

**ŞARAP ENDÜSTRİSİ ARTIĞI ÜZÜM SAPLARINDAN
AKTİF KARBON ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Işıl ÖZDEMİR

Yüksek Lisans Tezi

Biyoloji Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ERDEM

HAZİRAN-2013

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞARAP ENDÜSTRİSİ ARTIĞI ÜZÜM SAPLARINDAN AKTİF KARBON ELDESİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Işlay ÖZDEMİR

101112103

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

Programı: Çevre Bilimleri

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ERDEM

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 11 Haziran 2013

HAZİRAN-2013

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞARAP ENDÜSTRİSİ ARTIĞI ÜZÜM SAPLARINDAN AKTİF KARBON ELDESİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Işıl ÖZDEMİR
101112103

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11 Haziran 2013

Tezin Savunulduğu Tarih : 27 Haziran 2013

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet ERDEM (F.Ü)



Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Arzu Y. DURSUN (F.Ü)



Doç. Dr. M. Şaban TANYILDIZI (F.Ü)

HAZİRAN-2013

ÖNSÖZ

Tez konumun seçilmesinde ve planlanmasında, literatür bilgilerinin toplanmasında, deneysel çalışmaların yürütülmesinde ve sonuçların değerlendirilmesi aşamasında değerli bilgi, deneyim, anlayış ve desteğini esirgemeyen çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Mehmet ERDEM' e sonsuz teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalar esnasında ve analizlerin yapılması sırasında fikir ve yardımlarını esirgemeyen Uzm. Kimya Müh. Mehmet ŞAHİN'e, her sıkıntıda yanımda olan değerli arkadaşlarım Öznur YÜZGEÇ ve Burçin YILDIZ' a teşekkür ederim.

Ayrıca öğrenim hayatım boyunca benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, hayatım boyunca minnettar kalacağım sevgili ailem; annem, babam ve kardeşlerime en içten teşekkürlerimi sunarım.

Işıl ÖZDEMİR

ELAZIĞ – 2013

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
ÖZET	ix
SUMMARY.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. AKTİF KARBON.....	4
2.1. Aktif Karbonun Tanımı	4
2.2. Aktif Karbonun Tarihi	4
2.3. Aktif Karbonun Özellikleri.....	5
2.3.1. Fiziksel Özellikler	5
2.3.2. Kimyasal Özellikler.....	7
2.4. Aktif Karbon Eldesinde Kullanılan Materyaller	9
2.5. Aktif Karbon Üretimi	11
2.5.1. Fiziksel Aktivasyon.....	13
2.5.1.1. Karbonizasyon (piroliz).....	13
2.5.1.2. Aktivasyon	14
2.5.2. Kimyasal Aktivasyon	15
2.6. Aktif Karbon Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler	16
2.6.1. BET Yüzey Alanı	16
2.6.2. Aktif Karbonun Gözenek Dağılımı (Porozitesi)	18
2.6.2.1. Gözenek boyut dağılımı ölçümleri.....	20
2.6.3. Elementel Analiz.....	20
2.6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	21
2.6.5. Termal Analiz Yöntemleri.....	21
2.6.5.1 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	21
2.6.5.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	22
2.6.6. FT-IR (Fourier Transform İnfrared Spektroskopi) Analizi.....	24
2.6.7. Boehm Titrasyonu	24
2.6.8. Zeta Potansiyeli.....	25
2.6.8.1. Sıfır Yük Noktası (pH _{zpc}).....	25
2.7. Aktif Karbonun Türleri.....	25

2.7.1.	Toz aktif karbon (PAC)	26
2.7.2.	Granüler aktif karbon (GAC).....	26
2.7.3.	Pelet aktif karbon	26
2.7.4.	Küresel aktif karbon	27
2.7.5.	Emprenye aktif karbon	27
2.7.6.	Polimer kaplanmış aktif karbon	27
2.8.	Aktif Karbonun Kullanım Alanları	27
2.8.1.	Sıvı faz uygulamaları.....	28
2.8.2.	Gaz faz uygulamaları.....	30
2.9.	Aktif Karbonun Tüketimi	30
2.10.	Aktif Karbonun Rejenerasyonu	31
3.	ADSORPSİYON.....	33
3.1.	Adsorpsiyon Türleri	33
3.1.1.	Fiziksel Adsorpsiyon.....	33
3.1.2.	Kimyasal Adsorpsiyon	34
3.1.3.	İyonik (Değişim) Adsorpsiyonu.....	35
3.1.4.	Biyolojik Adsorpsiyon.....	36
3.2.	Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	36
3.3.	Adsorban Türleri ve Özellikleri	37
3.4.	Adsorpsiyon Termodinamiği	38
3.5.	Adsorpsiyon İzotermi	38
3.5.1.	Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	40
3.5.2.	Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	41
3.6.	Adsorpsiyon Kinetiği	42
3.6.1.	Lagergren modeli (Yalancı birinci derece kinetiği),	44
3.6.2.	Ho modeli (Yalancı ikinci derece kinetiği)	45
4.	AKTİF KARBON HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU İLE İLGİLİ LİTERATÜR ÖZETLERİ	46
5.	MATERYAL VE METOT.....	70
5.1.	Şarap Üretim Artığı Üzüm Saplarının Temini ve Hazırlanması.....	70
5.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	70
5.3.	Ham Üzüm Saplarından Aktif Karbon Üretimi	70
5.4.	Kimyasal Olarak Aktive Edilmiş Üzüm Saplarından Aktif Karbon Üretimi	72
5.4.1.	Üzüm Saplarının Kimyasal Aktivasyonu	72
5.4.2.	Üzüm Saplarının Karbonizasyonu	72
5.5.	Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu	73
5.5.1.	Kül Tayini	73

5.5.2.	Elementel Analiz.....	74
5.5.3.	Partikül Boyutu Tayini	74
5.5.4.	BET Yüzey Alanı Tayini ile Gözenek Dağılım Tayini	74
5.5.5.	SEM Analizi.....	74
5.5.6.	Nötral Yük Noktasındaki pH (pHpzc) Tayini.....	74
5.5.7.	FTIR Analizi	75
5.5.8.	BoehmTitrasyonu	75
5.5.9.	TGA ve DTA Analizleri	76
5.5.10.	İyot Sayısı Tayini	76
5.5.10.1.	İyot Sayısı Tayininde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	77
5.6.	Aktif Karbon ile Yapılan Adsorpsiyon Deneyleri	77
5.6.1.	Adsorpsiyon deneyleri.....	78
5.6.2.	Çözeltilerin Analizi	78
6.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	80
6.1.	Aktif Karbon Eldesi.....	80
6.1.1.	Ham üzüm saplarından aktif karbon eldesi	80
6.1.2.	ZnCl ₂ ile kimyasal olarak aktive edilmiş üzüm saplarından aktif karbon eldesi	81
6.2.	Aktif Karbon Örneğinin Karakterizasyonu	84
6.2.1.	Kül içeriği	84
6.2.2.	Elementel Analiz Sonuçları	85
6.2.3.	Partikül Boyut Dağılımı.....	86
6.2.4.	BET Yüzey Alanı ve Gözenek Dağılım Tayini Sonuçları	86
6.2.5.	SEM Analizi Sonuçları.....	87
6.2.6.	Nötral Yük Noktasındaki pH (pHpzc) Tayini.....	91
6.2.7.	FT-IR Analiz Sonuçları	91
6.2.8.	Boehm Titrasyonu Sonuçları	93
6.2.9.	TGA, DTG ve DTA Analiz Sonuçları.....	95
6.2.10.	İyot Sayısı Tayini	97
6.3.	Üzüm Sapından Elde Edilen Aktif Karbonla Cr(VI) Adsorpsiyonu.....	98
6.3.1.	Başlangıç pH'sının Etkisi	98
6.3.2.	Adsorbent Dozu ve Temas Süresinin Etkisi	100
6.3.3.	Sıcaklık ve Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonunun Etkisi	102
6.3.4.	Adsorpsiyon İzotermi.....	104

7.	GENEL SONUÇLAR.....	108
	KAYNAKLAR.....	110
	ÖZGEÇMİŞ.....	122

ÖZET

Aktif karbon; yüksek karbon içeriğine sahip maddelerden fiziksel ve/veya kimyasal aktivasyon işlemleriyle hazırlanan, yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip adsorptif özelliği çok yüksek olan karbonlu bir adsorbenttir. Aktif karbon üretilen malzemelerin maliyetinin yanında, uygulanan aktivasyon işlemlerinde kullanılan enerji ve kimyasallardan dolayı diğer adsorbentlere göre oldukça pahalıdır. Aktivasyonda uygulanan temel işlemler değiştirilemediğinden, daha düşük maliyetli aktif karbonlar elde edebilmek amacıyla, son zamanlarda ekonomik değeri olmayan veya çok düşük olan bitkisel artık ve atıkların bu amaçla kullanılabilirliği araştırılmaktadır.

Bu çalışmada; şarap endüstrisi artığı üzüm saplarından fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleriyle farklı iki aşamada aktif karbon elde edilmiştir. Birinci aşamada; saf karbondioksit ve azot gazı atmosferinde farklı sıcaklık ve sürelerde fiziksel aktivasyonla, ikinci aşamada ise farklı $ZnCl_2$ /üzüm sapı oranlarında çinko klorürle farklı sürelerde kimyasal aktivasyona tabi tutulan üzüm saplarının saf karbondioksit ve azot gazı atmosferinde karbonizasyonu ile aktif karbonlar elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonlar; kül tayini, elementel analiz, partikül boyutu, BET yüzey alanı, gözenek dağılımı, FT-IR, TGA ve DTA gibi termogravimetrik analiz, iyot sayısı, Boehm titrasyonu ve SEM analizleriyle karakterize edilmiştir.

Hazırlanan en büyük yüzey alanına sahip aktif karbon örneğinin adsorplama etkinliğini ortaya koymak amacıyla, Cr(VI) içeren çözeltilerle adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın giderilmesi üzerine; başlangıç pH'sı, adsorbent dozu, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun etkileri incelenmiş, elde edilen sonuçlar adsorpsiyon izotermine uygulanmış ve elde edilen aktif karbonun Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre, en iyi özelliklere sahip aktif karbon; $ZnCl_2$ /üzüm sapı oranı 2 olacak şekilde $ZnCl_2$ ile 36 saat süreyle kimyasal aktivasyona tabi tutulan üzüm saplarının karbondioksit gazı atmosferinde, 700°C sıcaklıkta, 120 dk süreyle karbonize edilmesiyle elde edilmiştir. Bu şartlarda elde edilen aktif karbonun 1411 m²/g yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir.

1411 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbon ile yapılan Cr(VI) adsorpsiyonunda; 100 mg/l konsantrasyonundaki Cr(VI) iyonlarını sulu ortamlardan gidermek için, en uygun pH, adsorbent dozu ve temas süresinin sırasıyla pH 2.5, 6 g/l ve 30 dk olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen aktif karbon, optimize edilen şartlarda ortamdaki Cr(VI)'nın % 91.37'sini gidermiştir. Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu ve 25°C'deki maksimum adsorpsiyon kapasitesinin ise 22.883 mg-Cr(VI)/g-aktif karbon olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon; Üzüm sapı; Adsorpsiyon, Aktivasyon; Yüzey alanı

SUMMARY

Activated Carbon Preparation from Wine Production Residue Grapes Stalk and Its Characterization

Activated carbon, which is produced from carbonaceous materials by physical and/or chemical activation, is a carbonaceous adsorbent having unique characteristics such as high surface area, pore volume and surface chemical properties. Besides the cost of raw materials produced activated carbon, it is more expensive than the other adsorbents due to cost of energy and chemicals used in the processes applied for activation. Since unit operations for activation can not be changed, in order to achieve more cost-effective active carbon, very low or non-commercial availability of waste materials and residues is being investigated for this purpose nowadays.

In this study, activated carbon was obtained in two stages from grape stalks, wine production residue, by different physical and chemical activation methods. In the first stage, activated carbon was prepared under pure carbon dioxide and nitrogen gas atmosphere at different temperatures and physical activation times. In the second stage, it was prepared from the grape stalk subjected to chemical activation by ZnCl_2 at different ZnCl_2 /grape stalk weight ratios and for penetration times under the pure carbon dioxide and nitrogen gas atmosphere. The obtained activated carbon was characterized by ash content, elemental analysis, particle size, BET surface area, pore distribution, iodine number, Boehm titration, FT-IR, thermogravimetric and SEM analysis.

In order to determine adsorption efficiency of activated carbon having the largest surface area, adsorption experiments were carried out with Cr(VI) solution. In these experiments, effects of initial solution pH, adsorbent dosage, contact time, temperature and initial Cr(VI) concentration on the Cr(VI) adsorption by activated carbon were investigated. Obtained results were applied to Langmuir and Freundlich adsorption isotherms and the Cr(VI) adsorption capacity of activated carbon obtained was calculated.

According to results obtained, it has been determined that activated carbon with the best features was obtained from the grape stalk activated chemically by ZnCl_2 penetrated at the ZnCl_2 /grape stalk weight ratio of 2 for 36 h under the pure carbon dioxide atmosphere at 700°C for 120 min carbonization times. It has been determined that the activated carbon obtained has $1411 \text{ m}^2/\text{g}$ surface area.

In the adsorption study carried out with Cr(VI) solution and the activated carbon having the largest surface area ($1411 \text{ m}^2/\text{g}$), in order to remove Cr(VI) having the concentration of 100 mg/l, the most suitable pH, adsorbent dosage and contact time have been determined as pH 2.5, adsorbent dosage of 6 g/l and contact time of 30 min, respectively. Under the conditions optimized, 91.37 % Cr(VI) in the solution has been removed by activated carbon obtained from grape stalk. It has been determined that the Cr(VI) adsorption by the activated carbon fits the Langmuir adsorption isotherm and Cr(VI) adsorption capacity of the activated carbon at 25°C is 22.883 mg-Cr(VI)/g.

Key Words: Activated carbon; Grape stalk; Adsorption, Activation; Surface area

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Grafit kristallerinin yapısı	6
Şekil 2.2.	Aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar.....	8
Şekil 2.3.	Aktif karbonun üretim aşamaları.....	12
Şekil 2.4.	Aktif karbonun gözenek yapısı.....	19
Şekil 2.5.	Aktif karbonda bulunan gözeneklerin hacim dağılımı	20
Şekil 2.6.	Diferansiyel termal analiz şekli	23
Şekil 2.7.	Bir polimerin bozunma ısısına kadar ısıtıldığı termogram	23
Şekil 2.8.	Granüler aktif karbonun gözenek yapısı (Sarıcı - Özdemir, 2008).	26
Şekil 3.1.	Adsorpsiyon izoterm tipleri.....	39
Şekil 3.2.	Adsorpsiyon mekanizması	43
Şekil 5.1.	Piroliz işleminin yapıldığı düzenecek	71
Şekil 6.1.	En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon örneğinin partikül boyut dağılım eğrisi	86
Şekil 6.2.	Ham üzüm sapı için (a) 100 kat büyütülmüş, (b) 250 kat büyütülmüş, (c) 500 kat büyütülmüş, (d) 1000 kat büyütülmüş ve (e) 2500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	88
Şekil 6.3.	Aktif karbon örneği için (a) 100 kat büyütülmüş, (b) 250 kat büyütülmüş, (c) 500 kat büyütülmüş, (d) 1000 kat büyütülmüş ve (e) 2500 kat büyütülmüş, (f) 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	90
Şekil 6.4.	Ham üzüm saplarına ait FTIR spektrumu	93
Şekil 6.5.	Üzüm saplarından elde edilen en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon örneğinin FTIR spektrumu.....	93
Şekil 6.6.	Ham üzüm sapının termal analiz spektrumları.....	96
Şekil 6.7.	Aktif karbon örneğinin termal analiz spektrumları	97
Şekil 6.8.	Aktif karbon ile Cr(VI) giderimi üzerine başlangıç pH'sının etkisi.....	100
Şekil 6.9.	Aktif karbon ile Cr(VI) giderimi üzerine temas süresi ve adsorbent dozunun etkisi [Baş. Cr(VI) kon.:100 mg/l, pH: 2.5, sıcaklık:25°C]	102
Şekil 6.10.	Aktif Karbon ile Cr(VI) giderimi üzerine başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi [pH:2.5, adsorbent dozu: 6 g/l, temas süresi:30 dk].....	103
Şekil 6.11.	Üzüm sapı aktif karbonu ile toplam krom adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	105
Şekil 6.12.	Üzüm sapından elde edilen aktif karbonu ile toplam krom adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	105

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1.	Aktif karbon üretiminde kullanılan materyaller	10
Tablo 2.2.	Ticari aktif karbon üretiminde kullanılan bazı başlangıç maddeleri.....	10
Tablo 2.3.	Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler	15
Tablo 2.4.	Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları.....	29
Tablo 2.5.	Aktif karbonların gaz faz uygulamaları.....	30
Tablo 2.6.	Aktif karbonların ülkelere göre tüketim alanları ve yüzdeleri.....	31
Tablo 3.1.	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	35
Tablo 3.2.	Aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili yapılan çalışmaların özetini	60
Tablo 6.1.	Ham üzüm saplarından elde edilen karbonize ürün verimleri ve yüzey alanları	81
Tablo 6.2.	ZnCl ₂ ile farklı sürelerde aktive edilerek 700°C’de 120 dk süre ile karbonize edilen örneklerin özellikleri.....	83
Tablo 6.3.	Farklı ZnCl ₂ /üzüm sapı oranlarında aktive edilen örneklerden hazırlanan karbonize ürünlerin özellikleri [Sıcaklık:700°C; karbonizasyon süresi: 120 dk; Karbonizasyon atmosferi: CO ₂ gazı]	83
Tablo 6.4.	En yüksek yüzey alanlarının elde edildiği aktif karbon örneklerinin kül içeriği.....	85
Tablo 6.5.	Üzüm sapı ve optimize edilen şartlarda elde edilen aktif karbon örneklerinin elementel analiz sonuçları.....	85
Tablo 6.6.	Farklı ZnCl ₂ /üzüm sapı oranlarında aktive edilen örneklerden hazırlanan aktif karbonların BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutları	87
Tablo 6.7.	Aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel grupların tayin edildiği IR dalga boyları	92
Tablo 6.8.	Elde edilen aktif karbonların Boehm titrasyonu sonuçları	94
Tablo 6.9.	Elde edilen aktif karbonların iyot sayısı sonuçları.....	98
Tablo 6.10.	Cr(VI) adsorpsiyonuna ait Langmuir sabitleri.....	106
Tablo 6.11.	Çeşitli maddeler kullanılarak üretilen aktif karbonların Cr(VI) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması	107

1. GİRİŞ

Tüm dünyada yerleşik hayata geçiş ve bunun getirdiği ekonomik büyüme, daha fazla kaynak üretimine ve tüketimine yol açmaktadır. Ekonomik faaliyetler sonucunda üretim esnasında ve tüketim sonrasında ortaya çıkan atıklar, ekolojik dengeye zarar verebileceği düşünülmeyen doğaya rastgele atılmaktadır. Üretim ve tüketimin her aşamasında oluşan katı, sıvı ve gaz atıklar global çevre sorunlarına neden olmaktadır. Ekonomik bakımdan gelişmiş ülkelerde gerek mamul maddelerin gerekse de tabii kaynakların kullanımında artış meydana gelmiştir. Bu durumda çevre kirliliği bir ülkede nüfus artışından ziyade kaynakların aşırı tüketiminden kaynaklanmaktadır. Bunun için nüfus artışının ve aşırı tüketimin kontrol altına alınması, kaynakların daha akıllıca kullanılması ve atıkların geri kazanılarak tekrar kullanma imkanlarının geliştirilmesi gerekmektedir (Karpuzcu, 2004).

İnsanların ve diğer canlıların suya bağımlılıkları ve yaşam için gerekli olmasından dolayı su kirliliği çevre kirliliğinin temelini oluşturur. Bu nedenle çeşitli sebeplerden dolayı kirlenmiş olan suların temizlenmesi için ekonomik ve etkili yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Su kirliliğinin yanı sıra katı ve gaz atıkların da bertarafı için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları; kimyasal çöktürme, membran filtrasyon, elektroliz, solvent ekstraksiyonu, iyon değişimi ve adsorpsiyondur. Bunların çoğu yüksek basınç, yüksek maliyet ve atık stabilizasyonu gibi dezavantajlarından dolayı pek fazla tercih edilmezler. Bu durum adsorpsiyon prosesleri yönündeki araştırmaların yoğunlaşmasını sağlamıştır.

Adsorpsiyon işlemlerinde kitosan, selüloz, kil, zeolit ve aktif karbon gibi adsorbentler kullanılmaktadır. Aktif karbon kullanılan adsorbentler arasında en geniş yüzey alanına, yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve uygun rejenerasyona sahip adsorbentlerden biridir ve bu özelliklerinden dolayı atıksulardan çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılması da dahil birçok sahada uygulama alanı bulmuştur.

Aktif karbon, yüksek karbon içeriğine sahip çeşitli materyallerden hazırlanan, karbonizasyon ve aktivasyon prosesleriyle yüzey alanı ve gözenek hacmi geliştirilen adsorbent olarak tanımlanabilir. Aktif karbon geçmişi çok eskilere dayanan, çeşitli endüstrilerde kullanımı gittikçe artan ve adsorpsiyon amacıyla kullanılan bir maddedir (Uzun, 2008). Ayrıca hidrofobik ve hidrofilik yüzey fonksiyonel grupları içeren iyi

gelişmiş gözenekli yapıya sahip karbonlu malzemelerdir. Bu özellikleri onların, adsorbent, katalizör ve katalizör desteği olarak kullanılmalarını sağlar (Soleimani vd., 2008).

Aktif karbonlar, kömür ve selülozik maddeler gibi çeşitli materyallerin yanında çeşitli tarımsal ürünlerinden de hazırlanırlar. Bu tarımsal ürünler arzu edilen kullanım için oldukça ucuzdur. Ayrıca tarımsal ürünlerden elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının yüksek olması aktif karbonların üretiminde ham materyal olarak seçilmesinde oldukça etkili bir faktör olmuştur. Aktif karbonlar bitümlü kömür, fıstık kabuğu, Hindistan cevizi kabuğu, Hindistan cevizi iliği, manyok kabuğu, çam tahtası, petrol-palmiye kabuğu, şeker kamışı posası, babassu ve mısır koçanı gibi çok çeşitli hammaddelerden üretilmektedirler (Aworn vd., 2008). Aktif karbon üretiminde kullanılacak hammadde; yüksek karbon içeriği ve üretim verimine, düşük mineral madde içeriğine ve düşük maliyete, kolay karbonize ve aktive edilebilme, depolama sırasında bozulmama gibi özelliklere sahip olması gerekir. Ayrıca aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddenin karbon içeriğinin %40-80 arasında olması istenir.

Bilimsel çalışmalara konu olan ve ekonomik değeri olmayan birçok tarımsal artık, aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır ve bu konuda yapılmış çalışmaların sayısı oldukça fazladır. Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmalarda en çok kullanılan maddeler arasında zeytin çekirdeği (El-Sheikh vd., 2004), fıstık kabuğu (Foo ve Hameed, 2011), pamuk sapı (Deng vd., 2009), Hindistan cevizi lifi (Hameed vd., 2008), Hindistan cevizi içi (Namasivayam ve Kavitha, 2002), çay atıkları (Gündoğdu, 2010), şeker pancarı küspesi (Tanyıldızı, 1999), kavak ağacı artıklarını (Uzun, 2008) saymak mümkündür. Elde edilen aktif karbonların yapısal özellikleri büyük ölçüde aktif karbonların hazırlandığı hammaddelerin bileşimine, piroliz sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişir.

Aktif karbonların çeşitli tipleri, spesifik karakteristikleri ile onların üretiminde kullanılan aktivasyon teknikleri ve hammaddeye bağlı olarak üretilmektedir. Aktif karbon üretimi iki ana adımdan oluşur: karbonlu hammaddenin karbonizasyonu ve/veya fiziksel ve kimyasal aktivasyondur. Fiziksel aktivasyonun karbonizasyonunda başlangıç maddesi inert atmosferde 800°C'nin altındaki sıcaklıklarda piroliz edilir, karbon materyalinde temel yapıları geride bırakarak uçucu maddeler uzaklaştırılır. Daha sonra aktivasyon hava, buhar veya karbondioksit, gibi aktiveleştirme ajanları ($ZnCl_2$, KOH , H_3PO_4 , H_2SO_4 , $NaOH$) tarafından 800-1100 °C'de meydana gelir (Aworn vd., 2008). Aktivasyon işlemi gözenek yapısını geliştirir.

Fiziksel ya da kimyasal yöntemlerle hazırlanan aktif karbonlar, sıvı ve gazların saflaştırılması, su ve atıksuların arıtılması, çözücülerin geri kazanılması, ağır metal giderimi ve hidrometalurji gibi alanlarda adsorbent olarak kullanılırlar. Genelde, granül aktif karbon (GAC) ve toz aktif karbon (PAC) formlarının her ikisi de en sık kullanılan adsorbentlerdir. Çünkü bu aktif karbonlar organik kirleticiler için mükemmel adsorpsiyon kapasitelerine sahiptirler (Aworn vd., 2008). Aktif karbonların adsorplama özelliği, yüzey alanı, mikro-gözenekli yapısı ve yüksek derecede yüzey reaktivitesi gibi faktörlere bağlıdır (Mohan ve Pittman 2006).

Bu çalışmada; şarap endüstrisi artığı üzüm saplarından fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri ile aktif karbon üretilmiş ve kül içerikleri, yüzey alanları, elementel bileşimleri, gözenek boyut dağılımları, iyot sayısı, pH_{zpc} değeri, SEM ve termal analizleri, FTIR ve Boehm titrasyonlarıyla yüzey fonksiyonel grupları incelenerek karakterize edilmiştir. Ayrıca en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon örneğinin sulu ortamlardan Cr(VI) adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

2. AKTİF KARBON

2.1. Aktif Karbonun Tanımı

Aktif karbon, geniş yüzey alanı ve özgün gözenek yapısına sahip, herhangi bir yapısal formülü olmayan, kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen, karbon içeriği yüksek olan bir adsorbenttir (Marsh, 2002). 1 gram aktif karbonun yüzey alanı yaklaşık olarak 300-2000 m² aralığında değişmektedir. Bu kadar az miktardaki katı maddenin geniş yüzey alanına sahip olmasının sebebi, gözenekli bir yapının teşekkül etmesidir (Gülensoy ve Şengil, 1981). Bir katının yüzeyine maksimum ağırlıkta madde adsorplayabilmesi için, maksimum gözenekliliğe sahip olması gerekmektedir. Aktif karbon da çok fazla gözenek içeren birkaç adsorbentten biridir (Arol ve Yalçın, 1993).

2.2. Aktif Karbonun Tarihi

Endüstriyel ihtiyaçlar aktif karbon üretim teknolojisinin gelişmesine önderlik etmiş olup, tarihi çok eski yıllara dayanmaktadır. Aktif karbonun en eski kullanıcılarının Mısırlılar ve Sümerler olduğu bilinmektedir. İlk olarak Mısırlılar tarafından odun kömürü tıp alanında kullanılmış, bu odun charlarından çürümekte olan yaralardan ve bağırsaklardan kaynaklanan kokuların adsorbe edilmesinde yararlanılmıştır. Daha sonra Hipokrat ve Pliny, aynı maddeyi epilepsi, chlorosis ve anthrax gibi hastalıkların tedavisinde kullanmışlardır (Patrick, 1995). Ayrıca Hint dokümanlarında içme sularını filtre etmek amacıyla yine odun charından yararlanıldığına rastlanılmıştır (McDouGall, 1991).

Kashiwara Jingu adında bir kişi Japonya'da inşa edilmiş olan eski bir türbenin içerisinde kok kömürü filtresi kullanılan bir kuyu bulmuştur (Stavitskaya, 2000). Scheele, 18. yüzyılda farklı kaynaklardan tırettiği karbonları kullanarak, adsorbe ettiğı çeşitli gazların hacimlerini ölçmüştür. Kehl, 1793 yılında mide ülserlerinden buharlaşan gazın kontrolünde charların kullanımı konusunu gündeme getirmiş ve hayvansal dokulardan hazırlanan karbonu çözeltilerdeki rengin uzaklaştırılmasında kullanmıştır. Gruillon, ise 1805 yılında şurupların renk giderimi için, yıkanmış odun kömürünü ilk kez büyük ölçekli bir şeker rafinerisinde kullanmıştır. Lipscombe suyun saflaştırılmasında karbondan

yararlanmıştır. 1900 ve 1901’de Ostrejko, modern ticari aktif karbonun patentini almıştır. Bu süreçte, bitkisel kaynaklı maddeler metal klorürle karıştırılıp uygun sıcaklıkta karbonize edilmiştir. Yapılan bir diğer çalışmada, bitkisel odun CO₂ gaz atmosferinde yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak aktive edilmiştir (Hassler, 1967). 1911 yılında Avusturya’da Fanto Works tarafından, ticari olarak satışa sürülen ilk endüstriyel aktif karbon “Eponit” üretilmiştir. I. Dünya Savaşı sırasında (1914-1918), savaş alanlarında zehirli gazların kullanılmasıyla, gaz maskelerinde kullanılacak uygun adsorban karbonun sentezine ve geniş çaplı üretimine imkan veren sentez yöntemleri önem kazanmıştır. Çinko klorürle aktive edilmiş odun kırıntıları kullanılarak granüler karbonlar geliştirilmiştir (Patrick, 1995).

MÖ 3750 yıllarına dayanan aktif karbon kullanımı I. Dünya Savaşı’na kadar sadece medikal ve gıdaların saflaştırılması ve korunmasında kullanılırken, I. Dünya Savaşı’ndan sonra geniş bir alanda kullanılmaya başlanmıştır. Bu da yeni tür aktif karbonların üretiminde tetikleyici bir rol oynamıştır (Patrick, 1995).

II. Dünya Savaşıyla birlikte Filipinler ve Hindistan kaynaklı Hindistan cevizi ticaretinin sekteye uğraması, yerel hammadde kullanımını zorunlu kılmıştır. Buna bağlı olarak 1940 yılında kömürden aktif karbon üretimine yönelme olmuştur. Takip eden yıllarda aktif karbonun üretimi ve kullanımına yönelik gelişme ve yenilikler geri dönüşüm yapılabilir ürün ihtiyacına ve çevre kirliliğini engelleme amacına uygun olarak ilerlemiştir (Kirk Othmer, 1992).

2.3. Aktif Karbonun Özellikleri

2.3.1. Fiziksel Özellikler

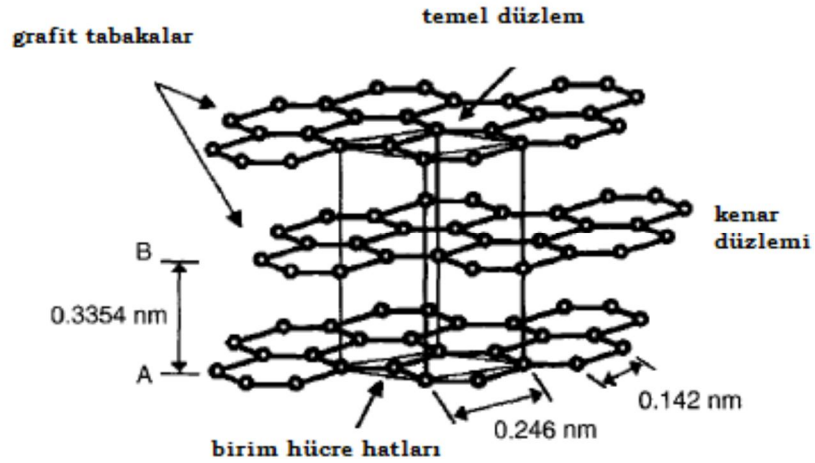
Çeşitli hammaddelerin başlangıç maddesi olarak kullanılması ile üretilen aktif karbonlar, üretim proseslerine ve kullanılan hammaddelerin özelliklerine bağlı olarak gözenekler içerirler. Üretim sonrası uygulanan çeşitli kimyasal ve ısı işlemler, başlangıçtaki gözenek yapısını geliştirebilir ve yeni mikro gözeneklerin oluşmasını sağlayabilir.

Aktif karbonun ana bileşeni karbondur ve % 85-95 arasında bulunur. Ayrıca aktif karbonlar; hidrojen, azot, sülfür ve oksijen gibi elementleri de içerir. Tipik bir aktif karbonun elementel bileşiminde % 88 C, % 0.5 H, % 0.5 N, % 1 S ve % 6-7 O bulunur.

Aktif karbonun O içeriği kaynak madde ve hazırlanışına göre %1-20 arasında değişir. En yaygın olarak kullanılan aktif karbonlar 800-1500 m²/g yüzey alanına, 0.2-0.6 cm³/g gözenek hacmine sahiptir (Bansal ve Goyal, 2005).

Aktif karbon yüksek porozite, geniş yüzey alanı ve yüksek yüzey reaktivitesi gibi kendine özgü yüzey özellikleri sayesinde sadece adsorbent olarak değil aynı zamanda katalizör ve katalizör desteği olarak da kullanılır (Dias vd., 2007).

Aktif karbon, özellikleri ve yapısı itibari ile grafit benzer. Grafit, karbon atomlarının altıgen yapı oluşturmak üzere düz tabakalardan meydana gelir. Bu tabakalar içinde karbon atomlarının üç elektronu kovalent bağ yapmakta, geriye kalan bir elektron ise bağ yapıları arasında salınmaktadır (Güneysu, 2003). Bu durum karbon atomları arasında çift bağ oluşumunu sağlamaktadır. Grafit kristalleri birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3,354 Å uzaklıkta zayıf Van der Waals kuvvetleriyle bağlanmaktadır. Karbon atomları arasında zayıf bir bağın bulunması ve tabakaların birbiri üzerinden kolayca kayabilmesi sebebiyle grafit, yumuşak bir maddedir.



Şekil 2.1. Grafit kristallerinin yapısı

Hammaddelerin karbonizasyonu sırasında aktif karbon atomlarının altıgen tabakalarını içeren mikro kristaller gibi küçük aromatik çekirdekler meydana gelir. Her ne kadar mikro kristallerin yapısı grafitin bir benzeri ise de birçok şekilde farklılıklar gösterirler. Düz yüzeylerin sonunda halka yapısında mikro kristalleşme oluşması nedeniyle genellikle farklılaşmış heterosiklik yapılar gözlenir. Heterosikliklik iki şeye etki etme eğilimindedir (Eryıldız, 2010);

1. Komşu düz yüzeylerin birbirinden ayrılma mesafesine
2. Sorptiv özelliğine.

2.3.2. Kimyasal Özellikler

Aktif karbonun adsorplama kapasitesi sadece gözenek yapısı ile değil yüzeyin kimyasal doğası ile de tanımlanmaktadır.

Aktif karbonun yüzey yapısını aydınlatmak için IR temelli spektroskopik yöntemler kullanılır. IR spektrumlarıyla aktif karbonun oluşumu esnasında yüzeyinde meydana gelen değişiklikler takip edilebilmektedir.

Aktif karbonun kimyasal yapısı, X-ışını analizi ile de incelenmektedir. Çalışma prensibi olarak örneğe X-ışını gönderilerek kırılma ve dağılma verileri toplanması temel alınmaktadır. Bu analiz ile aktif karbonun grafit yapılı küçük kristallerden oluştuğu gözlemlenmiştir. Aktif karbonun yapısında tek atomlar ve/veya fonksiyonel gruplar halinde pek çok heteroatom (oksijen, hidrojen, azot ve diğerleri) bulunur. Oksijen, karbon matriksindeki en baskın grup heteroatomdur. Karbon-oksijen yüzey bileşikleri, aktif karbonun yüzey reaksiyonlarını ve yüzey davranışlarını etkileyen en önemli merkezlerdir. Sulu çözeltide karbon taneciklerinin yüzey yükü, yüzey fonksiyonel grupların doğası tarafından kontrol edilir.

Aktif karbonun yapısındaki grafit kristalitlerinin kenar bölgelerine oksijen içerikli doymamış karbon grupları bağlıdır. Aktif karbondaki bulunan başlıca fonksiyonel gruplar Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Bu gruplar hem önemli reaksiyon merkezleri görevi yapmakta ve hem de aktif karbonun polaritesini artırmaktadır. Bu yüzey oksitleri arasında en sık rastlananlar; karboksil grupları, fenolik gruplar, lakton halkaları, kinon türünden yapı taşları, siklik peroksitler ve karboksilik asit anhidritleridir (Strelko vd., 2002).

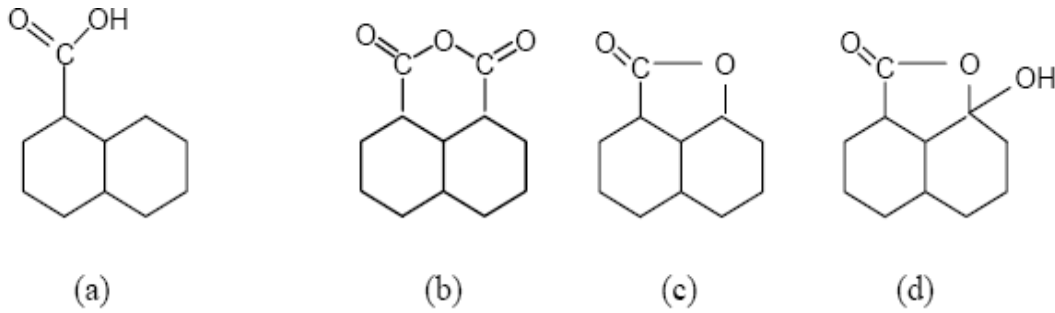
Oluşan kompleks bileşikler, 4 farklı yüzey oksitleri formundadır (Şekil 2.2);

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

Yapıdaki bu asidik oksitlerin ayrılması, alkali çözeltiler ile nötralizasyonla sağlanır. İnert gaz atmosferi ve vakum altında yapılan ısıtma işlemi de bu grupların karbondan uzaklaştırılmasını sağlayabilir (Strelko, 1999).

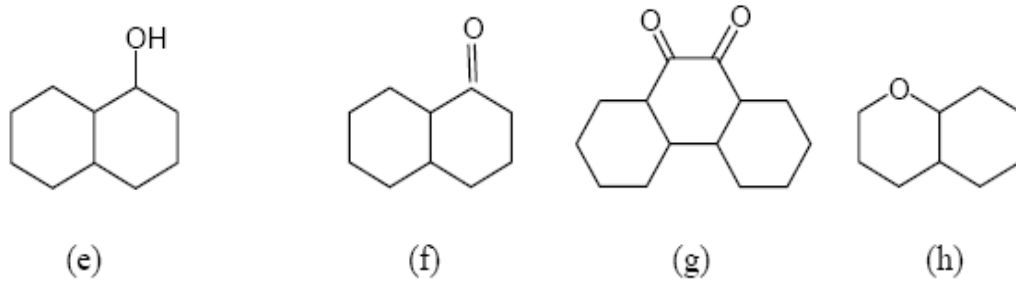
Aktif karbon hem asidik hem de bazik özellikler sergilemektedir. Asidik ve bazik gruplar genellikle bir arada bulunur ve yüzeyin asidik karakterinin artmasıyla bazik konsantrasyon azalmaktadır. Asidik özellikler, fenolik ve karboksilik asit gruplarının varlığı ile açıklanabilir. Ancak bazik karakteri açıklamak çok daha zordur.

Asidik yüzey grupların doğası oldukça iyi anlaşılmış olmasına rağmen, yüzey bazikliğinin kökeni hala tartışma konusudur. Bunun nedenlerinden biri karbon yüzeylerinin bazik davranışı için grafen katmanlarının bazikliği olabilir. Ancak, bu baziklik nispeten zayıftır. Asit ile birlikte oksijen kemisorpsiyon bazikliği oksijen fonksiyonel gruplar nedeniyle olabileceğini düşündürmektedir ve poliaromatik katmanların kenarlarında pirontipi yapıların varlığı öne sürülmüştür (Boehm, 2002).



a : karboksil grubu

b, c, d : lakton grupları



e : fenol grubu

f,g,h : kinon grupları

Şekil 2.2. Aktif karbondaki bulunan başlıca fonksiyonel gruplar

Aktif karbonun önemli özelliklerinden biri de elektriği geçirmesi ve taşımasıdır. Aktif karbonların büyük bir kısmı destile edilmiş suda serbest bırakıldığı zaman pozitif kutba giderler. Bu negatif yüklenme karbonun hazırlandığı metoda büyük ölçüde bağlı olarak değişebilir. Aktivasyon sıcaklığı karbonun mineral bileşiklerinin elektriksel yüklenmeyi etkilediği tespit edilmiştir (Güneysu, 2003).

