

**VAKUMLU ORTAMDA
ISIL BOZUNDURMA YÖNTEMİYLE
AKTİF KARBON ÜRETİMİ**

Beyza SARICAOĞLU

Yüksek Lisans Tezi

Eskişehir, 2016

**VAKUMLU ORTAMDA
ISIL BOZUNDURMA YÖNTEMİYLE
AKTİF KARBON ÜRETİMİ**

Beyza SARICAOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Funda ATEŞ

Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Aralık, 2016

Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1605F205 no' lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Beyza SARICAOĞLU'nun “Vakumlu Ortamda Isıl Bozundurma Yöntemiyle Aktif Karbon Üretimi” başlıklı tezi 29.12.2016 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Funda ATEŞ

Üye : Prof. Dr. Ayşegül AŞKIN

Üye : Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET
VAKUMLU ORTAMDA
ISIL BOZUNDURMA YÖNTEMİYLE
AKTİF KARBON ÜRETİMİ

Beyza SARICAOĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aralık, 2016

Danışman: Prof. Dr. Funda ATEŞ

Bu çalışmada, biyokütle kaynağı olarak DDGS (Dried Distillers Grains with Solubles) kullanılmış, azot ve vakum ortamlarında mikrodalga yardımcı kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretilmiştir. Aktif karbon üretiminde her iki ortam için sıcaklık ve doyurma oranı birer değişken olarak seçilmiştir. Kimyasal aracı olarak $ZnCl_2$ kullanılmış, doyurma oranları ise 0,5/1, 1/1, 2/1 şeklinde seçilmiştir. Karbonizasyon işlemi 450°C, 550°C, 650°C ve 750°C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonların BET ve FT-IR analizleri yapılmıştır. En yüksek yüzey alanlı aktif karbon (961,42 m²/g) vakum ortamında 550 °C’de ve 1/1 doyurma oranında gerçekleştirilen deney sonucu elde edilmiştir. BET analiz sonuçlarına göre seçilen aktif karbonların metilen mavisi giderim kapasitesi araştırılmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 550 °C’de ve 1/1 doyurma oranı şartlarında azot ortamında 186 mg/g, vakum ortamında 215 mg/g olarak gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: DDGS, Mikrodalga Yardımlı Aktivasyon, Vakum Karbonizasyon, Aktif Karbon, Adsorpsiyon

ABSTRACT
PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON
VIA THERMAL DECOMPOSITION
UNDER VACUUM ATMOSPHERE

Beyza SARICAOĞLU

Department of Chemical Engineering

Anadolu University, Graduate School of Sciences, December, 2016

Supervisor: Prof. Dr. Funda ATEŞ

In this study, DDGS (Dried Distillers Grains with Solubles) was used as the biomass source and activated carbon was produced by microwave assisted chemical activation under nitrogen and vacuum atmospheres. In each atmosphere, temperature and impregnation ratio were chosen as the parameters and ZnCl_2 was used as chemical agent. Carbonization experiments were carried out at temperatures of 450 °C, 550 °C, 650 °C and 750 °C, with the impregnation ratio of 0,5 /1, 1/1, 2/1. The activated carbons produced from experiments were characterized by BET and FTIR. The activated carbon with the highest surface area (961,42 m²/g) was obtained at vacuum atmosphere at 550 °C and impregnation ratio of 1/1. Finally, activated carbons chosen according to BET analysis results were investigated methylen blue adsorption capacities. The maximum adsorption capacities were obtained at 550 °C and impregnation ratio of 1/1 both nitrogen (186 mg/g) and vacuum atmosphere (215 mg/g).

Keywords: DDGS, Microwave Assisted Activation, Vacuum Carbonization, Activated Carbon, Adsorption

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden destek, ilgi ve yardımlarını hiç esirgemeyen, danışmanım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Funda ATEŞ 'e,

Yaşamım boyunca bana her konuda güvenen, beni koşulsuz sevip destek ve yardımlarıyla her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen babam Fahrettin Kerim SARICAOĞLU, annem Naciye SARICAOĞLU'na sonsuz teşekkür ederim.

Beyza SARICAOĞLU

ARALIK-2016

29/12/2016

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Beyza SARICAOĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. BİYOKÜTLE.....	3
2.1. Biyokütlenin Isıl Parçalanması.....	4
2.1.1. Piroliz.....	4
2.1.1.1. Pirolizi etkileyen parametreler.....	5
2.1.1.2. Piroliz yöntemleri.....	6
2.1.1.2.1. Geleneksel piroliz teknolojileri.....	6
2.1.1.2.2. İleri piroliz teknolojileri.....	7
2.1.2. Sıvılaştırma.....	9
2.1.3. Gazlaştırma.....	9
3. AKTİF KARBON.....	10
3.1. Aktif Karbonun Tarihçesi.....	10
3.2. Aktif Karbonun Fiziksel Özellikleri.....	12
3.2.1. Moleküler yapı.....	12
3.2.2. Yüzey alanı.....	13
3.2.3. Gözeneklilik.....	14
3.2.3.1. Mikrogözenekler.....	14

3.2.3.2. Mezogözenekler.....	14
3.2.3.3. Makrogözenekler.....	15
3.3. Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri.....	15
3.4. Aktif Karbonun Sınıflandırılması.....	17
3.4.1. Toz aktif karbon.....	17
3.4.2. Granül aktif karbon.....	18
3.4.3. Pellet aktif karbon.....	19
3.4.4. Asitle yıkanmış aktif karbon.....	19
3.4.5. Emprenye aktif karbon.....	19
3.5. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	19
3.6. Aktif Karbon Üretimi.....	21
3.6.1. Karbonizasyon.....	21
3.6.2. Aktivasyon.....	22
3.6.2.1. Fiziksel aktivasyon.....	22
3.6.2.1.1. Su buharı aktivasyonu.....	23
3.6.2.1.2. CO ₂ aktivasyonu.....	23
3.6.2.1.3. Su buharı+ CO ₂ aktivasyonu.....	24
3.6.2.2. Kimyasal aktivasyon.....	24
3.6.2.2.1. H ₃ PO ₄ aktivasyonu.....	25
3.6.2.2.2. KOH aktivasyonu.....	26
3.6.2.2.3. ZnCl ₂ aktivasyonu.....	26
3.7. Mikrodalga Enerjisi İle Aktif Karbon Üretimi.....	27
3.8. Aktif Karbon Kullanım Alanları.....	28
4. ADSORPSİYON.....	30
4.1. Adsorpsiyon Türleri.....	31
4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	31
4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	32
4.1.3. İyonik adsorpsiyon.....	32
4.1.4. Biyolojik adsorpsiyon.....	32
4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler.....	33
4.2.1. Sıcaklık.....	33
4.2.2. pH.....	33
4.2.3. Yüzey alanı.....	33

4.2.4. Adsorplanan maddenin molekül boyutu ve çözünürlüğü.....	34
4.2.5. Basınç.....	34
4.2.6. Yüzey gerilimi.....	34
4.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	34
4.3.1. Henry izotermi.....	34
4.3.2. Freundlich izotermi.....	35
4.3.3. Langmuir izotermi.....	36
4.3.4. BET izotermi.....	37
4.3.5. Vakum ortamında aktif karbon üretimi ve adsorpsiyonda kullanımı ile ilgili çalışmalar.....	37
5. ALETSEL YÖNTEMLER VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	43
5.1. Hammadde: DDGS.....	43
5.2. DDGS 'nin Isıl Bozundurulmasıyla İlgili Çalışmalar.....	44
5.3. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri.....	44
5.3.1. Hammadde boyut küçültme ve elek analizi.....	45
5.3.2. Hammadde nem miktar tayini.....	45
5.3.3. Hammadde kül miktar tayini.....	45
5.3.4. Hammadde uçucu madde miktar tayini.....	46
5.3.5. Hammaddeye uygulanan termal analizler.....	46
5.4. Aletsel Yöntemler.....	47
5.4.1. Termogravimetrik analiz (TGA).....	47
5.4.2. Fourier transform infrared spektroskopisi(FT-IR).....	48
5.4.3. BET yüzey alanı ve gözenek boyutu analiz cihazı.....	49
5.4.4. UV spektrofometresi.....	50
5.5. Deneysel Çalışmalar.....	51
5.5.1. Mikrodalga yardımcı kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon.....	52
5.5.2. Hammadde ve aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	53
5.5.3. Hammadde ve aktif karbonların BET analizleri.....	53
5.5.4. Adsorpsiyon çalışmaları.....	54
5.5.4.1. Metilen mavisi adsorpsiyonu.....	54
6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	56
6.1. Hammaddenin Ön Analiz Sonuçları.....	56
6.2. Hammaddenin Termal Analiz Sonuçları.....	56

6.3. Hammaddenin FT-IR spektrumu.....	58
6.4. Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu.....	58
6.4.1. Elde edilen aktif karbonların yüzey alanları.....	58
6.4.2. Elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	61
6.4.3. Elde edilen aktif karbonların verimi.....	65
6.4.4. Elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon sonuçları.....	67
7. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	69
KAYNAKÇA.....	71
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Piroliz Türleri.....	8
Tablo 3.1. Aktif Karbonun Gözenek Ve Yüzey Alanı.....	14
Tablo 3.2. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddelere Örnekler.....	21
Tablo 3.3. Fosforik Asitin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	25
Tablo 3.4. Potasyum Hidroksitin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	26
Tablo 3.5. Çinko Klorürün Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	27
Tablo 3.6. Aktif Karbonun Gaz Ve sıvı Faz Uygulamaları.....	29
Tablo 4.1. Fiziksel Ve Kimyasal Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması.....	33
Tablo 4.2. Vakumlu Ortamda Üretilen Aktif Karbonla İlgili Çalışmalar.....	40
Tablo 4.3. Azotlu Ortamda Üretilen Aktif Karbonla İlgili Çalışmalar.....	41
Tablo 5.1. Metilen Mavisinin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri Özellikleri.....	55
Tablo 6.1. Hammaddenin Ön Analiz Sonuçları.....	56
Tablo 6.2. Azot ve Vakum Ortamında Elde Edilen Aktif Karbonların Verimi.....	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Biyokütle Kaynakları.....	4
Şekil 2.2. Piroliz Ürünleri.....	8
Şekil 3.1. Grafit Yapısı.....	13
Şekil 3.2. Aktif Karbon Yapısı.....	13
Şekil 3.3. Aktif Karbon Gözenek Yapısı.....	15
Şekil 3.4. Karboksil Grubu.....	17
Şekil 3.5. Fenolik Hidroksil Grubu.....	17
Şekil 3.6. Toz Aktif Karbon Görüntüsü.....	18
Şekil 3.7. Granül Aktif Karbon Görüntüsü.....	18
Şekil 3.8. Pellet Aktif Karbon Görüntüsü.....	19
Şekil 3.9. Fiziksel Aktivasyon Akış Şeması.....	23
Şekil 3.10. Kimyasal Aktivasyon Akış Şeması.....	25
Şekil 4.1. Adsorpsiyon Mekanizması.....	31
Şekil 4.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	35
Şekil 4.3. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	36
Şekil 5.1. Farklı Renk Tonlarındaki DDGS Örnekleri.....	43
Şekil 5.2. TGA Cihazının Şematik Gösterimi.....	47
Şekil 5.3. FTIR Şeması.....	48
Şekil 5.4. BET Cihazı Şeması.....	49
Şekil 5.5. UV Spektrofotometresi.....	50
Şekil 5.6. Deneysel Akış Şeması.....	51

Şekil 5.7. Deney Düzenegi.....	53
Şekil 5.8. Metilen Mavisi.....	54
Şekil 5.9. Metilen Mavisi Açık Formülü.....	55
Şekil 5.10. Bazı Numunelerin Giderim Sonrası Görünümleri.....	55
Şekil 6.1. Örneğin TG Analizi.....	57
Şekil 6.2. Örneğin DTG Analizi.....	57
Şekil 6.3. DDGS ‘nin FT-IR Spektrumu	58
Şekil 6.4. Azot Ortamı Yüzey Alanları.....	60
Şekil 6.5. Azot Ortamı Gözenek Hacimleri.....	60
Şekil 6.6. Vakumlu Ortam Yüzey Alanları.....	61
Şekil 6.7. Vakumlu Ortam Gözenek Hacimleri.....	61
Şekil 6.8. Azotlu Ortamda 450 °C’de Elde Edilen Aktif Karbonun FT-IR Spektrumu	62
Şekil 6.9. Azotlu Ortamda 550 °C’de Elde Edilen Aktif Karbonun FT-IR Spektrumu	63
Şekil 6.10. Azotlu Ortamda 750°C’de Elde Edilen Aktif Karbonun FT-IR Spektrumu.....	63
Şekil 6.11. Vakumlu Ortamda 450 °C’de Elde Edilen Aktif Karbonun FT-IR Spektrumu.....	64
Şekil 6.12. Vakumlu Ortamda 550 °C’de Elde Edilen Aktif Karbonun FT-IR Spektrumu.....	64
Şekil 6.13. Vakumlu Ortamda 750 °C’de Elde Edilen Aktif Karbonun FT-IR Spektrumu.....	65

Şekil 6.14. Azot Ortamında Elde Edilen Aktif Karbonların Metilen Mavisi Adsorpsiyon Değerleri.....67

Şekil 6.15. Vakum Ortamında Elde Edilen Aktif Karbonların Metilen Mavisi Adsorpsiyon Değerleri.....68

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å	: Angström
BET	: Brunauer Emmett Teller
C₀	: Çözeltinin başlangıç boyar madde konsantrasyonu
C_e	: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu
DTG	: Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
K	: Henry sabiti
K_L	: Langmuir izoterm sabiti
M.Ö.	: Milattan Önce
M.S.	: Milattan Sonra
MW	: Megawatt
Nm	: Nanometre
PSA	: Basınç Salımlı Adsorpsiyon
q_e	: Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı
q_{mak}	: Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi
S	: Spesifik yüzey alanı
TEP	: Ton Eşdeğer Petrol
TG	: Termogravimetrik Analiz
V	: Çözelti hacmi
X_m	: Sorpsiyon değeri

1. GİRİŞ

Günümüzde enerjiye olan talep hızla artmaktadır. Özellikle tüm dünyada meydana gelen hızlı nüfus artışı tükenebilir enerji kaynaklarının kullanımını sınırlandırmış yerine yenilenebilir enerji kaynakları alternatifini sunmuştur. Yenilenebilir enerji kaynakları enerji ve çevresel etki bakımından önemli rol oynamaktadır.

Dünya çapında pek çok ülkede ve ülkemizde bu yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelinmiş ve enerji ihtiyacının büyük bölümü bu kaynaklardan sağlanmaya başlanmıştır. Yenilenebilir kaynaklar içinde klasik biyokütle, modern biyokütle ve diğer alternatif enerji kaynakları da yer almaktadır. Biyokütle kaynağı olan, endüstriyel ve kentsel katı atıkların yok edilmesi dünyanın temel sorunlarından biridir ve faydalı ürünlere dönüştürülmesi için alternatif yollar araştırılmıştır.

Biyokütle alternatif yenilenebilir bir enerji kaynağı olmasının yanında aktif karbon üretiminde hammadde kaynağı olarakta kullanılmaktadır. Aktif karbon, gelişmiş yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip, yüksek karbon içerikli, iyi derecede adsorplama özelliğine sahip bir yapay adsorbenttir ve pek çok sektörde atıkların giderilmesinde (suyun saflaştırılması ve arıtımı gibi) tercih edilmektedir. Sadece atık su gideriminde değil, aynı zamanda çevre kirliliği gideriminde, diğer saflaştırma proseslerinde, karışımların ayrılmasında (kromatografik tekniklerde), savunma sanayinde koruyucu giysi ve gaz maskesi yapımında, gıda ve ilaç sanayilerinde de sıkça kullanılmaktadır.

Aktif karbon, üretiminde genelde kömür kaynaklı ya da düşük inorganik ve yüksek karbon içerikli hammaddelerin kullanıldığı görülmektedir. Adsorpsiyon açısından büyük öneme sahip gelişmiş gözenek yapılı aktif karbonlar elde etmede hammadde seçiminin rolü büyüktür. Yapılan çalışmalarda ilk olarak kömür kökenli hammaddeler tercih edilmiş fakat kaynakların yetersiz olması ve üretim sonucu elde edilen aktif karbonlarda yüksek miktarda kül oluşması sebepleriyle, kömür kökenli hammaddeler yerini biyokütle kaynaklı hammaddelere bırakmıştır.

Bu doğrultuda biyokütle kaynağı olarak hindistan cevizi kabuğu, çay atığı, fındık kabuğu, odun, zeytin çekirdeği, şeker kamışı, hurma çekirdeği, kahve çekirdeği gibi atık ürünler kullanılmış, böylelikle atıklar değerlendirilerek aktif karbon üretimi ekonomik koşullar altında gerçekleştirilmiştir.

Aktif karbon üretimi karbonizasyon ve aktivasyon olmak üzere etkili iki basamaktan oluşmaktadır. Karbonizasyon işlemi, hammaddenin oksijensiz ortamda ısı bozundurulmasıdır. Karbonizasyonda hedef katı ürün elde etmektir. Aktivasyon işlemi de fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Fiziksel aktivasyon, hammaddenin karbonizasyonu ve ürünün aktivasyonu olmak üzere iki kademedен oluşur. Kimyasal aktivasyon işlemi, hammaddenin karbonizasyon öncesi kimyasal bir madde ile aktifleştirilmesi esasına dayanır. Kimyasal aktivasyonda, fosforik asit (H_3PO_4), potasyum hidroksit (KOH) ve çinko klorür ($ZnCl_2$) gibi kimyasal araçlar kullanılır. Kimyasal aktivasyon sonucu yüzey alanı ve gözenekliliği daha geniş aktif karbonlar elde edildiğinden daha çok tercih edilmektedir. Literatür çalışmalarında aktif karbonlar üretildikten sonra uygulanabilirlikleri de denenmiş ve genellikle adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Bu çalışmada hammadde kaynağı olarak DDGS (Dried distillers grains with solubles) seçilmiş ve mikrodalga yardımcı kimyasal yolla aktive edilerek, farklı ortamlarda bozundurularak aktif karbon üretimi sağlanmıştır. Bu amaçla DDGS, $ZnCl_2$ ile 4 farklı sıcaklıkta (450 °C, 550 °C, 650 °C, 750 °C) ve 1/1 doyurma oranında vakum ya da azot ortamı şartlarında karbonlaştırılmış, üretilen aktif karbonların karakterizasyonu yapılarak en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon belirlenmiş ve elde edilen aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir.

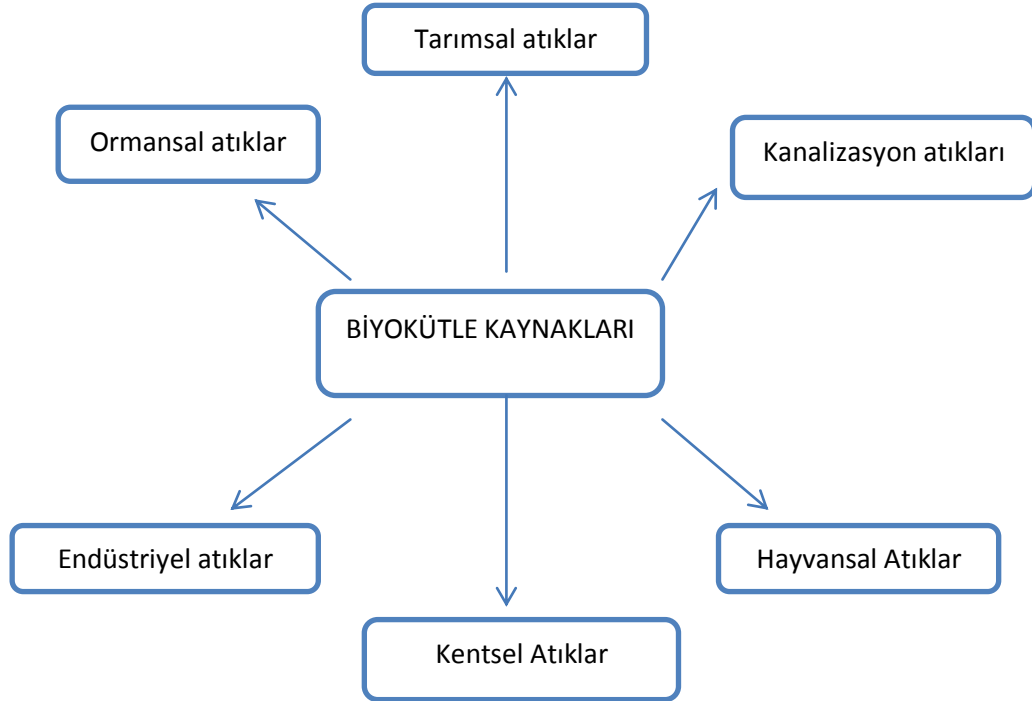
2. BİYOKÜTLE

Günümüzde enerji gereksinimi dünya nüfusunun artmasıyla beraber sürekli olarak artmaktadır. Ancak kömür, petrol gibi fosil kaynaklı yakıtlar bu nüfus artışına bağlı olarak tükenmektedir. Bu durum sonucunda insanlar farklı enerji kaynaklarına yönelmişlerdir. Bu enerji kaynaklarının başında biyokütle gelmektedir. Biyokütle çeşitli türlerden oluşan organizmaların sahip oldukları toplam kütle miktarı olup; karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeren; kullanışlı, kolay elde edilebilen ve çevre dostu yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Biyokütleyle uygulanan ısı dönüşüm yöntemi olan piroliz katı ürün vermesinin yanı sıra sıvı ve gaz ürünler de verdiği için tercih edilen bir yöntemdir.

Biyokütle enerjisi belli başlı avantajlara sahiptir. Bu avantajlar şöyle sıralanabilir:

- İstenilen her yerde üretilebilmesi,
- Üretim ve çevrim teknolojilerinin iyi bilinip, uygulanabilmesi,
- Enerji üretimi için uygun olması,
- Düşük ışık şiddetlerinin yeterli olması,
- Depolanabilir olması,
- 5-35 °C arasındaki sıcaklıkların yeterliliği,
- Sosyoekonomik gelişmelerde önemli olması,
- Çevre dostu olması (NO_x ve SO₂ salınımlarının düşük olması),
- Diğer enerji kaynaklarına göre sera etkisine sebebiyet vermemesi,
- Atmosferde CO₂ dengesini sağlaması,
- Asit yağmurlarına yol açmaması [1].

Biyokütle enerjisi için çok çeşitli kaynaklar kullanılabilir. Şekil 2.1’ de farklı biyokütle kaynakları görülmektedir.



Şekil 2.1. *Biyokütle Kaynakları*

2.1. Biyokütlenin Isıl Parçalanması

Biyokütle enerjisi eldesinde çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler piroliz, sıvılaştırma ve gazlaştırmadır.

