₃ aktivasyonu ile üretilen numunelere ait toplam gözenek hacimleri.....	40
Şekil 4.6	HNO ₃ aktivasyonu ile üretilen numunelere ait yüzey alanları.....	41
Şekil 4.7	HNO ₃ aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara ait FT-IR grafikleri.....	43
Şekil 4.8	HNO ₃ aktivasyonu ile üretilen numunelere ait SEM fotoğrafları.....	44
Şekil 4.9	KOH aktivasyonu ile üretilen numunelere ait ortalama gözenek çapları.....	45
Şekil 4.10	KOH aktivasyonu ile üretilen numunelere ait toplam gözenek hacimleri.....	46
Şekil 4.11	KOH aktivasyonu ile üretilen numunelere ait yüzey alanları.....	46
Şekil 4.12	KOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara ait FT-IR grafikleri.....	47
Şekil 4.13	KOH aktivasyonu ile üretilen numunelere ait SEM fotoğrafları.....	48
Şekil 4.14	H ₃ PO ₄ aktivasyonu ile üretilen numunelere ait ortalama gözenek çapları.....	49
Şekil 4.15	H ₃ PO ₄ aktivasyonu ile üretilen numunelere ait toplam gözenek hacimleri.....	49
Şekil 4.16	H ₃ PO ₄ aktivasyonu ile üretilen numunelere ait yüzey alanları.....	50
Şekil 4.17	H ₃ PO ₄ aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara ait FT-IR grafikleri.....	51
Şekil 4.18	H ₃ PO ₄ aktivasyonu ile üretilen numunelere ait SEM fotoğrafları.....	52
Şekil 4.19	ZnCl ₂ aktivasyonu ile üretilen numunelere ait ortalama gözenek çapları.....	53
Şekil 4.20	ZnCl ₂ aktivasyonu ile üretilen numunelere ait toplam gözenek hacimleri.....	53
Şekil 4.21	ZnCl ₂ aktivasyonu ile üretilen numunelere ait yüzey alanları.....	54
Şekil 4.22	ZnCl ₂ aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara ait FT-IR grafikleri.....	55
Şekil 4.23	ZnCl ₂ aktivasyonu ile üretilen numunelere ait SEM fotoğrafları.....	56

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Ticari aktif karbon üretiminde kullanılan başlangıç maddeleri.....	12
Çizelge 2.2	Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerin özellikleri.....	14
Çizelge 2.3	Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler.....	18
Çizelge 2.4	Aktif karbonun çözücü geri kazanımında kullanıldığı başlıca endüstriyel uygulamalar.....	24
Çizelge 3.1	Vişne çekirdeğinin elementel analizi.....	26
Çizelge 3.2	Vişne çekirdeğinin karakteristikleri.....	26
Çizelge 4.1	773 K ve 973 K’de karbonize edilmiş vişne çekirdeklerine ait Boehm titrasyon sonuçları.....	37
Çizelge 4.2	773 K ve 973 K’de karbonize edilmiş vişne çekirdeklerine ait Bet yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri.....	39
Çizelge 4.3	HNO ₃ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonların gözeneklilik değerleri.....	41
Çizelge 4.4	HNO ₃ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonlara ait Boehm titrasyonu sonuçları.....	42
Çizelge 4.5	KOH aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonların gözeneklilik değerleri.....	46
Çizelge 4.6	H ₃ PO ₄ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonların gözeneklilik değerleri.....	50
Çizelge 4.7	ZnCl ₂ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonların gözeneklilik değerleri.....	54
Çizelge 5.1	Deneysel çalışmalarla üretilen aktif karbonlara ait toplu sonuçlar.....	57

ÖNSÖZ

Gıda işleme proseslerinden işlem artığı olarak çıkan ve yapısında karbon içeren hammaddelerin geri kazanılarak değerlendirilmesi hem çevre kirliliğini önleme hem de ülke ekonomisine katkı sağlama açısından önem taşımaktadır.

Bu çalışmada aktif karbon üretimi için hammadde olarak seçilen vişne çekirdekleri kolaylıkla elde edilebilir veya her zaman bulunabilir nitelikte olup, meyve suyu işleme proseslerinden işlem artığı olarak çok fazla miktarda ve topluca çıkmaktadır. Bu maddelerin yakacak olarak kullanılmaları yerine aktif karbona dönüştürülmeleri önemli bir katma değer artışı yaratacak ve çok tüketilen bir endüstri girdisinin yerli kaynaklardan sağlanmış olması ülkemiz ekonomisine önemli katkıda bulunacaktır.

Farklı aktivasyon yöntemlerinin aktif karbon özelliklerine etkisi konulu tezimin başlangıcından sonuç aşamasına kadar, benden yardımlarını esirgemeyen ve çalışmalarım için her türlü imkanı sağlayan değerli Hocam Prof. Dr. Ülker Beker'e teşekkürü borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Ar.Gör.Dr. Yasemin Kalpaklı ve Ar.Gör. Dilek Duranoğlu'na teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında Sem fotoğraflarını çeken Teknisyen Hüseyin Sezer'e, yüzey alanı ölçümlerini gerçekleştiren Dr. Derya Erçikan ve çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen tüm mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen Öğr.Gör.Dr. Nezih Şatiroğlu'na ve Prof.Dr. Hasancan Okutan'a teşekkürü borç bilirim.

Yetişmemin her aşamasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Aktif karbonlar iç yüzey alanları ve gözenekliliği yüksek oranda arttırılmış karbon içerikli maddeler olup, bazen katı haldeki süngerler olarak da tarif edilmektedir. Son yıllarda, özellikle atıksu ve içme suyu arıtımında, gazlar ve sıvılardan kimyasal maddelerin adsorpsiyonu uygulamalarında aktif karbonların kullanımı artmıştır. Aktif karbonların bir diğer önemli endüstriyel kullanım alanı ise çözücülerin geri kazanımıdır. Gaz fazdaki uygulamalarda, aktif karbonlar çoğunlukla hava filtrelerindeki kullanımı ile sadece endüstride değil hava şartlandırma uygulamalarında da geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Bu yüzden yenilenebilir ve bolca bulunan kaynaklardan düşük maliyetli aktif karbonların üretimine yönelik artan ilgi, aktif karbonların bazı tarımsal yan ürünlerden de üretiminin önemini arttırmıştır.

Aktif karbonların üretimi çoğunlukla ardışık iki kademedен oluşur: Bunlar sırasıyla önce hammaddenin oksijensiz ortamda karbonizasyonu ve daha sonra karbonize edilmiş ürünün değişik yöntemlerle aktivasyonudur. Aktivasyon kademesi, iyi kontrol edilen şartlar altında istenilen dönüşüme varıncaya kadar gerçekleştirilebilir.

Bu çalışmanın amacı, vişne çekirdeklerinin pirolizi sonucu elde edilen ürünlerin özelliklerini belirlemek ve bu ürünler üzerinde değişik aktivasyon yöntemlerinin etkilerini araştırmaktır. Vişne çekirdeği bolca bulunabilen ve biyolojik olarak bozunabilen ucuz bir malzeme olup, aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Vişne çekirdekleri Türkiye’de vişne suyu üretimi sırasında oluşan ve bolca bulunan bir atıktır. Diğer biyokütle atıklarında olduğu gibi, vişne çekirdekleri de selüloz, hemisellülozlar ve lignin’den oluşur. Bu atıklar havasız ortamda ısıtıldıklarında operasyon şartlarına bağlı olarak katran, gazlar, yağlar gibi çok değişik piroliz ürünlerine dönüşürler.

Bu çalışmada hammadde olarak kullanılan vişne çekirdekleri birinci aşamada piroliz yöntemi ile karbonize edilmiş; ikinci aşamada ise HNO_3 , H_3PO_4 , KOH ve $ZnCl_2$ gibi kimyasallar kullanılarak kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur. Uygulanan kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının ve gözenek yapılarının gelişimi sağlanmıştır.

Deneylerde kullanılan ekipmanlar; silindirik sabit yataklı ve elektrikle ısıtılan bir piroliz reaktörü, sıcaklık kontrol ünitesi, akış ölçer, sıvı ve gaz ürünlerin uzaklaştırılması için su ile soğutulan bir yoğunlaştırıcıdır. İçersinde azot gazının sürükleyici olarak kullanıldığı reaktör, seçilen sonuç sıcaklık olan $773 K$ 'e, dakikada $5 K$ 'lik sabit bir sıcaklık artış hızı ile ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 120 dakika boyunca tutulmuştur. Her deney için 35 gram'lık bir biyokütle reaktöre beslenmiştir.

Aktivasyon şartları, üretilen aktif karbonların kalitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. HNO_3 , H_3PO_4 , KOH ve $ZnCl_2$ kullanılarak gerçekleştirilen aktivasyon deneyleri sonucu üretilen aktif karbonların gözenek yapılarının mikro gözenekler ve makro gözenekler şeklinde olduğu saptanmıştır. Bu kimyasallar arasında en iyi sonuçları veren potasyum hidroksit kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyonda, makro gözenek hacim ve çapında azalma, mikro gözenek çapında ise artış meydana gelmiştir.

Yapılan tüm deneylerde üretilen aktif karbonlar, azot BET yöntemi, civa porozimetresi, SEM ve FT-IR kullanılarak karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, kimyasal aktivasyon, BET yüzey alanı, gözenek yapısı.

ABSTRACT

Activated carbons are carbonaceous materials with highly developed internal surface area and porosity, sometimes described as solid sponges. In the last years, the use of activated carbons particularly in the treatment of wastewater and drinking water, in the applications of adsorbing chemicals from gases and liquids has been increased. Another important industrial use of activated carbons is the recovery of solvents. In case of gas phase applications, activated carbons are extensively used in air filters not only for industrial purposes but also for air conditioning applications as well. Due to the growing interest in low cost activated carbons produced from renewable and copious supplies, the production of activated carbons from several agricultural by-products has been gained much more importance nowadays.

The production of activated carbons frequently consists of two sequential steps: carbonization of the raw material in the absence of oxygen (pyrolysis), and then the activation of the carbonized product with different methods. The activation step can be carried out under well-controlled conditions until a desired conversion is reached.

The aim of this study is to determine the properties of the products, which were obtained from the pyrolysis of cherry stones and investigate the effects of different activation methods on these products. Cherry stone is an inexpensive, biodegradable material available in large quantities and can be used for the production of activated carbon. This is a very abundant waste product from the manufacture of cherry juice in Turkey. Being like most of other biomass residues, cherry stones are composed of cellulose, hemicelluloses and lignin. If it is heated in anaerobic conditions, they decompose to various pyrolysis products such as char, gases, and oils depending on the operating conditions.

In this study, cherry stones were used as precursor and in the first step they were carbonized by pyrolysis method while in the second step chemical activation was applied by using chemicals such as HNO_3 , H_3PO_4 , KOH and ZnCl_2 . As a result of the implementation of chemical activation the development of surface areas and pore structures of the obtained active carbons was provided.

The equipments used in the experiments are a cylindrical fix bed and electrically heated pyrolysis reactor, a temperature control unit, a flow meter and a water-cooled condenser for the removal of liquid/gas products. The reactor, which was purged by nitrogen gas was heated to the selected final temperature of 773 K by constant temperature increment rate of 5 K per minute and kept at this final temperature for a period of 120 minutes. For each experiment, 35 grams of biomass were fed to the pyrolysis reactor.

Activation conditions have a significant effect on the quality of the produced activated carbons. It was found that the pore structure of the active carbons produced from the activation experiments, which were conducted by using HNO_3 , H_3PO_4 , KOH and ZnCl_2 had micro pores and macro pores. Chemical activation by using potassium hydroxide, which obtained the best results among the others led to a decrease in macro pore volume and diameter and an increase in micro pore diameter.

All produced active carbons from all conducted experiments were characterized by using nitrogen BET method, mercury porosimeter, SEM and FT-IR.

Keywords: Activated carbon, chemical activation, BET surface area, pore structure.

1. GİRİŞ

Karbon kökenli her hammaddeden üretilebilen ve 300-2000 m² / g yüzey alanına sahip olan aktif karbon, geniş iç yüzey alanına ve farklı çaplardaki gözenek yapısına sahip olduğundan gaz ve sıvı fazdaki organik ve inorganik maddeleri adsorplama kapasitesi fazladır. Yapısındaki gözeneklerin dağılımı ve boyutu kontrol edilebildiğinden çok amaçlı bir adsorbandır. Bu nedenle, su arıtmadan gaz adsorpsiyonuna kadar birçok uygulamada adsorban olarak yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Sıvı ve gazların içindeki istenmeyen maddeleri alması ve kimyasalların saflaştırılması uygulama alanları içinde en önemlileridir. Aynı zamanda katalizör veya katalizör destekleyici olarak da kullanılmaktadır.

Yapısında karbon içeren doğal veya sentetik herhangi bir başlangıç maddesinden üretilebilen aktif karbonun ekonomik olabilmesi için, kolaylıkla elde edilebilen veya bulunabilen bir hammadde tercih edilmelidir. Toz, granül, fiber veya şekillendirilmiş formlardaki aktif karbonun üretiminde en çok kullanılan hammaddeler odun, hindistan cevizi kabuğu, meyve çekirdekleri gibi bitkisel esaslı maddeler ve kömürleşmiş veya bozunabilen kömür türleri olan fosil esaslı maddelerdir.

Gözeneklerin boyut ve dağılımlarıyla belirlenen yüzey alanı; başlangıç malzemesi, karbonizasyon ve aktivasyon koşulları ile yakından ilgilidir. Genelde ticari aktif karbon 500-2000 m²/g aralığında yüzey alanına sahiptir. Karbon içeren hammaddelerin yüzeyinde bulunan hidrokarbonların aktivasyonu ile hazırlanan gözenekli bir madde olan aktif karbonun yüzey özellikleri, yüzey fonksiyonel gruplarının veya bileşiklerinin sayısına bağlı olarak artmaktadır. Yüzeyindeki karbon-oksijen bileşikleri, onun yüzeyindeki oluşabilecek reaksiyonları, yüzeyinin davranışını, hidrofilik, elektriksel ve katalitik özelliklerini etkileyen en önemli unsurdur. Sıvı ortam içinde bulunan karbon taneciklerinin yüzey yükünün bulunduğu çevrenin özelliklerine uygun hale getirilmesi yapısındaki grupların modifikasyonu ile sağlanabilmektedir (Kirk-Othmer, 1971).

Aktif karbonun pek çok alanda uygulama imkanının bulunmasının nedeni, yüzey alanının diğer adsorbanlara göre daha yüksek değerlerde olması ile birlikte aktivasyon yöntemleri sayesinde oluşturulan yüzeyindeki farklı fonksiyonel gruplar sayesinde hem organik hem de inorganik kimyasalları seçici olarak tutmasından kaynaklanmaktadır. Son yıllarda ise

ürünlerin saflaştırılması ve çevre kirliliği önleme teknolojisinin geniş kullanım alanları nedeniyle aktif karbon talebi hızla artmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, ülkemizde genelde atık olarak çevreye verilen vişne çekirdeklerinin karbonizasyonu ve HNO_3 , KOH , H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ gibi kimyasal maddeler kullanarak kimyasal aktivasyonu gerçekleştirmek; farklı kimyasal maddelerle aktive edilen aktif karbonların yapısal özelliklerini incelemek ve birbirleriyle karşılaştırmaktır.

Aktif karbon üretimi için hammadde olarak seçilen vişne çekirdekleri kolaylıkla elde edilebilir veya her zaman bulunabilir nitelikte olup, gıda işleme proseslerinden işlem artığı olarak çok fazla miktarda ve topluca çıkmaktadır. Bu maddelerin yakacak olarak kullanılmaları yerine aktif karbona dönüştürülmeleri önemli bir katma değer artışı yaratacak ve çok tüketilen bir endüstri girdisinin yerli kaynaklardan sağlanmış olması ülkemiz ekonomisine önemli katkıda bulunacaktır.



2. AKTİF KARBON

2.1 Aktif Karbonun Tarihçesi

Aktif karbonun bilinen en eski kullanımı M.Ö. 3750 yıllarına dayanmaktadır. Mısırlılar ve Sümerliler bronz üretiminde bakır, kalay ve çinkonun redüksiyonunda ağaç kömürünü kullanmışlardır. Odun kömürünün tıp alanında kullanımına ilişkin bilgilere M.Ö. 1550 yıllarına ait Mısır papirüslerinde, daha sonra da Hipokrates ve Pliny kayıtlarında rastlanmıştır. Hipokrates ve Pliny'nin kayıtlarına göre odun kömürü, epilepsiden şarbona kadar geniş bir alanda tedavi amaçlı olarak kullanılmıştır.

Aktif karbon, endüstriyel anlamda ilk defa 1811 yılında İngiltere'de, çok az miktarda karbon içeren kemik külü ile şeker çözeltisinin renksizleştirilmesi işleminde kullanılmıştır. Kemik külünün yapısı kalsiyum fosfat ve çok az miktarda karbondan oluşmaktadır. Bu nedenle gerçek anlamda karbon değildir. Bitkisel maddelerden renk giderici olarak kullanılan odun kömürü eldesi 1856-1863 yılları arasında İngiliz patenti olarak yayınlanmıştır.

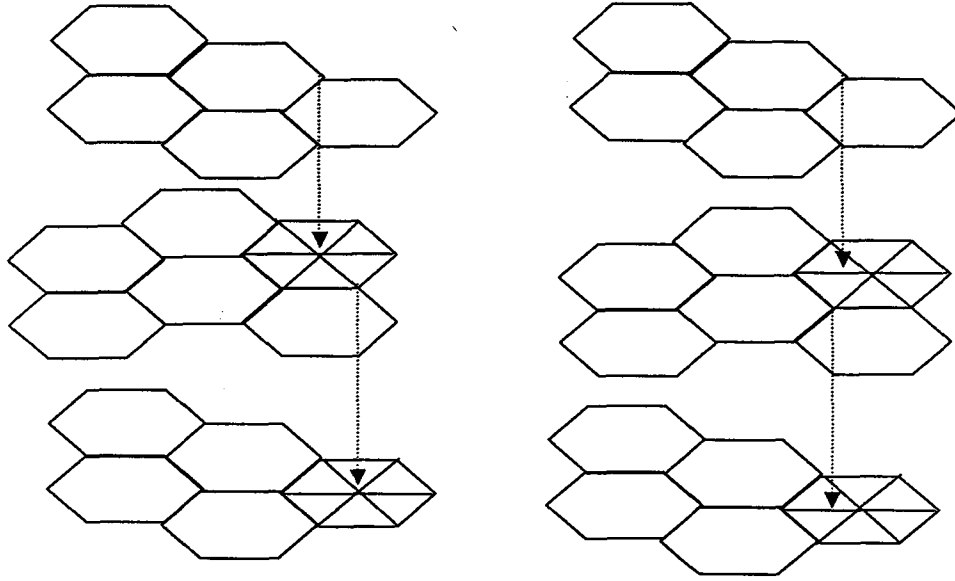
1900'lı yıllarda, aktif karbonun üretimi ve geliştirilmesinde iki çok önemli prosesin patenti alınmıştır. İlk ticari ürünler Eponit patenti altında 1909 yılında ağaç esaslı başlangıç malzemesi, 1911 yılında da turba esaslı başlangıç malzemesi kullanılarak Avrupa' da üretilmiştir. Aktif karbonun Amerika' daki ilk üretimi 1913 yılında Westvaco Corp. tarafından Filteher adı altında, başlangıç malzemesi olmak kağıt üretim prosesinin bir yan ürünü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1. Dünya Savaşı sırasında ortaya çıkan ihtiyaçlar, aktif karbonun gelişiminde büyük rol oynamıştır. 1918 yılında, koruyucu gaz maskelerinde kullanılmak üzere hindistan cevizi kabuğundan sert ve granül aktif karbon üretilmiştir. Savaşın ardından aktif karbon şeker pancarının rafine edilmesi ve içme suyunun saflaştırılmasında ticari anlamda geniş uygulama alanı bulmuştur. 2. Dünya Savaşıyla birlikte Filipinler ve Hindistan kaynaklı hindistan cevizi ticaretinin sekteye uğraması, yerel hammadde kullanımını zorunlu kılmıştır. Buna bağlı olarak 1940 yılında kömürden aktif karbon üretimine yönelinmiştir. Takip eden yıllarda aktif karbonun üretimi ve kullanımına yönelik gelişme ve yenilikler geri dönüşüm yapılabilir ürün ihtiyacına ve çevre kirliliğini engelleme amacına uygun olarak ilerlemiştir (Aydın, 2002).

2.2 Aktif Karbonun Özellikleri

Çeşitli hammaddelerin başlangıç maddesi olarak kullanılması ile üretilen aktif karbonların çok büyük bir kısmı, üretim proseslerinin bir sonucu ve hammadde türlerinin özelliklerine bağlı olarak gözenekler içerirler. Üretim sonrası uygulanan çeşitli kimyasal ve ısı işlemler, başlangıçtaki gözenek yapısını geliştirebilir ve yeni mikro gözeneklerin oluşmasını sağlayabilir. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi için, geniş bir spesifik yüzey alanı ve küçük boyutlu gözenek artışının sağlanması gereklidir. Çeşitli hammaddelerden elde edilen aktif karbonların aktif yüzey alanları 300-2000 m²/g arasındadır. Spesifik uygulamalar için toz, granül, pelet veya lif formunda aktif karbonlar üretilebilmektedir. Toz haldeki aktif karbon granüllerin öğütülmesi elde edilmektedir. Granül aktif karbon, granül haldeki başlangıç maddelerinden üretilebildiği gibi, toz haldeki aktif karbonların bir bağlayıcı vasıtası ile granülasyonundan da elde edilebilir. Pelet haldeki aktif karbon üretiminde ise, başlangıç maddesi uygun bir bağlayıcı ile pelet haline getirilir ve aktive edilir. Lif formundaki aktif karbonlara örnek olarak da aktif karbon fiberler gösterilebilir. Aktif karbon fiberler, poliakrilik ve fenolik reçineler gibi sentetik fiberlerin inert gaz atmosferi altında ve yüksek sıcaklıkta karbonize edilip aktive edilmesiyle üretilmektedir.

2.2.1 Fiziksel Özellikleri

Aktif karbon, özellikleri ve yapısı itibarı ile grafitte benzer. Grafit, karbon atomlarının altıgen yapı oluşturmak üzere düz tabakalardan meydana gelen bir yapıdır. Tek bir düzlem tabakada karbon atomları arasındaki mesafe 1.42 Å, tabakalar arası mesafe ise 3.35 Å'dur. X ışınları analizine göre, aktif karbonun temel yapısı hakkında iki görüş vardır. Bu görüşlerden bir tanesi, yapının basit kristaller halinde kabul edildiği oluşumdur. Grafitten farklı olarak, paralel tabakalar dikey bir eksen üzerinde mükemmel bir şekilde dizilmemiş olup, tabakaların birbirleri üzerindeki açısal konumları rastgele ve düzensizdir. Şekil 2.1'de gösterilen bu yapı, turbostatik yapı olarak adlandırılır. Burada basit kristallerin oryantasyonu tamamen rastgele olup, karbonizasyon sıcaklığına bağlıdır. Aktif karbon yapısı ile ilgili diğer görüşe göre, yapı, karbon altıgenlerinin çapraz bağlı uzay kafesi (cross-linked space lattice) şeklindedir. Bu yapı hetero atomlarla kararlı hale getirilir (Çiçek, 1998).



Şekil 2.1 Grafitik tabakaların düzeni

2.2.1.1 Yüzey Alanı

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği, yüzey alanı olup, aktif karbon karakterizasyonunda önemli bir parametredir. Aktif karbon yüzey alanı, BET (Brunauer-Emmet-Teller) yöntemi ile belirlenir. BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorbsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntem olup, gazın, katı yüzeyinde oluşturduğu fiziksel olarak adsorbe olmuş mono tabaka prensibini esas alır. Malzemenin BET yöntemi ile analizi sonucu gözenek hacmi, porozitesi ve aktif yüzey alanı hakkında detaylı bilgi elde edilebilir .