Kullanılan hammaddeye bağlı olarak aktif karbonlar % 1-20 arasında mineral madde içerir. Bu mineral madde içeriğini silikatlar, alüminatlar, az miktarda kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, kurşun, çinko, bakır ve vanadyum gibi inorganik maddeler oluşturmaktadır. Gazlardan ve çözeltilerden elektrolitlerin ve elektrolit olmayan bileşenlerin adsorpsiyonunda, aktif karbon yapısındaki mineral madde içeriği rol oynamaktadır. Yapıda bulunabilecek demir, kalsiyum ve diğer alkali bileşikler, su buharı ile yapılan aktivasyon sırasında katalizör görevi görmektedir (Addoun vd., 2002).

2.4. Aktif Karbon Eldesinde Kullanılan Materyaller

Aktif karbon üretiminde kullanılacak hammaddeler, aktif karbon kullanılması amaçlanan alana, sürecin yapısına, adsorplanması istenen maddenin özelliklerine ve maliyete göre seçilmektedir.

Teorik olarak yüksek karbon oranına sahip her türlü organik madde tutucu özellikleri artırılarak aktif karbon üretiminde kullanılabilir (Yılmaz, 2005).

Aktifleştirilmiş karbon, karbon içeriği yüksek ve kül içeriği düşük olan birçok hammaddeden üretilir. Ticari üretimde en çok kullanılan maddeler; odun (~%33), kömür (~%42), turba (~%10) ve Hindistan cevizi kabuğudur. Son yıllarda aktifleştirilmiş karbon fiyatlarındaki sürekli düşüşün nedeni diğer ucuz ve bol bulunan lignoselülozik maddelerin de üretimde kullanılmaya başlanmasıdır (Vural, 2007). Özellikle bazı tarımsal yan ürünler veya atıklar da aktifleştirilmiş karbon üretiminde kullanılabilir. Aktif karbon üretiminde kullanılan değişik ham materyaller Tablo 2.1’de verilmiştir.

Aktif karbon üretiminde kullanılan karbonlu hammaddelerin seçiminde kullanılan kriterler aşağıdaki gibidir;

1. Yüksek nitelikli aktif karbon eldesi sağlaması,
2. Minimum inorganik madde içermesi,
3. Fiyatlarının ucuz olması,

4. Depolanma süresince değişikliğe uğramaması,
5. Kolay işlenebilme özelliğidir (Döngel, 1997).

Tablo 2.1. Aktif karbon üretiminde kullanılan materyaller

Mısır koçanı ve mısır sapı	İçki imalathanesi atığı
Hindistan cevizi kabuğu	Kösele atığı
Pirinç kabuğu	Deniz yosunu
Fındık kabuğu	Şeker kamışı
Çiğit kabuğu	Karbonhidrat
Meyve özü atığı	Kauçuk atığı
Testere talaşı	Mısır şekeri
Kahve çekirdeği	Petrol
Meyve çekirdeği	Turba
Lignin	Tahıl
Kömür	Linyit
Odun	Kemik
Balık	Kan
Grafit	Melas

Kullanılan başlangıç maddesine göre, aktif karbonun fiziksel, kimyasal yapısı ve adsorpsiyon özellikleri değişiklik göstermektedir. Özellikle kömür kullanılarak yapılan aktif karbon üretiminde, taşkömürü, linyit ve turbada malzeme kalitesi, mineral madde ve kükürt içeriği ve maliyetleri, hammadde seçiminde önemli rol oynamaktadır. Ticari aktif karbon üretiminde kullanılan bazı başlangıç maddeleri ve kullanım oranları Tablo 2.2’de görülmektedir (Ahmadpour ve Do, 1995).

Tablo 2.2. Ticari aktif karbon üretiminde kullanılan bazı başlangıç maddeleri

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

Düşük yoğunluğa ve yüksek organik madde içeriğine sahip odun ve selüloz gibi hammaddelerden üretilen aktif karbonlar geniş gözenek hacimlerine ve düşük dayanıma sahip olurlar. Bu karbonlar genellikle sıvı faz adsorpsiyon işleminde kullanılırlar.

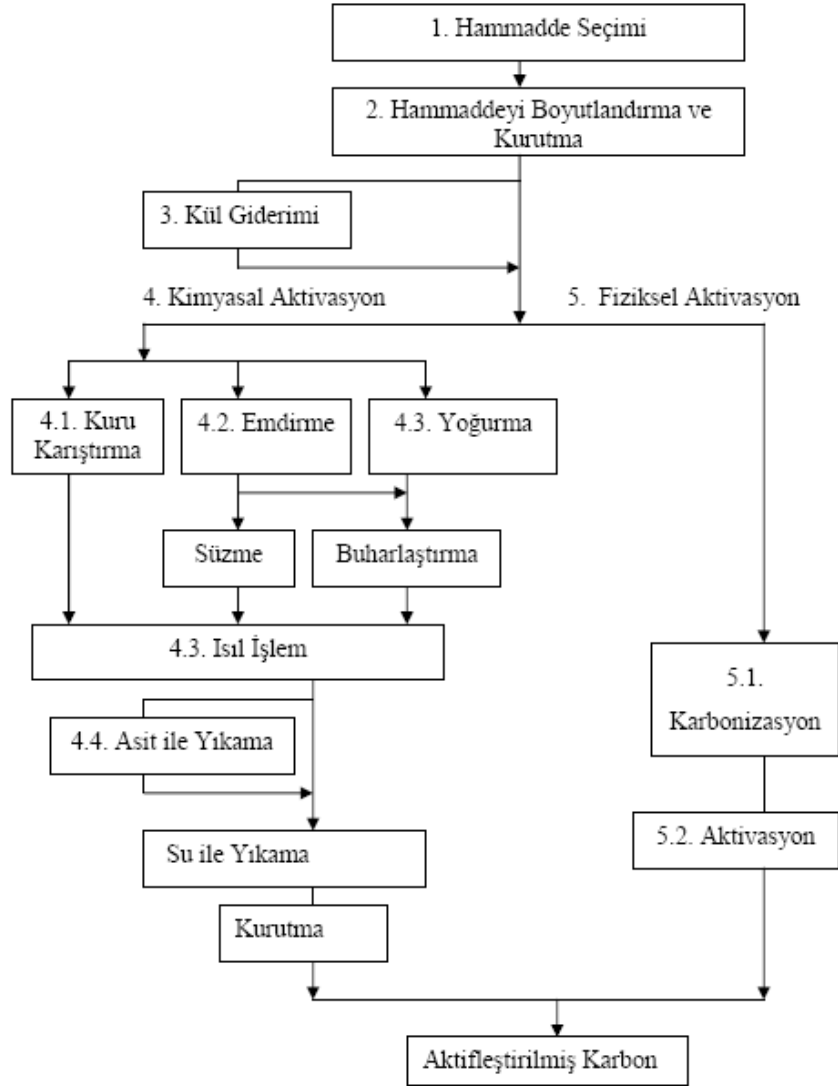
Odundan daha yüksek yoğunluğa sahip ve yüksek uçucu madde içerikli Hindistan cevizi kabuğu, meyve çekirdekleri ve diğer kaynaklardan üretilen aktif karbonların dayanımı yüksek, gözenek hacimleri büyük olup, buhar (gaz) faz olduğu kadar sıvı faz adsorpsiyonunda da kullanılmaktadırlar.

Linyitten üretilen aktif karbonlar sert olup, küçük gözenek hacimlerine sahiptir. Bu tür karbonların genellikle suların arıtılmasında kullanımı tercih edilmektedir.

Bitümlü kömürlerden elde edilen aktif karbonların yoğunluk ve sertliği Hindistan cevizi ve linyitten üretilen aktif karbonların arasında bulunmaktadır. Bunlar daha çok sıvı ve buhar faz adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Petrokaktan üretilen aktif karbonların özellikleri bitümlü kömürlerden üretilenlere, orta sert ve sert (antrasit) kömürlerden üretilen aktif karbonların özellikleri ise Hindistan cevizinden üretilenlere benzemektedir (Bansal vd., 1988).

2.5. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon, daha önce de zikredildiği gibi karbon içeriği yüksek ve kül içeriği düşük olan tarımsal atıklar, odun, kömür türleri, fındık, ceviz, badem kabuğu, meyve çekirdekleri gibi doğal hammaddelerin yanı sıra, polimer esaslı sentetik hammaddeler gibi karbon içeren tüm maddelerden fiziksel ve kimyasal aktivasyon olarak adlandırılan farklı iki yöntemle üretilmektedir. Şekil 2.3'te aktif karbonun üretim aşamalarını içeren genel bir akım şeması görülmektedir.



Şekil 2.3. Aktif karbonun üretim aşamaları

Aktif karbon üretim prosesleri genel olarak aşağıdaki adımları içermektedir:

1. Bünyedeki fazla suyun uzaklaştırılması (dehidratasyon)
2. Organik maddelerin elementel karbona dönüşümü, karbon dışındaki tüm maddelerin uzaklaştırılması (karbonizasyon)
3. Aktivasyon yöntemleri kullanılarak porların genişletilmesi ve yüzey fonksiyonel gruplarının iyileştirilmesidir (Chercmisinoff ve Ellerbusch, 1978).

2.5.1. Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon işlemi iki aşamada gerçekleştirilmektedir; karbonizasyon ve aktivasyon.

2.5.1.1. Karbonizasyon (piroliz)

Yapısında karbon bulunduran maddelerden aktif karbon elde etmek için karbon içermeyen kısımların uzaklaştırılması gerekir. Fiziksel aktivasyonda gözenek gelişimi, ilk basamak olan karbonizasyon sürecinde başlamaktadır. Karbonizasyon, karbonik materyalin termal parçalanmasını, karbon olmayan türlerin elimine edilmesini ve sabit karbonlu bir kütle ile gelişmemiş bir por yapısı üretimini kapsamaktadır. Proses genellikle 800 °C'nin altındaki sıcaklıklarda ve sürekli bir inert gaz akışında (He, N₂, Argon vs) gerçekleşir (Çaylak, 2007).

Karbonizasyon sırasında oksijen, hidrojen gibi karbonik olmayan elementler, hammaddenin pirolitik parçalanması sonucu elimine edilerek uçucu gaz ürünlere dönüştürülürler (Yılmaz, 2005). Gözenek oluşum teorisine göre, karbonizasyon esnasında hammadde bozunurken taneciklerin etrafı erimiş bir madde ile kaplanır. Bu erimiş madde tanecikleri bir zarf gibi örter. Taneciklerin içinde, sıcaklığın etkisi ile uçucu maddeler oluşur. Bu uçucu maddeler, belirli bir basınca eriştikten sonra taneciği örten maddeyi delerek dışarı kaçarlar ve çıkışları esnasında tanecikte boşluklar oluştururlar, işte bu boşluklara gözenek denir (Raveendran ve Ganesh, 1997).

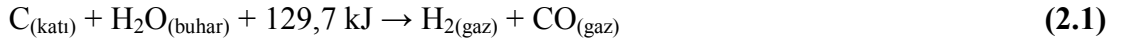
Karbonize edilmiş ürünün miktarına ve kalitesine etki eden en önemli parametreler ısıtma hızı, son sıcaklık, son sıcaklıkta bekleme süresi ve hammaddenin yapısı ve fiziksel özelliğidir.

Yapısında karbon içeren başlangıç maddeler, ısıl olarak kararsız olduklarından, oksijenin bulunmadığı bir gaz atmosferinde yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında, ısıl bozunma ile gaz, sıvı ve katı ürünlere ayrılmasına piroliz denir. Ekzotermik olan yanma işleminin tersine piroliz, endotermik bir süreçtir.

2.5.1.2. Aktivasyon

Aktivasyon prosesinin amacı karbonizasyon sırasında oluşan gözeneklerin çapını genişletmek, miktarını artırmak ve yeni gözenekler oluşturmaktır (Jankowska vd., 1991). Aktifleştirmede aktifleştirici olarak CO₂, su buharı ve hava kullanılmaktadır. Su buharı, CO₂ veya benzer gazlarla 800-1000 °C'de aktifleştirme yapılır. Bu aktifleştiricilerden en çok kullanılanı su buharıdır. Su buharı ile gerçekleştirilen aktifleştirme işlemlerinde karbon-buhar reaksiyonları meydana gelerek karbon oksitleri ve hidrojen gazı açığa çıkar. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen bu yöntemle karbonizasyona tabi tutulan üründe oluşan gözenekler sayesinde geniş yüzey alanı oluşur.

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



Karbon ile su buharı tepkimesi, H₂ gazının varlığından olumsuz yönde etkilenmektedir. Bununla birlikte CO gazının ortamdaki varlığının önemli olmadığı belirtilmektedir. Buharla gerçekleştirilen tepkimede ürün olarak açığa çıkan H₂ gazı karbon yüzeylerin aktif merkezleri tarafından adsorplanması nedeniyle, tepkime hızını yavaşlatmaktadır.

CO₂ aktivasyonunda ise reaksiyon;



şeklinde gerçekleşir ve yapıdaki organize olmamış karbonun, karbon monoksit dönüşmesiyle gözenekler açılarak geniş bir yüzey alanı elde edilir.

Bir başka yöntem de aktifleştirmede O₂ kullanılmasıdır. O₂ ile yapılan aktivasyonda meydana gelen reaksiyonlar ekzotermiktir. Bu yüzden aşırı yanma meydana gelir ve reaksiyonun kontrolü çok zordur ve aşağıdaki reaksiyona göre gelişir. Aşırı ısıtma yapıldığı için elde edilen ürünün özellikleri üniform olmaz. Bu yöntem nadiren kullanılmaktadır (Bansal vd., 1988).



H₂ ve CO₂ ile yapılan aktifleştirme karşılaştırıldığında, CO₂ ile yapılan aktifleştirme daha az enerjili bir reaksiyondur ve bunun için daha yüksek sıcaklık gereklidir. CO₂ ile yapılan aktivasyonda yüzeysel oksidasyon meydana gelmekte ve geniş gözenekler daha da genişlemektedir. Ayrıca CO₂ molekülünün daha büyük boyutta olması nedeniyle aktif karbon gözenek sistemine daha yavaş nüfuz ederek mikro gözenek oluşumunu hızlandırır (Kestioğlu, 1990).

2.5.2. Kimyasal Aktivasyon

Geniş aktif yüzeyli ve büyük gözenek hacimli aktif karbon elde etmenin diğer bir yolu da kimyasal aktivasyon işlemidir. Uygulanan kimyasal aktivasyon yöntemleri değişiklik gösterir. Kimyasal aktivasyon, uygun boyuttaki başlangıç maddesi ile kimyasal bir maddenin 773-1173 K arasında bir sıcaklıkta tepkimeye girmesi ile gerçekleştirilebileceği gibi, belirli bir sıcaklıkta karbonize edilmiş başlangıç maddesinin bir kimyasal madde ile tepkimesi sonucu da gerçekleştirilebilir (Gündüzoğlu, 2008).

Kimyasal aktivasyonda hammaddeye bir aktivasyon kimyasalı karıştırılır veya emdirilir, daha sonra bu karışım inert bir atmosferde ısıtılma tabi tutulur (Hayashi vd., 2002). Karbonik maddelerin kimyasal aktivasyonu geçmişten beri çok ilgi çeken bir konu olmuştur. Çünkü bu proses ile tek adımda iyi gelişmiş gözenekliliğe sahip aktifleştirilmiş karbon üretilir. Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler Tablo 2.3'te gösterilmiştir (Ahmadpour ve Do, 1995; Adinata vd., 2007).

Tablo 2.3. Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler

Borik asit	Demir klorür
Kalsiyum hidroksit	Potasyum permanganat
Kalsiyum klorür	Potasyum karbonat
Kalsiyum fosfat	Potasyum hidroksit
Dolomit	Potasyum tiyo siyanür
Kükürt	Klor
Siyanitler	Mangan klorür
Fosforik asit	Mangan dioksit
Kükürtdioksit	Nitrik asit
Sülfürik asit	Sodyum klorür
Çinko klorür	Sodyum fosfat
Mangan sülfat	Sodyum sülfür

Kimyasal aktivasyonda önce hammaddenin aktivasyon kimyasalı ile karıştırılması gerekir. Kuru karıştırmada hammaddeye önceden belirlenmiş miktarda kimyasal eklenir ve basitçe karıştırılır ve birkaç dakika sonra ısıtma işlemi hazır hale getirilir.

Hammaddenin aktivasyon kimyasalı ile temasını sağlamak için emdirme işlemi yapılır. Emdirme yönteminde, aktivasyon kimyasalı belirli miktarda suda çözülür, daha sonra hammadde eklenerek karıştırıcı ile belirli bir ısıda, belirli bir süre karıştırılır. Emdirme metodu, kuru karıştırma metoduna kıyasla daha avantajlıdır çünkü emdirme yapıldığında kimyasalın tanecik kütlesi içine dağılımı daha iyidir.

Yoğurma işleminde ise hammaddeye, aktivasyon kimyasalı ve az miktarda su karıştırılır ve yoğrulur. Yoğurma işlemi aktivasyon kimyasalını hammaddeye yedirir, bu işlemde belirli bir süre veya sıcaklık yoktur. Yoğurma işlemi bittikten sonra hammadde fırında kurutulur.

Hammadde ile aktivasyon kimyasalı; kuru karıştırma, emdirme veya yoğurma işlemlerinden herhangi biriyle bir araya getirildikten sonra karbonizasyon işlemine tabi tutulur. Kimyasal aktivasyon bittikten sonra aktifleştirilmiş karbon asit ile yıkanır ve daha sonra su ile yıkanarak üretilen aktif karbonun temas ettiği akışkanı kirletmesi önlenmiş olur (Vural, 2007).

Fiziksel aktivasyona oranla, kimyasal aktivasyon daha basit bir yöntem olup daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Ürün veriminin yüksek olması, daha geniş gözenek yapıda aktif karbon eldesi, işlemin tek basamakta gerçekleşmesi ve aktivasyonda kullanılan kimyasal reaktifin, örneğin çinko klorür ($ZnCl_2$) ve fosforik asitin (H_3PO_4) geri kazanılabilmesi yöntemin önemli avantajlarından (Kinoshita, 1988).

2.6. Aktif Karbon Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

Gerek fiziksel ve gerekse de kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonlar, aşağıda farklı alt başlıklarla verilen karakterizasyon testlerine tabi tutularak karakterize edilirler.

2.6.1. BET Yüzey Alanı

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Aktif karbonun yüzey alanı BET (Brunauer-Emmet-Teller) yöntemi ile belirlenir. Bu yöntemde adsorplanan madde olarak genellikle azot ya da helyum gazları kullanılır. BET, gazların katı malzemelerin

yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntem olup, gazın bir katı yüzeyinde tek tabakalı fiziksel adsorpsiyonunu prensip alır. Farklı basınçlarda katı numune yüzeyine adsorbe olan gaz karışımı miktarlarından sonuca gidilir. BET cihazından numunenin gözenek hacmi, porozitesi ve aktif yüzey alanı hakkında detaylı bilgiler elde edilebilmektedir. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür (Müller ve Mehnert, 1997).

Aktif karbonların yüzey alanları aktivasyon ve karbonizasyon işlemlerine bağlıdır. Tipik BET yüzey alanı 400-1500 m²/g arasındadır. 400 m²/g, hammaddenin düşük dereceli, 1500 m²/g ise yüksek dereceli aktivasyonunu temsil etmektedir.

Hammaddenin türüne bağlı olarak üretilen aktif karbonların yüzey alanları birbirinden farklılık gösterir (Döngel, 1997).

Aktif karbonların yüzey alanları genellikle gaz adsorpsiyon yöntemlerine göre hesaplanır. Burada esas olarak; aktif karbon iç yüzeyini tek bir tabaka ile kaplamak için gerekli molekül sayısının bulunması gerekir. Eğer bu büyüklük tek bir molekülün adsorpsiyonu ile işgal edilen alanla çarpılırsa, yüzey alanı elde edilir.

BET yönteminde, aktif karbonun sıvı azot adsorpsiyon kapasitesi farklı basınçlarda ölçülür. Sıvı azotun adsorpsiyonu BET eşitliği ile hesaplanır. BET yöntemi toplam yüzey alanından ziyade spesifik yüzey alanını temsil eder. BET yöntemiyle 5 Å'dan büyük olan gözeneklerin oluşturduğu yüzey alanı ölçülebilmektedir.

Aktif karbonların BET ve DFT(Density Functional Theory) plus analizleri yardımı ile,

1. BET yüzey alanı
2. Langmuir yüzey alanı
3. İç ve dış yüzey alanları
4. Gözenek hacimleri (makro, mezo, mikro hacim)
5. Gözenek çapı
6. İzoterm tipi
7. Gözenek boyut dağılımı, gibi yüzey özellikleri kolaylıkla belirlenmektedir (Webb ve Orr, 1997).

Kullanılan yöntemlerden birtanesi de oda sıcaklığında (10-25 °C) karbondioksit adsorpsiyonudur. Bu yöntemle elde edilen ölçümler diğer yöntemlere göre daha büyüktür

ve tüm yüzeylere CO₂ girmektedir. CO₂ adsorpsiyonu ile toplam yüzey alanı ölçülmektedir (Gürdal ve Yalçın, 1992).

2.6.2. Aktif Karbonun Gözenek Dağılımı (Porozitesi)

Aktif karbonların gözeneklilik yapısına bağlı olarak adsorplama özellikleri artar (Köseoğlu, 2005). Bir katının yüzeyine maksimum ölçüde madde adsorplanabilmesi için, maksimum gözenekliliğe sahip olması gerekmektedir. Aktif karbon çok fazla gözenek içeren adsorbentlerin başında gelmektedir (Şen, 2009).

Aktif karbondaki gözenek oluşumu aşağıdaki adımları içermektedir;

Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla öncelikle H₂O, CO₂, CH₄, CH₃OH gibi küçük moleküller uzaklaşmaktadır. Bu çıkan küçük moleküllerin yerine mikro gözenekler oluşmaktadır. Gaz halinde uzaklaşan maddeler, katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikro kanallar açarlar. Bu esnada çapraz bağlı selülozik ana yapı asla erimez. Karbonizasyon sıcaklığı artırıldığında, tek karbon atomların hareketiyle hexagonal düzenlenmiş karbon atomları oluşur ve bu ilk karbon yapısıdır. Sıcaklık artışının baskın etkisiyle selüloz yapısı karbon yapısına dönüşür, böylece karbon olmayan atomların sistematik olarak uzaklaştırılmasıyla selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafitik yapıya dönüşür. Fakat bu süreç mükemmel değildir ve karbon yapısı ilk şekillendiğinde birçok hata içermektedir. Oluşan karbon yapısı tabakalı değildir ve bu yüzden paralelliği yoktur. Selülozik yapının parçalanması ve karbon yapısı olarak yeniden düzenlenmesinde her ana polimer farklı bir tepkime izler (Aygün, 2002).

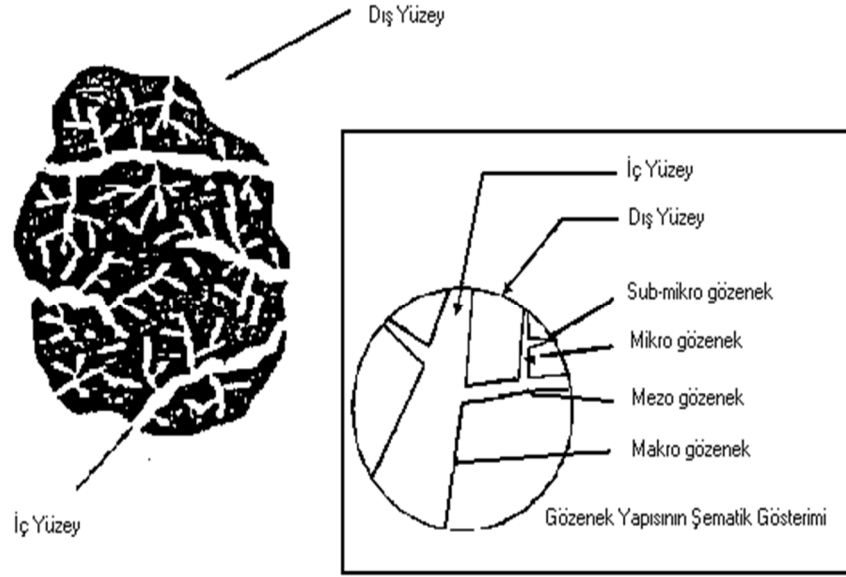
Gözenekli malzemelerin farklı gözenek yapılarına sahip olmaları ve çoğunlukla tek tip gözenek yapı göstermemeleri, mikro, mezo ve makro gözeneklerin mevcudiyeti gibi nedenlerle, gözenekli katı malzemelerin gözenek yapılarının belirlenmesinde çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlere; *t*-plot yöntemi, Dubinin Radushkevich (DR) denklemi, Dubinin Astakhov (DA) denklemi, Horvath-Kawazoe (HK) denklemi, Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) yöntemi ve DFT (Density Functional Theory) yöntemi örnek olarak gösterilebilir.

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

1. Makro gözenekler ($r > 25$ nm)
2. Mezo gözenekler ($1 < r < 25$ nm)
3. Mikro gözenekler ($0,4 < r < 1$ nm)

4. Submikro gözenekler ($r < 0,4$ nm) olarak sınıflandırılmaktadır.

Şekil 2.4'te aktif karbonda bulunan gözenekler hakkında bilgi verilmiştir.



Şekil 2.4. Aktif karbonun gözenek yapısı

Mikro gözenekler moleküler boyutlara sahiptir ve etkili yarıçapları 2 nm'nin altında olmaktadır. Bu gözeneklerde adsorpsiyon, hacim doldurma yoluyla gerçekleşir ve kılcal yoğunlaşma gerçekleşmemektedir. Bu gözeneklerdeki adsorpsiyon enerjisi mikro gözeneklerin zıt duvarlarında adsorpsiyon kuvvetlerinin örtüşmesinden dolayı daha geniş olan mezo gözenek veya gözeneksiz yüzeylere kıyasla daha fazladır. Mikro gözenekler genellikle 0,15- 0,7 cm³/g gözenek hacmine sahiptir.

Mezo gözenekler, aynı zamanda geçişken gözenekler olarak da adlandırılırlar, 2–50 nm aralığında değişen etkin boyutlara sahiptirler, hacimleri 0,1– 0,2 cm³/g arasında değişir. Adsorpsiyonun büyük ölçüde gerçekleştiği gözeneklerdir.

Makro gözeneklerin, adsorbatın yüzey alanına katkısı çok az olduğundan dolayı ve 0,5 m²/g geçmediğinden adsorpsiyon prosesinde kayda değer bir önemi yoktur. Makro gözenekler, 50 nm'den daha geniş etkin yarıçapa sahiptir ve gözenek hacmi 0,2–0,4 cm³/g arasındadır (Bansal ve Goyal, 2005).

Gözenek hacmi, yoğunluk, aşınma dayanımı, sertlik ve tane boyut dağılımı gibi özellikler de önemlidir. Tane boyutunun artmasıyla adsorpsiyon hızı artar. Yani adsorpsiyon hızı tane boyutuyla doğru orantılıdır. Tane boyutunun küçülmesi basınç düşüşüne neden olmaktadır (Akikol, 2005).



Şekil 2.5. Aktif karbondaki gözeneklerin hacim dağılımı

Şekil 2.5'te görüldüğü gibi yükseklikleri birbirinden farklı üç maksimum nokta mevcuttur. Aktif karbondaki gözenek boyut dağılımı ve toplam gözenek hacmi büyük ölçüde piroliz ve aktivasyon şartlarına bağlı olarak değişmektedir.

2.6.2.1. Gözenek boyut dağılımı ölçümleri

Aktif karbonların gözenek boyut dağılımlarını belirlemek için gaz adsorpsiyonu (azot veya CO₂), civa porozimetresi, helyum veya diğer sıvıların yoğunluğu veya elektron mikroskobu gibi farklı yöntemler uygulanmaktadır.

Mikro gözenekler gaz veya buhar adsorpsiyonu ile belirlenir.

Mezo gözenekler genellikle civa porozimetresi ve elektron mikroskopisi vasıtasıyla karakterize edilir. Civa porozimetresindeki prensip, çeşitli sıcaklıklarda basınç değişimleri ile katılar içine nüfuz eden cıvanın hacminin belirlenmesidir. Elektron mikroskobu ile ise gözeneklerin geometrik özellikleri belirlenmektedir.

Makro gözenekler ise civa porozimetresi ile karakterize edilir (Döngel, 1997).

2.6.3. Elementel Analiz

Elementel analiz, örneklerde bulunan organik ve anorganik maddelerin yapısında bulunan karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürt (S)'ün aynı anda tayinine yönelik bir analiz türüdür.

2.6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Bir aktif karbonun gaz ya da sıvı fazdan çeşitli molekül ya da iyonları adsorplama yeteneği, onun kendine has çok çeşitli şekillerde ve boyutlarda eşsiz gözenekliliğinden kaynaklanır. Başlangıç maddesi ve aktivasyon ajanının farklılığının yanında, üretim şartlarının değişmesi ile çok değişik gözenek yapılarında aktif karbonlar üretilir. Bu karbonların yüzey yapıları ve gözeneklilikleri, özellikle mikrogözeneklerin yapısı, şekli ve yüzeydeki dağılımlarının nasıl olduğu SEM ile resimleri çekilerek görüntülenebilir. Böylece bir adsorbanın yüzey yapısı hakkında bir ön fikir elde edilebilir. Ayrıca aktif karbon üretimi esnasında çeşitli aşamalarda alınan karbonların SEM fotoğrafları çekilirse, yüzey oluşumları ve gelişimleri (yüzey morfolojisi) takip edilebilir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

2.6.5. Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz, “kontrollü bir şekilde ısıtılan bir maddenin veya tepkime ürününün fiziksel bir özelliğinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup teknik” olarak tanımlanmaktadır. Bu fiziksel işlemlerden bazıları erime noktası, kaynama noktası, dehidrasyon noktası, izomer geçiş noktasıdır. Değişken parametreler ısıtma hızı ve belirli bir sıcaklıkta tutma süresi olmaktadır. Isıtma hızı farklı sıcaklık bölgelerinde farklı olabilmektedir. Tarama sıcaklığı 20-1200 °C arasındadır. İnorganik ve organik maddeler, polimerler, metaller ve metal alaşımları ısı analiz yöntemleri ile incelenmektedir.

Termal analiz yöntemleri, maddelerin yapı analizinde, safsızlıkların kontrolünde yaygın olarak kullanılmaktadır (Keattch ve Dollimore, 1975).

Maddenin bileşimi konusunda en doğru sonuçları veren ve yaygın olarak kullanılan termal analiz yöntemleri; DTA (Differential Thermal Analysis), TG (Thermogravimetry) ve DTG (Derivative Thermogravimetry)’dir.

2.6.5.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütleinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Sonuçta elde edilen sıcaklık - kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir.

Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, iyi bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmuştur.

Kullanılan numune miktarı 5 mg ile 50 mg arasında değişmektedir. Örneğin koyuluğu özel örnek kabı ortamda oluşacak gazları adsorplamamalıdır ve hiç bir şekilde kataliz etkisi taşımamalıdır. Bu örnek kabı terazinin içerisine yerleştirilir. Terazinin örnek koyulan kısmının dışındaki diğer bütün kısımları fırından izole edilmiştir. Terazi kolları elektromıknatısın kolları arasına yerleştirilmiş bir kola tutturulur. Elektromıknatıstan geçen akım elektrik sinyali olarak kaydedilir.

Örneğin oksijenle teması sonucunda oluşacak olan yanma olayını engellemek için sistemden azot veya argon gazı geçirilmelidir. Ayrıca fırın içerisinde oluşan parçalanma ürünlerinin fırın içerisinde kalması, parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olur. Bu nedenle de sistemden sürekli inert gaz geçirilerek fırının içi temizlenmelidir. Böylece parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlar ve biter.

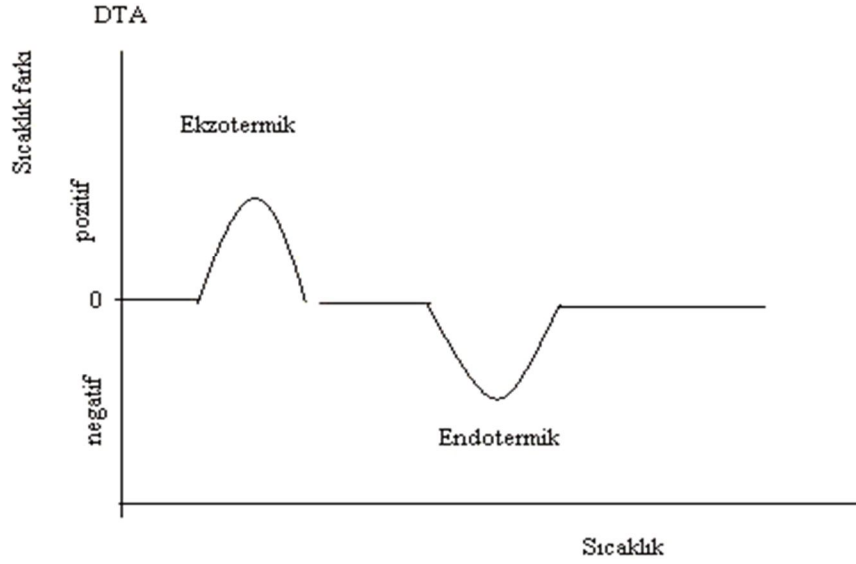
Bu yöntemin kullanım alanı diğer yöntemlere göre daha sınırlıdır. Sıcaklık artışı ile kütle kaybı tespit edilebilir. Bu nedenle sadece örnekte meydana gelebilecek oksitlenme, buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi reaksiyonları inceleyebilir. Polimer maddeler için uygun bir yöntemdir. Polimerin parçalanma mekanizması hakkında bilgi verebilir.

Termogravimetrik analize alternatif olarak TGA eğrilerinin birinci türevi zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. Bu değerler de kütle değişimini gösterir. Bu eğrilere DTG eğrileri adı verilir. TGA ölçümünün sonunda kütlenin ya da % kütlenin zamana ya da sıcaklığa karşı grafiği TGA eğrileri olarak görüntülenebilir. Kütle değişikliği numunenin birkaç farklı yoldan malzeme kaybıyla ya da onu saran ortamla reaksiyona girmesiyle oluşur. Bu oluşumda TGA eğrilerinde bir adım şeklinde ya da DTG eğrilerinde bir doruk noktası şeklinde oluşur.

2.6.5.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu yöntemde numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılır. Sıcaklık düzgün bir şekilde artırılır. TG'deki gibi sadece kütle kaybına bağımlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır. Isının absorblandığı veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir. Fiziksel olarak adsorbsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorbsiyon, süblimleşme, erime ve

buharlaşma olayları ise endotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir (şekil 2.6).



şekil 2.6. Diferansiyel termal analiz şekli

Diferansiyel termal analiz yöntemi inorganik maddelerin silikatların, killerin, oksitlerin, seramiklerin incelenmesinde; organik maddelerin erime, kaynama ve parçalanma sıcaklıklarının bulunması amacıyla ve polimerlerde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değışikliklerin incelenmesi amacı ile de kullanılmaktadır (şekil 2.7).



şekil 2.7. Bir polimerin bozunma ısılarına kadar ısıtıldığı termogram

2.6.6. FT-IR (Frouier Transform İnfrared Spektroskopi) Analizi

Frouier transform spektroskopisi, elektromanyetik radyasyon ya da diğ er tip radyasyonlar kullanılarak, radyoaktif kaynakların ısısal farklılıklarını temel alarak, ölçüm yapılan bir yöntemdir. Bu yöntemde   rneğ e gönderilen ışık ile adsorbe edilen radyasyon, spektrumlar halinde ekrana yansımaktadır.

IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve c  zelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. Bileşiğ in alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğ una dair bir bilgi edinebiliriz. Bu yöntem tek başına c  ok aydınlatıcı olmamaktadır. Diğ er spektroskopik yöntemlerde destekleyici olarak kullanılmalıdır. Bu spektroskopik yöntemler; optik spektroskopi, infrared spektroskopisi, nükleer manyetik rezonans ve elektron dönme rezonans spektroskopisi olarak sayılabilir. IR spekturumunda $3600-1200\text{ cm}^{-1}$ arasını kapsayan bölge foksiyonel grup bölgesi, $1200-600\text{ cm}^{-1}$ arasını kapsayan bölge ise k  c  k yapısal değ işiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır (G  ndoğ du, 2010).

Aktif karbonun yüzey yapısının belirlenmesi ve fonksiyonel grupların incelenmesinde, FT-IR tekniğ i oldukça fazla kullanılmaktadır. Aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesinde önemli olan fonksiyonel gruplar karbonil, karboksil ve hidroksil gruplar olmaktadır. FT-IR spektroskopisinde gözlenen pikler yardımı ile dalga boyu aralıkları dikkate alınarak hangi fonksiyonel grupların etkin olduğ u belirlenebilmektedir (Bansal ve Goyal, 2005).

2.6.7. Boehm Titrasyonu

Aktif karbonların yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde Boehm titrasyonları yaygın olarak kullanılmaktadır.

Boehm titrasyonu ile yüzeydeki asidik ve bazik gruplar NaHCO_3 , Na_2CO_3 ve NaOH c  zeltileri ile yapılan titrasyon işlemleri ile belirlenebilmektedir. Bu amaçla; aktif karbon yaklaşık $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de inert gaz altında temizlenir, oda sıcaklığ ına kadar soğutulduktan sonra hava veya sulu asite maruz bırakılır. Karboksil gruplar, laktonlar, laktoller ve fenolik hidroksil grupları asidik yüzey gruplarının varlığ ına neden olmaktadır. Bu grupları belirlemek için NaOH , NaHCO_3 ve Na_2CO_3 '  n her   c  yle titrasyon yapılır ve titrasyonlarda harcanan reaktiflerin aralarında fark bulunduğ u durum fenolik grupların

varlığını gösterir. Basit bir şekilde, aktif karbonlar bazların aşırısı ile karıştırılır, belirli bir temas süresi sonrasında nötralize olmayan baz geri titrasyon ile belirlenir (Boehm, 2002).

2.6.8. Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli, taneler arasındaki itme veya çekme kuvvetlerini etkileyen elektriksel potansiyel farklarını göstermektedir. Zeta potansiyel ölçümü, dağılma mekanizmaları ile ilgili ayrıntılı bilgi verir ve elektrostatik dağılma kontrolünün anahtarıdır. Belli bir yükteki tane, süspansiyon içerisindeki karşı yükteki iyonları çeker, sonuç olarak, yüklü tanenin yüzeyinde güçlü bir bağ yüzeyi oluşur ve daha sonra da yüklü tanenin yüzeyinden dışa doğru yayılmış bir yüzey oluşur. Yayılmış bu yüzey içerisinde "kayma yüzeyi" diye adlandırılan bir sınır bulunur. Yüklü tane ve onun etrafında bulunan iyonların kayma yüzey sınırına kadar olan kısım tek bir parça olarak hareket eder. Bu kayma yüzeyindeki potansiyel, zeta potansiyeli olarak isimlendirilir ve hem tanenin yüzey yapısından hem de içinde bulunduğu sıvının içeriğinden etkilenir. Tanelerin polar sıvılar içerisindeki davranışlarını yüzeylerindeki elektrik yükü değil, zeta potansiyel değerleri belirler (Döşemen, 2009).

2.6.8.1. Sıfır Yük Noktası (pH_{zpc})

Bir oksit üzerindeki yüzey yükü, potansiyel belirleyici iyonların adsorpsiyon yoğunluğu ile belirlenmektedir. Yüzey yükünün sıfır olduğu noktada potansiyel belirleyici iyonun aktifliği, mineralin *sıfır yük noktası* olarak adlandırılır ve bu noktadaki pH, elektrolit konsantrasyonundan bağımsızdır. Sıfır yük noktası değerinin altındaki pH'lar da katının yüzeyi pozitif işaretli, bunun üstündeki pH'larda ise yüzey negatif işaretlidir (Kelly ve Spottiswood, 1982; Doğan, 2001).

2.7. Aktif Karbonun Türleri

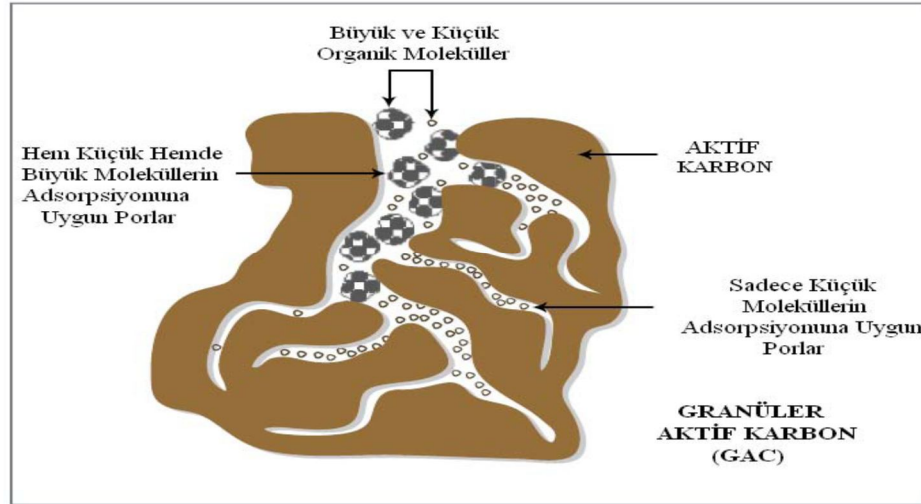
Aktif karbonlar, kullanım yeri ve amacına göre farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır. En yaygın sınıflandırma şekilleri aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

2.7.1. Toz aktif karbon (PAC)

Karbon içeren materyallerin kimyasal aktivasyonu sonucu toz haldeki aktif karbonlar üretilmektedir. Baskın olarak 0.18 mm'den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Bu tip aktif karbonun geniş yüzey alanı ve küçük yayılım mesafesi vardır. Çözelti fazı adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. Kullanımı oldukça kolaydır. Bu gruba giren aktif karbonlar, tıbbi uygulamalar, renk giderme ve atık suların temizlenmesi işlemlerinde en çok kullanılan aktif karbon türleridir (Uzun, 2008).