2.1.1. Piroliz

Piroliz, biyokütlenin yanma ve gazlaştırma reaksiyonlarında önemli bir rol oynamaktadır. Piroliz işlemi son derece karmaşık bir dizi reaksiyonun gerçekleşmesi sonucu meydana gelen kompleks bir süreçtir. Bu yüzden bu süreç, pirolizin mekanizmasını ve temellerini anlamak için temel oluşturur [2]. Biyokütlenin pirolizi, oksijensiz ortamda hammaddenin içeriğindeki organik moleküllerin bozundurulması işlemidir.

İlk kez, dünyada petrol krizi gibi bir sorun gündeme geldiğinde biyokütlenin sıvılaştırılarak ve gazlaştırılarak kullanılması ile piroliz daha önemli bir hale gelmiştir.

Piroliz sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünler oluşur. Genellikle piroliz yöntemi ile biyokütle sıvı ürüne (bio-oil) dönüşür.

Fakat biyokütlenin sıvılaştırılmasıyla elde edilen bu sıvı ürünün türbin ya da motorlarda kullanılması uygun değildir. Bu sıvıyı kullanıma uygun hale getirebilmek için bazı işlemler uygulanır. Pirolizde elde edilen katı, sıvı ya da gaz ürünlerden hangisinin daha verimli olacağı, biyokütlenin türüne, uygulanan reaksiyon değişkenlerine ve reaktör tipine bağlı olarak değişir. Piroliz işlemi için gerekli enerji diğer yakma proseslerinden farklı olarak dışarıdan karşılanır [3].

2.1.1.1. Pirolizi etkileyen parametreler

Pirolizi etkileyen faktörler; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, katalizör, parçacık boyutu, piroliz ortamı ve basınçtır.

Piroliz sıcaklığı, uçucu maddenin miktar ve bileşimini etkileyen önemli bir değişkendir. Sıvı, gaz ve aktif karbon (katı) miktarları piroliz sıcaklığı ve bunların kimyasal bileşimleri piroliz sıcaklığının değişmesiyle etkilenecek farklılaşmaktadır. Orta sıcaklıklarda basınç düşüşüyle birlikte katran miktarı artmaktadır. Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında, katran bozunarak gaz ürün miktarını da arttırır. Piroliz sıcaklığının artması sıvı ürün ve aktif karbonun H/C ve O/C oranları da azalmaktadır. Isıtma hızının artmasıyla uçucu madde miktarı artmaktadır. Uzun alıkonma zamanlarında, uçucu ürünlerin daha çabuk bozunduğu ve karbon atığının tekrar gazlaştığı gözlenmektedir. Kısa alıkonma zamanlarında yapılan piroliz işlemlerinde, sıcaklık ile ürünlerin kimyasal bileşimi birbiriyle ilişkilendirilmektedir. Basınç artışı uçucu maddelerin tepkimede kalma süresini artırmaktadır.

Piroliz çalışmaları azot ve vakumlu ortamlarda sürdürülmektedir. Vakum altında gerçekleştirilen pirolizde, piroliz buharlarının ortamdan daha hızlı bir şekilde uzaklaşması sağlanır ve ısıl bozunma sonucunda oluşan hidrokarbonların tepkimede kalma süresi çok düşük olduğu için bu da ikincil reaksiyonların gerçekleşmesini engeller dolayısıyla prosesin sıvı ürün verimi yüksek olur.

Vakum piroliz ve N₂ atmosferinde gerçekleşen pirolizin karşılaştırılırsa, vakum altında hazırlanan aktif karbonların, atmosfer altında hazırlanan aktif karbonlardan daha yüksek BET yüzey alanına ve toplam gözenek hacmine sahip olduğu görülmüştür.

Ayrıca vakum altında hazırlanan aktif karbonlar yumuşak bir yüzeye sahiptir. Aktif karbonların karakteristik yapısının vakum şartları altında, azot atmosferinden daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Vakum kimyasal aktivasyon ile hazırlanan aktif karbon en yüksek metilen mavisini etkinliğine sahiptir.

Piroliz işleminde, partikül boyutunun artması uçucu bileşenlerin gaz ürüne geçişini hızlandırmakta ve bu durumda kütle transferini sınırlı kılmaktadır. Uçucu bileşenler yüzeyle daha uzun süre etkileşim halinde olduklarından, ikincil tepkimelerin (yeniden polimerleşme ve sıcak katı yüzeyde çeşitli parçalanma tepkimeleri) oluşumuna neden olabilmektedir. Polimerleşme tepkimeleri istenmeyen tepkimeler olup tüm piroliz verimini düşürürken, yüzeyde parçalanma tepkimeleri de aynı şekilde sıvı verimini azaltıp, gaz verimini artırma yönünde etki etmektedir [4].

2.1.1.2. Piroliz yöntemleri

Piroliz yöntemleri geleneksel ve ileri piroliz yöntemleri olarak 2'ye ayrılır. İleri piroliz yöntemleri de vakum, hidropiroliz ve hızlı piroliz olmak üzere 3'e ayrılır.

1- Geleneksel piroliz teknolojileri

2- İleri piroliz teknolojileri

a- Vakum

b- Hidropiroliz

c- Hızlı piroliz

2.1.1.2.1. Geleneksel piroliz teknolojileri

Geleneksel piroliz, biyokütlenin enerji içeriği yüksek ürünlere dönüşümünü sağlamak amacı ile havasız ortamda uzun sürede gerçekleştirilen ısı bozundurma işlemidir. Yaygın olarak odun kömürü üretiminde uygulanmaktadır. Odun havasız ortamda ısıtıldığı zaman bozularak karbonlaşmış katı ürüne ve uçucu bileşenlere dönüşür. Uçucu bileşenler de soğutma ile yoğunlaşarak sıvı ürüne dönüşürler [5] .

Geleneksel piroliz süreçleri, yüksek verimli, ucuz maliyete sahip, sürekli sistemler olup, gaz ürün için 650 °C'nin üzerindeki sıcaklıklar kullanılırken sıvı ürün için düşük sıcaklıklar tercih edilir [4].

2.1.1.2.2. İleri piroliz teknolojileri

Vakum piroliz

Piroliz işleminin vakum ortamında gerçekleştirilmesi piroliz buharlarının ortamdan daha hızlı bir şekilde uzaklaşmasını sağlar bu da ikincil reaksiyonların gerçekleşmesini engeller dolayısıyla prosesin sıvı ürün verimi yüksek olur [6].

Hidropiroliz

Pirolizin hidrojen atmosferinde yapılmasına hidropiroliz denir ve bu işlem uçucu madde miktarını artırır, buna bağlı olarak düşük molar kütleli hidrokarbonların verimi artar. Hidropiroliz ısıl bozunmaya hidrojen katılımı olarak tanımlanır. Hidrojen primer uçucularla ve bozunan organik maddeyle hızla reaksiyona girer. Uçucu madde veriminin artması serbest radikal parçacıklarının hidrojenasyonu ile kararlı hale gelerek yeniden polimerize olarak char oluşturmamalarına bağlanabilir [7].

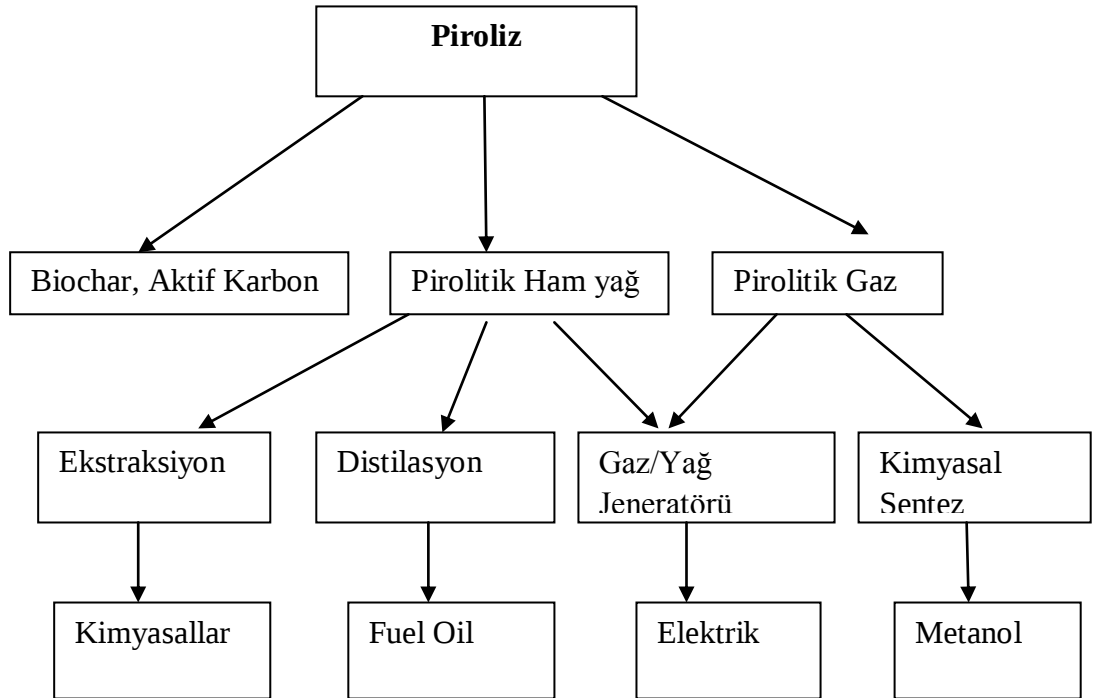
Hızlı piroliz

Biyokütlenin alternatif değerlendirme yöntemlerinden biri olan hızlı piroliz, biyokütleden hidrokarbonların eldesi açısından etkili bir metottur. Hızlı pirolizin en belirgin ve yavaş pirolizden ayıran en önemli özelliği ısıtma hızı ve biyokütlenin piroliz ortamında kalma süresidir. Hızlı pirolizde ısıtma hızı 100 °C/s'nin üzerindedir. Böylece yoğun ısıtma sağlamak mümkündür. Hızlı pirolizin yavaş pirolize göre avantajlarından birisi de, elde edilen uçucu ürün veriminin daha yüksek olmasıdır [4].

Tablo 2.1'de piroliz türleri ve bunların özelliklerine, Şekil 2.2'de piroliz ürünlerine değinilmiştir.

Tablo 2.1. Piroliz Türleri [4]

	Alınma süresi	Isıtma hızı	Maksimum sıcaklık (°C)	Ana ürün
Karbonizasyon	Saatler-günler	Çok düşük	400	Aktif kömür
Geleneksel	5-30 dk	düşük	600	Aktif kömür ve gaz
Hızlı	0.5-5 sn	Yüksek	650	Bio-yakıt
-Sıvı	>1 sn	Yüksek	650	Kimyasallar ve yakıt gazı
-Gaz	<0.5 sn	Çok yüksek	1000	Kimyasallar ve yakıt gazı
Vakum	>10 sn	yüksek	500	Bio-yakıt
Hidropiroliz				Bio-yakıt ve kimyasallar



Şekil 2.2. Piroliz Ürünleri [6]

2.1.2. Sıvılaştırma

Biyokütle; kullanımı zor, düşük enerji içeriğine sahip ve çok yer kaplamasından dolayı, depolanabilmesi ve belirli yakıtların ve kimyasalların eldesi için kullanılan yağların üretilmesi gibi nedenlerden ötürü sıvı yakıtı dönüştürülerek kullanılmaktadır.

Sıvı ürün önemli olduğu için bu proses direkt “Sıvılaştırma” olarak tanımlanmıştır. Sıvılaştırma ve piroliz benzer proseslerdir. Her iki proseste de biyokütle sıvı ürünlere dönüşür. Sıvılaştırma prosesindeki asıl amaç, büyük moleküllü yapıların kimyasal aracı ilavesi ile bozularak daha küçük moleküllü yapılara dönüşümü sonucunda sıvı ürün elde etmektir.

Genel olarak sıvılaştırma prosesi 525–600 °C, piroliz ise 650–800 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşir. Basınç, sıvılaştırma prosesinde 5-20 MPa, piroliz prosesinde ise 0.1 -0.5 MPa arasında değişmektedir [8].

2.1.3. Gazlaştırma

Organik maddelerin gazlaştırılmasında yaklaşık 500 °C sıcaklığa kadar olan süreç piroliz safhası olup burada; karbon, gazlar (kalorifik değeri 20 MJ/m³'e kadar çıkabilir) ve katran elde edilir. Isıtma 1000 °C'a kadar çıkıldığında karbon da su buharıyla tepkimeye girerek CO ve H₂ üretilir.

Hammaddedeki değişken oksijen oranına bağlı olarak gazlaştırma işlemi için ilave oksijen girdisi gerekmebilir. Gazlaştırmada önemli olan biyokütlenin nem oranının % 30'u geçmemesidir. Nem oranı arttıkça gazın kalorifik değeri düşmektedir [8].

3. AKTİF KARBON

Aktif karbon, geniş yüzey alanı ve iyi gelişmiş gözenekli yapısı ile, herhangi bir yapısal formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen, karbon içeriği yüksek, yapay adsorbentler grubuna dahil bir maddedir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle $0,2 \text{ cm}^3$ 'ten daha büyüktür.

Aktif karbonlar, çözeltideki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorban (adsorbent) olarak adlandırılırlar [9]. Bir aktif karbonun iç yüzey alanı 250 ila $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında değişmektedir. Yüzey alanı $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan daha büyük olan aktif karbonlar daha spesifik uygulamalarda kullanılmaktadır [10].

Aktif karbon bileşiminde % 85-95 oranlarında karbon olup geri kalan oranlarda hidrojen, oksijen, kükürt ve azot bulunabilir. Ayrıca, kullanılan hammaddeye ve prosese katılan diğer kimyasal maddelere bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir [11].

Aktif karbon; üretimi sırasında, diğer adsorbanlarla karşılaştırıldığında ayırma ve saflaştırma gibi endüstriyel süreçler öncesi nem giderme işlemine gereksinim duyulmamaktadır. Ayrıca geniş bir iç yüzey alana sahip olması da apolar veya az polar molekülleri kolay adsorplamasını sağlamaktadır [12].

Aktif karbonlar endüstride yaygın olarak kullanılan adsorbentlerdendir. Adsorpsiyon ile çok basamaklı ayırma işlemleri ve saflaştırma uygulamalarında, renk giderimi, hava kirliliğini arıtma, çözelti geri kazanım, ve atık arıtım gibi pek çok alanda kullanılabilir. Ayrıca aktif karbon, atık sularda kimyasal arıtım prosesinin bir parçası olarak da kullanılır [13].

3.1. Aktif Karbonun Tarihçesi

Odun kömürü, günümüz standartlarında kullanılan aktif karbonun ham hali olarak binlerce yıl kullanılmıştır. M.Ö 1500 'lü yıllarda Mısırlılar odun kömürünün bir adsorbent olarak kullanıldığını fark ettiler. Daha sonra tedavi amaçlı ve antik Hindistan'da olduğu gibi atık su arıtımında da kullanmaya başladılar.

Japonya’da M.S 13. Yüzyılda K. Jingu, Nara’da kurulu eski bir tapınak içinde kok kömürü filtreli bir kuyu bulmuştur. 19. yüzyılın sonlarında, renk giderme ve gaz adsorpsiyon proseslerinin aktif karbon üretiminde kullanıldığı ilk kez keşfedilmiştir. 1854 yılında, Londra belediye başkanı tüm kanalizasyon havalandırma sistemlerinde odun kömürü filtrasyon tesisleri kullanmıştır [14].

1847 yılında ilk kez, aktif karbonun klorlü çözeltilerden altın adsorblama özelliği tespit edilmiştir. Bu bilgi 1880 yılında çok ilgi çekti, klorlü çözeltiden altını ekstre etmede odun kömürünü kullanarak patent elde edilmiştir. Bu proses başta Avustralya olmak üzere pek çok ülkede popüler bir hale gelmiştir.

1881 yılında, “adsorpsiyon” terimi ilk kez Kayser tarafından kullanıldı. Aynı zamanda, günümüzde de bilinen aktif karbon üretilen malzemeler aktif karbonun babası olarakta tanınan R.von Ostrejko tarafından keşfedildi ve kendisi 2 farklı aktif karbon üretim metoduyla ilgili patent aldı. Bunlardan birincisi, metal klorürlerle lignoselülozik malzemelerin karbonizasyonu, (kimyasal aktivasyonun temelini oluşturuyor.) diğeri ise buhar veya CO₂ ile gazlaştırma (fiziksel aktivasyon) reaksiyonudur [14].

Bu gelişmeden kısa bir süre sonra, 1890 yılında, MacArthur ve Forrest kardeşler altın için iyi bir çözücü olan siyanürü keşfetti. 1894 yılında, Johnsons siyanür çözeltilerinden altını absorplamada odun kömürünü kullanıp patent almıştır. 1.Dünya Savaşında insanları zararlı gazlara karşı korumak için gaz adsorbentlere duyulan ihtiyaç, aktif karbonun gelişimine katkı sağladı ve bu gelişmeler şeker endüstrisinde de kendini göstermeye başladı.

20. yüzyılın başlarında meydana gelen hızlı bir büyümeyle, sağlık ve fen alanındaki gelişmeler ilerledi ve bu durum aktif karbon kullanımını da etkiledi. Aktif karbonun üretimi ve kullanımı son on yılda oldukça arttı, özellikle de çevresel düzenlemelerde su kaynakları, temiz gaz uygulamaları ve değerli kimyasalların dönüşümlerinde yararlanılmaya başlandı [14]. Aktif karbon ayrıca son yıllarda hidrometalurji uygulamalarında ve özellikle altın, gümüş, molibden ekstratlarında kullanılmaya başlanmıştır. En önemli uygulama alanı sudan tat, koku, renk veren ve istenmeyen safsızlıkların uzaklaştırılması işlemidir.

Aktif karbonun ticari önemine rağmen, endüstri dışı uygulamaları çok az bilinmektedir. Güney Afrika’da, aktif karbon altın madeni endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaya başlandı ve aktif karbonun üretimiyle ilgili genel bir bakış ortaya çıktı [15].

3.2. Aktif Karbonun Fiziksel Özellikleri

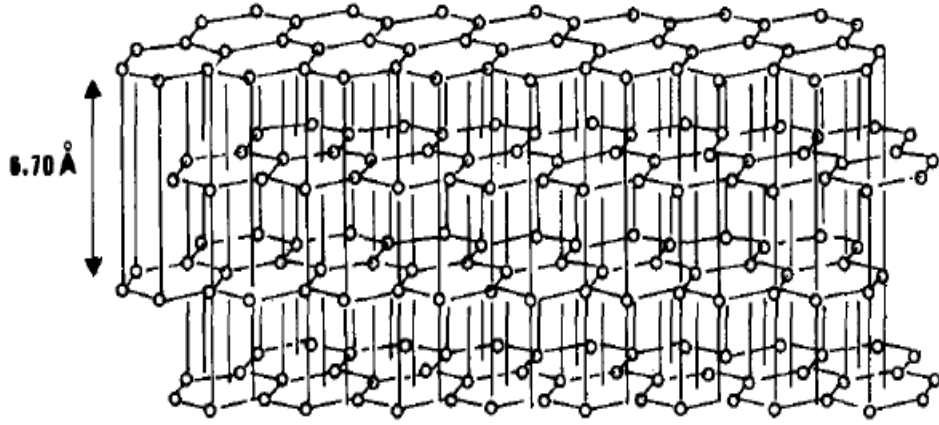
3.2.1. Moleküler yapı

Aktif karbonun yapısı, grafitteki gibi tabakalar halindedir. Aktif karbonun molekül ve kimyasal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Aktif karbon ve grafit allotrop özelliğe sahip olmalarından dolayı aktif karbonun temel birim yapısı saf grafitin yapısına benzemektedir [16]. Yani molekül formülleri aynı olmalarına rağmen uzayda dizilimleri farklıdır.

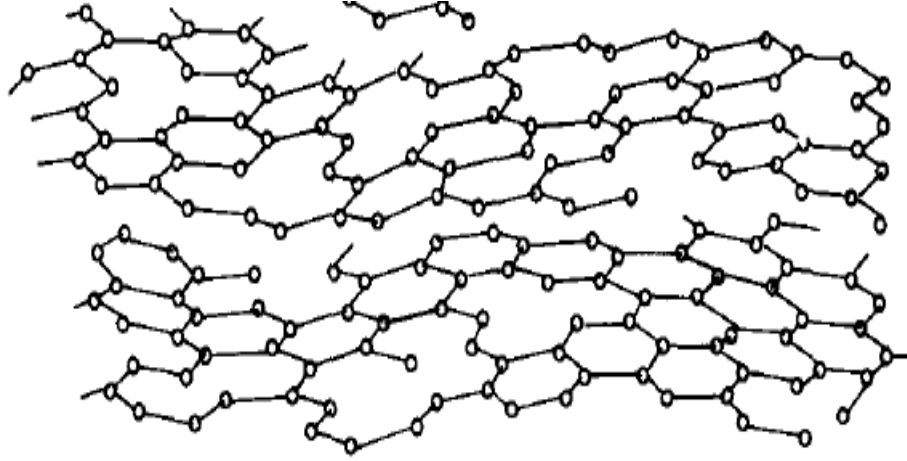
Aktif karbon, grafitte göre düzensiz bir yapıdadır. Aktivasyon işlemi boyunca kristal yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının fonksiyonu olarak değişim göstermektedir. Hegzagonal karbon halkaları, bazıları molekül kırılımına uğramış, rastgele sıralanmış, birbirleriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Kristalitler, 3.6 Å ara katman aralıklı alan yapılarının iki ya da daha fazlasının üst üste birikmesi sonucu oluşurlar [16].

Delokalize olmuş π -elektronlarının yapısı aromatik hidrokarbonlarınkı ile benzerlik gösterir. Tüm katmanlar tek bir makro molekül kabul edilir. Delokalize elektron yapısına sahip hekzagonal örgüdeki çeşitli katmanlar birbirlerinden farklıdır. Ara katmanlardaki boşluklara girmek için atom, iyon ya da molekülleri bir arada tutan katmanlar arası uzaklık ile zayıf kuvvetler orantılıdır. Bu sayede adsorbantlara yer açılmış olur [17].

Şekil 3.1 ve 3.2’de sırasıyla grafit ve aktif karbonun moleküler yapıları görülmektedir.



Şekil 3.1. *Grafit Yapısı [16]*



Şekil 3.2. *Aktif Karbon Yapısı [16]*

3.2.2. Yüzey alanı

Bir aktif karbonun iç yüzey alanı genelde BET (Brunauer Emmett and Teller) metoduyla belirlenir. Bu metod, boyutları bilinen (genelde azot gazı) bir molekülün adsorpsiyon izotermlerinin düşük basınç aralıklarında yarar sağlar.

Bu izotermeler genellikle tek katmanlı adsorpsiyona uygulanır. Tablo 3.1’de aktif karbonun ortalama yüzey alanı ve gözenek özellikleri görülmektedir.

$$S = \frac{X_m \times N_A}{M} \quad (3.1)$$

S: spesifik yüzey alanı (m²/g)

X_m: sorpsiyon değeri

N: Avagadro sayısı

A: azot molekülünün kesit alanı (Å)

M: azotun moleküler ağırlığı [18].