2.2.1.2 Gözeneklilik (Porozite)

Aktif karbonun bir diğer önemli özelliği de gözenek yapısıdır. Aktivasyon prosesi süresince, aktif karbonda porozite oluşumu aşağıdaki adımlardan oluşmaktadır .

- Karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H_2O , CO_2 , CH_4 ve CH_3OH gibi küçük moleküller uzaklaşır.
- Yapıdan uzaklaşan küçük moleküllerin yerine mikro gözenekler oluşur.

- Gaz halde uzaklaşan maddeler, katı içersinde artan basınçları nedeni ile mikro kanalları açarlar. Bu sırada çapraz bağlı selülozik ana yapı bozulmaz.
- Karbonizasyon sıcaklığı arttırıldığında, tek karbon atomlarının hareketi ile hegzagonal düzendeki karbon atomlarının oluşturduğu ilk karbon yapısı ortaya çıkar.
- Sıcaklık artışı etkisi ile karbon olmayan atomların yapıdan uzaklaştırılması ile selüloz yapısı grafitik yapıya dönüşür. Bu proses mükemmel olmaktan uzak olup, oluşan karbon yapısı ilk şekillenmede pek çok hata içermektedir. Oluşan karbon yapısı tabakasal değildir.
- Selülozik yapının parçalanmasında ve karbon yapısı olarak yeniden düzenlenmesinde, her ana polimer farklı bir reaksiyon izlediği için, aktif karbon yapısı da hala tam olarak modellenmemiştir.
- Aktif karbonda gözenek boyut dağılımındaki farklılıklar, farklı şekil ve boyutlardaki molekülleri adsorplama kapasitesini etkiler. Adsorplama kapasitesi, özel uygulamalar için önemli bir kriterdir. IUPAC (International Union of Pure And Applied Chemistry) tarafından sınıflandırılmış gözenek boyutlarına göre,
 - <2 nm mikropor,
 - 2-50 nm mezopor,
 - >50 nm makropor
 şeklinde tanımlanmaktadır.

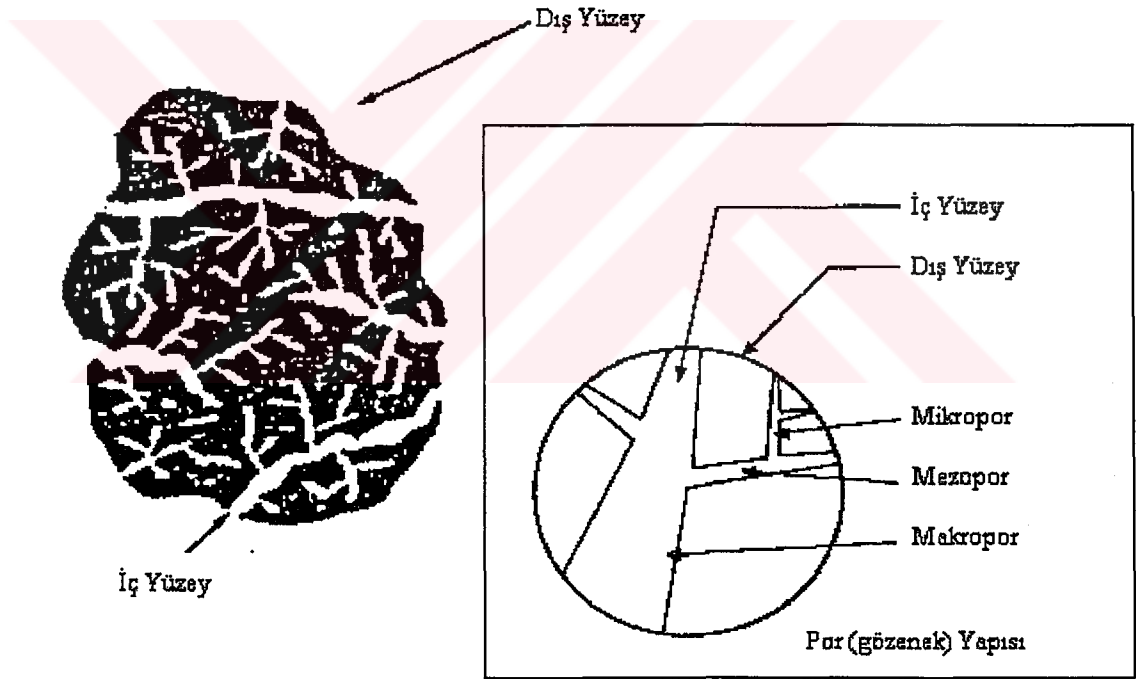
Mikroporlar, aktif karbonların daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına katkıda bulunmakta, gazlar ve yaygın olarak kullanılan çözücüler gibi küçük boyutlu moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Bu sayede, bir gaz karışımından küçük moleküllu gaz fraksiyonunu selektif olarak filtre etmek mümkündür (Gergova ve Eser, 1996; Bondosz, 1999).

Dubin'in sınıflandırmasına göre, mikroporlar, kapiler kondenzasyonun meydana gelmediği durumda oluşan ve oldukça küçük boyutlara sahip gözenekler olup yarıçapları 10 Å 'den küçüktür. Mezoporlar ise kapiler kondenzasyonla meydana gelir ve yarıçapları 10-250 Å arasındadır. Benzer şekilde, yarıçapları 250 Å'den daha büyük olan ve kapiler kondenzasyonla doldurulamayan gözeneklere makropor denilmektedir.

Aktif karbonlarla ilgili olarak yapılan pek çok sınıflandırmada yarıçapı 2 Å'dan daha küçük olan gözeneklerin submikropor olarak adlandırılmaları sözkonusudur. Bu gözeneklerde

adsorpsiyon, tamamı ile dönüşümsüz olarak kabul edilir. Aktif karbonda mikropor hacmi, 1 g adsorban için $0.15-0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve genellikle yüzey alanı, toplam yüzey alanının %95'i kadardır. Mezoporlar, renkli çözelti molekülleri gibi daha geniş moleküllerin adsorplanması için önemlidir ve aktif karbon yapısında büyük oranda bulunmaktadır. Dubinin'in sınıflandırmasına göre Aktif karbonda mezopor hacmi, 1 g adsorban için $0.02 - 0.10 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dir ve mezoporlar toplam yüzey alanının %5'ini oluşturur. Ancak, mezopor hacmi 1 g adsorban için $0.3-0.85 \text{ g}/\text{cm}^3$ arasında olan aktif karbonlar da üretilmektedir.

Genel olarak aktif karbonlarda makroporların yarıçapları $5000-20000 \text{ \AA}$ arasındadır ve 1 g adsorban için makropor hacmi $0.2-0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dir. Makroporların yüzey alanı ise $0.5-2 \text{ m}^2$ 'dir. Makroporların asıl görevleri, adsorplanan moleküllerin geçişini sağlayan ana yollar olarak hizmet etmek olup, adsorpsiyon için önemsiz oldukları düşünülür. Şekil 2.2'de aktif karbonda mevcut porlar gösterilmiştir (Dubinin vd., 1964).



Şekil 2.2 Aktif karbonda bulunan porlar

2.2.2 Kimyasal Özellikleri

Aktif karbonun kimyasal yapısı, X-ışını analizi ile incelendiğinde grafit yapılı küçük kristallerden oluştuğu gözlemlenmiştir. Ancak, karbonun grafit yapısındaki tipik üst üste olan

tabakalar yoktur. Yapıdaki kristaller, 0.7 – 1.1 nm kalınlığında ve 2 – 2.25 nm genişliğindedir. Bu yapı, grafitte gözlenen yapıdan oldukça küçüktür. Kristaller arasındaki boşluklar, amorf yapıdaki karbonlar tarafından doldurulmaktadır. Amorf yapıdaki karbon atomları, diğer atomlarla ve özellikle oksijen atomları ile 3 boyutlu bağlar kurmuş haldedir. Aktif karbon yapısı içerisinde karbon atomlarının düzensiz dizilişi, çok sayıda çatlak ve yarıkla parçalanmış durumdadır. Bu parçalanmalar genellikle silindirik şekilli gözeneklerin (porların) oluşumunu sağlar. Aktif karbon bünyesinde bulunan büyük miktardaki mikroporlar, aktif karbona çok geniş bir yüzey alanı sağlar ki bu da adsorpsiyon özelliklerinin temelini oluşturur.

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

Aktif karbon yapısında bulunabilecek hetero atomların varlığı ise bir başka kargaşa durumunu teşkil eder. Karbon kökenli maddelerde bulunan hidrojen, oksijen ve diğer hetero atomlar, karbonlarla bağlar oluşturur. Bu atomlar, karbon atomlarını çevreleyen kuvvetli valansları tam olarak dolduramayacağı için, kristal yapının uçlarına ve köşelerine bağlanırlar. Eğer kristal kafes içerisindeki karbon atomlarının hatalı bir yerleşimi söz konusu ise, bu atomlar enerjilerini azaltmak için Oksijen, hidrojen ve diğer atomlarla reaksiyona girerler. Yüksek enerjili karbon atomları, kendi valanslarını komşu basit bir kristale bağlanarak ya da karbonizasyon boyunca termal bozunma ürünlerine bağlanarak doldururlar. Oluşan kompleks bileşikler, 4 farklı yüzey oksitleri formundadır (Pradhan ve Sandle, 1999).

1. Güçlü karboksilik gruplar
2. Zayıf karboksilik gruplar
3. Fenol grupları
4. Karbonil grupları.

Yapıdaki bu asidik oksitlerin ayrılması, alkali çözeltiler ile nötralizasyonla sağlanır. İnert gaz atmosferi ve vakum altında yapılan ısıl işlem de bu grupların karbondan uzaklaştırılmasını sağlayabilir (Valsamakıs ve Simitzis, 2000).

Kullanılan başlangıç maddesine (hammaddeye) bağlı olarak, aktif karbonlar %1– 20 arasında mineral madde içerebilir. Aktif karbonda mineral madde içeriğini silikatlar, alüminatlar, eser miktardaki kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, çinko, kurşun, bakır ve vanadyum gibi anorganik maddeler oluşturmaktadır. Gazlardan ve çözeltilerden elektrolitlerin ve non-elektrolitlerin adsorpsiyonunda, aktif karbon yapısındaki mineral madde içeriği rol oynamaktadır. Yapıda bulunabilecek demir, kalsiyum ve diğer alkali bileşikler, subuharı ile yapılan aktivasyon işlemi sırasında katalizör görevi görmektedir. Sodyum ve potasyumun hidroksitleri ve karbonatları, dar ve uzun şekilli mikroporların oluşumunu arttırdıkları; aynı zamanda bu toprak alkali bileşiklerin, metalik partiküllerin kanallaşması özellikleri ile mezopor oluşumunu zenginleştirdiği bilinmektedir (Addoun vd., 2002).

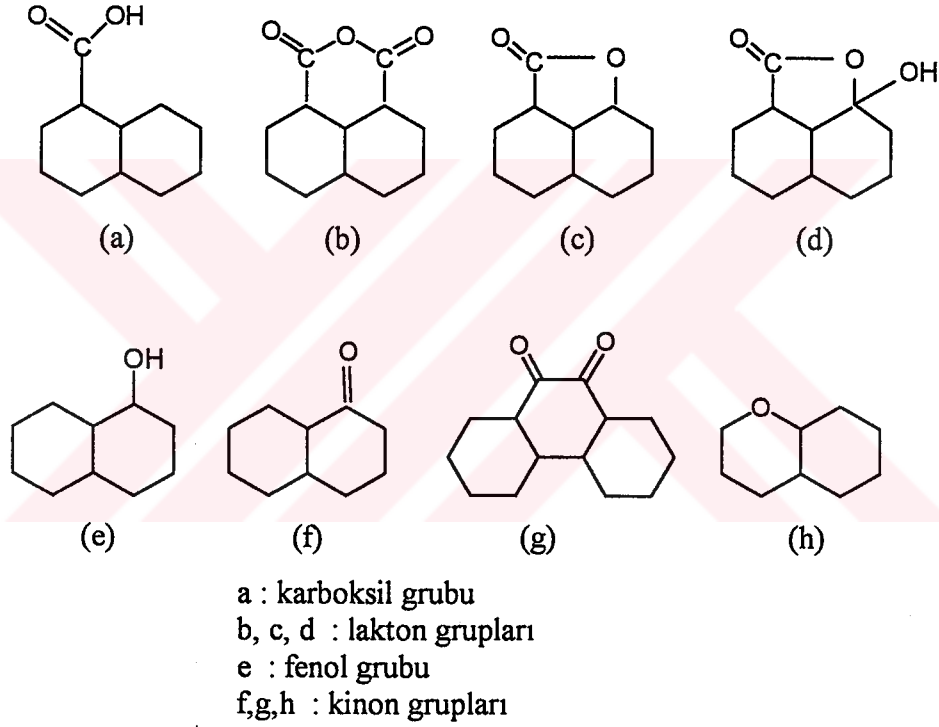
2.3 Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretimi, karbonlu ham malzemelerin havasız ortamda karbonizasyonu ve karbonize ürünün aktivasyonu olmak üzere iki temel adımı kapsar. Böylece tüm karbon içeren malzemeler, kullanılan hammaddenin yapısına, aktivasyon ajanının özelliğine ve aktivasyon işleminin şartlarına bağlı olarak farklı özelliklerde hedef ürünlere çevrilirler. Ham maddeye ve kullanılan farklı aktivasyon yöntemlerine bağlı olarak hidrofilik, elektriksel ve katalitik özellikleri iyileştirilebilir. Bu sayede, hem sıvı hem de gaz ortamlardaki adsorblama özellikleri geliştirilmektedir.

Karbonizasyon sırasında oksijen ve hidrojen gibi karbon dışı elementlerin çoğu başlangıç malzemesinin pirolitik bozunması ile uçucu gaz ürünler olarak yapıdan uzaklaşır. Geriye kalan karbon yapı, belirli düzlemsel yapıda yoğunlaşan aromatik sistemlerin tabakaları halinde kendi aralarında gruplaşır. Bu aromatik tabakalar düzensiz olduğundan aralarında bulunan boşluklar tar ve bozunma ürünleri ile dolmuştur. Bu boşluklar aktif karbona mükemmel adsorban olma özelliği vermektedir. Aktif karbonun kullanımı, farklı büyüklüklerdeki gözeneklerin toplam gözeneklilik içindeki oranlarıyla belirlenir. Böylece,

gazların ve buharların adsorbsiyonu için mikrogözenekli karbon yeterli olabilirken, çözültiden adsorbsiyon için mezo ve makro gözenekli aktif karbon gerekli olmaktadır.

Aktif karbonun adsorplama kapasitesi sadece gözenek yapısı ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal doğasıyla da tanımlanmaktadır. Aktif karbonun yapısındaki grafit kristalitlerinin kenar bölgelerinde, oksijen içerikli doymamış karbon grupları bağlıdır. Bu gruplar hem önemli reaksiyon merkezleri görevi yapmakta ve hem de aktif karbonu polar kılmaktadır. Bu yüzey oksitleri arasında en sık rastlananlar, karboksil grupları, fenolik gruplar, lakton halkaları, kinon türünden yapı taşları, siklik peroksitler ve karboksilik asit anhidritleridir. Aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar

Genelde gözenekli aktif karbonların yüzeylerindeki grupların en önemli kısmını aktivasyon sonucu oluşan asidik gruplar oluşturur (Toles vd., 1999). Aktif karbondaki fonksiyonel gruplar yardımıyla sıvı çözültülerden metal iyonlarının uzaklaştırılması, söz konusu fonksiyonel gruplarla kararlı yüzey bileşikler oluşması şartına bağlıdır.

2.3.1 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Yapısında yeterli miktarda karbon içeren, kolay elde edilebilen ve düşük maliyetli tüm katı hammaddeler, aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Yaygın olarak kullanılan kömür, odun, meyve çekirdekleri ve meyve çekirdeği kabukları, hindistan cevizi ve fındık kabukları gibi doğal katı hammaddelerin yanı sıra, polimer bazlı çeşitli sentetik hammaddeler de aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır. Aktif karbon üretiminde kullanılacak başlangıç maddesi (hammadde);

- Yüksek karbon içeriği
- Yüksek üretim verimi
- Düşük mineral madde içeriği
- Kolay elde edilebilme
- Düşük maliyet
- Kolay karbonize edilebilme
- Kolay aktive edilebilme
- Depolama sırasında bozulmama

gibi kriterleri sağlamalıdır.

Antrasit ve grafit gibi yüksek karbon içerikli, yüksek yoğunluklu ve küçük gözenekli maddeler, aktif karbon üretiminde yeterli derecede olumlu sonuç vermemektedir. Aktif karbon üretimi için en uygun hammadde karbon içeriği % 40-80 arasındadır. Yaygın olarak aktif karbon üretim uygulamalarında linyit kömürü, turba, odun kömürü, odun ve odun talaşı ile Hindistan cevizi kabukları kullanılmaktadır. Son yıllarda çeşitli meyve ve yemiş kabukları, meyve çekirdekleri, selüloz atıkları ve petrol rafinasyon atıkları da aktif karbon üretiminde kullanılmaya başlanmıştır. Kullanılan başlangıç maddesine göre, aktif karbonun fiziksel, kimyasal yapısı ve adsorpsiyon özellikleri değişiklik göstermektedir. Özellikle kömür kullanılarak yapılan aktif karbon üretiminde, taşkömürü, linyit ve turbada malzeme kalitesi, mineral madde ve kükürt içeriği ve maliyetleri, hammadde seçiminde önemli rol oynamaktadır. Aktif karbon üretiminde kullanılan başlangıç maddeleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Turba, odun, odun talaşı ve selüloz içeren diğer maddeler, genellikle kimyasal aktivasyonla aktive edilirler. Taş kömürü ve koklaştırılmış petrol atıkları gibi yüksek karbon içerikli ve zor aktive edilen maddelerin aktivasyonu ise klor veya oksijenle oksitleme yolu ile yapılmaktadır. Karbonize olmamış ürünlerin doğrudan gaz aktivasyonu da mümkündür. Gaz aktivasyonu için en uygun hammaddeler, turba ve linyit kömüründen elde edilen kok, odun kömürü ve fındık kabuğu kömürüdür. Bitümlü kömürler, değişen oranlarda gaz aktivasyonu için uygun olabilir. Yapısında yüksek oranda hidrojen ve oksijen içeren bitümlü kömürler, şişme ve yapışma özellikleri nedeniyle işlem esnasında zorluklara yol açmaktadırlar. Bu sebeple, bu maddelerin gaz aktivasyonundan önce, bir ön oksidasyon işlemi yapılmaktadır. Ön oksidasyon, hava veya oksijen içeren gaz atmosferinde 423 – 623 K'de yapılmaktadır. İşlemlerdeki bu zorluklar nedeni ile bitümlü kömürler, uygun boyutta kırılıp öğütülerek H₃PO₄ (fosforik asit) gibi anorganik asitlerin ilavesinden sonra daha kolay aktive edilebilmektedir (Toles ve Rimmer, 1996). Corborandum Corp. tarafından geliştirilen bu proses, Ceca Corp. tarafından Amerika'da kimyasal aktivasyon ve gaz aktivasyonun kombine şekli olarak uygulanmıştır (Aydın, 2002).

Çizelge 2.1 Ticari aktif karbon üretiminde kullanılan başlangıç maddeleri

Başlangıç maddesi	Kullanım oranı (%)
Odun	35
Taş kömürü	28
Linyit	14
Turba	10
Hindistan cevizi kabuğu	10
Diğer	3

Linyit kömürleri ve kahverengi kömürler, düşük maliyetli aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerdir. Bu kömürlerin yüksek oranda kükürt ve kül içermesi ise aktivasyon için bir dezavantaj teşkil etmektedir.

Mikro gözenekli aktif karbon üretiminde, yüksek yoğunluklu başlangıç maddeleri kullanılmaktadır. Bu maddelere uygulanan aktivasyon uzun sürede ve yavaş bir şekilde gerçekleştirilmektedir (Park ve Jung, 2002).

Makro gözenekli aktif karbon üretimi ise, hızlı gerçekleşen bir aktivasyon ile yapılmaktadır. Sürekli adsorpsiyon yapılan alanda, yüksek yoğunluk ve yüksek mukavemetli aktif karbon ihtiyacı nedeni ile, yüksek mekanik dayanıma sahip çekirdek kabuklarından elde edilen kömürler kullanılmaktadır. Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen koklar ve ince öğütülerek basınç altında şekillendirilmiş hammaddeler bu tür işlemler için oldukça uygundur. Odun kömürü, odun talaşı ve turba gibi düşük yoğunluklu maddelerden üretilen aktif karbonlar, genellikle renk giderme işlemleri için uygundur (Kirk-Othmer, 1971).

Son yıllarda asfalt, katran, mineral yağ ürünleri ve sıvı petrol fraksiyonu kalıntıları granül halde aktif karbon üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Petrol damlacıklarının aktivasyonu ile de küresel şekilli aktif karbon üretimi yapılabilmektedir. Günümüzde, kullanılmış lastikler ve çeşitli atıklardan aktif karbon üretimi ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Yaygın olarak aktif karbon üretimin kullanılan hammadde özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerin özellikleri

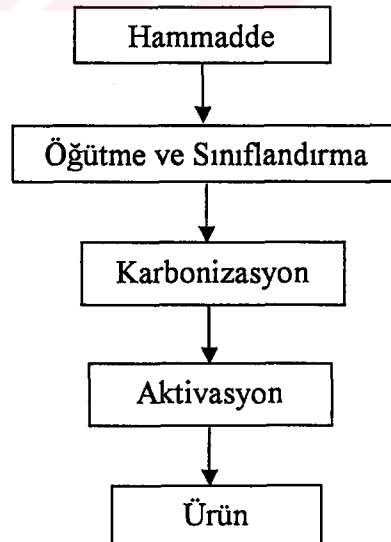
Hammadde	Karbon		Uçucu		Kül		Üretilen Aktif Karbonların Özellikleri
	Miktarı %	Miktarı %	Yoğunluk (g/cm ³)	Miktarı %	Miktarı %		
Yumuşak odun	40-45	55-60	0.4-0.5	0.3-1.1	0.3-1.1	Yumuşak, toplam gözenek hacmi büyük	
Sert odun	40-42	55-60	0.55-0.80	0.3-1.2	0.3-1.2	Yumuşak, toplam gözenek hacmi büyük	
Selüloz	35-40	58-60	0.3-0.4	-	-	Yumuşak, toplam gözenek hacmi büyük	
Kabuklar	40-45	55-60	1.4	-	-	Sert, toplam mikropor hacmi büyük	
Linyit kömürü	55-70	25-40	1.0-1.35	5-6	5-6	Sert, toplam gözenek hacmi küçük	
Yumuşak kömür	65-80	20-30	1.25-1.50	2-12	2-12	Orta sertlikte, toplam gözenek hacmi orta büyüklükte	
Petrol koku	70-85	15-20	1.35	0.5-0.7	0.5-0.7	Orta sertlikte, toplam gözenek hacmi orta büyüklükte	
Yarı sert kömür	70-75	10-15	1.45	5-15	5-15	Sert, toplam gözenek hacmi büyük	
Sert kömür	85-95	1.5-1.8	1.5-1.8	2-15	2-15	Sert, toplam gözenek hacmi büyük	

2.3.2 Aktif Karbon Üretim Yöntemleri

2.3.2.1 Fiziksel Aktivasyon

Yapısında karbon içeren başlangıç maddeleri, termal olarak kararsız olduklarından, oksijenin bulunmadığı bir gaz atmosferinde yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında, termal bozunma ile gaz, sıvı ve katı ürünlere ayrılırlar. Piroliz , yaygın olarak bu prosesi tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Ekzotermik olan yanma prosesine karşılık piroliz, endotermik bir prosesdir.