2.7.2. Granüler aktif karbon (GAC)

Tanecik boyutu 0.2-5 mm arasında, düzensiz şekilli olan aktif karbonlardır. Tozaktif karbona göre daha büyük tanecik boyutuna sahiptirler. Granüler aktif karbonlar, gaz ve sıvı adsorpsiyon uygulamalarında tercih edilir (Türkyılmaz, 2011). Granül aktif karbonların kullanım alanı toz aktif karbonlar kadar geniş değildir ama geri kazanımı daha yüksektir (Gündoğdu, 2010).



Şekil 2.8. Granüler aktif karbonun gözenek yapısı (Sarıcı - Özdemir, 2008).

2.7.3. Pelet aktif karbon

Basınçla sıkıştırılmış ve 0.8–5 mm çapında silindirik yapıdadır. Düşük basınç düşüşü sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır (Küçükgül, 2004).

2.7.4. Küresel aktif karbon

Katran, naftalin ve tetralin içerisinde eritilerek küreler elde edilmektedir. Bu küreler nafta çözücüsü ile temas ettirilmekte ve naftalin ekstrakte edilmektedir. Bu şekilde gözenek yapısı oluşturulmaktadır. Bu gözenekli küreler ağırlıkça % 30 oksijen içeren oksidasyon gazlarının varlığında 373-673 K arasındaki bir sıcaklığa ısıtılmaktadır. Katran küreler, oksijenin % 10'unu kimyasal olarak adsorblar. Okside küreler, amonyak ile 423-973 K sıcaklıkları arasında ısıtılır. Daha sonra CO₂ veya buharla aktive edilir. Bu karbonların yüksek mekanik dayanıklılığı vardır ve SO₂, NO₂ adsorpsiyon kapasitesi çok yüksektir (Katori vd., 1977; Nagai vd., 1975).

2.7.5. Emprenye aktif karbon

İyot, gümüş, alüminyum, magnezyum, çinko, demir, lityum, kalsiyum, ketonlar, tersiyer aminler içeren karbonlar kullanılarak hazırlanırlar. Örneğin; iyotla emprenye edilmiş aktif karbonlar, gazlardan SO₂ ve H₂S'in uzaklaştırılmasında soğurgan olarak kullanılmaktadır (Uzun, 2008).

2.7.6. Polimer kaplanmış aktif karbon

Pürüzsüz ve geçirgen bir “biocompatible” polimeri, gözenekli karbonların etrafına ince tabaka halinde kaplanarak elde ettikleri aktif karbondur (Fennimore vd., 1978).

2.8. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Aktif karbon yüksek adsorplama kapasitesinden dolayı adsorpsiyon proseslerinde en çok kullanılan materyaldir. Başlıca kullanım alanları şu şekildedir:

1. Gazlardan SO_x ve NO_x'lerin uzaklaştırılmasında,
2. Gaz maskelerinin yapımında,
3. Çözeltilerde renk giderilmesinde,
4. Gaz tepkimelerinin katalizinde,
5. Renk ve koku gibi istenmeyen maddelerin içme suyundan uzaklaştırılmasında,
6. Atık suların arıtılmasında,
7. Çözücülerin geri kazanılmasında,
8. Sulu çözeltilerin renk ve kokularının giderilmesinde,

9. Çözücü buharlarının elde edilmesinde,
10. Tıp ve eczacılık alanında,
11. Hidrometalurjide (Şen, 2009).

2.8.1. Sıvı faz uygulamaları

Sıvı fazda kullanılan aktif karbonların kullanım amaçları iki ana gruba ayrılır:

1. Kötü renk, koku, tat veren, kristalleşmeyi engelleyen ve köpük yapıcı olan maddelerin uzaklaştırılması amacıyla,
2. Çözeltileri konsantre etmek veya çözeltilerden katı maddeleri adsorbe ederek kazanmak amacıyla (Ekici, 2007).

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar gaz faz uygulamalarında kullanılanlara göre farklılık göstermektedir. Bu türdeki aktif karbonlarda makropor hacmi önemli oranda fazladır. Bu da sıvıların mezo ve mikroporlara hızlı nüfuziyetini sağlamaktadır. Büyük porlar aynı zamanda büyük moleküllerin adsorpsiyonunu önemli oranda artırmaktadır. Sıvı faz adsorpsiyonunda kullanılan aktif karbonlar granül, toz veya şekilli formlarda olabilmektedir. Granül veya şekilli aktif karbonlarda partikül boyu 0.3-3.0 mm arasındadır. (Ullman, 1986). Sıvı faz uygulamaları için üretilen aktif karbonların % 60'ı toz formundaki aktif karbonlardan oluşmaktadır (Akikol, 2005).

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların yaklaşık % 24'ü içme suyu iyileştirmede kullanılmaktadır. Günümüzde içme suyu kaynaklarının çoğu çevresel etkiler başta olmak üzere bakteri, virüs, bozunmuş bitki örtüsü, halojenli maddeler, pestisitler ve pek çok uçucu organik madde ile kirlenmiş durumdadır. İçme suyundaki koku ve tat probleminden dolayı dezenfeksiyon işlemlerinde fazla miktarda klor kullanılması, çoğu kez suyun özelliklerini daha da kötüleştirmiştir. Su, 1 mg/litre'den daha az derişimde doğal ve doğal olmayan organik bileşikler içerebilir. Bu bileşikler, suyun klorla dezenfeksiyonu aşamasında klor ile tepkimeye girerek oldukça karmaşık ve tehlikeli bileşikler oluşturmaktadır. Örneğin, amonyak ve hümik asitlerin sebep olduğu sudaki kahverengi rengi gidermek için klorla yapılan dezenfeksiyonda, fenol, klor ile tepkimeye girerek klorofenollere dönüşür. Yine fazla klor kullanımında uygun pH ve yüksek sıcaklıkta THM (trihalometan) oluşumu artmaktadır. İçme suyu iyileştirmede yaygın olarak kullanılan havalandırma, kimyasal oksidasyon ve aktif karbonla fiziksel adsorpsiyon yöntemlerinden en etkilisi aktif karbonla yapılan adsorpsiyondur (Gündüzoğlu, 2008).

Aktif karbonların % 21' i ise şeker ve mısır şurubu saflaştırılmasında kullanılmaktadır. Şeker pancarı ve şeker kamışı suyundan elde edilen şeker liköründe renk giderme ve hoş olmayan tat ve koku, aktif karbonla uzaklaştırılmaktadır (Ulmann, 1986).

Aktif karbon sularda bulunan organik kökenli maddelerin pek çoğunu büyük verimlerde giderebilmektedir. Bu nedenle diğer arıtma sistemlerine üstünlük sağlamaktadır. Özellikle günümüzde kullanımı yaygınlaşan pestisitler, herbisitler gibi zehirli maddelerin nehir, deniz ve göllere karışarak oluşturduğu kirliliğin önlenmesi için aktif karbon gelecekte daha da önem kazanacak bir malzemedir. Aktif karbon sadece organik maddelerin uzaklaştırılmasında değil, birçok inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır (Eryıldız, 2010).

Günümüzde aktif karbonlar altının geri kazanımında da kullanılmaktadır. Altın teknolojisi hakkında birçok bilgi patentlidir. Ancak genel olarak altın, siyanürle muamele edilerek $Au(CN)_2$ halini almaktadır. Altının geri kazanımı, sıvı fazdan siyanür hamurunun aktif karbon ile muamelesi ile altının adsorpsiyonu şeklinde sağlanmaktadır (Gündoğdu, 2010). Aşağıdaki tabloda aktif karbonların sıvı faz uygulamaları özetlenmiştir (Tablo 2.4).

Tablo 2.4. Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları (Seydioğlu, 2009).

Endüstri	Tanımı	Tipik kullanımı
İçilebilir su işlemleri	Granül aktif karbon filtre olarak kullanılır	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması, kötü koku ve tadın giderilmesi
Alkolsüz içecekler	İçilebilir su işlemleri, klor ile sterilizasyon	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve klorun giderilmesi
Altının geri kazanımı	Liç işlemleri	Sodyum siyanitte çözünmüş altının geri kazanımı
Petrokimya	Kullanılan buharın temizlenmesi	Yağ ve hidrokarbonların uzaklaştırılması
Yer altı suları	Yeraltı sularındaki istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması	Kloroform, tetrakloroetilen ve trikloroetan içeren adsorplanabilir organik halojenlerin ve toplam organik halojenlerin azaltılması
Endüstriyel atıksular	İşlemler sırasında açığa çıkan suların çevre için uygun hale getirilmesi	Biyolojik oksijen içeriğinin, kimyasal oksijen içeriğinin ve toplam organik halojenlerin azaltılması
Yüzme havuzları	Organik içeriklerin uzaklaştırılması için ozon enjektisi	Kloramin seviyesinin kontrolü ve kalan ozonun uzaklaştırılması
Yarı iletkenler	Yüksek saflıkta su	Toplam organik karbonun azaltılması
Alkoller	İçilebilir su işlemleri	Fenol ve trihalometanların uzaklaştırılması

2.8.2. Gaz faz uygulamaları

Gaz faz uygulamalarında, sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlardan daha sağlam ve yüksek yoğunluğa sahip granül halde veya şekillendirilmiş aktif karbonlar kullanılmaktadır. Gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlarda bulunan küçük gözenekler, gazlar ve organik buharlar için seçicilik ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Gaz faz uygulamaları, toplam aktif karbon kullanımının % 20'sini oluşturmaktadır (Akikol, 2005).

Gaz faz için kullanılan aktif karbonların kullanım alanları başlıca üç gruba ayrılabilir: Çözücülerin geri kazanımı, gaz saflaştırma ve ayırma, katalitik uygulamalardır (Kirk-Othmer, 1971). Tablo 2.5'te aktif karbonların gaz faz uygulamaları gösterilmiştir.

Tablo 2.5. Aktif karbonların gaz faz uygulamaları

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

2.9. Aktif Karbonun Tüketimi

Aktif karbonun tüm formlarının dünya genelinde yıllık üretiminin 300.000 - 400.000 ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Toplam miktarın yaklaşık % 55'i toz, % 35'i granüler, % 10'u pellet formundadır. Toplam üretimin % 80'i sıvı faz uygulamalarında, % 20'si ise gaz faz uygulamalarında kullanılmaktadır (Patrick, 1995).

Türkiye'de aktif karbon tüketimi diğer birçok ülkelerde olduğu gibi giderek yaygınlaşmaktadır. Ancak ihtiyacın tamamının yurt dışından karşılanması ve malzemenin

fiyatının dolara endeksli olması Türkiye'nin içinde bulunduğu mevcut ekonomik şartlarda üretimini zorunlu bir hale getirmektedir.

Aktif karbonların kullanım alanlarına göre çeşitli ülkelerdeki yüzde tüketimleri Tablo 2.6'da verilmiştir (Köseoğlu, 2005).

Tablo 2.6. Aktif karbonların ülkelere göre tüketim alanları ve yüzdeleri

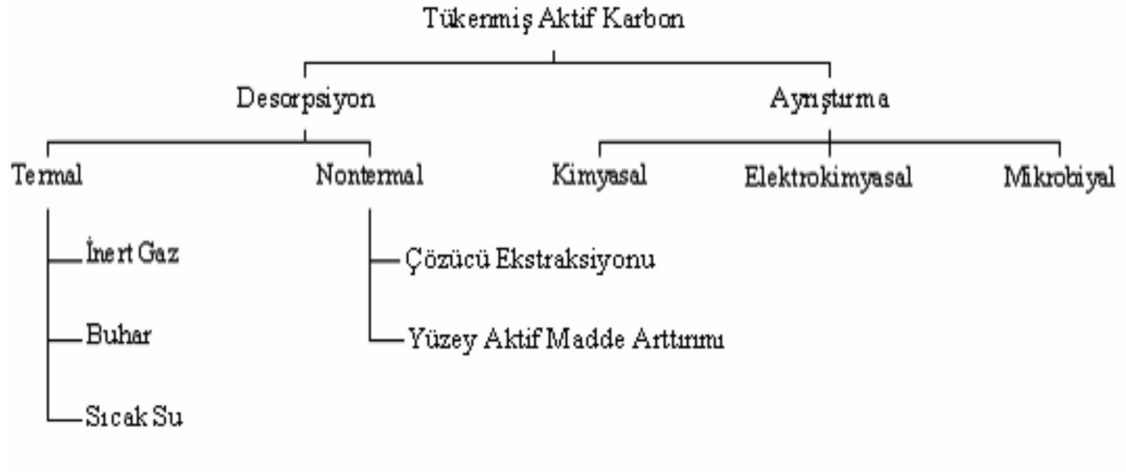
Kullanım alanları	İngiltere %	Rusya %	Almanya %	Çin %	Japonya %	Diğerleri %	Toplam Tüketim (Ton)
Adsorpsiyon	66.1	17.7	3.0	3.8	4.2	5.2	134300
İyon değişimi	56.0	22.6	4.1	4.4	4.9	8.0	38517
Kromatografi	69.6	7.9	4.6	5.5	5.4	7.0	231130
Adsorban	51.1	26.2	3.7	5.1	7.1	6.8	16074
Gaz adsorpsiyonu	61.2	18.9	5.2	3.6	5.0	6.1	8473
Sıvı adsorpsiyonu	68.1	17.7	2.6	3.3	3.4	4.9	4835

2.10. Aktif Karbonun Rejenerasyonu

Çok çeşitli alanlarda adsorplayıcı olarak kullandığımız aktif karbonun gözenekleri zamanla dolar ve adsorplama kabiliyeti yok olur. Böyle bir durumda maliyeti göz önünde bulundurularak karbonlu adsorbent ya atılır ya da rejenerasyon (yenileme) işlemine tabi tutulur. Rejenerasyon işlemi ile aktif karbon yüzeyine tutunan molekül veya iyonlar uzaklaştırılıp aktif karbon defalarca kullanılabilir.

Rejenerasyonun birinci amacı kullanılmış adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini yeniden düzenlemek ve ikinci amacı adsorblanan fazda değerli bileşenler varsa onların geri kazanılmasıdır.

İlk ticari boyutlu granül aktif karbon rejenerasyonu 1828 yılında gerçekleşmiştir. Hayvan kemiklerinden yapılmış kullanılmış aktif karbon şeker fabrikasında yakılarak rejenere edilmiştir. Modern anlayışta rejenerasyon daha fazla karbon kaybını önleyerek ve aktif karbonun yüzeyi değişmeksizin adsorpsiyon kapasitesinin yenilenmesine yardımcı olur. Yıllardan beri çeşitli rejenerasyon teknikleri ileri sürülmekte, değerlendirilmekte ve uygulanmaktadır (Sheintuch ve Matatov-Meytal, 1999). Genelde uygulanan bu yöntemler Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Aktif karbon rejenerasyon yöntemleri (Güngör, 2010).

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, çözelti ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin bir katı absorbentin yüzeyine transferine dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan bir ayırma işlemidir (Treybal, 1981; Sarıkaya, 1993).

Adsorpsiyon, adsorbentin yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından kaynaklanır. Adsorpsiyonda rol oynayan kuvvetler, katı yüzeyi ile diğer fazlar arasında adsorplanan maddenin konsantrasyon, basınç ve elektrostatik yüklerinin farklı olmasından meydana gelen kuvvetlerdir. Katı yüzeyindeki atom veya moleküllerin denkleşmemiş kuvvetleri tarafından çözeltide çözünmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilirken, bu yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bunun sonucu olarak çözeltide çözünmüş maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir (Berkem ve Baykut, 1980).

Çözünmüş maddenin katı yüzeyinde tutunması için, çözünmüş maddenin çözeltiden alınması, çözünenin katı yüzeyinden uzaklaşması ve çözünmüş maddenin yüzeye bağlanması gerekir. Bu bağlanmada yüzeyde tutunan maddeye adsorplanan, yüzeye çeken maddeye de adsorbent veya adsorplayıcı denir.

Uygulamada iki tür adsorpsiyon olayı ile karşılaşılır. Bunlardan biri fiziksel adsorpsiyon diğeri ise kimyasal adsorpsiyondur.

3.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon türleri genel olarak, fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon, iyonik ve biyolojik adsorpsiyon olmak üzere dört ana grupta toplanabilir. Fiziksel adsorpsiyon Van Der Waals kuvvetlerinin etkisiyle oluşur. Kimyasal adsorpsiyonda ise madde ve adsorban arasında kimyasal bağlar meydana gelir. Değişim (iyonik) adsorpsiyona elektriksel çekim kuvvetleri yol açar. Özellikle 1980'den sonra bir taşıyıcı üzerinde tutulan mikroorganizmalar tarafından çeşitli iyonların tutulması ile biyolojik adsorpsiyon oluşmaktadır (Özkan, 2003).

3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilmekte ve denge çok kolay bir şekilde kurulmaktadır. Yani kimyasal bağların oluşumundan ziyade sürekli dipol, zorlanmış dipol ve kuadrupol etkileşmelerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımıyla

olan fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals veya ikincil Valens kuvvetlerini içermektedir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona “Van der Waals adsorpsiyonu” da denilmektedir. Van der Waals kuvvetleri, uzaktan etkili olmakla beraber zayıf etkileşimlidir ve bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji yoğunlaşma enerjisi ile aynı mertebededir. Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilirler ve termik hareketler şeklinde dağıtılırlar. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül enerjisini giderek kaybedecek ve sonunda yüzeye bağlanacaktır (Sarıkaya, 1993).

Van der Waals kuvvetleri bakımından adsorpsiyon iki şekilde ele alınır. Adsorplanan madde adsorbanın üzerinde tek moleküllü bir tabaka oluşturacak şekilde tutunmuş ise buna tek moleküllü adsorpsiyon veya tek tabaka adsorpsiyonu, eğer adsorplanan madde çok moleküllü tabaka oluşturacak şekilde tutunmuş ise buna da çok moleküllü adsorpsiyon veya çok tabaka adsorpsiyonu adı verilir (Uçan, 2002).

Tersinir ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşme özelliği nedeniyle fiziksel adsorpsiyon işlemi endüstriyel uygulamalarda sıkça kullanılan bir prosestir. Böylelikle adsorpsiyon sonrasında desorpsiyon işlemi ile adsorban rejenere edilerek bir sonraki kullanıma hazır hale gelmekte ayrıca ortamdan uzaklaştırılan moleküllerin geri kazanımı da mümkün olabilmektedir. Son yıllarda mevcut adsorbanlara alternatif olarak sıkça araştırma konusu olan mikrobiyolojik adsorbanlarla metal iyonlarının ortamlardan uzaklaştırılması çalışmalarında da biosorpsiyon başlığı altında fiziksel adsorpsiyon karşımıza çıkmaktadır (Yuana vd., 2009; Onyancha vd., 2008).

3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasında kimyasal bağların ve genellikle de kovalent bağların oluşmasıyla meydana gelmektedir. Genellikle adsorban yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur ve moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Reaksiyon tek yönlü yani tersinmezdir. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde ve aktivasyon enerjisi yüksektir. Proses sırasında açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal mol⁻¹'dür (Sarıkaya, 1993). Ayrıca bu tip adsorpsiyon oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirmekte ve kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık 200 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal

bağları kırabilecek veya yeni bağ yapabilecek büyüklüktedir (Karakaya, 2008). Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır (Sawyer ve McCarty, 1994).

Birçok durumda kimyasal adsorpsiyon adsorbentin tüm yüzeyinde değil, adsorbentin yüzeyindeki aktif bölgelerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon yüzeydeki aktif bölgelerin belirlenmesi ve yüzey reaksiyon kinetiği çalışmalarında önem kazanır (Çiçek, 2007).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Bütün katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Çözünmüş maddeler Kritik sıcaklık altında bütün gazlar ve sıvılar	Çözünmüş maddeler Bazı kimyasal reaktif gazlar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Etkili olan bağ kuvvetleri	Van der Waals kuvvetleri moleküller arasında etkilidir.	Kimyasal bağ kuvvetleri moleküller içinde etkilidir.
Tersinirlik	Tersinir	Tersinmez
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik yoğunlaşma mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde
Hız (Aktivasyon enerjisi, E_a)	Çok hızlı (Düşük E_a)	Aktif olmayan, düşük E_a Aktif olan, yüksek E_a
Geri dönüşüm hızı (desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Tabaka	Tek tabakalı veya çok tabakalı	Tek tabakalı
Adsorpsiyon ısısı	5-10 kcal/mol	10-100 kcal/mol
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

3.1.3. İyonik (Değişim) Adsorpsiyonu

İyonik adsorpsiyonun temeli elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların adsorban yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunması esasına dayanır. Burada esas olan adsorbanla adsorbat moleküllerinin iyon yükleri ve adsorban molekülünün gözenek yapısıdır. Adsorbanla zıt elektrik yüküne sahip olan iyonlardan yükü fazla olan ve iyon çapı küçük olanlar daha iyi adsorplanırlar. Ortamdaki iyonların eş yüklü olması durumunda daha küçük iyon çapındaki moleküller yüzey tarafından tercih edilirler (Mutlu, 2009).

Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayrım yapılamaz, üçü aynı anda veya art arda görülebilir.

3.1.4. Biyolojik Adsorpsiyon

Son yıllarda önem kazanan biyolojik adsorpsiyon işleminin mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Biyolojik adsorpsiyonda, bir inert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınmasına bağlı olarak hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik degradasyon birlikte gerçekleşmektedir. İntert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınması adsorpsiyonu hızlandırmakta ve işlemin sürekliliğini sağlamaktadır. İntert maddeler, adsorplama sırasında taşınan mikroorganizmayı toksik maddelerin etkisinden korurken, ayrıca toksik maddenin biyodegradasyonu için gerekli ortamı da sağlamaktadırlar (Karakaya, 2008).

3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Karmaşık bir proses olan adsorpsiyonda birçok parametre adsorpsiyon sürecine etkietmektedir. Gerek laboratuvar ölçekli çalışmalarda gerekse endüstriyel uygulamalarda adsorban seçiminde ve sonrasında seçilen adsorbanın optimum çalışma koşullarının tespitinde adsorpsiyon işleminde hangi parametrelerin ne şekilde etkili olduğunun bilinmesi son derece önemli ve gereklidir.

Adsorpsiyonun büyüklüğü;

- pH,
- Adsorbentin yüzey özellikleri (yüzey alanı),
- Sıcaklık,
- Zaman,
- Diğer adsorbatların varlığı,
- Adsorplanan madde,
- Çözücünün özelliklerine bağlı olarak değişmektedir.

Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği çözeltinin pH'sı, adsorpsiyonu etkiler. Çünkü hidrojen ve hidronyum iyonları, oldukça kuvvetli adsorplanırlar. Diğer iyonların adsorpsiyonu, çözeltinin pH'ı tarafından etkilenir.

Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermik olarak gerçekleşen bir tepkime olduğundan, sıcaklık yükseldikçe adsorpsiyon azalır. Sıcaklıktaki küçük değişiklikler, adsorpsiyonda büyük değişikliklere neden olmaktadır.

Adsorplanan madde miktarı adsorbentin spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli ve ince taneli adsorbentlerin daha geniş bir yüzey alanına sahip olması adsorpsiyonu artırmaktadır.

Adsorpsiyonda en önemli faktörlerden biri de adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak, adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekildeki adsorbat-çözeltili arasındaki bağının kırılması ile açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat-çözeltili arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür.

3.3. Adsorban Türleri ve Özellikleri

Atık su arıtımında en çok kullanılan yöntemlerden biri olan adsorpsiyonda kirletici maddeyi uzaklaştırmaya yarayan katı maddeye adsorban adı verilir. Adsorpsiyon olayı düşünüldüğünde gözenekli hemen her katı adsorban olarak kullanılabilir gibi gözükse de endüstriyel ölçekte bir adsorbanın kullanılabilmesi için;

1. Fazla miktarlarda bulunabilmesi,
2. Kolay ve ucuz yöntemlerle elde edilebilmesi,
3. Fiziksel olarak sağlam olup rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilmesi,
4. Adsorpsiyon ortamlarında kararlı yapıda olup, ortam çözücüsü ile kimyasal reaksiyona girmemesi,
5. Ortamdan uzaklaştırılmak istenen ya da geri kazanımı istenen moleküllere karşı yüksek seçicilikte olması gerekmektedir (Aygün, 2002).

Adsorpsiyon işleminde aktif karbon, silika jel, aktif alümina, çeşitli zeolitler, metal oksitler, katalizörler, bazı özel seramikler, doğal ve etkinleştirilmiş killer ve bazı boksitler kullanılabilir. Ayrıca son yıllarda termik santral atığı olan uçucu küller de adsorban olarak kullanılmaktadır. Aktif karbon, kullanılan adsorbanlar arasında en geniş yüzey alanına sahip adsorbanlardan biridir ve bu özelliğinden dolayı atık sulardan çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılması da dahil bir çok sahada uygulama alanı bulmuştur (Gündüzoğlu, 2008).

3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Değişik sıcaklıklarda adsorpsiyon davranışının ve ilgili adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden ilerleyip ilerlemediğinin incelenmesinde termodinamik parametrelerden yararlanılır. Bu parametreler; Gibbs serbest enerjisi (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişimidir.

Belirli bir sıcaklıkta adsorpsiyon prosesinin Gibbs serbest enerjisini belirleyebilmek için önce denge sabiti bulunmalıdır.

$$K_c = X_e / C_e \quad (3.1)$$

K_c = Denge sabiti

X_e = Denge anında giderilmiş olan adsorbat konsantrasyonu (mg/l)

C_e = Denge anında çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/l)

Yukarıdaki denklem yardımıyla bulunan K_c ile Gibbs serbest enerjisi hesaplanır.

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (3.2)$$

Adsorpsiyon sırasındaki standart entalpi değişimi ΔH değeri ve standart entropi değişimi ΔS değerleri Van't Hoff denklemi ile hesaplanmaktadır.

$$\ln K_c = [\Delta S_o - \Delta H_o / T] 1/R \quad (3.3)$$

Burada; R = ideal gaz sabitidir (8.314 J/mol K).

ΔH 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ifade etmektedir.

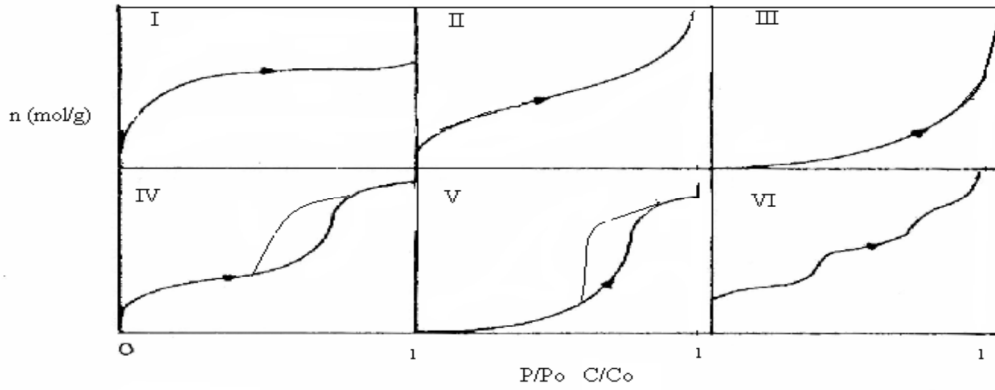
3.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarını, adsorplanan madde derişimine ya da basıncına bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir. İhtiyaç duyulan bilgilerin çoğu adsorpsiyon izotermlerinden elde edildiğinden, izoterm katı-sıvı ara yüzeyindeki adsorpsiyonu

anlatmak için kullanılan bir yöntemdir. Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermlerden anlaşılabilir, ama izotermlerden adsorpsiyon hızı hakkında bir bilgi edinilemez.

Adsorpsiyon süreci ve adsorpsiyon izotermi konusunda birçok çalışma vardır ve

adsorpsiyon izotermi farklı şekillerde sınıflandırılmıştır. Adsorpsiyon izotermi; buhar ve gaz fazdan adsorpsiyon, sıvı fazda tek ve çok bileşenli adsorpsiyon, homojen ve heterojen yüzeyde adsorpsiyon gibi farklı başlıklar altında incelenmiştir. Fiziksel adsorpsiyon süreçlerine ait izoterm Şekil 3.1’de gösterildiği gibi 6 karakteristik sınıfa ayrılmaktadır.



Şekil 3.1. Adsorpsiyon izoterm tipleri

Şekildeki P/P_0 bağıl denge basıncını, C/C_0 ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Burada P_0 doygun buhar basıncını, C_0 ise doygun çözeltinin derişimini gösterir. Bu izoterm tiplerini açıklayacak olursak;

I. Tip: Bu izoterm en sık karşılaşılan izotermidir. Bu izoterm ile mikrogözenekli katıların, kimyasal olarak adsorpsiyonu tanımlanmaktadır. Bu mikrogözeneklerin dolması düşük basınçlarda ($< 0.1 P/P_0$) meydana gelmektedir. Adsorpsiyon yaklaşık $0.5 P/P_0$ tamamlanmaya başlamaktadır.

II. Tip: Bu izoterm tipi gözenekli olmayan ya da gözenek şekilleri farklı olan, katılardaki fiziksel adsorpsiyonu tanımlamaktadır.

III. Tip: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorpsiyon gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

IV. Tip: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine “adsorpsiyon histerizi” denir. Genellikle mikro ve mezogözenekler içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

V. Tip: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir.

VI. Tip: Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

Adsorpsiyon izoterm denklemlerinden bazıları aşağıda sıralanmıştır.

- Langmuir İzoterm Modeli
- BET İzoterm Modeli
- Freundlich İzoterm Modeli
- Temkin İzoterm Modeli
- Gibbs İzoterm Modeli

Bu çalışmadaki deneysel sonuçların yorumlanmasında Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanıldığı için, bu modellere ait ayrıntılı açıklama yapılmıştır.

3.5.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

I. tip izotermelerde belli miktarda adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı (x/m), basınçla veya konsantrasyonla hızla artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan molekülleriyle dolmasıyla yavaş bir artış gösterir. (x/m)' in basınçla veya konsantrasyonla değişimi Freundlich eşitliği olarak bilinen aşağıdaki eşitliklerle ifade edilir.

$$(x/m) = k_f P^{1/n} \quad (3.4)$$

$$(x/m) = k_f C^{1/n} \quad (3.5)$$

Burada; x, adsorplanan madde miktarını, m, kullanılan adsorbentin kütlesini, P, adsorplanan gazın kısmi basıncını, C ise adsorplananın çözeltideki konsantrasyonunu gösterir, k_f ve $1/n$ sabitler olup aşağıdaki şekilde tayin edilebilirler. (3.5) nolu eşitliğin logaritması alınırsa;

$$\ln(x/m) = \ln k_f + 1/n \ln C \quad (3.6)$$

eşitliği elde edilir. $\ln C$ ile $\ln(x/m)$ arasında çizilen grafik bir doğru verir. Bu doğrunun eğimi $1/n$ 'i, kayması da $\ln k_f$ 'yi verir. Freundlich izotermi hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyona uygulanabilir. Ancak bu uygulama dar bir aralık için söz konusudur (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993).

3.5.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir teorisinde, adsorpsiyonda rol oynayan kuvvetlerin kimyasal birleşmeye yol açan kuvvetlere benzediği ileri sürülmektedir. Teoriye göre, bir kristal yüzeyinin bazı bölgelerinde valens kalıntıları olduğu ve adsorplanan atom veya moleküllerin bu bölgelere tutunduğu kabul edilir. Yüzeydeki böyle yerler sadece bir atom veya molekül alabileceğinden adsorplanan tabakanın monomoleküler bir tabaka olduğu düşünülmektedir. Başka bir ifade ile birim gram adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı öyle bir limite erişir ki adsorplayıcı yüzeyi monomoleküler bir tabaka ile kaplanır. Freundlich izotermi bu sonucu açıklayamaz. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, teorik düşüncelerden hareket ederek Langmuir izotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Langmuir şu hususları kabul etmiştir (Adamson 1967; Berkem ve Baykut, 1980; Ruthven, 1984);

1. Adsorplanan tabaka monomoleküler bir tabakadır.
2. Adsorpsiyon dengesi dinamiktir. Yani bir dt zaman aralığında adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyinden ayrılan gaz miktarına eşittir.
3. Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile, desorpsiyon hızı ise daha önce monomoleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzeyle orantılıdır.
4. Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildir.

Bu kabullere göre adsorpsiyondaki denge hali adsorpsiyon hızı ile desorpsiyon hızının eşit olduğu düşünülerek açıklanabilir. θ kaplanmış yüzey kesrini göstermek üzere;

$$\text{Adsorpsiyon hızı, } r_a = k_a P (1 - \theta) \quad (3.7)$$

$$\text{Desorpsiyon hızı, } r_d = k_d \theta \quad (3.8)$$

$$\text{Denge halinde } r_a = r_d \quad (3.9)$$

olduğundan,

$$\theta / (1-\theta) = (k_a/k_d) P = bP \quad (3.10)$$

Bu eşitlikte, b; adsorpsiyon denge sabitidir. Eğer birim gram adsorbentın tek tabaka kapasitesi q_s ise, $\theta = (q/q_s)$ yazılabilir. Bu durumda (2.9) nolu denklem yeniden düzenlenirse;

$$\theta = (q/q_s) = bP/(1+bP) \quad (3.11)$$

veya

$$q = q_s P / [(1/b) + P] \quad (3.12)$$

denklemini elde edilir. Çok düşük basınçlarda $1/b \gg P$ olduğundan son eşitlik

$$q = q_s b P = C'P \quad (3.13)$$

şeklinde yazılabilir ve Langmuir eşitliği Henry izotermi haline gelir. Yüksek basınçlarda $1/b \ll P$ olduğundan, (2.40) eşitliği $q = q_c$ olarak yazılabilir (Ruthven 1984).

Denge sabitini sıcaklığa bağlayan ifade Vant Hoff eşitliği kullanılarak şu şekilde yazılabilir (Ruthven,1984).

$$b = b_0 \exp(-\Delta H_0/RT) \quad (3.14)$$

(2.39) nolu denklemde P yerine C denge konsantrasyonu, q yerine (x/m) ve q_s yerine Q° yazılır ve yeniden düzenlenirse,

$$C/(x/m) = 1/bQ^\circ + C/Q^\circ \quad (3.15)$$

eşitliği elde edilir. Q° , adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g). Son eşitlikte b ve Q° sabitleri $C/(x/m)$ ile C arasında çizilen grafikte elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından bulunur.

3.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Bu olay, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır.

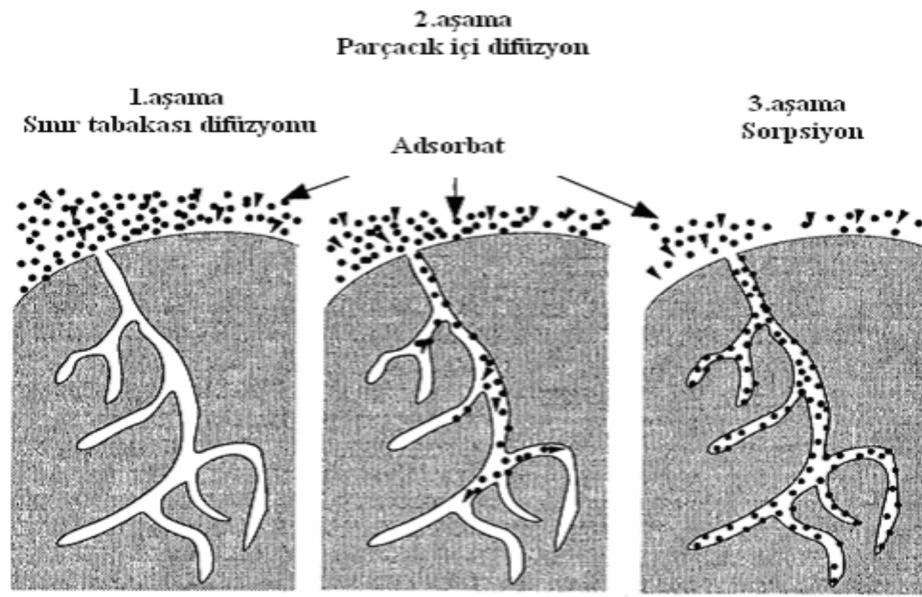
Bir çözeltilde bulunan adsorbatın, adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır (Sawyer ve McCarty, 1978; Tchobanoqlous ve Stensel, 2003):

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbantı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

2. Film tabakasına gelen adsorbat, buradaki durgun kısımdan geçerek, adsorbantın gözeneklerine doğru ilerler.

3. Sonra, adsorbantın gözenek boşluklarında hareket ederek, adsorbsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.

4. En son olarak da, adsorbatın adsorbantın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon). (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Adsorpsiyon mekanizması

Eğer adsorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamak hız belirleyicidir. Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, parçacık içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon olduğu söylenebilir (Başibüyük ve Forster, 2003).

Adsorpsiyon kinetiğini açıklamak amacı ile birçok denklem türetilmiştir. Bunlardan bazıları;

1. Yalancı birinci dereceden hız,
2. Yalancı ikinci dereceden hız,
3. Elovich,
4. Bangham,
5. Modifiye Freunlich,
6. Molekül içi difüzyon

denklemleridir.

Adsorpsiyon hızının belirlenmesinde genellikle Lagergren (yalancı birinci derece) ve Ho (yalancı ikinci derece) kinetik modelleri kullanılır. Modeller uygulandıktan sonra elde edilen doğruların korelasyon katsayılarının 1 değerine en yakın olanı uygun model olarak kabul edilir.

3.6.1. Lagergren modeli (Yalancı birinci derece kinetiği),

Bu model adsorpsiyonu kinetiğinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Lagergren modeli aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$d_q/d_t = k_1 \cdot (q_e - q) \quad (3.16)$$

Burada q ve q_e sırasıyla herhangi bir t anındaki birim adsorbent başına adsorplanandenge miktarını (mg/g) verir. k_1 ise bu modelin kinetik hız sabitidir (dak^{-1}). Eşitlik (3.13)'ün integrali alındığında ($t=0$ anında $q=0$ ve $t=t$ anında $q=q$ şartları için) aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\log (q_e - q) = \log q_e - (k_1 \cdot t / 2.303) \quad (3.17)$$

Eşitlikte; k_1 : Lagergren kinetik hız sabiti (dk^{-1}), q_e : dengede adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g), q : t anında adsorplanan madde konsantrasyonu (mg/g), t : adsorpsiyon süresi (dk) (Vadivelen ve Kumar, 2005).

3.6.2. Ho modeli (Yalancı ikinci derece kinetiği)

$$d_q/d_t = k_2 (q_e - q)^2 \quad (3.18)$$

Burada; k_2 (g/mgdak) yalancı ikinci derece kinetik hız sabitidir. q_e ve q sırasıyla dengeanında ve herhangi bir t anında birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g) dır.

Yukarıdaki denkleğin integrali alındığında ($t=0$ 'dan $t=t$ 'ye ve $q=0$ ve $q=q_e$ şartlarında)

$$t / q = (1/k_2 \cdot q_e^2) + t/q_e \quad (3.19)$$

Eşitlikte; k_2 : yalancı ikinci mertebeden hız sabiti (g mg/saat), q_e : dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g), q : herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarıdır (mg/g) (Vadivelen ve Kumar, 2005).

4. AKTİF KARBON HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU İLE İLGİLİ LİTERATÜR ÖZETLERİ

Yapılan literatür araştırmasında, gerek aktif karbon eldesinde ve gerekse de doğrudan kullanılan adsorbentler arasında ekonomik değeri olmayan tarımsal atıklar ve yan ürünlerin önemli bir yer aldığı görülmektedir. Bu hususta yapılan araştırmalar aşağıda özetlenmiştir.