Tablo 3.1. Aktif Karbonun Gözenek ve Yüzey Alanı [19]

Yüzey alanı	400-1600 m ² /g
Gözenek hacmi	>30 m ³ /100g
Gözenek genişliği	0,3 nm-1000 nm

3.2.3. Gözeneklilik

Aktif karbonlar, gözenek büyüklüklerine göre sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırma gözeneklerin genişlikleri baz alınarak yapılır ve gözenekler temelde 3 gruba ayrılırlar.

3.2.3.1. Mikrogözenekler

Mikrogözenekler moleküler boyuttadırlar ve yarıçapları 2 nm'den küçüktür. Bu gözeneklerdeki adsorpsiyon, doluluk hacmi aracılığıyla gerçekleşir ama herhangi bir kapiler yoğunlaşma meydana gelmez. Ayrıca bu gözeneklerdeki adsorpsiyon enerjisi, mikrogözeneklerin duvarları arası adsorpsiyon kuvvetlerinin üst üste örtüşmesinden dolayı, mezogözeneklerle kıyaslanırsa daha büyüktür. Genelde gözenek hacimleri 0,15-0,70 cm³/g arasındadır. Yüzey alanları aktif karbonun toplam yüzey alanının % 95'ini oluşturur.

3.2.3.2. Mezogözenekler

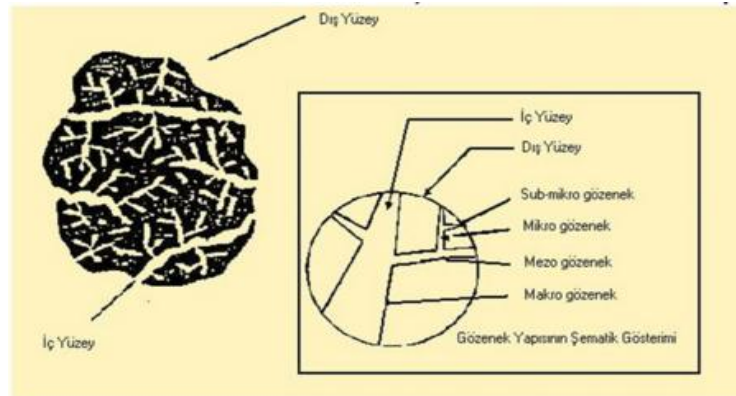
Mezogözenekler, geçişken gözenekler olarakta adlandırılırlar ve yarıçapları 2-50 nm arasındadır. Gözenek hacimleri 0,1 ve 0,2 cm³/g arasındadır. Yüzey alanları aktif karbonun toplam yüzey alanının % 5 'ini geçmez.

Buna rağmen, bazı özel yöntemler kullanılarak mezogözenek yüzey alanı arttırılabilir. ($0,2-0,65 \text{ cm}^3/\text{g}$ hacim ve $200 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanı) Mezogözenekler adsorbentin kapiler yoğunluğuna, gazların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerine ve civa porozimetresine göre karakterize edilirler.

3.2.3.3. Makrogözenekler

Makrogözeneklerin aktif karbon adsorpsiyonuna önemli bir katkısı yoktur ve yüzey alanları oldukça küçüktür, $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ı geçmez. Yarıçapları 50 nm 'den büyüktür, gözenek hacimleri $0,2-0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ arasındadır. Bu gözenekler mikro ve mezo gözenekler arasında geçiş sağlamada rol oynarlar.

Bu 3 gözenek tipi de adsorpsiyon prosesinde etkili rol oynamaktadır. Fakat mikrogözenekler daha geniş yüzey alanı ve hacime sahip olduklarından daha önemli bir rolleri vardır [20]. Şekil 3.3'te bir aktif karbonun gözenek yapısı görülmektedir.



Şekil 3.3. Aktif Karbon Gözenek Yapısı[21]

3.3. Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri

Aktif karbonun adsorplayıcı özellikleri sadece gözenek yapısıyla değil aynı zamanda kimyasal kompozisyonuyla da tanımlanmaktadır. Karbonlu yüzeyler üzerindeki adsorpsiyon kuvvetleri arasındaki kararlı yapıdaki bağlar van der Waals bağlarıdır.

Mikrokristal yapıdaki dağılım karbon iskeletindeki elektron bulutlarının düzenini açıkça değiştirmektedir. Eşleşmemiş elektronların görünmesi sonucu, aktif karbonun adsorptivite özelliği özellikle polar bileşiklerde etkilidir.

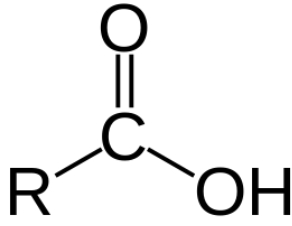
Aktif karbonlar iki tip bileşen içerirler. Bunlardan bir tanesi kimyasal bağlı elementlerdir ve ilk gözlemlenen oksijen ve hidrojenidir. Hatalı bir karbonizasyon işlemi sonucunda, aktif karbonun yapısında bozulma meydana gelir ya da kimyasal bağlar aktivasyon süresince yüzeyde oluşmaya başlar. Diğer tip bileşik, kül içeren ve ürünün organik olmayan kısmıdır. Kül içeriği ve yapısı aktif karbonun türüne göre çeşitlilik göstermektedir. Çözeltilerdeki elektrolitlerin ve elektrolit olmayan iyonların adsorpsiyonunda, aktif karbonun düşük kül içeriği bile adsorpsiyon karakteristiğini önemli ölçüde etkilemektedir [22].

Aktif karbonun genel olarak elementel yapısı 85-90 % C, 0,5 % H, 0,5 % N, 5 % O, and 1 % S ve yaklaşık 5-6 % kül içermektedir. Fonksiyonel gruplar aktivasyon yöntemiyle birlikte aktif karbon üretilen ham maddenin tipine bağlı olarak da tanımlanmaktadır. Hammaddedeki oksijen içeriği karbonlu adsorbentlerdeki kristal boyutu ve düzeninde önemli bir etkiye sahiptir. Yüksek miktarda oksijen içeren hammaddelerden hazırlanan adsorbentlerde, paralel grafit tabakaları arasındaki mesafe gözle görülür biçimde küçüktür. Buna ek olarak, karbonizasyon yöntemi ve karbonizasyon için gerekli sıcaklık önemli bir şekilde ham maddenin oksijen içeriğine bağlıdır. Öte yandan, eğer oksitleyici gazlar oksijen içerirse, bu oksijen kemisorbsiyona uğrar. Kemisorplanan oksijenin yapısı, su buharını ve diğer polar buharları adsorplama kapasitesini önemli ölçüde etkiler [22].

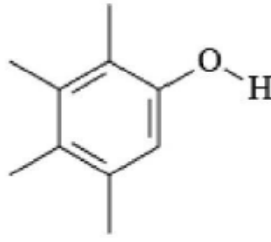
Aktif karbondaki oksijen içeriği % 1-25 arasındadır ve farklı aktivasyon sıcaklıklarında çeşitlilik gösterebilir. Oksijen içeriği genellikle aktivasyon sıcaklığı arttıkça azalır.

Karbonlar düşük sıcaklıklarda (200 °C-500 °C) aktive edildiklerinde L-karbonu olarak isimlendirilirler ve asidik yüzey oksitleri genelde gelişmiştir. Asidik yüzey oksitleri esas olarak fenolik hidroksil gruplar içerir. Karbonlar yüksek sıcaklıklarda (800 °C-1000 °C) aktive edildiklerinde, H-karbonu olarak isimlendirilirler ve bazik yüzey oksitleri gelişmiştir. Elektrolitlerin adsorpsiyonu, bazik veya asidik yüzey oksitlerinin yapısını etkiler [22]. Şekil 3.4 ve 3.5'te fenolik ve hidroksil gruplarının kimyasal yapısı verilmiştir. Aktivasyon başlangıcındaki maddeler hidrojen içerirler ve bu hidrojenin büyük bir kısmı 950 °C'nin altındaki aktivasyon süresince yer değiştirir, az bir kısmı da aktivasyon sonrası daha yüksek sıcaklıklara ulaşamazsa dışarıya salınamaz, içeride tutulur.

Hidrojen oksijenden daha kuvvetli bir kemisorp maddedir. Çalışmalar hidrojenin aromatik ve alifatik formlarda olduğunu göstermiştir. Aromatik hidrojenlerde karbon atomları arasında kovalent bağlar vardır. Alifatik hidrojenlerde, alifatik zincirler ve halkalar içerir. Hidrojen ve oksijene ek olarak, sülfür, nitrojen, klor ve diğer elementler de aktif karbonun içeriğinde bulunan diğer elementlerdir.



Şekil 3.4. Karboksil Grubu [23]



Şekil 3.5. Fenolik Hidroksil Grubu [23]

3.4. Aktif Karbonun Sınıflandırılması

Aktif karbonlar, davranışlarına, yüzey karakteristiklerine ve hazırlanma metodlarına göre sınıflandırılması çok zor olan kompleks yapılı maddelerdir. Buna rağmen, fiziksel özellikleri baz alınarak bir sınıflandırma yapılabilir [24].

3.4.1. Toz aktif karbon

Aktif karbonlar, genelde ortalama 100 mm'den az bir boyutta ve 15- 25 mm yarıçapındaki toz veya granül formunda bulunurlar. Bu yüzden küçük bir difüzyon mesafesiyle geniş bir iç yüzey alanı özellikleri gösterirler [24].

Kimyasal aktivasyon yoluyla üretilmiş karbonlara bakıldığında bu tip karbonların mikro ve mezogözenekliliklerinin oldukça gelişmiş bir yapıda oldukları görülmektedir.

Öte yandan, fiziksel aktivasyonla elde edilmiş karbonlarla karşılaştırıldıklarında, kimyasal aktivasyonla elde edilmiş aktif karbonlar daha az hidrofobik ve daha fazla negatif yüklü gözenekliliğe sahiptir [11]. Şekil 3.6'da toz aktif karbona ait görüntü verilmiştir.



Şekil 3.6. *Toz Aktif Karbon Görüntüsü [25]*

3.4.2. Granül aktif karbon

Granüle aktif karbonlar çok geniş bir uygulama alanına sahip çok yönlü adsorbentlerdir. Toz aktif karbonlarla karşılaştırıldığında, daha büyük partikül boyutu ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptirler. Bu yüzden bu tip karbonlar gaz ve buhar adsorpsiyonlarında daha çok tercih edilirler [11]. Şekil 3.7’de granül aktif karbonun bir görseli bulunmaktadır.



Şekil 3.7. *Granül Aktif Karbon Görüntüsü [25]*

Difüzyon hızları yüksektir, granül parçacıkların boyutu da önemlidir. Bu tip aktif karbonlar, suların saflaştırılmasında, renk gideriminde ve akış sistemlerindeki bileşen ayırımında da kullanılmaktadır.

3.4.3. Pellet aktif karbon

Pellet aktif karbonlar gaz fazı uygulamalarında kullanılmaktadır. Koku, solvent ve atıksu arıtma tesislerinde H_2S giderim uygulamalarında ve organik buharların gideriminde kullanılmaktadır [26].

Ekstrüde edilerek 0,8 ile 0,5 mm arasında çap ölçüsüne sahip silindirler haline getirilmiş karbon tipidir. Düşük basınç kaybı oluşturmaları, yüksek mekanik direnç göstermeleri ve düşük miktarda toz oluşturmaları nedeniyle genellikle gaz uygulamalarında tercih edilirler [27]. Şekil 3.8’de pellet aktif karbona ait bir görüntü verilmiştir.



Şekil 3.8. *Pellet Aktif Karbon Görüntüsü [25]*

Özel uygulamalar söz konusu olduğunda, aşağıda belirtilen özel karbon ürünleri de tercih edilebilmektedir:

3.4.4. Asitle yıkanmış aktif karbon

Karbondan herhangi bir safsızlık geçmesinin istenmediği; gıda (tatlandırıcılar, vs), ilaç gibi hassas uygulamalarda asit ile yıkanmış karbonlar tercih edilir.

3.4.5. Emprenye aktif karbon

Karbon tarafından adsorpsiyon yöntemiyle tutulamayan hidrojen sülfür (H_2S), merkaptan, kükürt dioksit, klor ve hidrojen klorür gibi bazı maddelerin ayrılabilmesi amacıyla geliştirilmiş özel karbonlardır [28].

3.5. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Farklı amaçlar için kullanılan pek çok adsorbente ek olarak, aktif karbonlar yüksek oranda uçucu özelliğe sahip farklı ham maddelerden üretilirler. Bu maddeler, bitki kabukları, meyve çekirdekleri, odunsu malzemeler, asfalt, polimer atıkları gibi ürünleri içermektedir.

Gelişmiş karbon yapısıyla 5 karbon içeren farklı kömür tipleri, aktif karbonu oluşturabilmek için daha ileri bir prosese tabi tutulur. Aktif karbon pek çok farklı materyalden üretilmesine rağmen, az maliyetli ve çevre dostudur.

Hindistan cevizi kabuğundan üretilen aktif karbonlar yüksek mikrogözenek hacmine sahiptir ve bu durum bu aktif karbonların yüksek adsorpsiyon kapasitesine ihtiyaç duyulan uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmasını sağlamıştır. Talaş ve diğer odunsu malzemeler de gaz faz adsorpsiyonunda iyi olan, gelişmiş mikro gözenek yapısına sahiptir. Zeytin, şeftali ve kayısı çekirdeklerinden üretilen aktif karbonlar yüksek mikrogözenek hacmi, aşınmaya karşı direnç ve dayanıklılıklarıyla önemli adsorbentler olarak verimlilik gösterirler [29].

Polimer artıklarından da aktif karbon üretimi mümkündür. İlk olarak HCl ortamdan uzaklaştırılırsa sonuçta üretilen aktif karbonların adsorplama özellikleri de iyi olmaktadır. Olası tüm hammaddelerin çeşitlilikleri arasında ayırım yapabilmek amacıyla, aktivasyon sonrası fiziksel özelliklerin değerlendirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Bir hammadde seçilirken, gözeneklerin spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi, yapısı, granül büyüklüğü ve karbon yüzeyinin kimyasal yapısı gibi dikkat edilmesi gereken bazı önemli özellikler vardır.

Uygulamadaki hammaddeyi seçmek çok önemlidir çünkü seçilecek ham maddelerin çeşitliliği karbonların gözenek yapısına doğrudan etki etmektedir. Farklı hammaddeler değişen boyutlarda makro gözenekler (> 50 nm) içerirler. Bu makro gözenekler adsorpsiyonda çok etkili değildirler, ama aktivasyon süresince mikrogözeneklerin oluşmasına yardımcı olacak kanallar oluştururlar. Yüksek oranda uçucu bileşen içeren ham maddeler aktiviteyi arttırarak verimlilik sağlarlar. Eğer aktivite yüksek ise, aktivasyon derecesi düşüktür. Bu yüzden doğru oranlarda reaktivite seçimi önemlidir [29].

Tablo 3.2’de aktif karbon üretiminde kullanılan bazı hammaddelere örnekler verilmiştir.

Tablo 3.2. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddelere Örnekler

Susuz şeker kamışı	Fındık kabuğu
Şeker pancarı	Linyit
Kemik	Ceviz kabuğu
Karbonhidratlar	Grafit
Hububatlar	Odun
Kömür	Meyve çekirdekleri
Hindistan cevizi kabuğu	Antep fıstığı kabuğu
Kahve tanesi	Pirinç
Mısır koçanı	Pekan cevizi
Pamuk çekirdeği kabuğu	Meşe odunu
Hurma çekirdeği	Üzüm çekirdeği

3.6. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı şekilde üretilir. Fiziksel işlemler hammaddenin karbonizasyonu ve bu işlem sonrasında buhar, CO₂ ve hava gibi oksitleyiciler kullanılarak kontrollü gazlaştırma işlemidir. Kimyasal işlem ise bir kimyasal yardımı ile aktivasyondur [26].

3.6.1. Karbonizasyon

Bu aşama genellikle bütün aktif karbonların üretimindeki kritik bir aşamadır, çünkü bu adım süresince mikrogözenekler oluşmaya başlar. Piroliz ve karbonizasyon kavramları sık sık aralarında bir ayrım yapılmaksızın kullanılır, her iki proseste hemen hemen aynıdır. Piroliz ve karbonizasyon; karbonlu malzemelerin (odun, linyit, polimer) atmosfer ortamında, hammaddenin uçucularının kısmi ya da tamamının buharlaşmaya kadarki ısı bozunmasıdır.

Fark, pirolizde gaz ve uçucu bileşenler katı maddeden ayrılır ve bütün proses şartları (sıcaklık, alıkonma süresi) kalıntı dikkate alınmaksızın uçucu bileşenler üzerinde odaklanır.

Öte yandan karbonizasyon işleminde uçucu bileşenler önemsenmeksizin son ürünün özellikleri dikkate alınır. Başlangıç materyali makromoleküler yapıya sahip organik bir bileşik olup ısıtma işlem sonrası oluşanlar:

- Hidrojence zengin, hafif hidrokarbonlar ve katran,
- Karbonca zengin katı ürün (char).

Gaz ve buhar, katı materyalden ayrılan ilk ürünlerdir. Bu buharlar karbonlu yapıdan direkt gelir, bu yüzden temel parçacıklar oluşur. Bu fraksiyon gaz fazdadır, deney sıcaklığı ve alıkonma süresine bağlı olarak, ikincil ürünler oluşur. Ortalama 500 °C de, pek çok ikincil reaksiyon oluşur ve gaz faz çoğunlukla birincil ürünler içerir. Sıcaklık arttırıldığında, ikincil reaksiyonlar daha önemli bir hal almaya başlar. Eğer sıcaklık 800 °C ye gelirse, olefinlerle birlikte metan, hidrojen, su ve karbonoksitler de oluşmaya başlar.

Katı ürünün oluşmasıyla beraber karbon içeriğinde de bir zenginleşme meydana gelir. Çünkü yapının büyük bir kısmı karbonizasyon süresince oluşur, aromatik yapıdaki bu artış mikrogözeneklilikteki artışı da beraberinde getirir. Char bozundurulmuş kısa grafit kristalleri içerir.

Kristaller arasında küçük mikrogözenekler bulunur. Bu yüzden karbonizasyon ısıtma hızı charın özelliklerinin belirlenmesinde çok önemlidir. Yüksek bir ısıtma hızı çok çabuk bir buharlaşma sağlar ve çok gelişmiş makro gözenekli katı ürün verir. Diğer yandan; düşük ısıtma hızındaki char, buharlaşma süresinde uçucu maddelerin yavaş dağılmasına neden olur. Bu durum, geniş bir mezo/makro gözenek yapısını etkilemez ve sonuçta, yoğunluk ve sertlik değerleri ısıtma hızının artışına bağlı olarak yükselir [31].

3.6.2. Aktivasyon

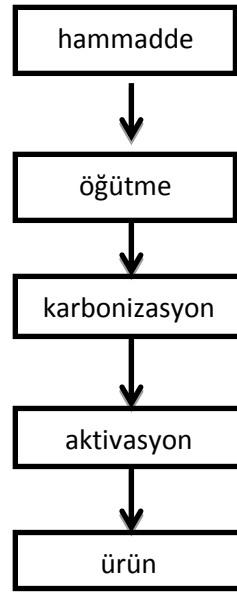
Aktif karbonun aktivasyon işlemi fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere 2'ye ayrılır.

3.6.2.1. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon yönteminde, başlangıç maddesine bağlı olarak, atmosfer ortamda, 400-800 °C'de sıcaklıklarda karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmektedir.

Elde edilen yüksek karbon içeriğine sahip madde gereksinime göre, su buharı, CO₂ ya da su buharı ve CO₂ bir arada olacak şekilde fiziksel aktivasyon gerçekleştirilmektedir [32].

Şekil 3.9'da fiziksel aktivasyon akış şeması görülmektedir.



Şekil 3.9. Fiziksel Aktivasyon Akış Şeması

3.6.2.1.1. Su buharı aktivasyonu

Buhar gazlaştırma reaksiyonu, endotermik bir reaksiyonu takip eder.

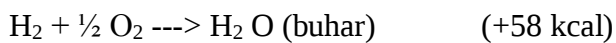


Bu reaksiyon sadece aktif karbonlar için değil, suyun temel dönüşüm reaksiyonunda da kullanılır. Heterojen reaksiyonlara ek olarak, gaz ürünlerin kendi arasında da reaksiyonlar meydana gelebilir.



Bununla beraber bu iki kinetik reaksiyon çok düşük hızda ve zor gerçekleşir [32].

3.6.2.1.2. CO₂ aktivasyonu



Bu heterojen reaksiyonlar karbondan karbondioksit dönüşüm reaksiyonlarıdır [18].

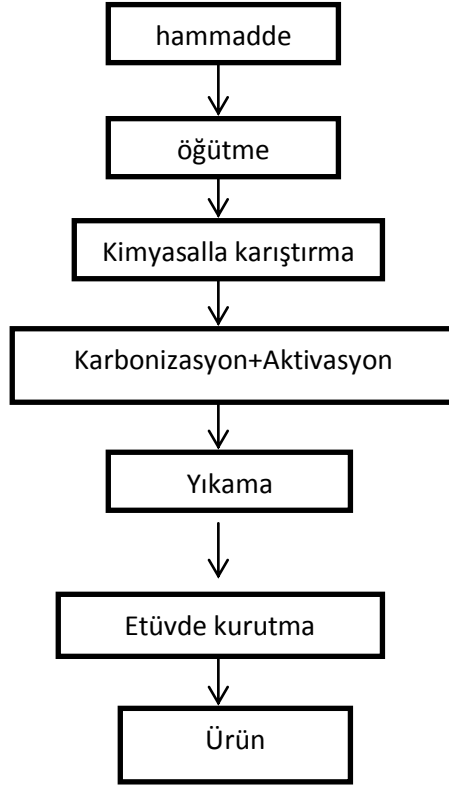
3.6.2.1.3. Su buharı + CO₂ aktivasyonu

Endüstriyel uygulamalarda, aktif karbon üretimi için buhar aktivasyonu CO₂ aktivasyonun yerine daha çok tercih edilmesine rağmen, daha iyi performans sergileme konusunda hala belirgin bir anlaşmazlık bulunmaktadır. Buhar aktivasyonu geniş bir sıcaklık aralığında kimyasal bir aracı kontrolünde ve iyi gelişmiş gözeneklilik yapısıyla gerçekleşir. Öte yandan CO₂ aktivasyonu difüzyon kontrolü altında gerçekleşmektedir. Buhar ve CO₂'in bir arada kullanılması sonucu gaz adsorpsiyonu için daha uygun ve küçük boyutlarda mikrogözenekler oluştuğu gözlenmiştir [33].