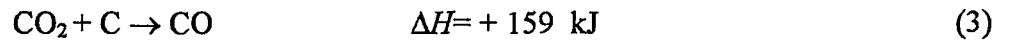
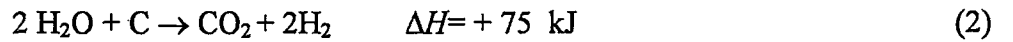
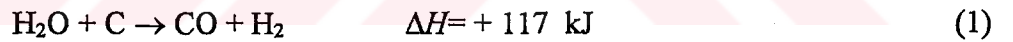
Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin termal bozunması (pirolizi) ya da karbonizasyonu ile kömürleşmiş yapının aktivasyonu olmak üzere iki aşamadan oluşur. Karbonizasyon prosesi sırasında, oksijen ve hidrojen gibi elementlerin hammadde yapısından uzaklaştırılması ile gizli gözenek yapısına sahip bir karbon iskeleti elde edilir. Aktivasyon işlemi sırasında, kömürleşmiş malzemenin oksitleyici bir ortamda karbonun kısmi oksidasyonu ile ortaya çıkan uçucu maddelerin ortamdaki uzaklaştırılması ile geniş yüzey alanı ve büyük gözenek hacmine sahip bir yapı elde edilir (Su vd., 2003). Fiziksel aktivasyon uygulamalarında genellikle direkt ısıtmalı döner fırınlar kullanılır. Son yıllarda, akışkan yatak sistemleri de üretimlerde kullanılmaya başlanmıştır. Şekil 2.4'te fiziksel aktivasyon akım şeması verilmiştir.



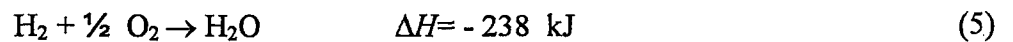
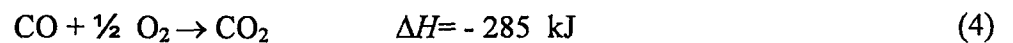
Şekil 2.4 Fiziksel aktivasyon akım şeması

Elde edilmek istenen üründen beklenen özelliklere bağlı olarak, başlangıç maddesinin hazırlanması önem taşımaktadır. Ağaç esaslı bazı maddeler, antrasit, hindistan cevizi kabuğu, fındık kabuğu gibi malzemeler sert aktif karbon üretmek için granül şeklinde karbonize edilebilir (Shafizadeh vd., 1977). Yumuşak aktif karbon üretmek isteniyorsa, sert aktif karbon üretiminde kullanılan başlangıç malzemeleri genellikle bir bağlayıcının kullanıldığı bir ara işleme tabi tutulurlar. Gözenekli karbon yapısı ve özellikleri büyük ölçüde başlangıç maddesine bağlıdır. Bu malzemeler alternatif olarak toz aktif karbon üretiminde de kullanılabilirler.

Karbonizasyon işlemi 643 ile 1143 K arasında gerçekleştirilebilir. Karbonizasyon işlemi tek başına pratik uygulamalarda kullanılabilecek aktif karbon üretimi için yeterli olmasa da porozite artışı için yeterlidir. Fiziksel aktivasyon prosesi, karbonun aynı sıcaklıklarda subuharı, CO₂ veya her iki gazın birlikte kullanılması ile meydana gelmektedir. Endüstriyel üretimlerin gerçekleştirildiği fırınlarda kullanılan gaz kaşımaları daha kompleks yapıda olabilmektedir. Grafit kullanılarak yapılan aktivasyon işlemlerinde subuharının CO₂ 'ye göre 8 kat daha reaktif olduğu gözlenmiştir. Hem subuharı hem de CO₂ bu sıcaklıklarda yumuşak oksitleyici madde davranışı göstermektedir. Subuharı ve CO₂ kullanılarak aktivasyon sırasında meydana gelen reaksiyonların bir kısmı aşağıda verilmiştir.



Oluşan bu reaksiyonlar endotermik karakterlidir. Bu nedenle karbon partikülleri aktive edici gazlarla yoğun olarak temas ettirilmelidir. İşlem reaksiyon sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir, aksi halde ısı enerjisi zor elde edilir. 1073 K'nin altında reaksiyon hızı azalır ve aktivasyon prosesi durur. Isı desteği, aktivasyon sırasında açığa çıkan gazların yanması ile sağlanır.



Aktivasyon gazlarının rejenerasyon etkisi dolayısıyla, aktivasyonun gerçekleştiği fırınların uygun noktalarından sistem içersine hava veya oksijen girişi yapılır. Böylece reaksiyon sırasında açığa çıkan CO ve H₂ 'nin reaktör içersinde kendi kendine yanması sağlanır. CO ve H₂ 'nin aktivasyon hızını düşürmede önemli etkileri vardır. Subuharı ve CO₂ kullanılarak yapılan aktivasyonda reaksiyon mekanizması, bu gazların önce karbon tarafından adsorpsiyonu, sonra da belirleyici adım olan yüzey oksidasyonu ile karakterize edilir.



Bu reaksiyonlarda C(O), yüzeye adsorbe edilen oksijeni göstermektedir. CO ve H₂'nin yavaşlatılmış hareketi, C(CO) ve C(H) yüzey bileşiklerinin oluşmasına bağlanabilir. Özellikle C(H) yüzey kompleksi, C(O) yüzey kompleksinden daha kararlıdır. Bu şekilde oksijen adsorplayabilecek aktif kısımlar hidrojen tarafından engellenmiş olur.

Tek başına oksijen veya hava, aktivasyon gazı olarak uygun değildir, ancak subuharı veya inert gaz karışımında az miktarda oksijenin bulunması, oldukça geniş gözenekli aktif karbon elde edilmesini sağlar. Aktivasyon şartlarında oksijenin karbonla reaksiyonu, CO₂'nin karbonla reaksiyonuna oranla 100 kez daha hızlıdır. Potasyum içeren hammaddeler, aktivasyon oluşturmaksızın kontrolsüz yanma ile çok hızlı olarak oksijenle reaksiyona girerler. Bu sebeple hammadde yapısında potasyum tuzlarının varlığı ile reaksiyon hızı daha da artar. Karbon yüzeyinde karbonil (CO)_x ve karboksil (COO)⁻ gruplarının varlığı, katalizör görevi yapmaları sebebiyle aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini önemli oranda etkilemektedirler. Üretilmek istenen aktif karbonun boyutu, karbonizasyon öncesi veya sonrası belirlenebildiği gibi aktivasyon sonrası boyut küçültme ile de belirlenebilmektedir. Seçilen malzemeye bağlı olarak gerçekleştirilen bu proste, başlangıç maddesinin boyutu karbonizasyon için önem taşımamaktadır. Aktivasyon, katı ve gaz arasında difüzyon yolu gerçekleşen heterojen bir reaksiyondur. Difüzyon yoluna bağlı olarak, aktive edilecek madde çeperindeki aktivasyon derecesi ile madde çekirdeğindeki aktivasyon derecesi birbirinden farklıdır ve çeperdeki aktivasyon çekirdektekine oranla yüksektir. Dolayısıyla madde boyutu karbonizasyon için önem taşımamakta ise de aktivasyonda önemli rol oynamaktadır. Büyük partiküllerde dış yüzey ile çekirdek arasında büyük bir aktivasyon gradyanı oluşmaktadır. Bu da aktivasyon için uygulanacak tüm proseslerde, elde edilmek istenen ürün boyutu ile

başlangıç maddesi boyutunun birbirine yakın olmasını gerektirir. Karbonizasyon sırasında büyük boyutlu malzeme kullanılsa da, aktivasyonun uniform olabilmesi için başlangıç maddesi, aktivasyon öncesi uygun boyuta getirilmelidir. Aktivasyon işlemini son eleme ve toz giderme basamakları takip eder. İstek doğrultusunda, boyut küçültme de bu operasyonlara eklenebilir. Karbonizasyon ve aktivasyon sırasında fırın içersindeki hareketler nedeni ile sürtünme sonucu oluşan aşınmalar aktif karbon üretim verimini önemli ölçüde etkilemektedir (Klass, 1998).

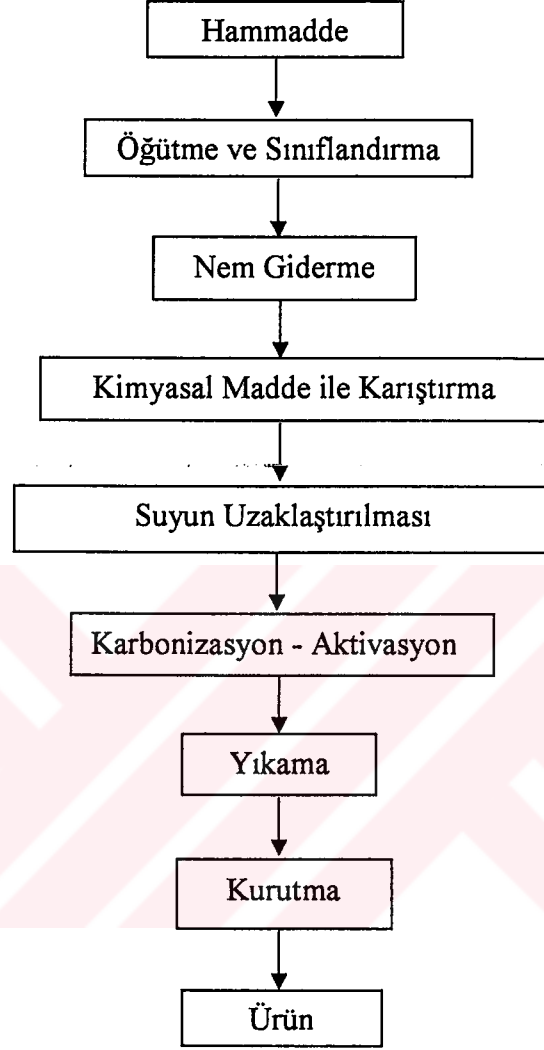
2.3.2.2 Kimyasal Aktivasyon

Geniş aktif yüzeyli ve büyük por hacimli aktif karbon elde etmenin diğer bir yolu da kimyasal aktivasyon işlemidir (Lillo, 2002). Uygulanan kimyasal aktivasyon yöntemleri değişiklik göstermekle birlikte, kimyasal aktivasyon, uygun boyuttaki başlangıç maddesi ile kimyasal bir maddenin 773 – 1173 K arasında bir sıcaklıkta reaksiyona girmesi ile gerçekleştirilebileceği gibi, belirli bir sıcaklıkta karbonize edilmiş başlangıç maddesinin bir kimyasal madde ile reaksiyonu sonucu da gerçekleştirilebilir. Fiziksel aktivasyona oranla, kimyasal aktivasyon daha basit bir yöntem olup daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Ürün veriminin yüksek olması, daha geniş gözenek yapısı eldesi ve aktivasyonda kullanılan kimyasal maddenin geri kazanılabilmesi, yöntemin önemli avantajlarından. Endüstriyel uygulamalarda kimyasal madde olarak çinko klorür ve fosforik asit yağın olarak kullanılmaktadır. Başlangıç maddesi olarak da başta ağaç olmak üzere selülozik hammaddeler kullanılmaktadır. Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler

Borik asit	Demir klorür	Mangan sülfat
Kalsiyum hidroksit	Potasyum permanganat	Klor
Kalsiyum fosfat	Potasyum hidroksit	Siyanitler
Dolomit	Potasyum tiyosiyandır	Fosforik asit
Magan klorür	Sodyum klorür	Kükürt dioksit
Mangan dioksit	Sodyum fosfat	Sülfürik asit
Nitrik asit	Sodyum sülfat	Çinko klorür
	Kükürt	

Çizelge 2.3’de verilen kimyasal maddeler kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyona ait en genel akım şeması, Şekil 2.5’te verilmiştir.



Şekil 2.5 Kimyasal aktivasyon akım şeması

Yaygın olarak uygulanan kimyasal aktivasyon, Şekil 2.5’te verilen yöntem olmakla birlikte, son yıllarda literatürde rastlanan değişik kimyasal aktivasyon yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemlerden biri, hammaddenin, karbonizasyon sonrası kimyasal aktivatör ile karıştırılarak tekrar yüksek sıcaklıkta (karbonizasyon sıcaklığında) aktive edilmesidir. KOH kullanılarak yapılan aktivasyon, bu işlemin tipik örneğidir. KOH kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyon çalışmalarında KOH/karbonize edilmiş hammmadde oranı belirleyici parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Yine karbonizasyon sonrası hammaddenin kimyasal bir madde ile

belirli oranlarda karıştırılarak, yaklaşık 368 K sıcaklıkta ve belirli sürelerde aktive edilmesi mümkündür ki bu işleme ait tipik örnek de nitrik asitle yapılan kimyasal aktivasyon gösterilebilir (Park ve Jung, 2002; Mars vd., 1984; Hendawy, 2003; Alvim ve Cabral, 2000).

Kimyasal aktivasyonda en yaygın olarak kullanılan kimyasal madde çinko klorürdür. Çinko klorür ile yapılan kimyasal aktivasyon, 1970'lerden beri geniş uygulama alanı bulmuştur. Çinko klorür, başlangıç maddesine sulu çözelti olarak eklenir ve düşük sıcaklıkta (çoğu kez ortam sıcaklığı) bir karıştırma işlemine tabi tutulur. Kimyasal madde ile karıştırma sırasında başlangıç maddesinde büyük oranda yumuşama gözlenmektedir. Karışım kurutulduktan sonra fırında karbonizasyon-aktivasyon işlemine tabi tutulur. Seçilen karbonizasyon sıcaklığı, aktif karbon yapısını önemli ölçüde etkilemektedir. İşlem sonrası ürün, asit ve su ile yıkanarak çinko tuzları geri alınır. Aktif karbon yapısında daha küçük gözenekler elde etmek amacı ile bazı hallerde kimyasal aktivasyon sonrası subuharı ile aktivasyon da yapılabilmektedir (Çiçek, 1998).

Çinko klorür kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyon prosesinin ekonomikliği, kullanılan çinko klorürün büyük oranda geri dönüşümüne bağlıdır. Kimyasal aktivasyon proseslerinde çinko klorürün geri dönüşüm oranı % 80-85'dir. Çinko klorür ile yapılan kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbonlarda geniş gözenekler elde edilmektedir. Renk gidermede kullanılan aktif karbonlar, çinko klorür aktivasyonu ile düşük reaksiyon sıcaklığında ve yüksek verimli hızlı bir proses ile elde edilebilmektedir. Ancak aktivasyonda kullanılan kimyasal maddelerin geri kazanımı maliyeti arttıran önemli bir unsurdur.

Kimyasal aktivasyon prosesinde fosforik asit kullanımı, geri kazanım kolaylığı nedeniyle oldukça yaygındır. Fosforik asit prosesinde aktivasyon sıcaklığı 673 – 773 K olup, uçucu kayıpları düşüktür. Fosforik asit, çok kademeli ekstraksiyon ile yüksek konsantrasyonlarda geri kazanılabilir. Norit (UK), İskoçya'daki bir tesiste ağaç esaslı başlangıç maddesinden aktif karbon üretiminde fosforik asit kullanmıştır. Tesis aynı zamanda verimli çalışan bir asit geri dönüşüm sistemine sahiptir .

Sülfürik asit ve nitrik asitle yapılan kimyasal aktivasyonda iyon değiştirme özelliğine sahip aktif karbon eldesi mümkündür. Potasyum sülfür kullanımı ile gerçekleştirilen aktivasyonda ise pek çok kaba ve ince gözenekli ürün elde edilebilmektedir. Başlangıç maddesinin

alüminyum klorür, demir klorür ve çinko klorür gibi Lewis asidi ile aktive edilmesiyle fiber, köpük ve kumaş şeklinde aktif karbon eldesi mümkündür.

2.4 Aktif Karbonun Kullanım Alanları

2.4.1 Sıvı Faz Uygulamaları

Yaygın olarak aktif karbon, çözeltilerden organik safsızlıkların uzaklaştırılması da dahil olmak üzere bir çok saflaştırma işleminde kullanılmaktadır. Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar toz veya granül şeklinde olabilmektedir. Toz haldeki aktif karbonların tane büyüklüğü 15-25 µm, granül ve değişik formlardaki aktif karbonların tane büyüklüğü de 0.3-3 mm arasındadır. Sıvı faz uygulamalarında kullanılmak üzere üretilen aktif karbonların % 60'ı toz formundadır. Toz haldeki aktif karbonun yaygın olarak kullanıldığı alan, karıştırma tanklarının kullanıldığı sistemlerdir. Bu tür operasyonlarda, kullanılan aktif karbon tipi, sıvı faz ile temas süresi ve işlemde kullanılacak aktif karbon miktarı önem taşımaktadır. İşlem sonunda aktif karbon, filtrasyon veya çökeltme yolu ile ortamdan alınmaktadır.

Granül haldeki aktif karbonlar ise, genellikle sıvı fazın sabit bir yataktan geçirildiği sürekli sistemlerde kullanılmaktadır. Sıvı faz içindeki safsızlıklar, yatak içindeki aktif karbon tarafından adsorbe edilirler. Yatakta bulunan aktif karbon yeterli doygunluğa ulaştığında işlem sona erdirilir. Endüstriyel uygulamalarda en az iki sabit yatak veya kolon seri halde veya münavebeli olarak kullanılmaktadır.

Aktif karbonun sıvı faz uygulamalarındaki ilk kullanımı, Amerika şeker Rafinerileri Şirketi tarafından gerçekleştirilmiştir. Şeker kamışından şeker üretiminde, şeker kamışının sap kısımlarından aktif karbon üretilerek, şeker şurubundan renk giderimi yapılmıştır. Gıda maddelerinin çoğunun kristalizasyon veya destilasyon gibi fiziksel yöntemlerle saflaştırılması ya da iyileştirilmesi mümkün olamamaktadır. Aktif karbon kullanımı ile, gıda maddesinin başka değerlerine zarar verilmeksizin safsızlıklarının giderilmesi mümkündür. Bu özelliği dolayısıyla pek çok gıda maddesinin tat ve renk veren maddelerinin giderilmesinde aktif karbon kullanımı yaygındır.

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların yaklaşık %24'ü içme suyu iyileştirmede kullanılmaktadır. Günümüzde içme suyu kaynaklarının çoğu çevresel etkiler başta olmak üzere bakteri, virüs, bozunmuş bitki örtüsü, halojenli maddeler, pestisitler ve pek çok uçucu organik madde ile kirlenmiş durumdadır. İçme suyundaki koku ve tat probleminden dolayı dezenfeksiyon işlemlerinde fazla miktarda klor kullanılması, çoğu kez suyun özelliklerini daha da kötüleştirmiştir. Su, 1 mg/litre'den daha az derişimde doğal ve doğal olmayan organik bileşikler içerebilir. Bu bileşikler, suyun klorla dezenfeksiyonu aşamasında klor ile reaksiyona girerek oldukça kompleks ve tehlikeli bileşikler oluşturmaktadır. Örneğin, amonyak ve hümik asitlerin sebep olduğu sudaki kahverengi rengi gidermek için klorla yapılan dezenfeksiyonda, fenol, klor ile reaksiyona girerek klorofenollere dönüşür. Yine fazla klor kullanımında uygun pH ve yüksek sıcaklıkta THM (Trihalometan) oluşumu artmaktadır. İçme suyu iyileştirmede yağın olarak kullanılan havalandırma, kimyasal oksidasyon ve aktif karbonla fiziksel adsorpsiyon yöntemlerinden en etkilisi aktif karbonla yapılan adsorpsiyondur.

İçme suyu iyileştirmeden başka aktif karbon, atıksu arıtmada da yağın olarak kullanılmaktadır. Atıksu arıtmada esas, ağır metallerin, organik kimyasal maddelerin ve mineral tuzların uzaklaştırılmasıdır. Kimyasal ve biyolojik arıtma sistemlerine ek olarak, granül aktif karbon içeren filtreler kullanılarak apolar organik maddelerin giderilmesi mümkün olabilmektedir.

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların %6'sı yenilebilir yağların iyileştirilmesinde kullanılır. Hindistan cevizi yağı, palm çekirdeği yağı, çeşitli bitkisel ve hayvansal yağlardan kırmızı, mavi ve yeşil pigmentlerin uzaklaştırılmasında ağartma toprağı ve aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon sadece renk gidermede değil, aynı zamanda yağlardaki koku verici maddelerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır.

Aktif karbonun bir başka kullanım yeri de alkollü içki üretiminde istenmeyen tat ve kokuların giderilmesidir. Örneğin viski destile edildiğı zaman hiç de hoş olmayan bir tada sahiptir. Aktif karbon kullanımı ile, hoş olmayan tat verici maddeler uzaklaştırılarak, üretilen içkinin depolanmasına imkan sağlanır.

Aktif karbon, altın veya gümüşün siyanür ile çözündürülmesinden sonra, çözeltiye geçen altın ve gümüş komplekslerini yüzeyine adsorplayarak çözeltiden geri kazanılmasını sağlar. Siyanürlü çözelti ile temas ettirilen 1 ton aktif karbon, yaklaşık 715 kg altın adsorplar.

İlaç endüstrisinde de, çoğu antibiyotik, vitamin ve steroidler, fermentasyon ürünlerinden solvent ekstraksiyonu ve destilasyon işlemlerini takiben aktif karbonla adsorplanarak izole edilirler (Aydın, 2002; Çiçek, 1998).

2.4.2 Gaz Faz Uygulamaları

Aktif karbon kullanılarak yapılan gaz faz uygulamalarında, 1000-2000 m²/g yüzey alanına sahip, küçük gözenekli, yüksek yoğunluklu, granül veya özel şekilli ve mukavemeti yüksek aktif karbonlar tercih edilmektedir. Küçük gözeneklere sahip aktif karbonlar, gazlar ve organik buharlar için seçicilik ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sebebi ile tercih nedenidir. Gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbon miktarı, toplam kullanımın % 20'sini oluşturmaktadır. Çeşitli özel kullanım alanları için özel şekilli (elyaf, kumaş, fiber) aktif karbon türleri de geliştirilmiştir.

Aktif karbonun gaz ve buhar adsorbanı olarak ve askeri amaçlı ilk kullanımı, 1.Dünya Savaşı'nda toksik gazlara karşı korunma amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla kullanılan gaz maskelerinde, özellikle hindistan cevizi, kömür, yemiş kabukları ve meyve çekirdeklerinden üretilen granül aktif karbonlar kullanılmıştır. Askeri amaçlı kullanıma yönelik olarak son yıllarda koruyucu giysi yapımında kullanılmak üzere lif ve fiber şeklinde aktif karbon üretimi de gündeme gelmiştir.