Kahve kalıntılarından aktif karbon üretimini gerçekleştiren Boonamnuayvitaya ve arkadaşları öncelikle kahve kalıntılarını yıkayarak 24 saat süreyle kurutmuşlar, daha sonra bir kısım kahve kalıntısına oranı 3/1 olacak şekilde $ZnCl_2$ emdirerek sırayla azot, karbondioksit ve su buharı atmosferlerinde 600 °C sıcaklıkta ve 4 saat süre ile piroliz işlemine tabi tutmuşlardır. CO_2 aktivasyonu ile hazırlanan aktif karbonun en yüksek yüzey alanına (914 m^2/g) sahip olduğunu saptayarak, elde ettikleri bu aktif karbonlar ile formaldehitin adsorpsiyonunu incelemişlerdir (Boonamnuayvitaya vd., 2005).

Tay ve arkadaşları, kanalizasyon çamuru ve Hindistan cevizi kabuklarından oluşan karışımı önce kimyasal aktivasyon, ardından piroliz işlemine tabi tutarak aktif karbon elde etmişlerdir. Bu amaçla; çamur örneğini temin edip 103 °C sıcaklıkta kurutmuşlar, bu materyali 0.5-2 mm boyutuna gelecek şekilde eledikten sonra çok iyi bir şekilde ezilmiş Hindistan cevizi kabuğu ile 1:4 oranında karıştırmışlardır. Elde edilen karışımdan 10 gram alınarak 3-7 M derişimindeki $ZnCl_2$ reaktifi ile 24 saat süre emdirme işlemi gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra bu karışımı kurutup, azot akışı altında 500 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile piroliz işlemine tabi tutmuşlardır. Elde ettikleri aktif karbonun özelliklerini ortaya koymuşlar ve bu ürünleri fenol giderim çalışmalarında kullanmışlardır. Sonuçta maksimum yüzey alanını 5 M'lık $ZnCl_2$ aktivasyonu sonucunda elde etmişler ve bu değeri 867.61 m^2/g olarak belirlemişlerdir (Tay vd., 2001).

El-Sheikh ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise Ürdün'deki zeytin çekirdeklerinden aktif karbon hazırlanmış ve bu aktif karbonlar yer altı suyunun arıtımı için kullanılmıştır. Bunun için çok iyi bir şekilde ezilmiş olan zeytin çekirdeğinden 30 gram alınmış ve öğütülerek 120 °C'de bir gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulan örnekler azot akışı altında 850 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile karbonizasyon işlemine, ardından buhar ve CO_2 gibi aktivasyon reaktifleri vasıtası ile 1-2 saat için aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen aktif karbon örnekleri XRD, FT-IR ve Boehm titrasyonu ile

karakterize edilmiştir. X-ışını kırınım analizi hazırlanan aktif karbonun aslında amorf olduğunu, kalsiyum ve magnezyum oksitlerinin varlığını, Boehm titrasyonu yüzeyin bazik özellikte olduğunu, FT-IR sonucunda elde edilen pikler ise alifatik, hidroksil, eter, aromatik ve fenolik grupların varlığını göstermiştir (El-Sheikh vd., 2004).

Park ve Kim tarafından Hindistan cevizi kabuğu kullanılarak gözenekli aktif karbon (ACs) elde edilmiş ve elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon ve iyon değişimi üzerine anodik yüzey arıtımının etkisi incelenmiştir. Bunun için aktif karbon 8-12 mesh boyutuna elenmiş ve % 35'lik NaOH çözeltisinde elektrolitik reaksiyona tabi tutulmuştur. Elde edilen örneklerin yüzey fonksiyonel grupları Boehm titrasyon tekniği kullanılarak tespit edilmiştir. Aktif karbonun yüzey ve gözenek yapıları ise N₂ adsorpsiyonunda 77 K sıcaklığında volumetrik olarak ölçülmüştür. Deneyler sonucunda en yüksek BET yüzey alanı 1186 m²/g olarak bulunmuş, örneklerin tümünün iyi gelişmiş mikrogözeneklere sahip olduğu tespit edilmiş ve çapları 20Å olarak bulunmuştur (Park ve Kim, 1999).

Özsin ise yapmış olduğu çalışmada tarımsal bir atık olan Antep fıstığı kabuklarından kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon işlemleri ile aktif karbon üretmiş ve karakterizasyon çalışmalarında kullanmıştır. Öncelikle ham materyali, aktivasyon reaktifi/materyal oranı 1/1, 2/1 ve 3/1 olacak şekilde farklı sıcaklık ve sürelerde KOH ve H₃PO₄ ile emdirmiş, ardından bu örnekleri azot akışı altında 10 °C/dk'lık ısıtma hızında farklı sıcaklıklarda 1 saat süre ile yakmıştır. Sonuçta en yüksek BET yüzey alanını 1640 m²/g olarak, 3/1 emdirmiş oranda, 500 °C aktivasyon sıcaklığı gibi şartlarda elde etmiştir (Özsin, 2011).

Baçaoui ve arkadaşları ise zeytin atık kekinden karbonizasyon ve fiziksel aktivasyon yolu ile aktif karbon elde etmiştir. Bunun için ham materyalden 40 gram alıp, 673 K sıcaklığında 1 saat süre ile ısıtmışlar, ardından 1023-1123 K aktivasyon sıcaklığı ve 30-70 dk aktivasyon zamanı için fiziksel aktivasyona tabi tutmuşlardır. Maksimum yüzey alanına sahip aktif karbonu 1095 K (822 °C) sıcaklığında ve 68 dk aktivasyon süresi gibi şartlar altında elde etmişler ve bu değeri 1271 m²/g olarak bulmuşlardır (Baçaoui vd., 2001).

Fierro ve arkadaşları tarafından pirinç samanı fosforik asit ile 0.25 ve 1.6 oranlarında 1 saat süre ile emdirilmiş, daha sonra bu karışım kuartz borusal bir reaktör içerisine konularak azot akışı altında 5 °C/dk'lık ısıtma hızı ile 450 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca ısıtılmıştır. Bu süre sonunda reaktör aynı gaz altında soğumaya bırakılmış ve sonuçlanan aktif karbonlar distile su ile yıkanmış, 105 °C'de kurutulmuştur. Optimum şartlarda elde

edilen aktif karbon veriminin, BET yüzey alanının sırasıyla % 53.3 ve 940 m²/g olduğu ifade edilmiştir (Fierro vd., 2010).

Oliveira ve arkadaşları, FeCl₃ ve ZnCl₂ gibi aktivasyon reaktiflerini kullanarak kahve kabuğundan aktif karbon hazırlamışlardır. Kahve kalıntılarını temin ettikten sonra, ham materyali 24 saat süreyle kurutmuş ve ardından ZnCl₂/ham materyal oranı 1:1 olacak şekilde ZnCl₂ ile emdirdikten sonra borusal bir fırında 550 °C'de 3 saat süreyle azot gazı atmosferinde piroliz işleminden geçirmişlerdir. Aktivasyon sonrasında numune üzerindeki ZnCl₂'ü uzaklaştırmak amacıyla önce 0.1 M HCl ile sonra pH nötr olana dek sıcak su ile yıkamışlardır. Aynı prosedürü FeCl₃ ile aktivasyon işlemleri için de uygulamışlardır. Burada aktivasyon sıcaklığını 280 °C olarak seçmişlerdir. Sonuçta ürettikleri aktif karbonları metilen mavisi ve fenol adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Elde edilen aktif karbon örneğinin maksimum yüzey alanını 1522 m²/g olarak tespit etmişlerdir (Oliveira vd., 2009).

Hameed ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Malezya'da doğal ve ucuz bir kaynak olarak bulunan bambu, aktivasyon ajanı olarak KOH ve CO₂ kullanılarak 850 °C'de 2 saat süreyle kimyasal aktivasyon işlemine tabi tutulmuş ve aktif karbon üretilmiştir. Aktif karbonun BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı sırasıyla 1896 m²/g, 1.109 cm³/gve 2.34 nm olarak bulunmuştur (Hameed vd., 2007).

Tarım ve gıda endüstrilerinde atık olarak atılan kayısı çekirdeğinin sert kabukları Soleimani ve arkadaşları tarafından aktif karbon üretmek amacıyla kullanılmıştır. Öncelikle kayısı çekirdekleri bir değirmende öğütülmüş ve klasik bir elek çalkalayıcı kullanılarak çeşitli fraksiyonlar için elenmiştir. Seçilen fraksiyon kurutulmuş ve fosforik asit çözeltisi ile 1/1 oranında emdirilmiştir. Bu karışım 100 °C'de 24 saat boyunca fırında bırakılmış, daha sonra sıcaklığı 400 °C'ye ayarlanmış bir elektrikli fırında karbonizasyon ve aktivasyon işlemine maruz bırakılmıştır. Elde edilen aktif karbonlar karakterizasyon çalışmalarında ve elektro-kaplama endüstrisi atıksularından altın iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Hazırlanan aktif karbonların yüksek iyot sayısı, düşük kül içeriği ve yüksek yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Aktif karbonların yüzey alanlarının 900 ile 1387 m²/g arasında olduğu belirtilmiştir (Soleimani ve Kaghazchi, 2008).

Galiatsatou ve arkadaşları tarafından yapılmış olan bir çalışmada ise zeytin çekirdeğinin fiziksel aktivasyonu sonucu aktif karbon üretilmiştir. Bu amaçla; zeytin

çekirdeği ve zeytinin etli kısmı karıştırılmış, bu karışım buhar/azot aktivasyon reaktifleri ile aktive edilmiştir. Karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklığı sırasıyla 800 ve 850 °C olarak seçilmiştir. Elde edilen aktif karbonların maksimum yüzey alanı 1161 m²/g olarak belirlenmiştir (Galiatsatou vd., 2002).

Güngör yapmış olduğu bir çalışmada, meyve suyu fabrikasından temin ettiği üzüm küspesini kullanarak kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon yoluyla aktif karbon elde etmiş ve Cu(II) adsorpsiyonunda kullanmıştır. Bu amaçla; üzüm küspelerini yıkama ve kurutma işlemlerine tabi tutmuş, ardından boyutu 1000-1800 µm olacak şekilde elemiştir. Bu boyuta getirmiş olduğu üzüm küspesini fosforik asit ile farklı H₃PO₄/üzüm küspesioranlarında (1:1, 2:1, 3:1, 5:1) 3 saat boyunca emdirmiştir. Kimyasal madde emdirilen materyalden 10 gram alarak farklı sıcaklıklar için azot gazı altında 1 saat süre ile karbonizasyon işlemine tabi tutmuştur. En yüksek yüzey alanına sahip (1455 m²/g)aktif karbonu, 400 °C ve 5:1 emdirme oranında üretmiştir (Güngör, 2010).

Biniak ve arkadaşları tarafından yapılmış olan çalışmada ise ticari aktif karbonun (D43/1) modifikasyonu ile elde edilmiş karbon materyallerinin fizikokimyasal özellikleri ve yüzey kimyasal yapısı incelenmiştir. Bu ticari aktif karbon öncelikle hidroflorik ve hidroklorik asit ile kül haline getirilmiş ve daha sonra 2 saat süreyle 423 K'de vakum altında desorbe edilmiştir. Küllendirilmiş karbonların bir kısmı 3 saat süreyle 1000 K'de (10⁻² pa) vakum altında bekletilmiş, kalan kısmı ise 3 saat için 353 K'de nitrik asit ile oksitlendirilmiştir. Daha sonra, bu iki parça sırasıyla 1170 ve 1070 K'de 2 saat süreyle amonyak gazı akışında bekletilmiş ve soğutulmuştur. Bu şekilde elde edilen aktif karbonların asidik ve bazik yüzey grupları Boehm metoduyla belirlenmiş, yüzey kimyasal yapıları ise FTIR ve X-ray fotoelektron spektroskopisi ile tespit edilmiştir. FTIR sonucunda aktif karbonların karbonil, karboksilik ve ketonol gruplarına sahip olduğu görülmüştür. Maksimum yüzey alanı ise 1178 m²/g olarak bulunmuştur (Biniak vd., 1997).

Dural yapmış olduğu çalışmada *Posidonia Oceanica* adı verilen bir bitkinin ölü yapraklarından aktif karbon üretmiş ve karakterize etmiştir. Bu amaçla ham materyalden 20 gram alarak farklı konsantrasyonlara sahip ZnCl₂ çözeltisinin 200 ml'sine eklemiş ve 2 saat süre ile emdirmiştir. Bu süre sonunda karşımı 24 saat süre ile kurutmuştur. ZnCl₂ çözeltisi ile emprenye edilmiş materyali porselen bir kapsülün içerisine bırakmış ve sıcaklığı 600 °C'ye ayarlanmış bir fırına yerleştirerek 2 saat boyunca yakmıştır. Piroliz sonrasında sonuçlanan materyallerden ZnCl₂'yi uzaklaştırmak amacıyla 0.5 N HCl

  zeltisi ile 30 dk kaynatmış, ardından örnekleri su ile yıkamış ve kurutmıştır. Sonuçlar, emregnasyon oranı % 45 olan aktif karbonun maksimum yüzey alanına (1230 m²/g) sahip olduğunu göstermiştir (Dural, 2010).

Bir başka çalışmada kargı kamışından aktif karbon üretimi üzerine yapılan çalışmada, karbonizasyon sıcaklığının ve emdirme oranının gözenekli yapının oluşumu üzerine etkileri incelenmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı olarak 400-600  C, emdirme oranı olarak ise 1.5-2.5 değerleri tercih edilmiştir. Çalışmada fosforik asit/kargı kamışı oranının 1/1.5 ve 1/2, aktivasyon sıcaklığının 500  C olduğu durumlarda elde edilen yüzey alanlarının en yüksek olduğu g r lm ştir. Elde edilen aktif karbonların yüzey alanları; 1/1.5 emdirme oranı için 1151 m²/g, 1/2.5 emdirme oranı için ise 1114 m²/g olarak bulunmuştur. Ayrıca 1/1.5 emdirme oranı için 400-600  C arasındaki sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının yaklaşık olarak 1000 m²/g civarında olduğu gözlemlenmiştir (Bonelli vd., 2001).

Budinova ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada, antibiyotik üretimi sırasında açığa çıkan atıklar hammadde olarak kullanılmış ve K₂CO₃ ile kimyasal aktivasyon işlemi uygulanarak aktif karbon üretilmiştir. Elde edilen aktif karbon, azot ve iyot adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada, aktivasyon sıcaklığı ve süresinin yüksek kalitede aktif karbon üretimi için önemli olduğu tespit edilmiştir. Optimum koşullarda hazırlanan aktif karbon örneğinin mikrogözenek hacmi ve BET yüzey alanı sırasıyla 0.492 cm³/g, 1260 m²/g olarak tespit edilmiştir. Ayrıca en iyi özellikteki aktif karbon civa adsorpsiyonunda kullanılmış ve aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi 129 mg/g olarak belirlenmiştir (Budinova vd., 2008).

Schröder ve arkadaşları tarafından yapılmış olan bir çalışmada;  eltik ve buğday sapı, zeytin  ekirdeği, Antep fıstığı kabuğu, ceviz kabuğu gibi çeşitli atık biyokütlelerden aktif karbon elde edilmiştir. Öncelikle atık biyokütleler kurutulmuş, ardından 500–600 C sıcaklık aralığında ve 10 K/dakika ısıtma hızında piroliz edilmiştir. Piroliz sonrasında elde edilen örneklerin aktivasyonu 800-900 C sıcaklık arasında buhar aktivasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, kabuklu materyallerde 1000–1300 m²/g gibi yüksek yüzey alanı elde edilirken, saplarda en fazla 800 m²/g'a kadar bir yüzey alanına ulaşılabilm ştir. Bunun nedeninin saplarda yüksek kül içeriği ve kabuklarınsa yüksek karbon içeriğinden dolayı olabileceği rapor edilmiştir (Schröder vd., 2006).

Toles ve arkadaşları badem, *pecan*, *macadamia*, siyah ceviz ve İngiliz cevizi kabuklarından çeşitli aktivasyon ortamlarında aktif karbon üretmişler ve Cu(II) adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Bu amaçla numunelerin tümünü % 50'lik H₃PO₄ reaktifi ile 24 saat karıştırıp, 170 °C sıcaklıkta yarım saat okside ettikten sonra 450 °C'de 1 saat süre ile yakmışlardır. Sonuçta havanın aktivasyon ortamı olarak kullanıldığı şartlarda üretilen aktif karbonun daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunu tespit etmişlerdir (Toles vd., 1998).

Tuna tarafından yapılan bir çalışmada aktif karbon üretimi amacıyla fındık kabukları kullanılmıştır. Batı Karadeniz yöresinden temin edilen fındık kabukları belirli bir büyüklüğe getirilerek ZnCl₂ ile aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra bu fındık kabukları 923 K, 973 K, 1023 K, 1073 K ve 1103 K gibi beş farklı sıcaklıkta CO₂ gazı altında karbonizasyon işleminden geçirilmiştir. Bu işlemler sonucunda elde edilen aktif karbonlar önce seyreltik HCl çözeltisi ile daha sonra su ile yıkanarak 383 K'deki bir etüvde kurutulmuştur. Ayrıca 10-25 mesh'lik tane boyutuna sahip olan fındık kabukları % 50, % 60 ve % 70'lik H₂SO₄ çözeltisi ile de kimyasal aktivasyona tabi tutulduktan sonra su ile yıkanarak 383 K sıcaklığındaki etüvde kurutulduktan sonra elde edilen iki farklı aktif karbon karakterize edilmiş ve metilen mavisinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda fındık kabuğu örneklerinde % 11.02 oranında nem, spesifik yüzey alanının 172 m²/g, kül miktarının ise 873 K için % 1.23, 1098 K için ise % 0.75 olduğu saptanmıştır (Tuna, 1996).

Tanyıldızı tarafından yapılan bir çalışmada, şeker pancarı küspesi CO₂ gazı (1.5 l/dk) altında farklı sıcaklıklarda 15 ile 120 dk arasındaki sürelerde karbonizasyon işleminden geçirilmiş ve elde edilen aktif karbonlar kullanılarak Cu(II) iyonunun adsorpsiyonu incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonun optimum yüzey alanının 928.62 m²/g olduğu kül içeriğinin % 15.5'ten % 33.2 'ye kadar değiştiği, verimlerinin ise sıcaklık ve süre artışıyla azaldığı belirtilmiştir. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda ise en etkin giderme veriminin 750 °C'de % 72 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca giderme veriminin temas süresi, karbonizasyon sıcaklığı, pH ve adsorbent dozunun artmasıyla arttığı gözlenmiştir (Tanyıldızı, 1999).

Tekir'in yapmış olduğu bir çalışmada ise fındık zurufundan ZnCl₂ aktivasyonu ile 700 °C'de azot atmosferinde aktif karbon hazırlanmıştır. Elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı 1092 m²/g olarak belirlenmiştir. Hazırlanan aktif karbon kullanılarak Cu(II) ve Pb(II)

iyonlarının sulu çözeltilerinden adsorpsiyonla uzaklaştırılmasına pH, aktif karbon miktarı, temas yüzeyi ve konsantrasyonun etkisi araştırılarak optimum adsorpsiyon koşulları belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon yüzdelerinin pH ve karıştırma süresinin artmasıyla arttığı, başlangıç konsantrasyonunun artması ile de azaldığı, optimum doz miktarının ise 0.3 g olduğu tespit edilmiştir. Pb(II) iyonu için ise adsorpsiyon kapasitelerinin pH, adsorbent dozu ve temas süresi ile doğru orantılı olduğu belirtilmiştir (Tekir, 2006).

Şen tarafından yapılan çalışmada, fındıkkabukları kullanılarak aktif karbon elde edilmiştir. Bunun için fosforik asit çözeltisi ile 24 ve 72 saat arasında değişen sürelerde aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiş, bu işlemin ardından fındık kabukları borusal bir fırında N₂ gazı atmosferinde (2.5 l/dk) değişik sıcaklık aralıklarında karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Üretilen aktif karbonun veriminin karbonizasyon sıcaklığı ve temas süresinin artmasıyla azaldığı tespit edilmiştir. Aktif karbon örneklerinin kül içeriği % 5.32 - % 39 arasında olduğu, optimum iyot adsorplama kapasitesi 650 °C’de 2 saat süreyle 397.7 mg-I₂/ g, en yüksek BET yüzey alanı 397.6 m²/g olarak tayin edilmiştir (Şen, 2009).

Aworn ve arkadaşları tarafından, fındık kabuğu, mısır koçanı, şeker pancarı posası uçucu külü, talaş uçucu külü ve pirinç kabuğu uçucu külü gibi tarımsal atıklar kullanılarak fiziksel aktivasyon yöntemi ile aktif karbon hazırlanmıştır. Paslanmaz çelikten yapılmış reaktör tarımsal atık ile doldurulmuş, azot atmosferi altında 300-800 °C arasında değişen sıcaklıklarda kül fırınında 1 saat süre ile karbonize edilmiştir. Aktivasyon işlemi CO₂ ve buhar gibi aktive edici ajanlar kullanılarak kül fırınında yapılmıştır. CO₂ ve buhar aktivasyonu ile tarımsal atığın her biri 800 °C’de aktive edilmiş ve optimum aktivasyon sıcaklıkları karşılaştırılmıştır. Fındık kabuğu, mısır koçanı ve talaş uçucu külün optimum aktivasyon sıcaklığı 500 °C’, küspe altı kül için ise 300 °C olarak belirlenmiştir. Fındık kabuğu ve mısır koçanı ile mikro gözenekli aktif karbonlar elde edilirken, talaş uçucu kül ve küspe altı külü ile mezo gözenekli aktif karbonlar elde edilmiştir. Pirinç kabuğu uçucu külü daha az uçucu madde, daha az sabit karbon ve düşük yüzey alanına sahip olduğundan dolayı bu materyal ile aktif karbon üretiminin uygun olmadığı ifade edilmiştir (Aworn vd., 2008).

Julien ve arkadaşları ağaç, Hindistan cevizi kabuğu ve kömürden üç tip toz aktif karbon (PAC) elde etmiş ve bunların zeta potansiyeli, fiziksel ve kimyasal özellikleri arasındaki ilişkileri incelemişlerdir. PAC örneklerini fiziksel parametreler olarak zeta

potansiyeli, özgül yüzey alanı; kimyasal parametrelerden ise yüzey fonksiyonel grupları ve mineral içerikleri ile karakterize etmişlerdir. Öncelikle bu materyaller nitrik asit ile okside edilmiş, ardından azot akışı altında 1000 °C’de 1 saat süre ile karbonize edilmiştir. Yaptıkları deneyler sonucunda en yüksek yüzey alanını kömür için 1047 m²/g olarak bulmuşlardır. Ayrıca kömürün diğer örneklerden daha mezopor bir yapıya sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Ham odundan hazırlanan PAC’ın asidik fonksiyonel grup içermediğini, tüm PAC örneklerinin çoğunlukla kalsiyum, sülfat ve fosfat iyonları gibi mineral iyonları içerdiğini gözlemlemişlerdir (Julien vd., 1998).

Otowa ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada KOH ve petrokok belirli oranlarda karıştırılarak aktif karbon üretilmiş ve bu aktif karbonlar içme suyu arıtımında özellikle kloroform giderim uygulamalarında denenmiştir. Karşılaştırma için buhar ile aktifleştirilmiş karbon, Hindistan cevizi çarından hazırlanmıştır. Bu amaçla Hindistan cevizinden bir miktar alınıp kuartz bir reaktöre yerleştirilmiş, 700 ve 900 °C arasındaki çeşitli sıcaklıklar altında 1500 ml/dk azot akışı altında karbonize edilmiştir. Üretilen aktif karbonların yüzey fonksiyonel grupları Boehm titrasyon metodu ile belirlenmiştir. Sonuçta 3000 m²/g’den daha büyük bir yüzey alanı KOH/petrokok oranı yaklaşık olarak 4’te elde edilmiştir. KOH ile aktifleştirilmiş karbonun % 7-11 oksijen içerdiği bulunmuş ve bu miktarın BET yüzey alanı ile orantılı olduğu tespit edilmiştir. Yüzey fonksiyonel gruplardan türetilmiş oksijen içeriğinin, elemental analiz ile elde edilen değerin yaklaşık yarısı kadar olduğu bulunmuştur (Otawa vd., 1997).

Lozano-Castello ve arkadaşları İspanya antrasitini kullanarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon hazırlamışlar. Bu amaçla antrasiti temin ettikten sonra 600-1000 µm aralığındaki parçacık boyutuna elemiş ve farklı KOH/char oranlarında KOH ile farklı sıcaklık ve sürelerde emdirmişlerdir. Elde ettikleri ürünleri azot gazı akışı altında karbonizasyon işleminden geçirmişlerdir. Sonuçta maksimum yüzey alanına sahip aktif karbonu KOH/char oranı 4/1, aktivasyon sıcaklığı 60 °C ve emdirme süresi 2 saat olan koşullarda elde etmiş ve bu değeri 3290 m²/g olarak tespit etmişlerdir (Lozano-Castello vd., 2001).

Ahmadpour ve Do tarafından yapılmış olan diğer bir çalışmada Makadamyafındığından kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretilmiş ve bu aktif karbonlar üzerine aktivasyon oranı, karbonizasyon sıcaklığı ve aktivasyon reaktifinin etkileri incelenmiştir. Bunun için; fındıklar önce 212-300 µm ve 500-600 µm olmak üzere

iki farklı partikül boyutu için elenmiş, sonra KOH ve $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyona ve karbonizasyona tabi tutulmuştur. En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonların karbonizasyon sıcaklıkları KOH ve $ZnCl_2$ ile muamele edilmiş örnekler için sırasıyla 800 ve 500 °C, karbonizasyon zamanı ise 1 saat olarak belirlenmiştir. Maksimum yüzey alanı ve $ZnCl_2$ ile muamele edilmiş örnek için elde edilmiş ve 1718 m²/g olduğu rapor edilmiştir (Ahmadpour ve Do, 1997).

Girods ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada aktif karbon üretimi için sunta parçaları kullanılmış, üretilen aktif karbonlar atıksulardan fenol gideriminde kullanılmıştır. İşlemde ham materyal öncelikle karbonizasyon, ardından aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıkları sırasıyla 300 ve 800 °C seçildiğinde BET yüzey alanı maksimum olmuş ve bu değer 1367 m²/g olarak bulunmuştur. En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon ile yapılmış olan adsorpsiyon çalışmasında fenol adsorpsiyon kapasitesi 358.7 mg/g olarak tespit edilmiştir (Girods vd., 2009).

Açıkyıldız yapmış olduğu çalışmasında kuşburnu, kızılcık, iğde ve pamuk çekirdekleri ile çam talaşı gibi çeşitli bitkisel atıkları kullanarak kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon işlemlerinden geçirmiş, uygun özellikteki aktif karbonların adsorpsiyon özelliklerini ortaya koymuştur. Kimyasal aktivasyon aşamasında $ZnCl_2$ ve K_2CO_3 kullanmıştır. $ZnCl_2$ eşliğinde yapılan karbonizasyon sonucu kuşburnu, kızılcık, iğde, pamuk çekirdekleri ve çam talaşı ile sırasıyla 1408, 1549, 1813, 1372 ve 1825 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbonlar elde edilmiştir. Ölçülen yüzey alanı değerlerinin, K_2CO_3 ile yüksek sıcaklıklarda üretilen örneklerle kıyasla daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Özellikle aktivasyon reaktifi türü, hammadde/aktivasyon reaktifi oranı, aktivasyon reaktifindeki bekletme süresi, hammadde türü ve karbonizasyon sıcaklığı gibi proses parametrelerinin üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri üzerine önemli etkilerinin bulunduğu ifade edilmiştir (Açıkyıldız, 2011).

Gündüzoğlu tarafından yapılan çalışmada ise şeker pancarından aktif karbon eldesi araştırılmıştır. Bu amaçla şeker pancarı küspesi önce $ZnCl_2$ /pancar küspesi oranları 1/1, 2/1 ve 3/1 olacak şekilde $ZnCl_2$ ile aktive edilmiş sonra farklı sıcaklıklarda azot gazı ile (0.1 l/dk) 1.5 saat süreyle karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen aktif karbonların gözenek hacmi, BET yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve gözenek boyut dağılımı gibi özellikleri araştırılmış, en yüksek yüzey alanı 700 °C’de ($ZnCl_2$ /pancar küspesi) 3:1 oranındaki $ZnCl_2$ aktivasyonu ile 1826 m²/g olarak belirlenmiştir. Bu aktif

karbonlar çözeltilerden nitrat ve Acid Blue 193 boyar madde giderimlerinde kullanılmış ve pH, sıcaklık, adsorbent dozu, temas süresi ve boya derişiminin adsorpsiyon üzerindeki etkileri ortaya koyulmuştur (Gündüzoğlu, 2008).

Qureshi ve diğerleri tarafından ise, şeker kamışı posasından aktivasyon metodu ile aktif karbon hazırlanmış ve bu aktif karbonlar şeker renksizleştirme işleminde ve karakterizasyon çalışmalarında kullanılmıştır. Sonuçta 900 °C'de aktive olan örneğin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tatminkar bir nitelikte olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta iletkenlik, yoğunluk gibi değerler sırası ile 120.5 µS, 0.285 gm/ml'dir (Qureshi vd., 2007).

Boumaza ve arkadaşları da zeytin çekirdeğinden aktif karbon hazırlanmış ve optimum koşullarda elde edilen aktif karbon örneği, bazik kırmızı 46 boyasının adsorpsiyonunda denemişlerdir. Bu amaçla; Cezayir'den temin edilen zeytin çekirdekleri önce su ile iyice yıkanmış ve 105°C'de kurutulmuştur. Daha sonra ise örnek bir reaktör içerisinde % 80 oranında orto fosforik asit ile 2 saat muamele edip, 800 °C'de termal kontrollü bir fırın içerisinde 2 saat boyunca 150 cm³/dk'lık azot gazı akışı altında piroliz edilmiş ve oda sıcaklığında soğutulmuştur. Çıkan örnekler pH nötr olana kadar su ile yıkanmış ve 24 saat kurutulmuştur. Sonra bir havanda öğütülerek 200 µm'den daha küçük boyutlara elenmiş ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Elde edilen aktif karbon veriminin % 91.98, adsorpsiyon veriminin ise % 90.38 olduğu belirtilmiştir (Boumaza vd., 2012).

Liu ve arkadaşları pirinç kabuğu külünü kullanarak aktif karbon hazırlamışlar ve bu aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmişlerdir. Pirinç kabuğu külünü HCl ile muamele edip porselen bir reaktör içerisinde K₂CO₃ ile karıştırmış, daha sonra reaktörü belirli bir sıcaklığa kadar ısıtıp azot akışı altındaki bir fırın içerisine yerleştirmişlerdir. Aktifleşme sıcaklığı 1000 °C, süresi ise 90 dakikadır. Piroliz sonrası sistemi 100 °C'ye kadar soğutmuş ve elde edilen ürünleri bir şişeye alarak üzerine belirli miktar su eklenmişlerdir. Süspansiyonu 30 dk süreyle kaynatmışlar ve son olarak çözeltiyi filtrelemişlerdir. Oluşan aktif karbonu distile su ile iyice yıkayıp 120 °C'de 12 saat süreyle kurutmuşlardır. Bu şartlarda elde edilen aktif karbon örneğinin maksimum yüzey alanını ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini sırasıyla 1713 m²/g ve 210 mg/g olarak bulmuşlardır (Liu vd., 2012).

Suzuki ve diğerleri tarafından yapılmış olan bir çalışmada ise pirinç kepeğinden aktif karbon hazırlanmıştır. Pirinç kepeğinden aktif karbon hazırlanırken ham materyal 2

aşamadan geçirilmiştir. İlk aşamada; ham pirinç kepeği 2:1 oranında su ile karıştırılmış ve küçük çaplı partiküller 100 °C'de 3 saat kurutulmuştur. Bu parçacıklar daha sonra CO₂ ile aktivasyon işlemine tabi tutulmuş ve 200 ml/dk'lık azot gazı akışı altında 850 °C sıcaklıkta karbonize edilmiştir. Daha sonra bu karbonize edilmiş malzeme farklı sürelerde 850 °C'de karbondioksit akışı altında aktive edilmiştir. İkinci işlemde ise konsantre sülfürik asit (ağırlık oranı 1:1) ile muamele edilmiş pirinç kepeği 150 °C'ye ayarlanmış bir fırın içinde 24 saat süreyle muamele edilmiştir. Soğutulduktan sonra materyal üzerindeki fazla asit sodyum bikarbonat çözeltisi ile ardından distile su ile yıkanmıştır. Elde edilen aktif karbon 200 mesh'lik elekten elenerek bu örneklerin verimi (%20-24), BET yüzey alanı (652 m²/g) ve SEM görüntüleri incelenmiştir. Sonuçlar aktif karbon üretiminde pirinç kepeğinin ekonomik ve umut verici bir materyal olduğunu göstermiştir (Suzuki vd., 2007).

Vural ise yapmış olduğu çalışmada, Poulownia ağacı odununa ZnCl₂ emdirerek aktifleştirilmiş karbon elde etmeye çalışmıştır. Karbonizasyon sıcaklığı (400 ve 700 °C) ve emdirme oranları (1:2, 4:1) gibi değişkenlerin aktif karbon eldesi ve gözenek boyutu üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Yapılan çalışmada en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon örneği (2736 m²/g) 400 °C'de ZnCl₂/ağaç oranı 4:1 şartlarında elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonu metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanmış ve pH, sıcaklık, adsorban dozu, temas süresi, metilen mavisi konsantrasyonu gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir (Vural, 2007).

Gua ve Rockstraw tarafından yapılan çalışmada pıkan cevizi kullanılarak aktif karbon üretilmiş ve gözenek yapısı, asidik yüzey grupları ve FTIR analizleri ile karakterize edilmiştir. Bu amaçla; ham pıkan cevizi belirli bir boyuta getirildikten sonra % 30'luk H₃PO₄ çözeltisi ile aktifleştirilmiştir. Sonuçlar, aktif karbonun gözenek yapısının yüksek aktivasyon sıcaklıklarında geliştiğini, 500 °C'de BET yüzey alanının 1130 m²/g olduğunu göstermiştir (Gua ve Rockstraw, 2006).

Özçimen ve Ersoy-Meriçboyu tarafından yapılan çalışmada kestane kabuğu ve üzüm çekirdeği kullanılarak aktif karbon üretilmiş ve üretilen aktif karbon örnekleri ile Cu(II) adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon üretimi için öncelikle kestane kabukları ve üzüm çekirdekleri ZnCl₂ ile fiziksel olarak emprenye edilmiş, ardından oluşan ürün 823 K sıcaklığında 20 K/dk'lık ısıtma hızında azot akışı altında yakılmıştır. Sonuçta kestane kabuğu ile elde edilen aktif karbon örneğinin spesifik yüzey alanının daha büyük olduğu (1319 m²/g) tespit edilmiştir (Özçimen ve Ersoy-Meriçboyu, 2009).

Bir başka çalışmada mısır püsküllerini kullanarak fiziksel ve kimyasal aktivasyon metodu ile aktif karbon üreten Olorundare ve arkadaşları, ürettikleri aktif karbon örneklerini karakterizasyon çalışmalarında kullanmışlardır. Bu amaçla belirli bir büyüklüğe öğütülmüş mısır püsküllerini % 85'lik H_3PO_4 reaktifi ile birkaç dakika emdirmiş, ardından 1 saat süre ile 500 °C'de inert atmosferde ısıtmışlardır. Daha sonra emprenye edilmiş materyalleri 300-700 °C sıcaklık aralığında azot akışı altında fiziksel aktivasyona tabi tutmuşlardır. Bu çalışma sonucunda maksimum yüzey alanını 1262 m²/g olarak belirlemişlerdir (Olorundare vd., 2012).

Wu tarafından yapılan çalışmada mısır koçanı kabukları kullanılarak aktif karbon örnekleri üretilmiştir. Mısır koçanı kabukları % 25'lik H_2SO_4 ile karıştırılmış, bir gece boyunca bekletilmiştir. Sonra 290 °C'de 2 saat vakum fırında karbonize edilmiştir. Sonuçlanan charlar KOH ile KOH/char oranı 2.5, 3.0 ve 3.5 olacak şekilde 780 °C'de 1 saat süre ile aktifleştirilmiştir. Sonuç olarak en yüksek yüzey alanına (1433 m²/g) sahip örneğin KOH/char oranı 3.0 şartlarında elde edildiği görülmüştür (Wu vd., 2011).

Foo ve Hameed yapmış oldukları çalışmada portakal kabuklarından K_2CO_3 aktivasyonu ile mikrodalga yolu ile aktif karbon üretilip portakal kabuklarının adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. Bu amaçla 1-2 mm partikül boyutuna getirilmiş olan portakal kabukları bir fırın içerisine yerleştirilerek azot akışı altında 700 °C'de karbonize edilmiştir. Elde edilen charlar K_2CO_3 ile farklı K_2CO_3 /char oranlarında karıştırılmış, ardından 600 W gücüne ayarlanmış mikro dalga fırında ısıtılmıştır. Bu şartlarda elde edilen aktif karbon örneğinin yüzey alanı ve verimi sırası ile 1104.45m²/g ve % 80.99 olarak bulunmuştur (Foo ve Hameed, 2012).

Izquierdo ve arkadaşları badem kabuklarını kullanarak kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon yolu ile aktif karbon üretilip bu örneklerin karakteristiklerini incelemişlerdir. Bunun için, badem kabukları fosforik asit ile fosforik asit/kabuk oranı 0.5-1.5 olacak şekilde karıştırılmış ve 1 saat oda sıcaklığında çalkalanmıştır. Emprenye edilmiş olan örnekler azot akışı altında 400-800 °C sıcaklıkta ve 30-120 dk sürelerde karbonize edilmiştir. Maksimum yüzey alanı 400-550 °C sıcaklıkta ve 90-120 dk sürede elde edilmiştir (1128 m²/g) (Izquierdo vd., 2011).

Ceviz kabuklarını kullanarak vakum kimyasal aktivasyon yolu ile aktif karbon üreten Yang ve Qiu, aktif karbon örneklerini metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Öncelikle ceviz kabuklarını öğüterek 0.15-0.90 mm boyutuna elemiş ve $ZnCl_2$ ile

ZnCl₂/ceviz kabuğu oranı 2 olacak şekilde kimyasal aktivasyona tabi tutmuşlardır. Ardından bu örnekleri bir reaktör içerisine koyarak bir elektrik fırın içerisinde vakum pompa altında ısıtmışlardır. En iyi özellikteki aktif karbon örneğinin elde edildiği şartlar şu şekildedir: sistem basıncı 30 kPa, aktivasyon sıcaklığı 450 °C'dir. Bu şartlarda elde edilen örneğin maksimum yüzey alanı 1800 m²/g'dir. Bu çalışmada, hazırlanan aktif karbon örneklerinin suda bulunan bazı organik kirleticilerin giderimi için iyi bir adsorbent olduğu ortaya konulmuştur (Yang ve Qiu, 2010).

Şentorun-Shalaby ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada ise kayısı çekirdekleri kullanılmış, buhar pirolizi/aktivasyon metodu ile aktif karbon üretilmiş ve bu örnekler fenol adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Bu amaçla, çeşitli partikül boyutlarına getirilmiş olan kayısı çekirdekleri 650-800 °C sıcaklıkta 1, 2 ve 4 saat; 850 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile buhar altında piroliz edilmiştir. En yüksek yüzey alanı (1092 m²/g) 1-3.35 mm partikül boyutu, 800 °C aktivasyon sıcaklığı ve 4 saat aktivasyon süresinde elde edilmiştir (Şentorun-Shalaby vd., 2006).

Salman ve arkadaşları tarafından aktif karbon üretiminde muz kabukları kullanılmış ve elde edilen aktif karbon, pestisitlerin adsorpsiyonunda uygulanmıştır. Muz kabukları temin edildikten sonra kurutulmuş, 1-4 mm partikül boyutuna elenmiş, 10 °C/dk'lık ısıtma hızında 600 °C'de 2 saat süre ile azot akışı altında karbonize edilmiştir. Karbonize edilmiş materyal KOH/char oranı 2.5/1 olacak şekilde 12 saat süre ile emdirilmiştir. Sonuçta elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi 196.33 mg/g olarak bulunmuştur (Salman vd., 2011).

Martinez ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada ceviz kabuğu ve zeytin çekirdeklerinden aktif karbon üretilmiş, karakterizasyon çalışmalarında kullanılmıştır. Bu materyaller temin edildikten sonra yıkanıp, kurutulmuş ve 1-3 mm partikül boyutuna getirilmiştir. Tüm örnekler bir fırın içerisinde azot akışı altında 600 °C'de 1 saat süre ile karbonize edilmiştir. Oluşan charlar (% 50 ve % 75) KOH ile KOH/char oranı 1/1 olacak şekilde kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş, sonra bu karışımın 300 °C'de 3 saat süre ile suyu alınmıştır. Ardından bu materyaller 900 °C'de 1 saat azot akışı altında yakılmıştır. Sonuçta % 75'lik KOH aktivasyonu ile elde edilen örneklerin partikül boyutunun ve adsorpsiyon özelliklerinin daha iyi olduğu gözlemlenmiştir (Martinez vd., 2006).