3.6.2.2. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon yaygın olarak uygulanan yöntemdir çünkü düşük aktivasyon sıcaklığı ve yüksek karbon üretim verimi gibi üstün yanları bulunmaktadır [34]. Kimyasal aktivasyonda, fosforik asit (H₃PO₄), potasyum hidroksit (KOH) ve çinko klorür (ZnCl₂) gibi kimyasal araçlar kullanılır. Şekil 3.10'da kimyasal aktivasyon akış şeması görülmektedir. Kimyasal aktivasyonun bazı avantajları vardır:

- Karbonizasyonun düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmesi,
- Fiziksel aktivasyona oranla verimin yüksek olması,
- Gözenekliliğin geliştirilebilir olması,
- Daha yüksek yüzey alanı elde edilmesi,
- Tek basamakta yapılabilmesi [35].



Şekil 3.10. *Kimyasal Aktivasyon Akış Şeması*

3.6.2.2.1. H_3PO_4 aktivasyonu

H_3PO_4 , yüksek yüzey alanı oluşturabilme kapasitesiyle öncelikle tercih edilen bir kimyasal bir araçtır. H_3PO_4 aktivasyonunun önemli özellikleri arasında düşük sıcaklıkta ve tek adımda gerçekleşmesi yer almaktadır. Ayrıca H_3PO_4 'ün büyük bir kısmı çok adımlı ekstraksiyon ile geri kazanılabilmektedir. H_3PO_4 aktivasyonu, dehidrasyonu arttırıp katı yapının düzenlenimini koruyarak kütle kaybını azaltır. Bu özellikleri de H_3PO_4 aktivasyonunu diğer aktivasyon yöntemlerine kıyasla daha ekonomik bir yöntem yapar [36]. Tablo 3.3'te fosforik asite ait bazı özellikler verilmiştir.

Tablo 3.3. *Fosforik Asitin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri [36]*

Kapalı Formülü	H_3PO_4
Molekül Ağırlığı	98,0 g/mol
Erime Noktası	42,35 °C
Kaynama Noktası	158 °C
Suda Çözünürlüğü	392 g/100 g (20 °C de)

3.6.2.2.2. KOH aktivasyonu

1970' lerde araştırmacılar, yüksek yüzey alanlı aktif karbon elde edebilmek için KOH ile aktivasyonu denemişlerdir. Diğer kimyasal aktivasyon proseslerinden farklı olarak, düşük uçuculuk ve zengin karbon içerikli uygun hammaddeler kullanılmıştır. Bu aktivasyon işleminde KOH, hammaddeyle karıştırılır. Optimum KOH/hammadde (ağırlıkça) oranı 2-4 arasındadır. Bu oran ne kadar yüksekse o kadar dayanıklı ve yüksek adsorpsiyon kapasiteli aktif karbonlar üretilir.

Aktivasyon iki seri ısı işlem ile atmosferik ortamda gerçekleşir. İlki düşük sıcaklıkta (yaklaşık 100 °C) , diğeri ise 700-800 °C'lik yüksek sıcaklıktadır [37]. Tablo 3.4'te Potasyum hidroksite ait bazı özellikler verilmiştir.

Tablo 3.4. Potasyum Hidroksitin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kapalı Formülü	KOH
Molekül Ağırlığı	56,11 g/mol
Erime noktası	406 °C
Kaynama Noktası	1327 °C
Yoğunluğu	2,044 g/cm ³

3.6.2.2.3. ZnCl₂ Aktivasyonu

ZnCl₂ aktivasyonu, kimyasal aktivasyonda ilk olarak kullanılmış bir araçtır. Bu aktivasyonda tercih edilen hammaddeler yüksek uçuculuk ve oksijen içerikli maddelerdir (lignoselülozik maddeler). İlk olarak hammadde kimyasalla karıştırılır ve bozundurma işlemi uygulanır. Bozundurma süresince lignoselülozik yapı güçsüzleşmeye başlar ve bu durum elastiklikte artmayı sağlar.

ZnCl₂'nin yüksek miktarda kullanılması doyurulma ve bozundurma işlemleri boyunca dayanıklılığı artırır. Bozundurma sonrası aktif karbon son sıcaklığa getirilir. Sonuçta, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve geniş gözeneklilik elde edilir [37]. Tablo 3.5'te çinko klorüre ait bazı özellikler belirtilmiştir.

Tablo 3.5. Çinko Klorürün Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kapalı Formülü	ZnCl ₂
Molekül Ağırlığı	136,315 g/mol
Erime Noktası	292 °C
Kaynama Noktası	756 °C
Yoğunluğu	2,907 g/cm ³

3.7. Mikrodalga Enerjisi ile Aktif Karbon Üretimi

Mikrodalga, elektromanyetik spektrumda IR ile radyo dalgalarının arasındaki bölgede, 1 metre ile 1 milimetre arasında değişen dalga boyuna sahip olan bir enerji şeklindedir. Moleküller devamlı bir dipole sahip olduklarında bir elektrik alanı oluşur ve bu moleküller sürekli salınım yapar. Molekülün tekrar yönelmesiyle meydana gelen güçlü salınımlar da dakikada 10 dereceye kadar güçlü bir ısınmaya neden olur.

Mikrodalgaların ısıtma mekanizması (dipol dönme, iyonik) toplam kütledeki bütün molekülleri aynı anda etkiler ve klasik konveksiyon ısıtmasına göre çok daha kısa sürede işlemi tamamlar. Klasik ısıtmada numune kabı, ısınmanın sadece bir bölümünü kaptaki numuneye iletir ve ısının yayılması konveksiyon akımları ile olur.

Mikrodalga ısıtması; aktif karbonun elde edilmesi, aktif karbonun yenilenmesi, jeolojik materyallerin çözünürleşmesi, nem ve nemli biyolojik kül analizi gibi alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [38]. Klasik olarak bilinen tekniklere göre avantajları:

- Hızlıdır, zamandan tasarruf sağlar,
- Tekrarlanabilir,
- Kayıp faktörü, kritik sıcaklıkta hızla artar ve bu durumda mikrodalga ile ısıtılan maddenin sıcaklığında daha hızlı bir yükselme meydana getirir,
- Enerji ve kimyasal madde tüketiminin en azdır,
- Klasik ısıtmanın aksine, sıcaklık gradyenti volumetrik bir prosestir,

- Isıtma merkezden verilir, maddedeki sıcaklık değişimi en az seviyededir,
- Enerji maddenin içine kadar nüfuz ederek işlemin daha seri ve hızlı yapılmasını sağlar,
- Çevre dostudur [39].

Aktif karbon üretmek için kullanılacak hammaddeye karbonizasyon öncesi uygulanan mikrodalga enerjisi ile hammaddenin sıcaklığının yüksek sıcaklıklara çıktığı görülmüştür ve bunun sonucunda da çıkılan sıcaklıklarda gözenek oluşumunun başladığı gözlenmiştir. Karbonizasyon öncesinde mikrodalga yardımcı aktivasyon işlemine tabi tutulan ve tutulmayan aktif karbonlar kıyaslandığında, mikrodalga enerjisi verilen aktif karbonun daha büyük yüzey alanı ve daha geniş gözeneklilik yapısına sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Özetlenirse; mikrodalga enerjisi, karbonizasyonda yüksek sıcaklıklara çıkılması gerektiğinden günümüzde artık aktivasyona yardımcı bir ön ısıtma işlemi olarak tercih edilmektedir. Sonuçta mikrodalga ön ısıtma işleminden geçirilen aktif karbonlarda yüzey özellikleri ve gözenekliliği daha iyi sonuçlar vermekte, zamandan ve enerjiden tasarruf sağlanmaktadır.

3.8. Aktif Karbon Kullanım Alanları

Aktif karbonlar, genişletilmiş yüzey alanları, mikrogözenek yapıları ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ile çok yönlüdürler. En önemli uygulamaları koku, tat ve diğer organik kirliliklerle ilişkili olarak atık su arıtımı, çözücü dönüşümleri, hava kirliliği kontrolü, gıda ve kimya endüstrileri, şeker endüstrisi, kimyasal saflaştırılması ve farmasötik ürünlerdedir. Ayrıca sağlık alanında bakterileri yok etmede ve kromatografik tekniklerde de tercih edilir. [40]. Tablo 3.6'da aktif karbonun kullanım alanları özetlenmiştir.

Tablo 3.6. Aktif Karbonun Gaz ve Sıvı Faz Uygulamaları [41]

Gaz Faz Uygulamaları	Özellik	Uygulamalar	Örnekler
	Dönüşüm	Benzin dönüşüm reaksiyonları	Benzin,fuel
		Çözücü reaksiyonları	Siklohegzanon, furan, trikloroetan
	Koku Giderimi	Oda kokusu	Tuvalet, oda spreyi
		Otomobil	Kabin hava filtreleri
		Tütün	Sigara filtreleri
		Hastane	Anestezik gaz taşıyıcıları
		Ozon dönüşümleri	Lazer yazıcılar
		Fabrika	Filtreler
	Zararlı gazlar	Çevre kirliliği	CO ₂
	Gaz ayrıştırma	Nitrojen PSA	Nitrojen gaz ayrımı
Sıvı faz uygulamaları	Su Arıtımı	Fabrika atık suyu	Atık su temizleme
		İçme suyu arıtımı	Klor, arsenat
	Endüstriyel kimyasalların arıtımı	Sanayide	Şeker, ilaç endüstrileri
	Medikal uygulamaları	Sağlık ve hemşirelik	Diyaliz makineleri, solunum cihazları
	Elektronik	Elektrotlar	Harddisk
	Mineral dönüşümü	Altın dönüşümü	Altın

4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir maddenin diğer bir katı madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeye yakın yerlerde yoğunluğun artması ya da diğer bir ifadeyle moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak, o yüzeye birleşmesidir [42].

Belirli şartlar altında, bileşen derişiminde gözle görülür bir artış meydana gelir ve ara yüzey alanına bağlı olarak tüm maddeyi etkiler. Bu yüzden, tüm endüstriyel adsorbentler geniş bir spesifik yüzey alanına sahiptir ve bu da yüksek gözenekliliğin olmasını sağlar. Adsorpsiyon ileri bir teknolojiye sahiptir. Bu yüzden bazı adsorbentler geniş bir ölçekte kurutucu madde olarak, katalizör olarak, ayırma ve gazların depolanması işlemlerinde, sıvıların saflaştırılmasında, ilaç geliştirmede ve kirlilik kontrolünde kullanılırlar. Ayrıca adsorpsiyon olayı, pek çok katı ürün reaksiyonlarında ve biyolojik mekanizmalarda hayati bir rol oynar.

Adsorpsiyon tekniklerinin yaygın olarak kullanılmasının diğer bir nedeni, yüzey özelliklerinin karakterizasyonu ve pigment, astar boya ve çimento toz maddelerin içeriğini de önemli ölçüde etkilemesidir. Benzer şekilde; adsorpsiyon çalışmaları kil, seramik ve membran gibi gözenekli malzemeler üzerinde, pek çok akademik ve endüstriyel ölçekli laboratuarlarda yapılmaktadır [43]. Adsorpsiyon işlemini adsorplanan madde (adsorbat) ve adsorbent olmak üzere iki bileşenden oluşur. Adsorplanan madde adsorplama işleminin uygulandığı maddedir, bir veya birden fazla olabilir. Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde ise adsorbenttir. Adsorpsiyonun matematiksel olarak sembolü q_e olarak gösterilir ve birimi de mg/g dır. q_e 'nin anlamı, birim miktar adsorbent başına adsorplanan mg miktar adsorbattır.

Adsorpsiyon ifadesinin denklemi:

$$q_e = V (C_0 - C_e) / 1000 m \quad (4.1)$$

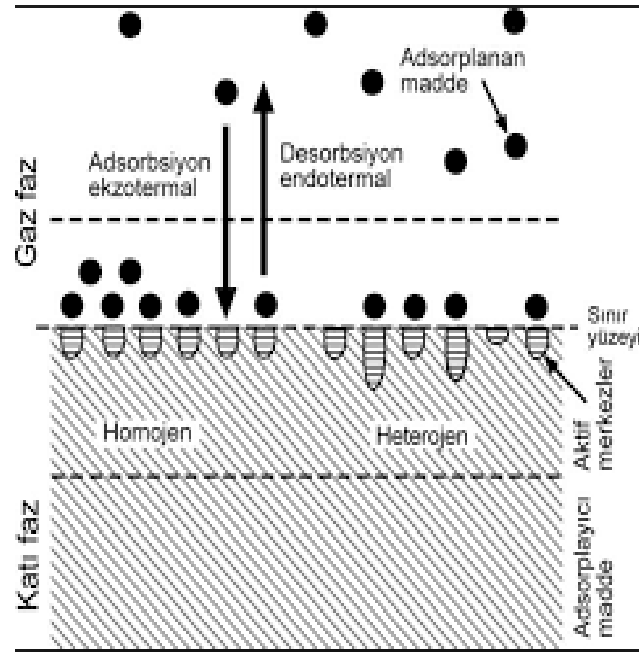
q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_0 : Çözeltinin başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

V : Çözeltinin hacmi (mL)

Şekil 4.1.'de adsorpsiyon mekanizması görülmektedir. Burada alt kısımda yer alan katı faz adsorbent olarak görülmektedir. Adsorbatların sınır yüzeye gelmesiyle adsorpsiyon işlemi gerçekleşmektedir. Bu taneciklerin yüzeyden ayrılması işlemi de desorpsiyon olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 4.1. Adsorpsiyon Mekanizması [44]

4.1. Adsorpsiyon Türleri

4 tip adsorpsiyon yöntemi bulunmaktadır. Bunlar fiziksel, kimyasal, iyonik ve biyolojik adsorpsiyon olarak sıralanmaktadır.

4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van der Waals kuvvetleri yardımıyla veya moleküller arası düşük çekim gücünden dolayı gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Adsorbat katı yüzey üzerinde belirli bir konumda bulunmamaktadır yani yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır. Buna ilaveten, adsorplanan madde adsorbentin yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir.

Düşük bir adsorpsiyon ısısına ihtiyaç duyulur ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır [45]. Adsorpsiyon sonucunda yoğunlaşma enerjisinden fazla ısı açığa çıkar. Adsorpsiyon enerjisi 10 kcal/mol'den düşüktür [46].

4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Yüzey moleküllerinin değerlik kuvvetleri nedeniyle yüzey üzerinde adsorplanan maddenin moleküler tabakası ile arasında bir kimyasal bağın oluşmasından kaynaklanır. Genellikle adsorplanan yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde sabit konumdadırlar. Kimyasal adsorpsiyonda elektron paylaşımı ya da ortaklaşa kullanımı söz konusu olduğundan adsorbent ile adsorbat arasında daha kuvvetli bir bağ vardır.

Kimyasal adsorpsiyon tersinir bir tepkime değildir. Adsorbatın yüzeyden uzaklaştırılması için adsorbentin yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır [45]. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, tepkime ısısından daha büyüktür. (40 kcal/mol) [46].

4.1.3. İyonik adsorpsiyon

Zıt elektrik yüklerine sahip adsorbat ile adsorbent yüzeyinin birbirini çekmesi ile olmaktadır [42]. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar [45].

4.1.4. Biyolojik adsorpsiyon

Bir taşıyıcı üzerindeki mikroorganizmalar tarafından çözeltideki anyon ve katyonların alıkonulması ve biyolojik bozunmanın gerçekleşmesi biyolojik adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Biyolojik adsorpsiyonda, bir inert madde üzerinde mikroorganizmaların taşınmasına bağlı olarak fiziksel adsorpsiyon ve biyolojik bozunma birlikte gerçekleşmektedir. Sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısı biyolojik adsorpsiyonu etkilemektedir. Bu yöntem de mikroorganizma türüne göre değişmektedir [45]. Tablo 4.1.'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özelliklerinin kıyaslanmasına değinilmiştir.

Tablo 4.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması [47]

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir.	Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.
Adsorpsiyon ısısı düşüktür.	Adsorpsiyon ısısı yüksektir.
Reaksiyonlar çok katmanlıdır.	Reaksiyonlar tek katmanlıdır.
Genelde tersinirdir.	Sıcaklıkla tersinme olmaz.

4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler

Adsorpsiyon kapasitesini etkileyen bir takım faktörler bulunmaktadır. Bunlar sıcaklık, pH, yüzey alanı, adsorplanan maddenin molekül boyutu ve çözünürlüğü, basınç ve yüzey gerilimi olarak sıralanmaktadır.

4.2.1. Sıcaklık

Adsorpsiyon genelde ekzotermik bir reaksiyondur, yani reaksiyon sırasında ortama ısı verilir. Bu yüzden de adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar [48].

4.2.2. pH

Genel olarak, maddelerin nötr pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yeteneklerinin olmasıdır [48]. Genellikle atık sulardan organik kirliliklerinin adsorpsiyonu, azalan pH ile artar. Bir çok durumda artan hidrojen iyonu konsantrasyonu ile yüzeydeki negatif iyon konsantrasyonundan kaynaklanabilir [49].

4.2.3. Yüzey alanı

Burada adsorbentin yüzey alanının büyük olması, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması anlamına gelmektedir. Yani dolayısıyla yüzey alanı büyüdükçe adsorpsiyon da artar. Adsorpsiyon için gözenek yapısı, toplam iç yüzeyden daha önemlidir. Yüzey alanının geniş olması demek gözenekliliği arttıracğından büyük yüzey alanlı adsorbentler tercih edilmektedir. [49]

4.2.4. Adsorplanan maddenin molekül boyutu ve çözünürlüğü

Bir çözeltideki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü ile çözünen arasındaki bağ ne kadar güçlü ise adsorpsiyon da o kadar zor olur. Adsorbentin molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkileyen önemli etmenlerdendir. Küçük yapıdaki moleküllerde adsorpsiyon büyük yapıli moleküllere göre daha kuvvetli olur yani küçük moleküller büyüklere oranla daha iyi difüze olurlar [48]. İnorganik bileşikler hidrofilik yapılarında olmalarından dolayı az, hidrofobik maddeler daha çok adsorplanır. Bir diğler etken polaritedir. Polar çözünenler polar çözücülerde, polar olmayanlar polar olmayan çözücülerde daha iyi adsorbe olurlar.

4.2.5. Basınç

Gazların ve çözeltilerin adsorpsiyonları basıncın arttırılması ile doğru orantılı olarak artmaktadır.

4.2.6. Yüzey gerilimi

Adsorpsiyon, yüzeyde meydana gelen reaksiyonlar ve bunların aralarındaki kuvvetlerle ilişkilidir. Yüzey gerilimi azaltıldığında bu kuvvetlerin etkileri de orantılı olarak azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Yüzey gerilimini azaltmakla aslında yüzey alanı genişletilmiş olur ve böylelikle adsorptivite artar. Gerilimi azaltmak içinse sıvı faz oluşturan moleküller arasındaki bağların koparılması gerekmektedir [48].

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon ölçümleri denge izotermi şeklinde ölçülür. Tanım olarak bakılırsa, adsorpsiyon izotermi, bir adsorbentin yüzeyinde adsorplanmış maddenin dengesidir. Matematiksel olarak en yaygın kullanılan adsorpsiyon izotermi, Henry, Freundlich, Langmuir ve BET izotermiştir.

4.3.1. Henry izotermi

Sabit sıcaklıkta gazların sıvılardaki çözünürlüklerinin basınçla değişimi ilk kez İngiliz kimyacı William Henry tarafından incelenmiştir.

Adsorplanmış madde miktarının doğrudan denge çözelti konsantrasyonu ile değiştiğini gösteren en basit adsorpsiyon izotermi Henry yasasıdır ve formülü şu şekildedir:

$$q_e = K C_e \quad (4.2)$$

q_e : adsorplanan madde miktarı (mol/g)

K : Henry sabiti

C_e : Adsorbat miktarı (mol/L) [50].

4.3.2. Freundlich izotermi

Genelde homojen olmayan katı yüzeylerdeki adsorpsiyonlar için Freundlich izoterm denklemi önerilmiştir. Freundlich izoterminin geçerliliği için adsorpsiyon olayının fiziksel bir olay olması gereklidir.

Freundlich izotermi şu şekildedir:

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (4.3)$$

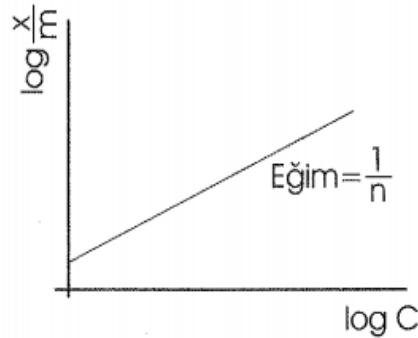
K : adsorbent kapasitesi

n : heterojenite faktörüdür. (Değeri 2 ile 10 aralığında değişir)

Freundlich eşitliğine göre, konsantrasyon arttıkça adsorplanan madde miktarı da artar. Eşitlik logaritması alınıp yeniden düzenlenirse:

$$\ln q_e = \ln K + (1/n) \ln C_e \quad \text{ifadesi elde edilir.} \quad (4.4)$$

Şekil 4.2’de Freundlich adsorpsiyon izotermine ait grafik görülmektedir.



Şekil 4.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi [51]

4.3.3. Langmuir izotermi

Adsorpsiyon izotermi içindeki en önemli bağlantılardan biri” Langmuir İzotermi “dir. Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 Nobel Kimya Ödülü sahibi Irving Langmuir tarafından geliştirilmiştir [50]. Bu izotermin temeli, aynı enerji düzeyine sahip adsorban yüzeyi üzerinde bulunan sabit alanın adsorpsiyonla ters orantılı olduğu varsayımına dayanır [51]. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde meydana gelen adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olup olmadığını diğer izotermelere oranla daha iyi açıklamaktadır.

Bu izoterme göre,

- Katı yüzeydeki adsorpsiyon tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlıdır.
- Adsorpsiyon entalpisi yüzey kaplamasından bağımsızdır.
- Adsorplanmış moleküller arasında etkileşim yoktur.

$$C_e/q_e = 1/q_{\text{mak}}K_L + C_e/q_{\text{mak}} \quad (4.5)$$

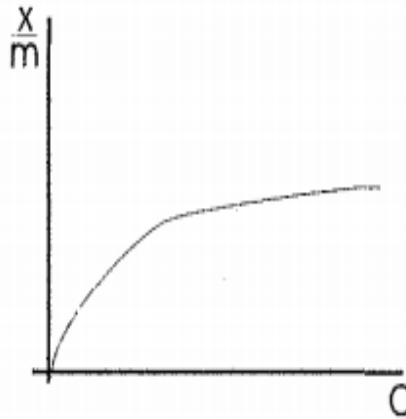
C_e : Dengedeki çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L).

q_e : Dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L : Langmuir izoterm sabiti (L/mg)

q_{mak} : Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) [52].

Şekil 4.3'te Langmuir adsorpsiyon izotermine ait grafik görülmektedir.