Gaz faz uygulamalarında aktif karbonun en yaygın kullanım alanı, atmosferden veya gaz karışımlarından çözücü buharlarının uzaklaştırılması ve geri kazanılmasıdır. Partikül boyutu büyük olan aktif karbonlar, bu işlem için tercih edilmektedir. Aktif karbon tarafından adsorplanan çözücü buharları ve organik gazlar düşük basınçlı suharı kullanılarak kolaylıkla geri kazanılabilir. Bu işlem, aynı zamanda aktif karbonun rejenerasyonunu da sağlar. Çözücü geri kazanımında kullanılan aktif karbonlar, tanecik boyutu büyük ve mikrogözenek yapılı olmakla birlikte, adsorpsiyon sonrası rejenerasyon sırasında benzen ve sikloheksanon gibi ağır buharların mikro gözeneklerden uzaklaştırılma zorluğu, mezo gözenekli aktif karbon kullanımını gündeme getirmiştir. Aktif karbonun çözücü geri kazanımında kullanıldığı çeşitli endüstriyel uygulamalar Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4 Aktif karbonun çözücü geri kazanımında kullanıldığı başlıca endüstriyel uygulamalar

Endüstri Alanı	Kullanılan Çözücü
Lastik ve Kauçuk Üretimi	Benzen, Toluen, Petrol eteri
Sentetik Deri ve Fiberlerin Üretimi	Aseton, Hekzan, Toluen, İzopropil Alkol
Yapıştırıcı Üretimi	Toluen, Hekzan, Petrol Eteri
Plastik Film ve Folyo Üretimi	Eter, Aseton, Alkoller, Tetrahirofüran
Kuru Temizleme	Tetrakloreten (Perkloretilen)

Aktif karbonun gaz faz uygulamalarında bir diğer kullanım alanı, havanın temizlemesi, gaz ayrımı ve saflaştırılmasıdır. Bu konuya örnek olarak doğal gazdan propan ve diğer ağır bileşenlerin ayrılması, hidrojen, azot, helyum, amonyak, CO₂ ve CO gibi gazlardan safsızlıkların uzaklaştırılması verilebilir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Hammaddeler

Yapılan deneysel çalışmalarda, Marmara Bölgesi orijinli vişne (*prunus cerasus*) çekirdekleri kullanılmıştır. Hammadde olarak kullanılan vişne çekirdeği, ülkemizde faaliyet gösteren meyve suyu işletmelerinin önemli miktardaki atıklarından biri olup, bugünkü haliyle ya doğrudan çevreye atılmakta ya da az miktarda olmak üzere ısınma amaçlı yakıt olarak kullanılmaktadır. Ülkemizdeki vişne üretimi 2002 yılı itibarı ile 140000 ton civarındadır. Çekirdek yapısı benzerliği göz önüne alındığında vişne ile aynı grupta karakterize edilebilecek kirazın üretim miktarı da aynı yıl için 285000 ton mertebesindedir (DİE, 2002).

3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda kimyasal aktivasyon için kullanılan kimyasal maddeler sırası ile HNO_3 , KOH , H_3PO_4 ve ZnCl_2 'dir.

HNO_3 ile gerçekleştirilen kimyasal aktivasyonda karbonize edilmiş vişne çekirdekleri numunesi, % 20'lik HNO_3 kullanılarak 368 K'de 4, 8, 12 ve 16 saatlik sürelerle aktive edilmiş ve aktif karbon üretilmiştir.

KOH , H_3PO_4 ve ZnCl_2 ile yapılan kimyasal aktivasyon çalışmalarında ise, karbonize edilmiş vişne çekirdeği / kimyasal madde oranları ağırlıkça 1/1, 1/2, 1/3 ve 1/4 olacak şekilde, aktivasyonda kullanılacak kimyasal maddelerin ortam sıcaklığındaki (298 K) doymuş çözeltileri ile karıştırılıp 24 saat bekletildikten edildikten sonra, Şekil 3.1'deki deney düzeneği kullanılarak azot gazı atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle aktive edilmişlerdir.

3.3 Deneyler

3.3.1 Karakterizasyon Deneyleri

3.3.1.1 Elementel Analiz

Deneyisel çalışmalarda kullanılacak hammadde özelliklerini tanımlamak amacı ile yapılan elementel analiz işleminde Carlo Erba 1106 model elementel analiz cihazı kullanılmıştır. Yapılan analiz sonucu elde edilen değerler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Vişne çekirdeğinin elementel analizi

Element	Bileşim % Ağırlık
C	51.25
H	6.49
N	0.34

J.F.Gonzalez ve çalışma arkadaşları (2003), vişne çekirdekleri ile yaptıkları çalışmada, hammadde karakteristiklerini aşağıda Çizelge 3.2’de verilen şekilde bildirmişlerdir.

Çizelge 3.2 Vişne çekirdeğinin karakteristikleri (Gonzalez vd., 2003)

Elementel Analiz		Kısa Analiz		Lignoselüloz Yapısı	
	% Ağırlık		% Ağırlık		% Ağırlık
C	51.08	Sabit karbon	25.9	Selüloz	29.4
H	6.49	Uçucular	73.9	Hemiselüloz	14.7
N	0.38	Kül	0.2	Lignin	30.7
S	0.02				
O	42.03				

Vişne çekirdeği yapısında H/C mol oranı, 1.52; O/C mol oranı 0.62 olup bulunan deneysel formül $C_{166}H_{253}O_{103}N$ şeklindedir (Gonzalez vd., 2003).

3.3.1.2 Boehm Titrasyonu

Karbon yapısında mevcut yüzey fonksiyonel gruplarını, asidik yüzey oksit gruplar ve bazik yüzey oksit gruplar olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür.

Karboksilik gruplar, laktanlar ve fenolik gruplar asidik yüzey oksitlerini oluşturmaktadır. Hidroksil grupları da bazik yüzey oksit gruplarını oluştururlar. Boehm, bu asidik yüzey oksitleri farklı bazlarla nötrale ederek belirlemiştir. NaHCO_3 , Na_2CO_3 ve NaOH karboksilik grupları; Na_2CO_3 , karboksilik ve laktan gruplarını; NaHCO_3 sadece karboksilik grupları ve NaOH ise laktan ve fenolik grupları nötrale etmektedir. Boehm titrasyon yöntemi asidik grupların belirlenmesinde etkin olmakla birlikte, bazik yüzey oksitlerin belirlenmesinde çok anlaşılır bir yöntem değildir. Bazik yüzey oksit gruplar HCl ile nötrale edilebilmektedir.

Boehm titrasyonu, aktif karbonlarda fonksiyonel grupların kimyasal olarak belirlenmesinde oldukça sık uygulanan bir yöntemdir. Bununla birlikte, kimyasal analiz sonucunun titrasyona dayalı olması ve titrasyon esnasında renk dönüm noktalarını belirlemede reaktiflerin bir damlasının dahi önemli ölçüde sonucu etkilemesi nedeniyle, bu yöntemin pek çok araştırmacı tarafından yeterli hassasiyette sonuç vermediği izlenimini vermektedir. Ancak, yöntemin fonksiyonel gruplardaki değişim miktarlarını ya da fonksiyonel gruplardan bazılarının mevcut olup olmadığını göstermesi nedeniyle araştırmacılar tarafından yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Boehm, 1966).

Üretilen aktif karbon numunelerindeki asidik ve bazik yüzey oksit grupları, NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH ve HCl kullanılarak nötrale edilmiştir. Bu işlem için yüzey grupları belirlenecek numuneler belirli bir miktar tartılarak, 0.1 N hazırlanmış NaHCO_3 , Na_2CO_3 ve NaOH çözeltileri içersinde 298 K'de 24 saat süreyle karıştırılan numuneler süzülerek, belirlenen miktardaki süzüntü HCl ile titre edilmiş ve fonksiyonel gruplar belirlenmeye çalışılmıştır.

3.3.1.3 FT-IR

Üretilen aktif karbonların ve başlangıçta sadece karbonize edilmiş numunelerin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR (Fourier Transform InfraRed) spektrometreden yararlanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda üretilen numunelerin analizinde, MATTSON 1000 FT-IR Spektrometre kullanılmış ve elde edilen veriler mevcut yazılım programı kullanılarak grafik hale dönüştürülmüş ve değerlendirmeleri yapılmıştır. Numune ölçümleri için yaklaşık olarak %1 oranında aktif karbon içerecek şekilde, KBr ve numune karıştırılarak peletler hazırlanmıştır. Hazırlanan peletlerdeki, numune/KBr oranı ağırlıkça 1/100'dür. Hazırlanan numune-KBr peletlerinin 400-4000 cm^{-1} aralığında (Resolution: 8 cm^{-1} , Scan number: 16) yapılarındaki fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenmiş ve yapılar aydınlatılmaya çalışılmıştır.

3.3.1.4 Elektron Mikroskobu

Elektron mikroskobu, malzemenin yüzey topografyasını karakterize etmek için kullanılmaktadır. Deneysel çalışmalarda elde edilen aktif karbonların elektron mikroskobu ile incelenmesi, numunelerin yüzey yapılarının değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır. Elektron mikroskobu ile x 200000'e kadar büyütme sağlanabilmektedir. Görüntülenecek numuneler, cihazda uygun parçalar üzerine konularak, yüzeyi altın veya altın-paladyum alaşımı ile kaplanmakta ve bu şekilde numunelerin yüklenmesi önlenmektedir. Elektron mikroskobu, gazlaştırma ve karbonlaştırma gibi işlemde, morfolojik değişiklikleri belirlemede en iyi yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir.

Deneysel çalışmalar sonunda üretilen numunelerde yapının daha iyi tanımlanmasına yardımcı olmak amacı ile taramalı elektron mikroskobunda fotoğrafları alınmıştır. Numunelerin fotoğraflarının çekilmesinde Jeol-JSM 840 Scanning Microscobe (SEM) kullanılmıştır. Üretilen aktif karbonlara ait x 500, x 5000 ve x 10000 görüntüleri alınarak değerlendirme yapılmıştır.

3.3.1.5 Gözeneklilik (Porozite) Ölçümleri

Deneysel çalışmalar sonucu üretilen aktif karbon numunelerinin gözeneklilik, ortalama gözenek çapı ve yoğunluk gibi fiziksel özellikleri Quantachrome marka civa porozimetresi kullanılarak belirlenmiştir.

Katıların gözeneklilik ve ortalama gözenek çap dağılımının civa porozimetresi kullanılarak ölçülmesi, civanın yüksek yüzey gerilimi nedeni ile katı yüzeylerini ıslatmaması prensibine

dayanmaktadır. İslatma açısı 90° 'den büyük olan bir sıvı, yüzey gerilimi nedeni ile küçük gözenekler içersine kendiliğinden giremez. Sıvının gözenek içersine girmesi bir dış basınç etkisi ile sağlanabilmektedir. İşlem sırasında uygulanması gereken basıncın büyüklüğü, gözenek çapına bağlıdır. Gözenek çapı küçüldükçe uygulanması gereken basınç artmaktadır. Gözenek çapı ve basınç arasındaki ilişki Washburn eşitliği ile ifade edilmektedir (Washburn, 1921).

$$p.r = -2.\tau.\cos\theta \quad (3.1)$$

p: Uygulanan basınç (Pa),

r: Gözenek yarıçapı (μm),

τ : Cıvanın yüzey gerilimi (N/m),

θ : Cıvanın ıslatma açısı.

Bir cıva porozimetresi iki temel ünitelerden oluşmaktadır:

- 1- Gözeneklerde tutulan havanın vakum uygulanarak alındığı ve cıvanın numune kabına dolmasının sağlandığı cıva doldurma hücresi,
- 2- Basınç uygulanarak cıvanın katı maddenin gözenekleri içersine girmesinin sağlandığı basınç hücresi.

Bu çalışmada, numunelerin gözenekliliğinin belirlenmesinde kullanılan cıva porozimetresi de, Quantachrome filling apparatus (doldurma hücresi) ve Quantachrome Autoscan-33 (basınç hücresi) olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır.

Gözenekliliği belirlenecek olan numune, tartımı alındıktan sonra cam ölçüm kabına (penetrometre) konulmakta ve ölçüm kabı doldurma hücresine yerleştirilmektedir. Doldurma hücresinde, numunenin bulunduğu ölçüm kabına vakum uygulanmakta ve mutlak basınç yaklaşık 6.7 Pa değerine düşürüldükten sonra, seçici valfin konumu değiştirilerek ve basınç yavaş yavaş 10.4 – 13.8 kPa'a kadar arttırılarak ölçüm kabının cıva ile dolması sağlanmaktadır. Doldurma hücresinin basıncı atmosferik basınca kadar yükseltilerek yarıçapı 7 – 200 μm aralığında olan gözeneklerin hacmi ölçülmektedir. Numune ile cıvanın içinde bulunduğu numune kabı, doldurma hücresinden alınarak basınç hücresine yerleştirilir. Bir piston kullanılarak yaratılan ve sabit hızla 227.7 MPa'a çıkarılan basınç, hidrolik bir yağ

vasıtası ile basınç hücresine iletilmektedir. Bu şekilde, yarıçapları 0.0032 - 7 μm boyutlarındaki gözeneklerin hacmi ve boyut dağılımları ölçülebilmektedir. Basınç 227.7 MPa değerine ulaştıktan sonra, basınç, seçilen bir hız ile otomatik olarak ortam basıncına kadar düşürülmekte ve gözeneklere giren civanın bir kısmının dışarı çıkması sağlanmaktadır. Uygulanan basınç etkisi ile civanın girdiği gözenek hacmi ham veri olarak ölçülmektedir. Hem doldurma hücresinde hem de basınç hücresinde civanın numune gözeneklerine girmesi sonucu, civa seviyesi azalmakta ve fark bir kapasitans yardımı ile ölçülmektedir. Ölçülen seviye farkı ile ölçüm kabının kesit alanı çarpılmak sureti ile gözenek hacim değerleri elde edilmektedir. Deneysel olarak ölçülen ham veriler, bilgisayar programı yardımı ile ve gözeneklerin silindirik olduğu varsayımı yapılarak değerlendirilmekte ve numunenin yaklaşık yüzey alanı ile gözenek çap dağılımı belirlenebilmektedir. Ölçülen gözenek hacmi, toplam gözenek hacminden çıkarılarak gerçek numune hacmi, yığın ve görünür yoğunluk değerleri de hesaplanabilmektedir.

3.3.1.6 Yüzey Alanı Ölçümleri

Granül veya toz halindeki katıların yüzey alanlarının bulunması adsorpsiyon açısından önem taşıdığı kadar, heterojen katalizör ve diğer bakımdan da önem taşımaktadır. Brunauer, Emmett ve Teller (BET), bu gibi cisimlerin yüzey alanlarının gaz adsorpsiyonu ile bulunabileceğini ortaya koymuşlardır.

Deneysel çalışmalar sonucu üretilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanı tayininde Micromeritics-Gemini III 2375 model yüzey alanı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Bu cihazda, biri numune kabı diğeri dengeleyici görevi gören iki cam tüp mevcuttur. Her iki tüp de izotermal koşullarda 77 K'deki sıvı azot içersine daldırılmakta ve tüpler içersine azot gazı beslenerek boş ve numune dolu tüpler arasındaki azot gazı basınç farkından yararlanarak aktif karbon numunelerinin yüzey alanları hesaplanmaktadır. Tespit edilen yüzey alanı, genellikle m^2/g şeklinde verilmektedir.

Analiz öncesi 24 saat kurutulup nemi giderilen aktif karbon numuneleri, analiz için cihaza konulmadan önce, Metler-Toledo-HB 43 Halojen nem giderme ünitesinde tamamen kurutulmuş ve numune gözenekleri içersinde mevcut tüm gazların giderilmesi için 433 K'de vakum altında VacPrep 061 ünitesinde gaz giderme (degasing) işlemine tabi tutulmuştur. Yüzey alanı belirlenecek numuneden 0.2 g civarında madde tartılarak numune kabına alınmış

ve cihaz çalıştırılarak çok noktalı yüzey alanı (Multi-point BET surface area) tayini yapılmıştır.

3.3.1.7 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Sıcaklık artışı ile madde kütlesindeki değişimin ölçülmesi termogravimetri (TG) olarak adlandırılmaktadır. Sıcaklık artışına karşılık kütle değişiminin gösterildiği sıcaklık-kütle eğrileri grafiği de termogram adını almaktadır. Bir yapıdaki kütle değişimlerinin nedeni, su gibi uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaşması ve maddenin ayrışmasıdır.

Termogravimetrik analiz yönteminde, numune hedef sıcaklığa doğru önceden belirlenen bir ısıtma hızı ile ısıtılırken, ağırlığı da çok hassas bir mikro terazi ile ölçülerek kaydedilmektedir. Kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri (örneğin, erime) termogravimetri ile incelenememektedir. Yapılan deneyde Setaram marka TGA cihazı kullanılmıştır. Analiz sırasında 973 K'lik hedef sıcaklığa ulaşmak için 5 K /dakika ısıtma hızı seçilmiş ve inert ortam sağlamak amacı ile azot gazı kullanılmıştır.

3.3.2 Karbonizasyon Koşulları

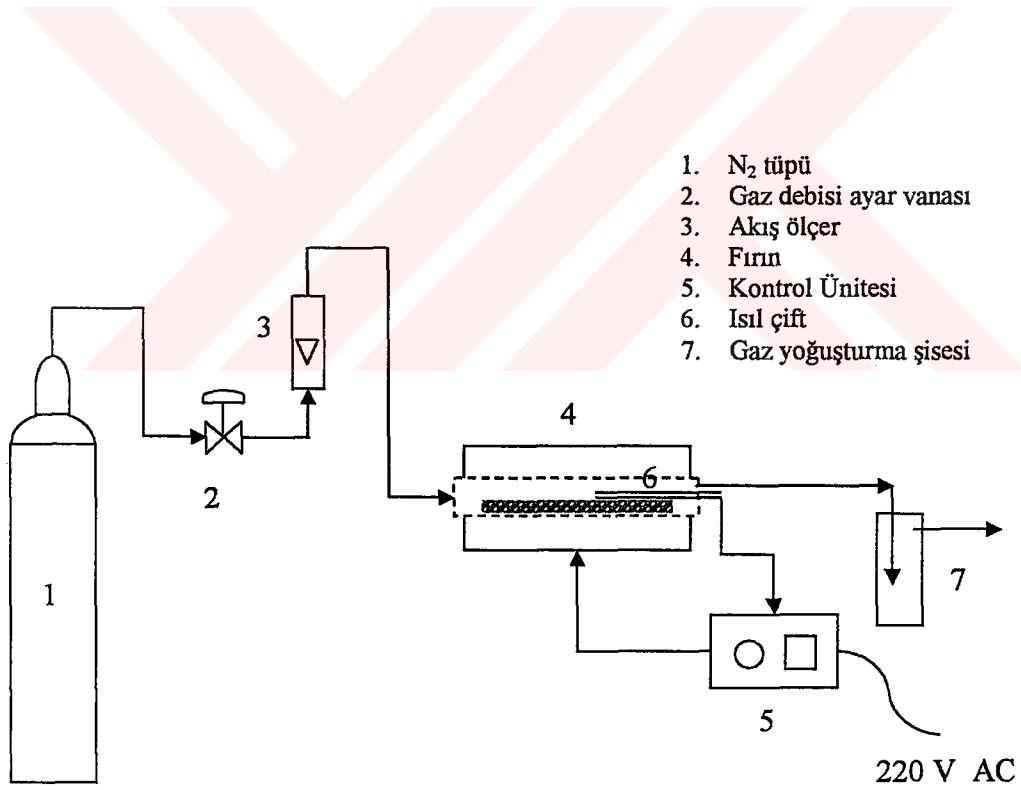
Deneysel çalışmalarda kullanılan vişne çekirdekleri, çeneli kırıcıda kırılmış ve eleme işlemi ile 0.2 – 4 mm tanecik büyüklüğü aralığındaki hammaddeler seçilerek etüvde 383 K'de 24 saat kurutularak hazırlanmış ve kuru ortamda muhafaza edilmiştir.

Deneysel çalışmalarda karbonizasyon işlemi için hedef sıcaklık 773 K ve ısıtma hızı 5 K/dakika olarak belirlenmiştir. Çalışma sırasında, belirlenen sıcaklıkta karbonizasyonun homojen bir şekilde olabilmesi için hedef sıcaklıkta 2 saatlik bekleme süresi seçilmiştir. Bu süre, benzer yapıdaki pekçok başlangıç maddesinin karbonizasyonu için önerilmektedir. Seçilen ısıtma hızı, kullanılan deney düzeneğinde sıcaklık kontrolüne en iyi cevabı veren hızdır. Bu ısıtma hızı fırın karakteristikleri göz önüne alınarak yapılan birkaç deneme sonunda bulunmuştur. İşlem sırasında inert ortamı sağlamak amacıyla azot gazı kullanılmıştır. Tüm çalışmalarda azot gazı geçiş hızı 3 litre/dakika ve hammadde miktarı 35 g olarak seçilmiştir. Seçilen bu debideki azot gazı geçiş hızı ile fırın içersinde herhangi bir oksidasyona izin vermeksizin karbonizasyon gerçekleştirilebilmektedir. Karbonizasyon işlemlerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

3.3.2.1 Deney Düzeneği

Karbonizasyon işleminde kullanılan deney düzeneği Şekil 3.1’de verilmiştir. Karbonizasyon işlemi deney düzeneğinin en temel elemanını fırın oluşturmaktadır. Fırın elektiksel direnç ısıtmalı ve 2 kW güçlü yatay boru tipi sabit yataklı tipte olup sürekli inert gaz akışı altında çalışmaya olanak vermektedir. Fırın, 6 cm iç çapında, 40 cm uzunluğunda ve tek noktadan sıcaklık okumaya olanak sağlamaktadır. Fırına bağlı sıcaklık kontrol ünitesi ile yeterli hassasiyette (± 1 K) sıcaklık kontrolü sağlanabilmektedir.

Regülatör vasıtası ile atmosferik basınca indirilen N_2 gazı, azot gazına göre kalibre edilmiş akış ölçer (flowmetre) ile istenilen debide fırın içine beslenebilmektedir. Karbonizasyon işlemi sırasında çıkan ve yoğunlaşabilen gaz ürünler, gaz yoğunlaştırma şişesinde yoğunlaştırularak toplanmaktadır.



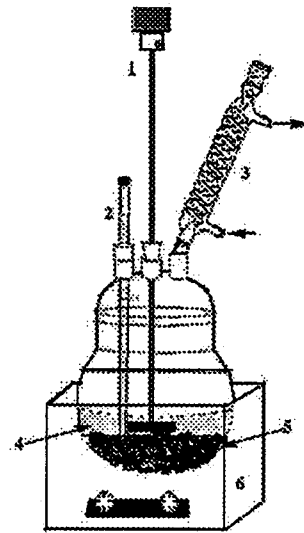
Şekil 3.1 Deney düzeneği

3.3.3 Aktivasyon Koşulları

3.3.3.1 HNO₃ Aktivasyonu

Karbonize edilmiş vişne çekirdekleri numunesinin HNO₃ ile aktivasyonunda Şekil 3.2’de görülen deney düzeneği kullanılmıştır. Numune, aktivasyon öncesi % 6’lık HCl ile 363 K’ de 2 saat süre ile muamele edilerek demineralize edilmiş ve daha sonra saf su ile yıkanarak HCl fazlası giderilmiştir.

Cam reaktöre alınan numune, % 20’lik HNO₃ kullanılarak 368 K’de 4, 8, 12 ve 16 saat sürelerle aktive edilmiştir. Aktivasyon geri soğutucu altında ve mekanik karıştırıcı ile 250 devir/dakika’lık karıştırma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Nitrik asit aktivasyonu için, numune/HNO₃ oranı hacimce 1/3 olarak seçilmiştir. Öngörülen aktivasyon süreleri sonunda deney düzeneğinden alınan numuneler, geriye kalan nitrik asidin uzaklaştırılması için saf su ile pH 4’e kadar yıkanmıştır. Saf su ile yıkama işleminin ardından bir kolona alınan aktive edilmiş numuneler, humik maddelerin giderilmesi amacıyla berrak çıkış çözeltisi elde edilene kadar, % 1’lik NaOH ile yıkanmıştır. Numuneler tekrar NaOH fazlası giderilmek üzere pH 9’a kadar saf su ile yıkanmış ve 0.1 N HCl kullanılarak H⁺ formuna getirilmiştir. Bu işlemden sonra etüvde 383 K’de 24 saat kurutulan numuneler, ağzı kapalı kavanozlara alınarak, analizleri yapılmak üzere desikatörde saklanmıştır.