Uçar ve arkadaşları nar çekirdeklerini ZnCl₂ ile 24 saat süre ile karıştırmışlar ve emprenye etmiş oldukları örnekleri 600-800 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile N₂ gazı altında

karbonize etmişlerdir. Bu şartlar altında üretmiş oldukları aktif karbonun yüzey alanını 978.8 m²/g olarak elde etmişlerdir (Uçar vd., 2009).

Kauçuk lastiğinden fiziksel aktivasyon yolu ile aktif karbon üretmiş olan Gupta ve arkadaşları üretmiş oldukları bu aktif karbonu adsorbent olarak kullanıp sulu çözeltilerden Ni(II) ve Pb(II) iyonlarını gidermişlerdir. Bu aktif karbonun BET yüzey alanını, Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitelerini sırası ile 562 m²/g, 327.87 mg/g ve 138.89 mg/g olarak bulmuşlardır (Gupta vd., 2012).

Yukarıda verilen çalışmalara ilaveten Tablo 3.2’de aktif karbon eldesine dair yapılan diğer çalışmalara ait bazı çarpıcı sonuçlar toplu halde verilmiştir.

Tablo 3.2. Aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili yapılan çalışmaların özeti

Aktif karbonun elde edildiği materyal	Aktivasyon Şartları	Elde Edilen Aktif Karbonun Özellikleri								Referans
		Yüzey Alanı m ² /g	pH _{zpc}	Partikül boyutu	Kül	% Verim	Yüzey fonksiyonel grubu	Elementel Analiz	Katyon değiştirme kapasitesi mequiv./g	
Tekstil atıkları	Tekstil atıkları, KOH ve ZnCl ₂ ile kimyasal aktivasyona, ardından 100 ml/dk akış hızındaki azot gazı atmosferi altında, ZnCl ₂ 'li örnekler için 500°C, KOH'li örnekler için 800°C aktivasyon sıcaklığında, 10°C/dk ısıtma hızı ile 1 saat ısıtma tabi tutulmuştur.	2392 KOH ile aktivasyon	-	2-50 nm	5.81	4.34	C-O C-O-C C-O-H C-H -O-H	C:76.19 H: 1.65 O: 22.16	-	Sarıcı-Özdemir, 2008
<i>Ramulus mori</i> atığı	Ramulus mori atığı 400 °C karbonizasyon sıcaklığında 100 ml/dakikalık azot gazı akış hızı altında, 90 dk süreyle karbonize edilmiştir. Daha sonra aktivasyon ajanı/kütle oranı 1/2 olacak şekilde 800 °C sıcaklıkta 120 dakika süre çeşitli aktivasyon reaktifleri ile aktive edilmiştir.	1603.44	-	1.7–300 nm	1.57	26.56	Karbonil ve hidroksil grubu mevcut	-	-	Yu- Bin vd., 2012
Enginar yaprakları	Yapraklar öğütülüp 212 mesh'lik parçacık boyutuna elendikten sonra H ₂ SO ₄ ile 3 saat emprenye edilmiş ve hava atmosferinde 1 saat süre ile ısıtılmıştır.	2038	6	>2 nm	3.41	25	Karboksilik: 0.46 Laktonik: 0.68 Fenolik: 0.38 Karbonil: 0.44	P:1.16 C:73.11 H:2.42 O:12.30 N:1.98 S: <0.2	-	Benadjema vd., 2011.

Tablo 3.2. (Devam) Aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili yapılan çalışmaların özeti

Aktif karbonun elde edildiği materyal	Aktivasyon Şartları	Elde Edilen Aktif Karbonun Özellikleri								Referans
		Yüzey Alanı m ² /g	pH _{zpc}	Partikül boyutu	Kül	%Verim	Yüzey fonksiyonel grubu	Elementel Analiz	Katyon değiştirme kapasitesi mequiv./g	
<i>Nephelium lappaceum</i> kabuğu	1-2 mm'lik boyuta elenmiş olan rambutan kabuğu paslanmaz çelik bir reaktöre yerleştirilerek azot akışı altında önce 700 °C'de 2 saat karbonize edilmiş, sonra oluşan charlar KOH ile (KOH/kabuk oranı 3.5), muamele edilerek tekrar 789 °C'de 1.8 saat süreyle ikinci aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur.	908.5	-	-	5.84	18.02	-	C:62.85 H:1.44 N+O:35.59 S:0.12	-	Ahmad ve Alrozi, 2011.
Deniz yosunu	Kahverengi <i>sargassum longifolium</i> (SL) ve kırmızı <i>hypnea valentiae</i> (HV) adında iki deniz yosunu temin edildikten sonra 0.5-1 mm aralığındaki partikül boyutuna elenmiş, her bir materyalden 20 g alınarak % 30'luk ZnCl ₂ ile 2 saat süre ile temas ettirilmiştir. Elde edilen örnekler bir reaktöre konularak 800 °C'de 2 saat süre karbonizasyona tabi tutulmuştur.	SL:802 HV:783	SL:4.85 HV:4.7 2	-	6.3	SL:32.42 HV:33.65	-	-	-	Aravindhan vd., 2009.
Portakal kabukları	Portakal kabukları soyularak 4 mm'den daha küçük boyutlara getirilmiş, K ₂ CO ₃ ile K ₂ CO ₃ /ham materyal oranı 1/1 olacak şekilde karıştırılmıştır. Ardından aktive edilmiş numune 100 ml/dk'lık azot akışı altında 950 °C'de 1 saat süre ile karbonize edilmiştir.	1352	-	-	14.46	11	Karboksil, karboksilat, eterik ve aromatik fonksiyonel grupları mevcut	C: 70.49 H: 0.81 N:- S:- O:28.70	-	Köseoğlu, 2005.
<i>Ceibapentandra</i> kabuğu	Yıkayıp kurutulmuş <i>Ceibapentandra</i> kabukları bir fırında 200 °C'de 2 saat piroliz edilmiştir.	521	5.7	-	6.7	-	Hidroksil, karboksilik, karboksilat,	C: 56.25 H: 2.60 N:0.44 S:1.49	-	Rao vd., 2008.

Tablo 3.2. (Devam) Aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili yapılan çalışmaların özeti

Aktif karbonun elde edildiği materyal	Aktivasyon Şartları	Elde Edilen Aktif Karbonun Özellikleri								Referans
		Yüzey Alanı m ² /g	pH _{zpc}	Partikül boyutu	Kül	%Verim	Yüzey fonksiyonel grubu	Elementel Analiz	Kasyon değiştirme kapasitesi mequiv./g	
Kestane kabuğu	Bursa yöresinden temin edilen kestane kabuğu öğütüldükten sonra boyutu 1 mm'den küçük olacak şekilde elenmiştir. Sonra ZnCl ₂ ile ZnCl ₂ /hammadde oranı 1/1 olacak şekilde aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Oluşan ürünler 100 ml'dk akış hızında azot gazı ile 873 K sıcaklığında 45 dk süre piroliz edilmiştir.	1823	1.5	-	-	33.31	Karboksilik: 0.360 Laktonik:0.0025 Fenolik: 0.3650	-	-	Döşemen, 2009.
Çay fabrikası atıkları	125-300 µm boyutuna getirilmiş olan çay fabrikası atıkları, atık/ ZnCl ₂ oranı 1:3 olacak şekilde iyice temas ettirilmiş, ardından 100ml/dk'lık azot gazı akışı altında 700°C'de 3 saat süre ile karbonize edilmiştir.	1141	6.45	-	1.18	35.8	Karboksilik: 0.98 Laktonik:0.57 Fenolik: 0.95 Toplam asidik:2.50	C: 83.50 H: 1.43 N:3.90 S:0.23 O:10.94	-	Gündoğdu, 2010.
Hint irmiği atığı	Örnekler kimyasal aktivasyon için %50'lik H ₂ SO ₄ ve %0.5'lik (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ çözeltileri ile yarım saat süre ile karıştırılmış, daha sonra ürünler sıcak bir hava fırında 105 °C'de 12 saat kurutulmuştur.	625	5.7	-	12	78	Karboksil:1.20 Laktonik:1.80 Fenolik: 0.90 Karbonil:1.60 Toplam bazik:1.10	C: 65.0 H: 2.0 N:3.0 O:30.0	0.75	Kadirvelu vd., 2004.

Tablo 3.2. (Devam) Aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili yapılan çalışmaların özeti

Aktif karbonun elde edildiği materyal	Aktivasyon Şartları	Elde Edilen Aktif Karbonun Özellikleri								Referans
		Yüzey Alanı m ² /g	pH _{zpc}	Partikül boyutu	Kül	% Verim	Yüzey fonksiyonel grubu	Elementel Analiz	Kasyon değiştirme kapasitesi mequiv./g	
Yer fıstığı kabuğu	Yer fıstığı kabuğu ZnCl ₂ /materyal oranı 1.75 olacak şekilde ZnCl ₂ ile 30 dk temas ettirilmiş daha sonra örnek 650 °C sıcaklıkta 15 dk karbonize edilmiştir.	1200	-	0,075 mm	8.2	76	-	C:75.8 H:2.95 N:1.53 S:0.32	-	Malik vd.,2007.
Bambu	Bambu artığı 48 saat süre ile oda sıcaklığında fosforik asit/karbon:1/1 olacak şekilde fosforik asit ile karıştırılmış ve azot gazı akışı altında 600 °C'de 30-60 dk süreler için aktive edilmiştir.	1432	3.5	-	3.4	48	C-C:81.2 C-O-R:4.7 C=O:11.6 COOR:0.9	C:84.7 O:14.0 N:0.7 P:0.6	-	Liu vd., 2010
Nar tohumları	Nar tohumları ZnCl ₂ ile ZnCl ₂ /materyal oranı 2 olacak şekilde 24 saat 1000 rpm'de karıştırılmış, ardından 110 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulmuş örnekler bir reaktöre konularak 600 °C sıcaklığında azot akışı altında (akış hızı 5 °C/dk) 1 saat süre ile karbonize edilmiştir.	978.8	7.35	-	2.12	39.21	-	C:76.94 H:3.23 N:3.08 S:0.21	-	Uçar, 2009
Pamuk sapı	Pamuk sapı, ZnCl ₂ ile kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş, ardından 560 W dalga gücüne sahip mikrodalga fırında mikrodalga radyasyon zamanı 9 dk olacak şekilde ısıtılmıştır.	794.84	5.92	2-6 nm	-	37.92	Hidroksil, laktonik, karbonil, karboksilik ve karboksilat	-	-	Deng vd., 2009

Tablo 3.2. (Devam) Aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili yapılan çalışmaların özeti

Aktif karbonun elde edildiği materyal	Aktivasyon Şartları	Elde Edilen Aktif Karbonun Özellikleri								Referans
		Yüzey Alanı m ² /g	pH _{zpc}	Partikül boyutu	Kül	% Verim	Yüzey fonksiyonel grubu	Elementel Analiz	Kasyon değiştirme kapasitesi mequiv./g	
Kiraz Çekirdeği	Kiraz çekirdeği azot atmosferinde oda sıcaklığından 600°C sıcaklığa kadar 2 saat ısıtılmış, bu durumdaki numune H ₂ SO ₄ 'ün farklı konsantrasyonları (optimum %75) ile 7 gün boyunca temas ettirilmiştir. Aktivasyon işlemi için ise karbonize ürünün 5 gramı hava akımı altında 2 saat süreyle 350 ve 550 °C arasında aktivasyon sıcaklıklarına ısıtılmıştır.	145	-	-	1.83	61	Karboksilik ve kinon	-	-	Olivares-Marin vd., 2012
Yenebilir mantar kalıntısı	10 g mantar kalıntısı K ₂ CO ₃ /mantar kalıntısı oranı 0.8 olacak şekilde K ₂ CO ₃ ile 20 saat boyunca karıştırılmış ve kurutulmuştur. Kuruyan malzeme mikrodalga fırın bölmesi içinde monte edilmiş olan bir kuartz tüp içine transfer edilmiş ve 520 MW'lık mikrodalga gücünde 16 dk süreyle aktive edilmiştir.	683.76	5.23	2-5 nm	-	23	Hidroksil: C-H, C=O ,C-O	-	-	Xiao vd., 2012.

Tablo 3.2. (Devam) Aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili yapılan çalışmaların özeti

Aktif karbonun elde edildiği materyal	Aktivasyon Şartları	Elde Edilen Aktif Karbonun Özellikleri								Referans
		Yüzey Alanı m ² /g	pH _{zpc}	Partikül boyutu	Kül	% Verim	Yüzey fonksiyonel grubu	Elementel Analiz	Katyon değiştirme kapasitesi mequiv./g	
Hurma çekirdeği	2,0-2,8 mm boyutunda 15 gram örnek azot gazı altında 150 cm ³ /dakikalık akış hızında 600 °C sıcaklıkta 2 saat karbonize edilmiş, çıkan charlar 100 cm ³ /dk'lık CO ₂ akışı altında 30 dakika için 900 °C'de aktive edilmiştir.	1366	-	1.5-1.7 mm	9.9	26	Ketonik, karbonil	C:90.4 H:0.2 N:3.6 O:5.8	-	Lua vd., 2001
Flamboyant kabuğu	Ham flamboyant kabukları 500 °C'de 1.5 saat süre ile ısıtılmıştır. Elde edilen charlar NaOH/char oranı 1:1, 2:1, 3:1 olacak şekilde kimyasal olarak aktive edilmiş ve 4 saat 130 °C'de kurutulmuştur.	AC1: 304 AC2:1321 AC3:2463	-	-	-	AC1: 21.47 AC2: 15.79 AC3: 14.94	Karboksil, asidik, laktonik, bazik ve fenolik	-	-	Vargas vd., 2011.
Zeytin atık keki	Tunus'ta bulunan bir yağ fabrikasından çıkan zeytin atık kekinden 40 gram alınarak fosforikasit/materyal oranı 1.75 oranında fosforik asit çözeltisi ile 2 saat temas ettirilmiştir. Daha sonra örnek, paslanmaz çelik reaktör içinde 450°C sıcaklıkta 0.5 ml/dk'lık azot gazı akış hızı altında 2 saat süreyle piroliz işlemine tabi tutulmuştur.	1020	-	100-160 µm	-	-	Karbonil, Olefinik, Karboksilat Ester, Alkol, Benzen	-	2.42	Baccar vd., 2009

Tablo 3.2. (Devam) Aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili yapılan çalışmaların özeti

Aktif karbonun elde edildiği materyal	Aktivasyon Şartları	Elde Edilen Aktif Karbonun Özellikleri								Referans
		Yüzey Alanı m ² /g	pH _{zpc}	Partikül boyutu	Kül	% Verim	Yüzey fonksiyonel grubu	Elementel Analiz	Katyon değiştirme kapasitesi mequiv./g	
Kanalizasyon çamuru	Ham kanalizasyon çamurundan 17.6 g alınmış, H ₂ SO ₄ ile (H ₂ SO ₄ /materyal) 1:2 oranında karıştırılmış ve kurutulmuştur. Kurutulan örneklerden 300 g alınarak 700 °C'de 15 °C/dk'lık ısıtma hızında azot gazı akışı altında 30 dk süre ile karbonize edilmiştir.	253	4	2-50 nm	39,2	46	Karboksil ve fenolik gruplar mevcut	C: 69.7 H: 2.1 N:10.2 S:8.2 O:9.7	-	Martin vd., 2003
Palmye kabuğu	1.7 mm boyutuna getirilmiş palmye kabuğu örnekleri 2.6 l/dk'lık azot akışı altında 400 °C sıcaklık altında 60dk süre ile karbonize edilmiştir.	58.3	-	2.32	4.3	32.9	-	C:62.7 H:7.9 N:1.3 O:28.1	-	Arami-Niya vd., 2012.
<i>Arundo donax</i> kamışı	Örnekler H ₃ PO ₄ /materyal oranı (R) 1,5, 2 ve 2,5 olan fosforik asit çözeltisi ile aktive edilmiş ve daha sonra karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Örnekler R=1,5 ve 2 için 400 ile 500 °C'de, R=2.5 için ise 500 °C'de 1 saat süreyle piroliz edilmiştir.	1300	-	-	4.6	35-46	-	C:49.3 H:6.0 N:0.3 O:44.4	-	Vernersson vd., 2001.

Tablo 3.2. (Devam) Aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili yapılan çalışmaların özeti

Aktif karbonun elde edildiği materyal	Aktivasyon Şartları	Elde Edilen Aktif Karbonun Özellikleri								Referans
		Yüzey Alanı m ² /g	pH _{zpc}	Partikül boyutu	Kül	% Verim	Yüzey fonksiyonel grubu	Elementel Analiz	Katyon değiştirme kapasitesi mequiv./g	
Lignin	10 gram lignin konsantre fosforik asit çözeltisinin 51.3 gramı ile karıştırılmıştır. Fosforik asit çözeltisinin suyunu uzaklaştırmak için 170°C’de 1 saat boyunca kurutulmuştur. Ardından doğal lignin karışımı ve aktive reaktifi 2 °C/dk’lık ısıtma hızında ve 500 °C sıcaklıkta karbonizasyona tabi tutulmuştur.	463	6	-	-	60.89	Karboksilik, karbonil, asidik gruplar mevcuttur.	-	-	Kriaa vd.,2010
Ticari aktif karbonlar	Bu aktif karbonlar granüler (GAC) ve toz (PAC) halinde kullanılmıştır.	PAC:798.9 GAC:870.5	PAC: 6.50 GAC: 10.3	250 mesh ve 3-5 mm	PAC:8.74 GAC:9.73	-	Karboksilik, hidroksil, aminler,	C:80.25-77.16 H:1.658-5.105 N:0.158-0.025 S:0.052-0.741	-	Kumar vd., 2008
Mantar tozu	Mantar tozları 0.297mm boyutuna getirilmiş, %10’luk H ₂ SO ₄ çözeltisi eklenmiş yıkanmış ve bir gece boyunca kurutulmuştur. Ardından %25’lik KOH çözeltisi ile KOH/ mantar tozu oranı 0.5 olacak şekilde aktive edilmiştir. Aktive edilen örnekler azot akışı altında 2 saat süre ile 800 °C’de karbonize edilmiştir.	1336	5.9	-	-	-	-	C:60.5 H:0.8 N:0.3 O:38.4	-	Cardoso vd., 2008.

Tablo 3.2. (Devam) Aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili yapılan çalışmaların özeti

Aktif karbonun elde edildiği materyal	Aktivasyon Şartları	Elde Edilen Aktif Karbonun Özellikleri								Referans
		Yüzey Alanı m ² /g	pHzpc	Partikül boyutu	Kül	% Verim	Yüzey fonksiyonel grubu	Elementel Analiz	Katyon değiştirme kapasitesi mequiv./g	
<i>Cattail</i>	Cattail yıkanmış kurutulmuş ve bir değirmende öğütüldükten sonra H ₃ PO ₄ /cattail oranı 2.5 olacak şekilde H ₃ PO ₄ ile 9 saat süreyle temas ettirilmiştir. Elde edilen kütle bir kül fırına yerleştirilmiş 500 °C sıcaklıkta 80 dk süreyle karbonize edilmiştir. Karbonize edilmiş malzeme distile su ile yıkanmış ve 2 saat boyunca 120 °C sıcaklıkta kurutulmuştur.	1279	-	5.585 nm	-	-	Karboksil, lakton ve karbonil grupları mevcuttur .	-	-	Shi, vd., 2010
Çam kozalağı	Çam kozalağı öğütüldükten sonra 20 mesh'lik partikül boyutuna elenmiş, H ₃ PO ₄ /çam kozalağı oranı 1/3 olacak şekilde H ₃ PO ₄ ile iyice temas ettirilmiş, karışım bir fırında azot gazı akışı altında iki fazda ısıtılmıştır. Birinci fazda 170 °C sıcaklıkta ve 60 dk sürede, ikinci fazda 500 °C sıcaklıkta ve 60 dk yakılmış.	1094.1	3.06	-	6.35	55.7	Asidik:2.95 Karboksilik: 1.742 Laktonik: 0.723 Fenolik: 0.493 Bazik:1.357	-	-	Momcilovic vd., 2011

Tablo 3.2. (Devam) Aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili yapılan çalışmaların özeti

Aktif karbonun elde edildiği materyal	Aktivasyon Şartları	Elde Edilen Aktif Karbonun Özellikleri								Referans
		Yüzey Alanı m ² /g	pH _{zpc}	Partikül boyutu	Kül	%Verim	Yüzey fonksiyonel grubu	Elementel Analiz	Katyon değiştirme kapasitesi mequiv./g	
Zeytin Küspesi	Materyal kurutulmuş ve fraksiyonu 0.425-0.600 mm olacak şekilde elenmiş, sonra bir fırın içerisine konularak aktivasyon sıcaklığı 900 °C, süresi 45 dk olacak şekilde azot gazı akışı altında aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.	1106	-	2-6 nm	-	31	Karboksilik: 1,59 Laktonik:0,169 Fenolik: 0,120 Asidik:1,879 Bazik: 3,030	-	-	Demiral vd., 2011
Deniz taşları	Bir kısım materyal fosforik asit çözeltisi ile karışım oranı 1:2 olacak şekilde oda sıcaklığında 24 saat süre ile ısıtılmıştır ve malzeme (PASB) kurutulmuştur. Bir kısmı ise ZnCl ₂ çözeltisi (1:2 ağırlık oranında) ile karıştırılmış ve oda sıcaklığında 24 saat ıslanmaya bırakılmış ve materyal (ZCSB) kurutulmuştur. PASB ve ZCSB sonra bir fırın içerisinde 550 C’de 3 saat süre ile ısıtılmıştır.	PASB:1071 ZCSB:829	PASB:3.4 ZCSB:5	0,300-0,425 mm	PASB:1,53 ZCSB:1,60	PASB:4 2 ZCSB:3 3	Karboksil, karbonil, eter, alkol ve fenolik gruplar mevcuttur.	-	-	Mohammadi vd., 2010
Hurma salkımları	Meyve (hurma) salkımları temizlenip öğütüldükten sonra partikül boyutu 1-2 mm olacak şekilde elenmiştir. Daha sonra bu numunelerden 500 gram alınarak bir fırına yerleştirilmiş azot gazı akışı altında 10 °C/dk’lık ısıtma hızında 700 °C’de ısıtılmıştır. Oluşan charlar gücü 600 W olan bir mikrodalga fırında KOH ile KOH/char oranı 1 olacak şekilde 7 dakika boyunca aktive edilmiştir.	1372	6,76	-	-	73,78	Hidroksil, ester, eter, fenol, alkil, alkin ve anhidritler.	-	-	Foo vd., 2012
Üzüm sapı	Üzüm sapları öğütülüp, +50-80 mesh boyutuna elenmiş, ZnCl ₂ /üzüm sapı oranı 2/1 olacak şekilde 36 saat aktive edilmiş ve sonuç örnekler bir kül fırınında CO ₂ atm. altında (2.5L/dk akış hızında) 700 °C’de 2 saat karbonize edilmiştir.	1411.75	2.84	125 µm	2.55	37.76	Karboksilik, laktonik, fenolik ve bazik gruplar mevcut	C: 92.41 H: 0.284 N:1.266 S:0.171	-	Bu çalışma

5. MATERİYAL VE METOT

5.1. Şarap Üretim Artığı Üzüm Saplarının Temini ve Hazırlanması

Çalışmada kullanılan üzüm sapsları Malatya iline bağlı Arapgir ilçesi Yazılı Köyünde bulunan Güzay Şarap Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Üzüm sapsları kullanılmadan önce oda sıcaklığında 10 gün, daha sonra nemini gidermek amacıyla 80 °C'ye ayarlanmış bir fırında 6 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutulan üzüm sapsları önce bir makasla daha sonra kesici bıçaklara sahip bir öğütücüde öğütülmüş, farklı fraksiyonlara sahip olacak şekilde elenmiş ve ağzı kapalı torbalarda muhafaza edilmiştir.

5.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

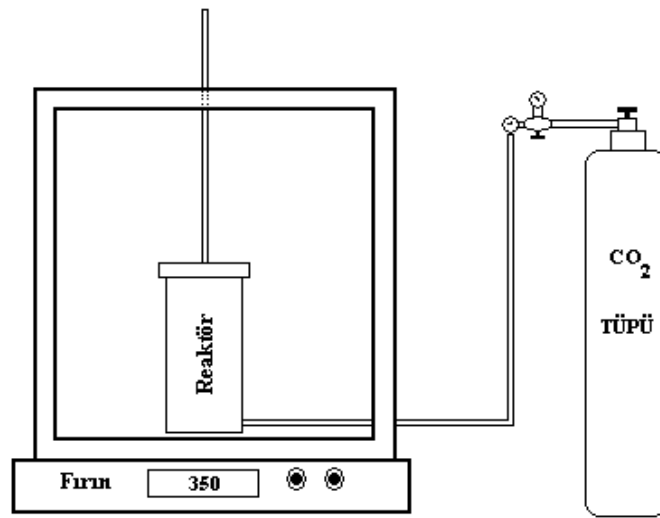
Çalışmanın deneysel aşamalarında farklı kimyasal maddeler kullanılmıştır. Bunlardan kimyasal aktivasyon işlemlerinde $ZnCl_2$ (Merck, 108813), aktivasyon reaktifini uzaklaştırmak amacıyla HCl (Merck10.0317), pH ayarlamalarında HCl ve NaOH (Merck10.6462), Boehm titrasyonlarında fenolftalein indikatörü, NaOH, HCl ile birlikte Na_2CO_3 (Merck10.6392) ve $NaHCO_3$ (Merck10.6329) kullanılmıştır. Ayrıca Cr(VI) çözeltisinin hazırlanması için K_2CrO_4 (Merck 10.4951) tuzu, Cr(VI) adsorpsiyonunda di-fenil karbazit (158840250) ve aseton (CH_3COCH_3 , Merck, 10.0014), FT-IR analizinde analiz disklerini oluşturmak için KBr (Merck,10.4907), iyot sayısı tayininde ise I_2 (Merck 10.4760), KI (Merck 10.5043), $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (Merck 10.6513), $K_2Cr_2O_7$ (Merck 10.4862) ve indikatör olarak nişasta gibi kimyasal maddeler kullanılmıştır.

5.3. Ham Üzüm Saplarından Aktif Karbon Üretimi

Şarap endüstrisi artığı üzüm sapslarından aktif karbon üretmek amacıyla önce herhangi bir aktivasyon işlemine tabi tutulmamış ham üzüm sapsları kullanılarak bir seri ön karbonizasyon denemeleri yapılmıştır. Bu amaçla -50+80 mesh boyutuna öğütülmüş üzüm sapından 40 gram alınarak Şekil 5.1'de verilen paslanmaz çelikten yapılmış sızdırmaz bir reaktöre doldurulmuş ve bu reaktör bir kül fırını içerisine yerleştirilerek (Şekil 5.2) içerisinden yanmayı önlemek amacıyla akış hızı 2.5 l/dk olacak şekilde en az 5 dk inert gaz (saf CO_2 ve % 99.9 saflıkta N_2) geçirilmiştir. Bu süre sonunda kül fırını çalıştırılmış ve fırının sıcaklığı çalışma sıcaklığına (300, 400 ,500, 600 ve 700 °C'ye) ayarlanarak bu

sıcaklığa çıkma süreleri kaydedilmiştir. Fırının sıcaklığı belirtilen sıcaklıklara ulaştıktan sonra çeşitli süreler için (30, 60, 90 ve 120 dk) karbonizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda fırın kapatılarak inert gaz akışı altında soğumaya bırakılmıştır.

Her iki inert atmosferde ve farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbon örneklerinin pirolizi sonrası miktarları belirlenmiş ve verimleri hesaplanmıştır. Elde edilen aktif karbon örnekleri karakterizasyon çalışmalarında çok önemli bir gösterge olan yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı, kül içeriği gibi testlere tabi tutularak tatminkar yüzey alanlı aktif karbon özellikli materyalin elde edilip edilmediği ortaya koyulmuştur.



Şekil 5.1. Piroliz işleminin yapıldığı düzenek



Şekil 5.2. Piroliz işleminin yapıldığı kül fırını

5.4. Kimyasal Olarak Aktive Edilmiş Üzüm Saplarından Aktif Karbon Üretimi

Ham üzüm saplarıyla yapılan piroliz işlemleri sonrasında elde edilen aktif karbon görünümlü örneklerin yapılan yüzey alanları ölçümlerinde tatminkar değerler elde edilmediğinden, örneklere $ZnCl_2$ kullanılarak kimyasal aktivasyon uygulanmıştır.

5.4.1. Üzüm Saplarının Kimyasal Aktivasyonu

Öncelikle üzüm sapı ile $ZnCl_2$ içeren 100 ml çözelti, $ZnCl_2$ /üzüm sapı oranı 1/1 olacak şekilde karıştırılmış ve bu karışım 24, 36 ve 48 saat sürelerde bir inkübatör (Gallenkamp 8920) içerisinde 25 °C’de çalkalanarak kimyasal maddenin hammadde üzerine emilimi sağlanmıştır. Bu süreler sonunda karışım süzülerek kimyasal madde emdirilmiş olan üzüm sapı, karışımdan ayrılmış ve etüvde 105 °C’de kurutulmuştur. Kurutulan örnekler karbonizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Çinko klorür miktarındaki artışın yüzey alanı üzerinde nasıl bir değişim göstereceğini belirlemek amacıyla da; üzüm sapları $ZnCl_2$ ile, $ZnCl_2$ /üzüm sapı ağırlık oranı 1/2, 1/1, 3/2 ve 2/1 olacak şekilde aktive edilmeye çalışılmıştır. 36 saat süreyle aktive edilen örnekler saf CO_2 gazı akışı altında 700 °C sıcaklık ve 120 dk süre ile karbonize edilmiştir

5.4.2. Üzüm Saplarının Karbonizasyonu

Kimyasal aktivasyon sonrasında kurutulmuş olan örnekler karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem için 40 gram üzüm sapı alınarak paslanmaz çelik reaktöre doldurulmuş ve bu reaktör kül fırını içerisine yerleştirilerek gaz bağlantıları yapılmıştır. Bu işlemde de tekrar inert gaz olarak N_2 ve CO_2 kullanılmıştır. Materyalde kalan havayla karbonizasyon esnasında yanmayı önlemek için, fırın çalıştırılmadan önce reaktörden akış hızı 2.5 l/dk olacak şekilde inert gaz geçirilmiştir. Daha sonra fırın sıcaklığı arzu edilen sıcaklığa ayarlanmış ve istenilen sıcaklığa eriştikten sonra 2 saat süre karbonizasyon gerçekleştirilmiştir. Belirtilen karbonizasyon süresi sonunda fırın kapatılmış, reaktör gaz akışı altında soğumaya bırakılmış ve yeteri kadar soğuduktan sonra boşaltılmıştır. Bu işlemler 24, 36 ve 48 saat süreler için $ZnCl_2$ çözeltisi ile kimyasal olarak aktive edilmiş numunelere ayrı ayrı uygulanmıştır.

Karbonizasyon sonrasında kimyasal aktivasyon için kullanılan $ZnCl_2$ 'ü elde edilen ürünlerden uzaklaştırmak için yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla önce $ZnCl_2$ ile aktive edilmiş karbonizasyon ürünleri 3 M HCl çözeltisinin 100 ml'siyle bir manyetik ısıtıcıda (Wisestir) 30 dk süre ile kaynatılmıştır. Kaynatılan örnekler süzölmüş önce sıcak distile, ardından sıcak deiyonize su ile bütün klorürler uzaklaşmıca kadar yıkanmıştır. Bu işleminden sonra ıslak örnekler 105 °C'deki etüvde kurutulup elde edilen kuru aktif karbon miktarından üretim verimi hesaplanmıştır. Etüvde kurutulmuş granül haldeki aktif karbon örnekleri bir kahve öğütücü yardımıyla 10 dk öğütölmüş ve nem almaması için ağzı kapalı bir şekilde muhafaza edilmiştir.

5.5. Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu

Çalışmada elde edilen aktif karbonlar kül tayini, elementel analiz, partikül boyutu, BET yüzey alanı, gözenek dağılımı, FT-IR, TGA ve DTA gibi termogravimetrik analiz, iyot sayısı tayini, Boehm titrasyonu ve SEM fotoğrafları kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu işlemler ve uygulanma şekilleri aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

5.5.1. Kül Tayini

Elde edilen aktif karbon örneklerinin ve ham üzüm sapının kül içeriğini tayin etmek amacıyla, tüm örnekler 105 °C'lik bir etüvde kurutulmuş, porselen krozelerin darası alınarak sabit tartıma getirilmiştir. Örneklerin yaklaşık 3-5 gramı, sabit tartıma getirilmiş krozelere konularak sıcaklığı 600 °C'ye ayarlanmış bir kül fırını içerisinde 60 dk süre ile yakma işlemine tabi tutulmuştur. Bu süre sonunda krozeler desikatöre alınarak soğumaya bırakılmış ve soğutulduktan sonra tartılmıştır. Örnekler tekrar kül fırınına alınmış aynı sıcaklıkta iki tartım arasındaki fark sabitleninceye kadar bu işleme devam edilmiş ve kül içerikleri aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kül} = [(A-B) / (C-B)] \times 100 \quad (5.1)$$

A = Kül ile birlikte kroze kütlesi (g)

B = Boş kroze kütlesi (g)

C = Numune ile birlikte kroze kütlesi (g)

5.5.2. Elementel Analiz

Hammaddenin ve optimize edilen koşullarda elde edilen aktif karbonun; karbon, hidrojen, azot ve kükürt miktarları, İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında kurulu bulunan LECO CHNS 932 model elementel analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır.

5.5.3. Partikül Boyutu Tayini

Numunelerin partikül boyut tayini Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakóltesi Jeoloji Mühendisliği Bölümünde bulunan Malvern Master Sizer 3000 cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

5.5.4. BET Yüzey Alanı Tayini ile Gözenek Dağılım Tayini

Elde edilen aktif karbonların özelliklerinin belirlenmesi ve sınıflandırılması için önemli bir parametre olan yüzey alanları tayini, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde (MAM) Quantachrome Instruments marka Nova 4000E model cihazı ve Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Micromeritics marka ASAP 2020 model cihazında yapılmıştır. Ön hazırlık aşamasında numuneler etüvde 150 °C’de yaklaşık 5 saat, cihazın degas bölümünde ise 200 °C’de yaklaşık 16 saat azot gazı altında kurutulmuş sonra yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır.

5.5.5. SEM Analizi

Optimize edilen şartlarda üretilen aktif karbonun yüzey yapısındaki değişikleri belirlemek için SEM görüntüleri TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde (MAM) bulunan JEOL/JSM-6510 LV marka Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilmiştir.

5.5.6. Nötral Yük Noktasındaki pH (pH_{pzc}) Tayini

Aktif karbon ile adsorpsiyon çalışmalarında hangi pH’da çalışılması gerektiğine karar vermede yardımcı olan pH_{pzc} değeri TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde analiz edilmiştir. Bu amaçla; optimize edilen koşullarda elde edilen aktif karbon örneğinden bir miktar alınarak, 50 ml distile su içinde manyetik karıştırıcıda 15 dakika karıştırıldıktan sonra karışımdan temsili numune alınmış ve alınan numune distile su içinde seyreltilmiş ve

ultrasonik prop ünitesinde 2 dakika karıştırıldıktan sonra lazer tekniği ile çalışan MalvernNanosize ZS-3600 cihazında numunenin pH'ya bağlı zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür.

5.5.7. FTIR Analizi

Ham üzüm sapları ve optimize edilen şartlarda hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey yapısını ve fonksiyonel gruplarını incelemek amacıyla ATI UnicamMattson 1000 marka FTIR cihazı ile FTIR analizi yapılmıştır. Bu amaçla 105 °C'de kurutulmuş örneklerin KBr içerisinde diskleri hazırlanarak cihazda IR pikleri alınmıştır. Böylece FT-IR spektroskopisinde gözlenen pikler yardımı ile dalga boyu aralıkları dikkate alınarak örnekler üzerinde hangi fonksiyonel grupların etkin olduğu belirlenmiştir.

5.5.8. BoehmTitrasyonu

Aktif karbonların yüzey fonksiyonel grupları FTIR analiz yöntemi ile belirlendikten sonra, yüzey fonksiyonel grupların miktarları da Boehm titrasyonu metodu ile belirlenmiştir. Aktif karbonların yapısındaki yüzey fonksiyonel grupları asidik ve bazik yüzey oksitler olarak ikiye ayırmak mümkündür. Boehm asidik ve bazik yüzey grupların genellikle bir arada bulunduğunu, yüzeyin asidik karakterinin artması ile bazik noktaların konsantrasyonunun azaldığını tespit etmiştir. Karboksil gruplar, laktonlar, laktoller ve fenolik karakterin hidroksil gruplarının asidik yüzey gruplarının varlığına neden olduğunu gözlemlemiştir. Bu grupları belirlemek için NaOH, NaHCO₃ ve Na₂CO₃'ün her üçüyle titrasyon yaparak aralarında fark bulunduğu takdirde fenolik grupların varlığını göstereceğini belirtmiştir. Bazik yüzey gruplar ise HCl çözeltisi ile belirlenmiştir (Boehm, 2002).

Bu çalışmada üretilen aktif karbonlar üzerindeki asidik ve bazik yüzey grupları aşağıda belirtildiği şekilde tespit edilmiştir;

0.05 N HCl, NaOH, Na₂CO₃ ve NaHCO₃ çözeltileri hazırlandıktan sonra bu çözeltilerden 25 ml alınmış ve üzerine 0.500 g aktif karbon ilave edilerek santrifüj tüplerine konulmuştur. Daha sonra bu örnekler sıcaklığı 25 °C'ye ayarlanmış bir çalkalayıcıda 24 saat süre ile çalkalanmıştır. Bu süre sonunda örnekler 10 dk boyunca santrifüjlenmiş (Nüve NF 400) ve santrifüjlenen numuneler filtreden geçirildikten sonra her bir örnekten 5 ml alınıp (3 seri numune olacak şekilde) üzerlerine birkaç damla

fenolftalein indikatörü damlatılmıştır. Burada asit çözeltilerine fenolftalein indikatörü damlatıldığında renk değişmemiş ve çözelti pembe renge dönüşüncüye kadar 0.05 N NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Baz çözeltilerine ise indikatör damlatıldığında pembe renk ortaya çıkmış ve nötrleşinceye kadar 0.05 N HCl ile titre edilmiştir.

Boehm titrasyonu ile yüzey fonksiyonel grupların belirlenmesi için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır (Sarıcı Özdemir, 2008).

$$YFG = (N \times (T_k - T) \times 2.5) / m \quad (5.2)$$

YFG = Yüzey fonksiyonel gruplar (mmol/g)

N = Titrant normalitesi

T_k = Tanık deneyler için titrant sarfıyatı (mL)

T = Farklı çözeltiler için titrant sarfıyatı (mL)

m = Adsorban miktarı (g)

5.5.9. TGA ve DTA Analizleri

Numunelerin fiziksel özelliklerindeki bazı değişimleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelemek amacıyla yapılan ısı işlem analizleri TÜBİTAK MAM tarafından (SII TG/DTA 7200 EXSTAR marka TG/DTA cihazı) EN 11358-2 Standart Metoduna göre yapılmıştır.

5.5.10. İyot Sayısı Tayini

İyot sayısı özellikle aktif karbon gibi adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesini belirlemede kullanılan önemli bir parametredir. Aynı zamanda bir aktif karbondaki gözenekliliğin bağlı bir göstergesidir. Ayrıca bazı tip aktif karbonlar için yüzey alanı değerine yakın bir değere karşılık gelir. Dolayısıyla yüzey alanının büyüklüğü hakkında yaklaşık bir bilgi verebilir (Ali Gündoğdu). İyot sayısı, sayısal değer açısından 500–1200 mg/g aralığında değişir (Döşemen, 2009).

Bu çalışmada optimize edilen koşullarda elde edilen aktif karbon örneklerinin iyot sayıları şu şekilde tayin edilmiştir.

0.05 gram aktif karbon 10 ml 0.1 N'lik iyot çözeltisi ile muamele edilmiş ardından hızı 5 devir/dk'ya ayarlanmış bir çalkalayıcıda 1 dk süre ile çalkalanmıştır. Bu süre sonunda

karışım alınarak mavi bant filtre kağıdından süzölmüş ve bu süzöntöden bir miktar alınıp 0.1 N sodyum tiyosölfat çözöltisi ile titre edilmiştir. Titrasyon esnasında indikatör olarak nişasta çözöltisi kullanılmıştır. Titrasyon sonunda harcanan sodyum tiyosölfat miktarı kaydedilmiş ve bu veriler kullanılarak iyot sayısı aşğıdaki formöl yardımı ile hesaplanmıştır (Saeed vd., 2003).

$$I = F \times \frac{[(12.69) \times (10)] - \frac{[S \times (12.69) \times (10)]}{V}}{M} \quad (5.3)$$

Burada;

I= İyot sayısı (mg/g)

F= İyot sayısı testi için düzeltme faktörü (0.95-0.99)

S= Titrasyonda harcanan sodyum tiyosölfat miktarı (ml)

V= Kullanılan süzöntü miktarı (ml)

M= Kullanılan aktif karbon miktarı (g)

5.5.10.1. İyot Sayısı Tayininde Kullanılan Çözöltilerin Hazırlanması

0.1 N Sodyum Tiyosölfat ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) Çözöltisinin Hazırlanması: 24.82 g sodyum tiyosölfat, 75 mL kaynatılmış saf su ile karıştırılarak çözödürölmüş, sonra 0.1 g sodyum karbonat ilave edilmiş ve üzerine saf su eklenerek 1 L' ye tamamlanmıştır.