Şekil 4.3. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi[51]

4.3.4. BET izotermi

Brunaur, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için geliştirilmiştir ve Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Buharların adsorbsiyonuna uygulanır. Adsorblanan gazın miktarından adsorplayıcı maddenin yüzey alanı hesaplanabilir. En sağlıklı yöntemdir. Buna göre geliştirilmiş pek çok cihaz vardır.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (4.6)$$

V : P basıncında, T sıcaklığında adsorblanmış olan gazın standart koşullara göre hacmi (mL, L)

V_m : Yüzeyin kaplanmasından sonraki gazın standart koşullardaki hacmi (mL)

P₀ : T sıcaklığında adsorblanmış maddenin doymuş buhar basıncı (atm)

C : Sabit değer [53].

4.3.5. Vakum ortamında aktif karbon üretimi ve adsorpsiyonda kullanımı ile ilgili çalışmalar

Juan ve arkadaşları (2009) “köknar talaşı” kullanarak atmosferik ve vakum şartları altında elde edilen aktif karbonların yüzey morfolojisi, adsorpsiyon özellikleri ve mikrogözenek yapısını araştırmışlardır. Hazırlanan aktif karbonlar, FTIR ve metilen mavisi adsorpsiyonuyla karakterize edilmiştir. Vakum altında hazırlanan aktif karbonların atmosfer altında hazırlanan aktif karbonlardan daha yüksek BET yüzey alanına ve toplam gözenek hacmine sahip olduğu görülmüştür [54].

Cao ve arkadaşları (2001) yumuşak kereste atıklarını kullanarak vakum pirolizinde bio-oil yanı sıra ikincil ürün olarak odun kömürü de üretmişlerdir. Odun kömürünün vakum pirolizdeki aktivasyonu, atmosferik karbonizasyon prosesindeki davranışı karşılaştırılmıştır. Vakum piroliz sonucu elde edilen odun kömürünün buhar aktivasyonu ile atmosferik karbonizasyon ile elde edilen odun kömürüne kıyasla daha yüksek bir yüzey alanıyla aktif karbon üretmiştir [55].

Lua ve arkadaşlarının (2005) yaptığı başka bir çalışmada; vakum şartları altında kimyasal aktivasyon için, $ZnCl_2$ emdirilmiş Antep fıstığı kabukları bir dikey paslanmaz çelik reaktöre konulmuştur. Bu reaktör elektrikli bir fırın içine yerleştirilmiştir. Aktivasyon tekniği, şartları N_2 ortamı ile benzerdir. Emdirme oranı, aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresi aktif karbonun yapısını etkileyen önemli parametrelerdir. Yüksek gözenek alanı ve mikrogözenek hacmi ile aktif karbonların hazırlanışında en uygun deneysel şartların 0.75 emdirme oranı, 400 °C'lik karbonizasyon sıcaklığı ve 1 saatlik aktivasyon süresi olduğu saptanmıştır. Bu şartlar altında, azot ve vakum atmosferinde hazırlanan aktif karbonların BET yüzey alanları sırasıyla 1635,37 ve 1647,16 m^2/g 'dır. Buna rağmen, emdirme oranı 1,5 karbonizasyon sıcaklığı 500 °C ve aktivasyon süresi 2 saat iken, vakum şartları altında hazırlanan aktif karbonların BET yüzey alanı 2527 m^2/g 'dır [56].

Yang ve arkadaşlarının (2010) çalışmasında ise aktif karbonlar $ZnCl_2$ kimyasalı ile vakum ortamında kimyasal aktivasyon ile ceviz kabuğundan üretilmiştir. Aktif karbon eldesindeki en uygun şartlar 30 kPa basınç, 450 °C aktivasyon sıcaklığı ve emilim oranının 2 olarak belirlenmiştir.

BET yüzey alanı 1800 m^2/g ve toplam gözenek hacmi 1,176 cm^3/g olarak belirlenmiştir. Hazırlanan aktif karbonlar adsorbent olarak sulu çözeltilerde metilen mavisi kullanılmıştır. Sonuçlar, metilen mavisinin adsorpsiyon kapasitesinin BET yüzey alanıyla pozitif olarak ilişkilendirildiğini göstermiştir. En yüksek metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi 315 mg/g olarak bulunmuştur [57].

Alhamed A. (2009) kimyasal aracı olarak $ZnCl_2$ kullanarak hurma çekirdeğinden üretilen aktif karbonun kalitesi ve hazırlanmasındaki etkili faktörleri incelenmiştir. Aktif karbon üretimindeki en uygun şartlar metilen mavisi ve fenolün çeşitli adsorpsiyon parametreleri esas alınarak değerlendirilmiştir. Adsorbat olarak metilen mavisi kullanılması sonucunda optimum kimyasal/ hurma çekirdeği oranının 2 olduğu saptanmıştır [58].

Carrier ve arkadaşları (2012) hammadde olarak şeker kamışını kullanmış ve vakum piroliz yoluyla aktif karbon ve char üretmişlerdir.

Karbonizasyon işlemi 500 °C de kimyasal aktivasyon ile yapılmış ve bunun sonucu elde edilen aktif karbonların en yüksek BET yüzey alanı 418 m²/g olarak bulunmuş ve sonrasında metilen mavisi adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır [59].

Buradaki ise, biyokütle kaynağı olarak DDGS (Dried Distillers Grains with Solubles) kullanılmış, azot ve vakum ortamlarında mikrodalga yardımlı kimyasal aktivasyonla (ZnCl₂) aktif karbon üretilmiştir. Karbonizasyon işlemi 450 °C, 550 °C, 650 °C ve 750 °C sıcaklıklarında, 0,5/1, 1/1, 2/1 doyurma oranlarında gerçekleştirilmiştir. En yüksek yüzey alanı (961,42 m²/g) vakumlu ortamda 550 °C’de ve 1/1 doyurma oranında gerçekleştirilen deney sonucu elde edilmiştir. Son olarak aktif karbonların metilen mavisi giderimi gözlenmiştir. En yüksek giderim, vakumlu ortamda 650 °C’ de gözlenmiştir.

Tablo 4.2’de vakumlu ortamda üretilen aktif karbonlarla ilgili yapılan araştırmalar özetlenmiş ve bu çalışmadaki ile kıyaslamalı gösterilmiştir.

Tablo 4.2. *Vakumlu Ortamda Üretilen Aktif Karbonla İlgili Çalışmalar*

Araştırmacı	Kimyasal	Doyurma oranı	Sıcaklık (°C)	Piroliz ortamı	Yüzey alanı (m ² /g)	Adsorbat	Kaynak
Juan ve ark.	ZnCl ₂	1,5	500	Vakum	1079	Metilen mavisi	[54]
Cao ve ark.	Fiziksel aktivasyon		450-500	Vakum	1200	Metilen mavisi	[55]
Lua ve ark.	ZnCl ₂	1,5	500	Vakum	2527	Metilen mavisi	[56]
Yang ve ark.	ZnCl ₂	2	450	Vakum	1800	Metilen mavisi	[57]
Almahed ve ark.	ZnCl ₂	2	600	Vakum		Metilen mavisi	[58]
Carrier ve ark.			500	Vakum	418	Metilen mavisi	[59]
Sarıcaoğlu B.	ZnCl ₂	1	550	Vakum	961,42	Metilen mavisi	

Tablo 4.3'te azotlu ortamda üretilen aktif karbonlarla ilgili yapılan araştırmalar özetlenmiştir.

Tablo 4.3. Azotlu Ortamda Üretilen Aktif Karbonla İlgili Çalışmalar

Araştırmacı	Hammadde	Yüzey alanı (m ² /g)	Adsorbat	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Optimum koşullar	Aktivasyon metodu	Kaynak
Haimour ve Emeish	Hurma çekirdeği	-	İyot	495	H ₃ PO ₄ ile doyurma(24 sa, 25 °C de), 800 °C-1 saat aktivasyon	Kimyasal akt.	[68]
Haimour ve Emeish	Hurma çekirdeği	-	İyot	325	ZnCl ₂ ile doyurma (24 sa, 25 °C de), 800 °C-1 saat aktivasyon	Kimyasal akt.	[68]
Zoulikha ve Fatıma	Hurma çekirdeği	-	p-kresol	322,58	KOH ile doyurma, 800 °C aktivasyon	Kimyasal akt.	[69]
Foo ve Hameed	Palmiye yağı lifi	707,79	metilen mavisi	316,11	Karbonizasyon (700°C), KOH ile (1:1.75)	Mikrodalga yardımlı kimyasal akt.	[67]
Yahia	Hurma çekirdeği	-	metilen mavisi	286,3	ZnCl ₂ ile bir gece doyurma ve 500 °C 30 dk aktivasyon	Kimyasal akt.	[66]
Girgis ve ark.	Şeftali çekirdeği	1298	metilen mavisi	240	H ₃ PO ₄ ile 25 °C de 24 saat doyurma ve 700 °C-2 saat aktivasyon	Kimyasal akt.	[65]
Meriem ve ark.	Palmiye ağacı	-	metilen mavisi	216,4	Karbonizasyon (825°C 2 sa)	Kimyasal akt.(HNO ₃)	[64]
Zoulikha ve Fatıma	Hurma çekirdeği	-	o-klorofenol	208,33	KOH ile doyurma, 800 °C aktivasyon	Kimyasal akt.	[69]
Zoulikha ve Fatıma	Hurma çekirdeği	-	p-kresol	188,68	ZnCl ₂ ile doyurma, 600 °C aktivasyon	Kimyasal akt.	[69]
Zoulikha ve Fatıma	Hurma çekirdeği	1030	fenol	169,49	KOH ile doyurma, 800 °C aktivasyon	Kimyasal akt.	[69]
Meriem ve ark.	Hurma çekirdeği	-	metilen mavisi	161,8	CO ₂ aktivasyonu (800°C)	Fiziksel akt.	[64]
El-Sharkawy	Hurma çekirdeği	1047,4	metilen mavisi	155,3	Buhar aktivasyonu (900°C)	Fiziksel akt.	[62]

Zoulikha ve Fatıma	Hurma çekirdeği	-	o-klorofenol	120,50	ZnCl ₂ ile doyurma, 600 °C aktivasyon	Kimyasal akt.	[69]
El-Nemr	Hurma Çekirdeği	-	krom	120,48	H ₂ SO ₄ ile 5 saat doyurma ve 20 saat ısıtma	Kimyasal akt.	[61]
Zoulikha ve Fatıma	Hurma çekirdeği	850	fenol	103,09	ZnCl ₂ ile doyurma, 600 °C aktivasyon	Kimyasal akt.	[69]
Zoulikha ve Fatıma	Hurma çekirdeği	-	p-kresol	58,14	Karbonizasyon (600 °C)	Kimyasal akt.	[69]
Zoulikha ve Fatıma	Hurma çekirdeği	-	o-klorofenol	57,80	Karbonizasyon (600 °C)	Kimyasal akt.	[69]
Al-Ghouti ve ark.	Hurma çekirdeği	-	kadmiyum	39,5		-	[60]
Hisham	Hurma çekirdeği	-	4,6 DMDBT	20,19	ZnCl ₂ ile doyurma, 700°C-1saat aktivasyon	Kimyasal akt.	[70]
Banat ve ark.	Hurma çekirdeği	-	metilen mavisi	17,3	Karbonizasyon (700°C-2 saat) aktivasyon (900°C 30 dk)	Fiziksel akt.	[63]
El-Sharkawy	Zeytin çekirdeği	836,1	metilen mavisi	17,04	-	Kimyasal akt. (ZnCl ₂)	[62]

5. ALETSEL YÖNTEMLER VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Hammadde: DDGS

İngilizce kısaltması olan DDGS adıyla bilinen ve kuru öğütmeli metotla tahıldan etanol üretim prosesinden çıkan bir yan ürün olan “kurutulmuş damıtık tahıl (mısır) + çözünür maddeleri” kıymetli bir yem hammaddesidir. DDGS ’in rengi, çok açık altın sarısından çok koyu kahverengiye kadar bir skalada değişebilir. Nişasta fermentasyonu ile etil alkol elde edilir. Fakat tahıl tanesinin geriye kalan unsurları (endosperm, embriyo), enerji, protein ve fosfor da dahil olmak üzere tanenin başlangıçtaki besin değerinin çoğunu hâlâ muhafaza etmektedir.

Kuru öğütmeli tesisler bu unsurları geri kazanır ve çeşitli yem hammaddeleri şeklinde yeniden kombine ederler. DDGS, bu besin unsurlarını kurutulmuş formda kombine eden popüler bir yem hammaddesi olup yurtiçi ve dışındaki müşterilerin kullanımına sunulur. Gıda, protein, enerji, mineraller, vitaminler, amino asitler ve bitki faktörleri bakımından zengindir. Yüksek besin değeri ve uygun fiyatı nedeniyle tüm dünyada çiftlikler ve yem fabrikaları tarafından kullanılan sindirilebilir protein ve enerjili mükemmel bir kaynaktır. Brezilya, Birleşik Krallık ve A.B.D en büyük üreticilerdir [71]. Şekil 5.1’de değişik renk tonlarındaki DDGS örnekleri görülmektedir.



Şekil 5.1. Farklı Renk Tonlarındaki DDGS Örnekleri [72]

5.2. DDGS 'nin Isıl Bozundurulmasıyla İlgili Çalışmalar

Literatüre bakıldığında DDGS ile ilgili çok çalışma olmadığı görülmüştür. Yapılan birkaç çalışma özetlenecek olursa;

Wang ve arkadaşları, aktif karbon üretiminde hammadde kaynağı olarak DDGS'yi kullanmışlardır. Mikrodalga yardımcı kimyasal aktivasyon yoluyla aktif karbonları üretmişlerdir. Aktif karbonun gözenek yapısı ve yüzey özellikleri adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi kullanılarak tespit edilmiştir. Sonuçlara göre en yüksek yüzey alanının 1000 m²/g olduğu görülmüştür. Ayrıca karbonizasyon işlemi sonrasında metilen mavisi giderimi de yapılmış ve maksimum adsorpsiyon oranı 477 mg/g olarak bulunmuştur [73].

Diğer bir çalışmada, Ateş ve arkadaşları DDGS ve kanola biyokütlelerini kullanarak sabit yataklı bir reaktörde hızlı piroliz yöntemiyle gaz ve bio-oil elde etmişlerdir. Deneyler 1, 5 ve 10 bar basınçta ve 400, 500, 600 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonları GC-MS, FTIR, viskozimetre, SEM, BET ve EDXRFS metodlarıyla yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre DDGS'den elde edilen bio-oil'in verimi kanoladan elde edilene göre daha yüksek çıkmıştır. Yoğuşmayan gaz ve katı ürünün (char) verimi artmıştır. Basınç artışının düşük molekül ağırlıklı gazların (H₂) yapısını koruduğu gözlenmiştir. Char'ların maksimum yüzey alanları atmosfer basıncında elde edilmiş ve basınç artışıyla birlikte ani bir biçimde düşmüştür. GC/MS sonuçlarına bakıldığında ise, bio-oil'deki yağ asitlerinin miktarının basınç artışıyla birlikte arttığı gözlenmiştir ve bu durum da bio-oil'in Non-Newtonian (Newton yasasına uymayan) davranış gösterdiğini kanıtlamıştır. EDXRFS metodu sonuçları baz alındığında da bio-oil ve char'ın çok fazla element içerdiği görülmüştür [83].

5.3. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Hammaddeye öncelikle boyut küçültme ve elek analizi yapılmış, sonrasında içeriğindeki nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarları tayin edilmiştir. Bu sayede DDGS'nin aktif karbon eldesinde uygun bir hammadde kaynağı olup olmadığı belirlenmiştir.

5.3.1. Hammadde boyut küçültme ve elek analizi

Hammadde değirmende öğütüldükten sonra Retsh–Vibra elek setinde elenerek farklı parçacık boyutları elde edilmiş ve 0,825-1,25 mm partikül aralığındaki örnekler kullanılmıştır.

5.3.2. Hammadde nem miktarı tayini

Saat camının üzerine analiz için hazırlanan örneklerden % 0,2 duyarlılıkta bir miktar alınarak, 103±2 °C'ye ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup işlem tekrarlanır. Nem miktarı, örneklerin ağırlık yüzdesi olarak eşitlikten hesaplanır (ASTM D 2016-74).

$$\text{Nem (\%)} = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \times 100 \quad (5.1)$$

Burada;

w_1 : Örneğin başlangıç ağırlığı (g)

w_2 : Etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı (g)

5.3.3. Hammadde kül miktarı tayini

Önceden öğütülerek hazırlanmış hammaddeden yaklaşık 2 g tartılır ve sabit tartıma getirilmiş kroze konulur ve üzeri örtülerek tartılır. Daha sonra örnek, sıcaklığı 100- 105°C ye ayarlanmış bir etüvde kurutulur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark, 0,1 mg oluncaya kadar devam edilir ve etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur. Daha sonra kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar sıcaklığı 580 °C-600 °C arasında ayarlanmış fırında yakılır. Örneğin alev almaması için ısıtma işlemi yavaş olmalı ve yakılan örnek hava almamalıdır. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanır.

Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1102-84)

$$\text{Kül (\%)} = \frac{w_1}{w_2} \times 100 \quad (5.2)$$

w_1 : Kül ağırlığı (g)

w_2 : Kuru örneğin ağırlığı (g)

5.3.4. Hammadde uçucu madde miktar tayini

Havada kurutulmuş örnekten, sabit tartıma getirilmiş kroze içine 0,1 mg duyarlılıkta yaklaşık 1 g tartılır. Kroze kapağı ile örtülerek 950 °C ± 20 °C'deki fırına konulur. Örneğin yanmamasına dikkat edilerek, kroze fırında tam olarak 7 dk bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 897-82)

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = \left[\frac{w_1 - w_2}{w_1} - M \right] \times 100 \quad (5.3)$$

w_1 : Kullanılan örneğin ağırlığı (g)

w_2 : Örneğin ısıtmadan önceki ağırlığı (g)

M: Kullanılan örneğin nem yüzdesi

% Sabit karbon= 100 - (nem + kül + uçucu madde)

5.3.5. Hammaddede Uygulanan Termal Analizler

Hammaddenin TG analizi, diferansiyel termal analiz ile birlikte Linseis Thermowaage L81 cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Bunun için 25 mg örnek 10 °C/dk 'lık hızla 1000 °C'ye kadar ısıtılmıştır.

Bu işlemde yüksek saflıktaki azot gazı, taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır, taşıyıcı gazın akış hızı 40 cm³/dk 'dır.

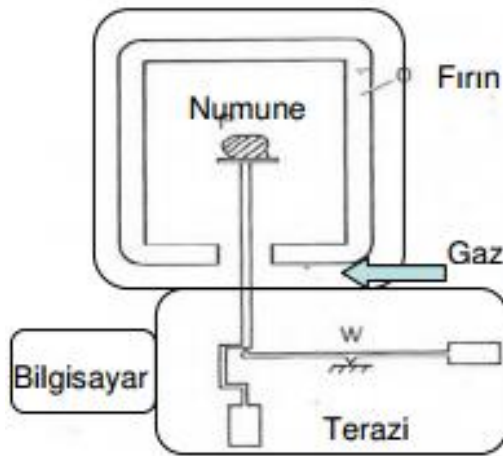
5.4. Aletsel Yöntemler

5.4.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termal analiz, malzemeye kontrollü bir sıcaklık programı uygulandığında, maddenin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü yöntemlere verilen genel isimdir.

Termal analiz yöntemlerinden olan TGA'nın tanımına bakıldığında, numunenin kütesinin, numunenin sıcaklığına ya da zamana göre ölçümüdür. Numune genel olarak sabit sıcaklıkta ısıtılır ya da sabit bir sıcaklıkta tutulur. TG analizinde, doğrusal olmayan sıcaklık programları da kullanılabilir. Sıcaklık seçimi numune hakkında istenen bilgiye dayalıdır. Ayrıca TGA deneylerinde atmosfer; reaktif, inert ya da oksit olabilmesinden dolayı çok önemli bir işleve sahiptir.

Termogravimetrik analize alternatif olarak, TGA eğrilerinin birinci türevi zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. Bu eğrilerden elde edilen değerlerde kütle değişimini gösterir. Bu eğrilere “**Diferansiyel Termogravimetrik Analiz**” eğrileri adı verilir. TGA ölçümünün sonunda kütlede ya da % kütlede zamana ya da sıcaklığa karşı grafiği TGA eğrileri olarak görüntülenebilir. Numunenin kütlede meydana gelen kayıplar sıcaklık doğrudan etki ettiği için nem, su çıkışı gibi kayıplar ya da maddeyi saran ortamla reaksiyona girmesiyle oluşur. Bu oluşum TGA ve DTG eğrilerinde de görülmektedir. Fakat DTG eğrilerinde pikler daha belirgin olduğu için değerler daha net olarak görülmektedir. [74]. Şekil 5.2’de TGA cihazı şematik örneği görülmektedir.

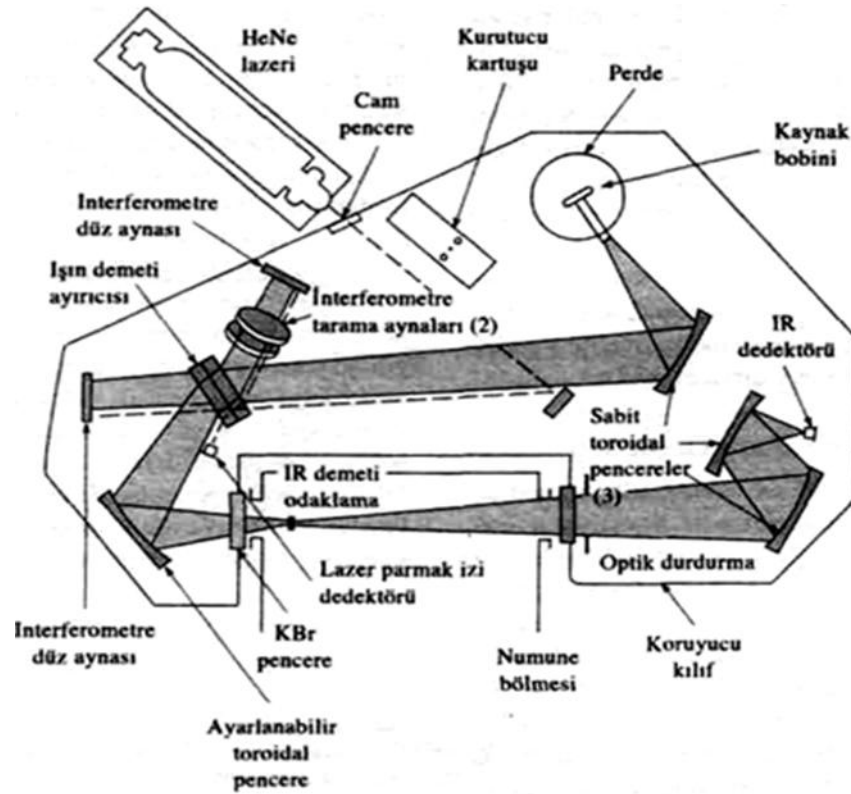


Şekil 5.2. TGA Cihazının Şematik Gösterimi

5.4.2. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Işık kaynağından ayrıldıktan sonra bir Işın Ayırıcı'ya (beamsplitter) gelir. Burada ışın hem sabit aynaya hem de hareketli ayna gönderilir. Daha sonra ışınlar aynadan yansyarak Işın Ayırıcıya geri gelir. Örnek ile etkileşen ışın heterokromatik yapıdadır. IR spektroskopisinde monokromatörden geçirilen bu ışın tek dalga boyuna indirilir, yani ışın monokromatik yapıdadır.