1. Mekanik karıştırıcı
2. Sıcaklık ölçer
3. Geri soğutucu
4. % 20’lik Nitrik asit
5. Karbonize hammadde
6. Balon ısıtıcı

Şekil 3.2 HNO₃ aktivasyonu deney düzeneği

3.3.3.2 KOH Aktivasyonu

Numunelere uygulanan KOH ile aktivasyon işleminde, 773 K'de karbonize edilmiş vişne çekirdekleri numunesi, numune/KOH oranı ağırlıkça 1/1, 1/2, 1/3 ve 1/4 olacak şekilde KOH'in ortam sıcaklığındaki (298 K) doymuş çözeltileri ile karıştırılıp 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra bu numuneler etüvde 24 saat 383 K'de kurutularak aktivasyona hazır hale getirilmişlerdir. Aktivasyon, karbonizasyon işleminde olduğu gibi Şekil 3.1'deki deney düzeneği kullanılarak azot gazı atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle yapılmıştır. Aktivasyon işlemi sonrası numuneler, kalıntıların giderilmesi için 5 N HCl ile 5 defa yıkanmıştır. Saf su ile pH 5'e kadar yıkama yapılarak numunede kalan klorun da uzaklaştırılması sağlanmıştır. Etüvde 24 saat 383 K'de kurutulan numuneler, analizleri yapılmak üzere ağzı kapalı numune kaplarına alınarak desikatöre konmuştur.

3.3.3.3 H₃PO₄ Aktivasyonu

Fosforik asit kullanılarak yapılan aktivasyon işleminde, deney prosedürü KOH aktivasyonu ile benzerlik göstermektedir. Karbonize vişne çekirdeklerinden oluşan numune/asit oranı ağırlıkça 1/1, 1/2, 1/3 ve 1/4 olacak şekilde fosforik asidin ortam sıcaklığındaki (298 K) doymuş çözeltileri ile karıştırılıp 24 saat bekletilmiş ve etüvde 24 saat 383 K'de kurutularak aktivasyona hazır hale getirilmişlerdir. Numunelerin aktivasyonu Şekil 3.1'deki deney düzeneğinde ve azot gazı atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle yapılmıştır. Aktivasyondan sonra numuneler, pH 5 oluncaya kadar saf su ile yıkanmış ve daha sonra etüvde 383 K'de 24 saat kurutulmuşlardır. İşlem sonunda numuneler, analizleri yapılmak üzere ağzı kapalı numune kaplarına alınarak desikatörde muhafaza edilmiştir.

3.3.3.4 ZnCl₂ Aktivasyonu

Çinko klorür kullanılarak yapılan aktivasyon işleminde de, 773 K'lik hedef sıcaklığa 5 K/dakika ısıtma hızı ile çıkarılıp, bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek karbonize edilen vişne çekirdeklerinden oluşan numuneler, numune / ZnCl₂ oranı ağırlıkça 1/1, 1/2, 1/3 ve 1/4 olacak şekilde çinko klorürün ortam sıcaklığındaki (298 K) doymuş çözeltileri karıştırılıp 24 saat bekletilmiş ve etüvde 383 K'de 24 saat bekletilerek kurutulmuşlardır. Kurutma sonrası

yine azot gazı atmosferinde 5 K/dakika ısıtma hızı ile 773 K'lik hedef sıcaklığa çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmek suretiyle aktive edilmişlerdir. Aktivasyon sonrası, numuneler yapıları içersinde kalan klorun uzaklaştırılması amacıyla 1.2 N HCl ile 5 kez yıkanmış ve saf su ile pH'ları 5'e getirildikten sonra 383 K'de 24 saat etüvde kurutularak analize hazır hale getirilmişler ve ağzı kapalı numune kaplarına alınarak desikatörde muhafaza edilmişlerdir.



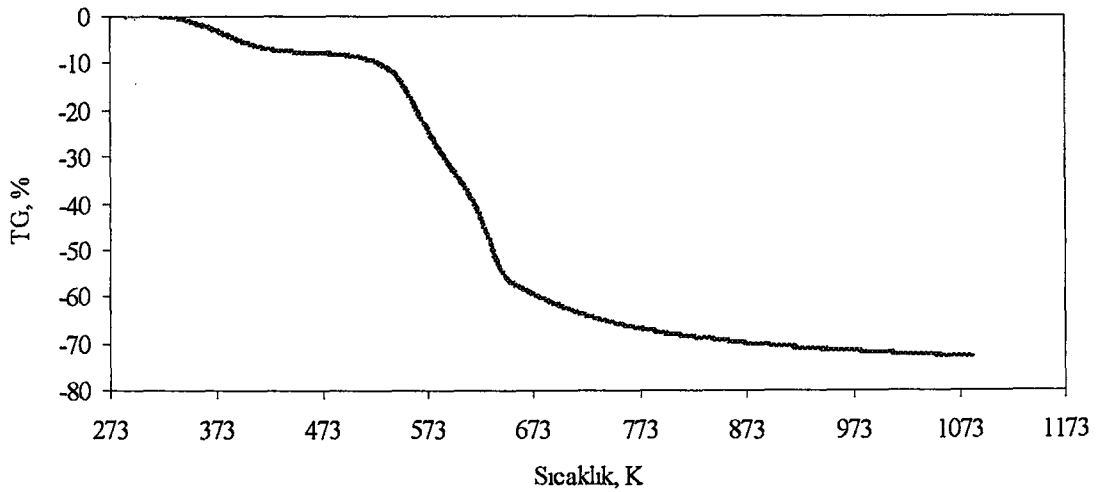
4. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1 Karbonizasyon Sıcaklığı Seçiminin Değerlendirilmesi

Vişne çekirdeğinden aktif karbon üretiminde en önemli aşamayı karbonizasyon sıcaklığının seçimi oluşturmaktadır. Deneysel çalışmalarda ve endüstriyel uygulamalarda karbonizasyon için hedef sıcaklığın belirlenmesi, proses verimi ve işlemin ekonomik boyutu açısından son derece önem taşımaktadır.

Bitkisel kaynaklı hammaddelerden aktif karbon üretimine yönelik olarak yapılan çalışmalarda hedef sıcaklık olarak pek çok değer verilmektedir (Garcia vd., 2001; Gonzalez vd., 1994; Minkova vd., 2001; Carvalho vd., 2003; Ahmedna vd., 2000; Zanzi vd., 2001; Guo vd., 2003). Deneysel çalışmalarda karbonizasyon sıcaklığının belirlenmesinde öncelikli olarak termal gravimetrik analiz sonuçlarından yararlanılmıştır. Literatürdeki benzer çalışmalarda, vişne çekirdeğinin karbonizasyonu için 773 K, 873 K, 973 K ve 1073 K'lik hedef sıcaklıklara rastlanmıştır (Gonzalez vd., 2003; Petrov vd., 2000).

Deneysel çalışmalarda kullanılan vişne çekirdeğine ait Şekil 4.1'deki TGA grafiği incelendiğinde 773 K'den itibaren hammadde kütleindeki değişimin sabit kalmaya başladığı ve 973 K'den itibaren de herhangi bir değişimin olmadığı görülmektedir. Bu verilerden hareketle, deneysel çalışmalarda karbonizasyon için hedef sıcaklık başlangıçta 773 K ve 973 K olarak iki ayrı değer belirlenmiştir.



Şekil 4.1 Vişne çekirdeğine ait TGA grafiği

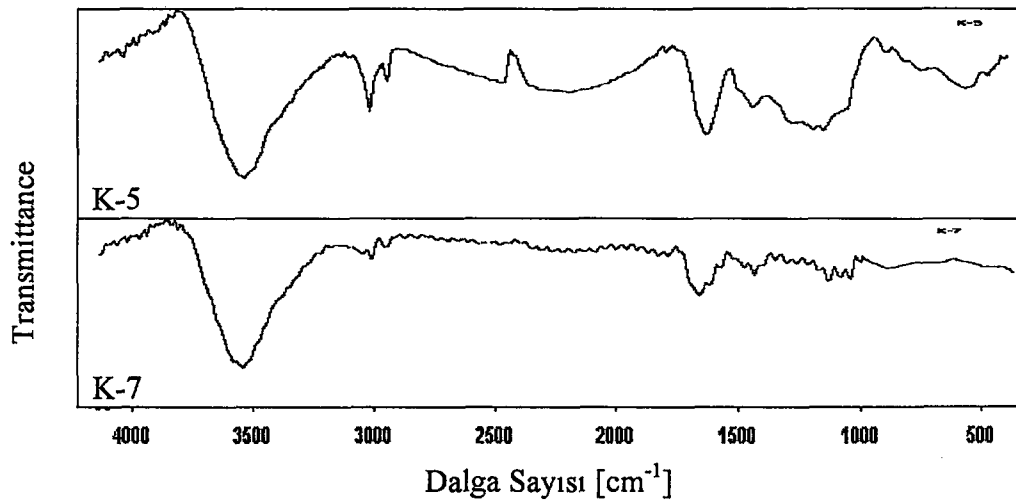
Belirlenen iki farklı sıcaklıkta Şekil 3.1'deki deney düzeneği kullanılarak karbonize edilen vişne çekirdekleri, analiz edilerek karakterizasyonu yapılmış ve deneysel çalışmalardaki karbonizasyon süreci için belirlenecek hedef sıcaklığın hangi değer olması gerektiğine karar verilmiştir. Öncelikle 773 K ve 973 K'de karbonize edilmiş numunelerin Boehm titrasyonları yapılmış ve madde yapısındaki yüzey fonksiyonel grupları belirlenmiştir. Çizelge 4.1'de 773 K ve 973 K'de karbonize edilmiş vişne çekirdeklerine ait Boehm titrasyon sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.1 773 K ve 973 K'de karbonize edilmiş vişne çekirdeklerine ait Boehm titrasyon sonuçları

Karbonizasyon Sıcaklığı K	Kuvvetli Asidik Gruplar, (karboksil) (meq/g)	Zayıf Asidik Gruplar (laktonik) (meq/g)	Fenolik Gruplar (meq/g)	Toplam Nonkarbonil Gruplar (meq/g)
773	0.1445	0.3274	0.7404	1.2123
973	0.0327	0.1748	0.1855	0.3930

Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi, 773 K'de karbonize edilmiş numuneye ait yüzey fonksiyonel gruplarının değerleri, 973 K'de karbonize edilmiş numuneye oranla oldukça yüksektir.

Karbonizasyon sıcaklığının belirlenmesine yardımcı olması amacıyla, 773 K'de karbonize edilmiş (K-5) ve 973 K'de karbonize edilmiş (K-7) vişne çekirdeklerinin FT-IR analizleri yapılmış ve FT-IR grafikleri Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2 K-5 ve K-7 numunelerine ait FT-IR grafikleri

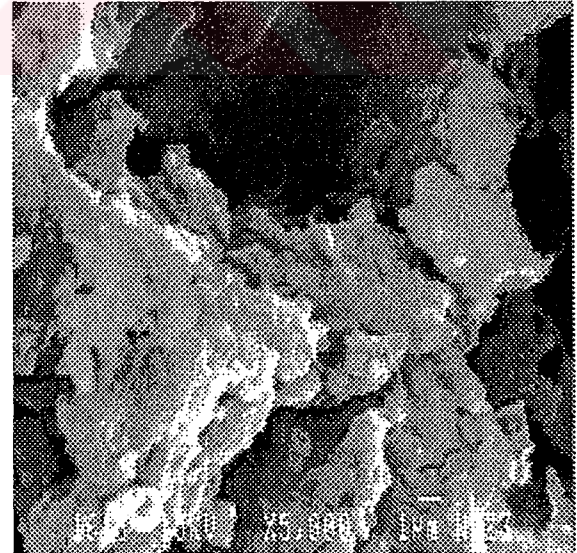
Şekil 4.2’de verilen FT-IR grafikleri incelendiğinde, her iki numunede, O-H yapısını karakterize eden 3500 cm^{-1} ve alifatik C-H yapısını gösteren $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısındaki pikler belirgin olarak görülmektedir. C=C yapısını gösteren 2400 cm^{-1} ’deki pik K-5 numunesinde belirgin iken, K-7 numunesinde bu pik kaybolmuştur. Karboksil gruplarının varlığını gösteren ve $1550 - 1750\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen pikler, K-5 numunesinde daha belirgindir. $900 - 1000\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen ve C=C yapısının varlığını gösteren pikler ile $650 - 900\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen ve aromatik bileşiklerin varlığını gösteren C-H yapısı K-5 numunesine net olarak görülen pikler, K-7 numunesinde görülmemektedir.

Boehm titrasyon sonuçları ve FT-IR grafikleri birlikte değerlendirildiğinde, 773 K’de karbonize edilmiş vişne çekirdeklerindeki yüzey fonksiyonel gruplarının varlığının, 973 K’de karbonize edilmiş numuneye oranla çok daha yüksek olduğu belirgin olarak ortaya çıkmaktadır.

773 K (K-5) ve 973 K’de (K-7) karbonize edilmiş vişne çekirdeklerine ait elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.3’te verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde 773 K’de karbonize edilmiş numunede gözenek yapısı belirgin iken, 973 K’de karbonize edilmiş numunede kısmi yapı bozunması görülmektedir.



K-5



K-7

Şekil 4.3 K-5 ve K-7 numunelerine ait SEM fotoğrafları

773 K ve 973 K'de karbonize edilmiş vişne çekirdeklerine ait BET yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Yüzey alanı sonuçları incelendiğinde, K-5 numunesi ait değerlerin K-7'ye oranla yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.2 773 K ve 973 K'de karbonize edilmiş vişne çekirdeklerine ait BET yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri

Numune Kodu	BET Yüzey Alanı m ² /g	Ortalama Gözenek Çapı Å	Toplam Gözenek Hacmi cc/g	Mezo ve makro gözenek hacmi cc/g	Mikro gözenek hacmi cc/g
K-5	360	565	0.2157	0.2143	0.0014
K-7	337.1	187	0.2257	0.2072	0.0185

Gözeneklilik değerlerine bakıldığında ise, K-5 numunesinin gözenek çapının büyük, toplam gözenek hacmi ile mikro gözenek hacminin küçük olduğu görülmektedir. Her iki numunede de mezo ve makro gözenek yapısı daha fazladır.

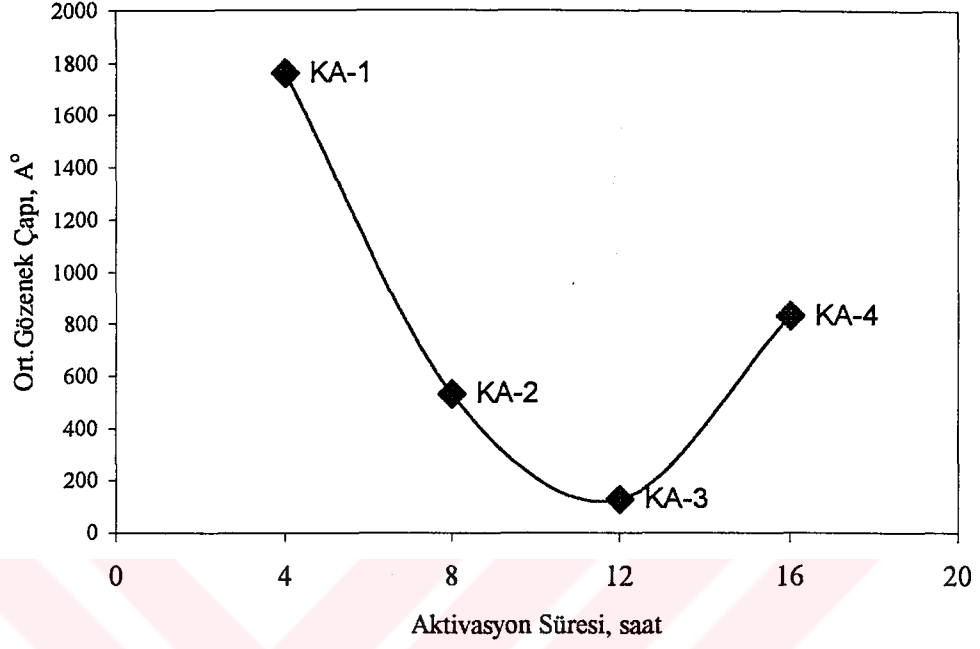
Yukarıda verilen sonuçların değerlendirilmesi ile, üretilecek aktif karbon numunesinin iyon değiştirici olarak değerlendirilmesi de hedeflendiğinden, aktivasyon işlemleri için çalışma sıcaklığı 773 K olarak belirlenmiştir.

4.2 Aktivasyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi

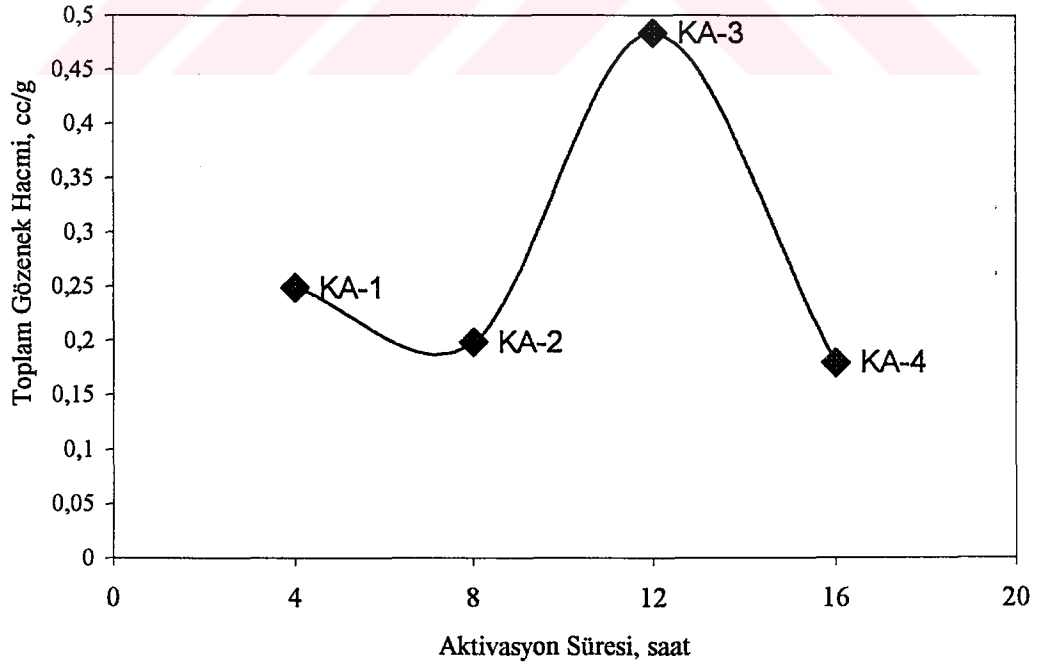
4.2.1 Nitrik Asit Aktivasyonu

Nitrik asit aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların fiziksel özelliklerine bakıldığında, en büyük ortalama gözenek çapı 4 saatlik aktivasyon sonucu üretilen KA-1 numunesine aittir. Bu grupta en küçük gözenek çapı da 12 saatlik aktivasyon sonucu üretilen KA-3 numunesine aittir. Gözenek hacmi değerlerine bakıldığında ise en büyük ortalama gözenek çapına sahip KA-1 numunesinde mikro gözenek olmadığı görülmektedir. En büyük mikro gözenek hacmi ise 0.0199 cc/g değeri ile KA-3 numunesine aittir. Bu gruptaki numuneler arasında en büyük toplam gözenek hacmi değeri de yine KA-3 numunesine aittir. KA-2 ve KA-4 numunelerindeki mikro gözenek hacimleri ile mezo ve makro gözenek hacimleri ise birbirine

yakın değerlerdedir. HNO_3 aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara ait ortalama gözenek çapı ve toplam gözenek hacmi grafikleri sırası ile Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.4 HNO_3 aktivasyonu ile üretilen numunelere ait ortalama gözenek çapları



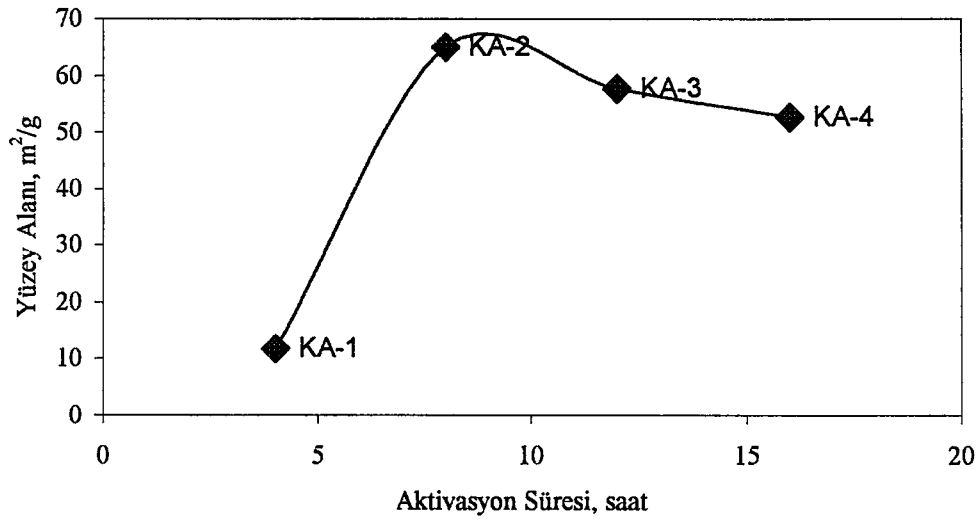
Şekil 4.5 HNO_3 aktivasyonu ile üretilen numunelere ait toplam gözenek hacimleri

Nitrik asit aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonların gözeneklilik değerleri Çizelge 4.3'te verilmiştir. Çizelge 4.3 incelendiğinde, nitrik asit aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlardaki gözenek yapısının ağırlıklı olarak mezo ve makro yapıda olduğu görülmektedir. Belirgin mikro gözenek yapısı sadece KA-3 numunesinde mevcuttur.

Çizelge 4.3 HNO₃ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonların gözeneklilik değerleri

Numune Kodu	Mezo ve makro gözenek hacmi, cc/g	Mikrogözenek hacmi, cc/g
KA-1	0.2481	0.0000
KA-2	0.1972	0.0010
KA-3	0.4634	0.0199
KA-4	0.1789	0.0003

Nitrik asit aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonların BET yüzey alanı sonuçları, Şekil 4.6'daki grafikte verilmektedir. Grafikten görüldüğü gibi, nitrik asit aktivasyonu ile üretilmiş numunelerden en büyük yüzey alanına sahip olanı KA-2 numunesidir. Nitrik asit aktivasyonu sonucu, aktif karbonların yüzey alanlarında belirgin bir azalma söz konusu olmaktadır. Literatürde, nitrik asitle yapılan benzer pek çok çalışmada da aktif karbonların yüzey alanlarında düşüş olduğu bildirilmektedir.



Şekil 4.6 HNO₃ aktivasyonu ile üretilen numunelere ait yüzey alanları

Nitrik asit aktivasyonu, yaygın olarak aktif karbonlardaki yüzey fonksiyonel gruplarını artırmak için uygulanan bir aktivasyon yöntemidir. Tüm numunelerde yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek için FT-IR analizi yapılmış olmakla birlikte, nitrik asit aktivasyonu ile üretilmiş numunelere ayrıca Boehm titrasyonu uygulanmış ve aktif karbon yapısında mevcut fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Çizelge 4.4'te nitrik asit aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonlara ait Boehm titrasyon sonuçları verilmiştir.