0.1 N İyot Çözöltisinin Hazırlanması: 12.7 g iyot, 19.1 g potasyum iyodür ile karıştırılmış ve üzerine 50-60 mL saf su eklenmiştir. Tüm kristallerin çözünmesi için hazırlanan çözölti 4 saat bekletilmiştir. Kristaller çözöndükten sonra karışıma saf su eklenmiş ve 1 L'ye tamamlanmıştır.

Nişasta Çözöltisinin Hazırlanması: 1 gram nişasta tartılarak bir miktar suda çözöndürölmüş ve kaynatılmış su ile 1 L'ye tamamlanmıştır. Bu karışım 4-5 dk kaynatılarak iyot sayısı tayininde indikatör olarak kullanılmıştır.

5.6. Aktif Karbon ile Yapılan Adsorpsiyon Deneyleri

Bu çalışmada elde edilen en iyi özellikteki aktif karbon örneğı ile Cr(VI) anyonunun adsorpsiyon etkinliğı ortaya koyulmuştur.

5.6.1. Adsorpsiyon deneyleri

Elde edilen aktif karbon örneğinin ağır metal giderim etkinliğini ortaya koymak için Cr(VI) ile adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Sulu ortamlardan Cr(VI) iyonlarının giderilme şartları üzerine; başlangıç pH'sı, adsorbent dozu, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir. Bu amaçla önce, sulu ortamdan Cr(VI) iyonlarının üzüm saplarından elde edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisini incelemek amacıyla, standart stok çözeltiden pH'ları 2-7 arasında değişen 100 mg/l konsantrasyonunda Cr(VI) çözeltileri hazırlanmış ve 25 °C sıcaklık ve 60 dk temas süresinde deneyler yapılmıştır.

Optimum pH belirlendikten sonra adsorbent dozunun etkisini incelemek amacıyla, 100 mg/l konsantrasyonda ve optimum pH'da (pH:2,5) Cr(VI) çözeltileri hazırlanarak, 3-10 g/l arasında değişen miktarlarda aktif karbon ile süreye bağlı olarak deneyler yapılmıştır.

Ortam sıcaklığının Cr(VI) giderimi üzerine etkisini incelemek için 100 mg/l konsantrasyonu için belirlenmiş olan pH ve adsorbent miktarı esas alınarak, 25, 40 ve 55 °C sıcaklıklarda süreye bağlı olarak deneyler yapılmıştır.

Optimum pH, adsorbent dozu ve temas süresi belirlendikten sonra 25-400 mg/l arasında değişen farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip Cr(VI) çözeltileri belirlenen adsorbent dozları ile optimum temas süresinde çalkalanarak başlangıç konsantrasyonunun Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir.

Sulu ortamlardaki Cr(VI) iyonlarının aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun, adsorpsiyon izotermlerine uygunluğunu belirlemek için, belirlenen pH'da 25-400 mg/l konsantrasyona sahip Cr(VI) çözeltileri 25, 40 ve 55 °C'de belirlenen dengeleme süresince işleme tabi tutulmuş ve elde edilen veriler izoterm eşitliklerine uygulanmıştır.

5.6.2. Çözeltilerin Analizi

Adsorpsiyon deneylerinden sonra elde edilen çözeltilerde toplam krom analizleri numunelerde uygun seyreltmeler yapılarak lineer tayin aralığındaki standart çözeltiler kullanılarak Perkin Elmer AAnalyst 800 model Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir. Cr(VI) analizleri için ise DifenilKarbazit yöntemi kullanılmıştır (APHA, 1989). Yöntem, Cr(VI)'nın asidik ortamda 1,5-difenil karbazit ile oluşturduğu renkli kompleksin spektrofotometrik ölçümüne dayanmaktadır. Bunun için 0.5 g

difenilkarbazit 100 ml asetonda çözdürülmüş, elde edilen difenilkarbazit çözeltisi ve 6 N H_2SO_4 çözeltisi reaktif olarak kullanılmıştır. Cr(VI) çözeltilerinin analizi için 50 ml'lik balon jojelere sırasıyla 2 ml H_2SO_4 ve 1 ml difenilkarbazit çözeltisi ilave edilmiş, bunların üzerine tayin edilecek numunelerden uygun miktar alınarak destile su ile 50 ml'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde elde edilen renkli komplekslerin analizi, 540 nm dalga boyundaki Jenway marka UV-Visiblespektrofotometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 0.1-1 mg-Cr(VI)/l lineer aralığındaki standartların okunan absorbans değerleri ile konsantrasyonları arasında lineer ilişki kurulmuş ve bilinmeyen örneğin absorbansı bu ilişkiden yararlanılarak konsantrasyon değerlerine dönüştürülmüştür.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Aktif Karbon Eldesi

6.1.1. Ham üzüm saplarından aktif karbon eldesi

Herhangi bir aktivasyon işlemine tabi tutulmamış ham üzüm saplarından ne tür özellikte aktif karbon üretilbileceğini ortaya koymak amacıyla, -50+80 mesh boyutuna öğütülmüş üzüm saplarıyla saf karbondioksit ve azot atmosferinde farklı sıcaklıklarda karbonizasyon deneyleri yapılmıştır. Tablo 6.1 bu deneylerde elde edilen karbonize ürünlerle ilgili elde edilen sonuçları göstermektedir.

Karbonizasyon üzerine sıcaklık ve inert atmosferin önemli parametreler olduğu belirlenmiştir. Özellikle 500 °C'nin altındaki sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin renklerinden üzüm saplarının iyi bir şekilde karbonize olmadıkları gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıklarda elde edilen yarı karbonize ürünlerin yüzey alanları da oldukça düşük çıkmıştır. Bu nedenle 300 ve 400 °C'de elde edilen ürünlerin tümüne BET yüzey alanı ölçümü de uygulanmamıştır. Artan sıcaklıkla katran ve büyük molekül ağırlıklı bileşenlerin parçalanarak uçucu bileşenlerin daha fazla uzaklaşması nedeniyle karbonizasyon verimi azalmaktadır. Ancak karbonizasyon etkinliğinin ve buna bağlı olarak da kısmen yüzey alanlarının arttığı tespit edilmiştir.

N₂ atmosferi altında elde edilen aktif karbonların karbonizasyon verimlerinin CO₂ gazı altında elde edilen aktif karbonların karbonizasyon verimlerinden daha düşük olduğu, CO₂ atmosferinde üretilen aktif karbonların daha gözenekli bir yapıya ve buna bağlı olarak da daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir (Tablo 6.1).

Kimyasal bir aktivasyon işlemine tabi tutulmamış olan ham üzüm saplarıyla, saf azot ve karbondioksit atmosferinde 300-700 °C arasındaki farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda; aktif karbonların karakteristik yüzey alanlarına ilişkin 300-2000 m²/g arasında olması gerektiği bilgisi (Gülensoy ve Şengil, 1981) dikkate alındığında, elde edilen karbonizasyon ürünlerinin tam bir aktif karbon özelliği taşımadığı söylenebilir. Etkin yüzey alanı elde edebilmek için materyalin kimyasal aktivasyona tabi tutulması gerektiği ve çalışmaların karbondioksit atmosferinde ve 600-700 °C sıcaklıklarında yapılmasının daha uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Tablo 6.1. Ham üzüm saplarından elde edilen karbonize ürün verimleri ve yüzey alanları

Karbonizasyon Sıcaklığı, °C	Karbonizasyon Süresi, dk	N ₂ Atmosferi		CO ₂ Atmosferi	
		Karbonizasyon Verimi, %	Yüzey Alanı, m ² /g	Karbonizasyon Verimi, %	Yüzey Alanı, m ² /g
300	30	89.59	Siyah karbonize ürün oluşmadı	92.28	Siyah karbonize ürün oluşmadı
	60	82.84		91.68	
	90	81.97		85.68	
	120	73.72		81.24	
400	30	75.30	-	79.35	-
	60	55.51	0.445	59.02	0.429
	90	50.99	-	57.17	-
	120	48.46	0.724	54.93	1.057
500	30	53.55	2.797	53.37	-
	60	47.28	2.813	46.33	3.405
	90	40.66	2.922	47.30	-
	120	39.50	3.021	43.01	3.802
600	30	37.81	2.805	44.62	2.941
	60	36.83	3.528	39.09	17.043
	90	36.76	3.512	37.54	23.421
	120	36.91	3.914	37.14	31.279
700	60	37.04	14.083	36.22	52.518
	120	35.71	16.736	33.6	83.704

6.1.2. ZnCl₂ ile kimyasal olarak aktive edilmiş üzüm saplarından aktif karbon eldesi

Daha geniş ve daha aktif yüzey alanlı ve daha büyük gözenek hacimli aktif karbon elde etmek için ham materyaller genellikle H₃PO₄, H₂SO₄, KOH, ZnCl₂ gibi aktive edici çeşitli kimyasal maddelerle kimyasal olarak aktive edilmektedir (Vernersson vd., 2002; Olivares-Marin vd., 2012; Chandra vd., 2009; Sahu vd., 2010). Birinci aşamada ham üzüm saplarıyla yapılan ön çalışmalar sonucunda, en fazla yaklaşık 84 m²/g mertebesinde, tatminkar olmayan yüzey alanına sahip karbonizasyon ürünleri elde edilebilmişti. Üzüm saplarının yapısal olarak aktif karbon eldesi için uygun özelliklere sahip bir materyal olması, kimyasal aktivasyonla daha büyük yüzey alanlı ürünler üretilmesinin mümkün olacağını göstermektedir. Literatürde, çinko klorürün yaygın kullanılan ve kolay uygulanabilen kimyasal aktivasyon reaktifi olduğu görülmektedir. Bu nedenle mevcut çalışmada da kimyasal aktivasyon reaktifi olarak çinko klorür seçilmiştir.

İyi bir kimyasal aktivasyon için reaktifin karbonize materyale uygun bir temas süresinde iyi bir şekilde emdirilmiş olması gerekir. Çalışmanın ilk aşamasında en uygun aktivasyon süresini belirlemek amacıyla, $ZnCl_2$ /üzüm sapı oranı 1/1 olacak şekilde uygun miktardaki tuz ve üzüm sapı 24; 36 ve 48 saat sürelerde karıştırılmıştır. Her bir temas süresinden sonra örnekler süzölmüş ve elde edilen ürünler saf CO_2 ve N_2 gazı akışı altında $700\text{ }^{\circ}C$ sıcaklık ve 120 dk süre ile karbonize edilmiştir. Aktif karbonların en belirleyici genel özelliği yüzey alanlarının büyüklüğü olduğundan, kimyasal aktivasyon üzerine $ZnCl_2$ -ham madde temas süresinin etkisi yüzey alanlarındaki değişimle karakterize edilmiş elde edilen sonuçlar Tablo 6.2’de verilmiştir.

Tablo 6.2’den de göröldüğü gibi, çinko klorür ile ham materyalin temas süresi uzadıkça aktivasyon etkinliği artmakta, belirli bir andan sonra ise pek fazla değişmemektedir. Önceki denemelerde olduğu gibi karbonizasyon atmosferinin de yine önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir. En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon örnekleri yine CO_2 atmosferinde elde edilmiştir.

Tablo 6.2’de ham materyalden elde edilen karbonize ürünlerin verimleri de görölmektedir. Ham üzüm sapının $ZnCl_2$ ile aktivasyon süresi arttıkça karbonizasyon veriminin bir miktar düştüğü gözlenmiştir. Aktivasyon süresinin artmasının aktivasyon reaktifinin hammaddenin iç bölgelerine kadar ulaşmasında etkili olduğu ve böylece düşük sürelerde oluşanlara ilave olarak yeni mikro gözeneklerin oluşmasına neden olduğu söylenebilir. $ZnCl_2$ ile aktive edilen örneklerin yüksek sıcaklıkta karbonizasyonu sonucu karbonizasyon veriminin sadece fiziksel karbonizasyon işlemiyle üretilen aktif karbonlara oranla daha yüksek olduğu görölmektedir (Tablo 6.2). Aktivasyon reaktifi varlığında verimin yüksek olması, $ZnCl_2$ ’nin spesifik olarak H ve O atomlarının hidrokarbonlar yerine, H_2O ve/veya H_2 şeklinde uzaklaşmasını sağladığını gösterir (Qian vd., 2007).

Tablo 6.2. ZnCl₂ ile farklı sürelerde aktive edilerek 700°C'de 120 dk süre ile karbonize edilen örneklerin özellikleri

Aktivasyon Süresi, saat	N ₂ Atmosferi		CO ₂ Atmosferi	
	Verim, %	Yüzey alanı, m ² /g	Verim, %	Yüzey alanı, m ² /g
24	47.28	42.007	38.13	409.881
36	39.22	116.709	37.76	786.194
48	38.50	194.367	33.60	794.802

Literatürde, karbonize materyallerden elde edilecek aktif karbonların özelliklerinin karbonizasyon atmosferine, sıcaklığa, aktivasyon reaktifi tür ve miktarına önemli oranda bağlı olduğu görülmektedir. Çinko klorür aktivasyonunun üzüm saplarında etkin olduğu tespit edilmiştir. Bu etkinliğin, çinko klorür miktarındaki artışla nasıl bir değişim göstereceğini belirlemek amacıyla; üzüm sapları ZnCl₂ ile, ZnCl₂/üzüm sapı ağırlık oranı 1/2, 1/1, 3/2 ve 2/1 olacak şekilde aktive edilmeye çalışılmıştır. 36 saat süreyle aktive edilen örnekler saf CO₂ gazı akışı altında 700 °C sıcaklık ve 120 dk süre ile karbonize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.3'de verilmiştir.

ZnCl₂/üzüm sapı oranındaki artışına bağlı olarak elde edilen karbonize ürünlerin yüzey alanlarında önemli artışların meydana geldiği tespit edilmiştir. En yüksek yüzey alanı ZnCl₂/üzüm sapı oranının 2 olduğu örnekte 1411 m²/g olarak ölçülmüştür. Genel olarak ZnCl₂ dozunun yükseltilmesiyle daha büyük yüzey alanlı aktif karbonların elde edilebildiği görülmektedir. Ancak, üretim maliyetleri göz önüne alındığında daha yüksek dozların ekonomik olamayacağı söylenebilir.

Tablo 6.3. Farklı ZnCl₂/üzüm sapı oranlarında aktive edilen örneklerden hazırlanan karbonize ürünlerin özellikleri [Sıcaklık: 700°C; karbonizasyon süresi: 120 dk; Karbonizasyon atmosferi: CO₂ gazı]

Örnek	BET Yüzey Alanı, m ² /g
ZnCl ₂ /üzüm sapı = 1/2	482.22
ZnCl ₂ /üzüm sapı = 1/1	889.62
ZnCl ₂ /üzüm sapı = 3/2	1004.48
ZnCl ₂ /üzüm sapı = 2/1	1411.75

6.2. Aktif Karbon Örneğinin Karakterizasyonu

Bu çalışmada, şarap endüstrisinin önemli bir artığı olan üzüm saplarından büyük yüzey alanlı ve daha yüksek por hacimli bir aktif karbon elde edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla; ham üzüm sapından ve çinko klorür ile kimyasal olarak aktive edilen örneklerle farklı sıcaklık, temas süresi ve karbonizasyon ortamlarında yapılan denemeler sonucunda aktif karbon özelliği taşıyan büyük yüzey alanı ve por hacmine sahip aktif karbonlar, saf CO₂ atmosferinde, 700 °C sıcaklıkta 120 dk'lık aktivasyon süresi sonunda farklı ZnCl₂/üzüm sapı oranlarında kimyasal aktivasyona tabi tutulan örneklerle elde edilmiştir. Aktif karbonların yüzey alanlarının 400-2000 m²/g arasında değiştiği, 800-1500m²/g arası yüzey alanına sahip olanların ise en yaygın kullanılan türler olduğu belirtilmektedir. Literatürle uyumlu olması ve yüzey alanı yanında diğer özellikleriyle de avantajlarını karşılaştırmak amacıyla aktif karbon olarak tanımlanacak özellikteki dört farklı aktif karbona ait karakterize edici özellikler belirlenmiş ve aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

6.2.1. Kül içeriği

Tablo 6.4 uygulanan şartlarda en yüksek yüzey alanlarının elde edildiği dört farklı aktif karbon örneğine ait kül içeriğini göstermektedir. Tablodan da görüldüğü gibi örneklerin kül içeriği % 0.7 ile % 2.55 arasında değişip, ZnCl₂/ üzüm sapı oranı artışına bağlı olarak da bir miktar artış göstermiştir. ZnCl₂/ üzüm sapı oranındaki artışla kül içeriğindeki yükselmenin ilave edilen ZnCl₂'den kaynaklandığı söylenebilir. Kimyasal aktivasyon sonrasında aktivasyon reaktifini yapıdan uzaklaştırmak için, aktif karbonlar 3 M derişimindeki HCl ile yıkanmaktadır. Ancak çok iyi adsorpsiyon özelliği bulunan aktif karbondan ZnCl₂ muhtemelen tam olarak uzaklaştırılmadığından küle geçmekte ve bu da kül yüzdesinin bir miktar daha yüksek çıkmasına neden olmaktadır.

ZnCl₂ ile kimyasal olarak aktive edilen aktif karbonların kül içeriği, ham üzüm sapında bulunan % 9.62 oranındaki küle göre de oldukça düşüktür. Aktivasyon reaktifinin etkisiyle aktif karbonlarda daha gözenekli bir yapı oluşmaktadır. Karbonizasyondan sonra çinko klorürün uzaklaştırılması için uygulanan HCl ile yıkama işleminde, yapıdaki inorganikler çinko klorürle birlikte çözünüp uzaklaşmaktadır. Bu da ana materyale göre külün daha düşük oranlarda çıkmasına neden olmaktadır.

Tablo 6.4. En yüksek yüzey alanlarının elde edildiği aktif karbon örneklerinin kül içeriği

Örnek	%Kül
ZnCl ₂ / üzüm sapı=1/2	0.70
ZnCl ₂ / üzüm sapı =1/1	1.56
ZnCl ₂ / üzüm sapı =3/2	2.30
ZnCl ₂ / üzüm sapı =2/1	2.55

6.2.2. Elementel Analiz Sonuçları

Tablo 6.5’de ham üzüm sapı ve optimum şartlar altında hazırlanan aktif karbonların elementel analiz sonuçları verilmiştir. Elementel analiz sonuçları aktif karbon örneklerinin hammaddeye oranla daha yüksek karbon ve daha düşük H içeriğine sahip olduğunu göstermektedir. CO₂ ortamında yapılan karbonizasyon işleminde O ve H içeriği yüksek olan bileşenler önemli ölçüde ortamdan uzaklaştığı için aktif karbon örneğinin ham materyale göre C içeriği daha yüksektir. Aktivasyon reaktifi miktarındaki artışa bağlı olarak da elde edilen aktif karbonların karbon yüzdesinde de önemli artışlar tespit edilmiştir. Ayrıca ZnCl₂’nin dehidratasyon reaktifi olmasından dolayı da yapıdan H ve O atomu uzaklaşmıştır. İstenmeyen maddelerin giderilmesi ile C içeriğindeki bu önemli artış aktif karbonun aktivitesinin ve yüzey alanının da gelişmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Usmani, 1995).

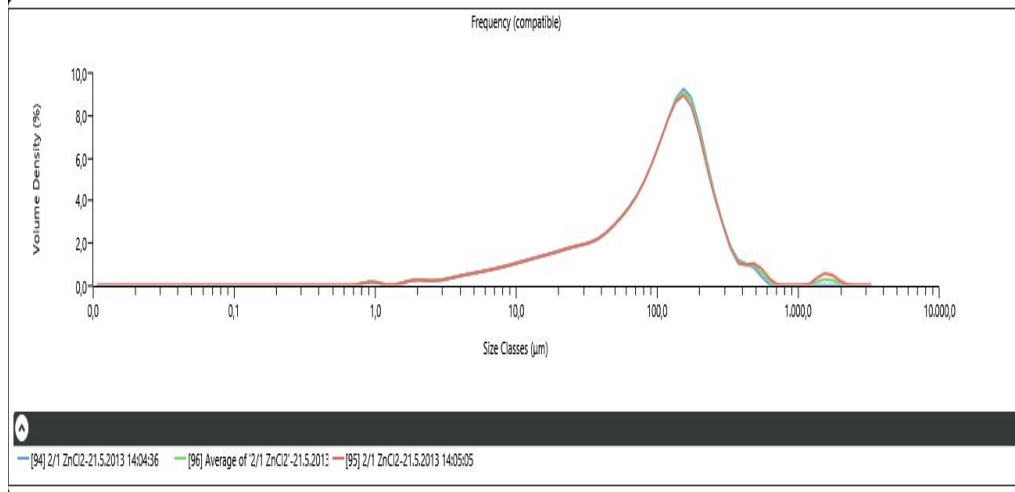
Tablo 6.5. Üzüm sapı ve optimize edilen şartlarda elde edilen aktif karbon örneklerinin elementel analiz sonuçları

Örnek	% C	% H	% N	% S
ZnCl ₂ / üzüm sapı =1/2	69.16	1.659	1.261	0.166
ZnCl ₂ / üzüm sapı =1/1	81.37	0.946	1.216	0.168
ZnCl ₂ / üzüm sapı =3/2	86.75	0.421	1.223	0.172
ZnCl ₂ / üzüm sapı =2/1	92.41	0.284	1.266	0.171
Ham üzüm sapı	41.58	4.916	1.182	0.163

ZnCl₂ aktivasyonu ile farklı materyallerden aktif karbonun elde edildiği çalışmalarda da benzer sonuçların elde edildiği görülmektedir. Nar kabukları kullanılarak yapılan bir aktif karbon eldesinde, ham materyalin C içeriğinin % 49.65’ten % 78.89’a çıktığı (Uçar vd., 2009), hurma kabuklarından yapılan bir diğer araştırmada ise C içeriğinin % 54.7’den % 83.4’e çıktığı ve H içeriğinin % 7.49’dan % 0.46’ya düştüğü belirtilmiştir (Arami-Niya vd., 2010).

6.2.3. Partikül Boyut Dağılımı

1411.75 m²/g olarak ölçülen en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon örneğine ait partikül boyut dağılımı Şekil 6.1’de görülmektedir. Dağılım eğrisinden, aktif karbonun ortalama partikül boyutunun 125 µm, taneciklerin % 50’sinin 113 µm’den daha küçük çapa sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.1. En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon örneğinin partikül boyut dağılım eğrisi

6.2.4. BET Yüzey Alanı ve Gözenek Dağılım Tayini Sonuçları

Farklı ZnCl₂/üzüm sapı oranlarında elde edilen aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutları Tablo 6.6’da verilmiştir.

ZnCl₂/üzüm sapı oranındaki artışla her üç özelliğin önemli oranda arttığı tespit edilmiştir. En düşük oran olan ZnCl₂/üzüm sapı: 1/2’de en fazla 482 m²/g olarak elde edilen yüzey alanı, oranın 1’e çıkmasıyla o da hemen hemen iki kata yakın bir değer olan 889.62 m²/g’a yükselmiş yani 1.85 kat artmıştır. ZnCl₂/üzüm sapı oranının 2’ye çıkmasıyla yüzey alanında yine önemli bir artış gözlenmiştir. Bu şartlarda yüzey alanının 1411 m²/g’a çıktığı yani 2.92 kat arttığı tespit edilmiştir. Benzer artışlar gözenek hacmi ve gözenek boyutlarında da tespit edilmiştir. Özellikle ZnCl₂/üzüm sapı oranının 2 olduğu durumda yapıda mikro gözeneklerin oluştuğu da tespit edilmiştir. Bu nedenle ZnCl₂’ün üzüm sapı için çok iyi bir aktivasyon reaktifi olduğu, en uygun ZnCl₂/üzüm sapı oranının da 2 olduğu söylenebilir.

Kimyasal aktivasyona tabi tutulmamış ham üzüm saplarının benzer şartlarda karbonizasyonu ile elde edilen karbonize ürünün yüzey alanı 83.704 m²/g olarak

ölçülmüştü. Kimyasal olarak aktive edilen örneklerle karşılaştırıldığında, aktivasyon reaktifinin gözenek açmada son derece önemli bir rol oynadığı ve yüzey alanının büyümesine önemli katkı sağladığı bir defa daha söylenebilir.

Tablo 6.6. Farklı ZnCl_2 /üzüm sapı oranlarında aktive edilen örneklerden hazırlanan aktif karbonların BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutları

Örnek	BET Yüzey Alanı, m^2/g	Gözenek Hacmi, cm^3/g	Gözenek Büyüklüğü, Å
ZnCl_2 /üzüm sapı = 1/2	482.22	0.23834	19.7704
ZnCl_2 /üzüm sapı = 1/1	889.62	0.38946	17.5113
ZnCl_2 /üzüm sapı = 3/2	1004.48	0.47690	18.9911
ZnCl_2 /üzüm sapı = 2/1	1411.75	33.637Å'dan küçük olanlar: 0.72320 Mikropor: 0.38478	20.4910

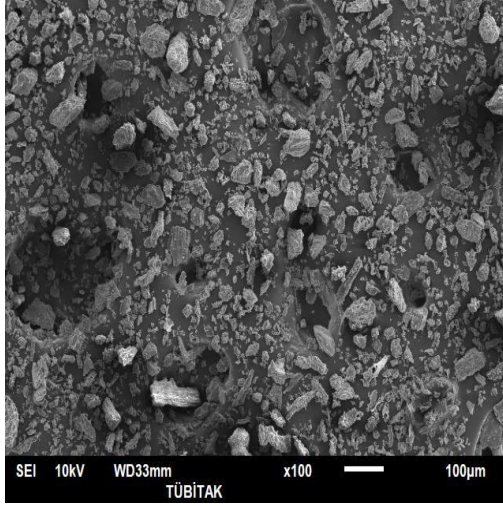
6.2.5. SEM Analizi Sonuçları

SEM ile yalnızca yüzeydeki boşluklar, yarıklar ya da kanallar görülebilir. Ancak gözenek yapısı hakkında yararlı bilgiler de elde edilebilir. Her ne kadar SEM ile gözeneklerin tipi hakkında bilgi edilemezse de bağıl olarak aktif karbonların gözenek yapıları birbirleriyle karşılaştırılabilir ve gözenek yapılarının gelişimi de takip edilebilir (Sun ve Jiang, 2010).

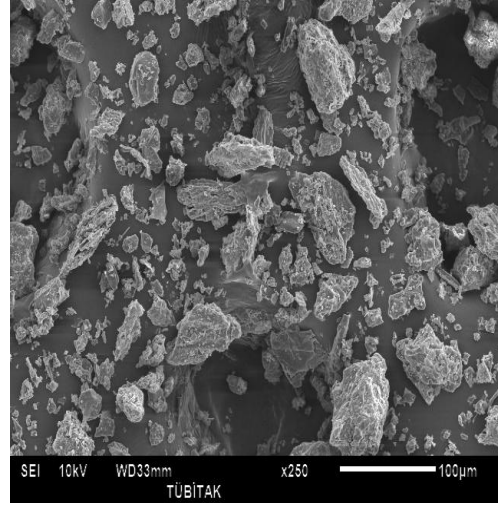
Ham üzüm sapı ve ZnCl_2 /üzüm sapı oranının 2 olduğu şartlarda aktive edilerek ve optimize edilen şartlarda üretilen $1411.75 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip aktif karbon örneğinin yüzey yapısındaki değişikliklerin gözlemlenmesi amacıyla örneklerin SEM fotoğrafları çekilmiş ve Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'te verilmiştir.

Aktif karbon üretiminde başlangıç materyali olarak kullanılan ham üzüm sapı için beş farklı büyütme boyutunda çekilen SEM fotoğraflarında materyalin yüzeyinin oldukça pürüzlü ve girinti-çıkıntılara sahip olduğu, fakat yüzeyde belirgin gözenek yapılarının, kanalların ya da boşlukların olmadığı görülmektedir. Ham üzüm sapının yüzey alanının oldukça düşük değerde olması ($0.131 \text{ m}^2/\text{g}$) bu ifadeyi desteklemektedir (Şekil 6.2).

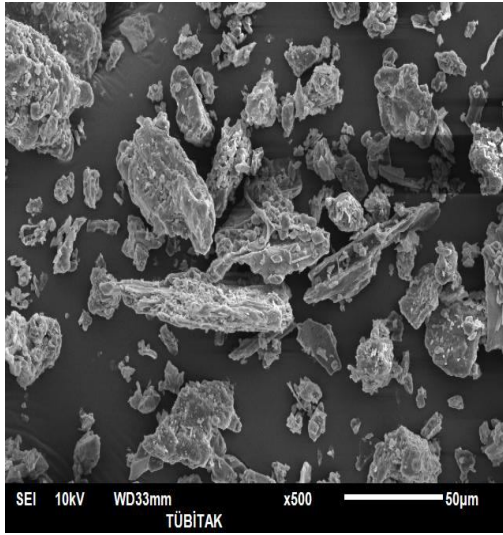
Şekil 6.2 (e)'de 2500 kat büyütülmüş SEM fotoğrafına bakıldığında ham üzüm sapının oldukça pürüzlü ve kabarık bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir.



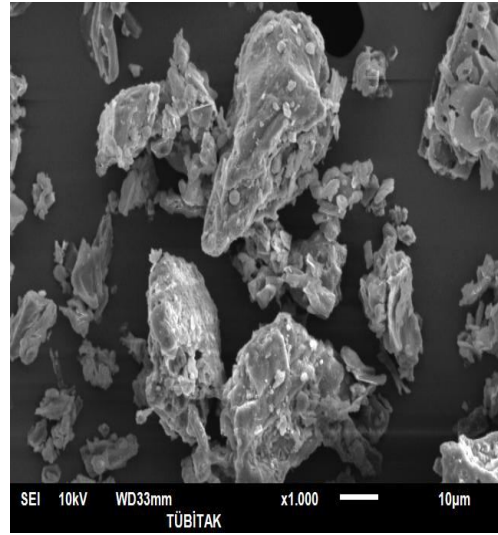
(a)



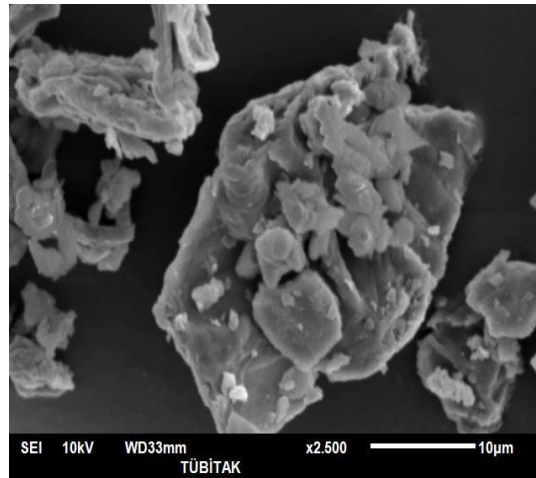
(b)



(c)



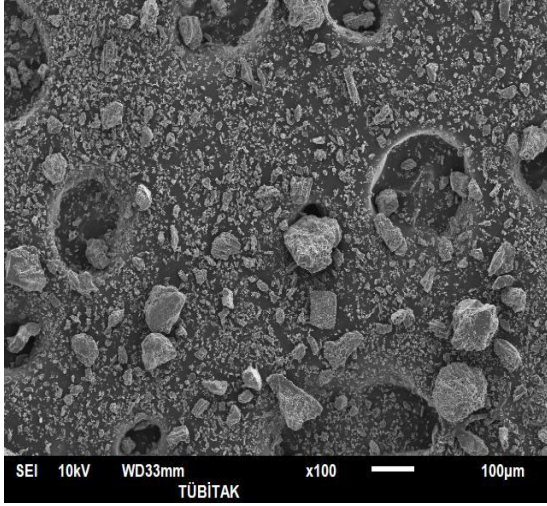
(d)



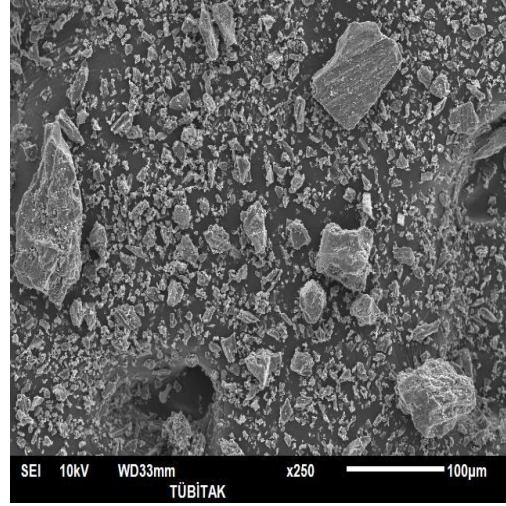
(e)

Şekil 6.2. Ham üzüm sapı için (a) 100 kat büyütülmüş, (b) 250 kat büyütülmüş, (c) 500 kat büyütülmüş, (d) 1000 kat büyütülmüş ve (e) 2500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

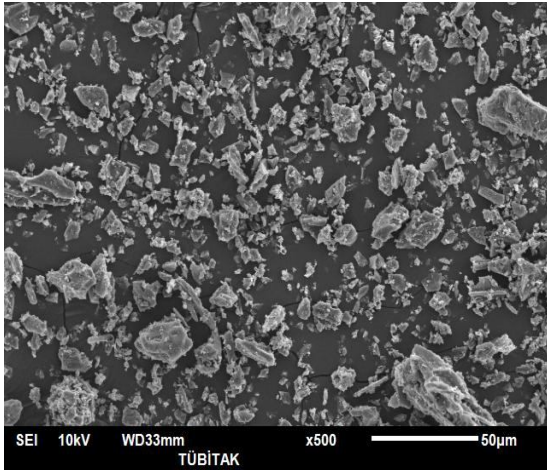
ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyonu ile 1411.75 m²/g yüzey alanlı örneğin SEM fotoğrafları incelendiğinde ise, yapıda meydana gelen farklılaşma açıkça görülmektedir (Şekil 6.3). Yüksek sıcaklıkta yapılan karbonizasyon işlemi, hammaddenin yapısının değişmesine neden olmuştur. Şekilde aktif karbon örneğinin dış yüzeyinin girintili-çukurlu bir yapıya sahip olduğu ve birçok oyukların olduğu görülmektedir. Ham üzüm sapı ZnCl₂ ile aktive edildiğinde boşluklar aktivasyon reaktifi tarafından kapatılır ve örnek, karbonizasyon esnasında CO₂ gazı ile muamele edilince ZnCl₂ buharlaşır ve gözenekler açılır. Böylece pürüzlü ve belirgin gözenekler oluşur (Mohanty vd., 2005). Bunun dışında karbonizasyon sonrasında yapılan yıkama işlemi de gözenekliliğin oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Karbon yüzeyinde kalan kimyasal maddeler gözenekleri kapamaktadır. Yıkama işlemi bu kimyasalların uzaklaştırılmasını sağlamak ve daha gözenekli yüzeylerin oluşmasına katkıda bulunmaktadır.



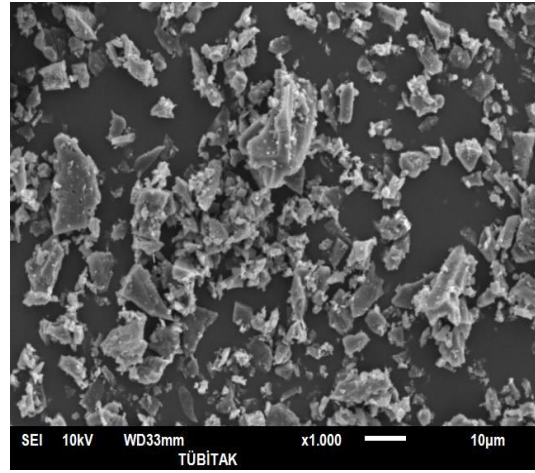
(a)



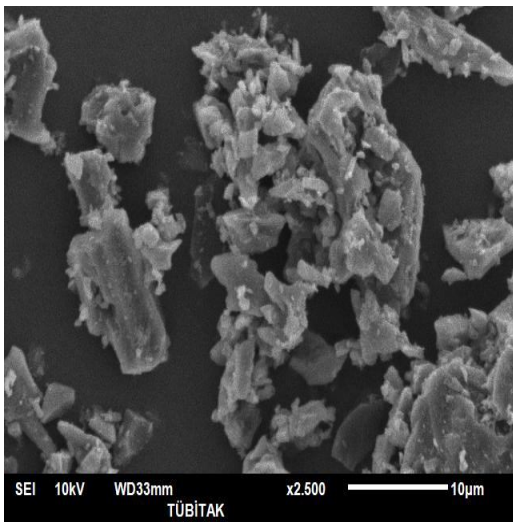
(b)



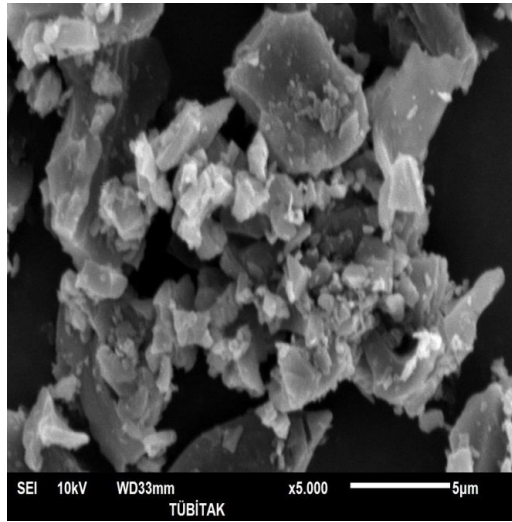
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 6.3. Aktif karbon örneği için (a) 100 kat büyütülmüş, (b) 250 kat büyütülmüş, (c) 500 kat büyütülmüş, (d) 1000 kat büyütülmüş ve (e) 2500 kat büyütülmüş, (f) 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

6.2.6. Nötral Yük Noktasındaki pH (pH_{zpc}) Tayini

Bir adsorbanın nötral yük noktasındaki pH'sı (pH_{zpc}, pH of point of zero charge) ya da izoelektrik noktadaki pH'sı, adsorbanın net yüzey yükünün sıfır olduğu noktadaki pH değeri anlamına gelmektedir (Noh ve Schwarz, 1989).

Bir adsorban üzerinde katyonik türlerin adsorpsiyon verimi, pH'nın pH_{zpc}'den büyük olduğu (pH > pH_{zpc}) durumlarda daha yüksektir. Anyonik türler ise bunun tam tersi, yani adsorpsiyon verimi pH < pH_{zpc} durumunda daha yüksektir (Karagöz vd., 2008). pH_{zpc} değerinin bilinmesi ile katyonik ya da anyonik türlerin adsorpsiyonu için uygun pH değeri seçimi yapılabilir. Katyonik türler için bu değer üzerinde, anyonik türler için de bu değer altında bir pH'da çalışmak daha uygundur. Çünkü pH_{zpc}'nin altında adsorbanın net yüzey yükü pozitif, üstünde ise negatiftir. Dolayısıyla bu değer bilinmesi, adsorpsiyon çalışmalarında hangi pH'da çalışılacağına karar vermede yardımcı olur.

Bu çalışmada 36 saat ZnCl₂ ile aktive edilmiş ham üzüm sapının, 700 °C'de 120 dk CO₂ akışı altında karbonize edilmesi sonucu elde edilen aktif karbon örneğinin pH_{zpc} değeri 2.84 olarak bulunmuş ve bu değer dikkate alınarak adsorpsiyon çalışmalarına yön verilmiştir. Bu değer altındaki pH'larda aktif karbonun net yüzey yükü pozitif, üstündeki pH'larda ise negatiftir.

Yapılan çalışmalarda bazı farklı materyallerden elde edilen aktif karbon örnekleri için de düşük pH_{zpc} değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Örneğin; Hindistan cevizi lifinden ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyonla 700 °C sıcaklıkta üretilen aktif karbon örneğinin pH_{zpc} değerinin 3.2 olduğu (Namasivayam ve Sangeetha, 2006), benzer şekilde kahve çekirdeklerinin H₃PO₄ ile kimyasal aktivasyonu ve karbonizasyonla üretilmiş olan aktif karbonun pH_{zpc} değerinin 2.7 olduğu rapor edilmiştir (Clark vd., 2012).