Işın örnek ile etkileştikten sonra algılayıcılar tarafından algılanır ve bilgisayar ile ölçülebilecek anlamlı sinyallere dönüştürülür. FTIR, her dalga boyunu tek tek taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir ve yarık veya prizma kullanılmadığı için duyarlık değişmeden yüksek ayırmalı spektrum elde edilir. Ayrıca alınan spektrumda S/N (Sinyal/Gürültü) oranı diğer spektroskopi yöntemlerine göre çok yüksek olduğundan bantlar net ve şiddetli bir şekilde gözlenebilir [75]. Şekil 5.3'te FT-IR spektroskopisi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.3. FTIR Şeması [75]

5.4.3. BET yüzey alanı ve gözenek boyutu analiz cihazı

BET cihazı toz veya yığinsal numunelerde yüzey alanı ölçümleri ile nano, mezo ve makro por boyutu ve por boyut dağılımı analizlerinde kullanılmaktadır. Geliştirilen dewar sistemi 40 saatten fazla sıcaklık kontrolü sağlamaya uygundur.

Farmasötik, medikal implant, seramik, aktif karbon, katalizör, boya ve kaplamalar, kozmetik, nanotüp, yakıt hücreleri, yerbilimi, adsorbentlar, yapı malzemeleri, filtreleme teknolojileri, elektronikler, maden, plastik ve polimerler, kalsinasyon, metal tozları gibi çalışmalarda kullanımı yaygındır. Şekil 5.4' te bir BET cihazı örneği görülmektedir.



Şekil 5.4. BET Cihazı Şeması [76]

5.4.4. UV spektrofotometresi

UV ve görünür bölgede spektrofotometrik ölçümler nitel ve nicel analizde en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Ultraviolet (mor ötesi) ışınları elektromanyetik spektrumda X-Ray ile Görünür Bölge arasında yer alır. UV ışınlarının dalga boyları 100 ile 400 nm aralığındadır. UV ışınlarının soğurulması maddede elektronik geçişlere sebep olur. (elektronik geçiş: Elektronların düşük enerjili temel hal orbitallerinden yüksek enerjili uyarılmış hal orbitallerine geçmesidir.)

Soğurulan bu enerji daha sonra ısı, ışın, kimyasal tepkime olarak geri verilir. Genellikle UV spektrofotometreler görünür bölge ile birleşik haldedir ve UV-visible olarak adlandırılırlar. Bu tür spektrofotometreler dalga boyları 100 ile 800 nm arasında değişen ışınlarla tarama yapar. UV ve Görünür Bölge ışık kaynakları aynı sistem içinde kullanılır. Ayrıca UV-Visible spektrofotometrelerde derişimleri arasında ölçüm yapılmaktadır.

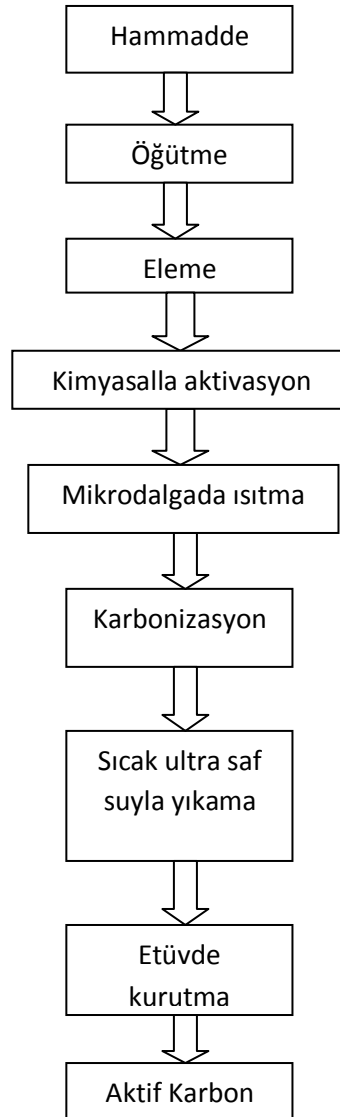
Bu sistemde ışık kaynağından çıkan ışık önce slitten geçerek ışık bölücüye kadar gelir. Burada ışık iki eşit parçaya bölünerek uygun optik sistem yardımıyla referans ve örnek küvetine ayrı ayrı gönderilirler. Küvetlerden çıkan ışık dedektörlere gelir ve burada bu ışık şiddetleri ölçülür ve kaydedilir. Daha sonra elde edilen datalar absorbansa karşı dalga boyu grafiğine geçirilir ve gerekli hesaplamalar grafik yardımı ile yapılır [77]. Şekil 5.5 'te UV spektrofotometresi örneği verilmiştir.



Şekil 5.5. UV Spektrofotometresi

5.5. Deneysel Çalışmalar

Yapılan çalışmalarda, DDGS hammaddesinin $ZnCl_2$ kullanılarak gerçekleştirilen mikrodalga yardımcı kimyasal aktivasyonu sonucunda hem atmosferik (N_2 gazı ile) hem de vakum ortamı şartlarında aktif karbon elde edilmiştir. Kullanılan hammaddeye bazı ön analizler yapılarak maddenin yapısındaki nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon değerleri hesaplanmıştır. Aktivasyon işlemi sonucu elde edilen aktif karbonların FTIR ve BET analizleri yapılarak karakterizasyonu yapılmıştır. Ayrıca aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyonları gerçekleştirilerek adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Şekil 5.6’da deneysel akış şeması görülmektedir.



Şekil 5.6. Deneysel Akış Şeması

5.5.1. Mikrodalga yardımcı kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon

Aktif karbon üretiminde hammadde olarak DDGS kullanılmıştır. Hammadde öğütülüp, elenerek uygun partikül boyutu aralığına (0,825-1,25 mm) getirilmiştir. Bu işlemlerden sonra elde edilen numune, aktivasyon ve karbonizasyon işlemlerine tabi tutularak, aktif karbon üretilmiştir.

Aktivasyon işlemi için, kimyasal aracı olarak $ZnCl_2$ kullanılarak hammaddeyle mikrodalga yardımcı doyurulmuştur. Kütlece (0,5/1), (1/1), (2/1) (aktivasyon aracı/hammadde) oranlarında $ZnCl_2$ ile doyurma işlemi gerçekleştirilmiştir.

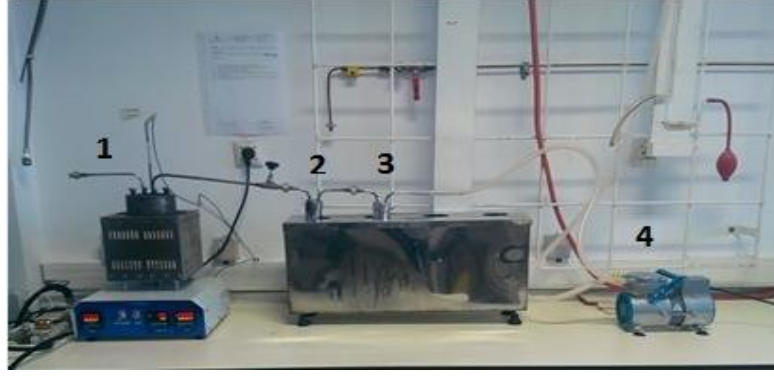
Aktive edilen hammaddelerin karbonizasyon çalışmaları sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör 316 paslanmaz çelikten yapılmış olup, 350 cm^3 hacminde dir. Reaktörü çevreleyen 2000 W ısıtıcı rezistanslı fırın bulunmaktadır. Şekil 5.7 'de deney düzeneği görülmektedir.

Deneylerde kimyasal ile doyurulmuş 12 g hammadde kullanılmıştır. Deneylerin ilk seti inert atmosfer ortamında yapılmış olup azot gazı kullanılmıştır. $10\text{ }^{\circ}\text{C/dakika}$ ısıtma hızıyla $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarında karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneylerin ikinci setinde reaktörün azot gazıyla bağlantısı kesilip vakum pompası bağlanmış ve ortamda 25 mbar'lık vakum sağlanmıştır. Yine aynı şartlarda hazırlanan hammadde aynı sıcaklıklarda aynı karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Deney sonrası elde edilen aktif karbonlar kimyasallardan arındırılmak üzere sıcak ultra saf su ile pH'ları nötr olana kadar yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki etüvde aktif karbonlar kurutulmuştur. Aktif karbon verimi aşağıda verilen formül ile hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Verim} = \frac{m_1}{m_2} * 100 \quad (5.3)$$

m_1 = kuru bazda elde edilen aktif karbon kütlesi (g)

m_2 = kuru bazda kullanılan hammaddenin kütlesi (g)



Şekil 5.7. Deney Düzenegi

1: Reaktör

2-3: Trep

4: Vakum pompası

5.5.2. Hammadde ve aktif karbonların FTIR spektrumları

FT-IR spektrumu alınacak numuneler KBr ile % 1 örnek ve %99 KBr oranlarında karıştırılarak pelletler halinde basılmıştır. Daha sonra hammadde ve aktif karbonların içerdiği fonksiyonel gruplarını belirlemek için Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda bulunan Nicolet İS10 marka ve model FT-IR cihazı kullanılarak spektrumlar alınmıştır.

5.5.3. Hammadde ve aktif karbonların BET analizi

Hammadde ve aktif karbonların yüzey alanının incelenmesi amacıyla BET (Brunauer Emmet Teller) analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında, Micromeritics marka ve ASAP 2020 model cihazda yapılmıştır. Üretildikleri sıcaklıklara, emdirme oranlarına ve atmosferik ya da vakum şartlarında bulunmalarına göre en yüksek yüzey alanlı aktif karbonun belirlenebilmesi için BET yüzey alanları ölçülerek sonuçlar değerlendirilmiştir.

Yüzey alanı ölçülecek olan örnek ilk olarak, cam ölçüm kabına konulduktan sonra, uygun vakum ve sıcaklıkta gaz giderme işlemi yapılmıştır. Daha sonra örnek, yüzey alanı ölçme bölümüne yerleştirildikten sonra, adsorplanan gaz olarak azot kullanılarak BET yöntemi ile numunenin yüzey alanı ölçülmüştür.

5.5.4. Adsorpsiyon çalışmaları

Tekstil endüstrisinde kullanılan boya ve pigmentler atık sulara karışarak su kirliliğine sebep olur. Boyalar insan sağlığı için oldukça tehlikeli olup aynı zaman da doğada çok fazla direnç gösterirler. Atık sulara karışan bu boyar maddelerin giderilmesi için iyon değişimi, membran ayırma gibi işlemler uygulanmaktadır. Ayrıca flotasyon, oksidasyon, filtreleme gibi fizikokimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri de kullanılmaktadır.

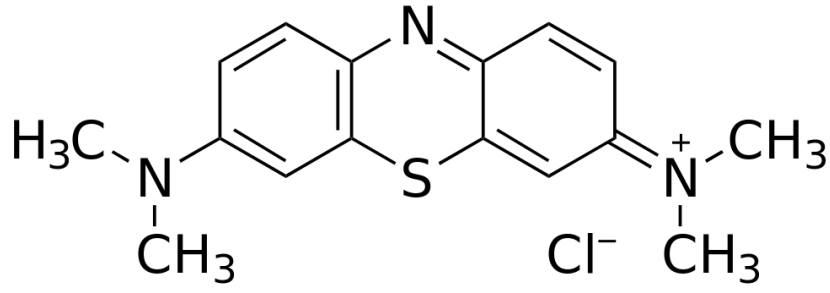
Fakat uygulanan bu yöntemler oldukça maliyetli olduğu için, devamlı kullanımlarda sorunlar yaratmaktadır. Bu sebeple geliştirilmiş olan adsorpsiyon yöntemleri boya gideriminde kullanılmaya başlanmıştır. Burada dikkat edilmesi gereken adsorpsiyon için seçilen adsorbentin çevre kirliliğine sebebiyet vermemesi aynı zamanda da ekonomik ve yüksek verim sağlaması gerekir. Bu amaçla adsorbent olarak kullanılan aktif karbon atık sulardan boya gideriminde kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir [78].

5.5.4.1. Metilen mavisi adsorpsiyonu

Bu çalışmada, BET analizleri yapılan numunelerin metilen mavisi adsorpsiyonları incelenmiştir. Metilen mavisi, kimyasal formülü, $C_{16}H_{18}N_3SCl$ olan, suyu tutma özelliği kuvvetli olan koyu mavi renkte bir boyarmaddedir [79]. Özellikle keten, kenevir ve jüt gibi yumuşak lifleri boyamakta çok kullanılır [80]. Şekil 5.8’de metilen mavisi örnekleri, Şekil 5.9’da da metilen mavisinin açık formülü görülmektedir. Ayrıca Tablo 5.1’de metilen mavisinin bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.



Şekil 5.8. Metilen Mavisi [81]

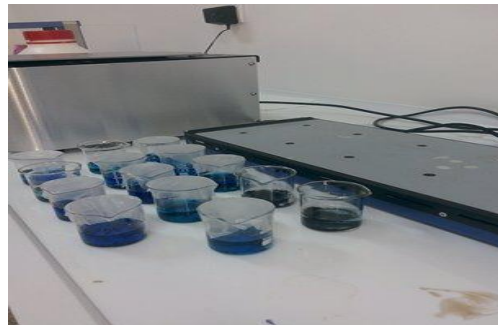


Şekil 5.9. Metilen Mavisi Açık Formülü [81]

Tablo 5.1. Metilen Mavisinin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri [82]

Suda çözünürlüğü	40 g/L (20 °C de)
Yoğunluğu	1,0 g/mL (20 °C de)
Molekül ağırlığı	319,9 g/mol
Kapalı formülü	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Boya grubu	Tiyazin
İyonizasyon	Asidik

Numunelerden yaklaşık 0.2 g tartıldıktan sonra 1000 mg/L derişiminde hazırlanan stok çözelti seyreltilerek istenen boyar madde derişiminde (950 mg/L) çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler 50'şer ml alınacak şekilde beherlere konup üzerlerine tartılan aktif karbonlar eklenmiştir ve manyetik karıştırıcı aracılığı karıştırılıp 24 saat bekletilmiştir. 660 nm de ayarlı UV spektrofotometresinde ölçümler yapılmıştır. Şekil 5.10'da giderimi yapılan bazı örneklerin görünümüleri verilmiştir.



Şekil 5.10. Bazı Numunelerin Giderim Sonrası Görünümleri

6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Hammadde olarak kullanılan DDGS'nin özellikleri belirlenmiştir. Sonrasında mikrodalga yardımlı kimyasal aktivasyonla aktif karbon eldesi ve karakterizasyonu ile elde edilen aktif karbonların BET ve FTIR sonuçları değerlendirilmiş ve metilen mavisi giderimi kapasiteleri araştırılmıştır.

6.1. Hammaddenin Ön Analiz Sonuçları

Yapılan çalışmada hammadde olarak seçilen DDGS öğütülmüş ve farklı parçacık boyutlarında elenmiştir. Deneylerde 0,825-1,25 mm parçacık boyutu aralığındaki örnekler kullanılmıştır. Hammaddenin ön analiz sonuçları çizelgede gösterilmiştir.

Tablo 6.1. Hammaddenin Ön Analiz Sonuçları

Analiz	%Ağırlık
Nem	8
Kül	5
Uçucu madde	74
Sabit karbon	13

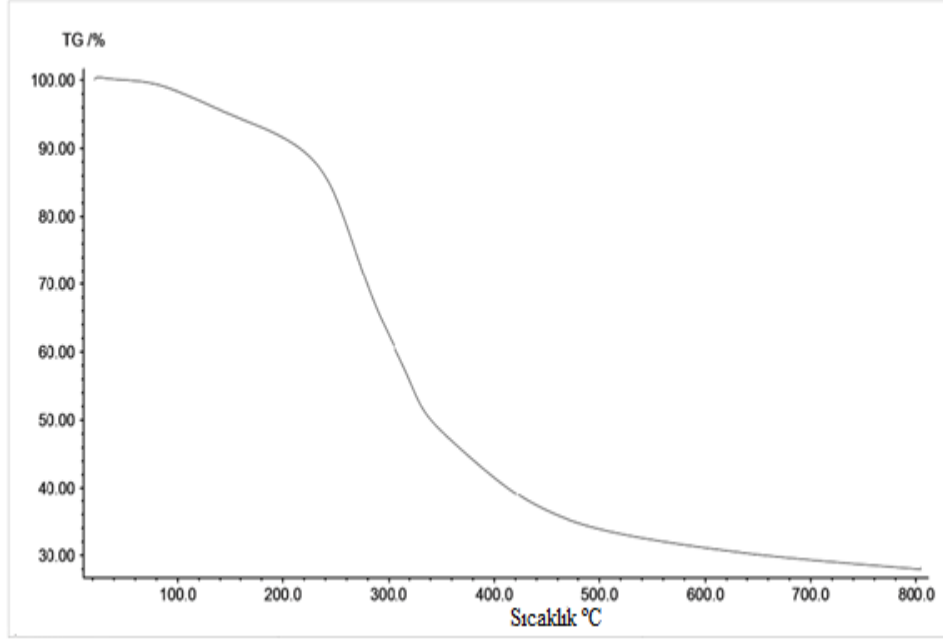
Tablo 6.1'deki analiz sonuçlarına bakıldığında, DDGS'nin düşük kül ve nem yüzdelere, aynı zamanda yüksek uçucu madde ve sabit karbon miktarına sahip olması nedeniyle aktif karbon üretimi için uygun bir hammadde kaynağı olduğu görülmektedir.

6.2. Hammaddenin Termal Analiz Sonuçları

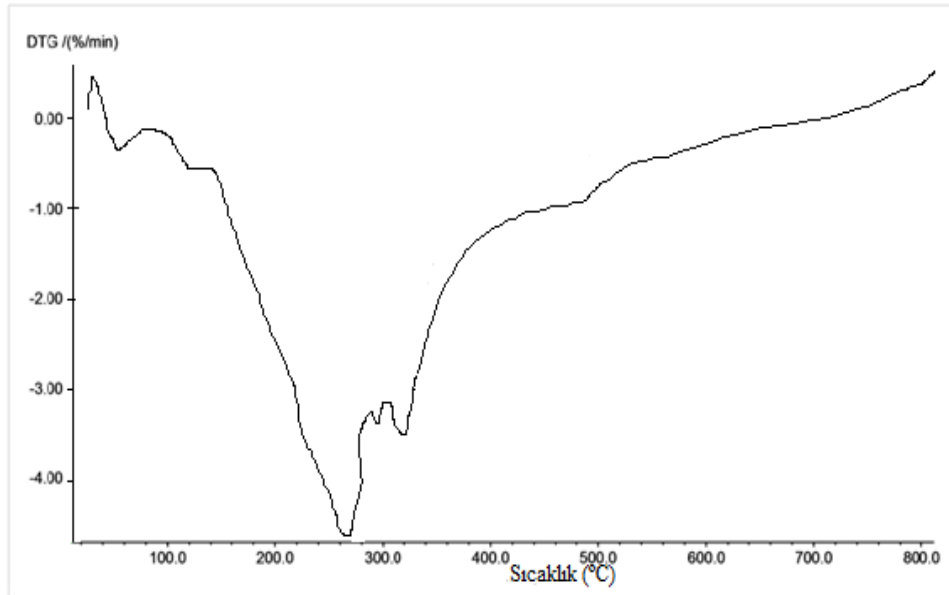
Biyokütleye önceden belirlenmiş bir sıcaklık artışı uygulanarak, örnekte meydana gelen kütle kaybına neden olan ve bunun sonucunda, örneğin termal özelliklerinin belirlenmesini sağlayan TG ve DTG analizleri yapılmıştır. Biyokütlenin TG ve DTG analiz sonuçları Şekil 7.1 ve 7.2'de sunulmuştur. TG eğrisinde 200-400 °C arası keskin bir düşüş görülmüştür ve DDGS nin kütle kaybı % 57'dir.

Biyokütledeki bu sıcaklık aralığındaki kayıplar nem ve uçucu bileşenleri kaybından dolayı meydana gelmiştir. 350 °C’de CO ve CO₂ gazları çıkmaya başlamıştır bu yüzden en yüksek kütle kayıpları bu sıcaklık aralığında meydana gelmiştir.

DTG eğrisinde 265 ve 322 °C’lerde iki farklı pik oluşumu gözlenmiştir. Buradaki bozunmalar maksimum düzeydedir.

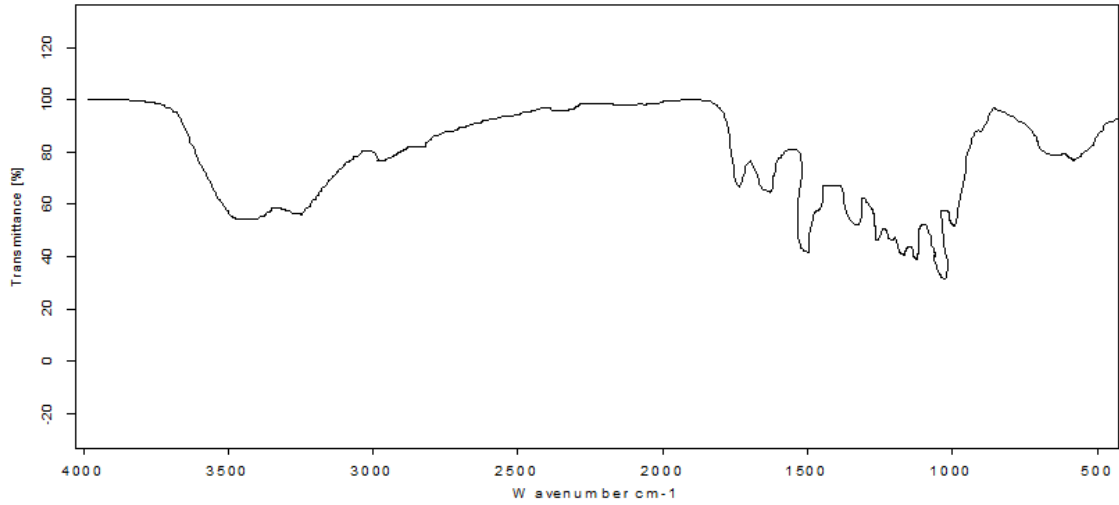


Şekil 6.1. Örneğin TG Analizi



Şekil 6.2. Örneğin DTG Analizi

6.3. Hammaddenin FT-IR spektrumu



Şekil 6.3. DDGS 'nin FTIR Spektrumu

DDGS 'ye ait FT-IR spektrumu Şekil 6.3'te verilmiştir. 1000-1300 cm^{-1} civarında görülen pikler hammaddenin yapısında bulunan asitler, alkoller, fenoller, eterler ve esterlerde yer alan C-O titreşimlerinin, 1750-1600 cm^{-1} aralığında görülen pikler aromatik yapılarda bulunan C=C titreşimlerinin ve karbonil C=O titreşimlerinin varlığından dolayı kaynaklanmaktadır. 2900-2800 cm^{-1} 'de görülen pikler asimetrik ve simetrik C-H titreşimlerinden kaynaklanmakta ve alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 3250-3500 cm^{-1} 'de görülen -OH adsorpsiyon pikleri alkol, fenol ya da karboksilik asitlerin varlığını göstermektedir.