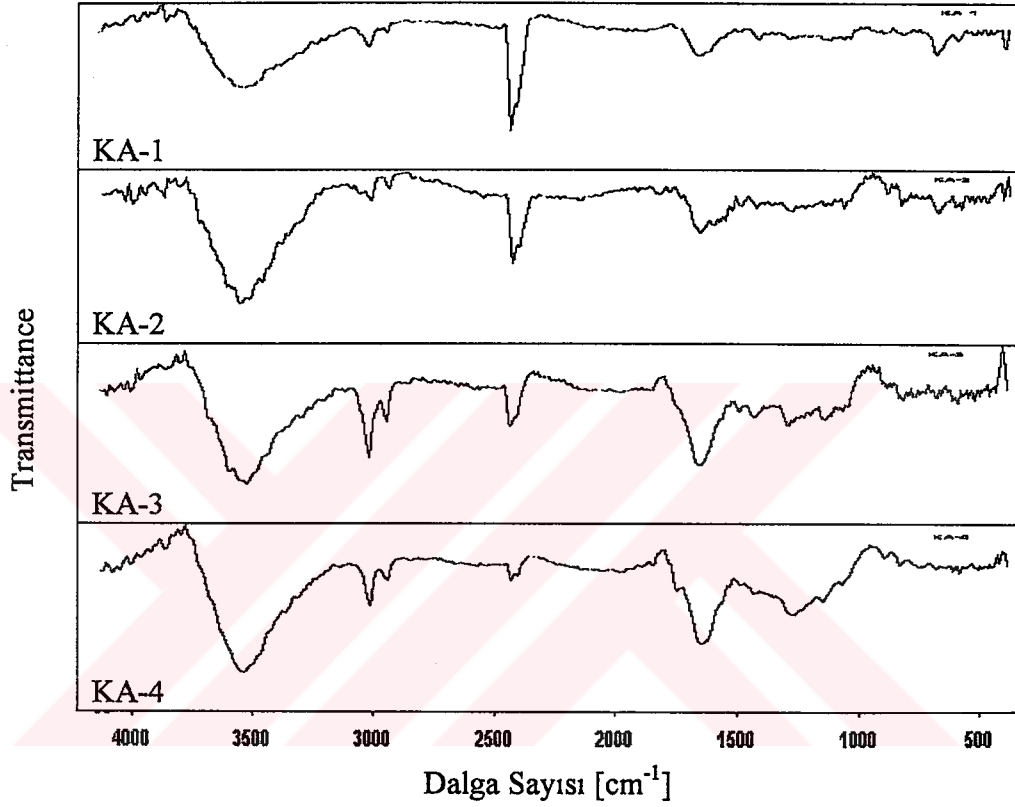
Çizelge 4.4 HNO₃ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonlara ait Boehm titrasyonu sonuçları

Numune Kodu	Zaman (saat)	Kuvvetli asidik gruplar (karboksil) (meq/g)	Zayıf asidik gruplar (laktonik) (meq/g)	Fenolik gruplar (meq/g)	Toplam Nonkarbonil gruplar (meq/g)
KA-1	4	0.6130	0.3508	0.6668	1.6306
KA-2	8	1.8906	0.6967	0.7769	3.3642
KA-3	12	1.6896	0.1459	1.3283	3.1638
KA-4	16	2.1569	0.0928	1.2681	3.5178

Çizelge 4.4'teki değerler incelendiğinde, KA-1 ve KA-2 numunelerinde aktivasyon süresi arttıkça aktif karbon yapısındaki kuvvetli asidik grupların arttığı, buna karşılık zayıf asidik grupların azaldığı görülmektedir. KA-3 numunesinde ise KA-2 numunesine göre, kuvvetli asidik gruplarda bir azalma sözkonusudur. Nitrik asit aktivasyonunda hem yüzey fonksiyonel grupların artışı hem de yüzey alanları sonuçları incelendiğinde en iyi sonuç 8 saatlik aktivasyon süresi sonunda elde edilmiştir. Benzer şekilde Boehm titrasyon sonuçları ve FT-IR grafikleri birlikte değerlendirildiğinde, yüzey fonksiyonel grupların değişimlerinin paralellik gösterdiği görülebilmektedir.

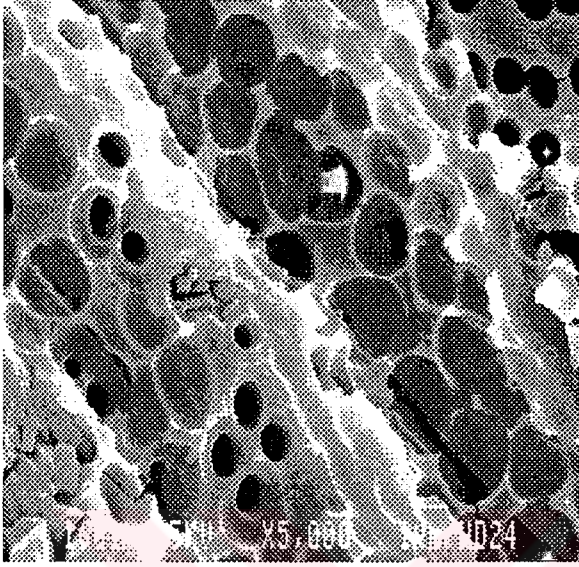
Nitrik asit kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyon sonucu üretilen aktif karbon numunelerine ait FT-IR grafikleri Şekil 4.7'de verilmiştir. FT-IR grafikleri incelendiğinde, aktive edilmemiş K-5 numunesine göre piklerin kantitatif değerlerinde artma olduğu gözlenmektedir. Her dört numunede de 3500 cm⁻¹'de görülen pikler, O-H yapısının göstergesi olarak alkol, fenol ve karboksilik grupların varlığını göstermektedir. 2800 cm⁻¹'de görülen pikler C-H yapısını, 2400 cm⁻¹'deki pikler de C=C yapısını göstermektedir. Özellikle

karboksil grupların varlığını gösteren 1550 cm^{-1} - 1750 cm^{-1} arasındaki pikler, nitrik asit aktivasyonu ile üretilen numunelerde belirgin bir artış göstermektedir. 900 cm^{-1} ve 650 cm^{-1} aralığında aromatik C-H yapısını gösteren piklerde de orijinal K-5 numunesine göre belirgin artış gözlenmektedir. Özellikle karboksilik grupların varlığı, Boehm titrasyonu ile elde edilen değerlerle de uyum sağlamaktadır.

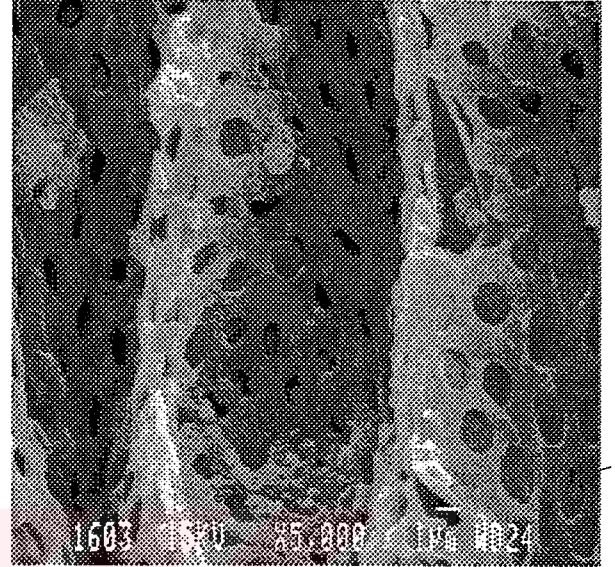


Şekil 4.7 HNO_3 aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara ait FT-IR grafikleri

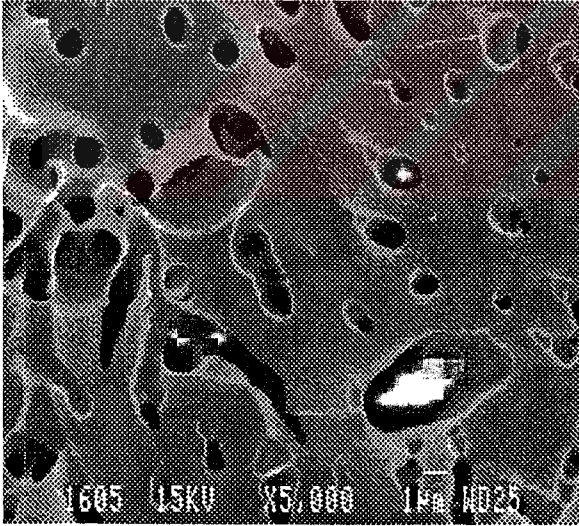
HNO₃ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonlara ait elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.8’de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, gözenek yapısı bakımından Çizelge 4.3’te verilen değerle uyumluluk gösterdiği anlaşılmaktadır.



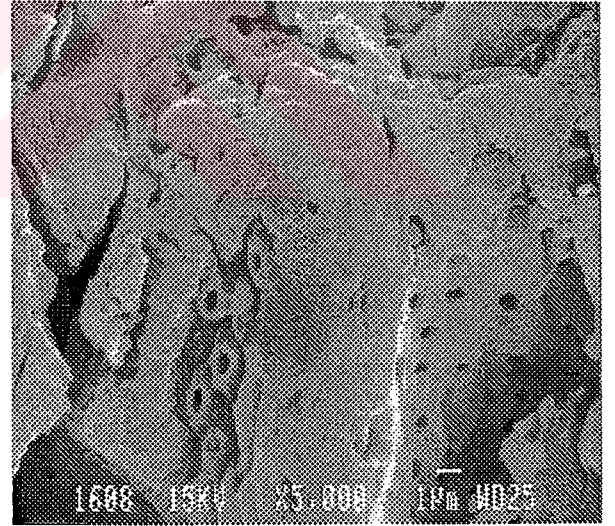
KA-1



KA-2



KA-3

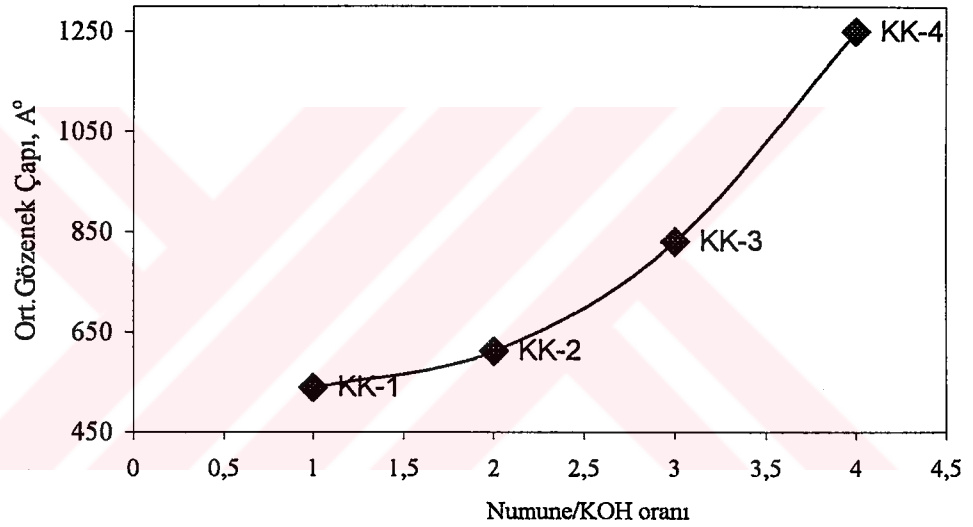


KA-4

Şekil 4.8 HNO₃ aktivasyonu ile üretilen numunelere ait SEM fotoğrafları

4.2.2 Potasyum Hidroksit Aktivasyonu

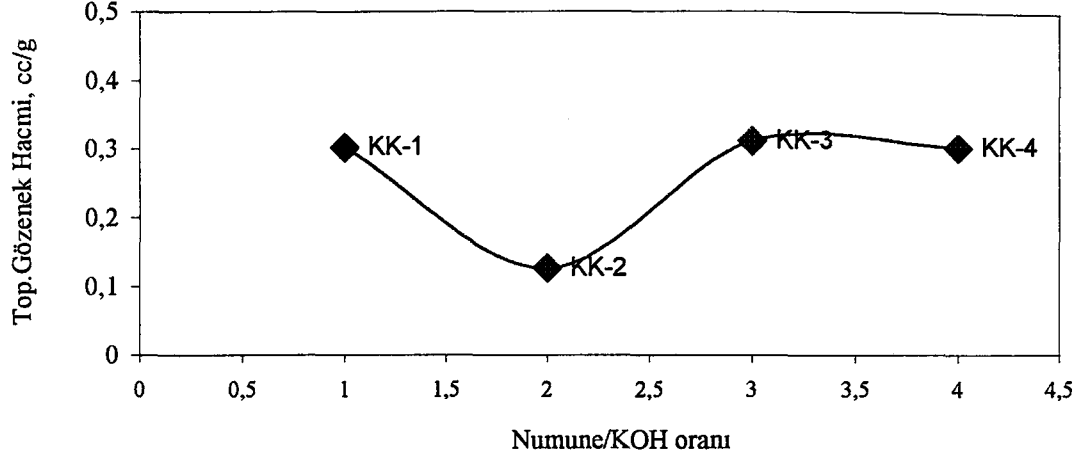
Potasyum hidroksit aktivasyonu ile üretilen aktif karbon numuneleri arasında en küçük ortalama gözenek çapı KK-1 numunesine; en büyük ortalama gözenek çapı da KK-4 numunesine aittir. KOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların gözenek yapısına bakıldığında ise, beklendiği şekilde en büyük mikro gözenek değeri KK-1 numunesine aittir. Buna karşılık KK-4 numunesinde mikro gözenek yapısı görülmemekte, aktif karbon tamamen mezo ve makro gözeneklerden oluşmaktadır. KK-2 ve KK-3 numunelerinde mikro gözenek hacimleri ise birbirine eşittir. KOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara ait ortalama gözenek çapı ve toplam gözenek hacmi grafikleri sırası ile Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.9 KOH aktivasyonu ile üretilen numunelere ait ortalama gözenek çapları

KOH aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonlara ait yüzey alanı grafiği Şekil 4.11'de, gözeneklilik değerleri de Çizelge 4.5'te verilmiştir. KOH ile yapılan çalışmada en büyük yüzey alanı KK-2 numunesinde elde edilmiştir. KK-1 ve KK-3 numuneleri de yüzey alanı değeri bakımından birbirine benzerdir.

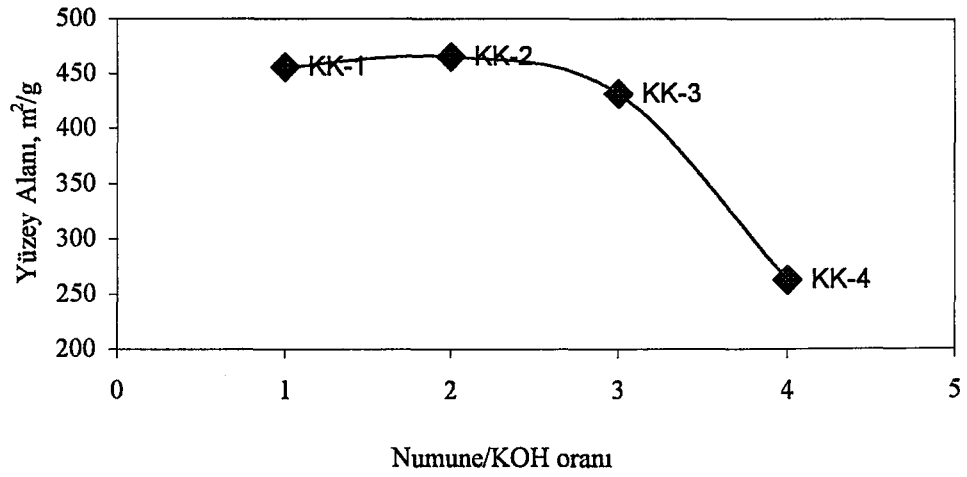
Çizelge 4.5'te verilen gözeneklilik değerlerine bakıldığında, mikro gözenek yapısı belirgin olarak KK-1 numunesinde ortaya çıkmaktadır. KK-2 ve KK-3 numuneleri benzer özellikte olup, KK-4 numunesinde ise mikro yapı tamamen kaybolmaktadır.



Şekil 4.10 KOH aktivasyonu ile üretilen numunelere ait toplam gözenek hacimleri

Çizelge 4.5 KOH aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonların gözeneklilik değerleri

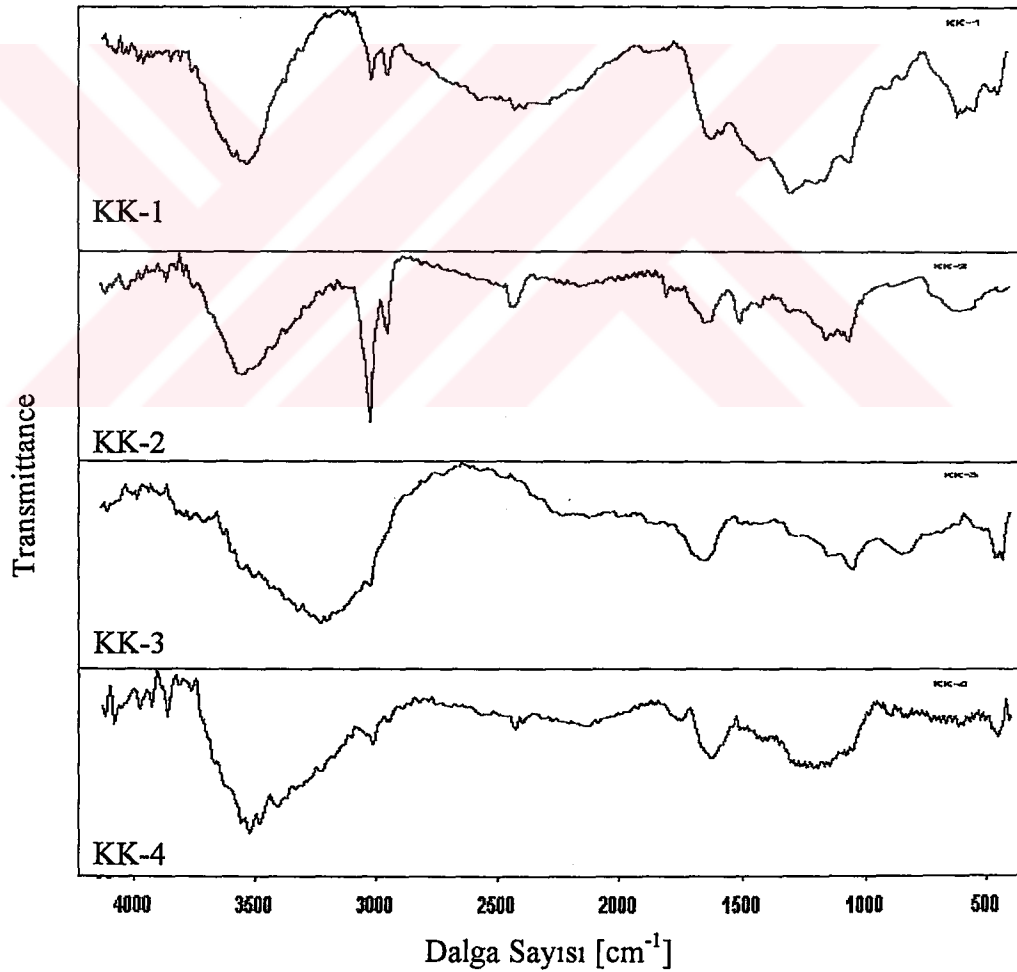
Numune Kodu	Mezo ve makro gözenek hacmi, cc/g	Mikro gözenek hacmi, cc/g
KK-1	0.2910	0.0108
KK-2	0.1229	0.0029
KK-3	0.3104	0.0029
KK-4	0.3047	0.0000



Şekil 4.11 KOH aktivasyonu ile üretilen numunelere ait yüzey alanları

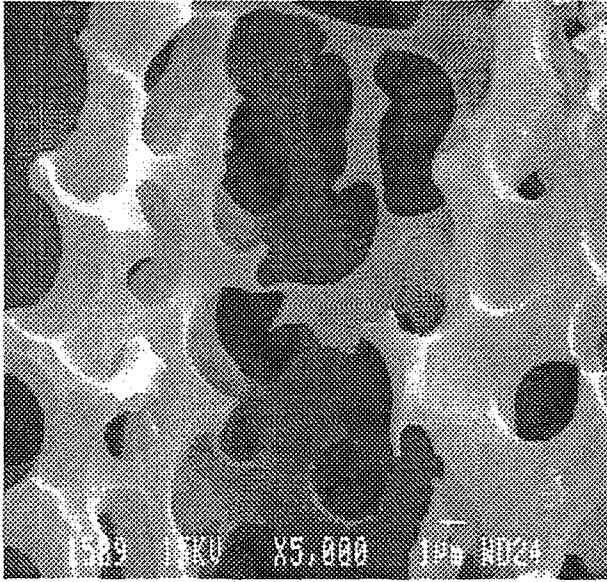
Şekil 4.11'de verilen KOH aktivasyonu ile üretilen numunelere ait yüzey alanı grafiği incelendiğinde, en büyük yüzey alanına sahip olan numunenin KK-2 olduğu görülmektedir. KK-1 ve KK-3 numunelerine ait yüzey alanları değerleri birbirine yakındır.

KOH kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon sonucu üretilen aktif karbon numunelerine ait FT-IR grafikleri Şekil 4.12'de verilmektedir. Grafikler incelendiğinde, aktive edilmemiş orijinal K-5 numunesinde görülen pikler burada da görülmekle birlikte, C=C yapısını gösteren 2400 cm^{-1} 'deki piklerin KK-2 numunesi dışında diğer numunelerde kaybolduğu gözlemlenmektedir. K-5 ve nitrik asit aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara ait numunelerde 1550 cm^{-1} - 1750 cm^{-1} aralığında görülen ve karboksilik grupların varlığını gösteren pikler, KOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara ait numunelerde belirgin şekilde azalma göstermektedir.