6.2.7. FT-IR Analiz Sonuçları

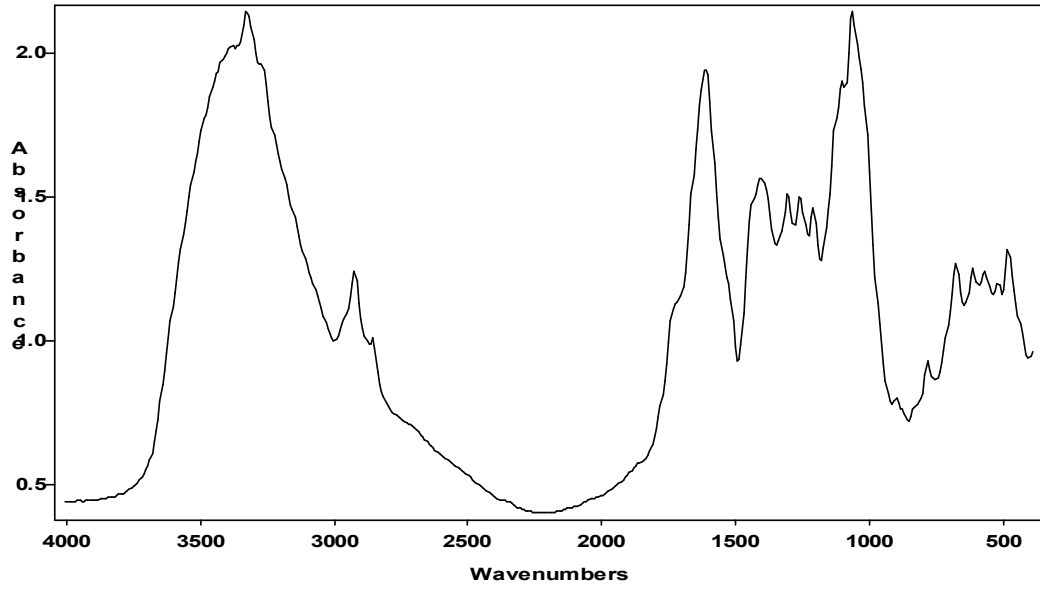
Üzüm saplarından elde edilen aktif karbon örneklerinin yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek için, en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon örneği ve elde edildiği üzüm sapları, FTIR analizine tabi tutulmuştur. Şekil 6.4'de üzüm sapına ait FTIR spektrumu görülmektedir. Üzüm saplarına ait FTIR spektrumunun 3340 cm⁻¹'deki geniş bantları hidroksil gruplarının varlığını işaret etmektedir. 2920-1620 cm⁻¹'de gözlenen pikler sırasıyla C-H ve C=C bağlarının varlığını göstermektedir. Yine 1610 ve 1500 cm⁻¹'de

aromatik halkalara ait C-C bağlarının varlığını göstermektedir ki bu gruplar özellikle ligninin yapısında bulunurlar.

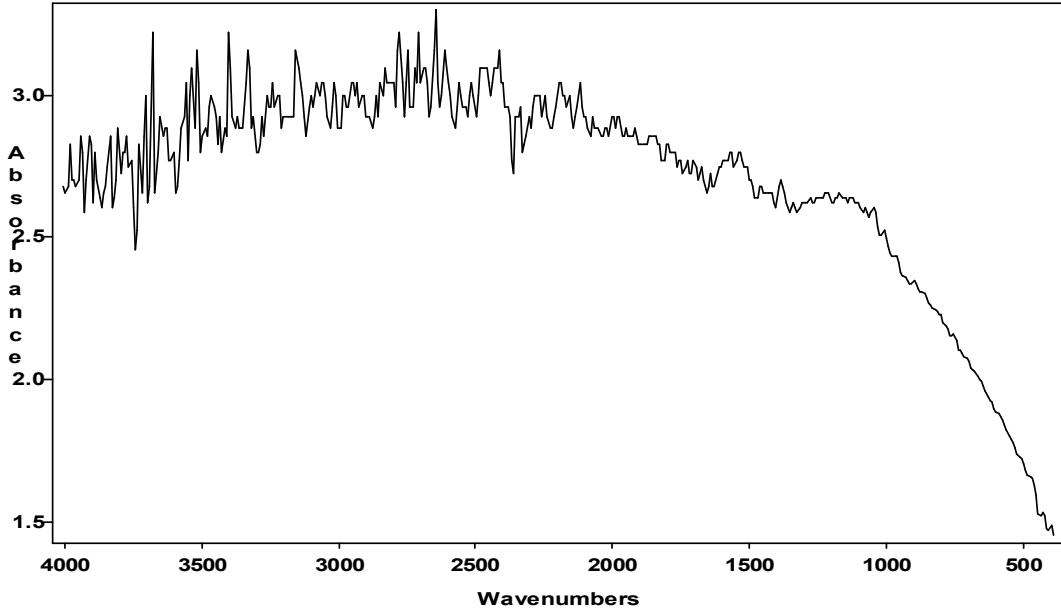
Şekil 6.5 üzüm saplarından çinko klorür aktivasyonu ile elde edilen aktif karbona ait FTIR spektrumunu göstermektedir. Farklı materyallerden elde edilen aktif karbon örneklerinin yapılan FTIR analizlerinde, aktif karbonların yapısal olarak farklı fonksiyonel gruplar içerdiği ve bunların da FTIR analizindeki titreşim bandlarına ait dalga boylarının Tablo 6.7’de olduğu gibi rapor edilmiştir. Elde edilen aktif karbona ait Şekil 6.5’de verilen FTIR spektrumu ve Tablo 6.7’deki bilgilerin ışığında; aktif karbonun 900 cm^{-1} ’de oluşan pikin aromatik halkaya, 1000-1300 cm^{-1} ’deki piklerin C-O-C ve C-O bandlarına ait olduğu, yaklaşık 3000 cm^{-1} ’de görülen piklerin alifatik C-H bağlarına ait olduğu, yaklaşık 3500 cm^{-1} ’de görülen pikin ise yine C-O bandına ait olduğu söylenebilir. Ancak ham üzüm sapına ait spktrumla karşılaştırıldığında, artan piklerin sayısı yapıda önemli fonksiyonel grupların oluştuğunu göstermektedir. Bu durumu daha net ortaya koymak için elde edilen aktif karbon örneğine Boehm titrasyonu uygulanmıştır.

Tablo 6.7. Aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel grupların tayin edildiği IR dalga boyları (Fanning ve Vannice, 1993)

Fonksiyonel grup	Dalga sayısı, cm^{-1}		
	1000-1500	1500-2050	2050-3700
Eterdeki C-O	1000-1300		3200-3640
Alkoller	1049-1276		
Fenolik Gruplar C-OH O-H	1000-1220 1160-1200		2500-3620
Karbonatlar, Karboksilik karbonat	1100-1500	1590-1600	
C=C Aromatik		1585-1600	
Kinonlar		1550-1680	
Karboksilik asitler	1120-1200	1665-1760	2500-3300
Laktonlar	1160-1370	1675-1790	
Alifatik C-H			2800-3200
Aromatik C-H			3000-3200



Şekil 6.4. Ham üzüm saplarına ait FTIR spektrumu



Şekil 6.5. Üzüm saplarından elde edilen en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon örneğinin FTIR spektrumu

6.2.8. Boehm Titrasyonu Sonuçları

Karbonlu materyallerin organik yapısal fonksiyonelliğinin nicel olarak belirlenmesinde en çok kullanılan metotlardan biri Boehm titrasyonudur. NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ ve HCl bileşikleriyle çeşitli yüzey fonksiyonel gruplar birbirinden ayırt

edilebilmektedir. Yapı içerisindeki karboksilik gruplar NaHCO_3 etkileşimi ile, laktonik gruplar Na_2CO_3 etkileşimi ile ve fenolik gruplar ise NaOH etkileşimi ile belirlenirken bazik gruplar HCl etkileşimi ile nicel olarak saptanabilmektedir (Boehm, 2002).

Tablo 6.8’de çinko klorür aktivasyonu ile elde edilen en etkin yüzey alanına sahip aktif karbonlar örneklerinin Boehm titrasyonu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grupları görülmektedir. Elde edilen aktif karbonların yüzey fonksiyonel gruplarının daha çok asidik özellikte olduğu ve toplam asidik grupları oluşturan fenolik, laktonik ve karboksilik grupların da birbirlerine oldukça yakın olduğu tablodan görülmektedir. ZnCl_2 /üzüm sapı oranındaki artışın yüzey fonksiyonel gruplarının değişimi ve miktarı üzerinde dikkate alınacak bir değişikliğe neden olmadığı da söylenebilir. Toplam asidik ve bazik yüzey fonksiyonel grupların ölçülen miktarları oranlanarak bir hesap yapıldığında, ZnCl_2 /üzüm sapı oranının 2 olduğu şartlarda elde edilen en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon için toplam asidik yüzey fonksiyonel grupların baziklere göre 3.39 kat daha fazla olduğu bulunabilir.

Tablo 6.8. Elde edilen aktif karbonların Boehm titrasyonu sonuçları

Örnek	Yüzey Fonksiyonel Gruplar				
	Fenolik Gruplar (mmol/g)	Laktonik Gruplar (mmol/g)	Karboksilik Gruplar (mmol/g)	Toplam Asit Grupları (mmol/g)	Bazik Gruplar (mmol/g)
ZnCl_2 /üzüm sapı=1/2	0.00557	0.0059	0.00615	0.01761	0.00479
ZnCl_2 /üzüm sapı=1/1	0.00537	0.0057	0.00617	0.01724	0.00492
ZnCl_2 /üzüm sapı=3/2	0.00547	0.0056	0.00620	0.01732	0.00499
ZnCl_2 /üzüm sapı=2/1	0.00545	0.0057	0.00617	0.01740	0.00512

Literatürdeki değerlerle karşılaştırıldığında üzüm saplarıyla elde edilen aktif karbonların yüzey fonksiyonel gruplarının toplam miktarının birçok aktif karbon örneğinkine göre oldukça düşük olduğu söylenebilir. Bu durum özellikle farklı iyonik yapıya sahip bileşenlerin adsorpsiyonu için aktif karbonun seçiciliğini de etkileyecektir.

Park ve Kim tarafından yapılan bir çalışmada Hindistan cevizi kullanılarak gözenekli aktif karbon elde edilmiş ve elde edilen bu aktif karbonun yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek için de Boehm titrasyonu tekniği kullanılmıştır. Elde etmiş oldukları aktif karbonun en yüksek asit ve baz değerlerinin sırasıyla 164 ve 383 meq/g olduğunu rapor etmişlerdir (Park ve Kim, 1999). Yine Tamon ve arkadaşları çeşitli konsantrasyonlarda

HNO₃ ile aktive ettikleri aktif karbonların asidik yüzey oksitlerinin adsorpsiyon üzerine etkisini incelemişlerdir. Boehm yöntemi ile ölçülen asidik yüzey oksitlerin toplam asitliğinin en fazla 13.2 N NaOH ile okside ettikleri aktif karbon için 3.29 meq/g olduğunu bulmuşlardır (Tamon ve Okazaki, 1996). Kestane kabuğu ve üzüm çekirdeğini kullanarak iki farklı aktif karbon üreten Özçimen ve Ersoy-Meriçboyu üretmiş oldukları bu aktif karbonların toplam asidik ve bazik yüzey fonksiyonel gruplarının sırası ile 1.13 ve 0.35 meq/g olduğunu, üzüm çekirdeklerinden üretmiş oldukları aktif karbonun toplam asidik ve bazik gruplarının ise sırası ile 1.71 ve 0.24 meq/g olduğunu belirlemişlerdir (Özçimen ve Ersoy-Meriçboyu, 2009).

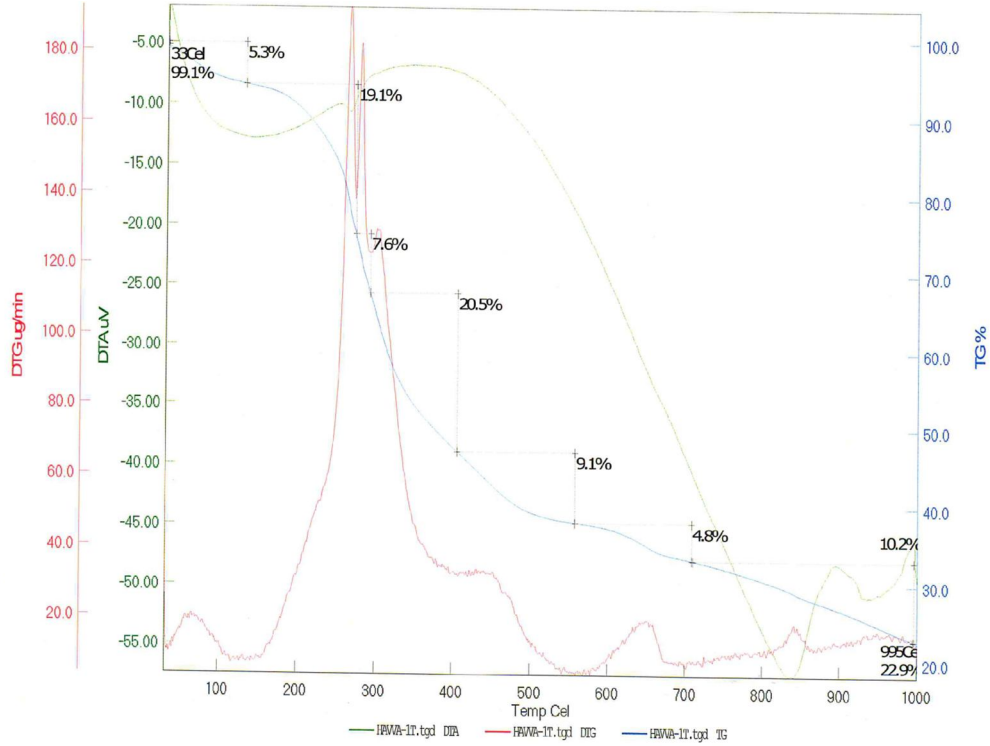
Boudrahem ve arkadaşlarının ZnCl₂ aktivasyonu ile kahve kalıntılarından elde ettikleri aktif karbonun asidik ve bazik yüzey fonksiyonel gruplarının sırası ile 3.75 mmol/g ve 0.99 mmol/g olduğunu tespit etmişlerdir (Boudrahem vd., 2009).

6.2.9. TGA, DTG ve DTA Analiz Sonuçları

Termal analiz yöntemleri (TGA, DTG ve DTA) aktif karbonların çeşitli özelliklerinin belirlenmesinde oldukça faydalı bilgiler vermektedir. Bu analizler ile karbon içeren materyallerin ısı özellikleri ve yüksek sıcaklık reaksiyonları hakkında daha ileri çalışmalara temel teşkil edecek bilgiler elde edilmektedir. Ham üzüm sapı ve ZnCl₂/üzüm sapı oranı 2 olacak şekilde ZnCl₂ ile aktive edilip, 700 °C'de 2 saat süre ile CO₂ gazı atmosferinde karbonize edilerek en yüksek yüzey alanının elde edilmiş olduğu aktif karbon örneğinin TG, DTG ve DTA sonuçlarına ait spektrumlar Şekil 6.6 ve Şekil 6.7'de gösterilmiştir.

Şekil 6.6'da ham üzüm sapına ait termal analiz sonuçlarından;
30-900 °C sıcaklık aralığında herhangi bir erime ve camsı geçiş sıcaklığı olmadığı,
30-100 °C sıcaklık aralığında ağırlıkça yaklaşık % 5.3 kütle kaybı (muhtemelen nem içeriğinin) olduğu,
100-270 °C sıcaklık aralığında ağırlıkça yaklaşık % 19.1 kütle kaybı,
270-300 °C sıcaklık aralığında ağırlıkça yaklaşık % 7.6 kütle kaybı,
300-400 °C sıcaklık aralığında ağırlıkça yaklaşık % 20.2 kütle kaybı,
400-550 °C sıcaklık aralığında ağırlıkça yaklaşık % 9.1 kütle kaybı,
550-700 °C sıcaklık aralığında ağırlıkça yaklaşık % 4.8 kütle kaybı,
700-995 °C sıcaklık aralığında ağırlıkça yaklaşık % 10.2 kütle kaybı olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca bu verilerin doğruluğu yapılan hesaplamalarla kanıtlanmıştır.

Şekil 6.6 incelendiğinde 5 tane belirgin ekzotermik pik görülmektedir. Bu piklerin meydana geldiği sıcaklıklar ise 55.5, 265.7, 291.4, 645 ve 750 °C olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.6. Ham üzüm sapının termal analiz spektrumları

Şekil 6.7’de ise optimum şartlarda elde edilen aktif karbon örneğinde yapılan termal analiz sonucundan numunede;

30-900 °C sıcaklık aralığında herhangi bir erime ve camsı geçiş sıcaklığı olmadığı,

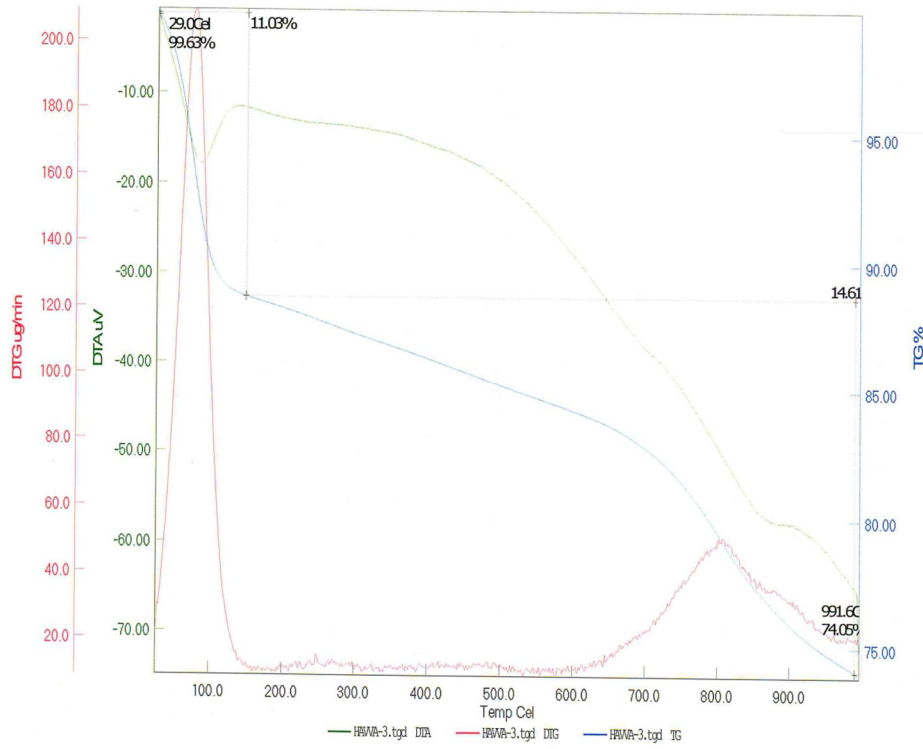
Şekil 6.7’de aktif karbon örneğine ait termal analiz sonuçlarından;

30-150 °C sıcaklık aralığında ağırlıkça yaklaşık % 11.03 kütle kaybı (muhtemelen nem içeriğinin) olduğu,

150-991 °C sıcaklık aralığında ağırlıkça yaklaşık % 74.05 kütle kaybı olduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 6.7 incelendiğinde sadece iki noktada termal bozunma gerçekleşmiştir. Termal bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar ise yaklaşık olarak 144 ve 700 ° C olarak hesaplanmıştır. Şekle bakıldığında iki farklı noktada ekzotermik pik görülmektedir. Bu piklerin meydana geldiği sıcaklıklar ise 67 ve 817 °C’dir.

Şekil 6.6 ve Şekil 6.7’de ham üzüm sapı ve aktif karbonun DTA spektrumlarına bakıldığında nemin uzaklaşmasına bağlı olarak ekzotermik pikler gözlenmektedir. Ekzotermik pikler genel olarak yapıdaki düzenlemeye bağlı olarak organik yapının bileşimi hakkında ipuçları vermektedir. Ayrıca spektrumlar incelendiğinde keskin pikler yerine yayvan pikler görülmektedir.



Şekil 6.7. Aktif karbon örneğinin termal analiz spektrumları

6.2.10. İyot Sayısı Tayini

İyot sayısı, aktif karbonun kalitesinin hızlı bir şekilde değerlendirilmesi için yaygın olarak kullanılan bir parametredir. Bu parametre aktif karbonun yüzey alanı ve gözenekliliği hakkında fikir verir. İyi bir aktif karbonun iyot sayısının 900 mg/g'dan daha büyük veya bu değere eşit olması beklenmektedir (Benadjemia vd., 2011).

Tablo 6.9, $ZnCl_2$ aktivasyonu ile elde edilen üzüm sapından optimum şartlarda üretilen aktif karbon örneklerinin ölçülen iyot sayısı değerlerini göstermektedir. Tablodan da görüldüğü gibi $ZnCl_2$ /üzüm sapı oranındaki artış elde edilen aktif karbonu iyot sayısının da artmasına neden olmuştur. En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon örneği için iyot

sayısının 1760 mg/g olduğu belirlenmiştir. Be değerliteratürde verilen iyot sayısı değerinin (500-1200 mg/g) oldukça üzerinde olup üretilen bu aktif karbonun adsorpsiyon yeteneğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Literatürde de yüksek iyot sayısına sahip aktif karbon örneklerinin olduğu görülmektedir. Otero ve arkadaşları kanalizasyon çamurundan $ZnCl_2$ aktivasyonu ile (aktivasyon şartları: $ZnCl_2$ /materyal oranı 1/1, aktivasyon süresi 48 saat) aktif karbon üretmişler ve bu örneğin iyot sayısını 1358 mg/g olduğunu rapor etmişlerdir (Otero vd., 2009). Benzer şekilde *Moringa oleifera* ağacının H_3PO_4 ile aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon örneğinin iyot sayısının 1135.26 mg/g olduğu (Kalavathy ve Miranda, 2010), meşe palamudu kabuklarının $ZnCl_2$ aktivasyon ile 600 °C’de elde edilen aktif karbon örneğinin 1209 mg/g (Saka, 2012), H_3PO_4 ile aktive edilen mısır püskülünün 500 °C’de azot atmosferinde karbonizasyonu ile üretilen aktif karbon örneğinin ise 1855 mg/g olduğu (Olorundare vd., 2012) belirtilmiştir.

Tablo 6.9. Elde edilen aktif karbonların iyot sayısı sonuçları

Örnek	İyot sayısı, mg/g
$ZnCl_2$ / üzüm sapı=1/2	1518,99
$ZnCl_2$ / üzüm sapı=1/1	1543,10
$ZnCl_2$ / üzüm sapı=3/2	1591,33
$ZnCl_2$ / üzüm sapı=2/1	1760,10

6.3. Üzüm Sapından Elde Edilen Aktif Karbonla Cr(VI) Adsorpsiyonu

Üzüm saplarından elde edilen en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini belirlemek amacıyla sulu ortamlardan Cr(VI) giderim deneyleri yapılmıştır. İncelenen parametreler ve elde edilen sonuçlar aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

6.3.1. Başlangıç pH’sının Etkisi

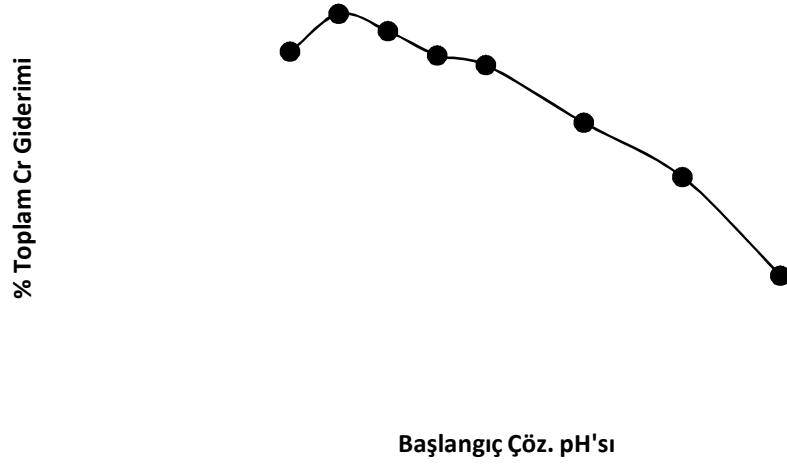
Adsorpsiyon ortamının pH değeri adsorpsiyon sürecini kontrol eden önemli parametrelerden biridir. Sıvı fazdan katı faza gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerinde ortamdan uzaklaştırılmak istenen adsorbat moleküllerinin iyonik karakteri ve adsorbanın yüzey fonksiyonel grupları ortam pH’sından önemli ölçüde etkilenmektedir. Özellikle

metallerin sıvı ortamdan adsorpsiyonunda çözeltinin pH değerindeki değişiklik, ortamdaki metal iyonlarında hidroliz, çökme, redoks reaksiyonları ve kompleks bileşikler oluşturma gibi etkilere sebep olabilmektedir (Li vd., 2008, Guo vd., 2008). Bu nedenle sulu ortamlardan metal iyonlarının giderilmesinde optimum pH değerinin belirlenmesi son derece önemli olup ilk incelenen parametredir.

Cr(VI) adsorpsiyonunda öncelikle başlangıç pH'sının adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiş ve başlangıç pH'sının toplam Cr giderimi yüzdesine karşı grafiği Şekil 6.8'de verilmiştir.

Cr(VI) sulu çözeltilerde pH'ya bağlı olarak HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ve CrO_4^{2-} formlarında anyonik karakterdedir. Düşük pH'larda adsorbanın net yüzey yükü pozitif olduğundan adsorban-adsorbat etkileşimi maksimum olur. Dolayısıyla düşük pH'da aktif karbon üzerinde anyonik türlerin adsorpsiyonu son derece uygundur. Şekil 6.8'den görüldüğü gibi Cr(VI)'nın aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon verimi ortamın pH değerine oldukça bağlıdır ve sadece düşük pH değerlerinde yüksek verim gözlenmektedir. Elde edilen deneysel sonuçların aktif karbonun 2.84 olarak tayin edilen pH_{zpc} değeriyle de oldukça uyumlu olduğu görülebilir. pH 2.84'ün altında aktif karbonun yüzeyi pozitif yüklendiğinden, yüzey anyonik formlardaki iyonlar için daha uygun hale gelmekte ve bunun sonucunda da adsorpsiyon verimleri daha yüksek çıkmaktadır. pH 3 ve üzerindeki ortamlarda Cr(VI) adsorpsiyon verimleri hızlı bir şekilde düşmektedir (Şekil 6.8).

pH'nın artması adsorban yüzeyinin protonlanma derecesini düşüreğinden yani yüzeyin negatif yüklenmesinden dolayı adsorpsiyon veriminde keskin bir azalma meydana gelmektedir. pH'nın artması ile ortamdaki OH^- iyonları ile CrO_4^{2-} iyonları arasında adsorban yüzeyindeki aktif bağlanma bölgeleri için bir yarış başlar. Adsorbanın pozitif karakterli yüzey yükünde azalma ve dolayısıyla adsorbat-adsorban arasındaki elektrostatik etkileşim zayıfladığından Cr(VI)'nın giderim verimi düşmektedir. Bu nedenle, üzüm saplarından elde edilen aktif karbonlasulu ortamlardan Cr(VI) iyonlarının giderilmesi için, maksimum giderim veriminin sağlandığı (yaklaşık % 95) en uygun pH'nın 2.5 olduğu söylenebilir.



Şekil 6.8. Aktif karbon ile Cr(VI) giderimi üzerine başlangıç pH'sının etkisi

Oldukça düşük bir pH değerine karşılık gelen optimum pH 2.5 değerinin literatürde değişik materyallerden elde edilen aktif karbon örnekleriyle yapılan çalışmalarla da uyumlu olduğu belirlenmiştir. Örneğin; yer fıstığı kabuğu (Al-Othman vd., 2012), Hindistan cevizi lifi (Namasivayam ve Sangeetha, 2006) ve deri atıklarından (Kantarlı ve Yanık, 2010) elde edilen aktif karbonlarla Cr(VI) gideriminde en uygun pH'nın 2, yine fındık kabuklarından (Mohanty vd., 2005) ve deniz yosunundan (Zhang vd., 2010) elde edilen aktif karbonla en yüksek giderimin pH 1'de gerçekleştiği belirtilmiştir.

Cr(VI) asidik ortamlarda indirgen maddelerin etkisiyle +3 oksidasyon basamağına indirgenebilmektedir. Düşük pH'daki yüksek adsorpsiyon değeri ortamda böyle bir indirgenmenin meydana gelip gelmediği şüphesini uyandırmaktadır. pH 2.5'te yapılan deneylerde giderim verimleri incelenirken toplam kromla birlikte, çözeltide kalan Cr(VI) da analiz edilerek bu şüphe giderilmeye çalışılmıştır. Yapılan analizler sonucunda sadece % 4.7'lik bir indirgenmenin olduğu bunun da sonuçları değiştirmediği tespit edilmiştir.

6.3.2. Adsorbent Dozu ve Temas Süresinin Etkisi

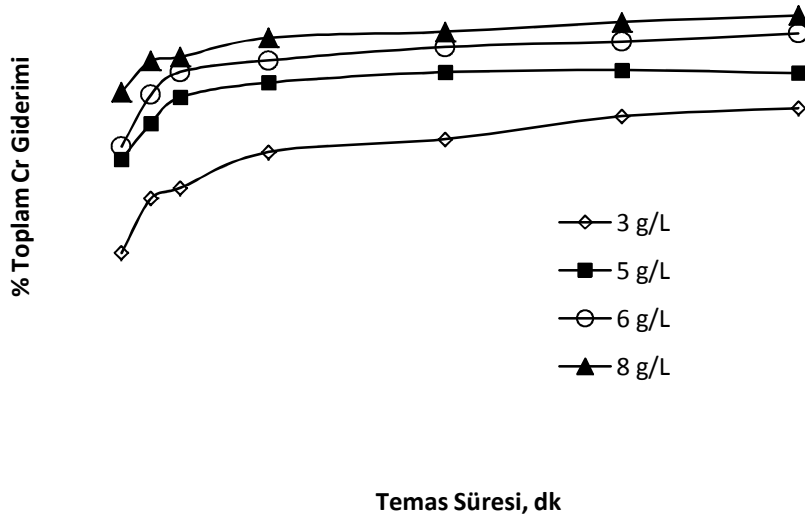
Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyonun büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbent dozunun artması ile adsorpsiyonda etkili olan yüzey alanı artar. Yüzey alanındaki bu artış, metal iyonlarının daha fazla adsorplanmasını sağlar. Temas süresi de adsorpsiyonda çok önemlidir. Bir adsorban, etrafını çevreleyen bir sıvı filmdeki iyon veya moleküllü hızla adsorplar. Bu nedenle ilk temas anında adsorpsiyonun

hızı yüksek olup ilerleyen süre ile hızda bir azalma meydana gelir. Bu bilgiler doğrultusunda, üzüm saplarından elde edilen aktif karbonla sulu ortamlardan Cr(VI) giderilmesi üzerine adsorbent miktarının etkisi temas süresinin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.9 'da verilmiştir.

Şekil 6.9'dan da görüldüğü gibi adsorbent miktarı arttıkça adsorplanan Cr(VI) miktarı da artmaktadır. En yüksek Cr(VI) giderimi 5 g/l adsorbent dozunun üzerindeki dozlarda meydana gelmektedir. Ancak, 6 g/l'nin üzerindeki adsorbent dozlarında elde edilen giderim verimlerinin birbirine yakın olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, 6 g/l adsorbent dozunun daha uygun olduğuna karar verilmiştir.

İncelenen tüm adsorbent dozlarında, ilk temas anından itibaren Cr(VI) giderim verimi hızla yükselerek artmış ve 30 dakikadan sonra bir dengeye ulaşıldığı tespit edilmiştir. Bu süre sonunda ortamdaki Cr(VI)'nın %91.37 oranında giderildiği tespit edilmiş ve diğer parametrelerin etkisi bu değerler sabit tutularak incelenmiştir.

Temas süresi ve adsorbent dozuna ilişkin elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında, yine benzer sonuçların elde edildiği çalışmaların var olduğu görülmektedir. Örneğin;şeker kamışı posasından elde edilen aktif karbonla Cr(VI) gideriminde en uygun adsorbent dozunun 6.85 g/l (Cronje vd., 2011), Jatropha adı verilen bir ağacın kabuklarından elde edilen aktif karbon için 6 g/l (Namasivayam vd., 2007) olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca aktif karbonla Cr(VI) adsorpsiyon çalışmalarının bir çoğunda giderimin ilk 30-40 dk içerisinde olduğu görülmektedir (Park ve Kim, 2004; El-Sikaily vd., 2007; Acharya vd., 2009).



Şekil 6.9. Aktif karbon ile Cr(VI) giderimi üzerine temas süresi ve adsorbent dozunun etkisi [Baş. Cr(VI) kon.: 100 mg/l, pH: 2.5, sıcaklık: 25°C]

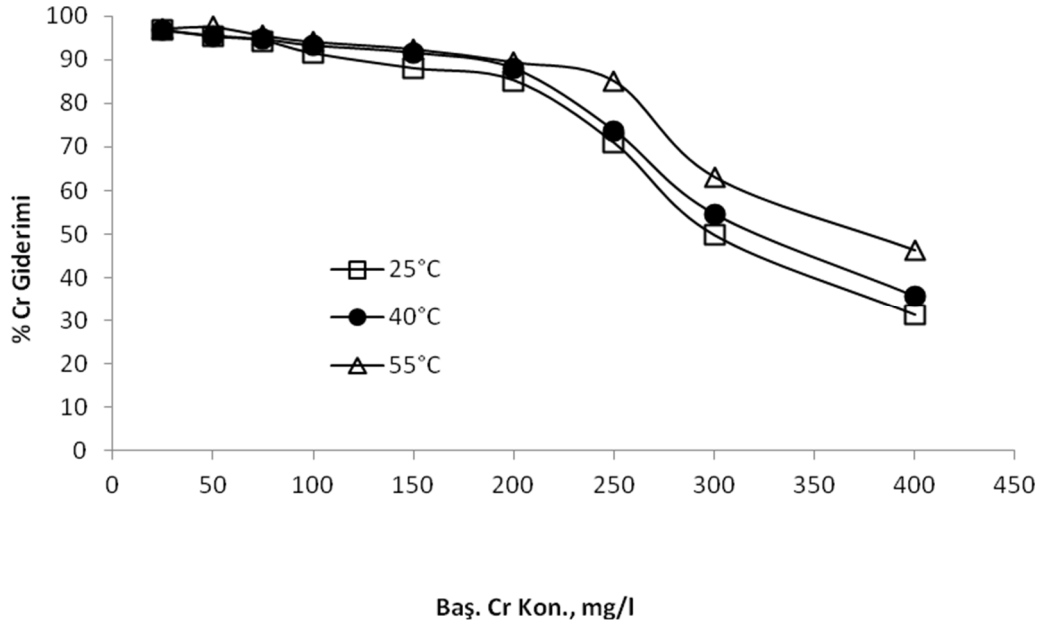
6.3.3. Sıcaklık ve Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonunun Etkisi

Adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimin seviyesini ve çeşidini belirlemede kullanılan en önemli parametre sıcaklıktır. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi azalıyorsa, bu durum fiziksel adsorpsiyonu göstermektedir. Tersisi durum ise kimyasal adsorpsiyon için doğrudur. Kinetik teoriye göre birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı konsantrasyonu ile orantılıdır. Böylelikle moleküllerin yüzeyde adsorpsiyon hızı çözelti konsantrasyonu ve serbest yüzey ile orantılı olur.

Düşük başlangıç metal iyon konsantrasyonlarında ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için yeterli adsorpsiyon alanları mevcuttur. Aktif yüzeyler ile iyonlar arasındaki itme kuvvetlerinin azalması, iyonların tutunmak için serbest aktif yüzeyler bulma ihtimalinin artması ve azalan viskoziteden dolayı iyonik hareketliliğin artması nedeniyle düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon verimleri yüksek olacaktır. Bununla birlikte daha yüksek konsantrasyonlarda ağır metal iyonlarının sayıları adsorpsiyon alanları ile kıyaslandığında göreceli olarak daha yüksek olacak ve iyonların birbiriyle çarpışması nedeniyle partikül içine difüzyon da zorlaşacaktır. Bu yüzden ağır metallerin adsorplama yüzdesi başlangıç metal iyonlarının konsantrasyonuna bağlıdır ve başlangıç metal iyonlarının konsantrasyonunun artmasıyla azalacaktır (Radha, 2008).

Üzüm sapı ile optimize edilen şartlarda elde edilen aktif karbon örneği ile Cr(VI) iyonunun adsorplanması üzerine sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonunun etkisini ortaya koymak amacıyla, optimize edilen pH, adsorbent dozu ve temas süreleri şartlarında 25, 40 ve 55 °C sıcaklıklarında, başlangıç konsantrasyonuna bağlı deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.10'da verilmiştir.

Şekil 6.10'da görüldüğü gibi başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu arttıkça giderim verimi azalmaktadır. Azalmalar 200 mg/l başlangıç konsantrasyonuna kadar düşük oranlarda gerçekleşirken, 200 mg/l'den daha keskin olmuştur. Bunu sabit dozda kullanılan adsorbentin adsorplama kapasitesinin üzerine çıkıldığından, yeni metal tutacak yüzey alanının kalmadığı şeklinde açıklayabiliriz. Sıcaklığın etkisine bakıldığında ise Cr(VI) gideriminin sıcaklık ile kısmen arttığı, ancak artışların fazla anlamlı olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 6.10).



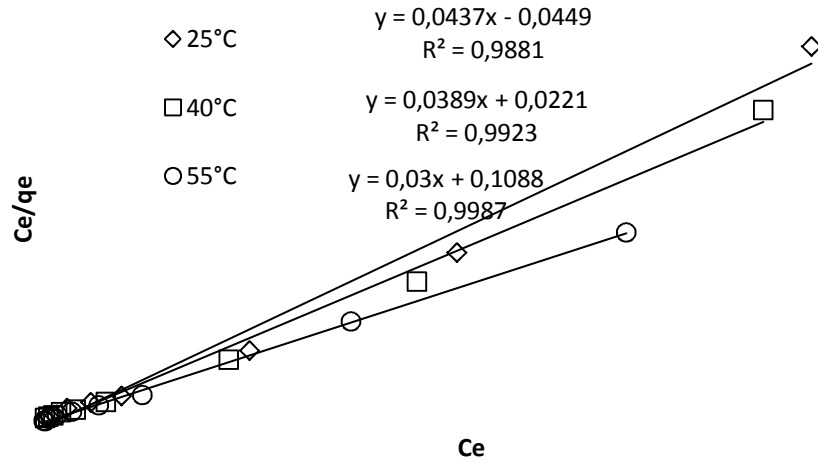
Şekil 6.10. Aktif Karbon ile Cr(VI) giderimi üzerine başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi
[pH:2.5, adsorbent dozu: 6 g/l, temas süresi:30 dk]

6.3.4. Adsorpsiyon İzotermi

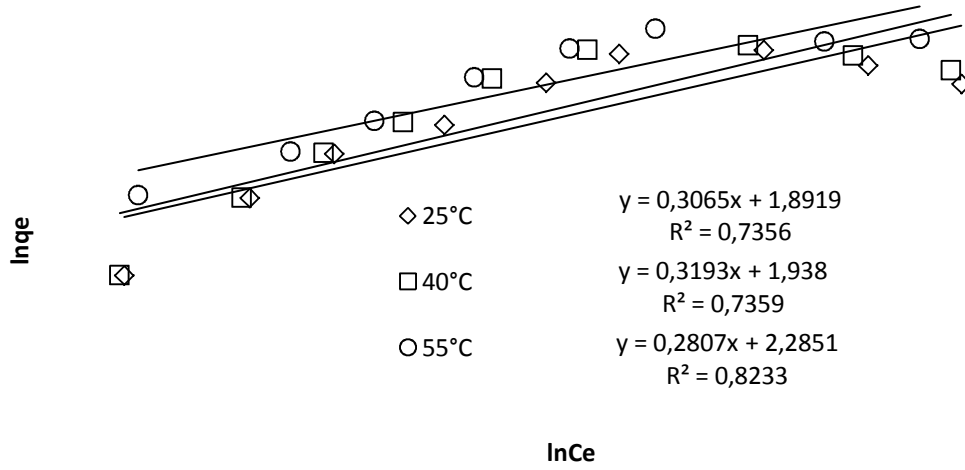
Birkaç izoterm eşitliği mevcut olmakla beraber bu çalışmada deneysel verileri analiz etmek için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi seçilmiştir. Şarap üretim artışı olan üzüm sapslarından optimum şartlarda elde edilen aktif karbon ile sulu ortamlardan Cr(VI) gideriminin Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluğunu ortaya koymak amacıyla, optimize edilen şartlarda ve 25, 40 ve 55 °C sıcaklıklarında deneyler yapılmış ve elde edilen veriler lineerleştirilmiş halleriyle sırasıyla 3.10 ve 3.12’de verilen Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır.