6.4. Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Bu bölümde aktif karbonların BET yüzey alanları, FTIR görüntüleri, verim ve adsorpsiyon çalışması sonuçları belirtilmiştir.

6.4.1. Elde edilen aktif karbonların yüzey alanları

Aktif karbonların yüzey alanları Şekil 6.4 ve 6.6'da, gözenek hacimleri de Şekil 6.5 ve 6.7'de belirtilmiştir. Tablolar incelendiğinde BET yüzey alanları üzerine, piroliz sıcaklıkları, pirolizin gerçekleştiği ortam ve doyurma oranlarının etkileri olduğu saptanmıştır.

Azot ortamında yapılan deneylerde en yüksek yüzey alanlı aktif karbon (920,3 m²/g) 550 °C karbonizasyon sıcaklığı ve 1/1 doyurma oranında elde edilmiştir. Sıcaklık değişiminin de yüzey alanları üzerinde etkin olduğu saptanmıştır. Beklenildiği üzere bozunma tam oluşmadığından ve dolayısıyla uçucu bileşenler gözenekleri terk etmediğinden dolayı en düşük BET yüzey alanı 450 °C’de saptanmıştır. 550 °C’den daha yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça ise yüzey alanları azalmaktadır. Bu ise oluşan sıcaklık artışı ile bazı mikrogözeneklerin genişleyerek ya da birleşerek mezo ve makrogözeneklere dönüşmesi ile açıklanabilir.

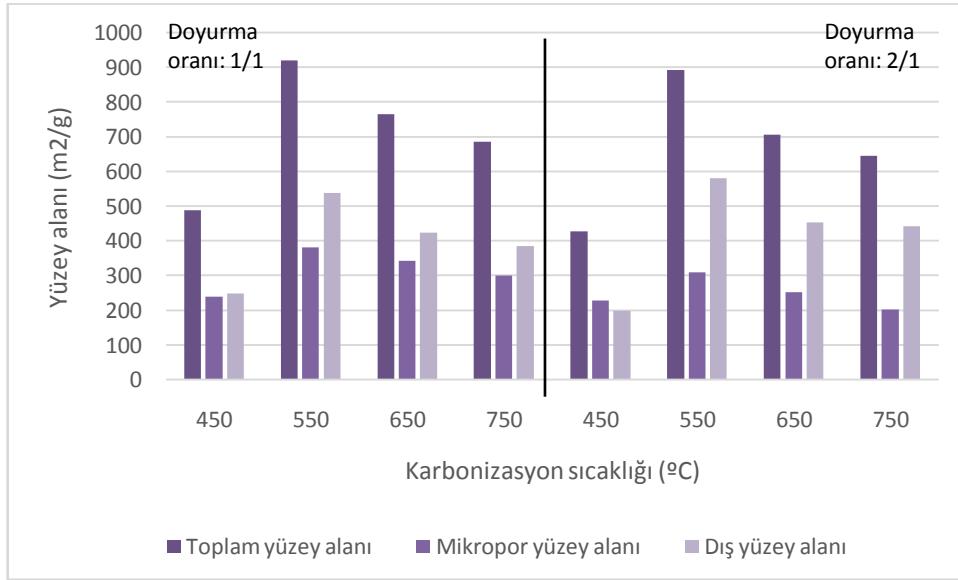
Ayrıca alıkonma zamanı ile de ilgilidir. Oluşan katranın gözeneklerde birikmesi de bunlara sebep olmaktadır. Doyurma oranı değiştikçe de elde edilen yüzey alanlarında farklılıklar saptanmıştır. Bu çalışmada optimum yüzey alanı 1/1 doyurma oranı ile elde edilmiştir. Kimyasal aracının (ZnCl₂) hammaddeye oranının arttırılması ile yüzey alanları bir miktar düşmüştür. Bu da aktivasyon için 1/1 oranının en uygun olduğunu, daha yüksek oranlarda doyurmanın gözenek yapısını olumsuz etkilediğini öngörmüştür.

Aktif karbonların gözenek hacimleri de yüzey alanları ile benzerlik göstermektedir. Azotlu ortamda en yüksek toplam gözenek ve mikrogözenek hacmi 550 °C karbonizasyon sıcaklığı ve 1/1 doyurma oranında sırasıyla 0,52 cm³/g ve 0,21 cm³/g olarak elde edilmiştir. Şekil 6.6’da görüldüğü üzere gözenek hacimleri de 550 °C’den yüksek sıcaklıklarda ve 2/1 doyurma oranında azalış eğilimindedir.

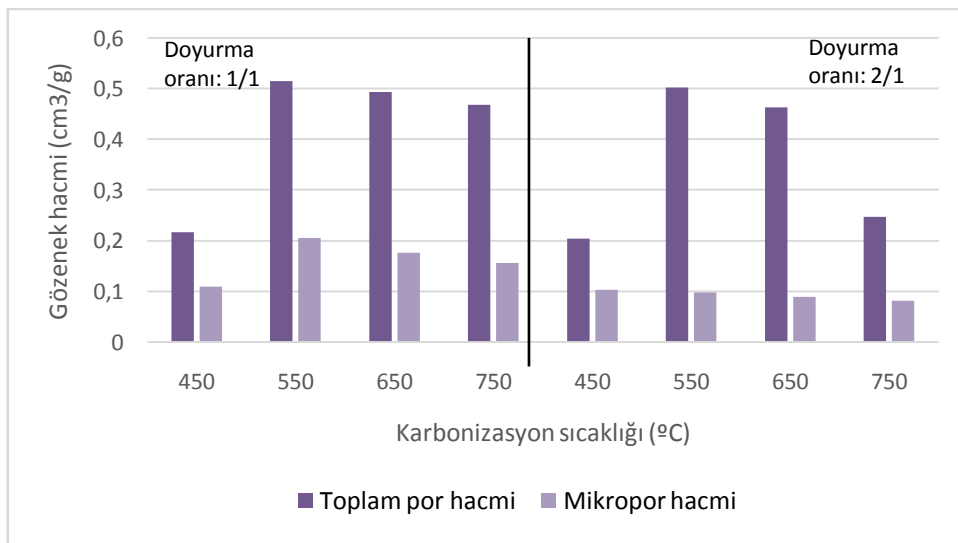
Vakumlu ortamda en yüksek yüzey alanı 961,4 m²/g ile optimum azotlu ortam koşullarındaki gibi 550 °C karbonizasyon sıcaklığı ve 1/1 doyurma oranında elde edilmiştir.

Yine bir önceki bölümde değinildiği gibi sıcaklık artışı ve doyurma oranının 1/1 den daha yüksek oranlara çıkılması toplam yüzey alanını düşürmüştür. Yalnız vakumlu ortamda önemli bir sonuçta saptanmıştır. 1/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonların mikrogözenek yüzey alanları mezogözeneklere çok yakın saptanmıştır. Oysaki bu iki değer azot ortamında elde edilenlerde farklı idi (Mezogözenek alanları daha yüksekti). Tezde önceki bölümlerde değinildiği gibi mikrogözenek yüzey alanı aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi açısından çok önemlidir.

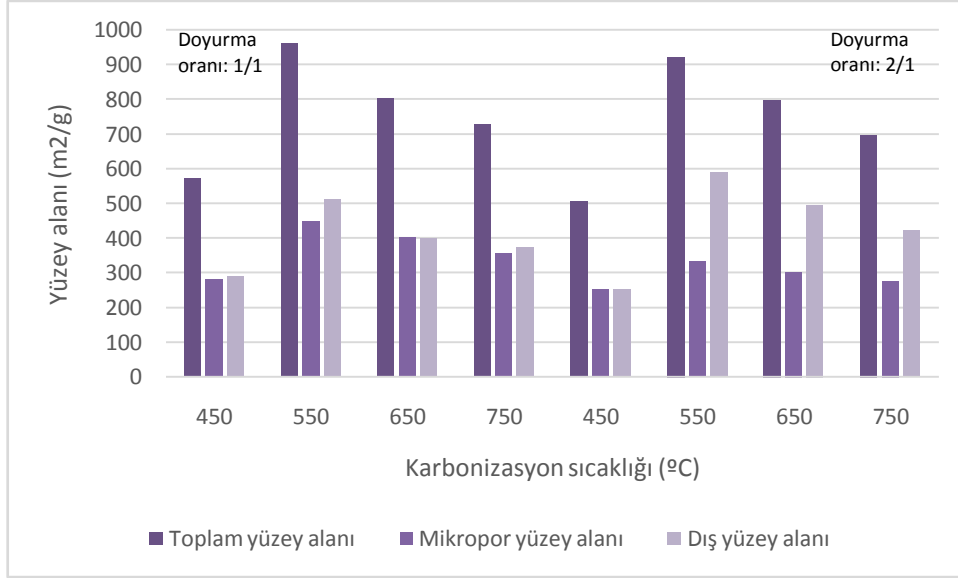
Vakum şartları burada çok önemli bir sonuç ortaya koymuştur. Vakum ortamında elde edilen gözenek hacimleri yine yüzey alanı sonuçları ile benzerlik göstermektedir. En yüksek toplam gözenek ve mikrogözenek hacmi 550 °C karbonizasyon sıcaklığı ve 1/1 doyurma oranında sırasıyla 0,55 cm³/g ve 0,22 cm³/g olarak elde edilmiştir.



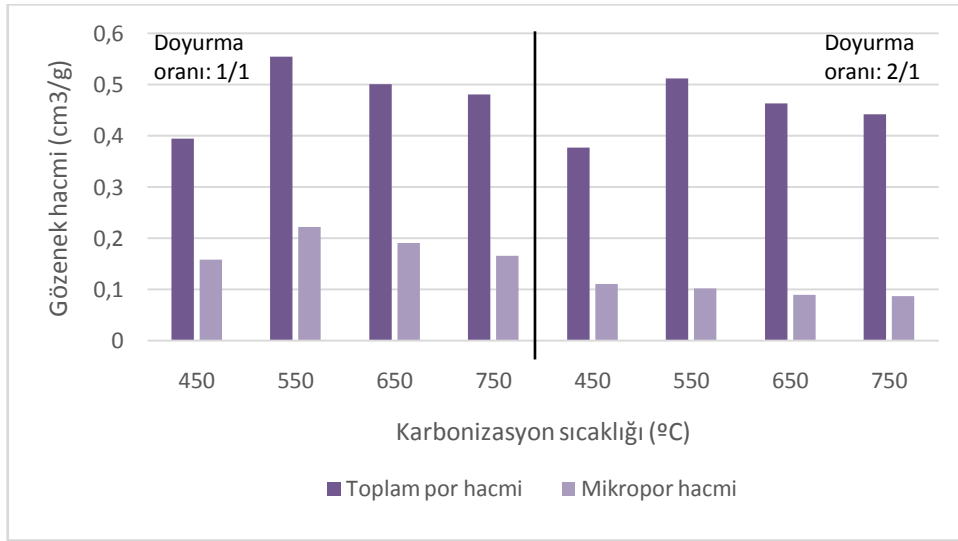
Şekil 6.4. Azot Ortamı Yüzey Alanları



Şekil 6.5. Azot Ortamı Gözenek Hacimleri



Şekil 6.6. Vakumlu Ortam Yüzey Alanları



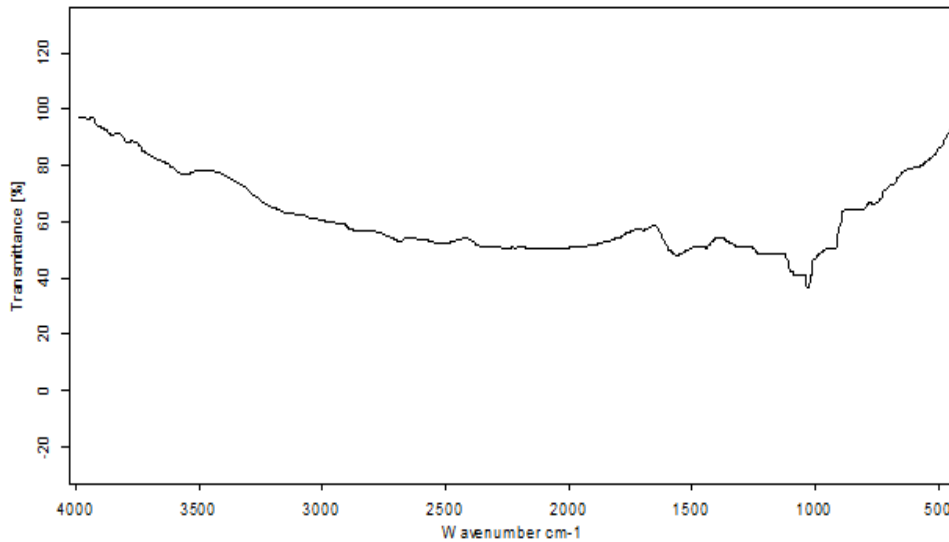
Şekil 6.7. Vakumlu Ortam Gözenek Hacimleri

6.4.2. Elde Edilen Aktif Karbonların FT-IR Spektrumları

İki farklı ortamda farklı oranlarda $ZnCl_2$ kimyasalı ile gerçekleştirilen aktivasyon işlemlerinin hammaddede neden olduğu yapısal değişimler FTIR analizleri ile incelenmiştir.

DDGS'den azotlu ortamda 450, 550 ve 750 °C sıcaklıklarda ve 1/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları Şekil 6.8-10 arasında, vakumlu ortamda elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları Şekil 6.11-13 arasında görülmektedir. Bu spektrumları karşılaştırdığımızda, DDGS'ye uygulanan mikrodalga yardımcı kimyasal aktivasyonun hammaddenin yapısını değiştirdiği gözlenmiştir. Karbonizasyon sonrası elde edilen aktif karbonların yapılarının da bozunmuş olduğu görülmekte ve hammaddenin spektrumunda rastlanan çoğu piklere rastlanmadığı tespit edilmiştir.

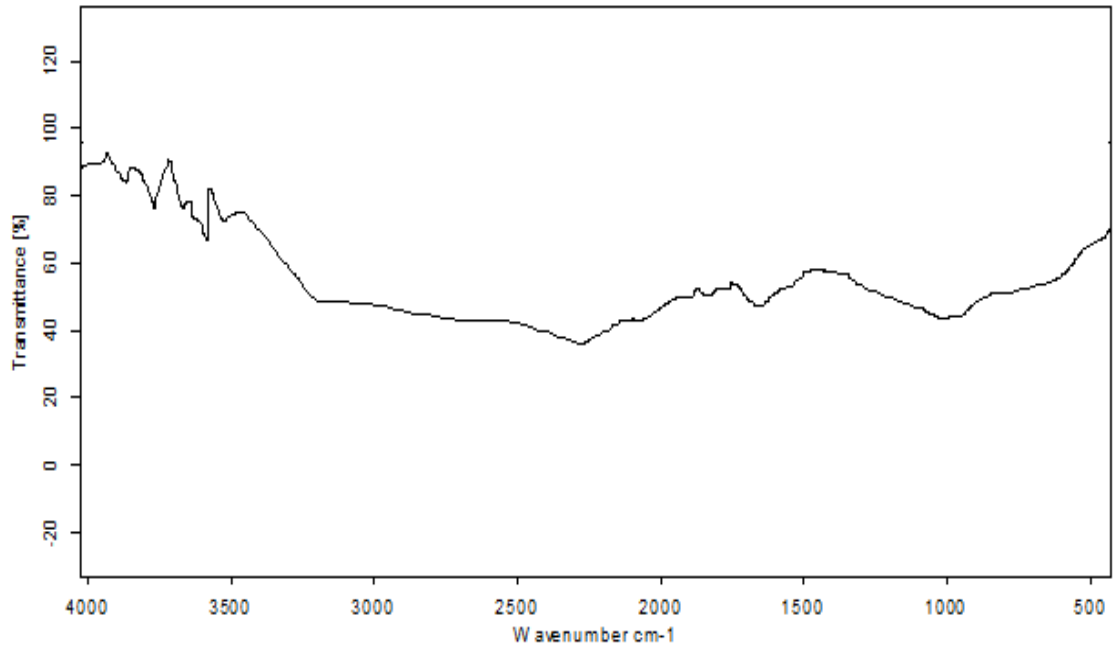
Mikrodalga yardımcı kimyasal aktivasyon sonucunda hammaddede 3500 cm⁻¹ civarlarında görünen O-H pikinin büyük ölçüde azaldığı veya yok olduğu görülmüştür. Aktif karbon spektrumlarına bakıldığında bu pik ihmal edilebilecek kadar az görülmektedir. Hammaddede 1000-1850 cm⁻¹ de gözlenen pikler daha az görünmekte ve hatta bazı spektrumlarda kaybolmuştur. 2500- 3000 cm⁻¹ civarında gözlenen C-H bağları aktif karbonlarda gözlenmemektedir. Buradan aktivasyon aracı olarak kullanılan kimyasalın hammaddede bulunan alifatik yapıyı bozduğu sonucuna ulaşılabilmektedir. Aktif karbon örneklerinde 1500-1000 cm⁻¹ dalga boyu aralığındaki pikler asit, alkol, fenol ve esterlerde bulunan C-O bağlarını göstermektedir .



Şekil 6.8. Azotlu Ortamda 450°C'de Elde Edilen Aktif Karbonun FT-IR Spektrumu



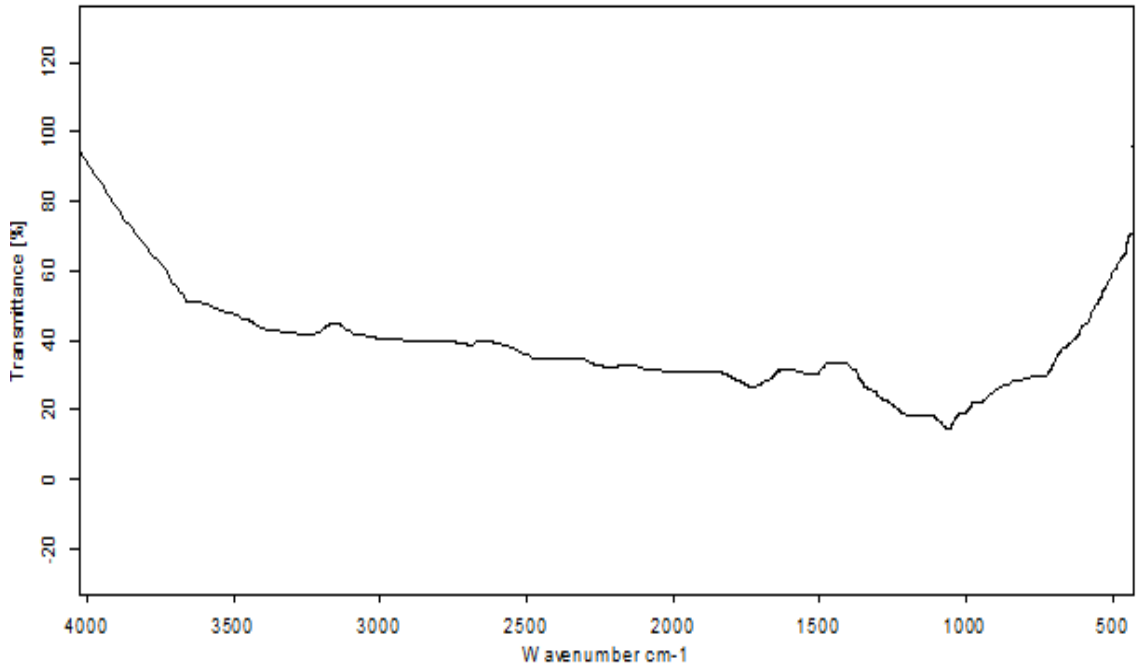
Şekil 6.9. Azotlu Ortamda 550 °C’de Elde Edilen Aktif Karbonun FT-IR Spektrumu



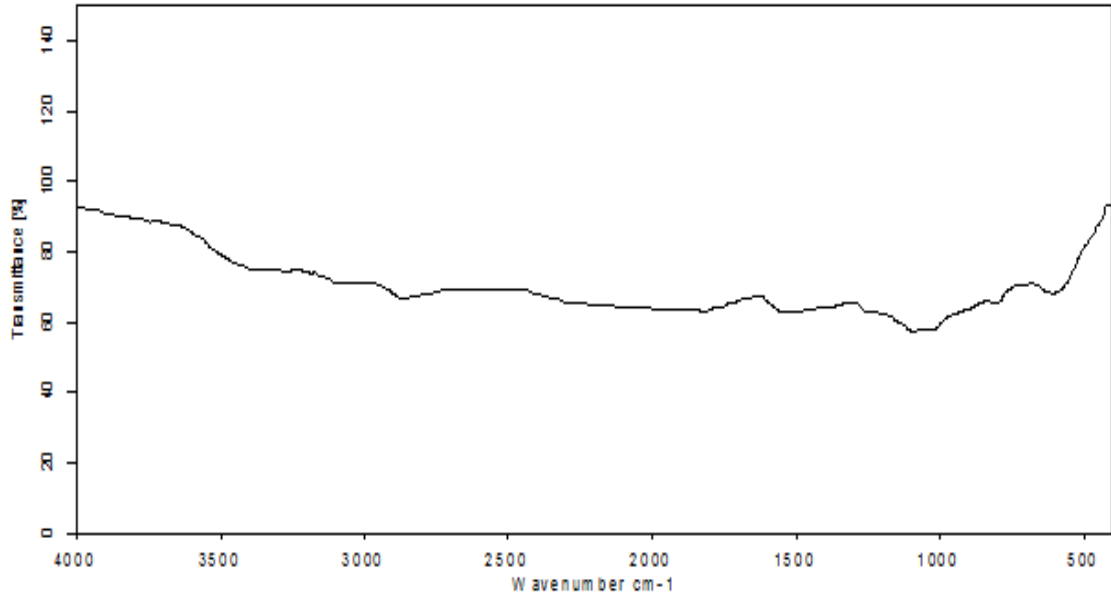
Şekil 6.10. Azotlu Ortamda 750 °C’de Elde Edilen Aktif Karbonun FT-IR Spektrumu



Şekil 6.11. Vakumlu Ortamda 450°C’de Elde Edilen Aktif Karbonun FT-IR Spektrumu



Şekil 6.12. Vakumlu Ortamda 550 °C’de Elde Edilen Aktif Karbonun FT-IR Spektrumu



Şekil 6.13. Vakumlu Ortamda 750 °C’de Elde Edilen Aktif Karbonun FT-IR Spektrumu

6.4.3. Elde edilen aktif karbonların verimi

Tablo 6.2’de aktif karbonların verim yüzdeleri hesaplanmıştır ve bu verime doyurma oranı, sıcaklık ve ortamın etkisi incelenmiştir.