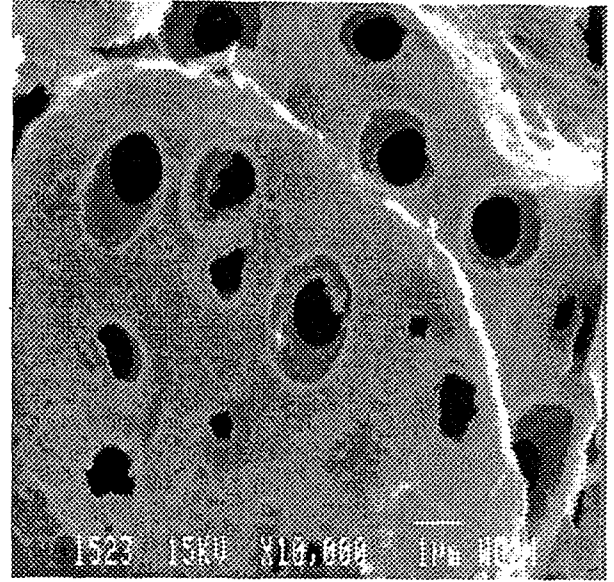


Şekil 4.12 KOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara ait FT-IR grafikleri

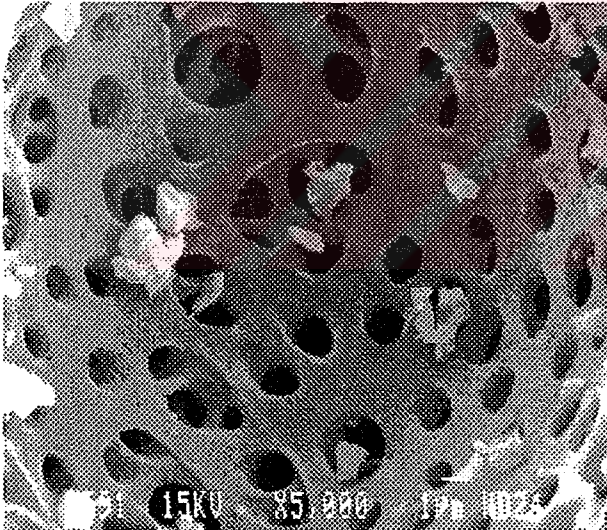
KOH aktivasyonu ile üretilen numunelere ait olan ve Şekil 4.13'te verilen elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde KK-1, KK-2 ve KK-3 numunelerindeki gözenekler



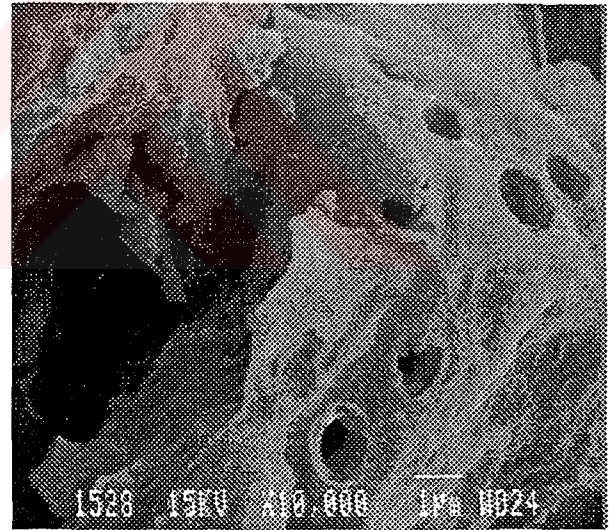
KK-1



KK-2



KK-3



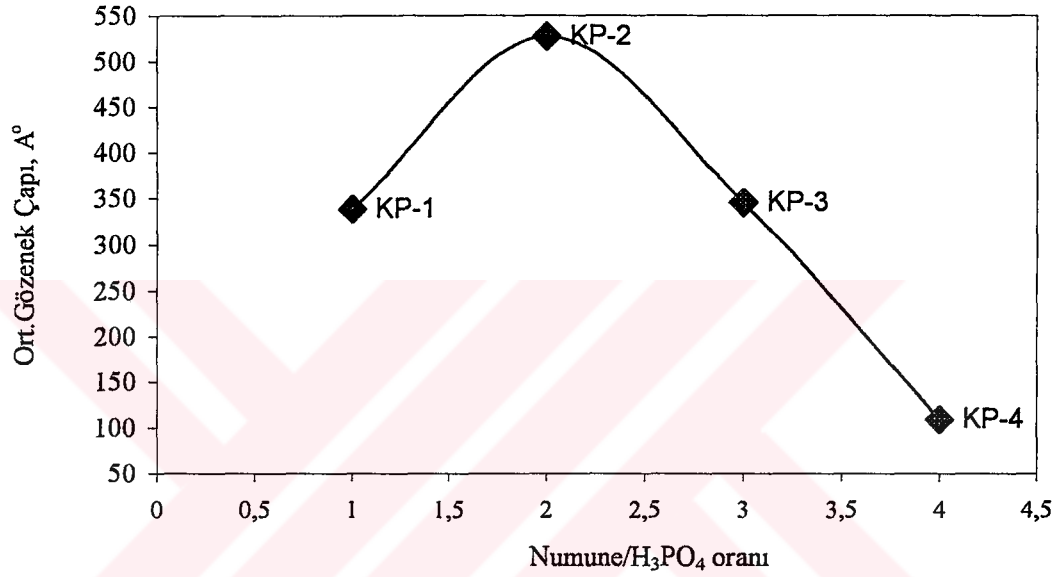
KK-4

Şekil 4.13 KOH aktivasyonu ile üretilen numunelere ait SEM fotoğrafları

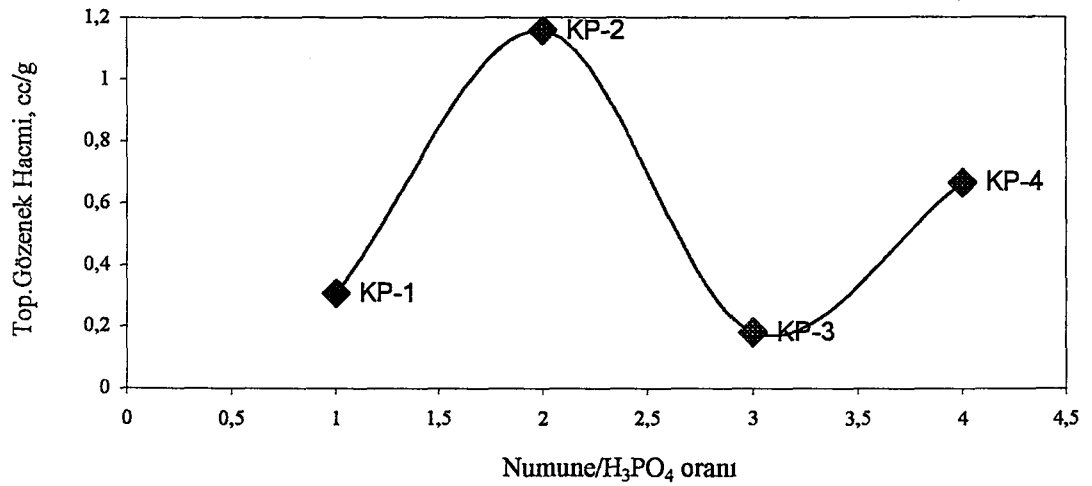
belirgin olarak görülebilmektedir. KK-4 numunesinde ise kısmi yapı deformasyonu sözkonusudur. Bu sonuç, gözeneklilik değerleri ile de uyumludur.

4.2.3 Fosforik Asit Aktivasyonu

Fosforik asit aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara bakıldığında, en büyük ortalama gözenek çapı KP-2 numunesine; en küçük ortalama gözenek çapı da KP-4 numunesine aittir. Fosforik asit aktivasyonu ile yapılan aktivasyonda mikro gözenek yapısı sadece KP-4 numunesinde görülmektedir. Diğer numunelerde yapı ağırlıklı olarak mezo ve makro gözenek halindedir. Fosforik asit aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara ait ortalama gözenek çapı ve toplam gözenek hacmi grafikleri sırası ile Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de verilmiştir.



Şekil 4.14 H₃PO₄ aktivasyonu ile üretilen numunelere ait ortalama gözenek çapları



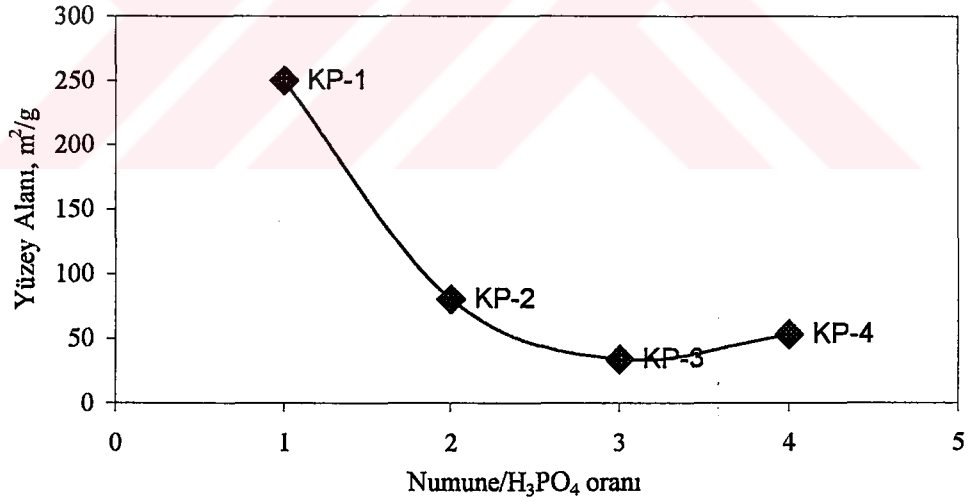
Şekil 4.15 H₃PO₄ aktivasyonu ile üretilen numunelere ait toplam gözenek hacimleri

Çizelge 4.6 H₃PO₄ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonların gözeneklilik değerleri

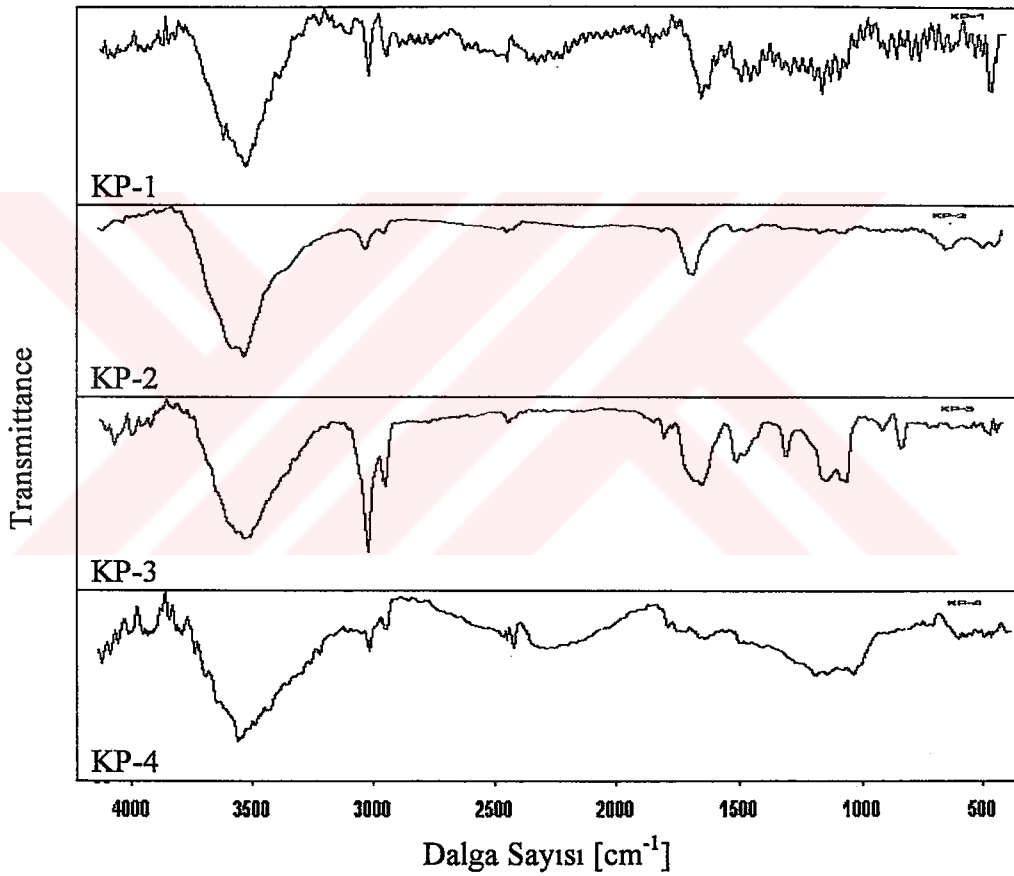
Numune Kodu	Mezo ve makro gözenek hacmi, cc/g	Mikro gözenek hacmi, cc/g
KP-1	0.3068	0.0003
KP-2	1.1550	0.0006
KP-3	0.1770	0.0024
KP-4	0.5594	0.1057

H₃PO₄ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonların gözeneklilik değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi, numunelerin gözenek yapısı, KP-4 numunesi dışında ağırlıklı olarak mezo ve makro gözenek şeklindedir.

H₃PO₄ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonların yüzey alan değerleri Şekil 4.16'da verilmiştir. Bu grafikten, en büyük yüzey alanına sahip numunenin, KP-1 numunesi olduğu görülmektedir.

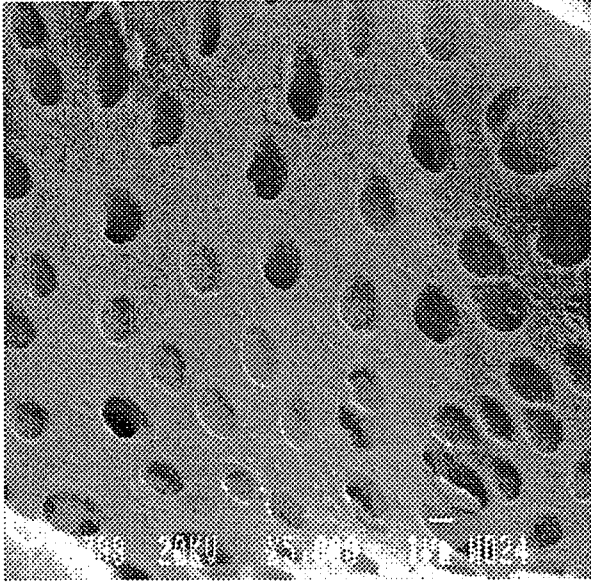
Şekil 4.16 H₃PO₄ aktivasyonu ile üretilen numunelere ait yüzey alanları

Fosforik asit kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon sonucu üretilen aktif karbonlara ait FT-IR grafikleri Şekil 4.17’de verilmiştir. Grafiklerde görülen 3500 cm^{-1} ’deki O-H yapısı, 2800 cm^{-1} ’deki alifatik C-H yapısı ve C=C yapısını gösteren 2400 cm^{-1} ’deki pikler bütün numunelerde belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. Karboksil gruplarının varlığını gösteren 1550 cm^{-1} - 1750 cm^{-1} pikler her dört numunede de belirgindir. Özellikle KP-3 ve KP-4 numunelerinde belirgin olarak ortaya çıkan 1250 cm^{-1} – 1300 cm^{-1} aralığında pikler, P=O yapısını işaret etmektedir. Bu durumun aktivasyon sırasında kullanılan aşırı miktardaki fosforik asitten kaynaklandığı düşünülmektedir. 900 cm^{-1} – 1000 cm^{-1} aralığındaki pikler de C=C yapısının varlığının tipik göstergesidir.

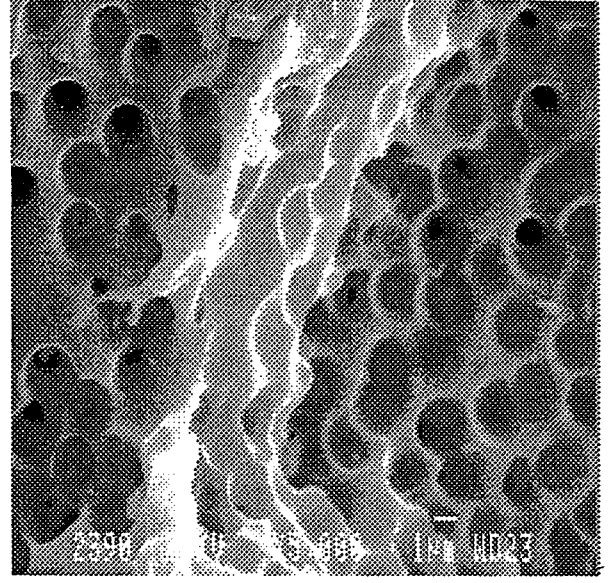


Şekil 4.17 H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara ait FT-IR grafikleri

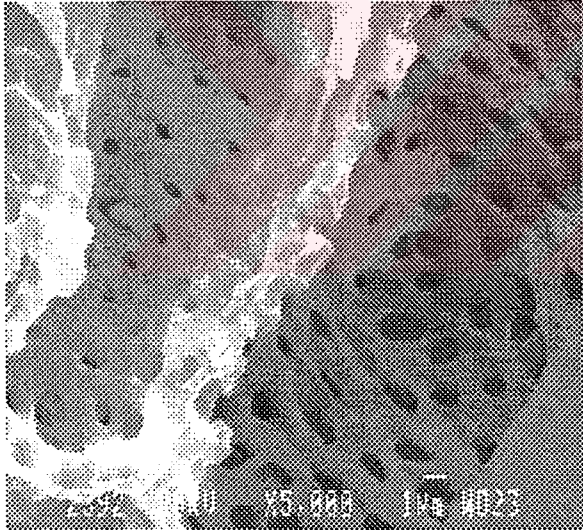
H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon numunelerinin elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.18 'de verilmiştir.



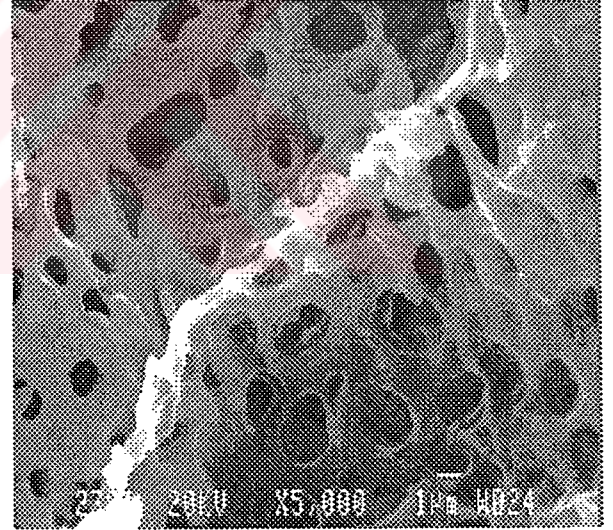
KP-1



KP-2



KP-3

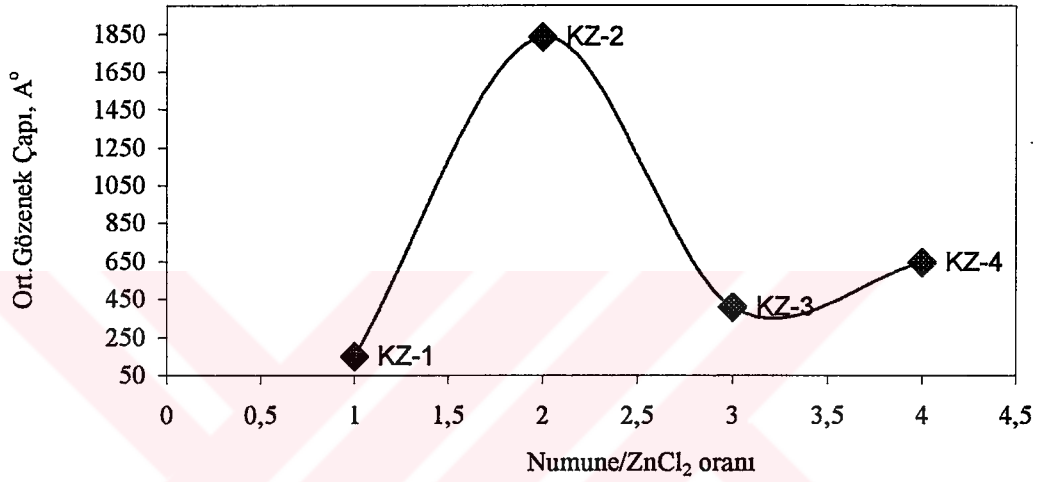


KP-4

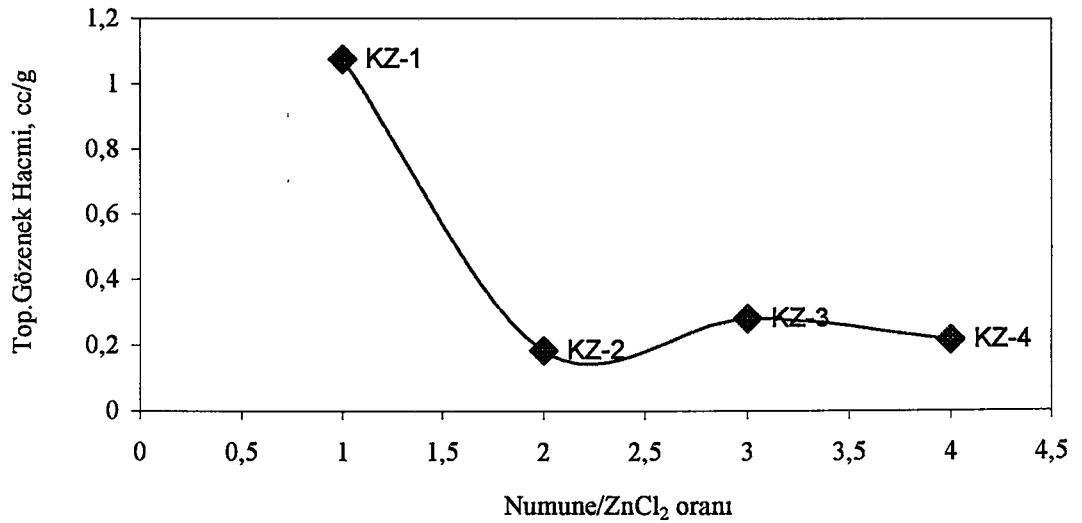
Şekil 4.18 H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen numunelere ait SEM fotoğrafları

4.2.4 Çinko Klorür Aktivasyonu

Çinko klorür kullanılarak yapılan aktivasyon sonucu üretilen aktif karbonlardan en küçük ortalama gözenek çapına sahip numune KZ-1 numunesidir. Bu numune aynı zamanda en büyük mikro gözenek hacmine sahip olan numunedir. Diğer numunelerde yapı mezo ve makro gözenek halini almıştır. Çinko klorür aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara ait ortalama gözenek çapı ve toplam gözenek hacmi grafikleri sırası ile Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.19 ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilen numunelere ait ortalama gözenek çapları



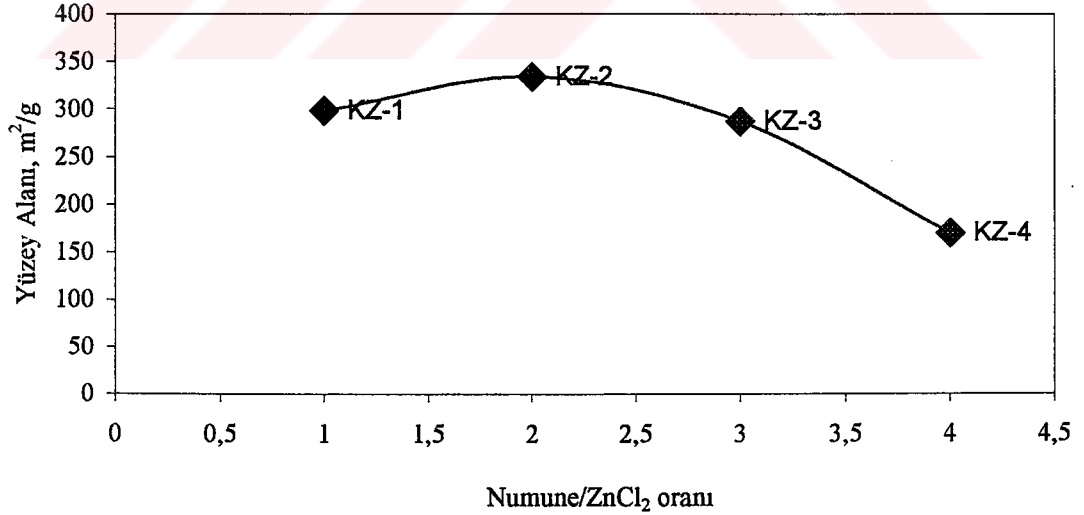
Şekil 4.20 ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilen numunelere ait toplam gözenek hacimleri

Çizelge 4.7 ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonların gözeneklilik değerleri

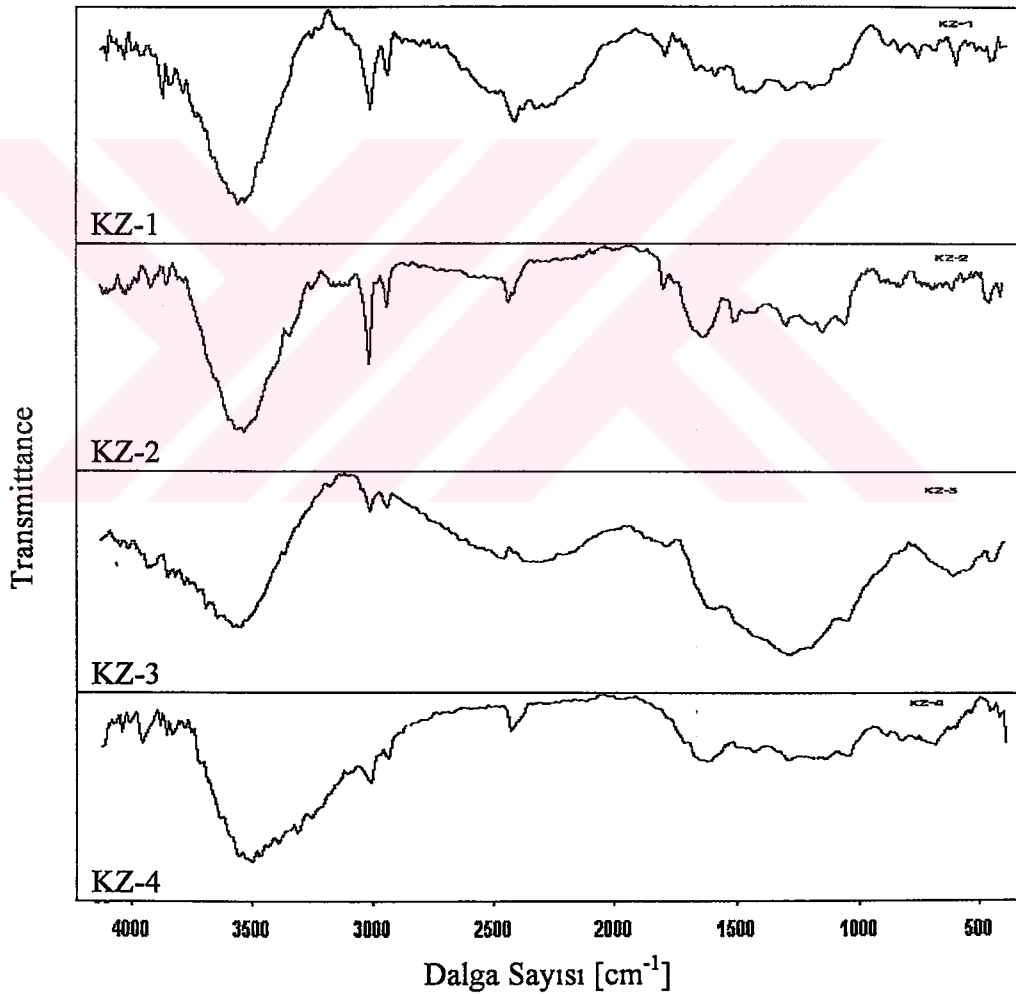
Numune Kodu	Mezo ve makro gözenek hacmi, cc/g	Mikro gözenek hacmi, cc/g
KZ-1	1.0519	0.0239
KZ-2	0.1835	0.0001
KZ-3	0.2780	0.0008
KZ-4	0.2114	0.0037

ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonların yüzey alanı değerleri Şekil 4.21'de verilmektedir. Grafikten görüldüğü gibi, en büyük yüzey alanı KZ-2 numunesinde olmakla birlikte, KZ-1 ve KZ-3 numuneleri de KZ-1 numunesine yakın değerlere sahiptir.