İzoterm deneylerinden elde edilen denge konsantrasyonları ve denge durumu için hesaplanan denge adsorpsiyon yoğunlukları dikkate alınarak, Freundlich adsorpsiyon izotermine $\ln[C_e]$ ’ye $\ln[q_e]$, Langmuir izotermine C_e ’ye karşı C_e/q_e değerleri grafiğe alınarak elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından ilgili izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.11 ve Şekil 6.12’de verilmiştir.

Şekillerde toplam krom iyonu için izoterm eşitlikleri ve bu verilerin izoterm uygunluğunu gösteren regresyon katsayıları (R^2) görülmektedir. Langmuir için elde edilen yüksek regresyon katsayıları adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha uygun olduğunu göstermektedir. Langmuir izotermi tek tabakalı adsorpsiyonu tanımlarken, Freundlich izotermi ise çok tabakalı adsorpsiyonu ifade eder. Deneysel verilerin Langmuir izotermine yüksek oranda uygun olması toplam krom adsorpsiyonunun tek tabakalı olarak meydana geldiğini bize göstermektedir. Langmuir eşitliği, yüzeyin homojen olduğunu kabul eder. Langmuir izotermine deneysel verilerle çok iyi uyum göstermesi, aktif karbon yüzeyindeki aktif noktaların homojen dağıldığını da göstermektedir.



Şekil 6.11. Üzüm sapı aktif karbonu ile toplam krom adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



Şekil 6.12. Üzüm sapından elde edilen aktif karbonu ile toplam krom adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

Şekil 6.11’de verilen Langmuir adsorpsiyon doğrusunun eğim ve kaymalarından izoterm sabiti hesaplanmış ve bu değerler Tablo 6.10’da gösterilmiştir. Tabloda gösterilen Q^0 değeri, Langmuir izotermi için maksimum Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi değerini göstermektedir. Bu değer adsorbentin, çalışılan şartlarda ne kadar metal iyonunu adsorplayabileceğinin bir göstergesidir. Elde edilen doğrunun eğiminden incelenen 25, 40 ve 55 °C sıcaklıkları için aktif karbonun maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla

22.883, 25.707 ve 33.333 mg-Cr(VI)/g aktif karbon olarak bulunmuştur. Burada toplam krom için adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklıkla arttığı gözlemlenmiş ve adsorpsiyonun kimyasal karakterli olduğu kanısına varılmıştır.

Tablo 6.10. Cr(VI) adsorpsiyonuna ait Langmuir sabitleri

Sıcaklık, °C	b (l/g)	Q ^o (mg/g)
25	0.9932	22.883
40	0.7682	25.707
55	0.2778	33.333

Elde edilen sonuçlar literatür ile kıyaslandığında benzer sonuçların elde edildiği gözlemlenmiştir.

Altundoğan ve arkadaşları tarafından şeker pancarının etli kısmından sülfürik asit aktivasyonu ve karbonizasyon sonucu elde edilen aktif karbonun Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi incelendiğinde izoterm modelinin 0.985’lik regrasyon katsayısı ile Langmuir izoterm modeline uyduğu ve adsorpsiyon kapasitesinin 25 °C sıcaklıkta yaklaşık 24 mg/g olduğu bulunmuştur (Altundoğan vd., 2007).

Benzer bir çalışmada ceviz kabuğundan aktif karbon elde ederek Cr(VI) gideriminde kullanan Xie ve arkadaşları bu adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini inceleyerek sonuçların Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğunu bulmuşlardır. Bu izoterm modeline ait R² değerini 0.9941 ve adsorpsiyon kapasitesini ise 70.42 mg/g olarak gözlemlenmişlerdir (Xie vd., 2012).

Mohanty ve arkadaşları fındık kabuklarından hazırlanan aktif karbonla Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline daha iyi uyum gösterdiğini ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 28.43 mg/g olduğunu tespit etmişlerdir (Mohanty vd., 2005).

Cho ve arkadaşları katyonik polimer ile modifiye edilmiş granüler aktif karbonu Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanmışlardır. En uygun izoterm modelinin yine Langmuir izotermi olduğunu ve adsorpsiyon kapasitesinin 80.56 mg/g olduğunu belirtmişlerdir (Cho vd., 2011).

Tablo 6.11’de çeşitli maddelerin kullanımıyla üretilen aktif karbon örneklerinin Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri verilmiş ve bu çalışmadan elde edilen değerlerle mukayese edilmiştir.

Tablo 6.11. Çeşitli maddeler kullanılarak üretilen aktif karbonların Cr(VI) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Aktif karbon	Adsorpsiyon kapasitesi, mg/g	Referans
Fındık kabukları	200	Koby, 2004
<i>Hevea Brasilensis</i> talaşı	44.05	Karthikeyan vd., 2005
Köknar ağacı	180.3	Khezami vd., 2005
Mangal kömürü	12.87	Mor vd., 2007
Hindistan cevizi kabuğu	10.88	Babel ve Kurniawan, 2000
Kayısı çekirdeği	34.70	Koby vd., 2005
Kayın ağacı talaşı	16.10	Acar ve Markoc, 2004
Deniz yosunu	155.52	Zhang vd., 2010
Üzüm sapı	33.333	Bu çalışma

7. GENEL SONUÇLAR

Şarap fabrikası artığı üzüm saplarından fiziksel ve kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretiminin yapıldığı, genel özelliklerinin belirlendiği ve en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon ile sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının giderilmesinin incelendiği bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- 1- 300-700 °C sıcaklıkları arasında saf azot ve karbondioksit atmosferlerinde uygulanan fiziksel aktivasyonla, tatminkar yüzey alanına sahip aktif karbonun elde edilemediği, ancak aktivasyon sıcaklığı ve atmosferinin önemli parametreler olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar en uygun aktivasyon sıcaklığının 700 °C, aktivasyon atmosferinin ise karbondioksit atmosferi olduğunu göstermiştir.
- 2- Daha büyük yüzey alanlı aktif karbon elde edebilmek amacıyla üzüm saplarına $ZnCl_2$ ile farklı sürelerde ve farklı $ZnCl_2$ /üzüm sapı oranlarında kimyasal aktivasyon uygulanmıştır. 1411.75 m²/g değeriyle en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun, $ZnCl_2$ /üzüm sapı oranı 2 olduğu şartlarda 36 saat süreyle kimyasal aktivasyona tabi tutulan örneklerin karbondioksit atmosferinde 700 °C sıcaklıkta aktivasyonu ile elde edildiği belirlenmiştir.
- 3- En büyük yüzey alanına sahip aktif karbonun yapılan karakterizasyon testlerinde genel özelliklerinin;
 - a. Kül içeriğinin % 2.30 olduğu,
 - b. Elementel analiz sonucuna göre % 92.41 C, % 0.284 H, % 1.266 N ve % 0.171 S içerdiği,
 - c. Ortalama partikül boyutunun 125 µm, taneciklerin % 50'sinin 113 µm'den daha küçük çapa sahip olduğu,
 - a. 33.637 Å'dan küçük olan por hacminin 0.72320 cm³/g, mikroporların ise 0.38478 cm³/g olduğu,
 - b. Por çapının 20.4910 Å olduğu,
 - c. Nötral yük noktasındaki pH'sının (pH_{zpc}'sinin) 2.84 olduğu,
 - d. Boehm titrasyonu ile belirlenen yüzey fonksiyonel gruplarında toplam asidik yüzey fonksiyonel grupların baziklere göre 3.39 kat daha fazla olduğu,
 - e. İyot sayısının 1760 mg/g olduğu belirlenmiştir.

4- En büyük yüzey alanına sahip aktif karbonla Cr(VI) gideriminin araştırıldığı bir adsorpsiyon uygulaması da gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada; sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın giderilmesi üzerine, pH, temas süresi, adsorbent dozu, sıcaklık ve başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun etkileri incelenmiş elde edilen sonuçlar adsorpsiyon izotermine uygulanarak, elde edilmiş olan aktif karbonun Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Bu çalışmadan elde edilen genel sonuçlar ise aşağıdaki gibidir;

- a. Sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın giderilmesinin pH'ya önemli oranda bağlı olduğu, optimum pH'nın 2.5 olduğu, 100 mg/l konsantrasyonundaki Cr(VI)'nın 6 g/l dozundaki aktif karbon varlığında 30 dk'lık temas süresi sonunda % 91.37 oranında giderildiği tespit edilmiştir.
- b. Artan sıcaklıkla Cr(VI) giderim veriminin bir miktar arttığı tespit edilmiştir.
- c. Aktif karbonla Cr(VI) gideriminin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 33.33 mg-Cr(VI)/g aktif karbon olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak kimyasal ve fiziksel aktivasyon yöntemi ile şarap fabrikası üretim artığı olan üzüm saplarından yüksek yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip aktif karbon üretilmiştir. Şarap endüstrisi artığından endüstriyel uygulama alanı oldukça geniş böyle bir materyalin elde edilmesi oldukça avantajlı görünmektedir. Yapılacak ilave çalışmalarla, bu aktif karbonun farklı iyonik ve moleküler yapıli kirleticilerin sıvı ve gaz ortamlarından ayrılma şartlarının daha ayrıntılı incelenip etkin kullanım alanlarının tespit edilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Acar, F. N. and Markoc, E.,** 2004. The removal of chromium(VI) from aqueous solutions by *Fagus orientallis* L., *Bioresource Technology*, **94**, 13-15.
- Acharya, J., Sahu J. N., Sahoo, B. K., Mohanty, C.R., Meikap, B.C.,** 2009. Removal of chromium(VI) from wastewater by activated carbon developed from *Tamarind wood* activated with zinc chloride, *Chemical Engineering Journal*, **150**, 25-39.
- Açıkyıldız, M.,**2011. Bitkisel Atıklardan Aktif Karbon Üretiminin Optimizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Erzurum.
- Adamson, A.W.,** 1967. Physical Chemistry of Surface, 2th Ed., JhonWileyandSons, NewYork.
- Addoun, A., Dentzer, J., Ehrburger, P.,** 2002. Porosity of carbons obtained by chemical activation: effect of the nature of the alkaline carbonates, *Carbon*, **40**, 1140-1143.
- Adinata, D., Daud, W. M. A. W. and Aroua, M. K.,** 2007. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 , *Bioresource Technology*, **98**, 145-149.
- Ahmad, M. A. and Alrozi, R.,** 2011. Optimization of rambutan peel based activated carbon preparation conditions for Remazol Brilliant Blue R removal, *Chemical Engineering Journal*, **168**, 280-285.
- Ahmadpour, A. and Do, D.D.,**1995. The Preparation of Active Carbons from Coal by Chemical and Physical Activation, *Carbon*, **34**, 471-479.
- Ahmadpour, A. and Do, D.D.,**1997. The Preparation of Activated Carbon From Macadamia Nutshell by Chemical Activation, *Carbon* Vol. 35, No. 12, pp. 1723-1732.
- Akikol, İ.,** 2005. Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar ile Sudan Ağır Metal Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul.
- Al-Othman, Z. A., Ali, R., Naushad, M.,** 2012. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, **184**, 238-247.
- Altundoğan, H. S., Bahar, N., Müjde, B., Tümen, F.,** 2007. The use of sulphuric acid-carbonization products of sugar beet pulp in Cr(VI) removal, *Journal of Hazardous Materials*, **144**, 255-264.
- Apha,** 1989. Standart Methods for the Examination of Water and Waste water, 17 th edn, American Public Health Association/American Water Works Assosiation/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Arami-Niya, A., Daud, W.M.A.W., Mjalli, F.S.,** 2010. Using granular activated carbon prepared from oil palm shell by $ZnCl_2$ and physical activation for methane adsorption, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **89**, 197-203.
- Arami-Niya, A., Abnisa, F., Shafeeyan, M. S., Daud, W. M. A. W., Sahu, J.N.,** 2012. Optimization of synthesis and characterization of palm shell-based bio-char as a by-product of bio-oil production process, *Bioresources*, **7(1)**, 246-264.

- Aravindhan, R., Rao, J. R., Nair, B. U.,** 2009. Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass, *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 688-694.
- Arol, A. İ. ve Yalçın, M.,** 1993. Altın Metalurjisi İçin Yerli Kaynaklardan Aktif Karbon Üretimi, *Türkiye 13. Madencilik Kongresi*, İstanbul, s. 413-426.
- Atkins, P.W.,**1998. Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford Melbourne Tokyo.
- Aygün, A.,** 2002. Yerli Doğal Hammaddelerden Aktif Karbon Üretimi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul.
- Aworn, A., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W.,** 2008. Preparation and characteristics of agricultural waste, activated carbon by physical activation having micro-and mesopores, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **82**, 279-285.
- Babel, S. and Kurniawan, T. A.,** 2000. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidising agents and/or chitosan, *Chemosphere*, **54**, 951-967.
- Baccar, R., Bouzid, J., Feki, M., Montiel, A.,** 2009. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions, *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 1522-1529.
- Baçaoui, A., Yaaçoubi, A., Dahbi, A., Bennouna, C., Phan Tan Luu, R., Maldonado-Hodar, F.J., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C.,** 2001. Optimization of conditions for the preparation of activatedcarbons from olive-waste cakes, *Carbon*, **39**, 425-432.
- Bansal, R.C., Donnet, J.B. and Stoeckli, F.,** 1988. *Active Carbon*, 479 pp. Newyork.
- Bansal, R.C. and Goyal, M.,** 2005. *Activated carbon adsorption*, CRC Press Taylor & Francis Group, USA.
- Bansal, R. C. and Goyal, M.,** 2005. *Activated Carbon Adsorption*, Taylor and Francis, London.
- Başbüyük, M. and Forster, C.F.,** 2003. An Examination Of Adsorption Characteristics Of Basic Dye On To Live Activated Sludge System, *Process Biochem*, **38**, 1311-1316.
- Benadjemia, M., Milliere, L., Reinert, L., Benderdouche, N., Duclaux, L.,** 2011. Preparation, characterization and methylene blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves, *Fuel Processing Technology*, **92**, 1203-1212.
- Berkem, A.R. ve Baykut, S.,** 1980. Fizikokimya, 787-819, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No: 2735, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- Biniak, S., Szymanski, G., Siedlewski, J.,Swiatkowski, A.,** 1997. The Characterization of Activated Carbons with Oxygen and Nitrogen Surface Groups, *Carbon Vol. 35*, No. 12, pp. 1799-1810.
- Boehm, H.P.,** 2002. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon*, **40**, 145-149.
- Bonelli, P.R., Cerrella, E.G., Cukierman, A.L., Vernersson, T.,** 2001. Arundodonax cane as a precursor for activated carbons preparation by phosphoric acidactivation, *Bioresource Technology*, **83**, 95-104.
- Boonamnuayvitaya, V., Sae-ung, S., Tanthapanichakoon, W.,** 2005. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde, *Separation and Purification Technology*, **42**, 159-168.

- Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F., Ait-Amar, H.,** 2009. Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride, *Journal of Environmental Management*, **90**, 3031-3039.
- Boumaza, S., Kaouah, F., Berrama, T., Trari, M., Bendjama, Z.,** 2012. Optimization of preparation conditions for activated carbon from waste materials of agricultural origin for the removal of basic red 46, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **118**, 311–316.
- Budinova, T., Petrov, N., Para, J., Baloutzov, V.,** 2008. Use of an activated carbon from antibiotic waste for the removal of Hg(II) from aqueous solution, *Journal of Environmental Management*, **88**, 165-172.
- Cardoso, B., Mestre, A. S., Carvalho, A. P., Pires, J.,** 2008. Activated Carbon Derived from Cork Powder Waste by KOH Activation: Preparation, Characterization and VOCs Adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 5841–5846.
- Chandra, T. C., Mirna, M. M., Sunarso, J., Sudaryanto, Y., Ismadji, S.,** 2009. Activated carbon from durian shell: Preparation and characterization, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **40**, 457-462.
- Cheremisinoff, P.N. and Ellerbusch, F.,** 1978. *Carbon Adsorption Handbook*, Ann Arbor Science Publishers, New York.
- Cho, D. W., Chon, C. M., Kim, Y., Jeon, B. H., Schwartz, F. W., Lee, E. S., Song, H.,** 2011. Adsorption of nitrate and Cr(VI) by cationic polymer-modified granular activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, **175**, 298-305.
- Clark, H.M., Alves, C.C.C., Franca, A.S., Oliveira, L.S.,** 2012. Evaluation of the performance of an agricultural residue-based activated carbon aiming at removal of phenylalanine from aqueous solutions, *LWT - Food Science and Technology*, **49**, 155-161.
- Cronje, K. J., Chetty, K., Carsky, M., Sahu, J.N., Meikap, B.C.,** 2011. Optimization of chromium(VI) sorption potential using developed activated carbon from sugarcane bagasse with chemical activation by zinc chloride, *Desalination*, **275**, 276-284.
- Çaylak, E.,** 2007. Ucuz Adsorban Kullanımıyla Sulardan Cr(VI), Fenol ve Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Ana Bilim Dalı, Bornova-İzmir.
- Çiçek, F.,** 2007. Buğday Kepeği ile Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Sarı 145 Boyalarının Adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Elazığ.
- Demiral, H., Demiral, İ., Karabacakoğlu, B., Tümsek, F.,** 2011. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation, *Chemical Engineering Research and Design*, **89**, 206-213.
- Deng, H., Yang, L., Tao, G., Dai, J.,** 2009. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation- Application in methylene blue adsorption from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 1514-1521.
- Dias, J.M., Alvim-Ferraz M.C.M., Almeida M.F., Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polo M.,** 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, **85**, 833–846.
- Doğan, M.,** 2001. Sulu ortamda perlitin yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, *Doktora Tezi*, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

- Döngel, B.**, 1997. Zonguldak Kömürlerinden Aktif Karbon Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Zonguldak.
- Döşemen, Y.**, 2009. Kestane Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul.
- Dural, M.U.**,2010. Preparation and Characterization of Activated Carbon From Posidonia Oceanica (L.) Dead Leaves, *Yüksek Lisans Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İzmir.
- Ekici, H.S.**, 2007. Kayısı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonla Sulardan Fosfat ve Bakır(II) Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Elazığ.
- El-Sheikh, A.H., Newman, A.P., Al-Daffae, H.K., Phull S.,Cresswell N.**, 2004. Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **71**, 151-164.
- El-Sikaily, A., El-Nemr, A., Khaled, A., Abdelwehab, O.**, 2007. Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, **148**, 216-228.
- Eryıldız, M.**, 2010. Biyokütleden Elde Edilen Aktif Karbonlar ile Sulu Çözeltilerden Ağır Metal ve Boyar Madde Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir.
- Fanning, P. E. and Vannice, M.A.**, 1993. A Drifts study of the formation of surface groups on carbon by oxidation, *Carbon*, **31**, 721-730.
- Fennimore, J., Ruder, G., Simmonite, D.**, 1978. U.S. Patent, No: 4076892 dated 28.02.1978.
- Fierroa, V., Muniz, G., Bastac, A.H., El-Saiedc, H., Celzard, A.**, 2010. Rice straw as precursor of activated carbons: Activation with ortho-phosphoric acid, *Journal of Hazardous Materials*, **181**, 27–34.
- Foo K.Y. and Hameed, B.H.**, 2011. Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical activation, *Biomass and Bioenergy*, **35**, 3257-3261.
- Foo, K.Y. and Hameed, B.H.**, 2012. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K_2CO_3 activation, *Bioresource Technology*, **104**, 679-686.
- Foo, K. Y. and Hameed, B. H.**, 2012. Microwave-assisted preparation and adsorption performance of activated carbon from biodiesel industry solid residue: Influence of operational parameters, *Bioresource Technology*, **103**, 398-404.
- Galiatsatou, P., Metaxas, M., Arapoglou, D., Kasselouri-Rigopoulou, V.**, 2002. Treatment of olive mill waste water with activated carbons from agricultural by-products, *Waste Management*, **22**, 803-812.
- Girods, P., Dufour, A., Fierro, V., Rogaume, Y., Rogaume, C., Zoulalian, A. ve Celzard, A.**, 2009. Activated Carbons Prepared from Wood Particleboard Wastes: Characterisation and Phenol Adsorption Capacities, *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 491–501.
- Gua, Y. and Rockstraw, D.A.**, 2006. Physicochemical Properties of Carbons Prepared from Pecan Shell by Phosphoric Acid Activation, *Bioresource Techn.* **98**, 1513-1521.

- Guo, W., Zhang and Shan, X.,** 2008. Adsorption of metal ions on lignin, *Journal of Hazardous Materials*, **151**, 134-142.
- Gupta, V.K., Ganjali, M.R., Nayak, A., Bhushan, B., Agarwal, S.,** 2012. Enhanced heavy metals removal and recovery by mesoporous adsorbent prepared from waste rubber tire, *Chemical Engineering Journal*, **197**, 330-342.
- Gülensoy, H. ve Şengil, A.,** 1981. “Aktif Karbon ve Üretimi”, Sakarya Devlet Mühendis ve Mimarlık Akademisi Dergisi, Sayı:MMA-11, 77- 90.
- Gündoğdu, A.,**2010. Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Trabzon.
- Gündüzoğlu, G.,** 2008. Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Osman Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir.
- Güneysu, S.,** 2003. Pirininin Aktif Karbon Olarak Değerlendirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul.
- Güngör, C.,** 2010. Üzüm Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Bakır Gideriminde Kullanılması, *Yüksek lisans Tezi*, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir.
- Gürdal, G. ve Yalçın, M.N.,** 1992. Kömürde Gaz Birikmesini Kontrol Eden Parametreler-Genel Bakış, *Türkiye 8. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı*, TMMOB MMO Zonguldak, s. 307-318.
- Hameed, B.H., Din, A.T.M., Ahmad, A.L.,** 2007. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 819-825.
- Hameed, B.H., Mahmoud, D. K., Ahmad, A. L.,** 2008. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste, *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 65-72.
- Hassler J.,** 1967. Activated Carbon, *Chemical Publishing Co. Inc*, Leonard Hill-London.
- Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I., Muroyama, K. and Ani, F. N.,** 2002. Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K₂CO₃, *Carbon*, **40**, 2381-2386.
- Izquierdo, M.T., Yuso, A., Rubio, B., Pino, M.R.,** 2011. Conversion of almond shell to activated carbons: Methodical study of the chemical activation based on an experimental design and relationship with their characteristics, *Biomass and Bioenergy*, **35**, 1235-1244.
- Jankowska, H., Swiatkowski, A., Choma, J.,** 1991. *Active Carbon*, Ellise Horwood Limited, 1 st Edition, England.
- Julien, F.,Baudu, M., Mazet, M.,** 1998. Relationship Between Chemical and Physical Surface Properties Of Activated Carbon, *Wat. Res. Vol. 32*, No. 11, pp. 3414-3424.
- Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Vennilamani, N., Pattabhi, S.,** 2004. Mercury (II) adsorption by activated carbon made from sago waste, *Carbon*, **42**, 745-752.
- Kalavathy, M. H. and Miranda, L. R.,**2010. Moringa oleifera—A solid phase extractant for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, **158**, 188-199.

- Kantarlı, İ. C. ve Yanık, J.,** 2010. Activated carbon from leather shaving wastes and its application in removal of toxic materials, *Journal of Hazardous Materials*, **179**, 348-356.
- Karagöz, S., Tay, T., Uçar, S. And Erdem, M.,** 2008. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, *Bioresource Technology*, **99**, 6214-6222.
- Karakaya G.,** 2008. Atıksulardan Bakır(II) ve Kobalt(III) iyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kütahya.
- Karpuzcu, M.,** 2004. Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü, 9. Baskı, Kubbealtı Yayıncılık.
- Karthikeyan, T., Rajgopal, S., Miranda, L.R.,** 2005. Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by *Hevea Brasilensis* sawdust activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, **B124**, 192-199.
- Katori, K., Nagai, H. and Shük, Z.,** 1977. U.S. Patent, No:4045368 dated 30.08.1977.
- Keatch, C. J. and Dollimore, D.,** 1975. An Introduction to Thermogravimetry, Heyden, London.
- Kelly, E.G. and Spottiswood, D.J.,** 1982. Introduction to Mineral Processing, p.95. Wiley, New York.
- Kestioğlu, K.,** 1990. Fındık Kabuğundan Üretilen Aktif Karbonun Atıksu Arıtımına Uygulanması, *Doktora Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İzmir.
- Khezami, L. and Capart, R.,** 2005. Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, **B123**, 223-231.
- Kinoshita, K.,** 1988. Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A.
- Kirk-Othmer,** 1971. Encyclopedia of Chemical Technology, 2 th, Ed., Interscience Publishers, Johan Wiley, New York, 19. 407-420 and 8. 139-160.
- Kirk-Othmer.,**1992. "Encyclopedia of Chemical Technology", M. Dekker Inc., Vol 2, 880-920.
- Koby, M.,** 2004. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, *Bioresource Technology*, **91**, 317-321.
- Koby, M., Demirbaş, E., Şentürk, E., İnce.,** 2005. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, *Bioresource Technology*, **96**, 1518-1521.
- Köseoğlu, E.,** 2005. Tarımsal Yan Ürünlerden Kimyasal Aktivasyon ile Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Katyon Adsorpsiyonunun İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Malatya.
- Kriaa, A., Hamdi, N., Srasra, E.,** 2010. Removal of Cu (II) from water pollutant with Tunisian activated lignin prepared by phosphoric acid activation, *Desalination*, **250**, 179-187.
- Kumar, A., Prasad, B., Mishra, I. M.,** 2008. Adsorptive removal of acrylonitrile by commercial grade activated carbon: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, **152**, 589-600.
- Küçükgül, E.Y.,** 2004. Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi, *Fen ve Mühendislik Dergisi*, **6**, 41-56.

- Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S. and Guo, S.,** 2008. Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies, *Industrial Crops and Products*, **28**, 294-302.
- Liu, Y., Guo, Y., Gao, W., Wang, Z., Ma, Y., Wang, Z.,** 2012. Simultaneous preparation of silica and activated carbon from rice husk ash, *Journal of Cleaner Production*, **32**, 204-209.
- Liu, Q.S., Zheng, T., Wang, P., Guo, L.,** 2010. Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation, *Industrial Crops and Products*, **31**, 233-238.
- Lozano-Castello, D., Lillo-Rodenas, M.A., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A.,** 2001. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH, *Carbon* **39**, 741-749.
- Lua, A. C. and Guo, J.,** 2001. Preparation and characterization of activated carbons from oil-palm stones for gas-phase adsorption, *A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **179**, 151-162.
- Malik, R., Ramteke, D. S., Wate, S.R.,** 2007. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon, *Waste Management*, **27**, 1129-1138.
- Marsh, H.,** 2002. Porosity in carbons, in *Foundation Course Lectures*, pp.1-20, United Kingdom.
- Marsh, H. and Rodriguez-Reinoso, F.,** 2006. *Activated Carbon*, Elsevier Science & Technology Books.
- Martin, M. J., Artola, A., Balaguer, M. D., Rigola, M.,** 2003. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, **94**, 231-239.
- Martinez, M.L., Torres, M.M., Guzman, C.A., Maestri, D.M.,** 2006. Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells, *Industrial Crops and Products*, **23**, 23-28.
- McDouGall, G.J.,** 1991. The Physical nature and manufacture of activated karbon, *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 109-120.
- Mohammadi, S. Z., Karimi, M. A., Afzali, D., Mansouri, F.,** 2010. Removal of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon from Sea-buckthorn stones by chemical activation, *Desalination*, **262**, 86-93.
- Mohan, D. and Pittman, C.,** 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *Journal of Hazardous Materials*, **B137**, 762-811.
- Mohanty, K., Das, D., Biswas, M.N.,** 2005. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl₂ activation, *Chemical Engineering Journal*, **115**, 121-131.
- Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B. C., Biswas, M.N.,** 2005. Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from *Terminalia arjuna* nuts activated with zinc chloride, *Chemical Engineering Science*, **60**, 3049-3059.
- Momcilovic, M., Purenovic, M., Bojic, A., Zarubica, A., Randelovic, M.,** 2011. Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon, *Desalination*, **276**, 53-59.
- Mor, S., Ravindra, K., Bishnoi, N. R.,** 2007. Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal, *Bioresource Technology*, **98**, 954-957.

- Mutlu, S.**, 2009. Fındık Kabuğu ve Üzüm Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar ile Kurşun İyonlarının Adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul.
- Müller, R.H. and Mehnert, W.**, 1997. Particle and Surface Characterization Methods, Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart.
- Nagai, H., Katori, K., Shūki, Z. and Amagi, Y.**, 1975. U.S. Patent, No:3909449 dated 30.11.1975.
- Namasivayam, C. and Kavitha, D.**, 2002. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste, *Dyes and Pigments*, **54**, 47-58.
- Namasivayam, C. and Sangeetha, D.**, 2006. Removal of molybdate from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon, *Bioresource Technology*, **97**, 1194-1200.
- Namasivayam, C. and Sangeetha, D.**, 2006. Recycling of agricultural solid waste, coir pith: Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon, *Journal of Hazardous Materials*, **B135**, 449-452.
- Namasivayam, C., Sangeetha, D. and Gunasekaran, R.**, 2007. Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto a new activated carbon from jatropha husk, an agro-industrial solid waste, *Process Safety and Environmental Protection*, **85 (B2)**, 181-184.
- Noh, J.S. and Schwarz, J.A.**, 1989. Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration, *Journal of Colloid Interface Science*, **130**, 157-64.
- Olivares-Marin, M., Fernandez-Gonzalez, C., Macias-Garcia, A., Gómez-Serrano, V.**, 2012. Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonisation with H₂SO₄, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **94**, 131-137.
- Oliveira, L., Pereira, E., Guimaraes, I., Vallone, A., Pereira, M., Mesquita, J., Sapag, K.**, 2009. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents, *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 87-94.
- Olorundare, O.F., Krause, R.W.M., Okonkwo, J.O., Mamba, B.B.**, 2012. Potential application of activated carbon from maize tassel for the removal of heavy metals in water, *Physics and Chemistry of the Earth*, **50-52**, 104-110.
- Onyancha, D., Mavura, W., Ngila, J.C., Ongoma, P. and Chacha, J.**, 2008. Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algae biosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizocloniumhieroglyphicum*, *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 605-614.
- Otero, M., Rozada, F., Moran, A., Calvo, L.F., Garcia, A. I.**, 2009. Removal of heavy metals from aqueous solution by sewage sludge based sorbents: competitive effects, *Desalination*, **239**, 46-57.
- Otowa, T., Nojima, Y., Miyazaki, T.**, 1997. Development Of KOH Activated High Surface Area Carbon and Its Application to Drinking Water Purification, *Carbon Vol.35*, No.9, pp. 1315-1319.
- Özçimen, D. ve Ersoy-Meriçboyu, A.**, 2009. Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grapeseed activated carbons, *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 1118-1125.
- Özkan, T.**, 2003. Düşük Maliyetli Adsorbentlerle Atıksulardan Cr(VI) Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.

- Özsin, G.**, 2011. Production and Characterization of Activated Carbon From Pistachio Nut Shell, *Yüksek Lisans Tezi*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara.
- Park, S.C. and Kim, K.D.**, 1999. Influence of Anodic Surface Treatment of Activated Carbon on Adsorption and Ion Exchange Properties, *Journal of Colloid and Interface Science*, **218**, 331–334.
- Park, S. J. and Kim, Y. M.**, 2004. Influence of anodic treatment on heavy metal ion removal by activated carbon fibers, *Journal of Colloid and Interface Science*, **278**, 276-281.
- Patrick, J.W.**, 1995. Porosity in Carbons, Edward Arnold, London.
- Qian, Q., Machida, M., Tatsumoto, H.**, 2007. Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation, *Bioresource Technology*, **98**, 353-360.
- Qureshi, K., Bhatti, I., Ansari, A.**, 2007. Physical and Chemical Analysis of Activated Carbon Prepared from Sugarcane Bagasse and Use for Sugar Decolorisation, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, **34**.
- Radha, M.A.**, 2008. Atıksularda Karbon Aerojel ile Ağır Metal Tutunması, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara.
- Rao, M. M., Rao, G. P. C., Seshiah, K., Choudary, N. V., Wang, M. C.**, 2008. Activated carbon from *Ceiba pentandra* hulls, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of lead and zinc from aqueous solutions, *Waste Management*, **28**, 849-858.
- Raveendran, K. and Ganesh, A.**, 1997. Adsorption characteristics and poredevelopment of biomass-pyrolysis char, *Fuel*, **77**, 769-781.
- Ruthven, D.M.**, 1984. Principles of adsorption and adsorption processes, Jhon Wiley and Sons, New York.
- Saeed, M.M., Ahmed, M., Ghaffar, A.**, 2003. Adsorption profile of molecular iodine and iodine number of polyurethane foam, *Separation Science and Tech*, **38**, 715-731.
- Sahu, J. N., Acharya, J., Meikap, B.C.**, 2010. Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology, *Bioresource Technology*, **101**, 1974-1982.
- Saka, C.**, 2012. BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **95**, 21-24.
- Salman, J.M., Njoku, V.O., Hameed, B.H.**, 2011. Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, **174**, 41-48.
- Sarıcı-Özdemir, Ç.**, 2008. Çeşitli Polimerik Temelli Atıklardan Yüksek Yüzey Alanlı Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanları, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Malatya.
- Sarıkaya, Y.**, 1993. Fizikokimya, 1. Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
- Sawyer, C. N. and McCarty, P.L.**, 1994. *Chemistry For Environmental Engineering*, 4rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 93-94.
- Sawyer, C.N. and McCarty, P.L.**, 1978. *Chemistry For Environmental Engineering*, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore.

- Seydioğlu, G.**, 2009. Bitkisel Atıkların Granül Aktif Karbon Üretiminde Değerlendirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir.
- Schröder, E., Thomauske, K., Weber, C., Hornung, A., ve Tumiatti, V.**, 2006. "Experiments on the generation of activated carbon from biomass", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **79**, 106–111.
- Sheintuch, M. and Matatov-Meytal, Y.I.**, 1999. Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon, *Catalysis Today*, **53**, 73-80.
- Shi, Q., Zhang, J., Zhang, C., Li, C., Zhang, B., Hu, W., Xu, J., Zhao, R.**, 2010. Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal, *Journal of Environmental Sciences*, **22(1)**, 91-97.
- Soleimani, M. and Kaghazchi, T.**, 2008. Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones – An agricultural waste, *Bioresource Technology*, **99**, 5374-5383.
- Stavitskaya, S. S.**, 2000. Catalytical properties of active carbon and the mean factors determining them, *1 st Carbon Conference on Carbon, Vol II*, Berlin-Germany.
- Strelko, Jr. V., Malik, D.J. and Streat, M.**, 2002. Characterization of the Surface of Oxidised Carbon Adsorbents, *Carbon*, **40**, 95-104.
- Strelko, V.**, 1999. "Selective Removal of Heavy Metals Using Novel Activated Carbons", *PhD Thesis*, Loughborough University, Loughborough, UK.
- Sun, K. and Jiang, J.C.**, 2010. Preparation and characterization of activated carbon from rubber-seed shell by physical activation with steam, *Biomass and Bioenergy*, **34**, 539-544.
- Suzuki, R.M., Andrade, A.D., Sousa, J.C., Rollemberg, M.C.**, 2007. Preparation and characterization of activated carbon from rice bran, *Bioresource Technology*, **98**, 1985–1991.
- Şen, N.**, 2009. Fındık Kabuklarından Aktif Karbon Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Elazığ.
- Şentorun-Shalaby, Ç., Uçak-Astarlıoğlu, M.G., Artok, L., Sarıcı, Ç.**, 2006. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones, *Microporous and Mesoporous Materials*, **88**, 126-134.
- Tamon, H. and Okazaki, M.**, 1996. Influence of acidic surface oxides of activated carbon on gas adsorption characteristics, *Carbon Vol. 34*, No. 6, pp. 741-746.
- Tanyıldızı, M.**, 1999. Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Elde Edilmesi, Karakterizasyonu ve Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Tay, J.H., Chen, X.G., Jeyaseelan, S., Graham, N.**, 2001. Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk, *Chemosphere*, **44**, 45-51.
- Tekir, O.**, 2006. Fındık Zuruftan Aktif Karbon Eldesi ve Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Tchobanoglous, G., Stensel, H.D.**, 2003. Wastewater Engineering: Treatment And Reuse, Metcalf & Eddy Inc., New York.

- Toles, C.A., Marshall, W.E. ve Johns, M.M.**, 1998. Phosphoric acid activation of nutshells for metals and organic remediation: process optimization, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **72**, 255-263.
- Treybal, R.E.** 1981. Mass Transfer Operation, 3th Ed., McGraw-Hill, Singapore.
- Tuna, M.**, 1996. Batı Karadeniz Yöresi Fındık Kabuklarının Aktif Karbon Olarak Değerlendirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Türkyılmaz, A.**, 2011. Bazı Bitkisel Atıklardan Aktif Karbon Eldesi ve Yüzey Özellikleri, *Doktora Tezi*, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Balıkesir.
- Uçan, M.**, 2002. Co(II) Komplekslerinin Ligand Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Adsorpsiyon Parametrelerinin Belirlenmesi, *Doktora Tezi*, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Niğde.
- Uçar, S., Erdem, M., Tay, T., Karagöz, S.**, 2009. Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation, *Applied Surface Science*, **255**, 8890-8896.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 1986. ed: Gerhartz, W., Vol. A5., VCH, Almanya, Pp: 124-140.
- Usmani, T. H., Ahmed, T. W., Ahmed, S. Z., Yousufzai, A. H. K.**, 1995. Preparation and characterization of activated carbon from a low rank coal, *Carbon Vol. 34*, No. 1, pp. 77-82.
- Uzun, I.**, 2008. Kavak Ağacı Artıklarında Aktif Karbon Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Osman Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir.
- Vadivelan, V. and Kumar, V.K.**, 2005. Equilibrium, kinetics mechanism and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *Journal of Colloid and Interface Science*, **286**, 90- 100.
- Vargas, A.M.M., Cazetta, A.L., Garcia, C.A., Moraes, J.C.G., Nogami, E.M., Lenzi, E., Costa, W.F., Almeida, V.C.**, 2011. Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods, *Journal of Environmental Management*, **92**, 178-184.
- Vernersson, T., Bonelli, P. R., Cerrella, E. G., Cukierman, A. L.**, 2002. Arundo donax cane as a precursor for activated carbons preparation by phosphoric acid activation, *Bioresource Technology*, **83**, 95-104.
- Vural, N.**, 2007. Paulownia Ağacı Odunundan ZnCl₂ Aktivasyonu Aktifleştirilmiş Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Osman Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir.
- Webb, P.A. and Orr, C.**, 1997. Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instrument Corporation, USA.
- Wu, F.C., Wu, P.H., Tseng, R.L., Juang, R.S.**, 2011. Preparation of novel activated carbons from H₂SO₄-Pretreated corncob hulls with KOH activation for quick adsorption of dye and 4-chlorophenol, *Journal of Environmental Management*, **92**, 708-713.
- Xiao, H., Peng, H., Deng, S., Yang, X., Zhang, Y., Li, Y.**, 2012. Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted K₂CO₃ activation—Application in reactive black 5 adsorption from aqueous solution, *Bioresource Technology*, **111**, 127-133.

- Xie, R., Wang, H., Chen, Y., Jiang, W.,** 2012. Walnut shell-based activated carbon with excellent copper (II) adsorption and lower chromium (VI) removal prepared by acid–base modification, *Environmental Progress & Sustainable Energy (Vol.00, No.00)* DOI 10.1002/ep.
- Yang, J. and 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**, 209-217.
- Yılmaz, O.,** 2005. Deri Sanayii Katı Atıklarından Aktif Karbon Üretilebilirliğinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Ana Bilim Dalı, Bornova-İzmir.
- Yuana, H., Zhanga, J., Lua, Z., Mina, H. and Wuc, C.,** 2009. Studies on biosorption equilibrium and kinetics of Cd^{2+} by *Streptomyces* sp. K33 and HL-12, *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 423–431.
- Yu-bin, T., Qiang, L., Fang-yan, C.,** 2012. Preparation and characterization of activated carbon from waste ramulus mori, *Chemical Engineering Journal*, **203**, 19-24.
- Zhang, H., Tang, Y., Cai, D., Liu, X., Wang, X., Huang, Q., Yu, Z.,** 2010. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by algal bloom residue derived activated carbon: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, **181**, 801-808.

ÖZGEÇMİŞ

01.01.1988’ de Elazığ’da doğan Işılal ÖZDEMİR ilk ve orta öğrenimini Evren Paşa İlköğretim Okulunda, lise öğrenimini Balakgazi Lisesinde ve lisans öğrenimini ise Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde 2006-2010 dönemlerinde tamamlamıştır. Mezun olduktan sonra Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Bilimleri Programı’ nda yüksek lisans öğrenimine başlamış olup, öğrenimini 2010- 2013 yılları arasında tamamlamıştır.