Tablo 6.2. Azot ve Vakum Ortamında Elde Edilen Aktif Karbonların Verimi

Deney No	Sıcaklık (°C)	Doyurma Oranı (ZnCl ₂ /hammadde)	Azot ortamında üretilen aktif karbon verimi (%)	Vakum ortamında üretilen aktif karbon verimi (%)
1	450	0.5/1	44,4	36,6
2	450	1/1	43,3	36,2
3	450	2/1	40,5	26,2
4	550	0.5/1	40,1	34,3
5	550	1/1	37,7	31,8
6	550	2/1	31,66	24,4
7	650	0.5/1	39,41	26,1
8	650	1/1	34,4	29,4
9	650	2/1	28,66	21,4
10	750	0.5/1	36,16	23,6
11	750	1/1	25,4	23,5
12	750	2/1	21,4	20,5

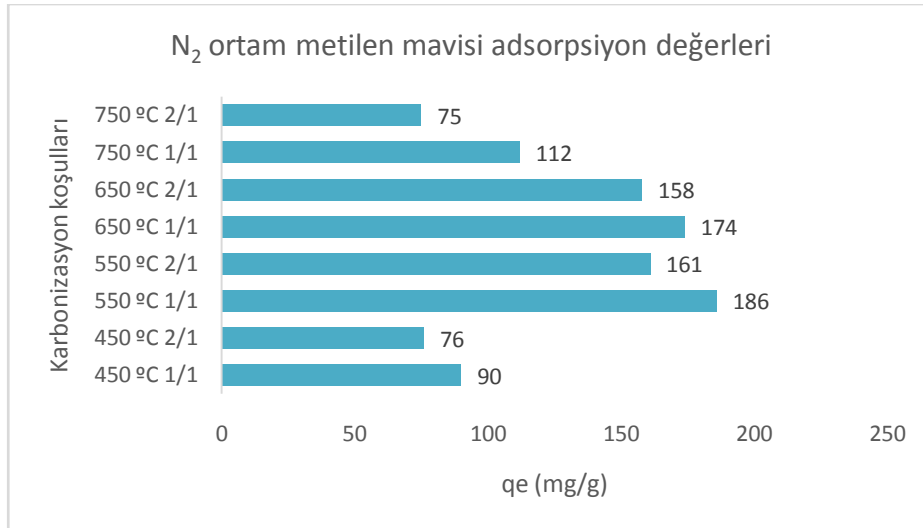
Karbonizasyon sıcaklığının ürün verimi (%) üzerine etkisine bakıldığında hem azotlu hem vakumlu ortamda karbonizasyon sıcaklığı artıkça ürün verimi azalmaktadır. Bunun nedeni olarak, sıcaklık artışı ile uçucu maddelerin daha fazla katı yüzeyden uzaklaşması söylenebilir. Sıcaklıkla birlikte kalan kalıntı yüksek C içerikli bir katıdır.

Doyurma oranlarına bakıldığında, deneylerde kimyasal/hammadde oranı 0,5/1, 1/1 ve 2/1 seçilerek kullanılmıştır. Tablolara bakıldığında yine her iki ortamda da, kimyasal oranı arttıkça kütle kaybı artmıştır. En yüksek verim düşük sıcaklık (450 °C) ve kimyasal/hammadde oranlarında (0,5/1) elde edilmiştir. Kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbonlarda kullanılan kimyasalların oranı arttırıldıkça katı malzemeyi daha fazla bozunmaya uğratar ve böylece verim de düşer.

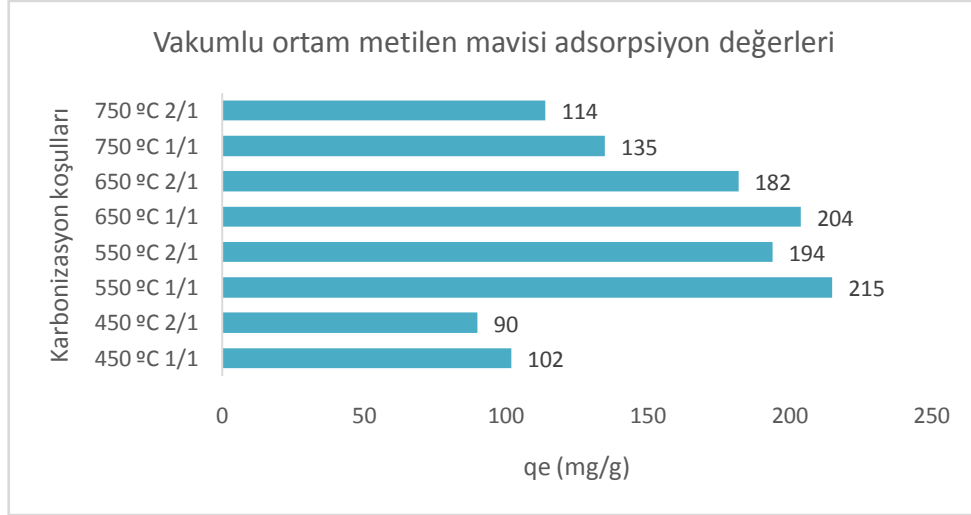
6.4.4. Elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon sonuçları

Bu kısımda, farklı sıcaklıklar ve doyurma oranlarında seçilen aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyonları yapılarak iki farklı ortamdaki adsorpsiyon kapasiteleri araştırılmıştır. Şekil 6.14 ve 6.15'te sırasıyla azotlu ve vakum ortamında üretilen aktif karbonların giderim miktarları görülmektedir.

Bu grafikler incelendiğinde, en yüksek giderim miktarının (215 mg/g) vakumlu ortamda yapılan deneyler sonucu elde edilen aktif karbonda olduğu görülmektedir. Vakumlu ortamda üretilen aktif karbonların yüzey alanının ve adsorpsiyonda etkin olan mikrogözenek alanlarının azotlu ortamda üretilenlere kıyasla daha fazla olduğu BET analiz sonuçlarında bulunmuştu ve buna bağlı olarakta en yüksek adsorpsiyon kapasitesi beklenildiği üzere vakumlu ortamda saptanmıştır. Çünkü yüzey alanı ve daha da önemlisi mikrogözenek alanı ne kadar büyükse o kadar iyi adsorpsiyon sağlanabilir.



Şekil 6.14. Azot Ortamında Elde Edilen Aktif Karbonların Metilen Mavisi Adsorpsiyon Değerleri



şekil 6.15. *Vakum Ortamında Elde Edilen Aktif Karbonların Metilen Mavisi Adsorpsiyon Değerleri*

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, hammadde kaynağı olarak DDGS kullanılmış, bu hammaddenin mikrodalga yardımlı $ZnCl_2$ kimyasalı ile farklı karbonizasyon sıcaklığı ve doyurma oranlarında belirlenmiş aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiş, elde edilen aktif karbonların çeşitli analizleri yapılmış ve üretilen bu aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyonlarına bakılmıştır. Yapılan bu çalışmaların sonuçlarını şöyle özetlenebilir;

- DDGS'nin ön analizi sonucunda, nem miktarı (% 8) kül miktarı (% 5), uçucu madde (% 74) ve sabit karbon (% 13) olarak bulunmuştur yani aktif karbon eldesi için uygun bir hammadde olduğu tespit edilmiştir.
- DDGS'nin termal analiz sonucunda, TG eğrisinde 200-400 °C arası keskin bir düşüş görülmüştür ve DDGS'nin kütle kaybı % 57 bulunmuştur. DTG eğrisinde 265 ve 322 °C'lerde iki farklı pik oluşumu gözlenmiştir. Buradaki bozunmaların maksimum düzeyde olduğu görülmüştür.
- DDGS'ye 4 farklı sıcaklıkta (450 °C, 550°C, 650 °C, 750 °C) ve 3 farklı doyurma oranında (0,5/1, 1/1, 2/1) önce mikrodalga yardımlı kimyasal aktivasyon ($ZnCl_2$) ve sonrasında yapılan karbonizasyon deneyleri sonucunda; artan sıcaklık ve doyurma oranı ile beraber aktif karbon ürün veriminin düştüğü tespit edilmiştir. Kullanılan kimyasal ve sıcaklık sabit tutulduğunda emdirme oranının artmasıyla aktif karbon veriminin azaldığı görülmüştür. Doyurma oranı ve kimyasal sabit tutulduğunda da sıcaklığın artmasıyla verimin azaldığı görülmüştür.
- Azotlu ortamda üretilen aktif karbonlardan en yüksek yüzey alanına sahip olan örnek (920,3 m²/g) 550 °C'de ve 1/1 doyurma oranında elde edilmiştir. $ZnCl_2$ aktivasyon sırasında dehidrasyona sebep olduğu için sonuçta oluşan ürün mikro ve mezo gözenek yapısına sahip olmuştur.
- Vakumlu ortamda üretilen aktif karbonlardan en yüksek yüzey alanına sahip örnek (961,42 m²/g) azotlu ortamda olduğu gibi 550 °C'de ve 1/1 doyurma oranında elde edilmiştir. Görüldüğü gibi vakumlu ortamda elde edilen aktif karbonların yüzey alanı daha büyük çıkmıştır. Her iki ortamda da görüldüğü gibi, sıcaklık ve doyurma oranı yüzey alanı üzerinde etkilidir. Yüksek sıcaklıkta ve 1/1'den yüksek bir doyurma oranında gözenek yapısı bozulduğu için yüzey alanı olumsuz etkilenmiştir.

- FTIR analizleri sonucunda, kullanılan kimyasalın hammaddede bulunan alifatik yapıyı bozduğu gözlenmiştir. Hammaddede 1000-1850 cm^{-1} de gözlenen piklerin büyük bir bölümü azalmıştır. Ayrıca 2500-3000 cm^{-1} civarında gözlenen C-H bağları aktif karbonlarda gözlenmemiştir. 1500-1000 cm^{-1} dalga boyu aralığında gözlenen piklerin asit, alkol, fenol ve esterlerde bulunan C-O bağlarının varlığından kaynaklandığı saptanmıştır.
- Farklı karbonizasyon sıcaklıkları ve doyurma oranlarındaki aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyonları yapılmış ve sonuçta en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (215 mg/g) miktarının vakumlu ortamda 550 °C’de üretilen aktif karbona ait olduğu görülmüştür.
- Azotlu ortamda yapılan deneylerden en yüksek giderim adsorpsiyon kapasitesinin (186 mg/g) da yine 550 °C’de üretilen aktif karbona ait olduğu görülmüştür.

Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar doğrultusunda, DDGS kullanılarak gerçekleştirilen mikrodalga yardımcı kimyasal aktivasyon yöntemi ve karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyonda kullanılabileceği öngörülmüştür.

Çalışmada vakum ortamı sağlanarak bir alternatif sunulmuş ve elde edilen sonuçların adsorpsiyon açısından azot ortamındakinden daha verimli olduğu saptanmıştır.

KAYNAKÇA

- [1] Batı Akdeniz Kalkınma Ajansı (2012), *Biyokütle Sektör Raporu*.
- [2] Rafatullah, M., Tanweer, A., Arniza, G., Othman, S. (2002). Oil palm biomass as a precursor of activated carbons: A Review , *Bioresource Technology*, 1123.
- [3] Üçgöl, İ. ve Akgöl, G., (2010), Yenilenebilir enerji kaynakları araştırma ve uygulama. *Yekarum Dergi*, 1(1), 3-11.
- [4] <https://veliyunus.wordpress.com>
- [5] Bay, B. (2006), “Çeşitli Biyokütle Kaynaklarının Termal Davranımının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [6] <http://www.marmore.com.tr/kutuphane-pirolitik-yag>
- [7] Önal, E. (2007), “Farklı Biyokütlelerin Ve Bunların Sentetik Polimerlerle Birlikte Pirolizi, Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi”, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 33.
- [8] http://eng.harran.edu.tr/~ccetiner/biyokutle_enerjisi_6.pdf
- [9] <http://www.euromate.com.tr/aktif-karbon-nedir.asp>
- [10] Balcı, S. (1992), PhD Dissertation, METU, Ankara.
- [11] Küçüköl, E.Y. (2004), “Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi,” *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6 (3), 41-56.
- [12] Yang, T. (2003), *Adsorbents: Fundamentals And Applications*, New Jersey: A John Wiley&SonsInc Publications.
- [13] Smisek, M. and Cerny, S. (1970), *Active Carbon Manufacture, Properties and Application*, Elsevier Publishing Company, London.
- [14] Bandoszy, T.J. (2006), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. New York: Elsevier, 4-5.

- [15] McDougall, G.J. (1991), The physical nature and manufacture of activated carbon. *J. S. Afr. Inst. Min. Metal.*, 91 (4), 109-120.
- [16] Güngör, S. (2013), “*Tarımsal Atıklardan Aktif Karbon Üretimi*”, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] Cini, R., Pantani, F., and Sorace, G. (1980), Physicochemical Aspects of the Use of Activated Carbon in Drinking Water Treatment. Suffet, I. H. and McGuire, M. J., ed. Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase Volume I. Ann Arbor, Michigan: Ann Arbor Science Publishers Inc. 425-446.
- [18] “Activated Carbon Manufacture, Structure & Properties” *Cameron Carbon Incorporated*, Activated Carbon & Related Technology, 2006.
- [19] Othmer, K. (1971), Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley&Sons, 4, 1015-1035, New York.
- [20] Bansal, R.C., Donnet, J.B., ve Stoeckli, F. (1988), *Active Carbon*, New York: Marcel Dekker.
- [21] <http://slideplayer.biz.tr/slide/9161959>
- [22] Çuhadar, Ç. (2005), *Prouduction and characterization of activated carbon from hazelnut Shell and hazelnut husk*, The Degree Of Master Of Sciences, Chemical Engineering, Ankara.
- [23] <http://biyolojiegitim.yyu.edu.tr>
- [24] Aziz, N.A.A., Mohamed, M., Mohamad M., Amini, M.H.M., Aziz, M.S.A., Yusoff, H., Rizman Z.,I. (2015), “Influence of activated carbon filler on the mechanical properties of wood composites”, *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, 10 (1), 377-378.
- [25] <http://metalurjist.blogspot.com.tr/2012/08/aktif-karbonactivated-carbon.html>
- [26] <http://meridyenkimya.com.tr/urun/50/aktif-karbonlar.aspx>
- [27] <http://www.aryum.com/urunler-ve-uygulama-alanlari/kimyasallar/aktif-karbon/genel-aciklama>

- [28] <http://www.aryum.com/urunler-ve-uygulama-alanlari/kimyasallar/aktif-karbon/genel-aciklama>
- [29] Leimkuehler, E.P. (2010), "Production, Characterization, and Applications of Activated Carbon". The Faculty of the Graduate School University of Missouri, 4-6.
- [30] Orkun, Y. (2011), "*Fındık Kabuğundan Fiziksel Ve Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi Ve Karakterizasyonu*", İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- [31] Bandoszy, T.J. (2006), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. New York: Elsevier, 16-19.
- [32] Gürten İnal, İ.I. (2008), "*Çay Atığından Adsorbent Üretimi Ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi*", Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 31.
- [33] Bandoszy, T.J. (2006), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. New York: Elsevier, 24.
- [34] Wu, Y., Jin, X., Zhang, Ji. (2013), Characterization of nitrogen-enriched activated carbons prepared from waste medium density fiberboard by H₃PO₄ activation. *Wood Research* , 58 (3), 395-404.
- [35] Yang, J. ve Qiu, K. (2010), "Development of high surface area mesoporous activated carbons from herb residues", *Chemical Engineering Journal*, 7.
- [36] Akyıldız, H. (2007), "*H₃PO₄ Aktivasyonu İle Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi*", İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 24.
- [37] Bandoszy, T.J. (2006), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. New York: Elsevier, 27-33.
- [38] Subari, S. (2011), "*Mikroalga koşullarında indol yan kollu iki yeni reseptörün sentezi ve anyon tanıma özelliklerinin incelenmesi*", Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 36-40.

- [39] Larhed, M., Olofsson, K., Appukkuttan, P. (2006), *Microwave methods in organic synthesis*, Berlin: Springer Verlag.
- [40] Manocha, S.M. (2003), "Porous carbons", 28, 335–348.
- [41] <http://www.kuraraychemical.com/Applications/applications.htm>
- [42] Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A.B., Cansaran Duman, D., Aras, S. (2012), Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hij Den Biyol Derg.*, 69 (4), 241.
- [43] Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., Kenneth S.W. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and applications*. USA: Elsevier.
- [44] <http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster>.
- [45] <http://biyokure.org/adsorpsiyon-turleri/6490/>
- [46] Demir, E. ve Yalçın, H. (2014), Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7 (2), 70-79.
- [47] Özcan, Ö. (2013), *Biyokütlenin Yavaş Piroliz Yöntemiyle Bozundurulması Ve Aktif Karbon Eldesi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 23.
- [48] Kayacan, S. (2007), *Kömür Ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 24-25.
- [49] Özcan, Ö. (2013), *Biyokütlenin Yavaş Piroliz Yöntemiyle Bozundurulması Ve Aktif Karbon Eldesi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 24.
- [50] Sarıkaya, Y. (2000), *Fizikokimya*, Ankara: Gazi Kitabevi.
- [51] Karacanlı, S. (2011), *Haşhaş Sapı İle Bazı Ağır Metallerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 8-25.
- [52] Beyhan, M. (2003), *Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler İle Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 13-23.

- [53] Çelebi, N., Değim, T., Değim Z., Acartürk, F., Ağabeyoğlu, İ., Doğanay, T., Takka, S., Tırnaksız, F. (2007). *Modern Farmasötik Teknoloji*.
- [54] Yang, J. and Ke-qiang, Q. (2009), Preparation of Activated Carbon by Chemical Activation under Vacuum, *Environ. Sci. Technol.*, 43 (9), 3385–3390.
- [55] Cao, N., Darmstadt, H., Roy. C. (2001), Activated carbon produced from charcoal obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark residues. *Energy and Fuels*, 15, 1263-1269.
- [56] Lua, A.C. and Yang, T. (2005), Characteristics of Activated Carbon Prepared from Pistachio-nut Shell by Zinc Chloride Activation Under Nitrogen and Vacuum Conditions, *J. Colloid Interf. Sci.*, 290, 505– 513.
- [57] Yang, J., Qiu, K. (2010), Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal, *Chemical Engineering Journal*, 165 (1), 209–217.
- [58] Alhamed, A. (2009), Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones, *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2–3), 763–770.
- [59] Carrier, M., Hardie, A.G., Uras, Ü., Görgens, J., Knoetze, J. (2012), Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 96, 24-32.
- [60] Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad M.N (2003)., The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of Environmental Management*, 69 (3), 229–238 .
- [61] El-Sikaily, A., El Nemr, A., Khaled, A., Abdelwehab, O. (2007), Removal of toxic chromium from waste water using green alga *Ulvalactuca* and its activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 148 (1–2, 5), 216–228.

- [62] El-Sharkawya, E.A., Solimanb, A.Y., Al-Amerb K. A. (2007), Comparative study for the removal of methylene blue via adsorption and photocatalytic degradation *Journal of Colloid and Interface Science*, 310 (2), 498–508.
- [63] Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Makhadmeh L. (2003), Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters. *Process Biochemistry*, 39 (2), 193–202
- [64] Belalaa, Z., Jeguirim, M., Belhachemia, M., Addouna, F., Trouvéc G.(2011), Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, 271 (1–3, 15), 80–87.
- [65] Attia, A.A., Badie S.G., Fathy N. (2008), Removal of methylene blue by carbons derived from peach Stones by H_3PO_4 activation: Batch and column studies. *Dyes and Pigments* 76 (1), 282–289.
- [66]. Alhamed, Y.A. (2006), Activated carbon from dates' stone by $ZnCl_2$ activation. *JKAU: Eng. Sci.*, 17 (2), 75 – 100.
- [67] Foo, K.Y., Hameed B.H. (2011), Microwave-assisted preparation of oil palm fiber activated carbon for methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 166 (2), 792–795.
- [68] Haimoura, N.M., Emeish, S. (2006), Utilization of date Stones for production of activated carbon using phosphoric acid. *Waste Management*, 26 (6), 651–660.
- [69] Merzougui, Z., Addoun, F. (2007), Effect of oxidant treatment of date pit activated carbons application to the treatment of waters. *The conference on Desalination and the Environment Sponsored by the European Desalination Society and Center for Research and Technology Hellas (CERTH), Sani Resort, Halkidiki, Greece*, April 22–25.

- [70] Bamufleh, H.S. (2009), Single and binary sulfur removal components from model diesel fuel using granular activated carbon from dates' stones activated by ZnCl₂. *Applied Catalysis A: General*, 365 (2), 153–158.
- [71] https://www.grains.org/sites/default/files/ddgs-handbook/DDGS_Handbook-Turkish2012.pdf
- [72] www.thepoultrysite.com
- [73] Wang, Y., Zhou, J., Jiang, L., Ulven, C., Lubineau, G., Liu, GD., Xiao, JC. Development of low-cost DDGS-based activated carbons and their applications in environmental remediation and high-performance electrodes for super capacitors *Journal Of Polymers And The Environment*, 23 (4), 595-605.
- [74] <https://www.kimyager-platformu.com/termal-analiz-yöntemleri-tga-dtg-dta-dsc-tma-dma/>
- [75] <http://biyokure.org/fourier-transform-infrared-kizilotesi-spektroskopisi-ftir/5696/>
- [76] <http://maral.bilecik.edu.tr/IcerikDetay.aspx?No=23>
- [77] <http://ewrelife.forummum.net/t213-ultraviyole-uv-ve-gorunur-bolge-molekuler-absorpsiyon-spektroskopisi>
- [78] Ateş, F. ve Tezcan, U. (2013), “Production of char from hornbeam sawdust and its performance evaluation in the dye removal”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103, 159-166.
- [79] Yaşar Bağdat, S. ve Özcan, M. (2004). *Metilen Mavisinin Çözücü Ekstraksiyonu İle SuluÇözeltilerden Geri Kazanımı*, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6.2, 50-58.
- [80] <http://www.nedirvikipedi.com/metilen-mavisi/>
- [81] <http://www.fotokritik.com/arama/metilen%20mavisi>

[82] Kertmen, M. (2006). *Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi*, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 15.

[83] Ates F., Miskolczi N., Saricaoglu B. (2015), "Pressurized pyrolysis of dried distillers grains with solubles and canola seed press cake in a fixed-bed reactor". *Bioresource Technology*, 177, 149-58.