Numuneler, yüzey alanı açısından benzerlik gösterdiği halde, gözenek yapısı bakımından farklılık göstermektedir. Çizelge 4.7'den görüldüğü gibi, sadece KZ-1 numunesinde belirgin bir mikro gözenek yapısı görülmekte, diğer numunelerde ise gözenekler mezo ve makro yapıya dönüşmektedir.

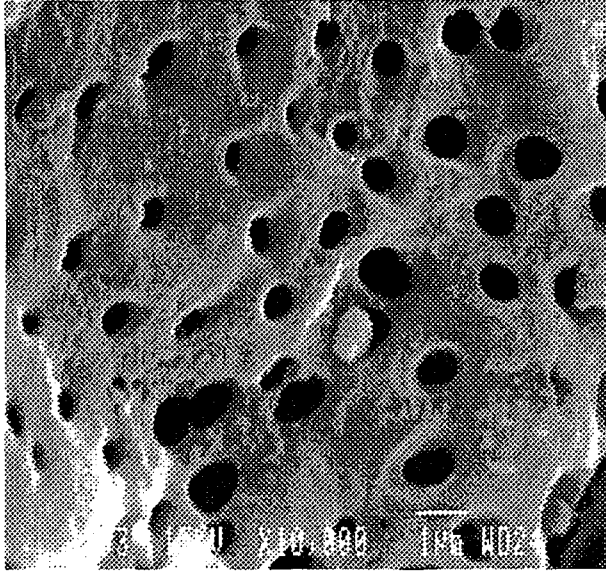
Şekil 4.21 ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilen numunelere ait yüzey alanları

ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon numunelerine ait FT-IR grafikleri temel olarak diğer numunelere ait grafiklerle benzerlik göstermekle birlikte, Şekil 4.22'den görüldüğü gibi, KZ-3 ve KZ-4 numunelerinde, kullanılan ZnCl₂ miktarının artması ile birlikte, karakteristik pikler azalmaktadır. KZ-1 ve KZ-2 numunelerine ait grafiklerde görülen kalitatif olarak benzerlik göstermektedir. ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon numunelerinde de 3500 cm⁻¹'deki pikler O-H yapısını, 2800 cm⁻¹'deki pikler alifatik C-H yapısını göstermektedir. Azalan değerlerde olmakla birlikte 2400 cm⁻¹'de C=C yapısını gösteren pikler bütün numunelerde mevcuttur. Benzer şekilde 1250 cm⁻¹ – 1350 cm⁻¹ aralığında bütün numunelerde görülen pikler de CH=CH yapısının varlığını göstermektedir.

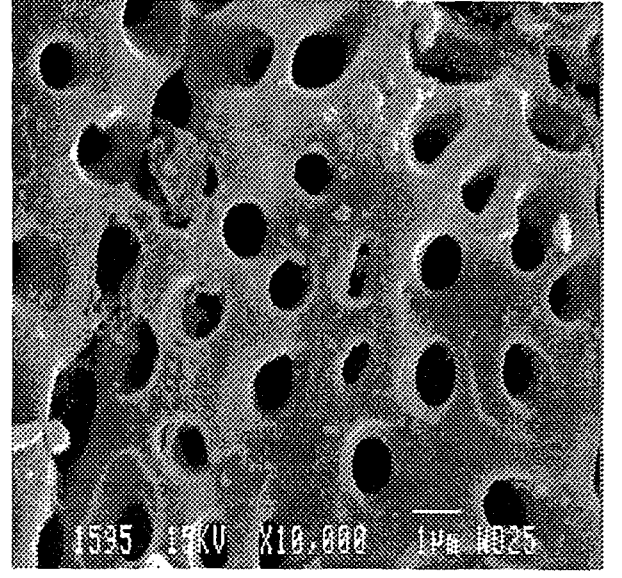


Şekil 4.22 ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara ait FT-IR grafikleri

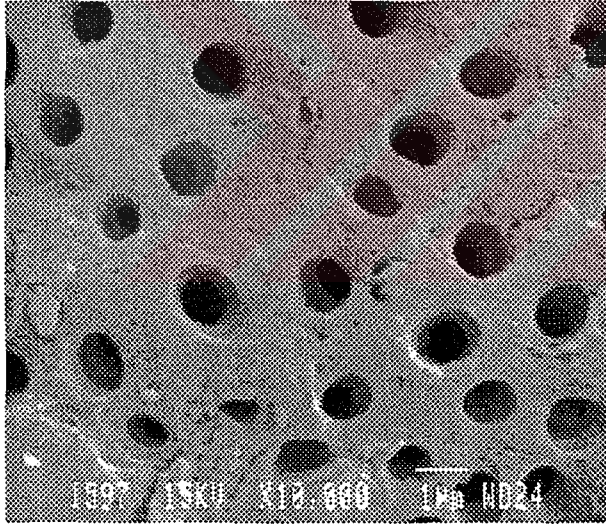
ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon numunelerinin elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.23'te verilmiştir.



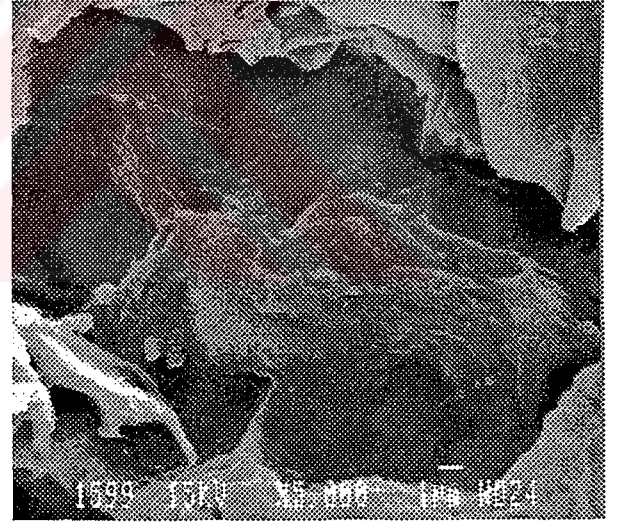
KZ-1



KZ-2



KZ-3



KZ-4

Şekil 4.23 ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilen numunelere ait SEM fotoğrafları

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Deneysel çalışmalar sonucu üretilen aktif karbonlara ait toplu sonuçlar Çizelge 5.1'de verilmiş olup aşağıda sıralanan sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 5.1 Deneysel çalışmalarla üretilen aktif karbonlara ait toplu sonuçlar

Numune Kodu	BET Yüzey Alanı m ² /g	Ortalama Gözenek Çapı, Å	Toplam Gözenek Hacmi, cc/g	Mezo ve makro gözenek hacmi, cc/g	Mikro gözenek hacmi, cc/g
KA-1	11.7	1760	0.2481	0.2481	0.0000
KA-2	64.9	533	0.1982	0.1972	0.0010
KA-3	57.7	128	0.4834	0.4634	0.0199
KA-4	52.7	833	0.1792	0.1789	0.0003
KK-1	456	539	0.3018	0.2910	0.0108
KK-2	465	621	0.1258	0.1229	0.0029
KK-3	431.3	830	0.3133	0.3104	0.0029
KK-4	261.9	1250	0.3047	0.3047	0.0000
KP-1	250	338	0.3071	0.3068	0.0003
KP-2	80	527	1.1556	1.1550	0.0006
KP-3	34.2	345	0.1794	0.1770	0.0024
KP-4	53.3	109	0.6651	0.5594	0.1057
KZ-1	298.2	147	1.0758	1.0519	0.0239
KZ-2	333.6	183	0.1836	0.1835	0.0001
KZ-3	287.4	406	0.2788	0.2780	0.0008
KZ-4	170.3	646	0.2151	0.2114	0.0037

- Vişne çekirdeklerinin pirolizi sonucu elde edilen karbonize malzemelerin özellikleri çeşitli analiz yöntemleri ile (BET, FT-IR, porozimetre) incelendiğinde üretilen malzemenin aktif karbon özelliklerine sahip olduğu görülmektedir.

2. Karbonizasyon sıcaklığının yüzey fonksiyonel gruplarına etkisi incelendiğinde, 773 K'de yapılan karbonizasyon işlemlerinde karboksilik, laktonik ve fenolik grupların varlığının arttığı, buna karşılık 973 K'de yapılan karbonizasyon işleminde yüzey fonksiyonel grupların belirgin olarak azaldığı görülmüştür. Yüzey alanı açısından değerlendirme yapıldığında da 773 K'de yapılan karbonizasyon işleminde elde edilen karbonize malzeme daha büyük BET yüzey alanı sonuçları elde edilmiştir.
3. Nitrik asit kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyon sonucu üretilen aktif karbonlarda yüzey fonksiyonel gruplarının başlangıç numunesine göre arttığı, buna karşılık yüzey alanlarının belirgin şekilde azaldığı görülmüştür. Üretilen aktif karbonların gözenek yapıları, mezo ve makro karakterdedir. Nitrik asit aktivasyonunda yüzey alanı ve yüzey fonksiyonel grupları birlikte değerlendirildiğinde en iyi sonuç 8 saatlik aktivasyon süresi sonunda elde edilmiştir. Artan aktivasyon sürelerinde yüzey alanlarında azalma devam etmekte, yüzey fonksiyonel gruplarında ise önce azalma, sonra artış görülmektedir. Aynı zamanda yüzey oksidasyonu olarak da adlandırılan nitrik asitle aktivasyon işlemi, literatürde de yüzey fonksiyonel gruplarını artırmak için önerilmektedir (Qiao vd., 2001).
4. Vişne çekirdeğinden aktif karbon üretimine yönelik olarak uygulanan kimyasal aktivasyon işlemleri sonucu elde edilen numunelerden en büyük yüzey alanına sahip olanlar, KOH kullanılarak yapılan çalışmalarda üretilmiştir. KOH, özellikle selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşimleri yüksek olan hammaddelerin üretimi için önerilen bir kimyasaldır.
5. KOH kullanılarak yapılasal kimyasal aktivasyon işlemlerinde, numune/kimyasal madde oranı 1/1 ve 1/2 olarak seçilen çalışmalar yüzey alanı açısından en iyi sonucu sağlamıştır. Kimyasal madde oranı arttıkça, yüzey alanında azalma ve üretilen aktif karbonlarda kısmi yapı deformasyonları görülmüştür. Literatürde benzer yapıdaki hammaddelerin KOH ile kimyasal aktivasyonunda benzer sonuçların elde edildiği görülmüştür (Carvalho vd., 2003).
6. Fosforik asit kullanılarak oda sıcaklığında yapılan emprenye işlemi ve takiben yapılan kimyasal aktivasyon işlemlerinde üretilen aktif karbonların yüzey alanları ve gözenek yapısında belirgin bir artış görülmemiştir.

7. KOH, H₃PO₄ ve ZnCl₂ kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyon işlemlerinde, hammadde/kimyasal madde oranı 1/2'yi geçmemelidir. Artan kimyasal madde oranının aktivasyon verimliliği üzerine herhangi bir olumlu etkisi gözlenmemiştir.
8. Vişne çekirdeğinin piroliz işleminin ardından oda sıcaklığında hammadde-kimyasal madde emprenyesi sonrası yapılan aktivasyon işlemi sonucu elde edilen aktif karbonlardaki gözenek yapısı ağırlıklı olarak mezo ve makro formunu almıştır.
9. Atıksulardan ağır metallerin giderilmesi için yurt dışından getirilen polimer esaslı iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Nitrik asit ile yapılan kimyasal aktivasyon sonucu üretilen aktif karbonların toplam iyon değiştirme kapasitesinin arttığı görülmüştür. Bu sayede, meyve suyu işletmelerinden yan ürün olarak çıkan büyük miktardaki atık değerlendirilerek çevre kirliliğini önlemeye ve yurt ekonomisine katkı sağlanmış olacaktır.

5.2 Öneriler

1. Aktif karbon üretiminde, üretilecek aktif karbonun gözenek yapısının geliştirilmesi amacıyla, karbonizasyon sürecinde hedef sıcaklıkta bekleme süresi boyunca azot gazı ile birlikte kızgın subuharı beslemesi yapılabilir.
2. Kimyasal aktivasyon işleminde, karbonize edilmiş malzemenin KOH ile emprenyesinin ekonomik boyutu göz önüne alındığında, KOH yerine sodyum ve potasyumun karbonatlı bileşiklerinin kullanılması düşünülebilir.
3. Vişne çekirdeği gibi, lignin, selüloz ve hemiselüloz içeriği yüksek hammaddelerde, lignin giderme amacı ile karbonizasyon öncesi alkali kaynatma yapılabilir.
4. Emprenye işlemlerinde kullanılan kimyasal maddelerin hammaddeye difüzyonunu artırmak amacıyla , oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda çalışma ve karıştırma yapılabilir.

5. Hammadedeki inorganik yapıların uzaklaştırılması amacı ile asitle kaynatma yapılabilir.
6. Nitrik asitle yapılan aktivasyon işlemlerinde, nitrik asit konsantrasyonu artırılıp azaltılarak yüzey fonksiyonel gruplarına etkisi incelenebilir .



KAYNAKLAR

- Addoun, A., Dentzer, J. ve Ehrburger, P., (2002), "Porosity of Carbons Obtained By Chemical Activation: Effect of the Nature of the Alkaline Carbonates", Carbon 40, 1140-1143.
- Ahmedna, M., Marshall, W.E. ve Rao, R.M., (2000), "Granular Activated Carbons From Agricultural By-Products: Preparation, Properties, and Application in Cane Sugar Refining", LSU Agricultural Center, Bulletin Number 869.
- Alvim Feraz, M.C.M. ve Cabral Monteiro, J.L., (2000), "Impregnated Active Carbons Produced With Almond Shells-Influence of Impregnation Methodology", Fuel 79, 645-650.
- Aydın, A., (2002), "Yerli Doğal Hammaddelerden Aktif Karbon Üretimi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Boem, H.P., (1966), "Chemical Identification of Surface Groups", Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol.16, Academic Press, New York and London.
- Bondosz, T.J., (1999), "Effect of Pore Structure and Surface Chemistry of Virgin Activated Carbons on Removal of Hydrogen Sulfide", Carbon 37, 483-491.
- Carvalho, A.P., Cardoso, B., Pires, J. ve Carvalho, M.B., (2003), "Preparation of Activated Carbons From Cork Waste By Chemical Activation With KOH", Carbon 41, 2873-2876.
- Contescu, A., Contescu, C., Putyera, K. ve Schwarz, J.A., (1997), "Surface Acidity of Carbons Characterized By Their Continuous pK Distribution and Boehm Titration", Carbon, Vol.35, No.1, pp. 83-94.
- Çiçek, İ., (1998), "Tarımsal Kaynaklı Atıklardan Aktif Karbon Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Daifullah, A.A.M. ve Girgis, B.S., (2003), "Impact of Surface Characteristics of Activated Carbon on Adsorption of BTEX", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 214, 181- 193.
- D.İ.E., (2002), "Türkiye İstatistik Yıllığı".
- Dubinin, M.M., Plavnik, G.M. ve Zaverina, E.F., (1964), "Integrated Study of the Porous Structure of Activated Carbons From Carbonized Sucrose", Carbon 2, 261-265.
- Garcia-Garcia, A., Gregorio, A., Boavida, D. ve Gülyurtlu, İ., (2001), "Preparation and Characterization of Activated Carbons From Pine Wastes Gasified In A Pilot Reactor", National Institute of Engineering and Industrial Technology, Lisbon – Portugal.
- Gergova, K. ve Eser, S., (1996), "Effects of Activation Method the Pore Structure of Activated Carbons from Apricot Stones", Carbon 34, 879-888.

Gonzalez, J.F., Encinar, J.M., Canito, J.L., Sabio, E. ve Chacon, M., (2003) "Pyrolysis of Cherry Stones: Energy Uses of The Different Fractions and Kinetic Study", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 67, 165–190.

Gonzalez, M.T., Sabio, M.M. ve Reinoso, F.R., (1994), "Steam Activation of Olive Stone Chars, Development of Porosity", *Carbon* 32, 1407-1413.

Guo, Y., Yu, K., Wang, Z. ve Xu, H., (2003), "Effects of Activation Conditions on Preparation of Porous Carbon From Rice Husk", *Carbon* 41, 1645-1648.

Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K. ve Watkinson, A.P., (2000), "Preparation of Activated Carbon From Lignin By Chemical Activation", *Carbon* 38, 1873–1878.

Hendawy, A.N., (2003), "Influence of HNO₃ Oxidation on The Structure And Adsorptive Properties Of Corn-cob-Based Activated Carbon" *Carbon* 41, 713–722.

Kirk-Othmer, (1971), "Encyclopedia of Chemical Technology", M.Dekker Inc., Vol 2, 880-920

Klass, D.L., (1998), "Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals", Academic Press, California-USA.

Lillo-Rodenas, M.A., (2002), "Understanding Chemical Reactions Between Carbons and NaOH and KOH an Insight Into the Chemical Activation Mechanism", *Carbon* 41, 267-275.

Lussier, M.G., Shull, J.C., Miller, D.J., (1994), "Activated Carbon From Cherry Stones", *Carbon* 32, 1493-1498.

Marsh, H., Yan, D.S. ve Wennerberg, A., (1984), "Formation of Activated Carbon From Cokes Using Potassium Hydroxide", *Carbon* 22, 603.

Minkova, V., Marnov, S., Budinova, T. ve Stefanova, M., (2001), "Pyrolysis of By-Products From Biomass in Stream of Water Vapour and Carbon Dioxide", Institute of Organic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia-Bulgaria.

Nevskaia, D.M., Lopez, P.A., Lopez, G.J. ve Jerez, A., (2000), "Preparation of Activated carbon From Sisal By Chemical Activation", 1 st Carbon Conference on Carbon, Vol II, Berlin-Germany.

ODCCP, (1955), Bulletin on Narcotics, Issue 1-04.

Park, S.J. ve Jung, W.Y., (2002) "Effect of KOH Activation on the Formation of Oxygen Structure in Activated Carbons Synthesized From Polymeric Precursor", *Journal of Colloid and Interface Science* 250, 93–98.

Park, S.J. ve Jung, W.Y., (2002), "Preparation of Activated Carbons Derived From KOH Impregnated Resin", *Carbon* 40, 2021-2022.

Petrov, N., Budinova, T. ve Minkova, V., (2000), "Preparation Of Activated Carbons From Cherry Stones, Apricot Stones and Grape Seeds For Removal of Metal Ions From Water", Institute of Organic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia-Bulgaria.

Pradhan, B.K. ve Sandle, N.K., (1999), "Effect of Different Oxidizing Agent Treatments on The Surface Properties of Activated Carbons", Carbon 37, 1323–1332.

Qiao, W., Korai, Y., Mochida, I., Hori, Y. ve Maeda, Y., (2001), "Preparation of An Activated Carbon Artifact: Oxidative Modification of Coconut Shell-Based Carbon To Improve the Strength", Carbon 40, 351-358.

Shafizadeh, F., Anderson, L.L. ve Tillman, D.A., (1977), "Fuels From Waste", Academic Press, New York-USA.

Stavitskaya, S.S., (2000), "Catalytical Properties of Activated Carbon and the Mean Factors Determining Them", 1 st Carbon Conference on Carbon, Vol II, Berlin-Germany.

Su, W., Zhou, L. ve Zhou, Y., (2003), "Preparation of Microporous Activated Carbon From Coconut Shells Without Activating Agents", Carbon 41, 861-863.

Toles, C.A., Marshall, W.E. ve Johns, M.M., (1999), "Surface Functional Groups on Acid Activated Nut Shell Carbons", Carbon 37, 1207-1214.

Toles, C.A. ve Rimmer, S., (1996), "Production of Activated Carbon from a Washington Lignite Using Phosphoric Acid Activation", Carbon 34, 1419-1426.

Valsamakis, S. ve Simitzis, J., (2000), "Characterization of Surface Functional Groups of Carbonaceous Materials Obtained From Precursors of Olive Stones With Novalac Resin", 1 st Carbon Conference on Carbon, Vol II, Berlin- Germany.

Washburn, E.W., (1921), "Physical Review", 17, p.273.

Zanzi, R., Bai, X., Cadevila, P. ve Björnbom, E., (2001), "Pyrolysis of Biomass in Presence of Steam for Preparation of Activated Carbon, Liquid and Gaseous Products", 6th World Congress of Chemical Engineering, Melbourne-Australia.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	:14.05.1965	
Doğum yeri	:Tolbuhin	
Lise	:1980-1983	Edirne Havsa Lisesi
Lisans	:1983-1989	İ.T.Ü.Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek lisans	: 2002-2004	Y.T.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Çalıştığı kurum	:1989-Devam ediyor.	İ.T.Ü.Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü

