

**T.C.**  
**RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYASAL AKTİVASYON YÖNTEMİ KULLANILARAK ATIK**  
**ÇAY ÇALISINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ**

**KADİR SEVİMLİ**

**TEZ DANIŞMANI**

**PROF. DR. AHMET TABAK**

**TEZ JÜRİLERİ**

**DOÇ. DR. SAİM TOPÇU**

**YRD. DOÇ. DR. MEHMET KAYA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

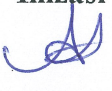

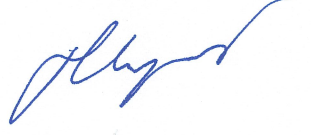
**RİZE-2017**

**Her Hakkı Saklıdır**

T.C.  
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYASAL AKTİVASYON YÖNTEMİ KULLANILARAK ATIK ÇAY  
ÇALISINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ

Prof. Dr. Ahmet TABAK danışmanlığında KADİR SEVİMLİ tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 05/01/2017 tarihinde Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı	Adı Soyadı	İmzası
Başkan	:	Prof. Dr. Ahmet TABAK	
Üye	:	Doç. Dr. Saim TOPÇU	
Üye	:	Yrd. Doç. Dr. Mehmet KAYA	

  
Doç. Dr. Ferhat KALAYCI  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ



## ÖNSÖZ

Kimyasal Aktivasyon Yöntemi Kullanılarak Atık Çay Çalısından Aktif Karbon Üretimini araştırıldığı bu çalışma, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda "Yüksek Lisans Tezi" olarak hazırlanmıştır.

Tez çalışmam boyunca maddi manevi yardımlarını esirgemeyen, fikirleriyle çalışmamın her aşamasında beni yönlendiren, değerli hocam Prof. Dr. Ahmet TABAK hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında bilgilerinden yararlandığım, yapılan ölçümlerde yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Mehmet KAYA, Arş. Gör. Sait Barış GÜNER'e ve Uzm. Murat ŞİRİN başta olmak üzere Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarındaki Çalışanlara teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen hep yanımda olan değerli arkadaşlarım Zehra ÖZÇİFÇİ, Sinem USTA, Nuray BİLGİN, Şafak CAM ve Tüm Bölüm hocalarıma sonsuz teşekkürler.

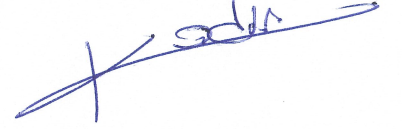
Ayrıca hayatımın her alanında bana yön veren, eğiten, büyüten ve verdiğim kararlarda her zaman yanımda olan değerli aileme sonsun teşekkür ederim.

KADİR SEVİMLİ

## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Kimyasal Aktivasyon Yöntemi Kullanılarak Atık Çay Çalışından Aktif Karbon Üretimi” başlıklı bu tezin, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki Hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim.

05/01/2017



KADİR SEVİMLİ

*Uyarı: Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.*



## ÖZET

### KİMYASAL AKTİVASYON YÖNTEMİ KULLANILARAK ATIK ÇAY ÇALISINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ

KADİR SEVİMLİ

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Ahmet TABAK

Yapılan bu çalışmada kolay, ucuz ve bol miktarda elde edilebilir Rize yöresi atık çay bitkisi çalısından (ÇÇ) aktif karbon üretimi amaçlanmıştır. Çay çalısından aktif karbon sentezinde (ÇÇK-KOH), potasyum hidroksit (KOH) kimyasal reaktifi ile kimyasal aktivasyon yöntemi kullanıldı. Aktif karbonların sentezi tanecik boyutu, atık çay çalısı / kimyasal reaktif (KOH) oranı, aktivasyon süresi, aktivasyon sıcaklığı, gibi parametrelere bağlı olarak gerçekleştirildi. Üretilen bu aktif karbonların yapısal ve yüzey özellikleri; BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı, elementel analiz, Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Termogravimetrik (TG, DTG ve DTA) analiz metotları kullanılarak karakterize edildi. Sentezlenen aktif karbonlar için en ideal verilere tanecik boyutu  $-75 \mu\text{m}$ ,  $500^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat karbonizasyon süresi ve 1/2 etkileştirme oranında (çay çalısı/ kimyasal reaktif oranı) ulaşıldı. Farklı tanecik boyutları, sıcaklıklar, etkileştirme oranları ve Karbonizasyon sürelerinde sentezlenen aktif karbonlara ait deneysel adsorpsiyon izotermeleri genel olarak hem tür I hem de tür IV adsorpsiyon izoterm özelliklerini yansıtırken, bu aktif karbonlar büyük oranda mikrogözenek ve küçük oranda mezogözeneklerden oluşan bir gözenek yapısına sahipti. Sadece karbonizasyona tabi tutulmuş numunelerdeki (ÇÇK) olgunlaşmamış gözeneklerin, karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri birlikte uygulandığında hacimleri ve çapları artarak gelişti ve ayrıca, aynı numunelerde yeni gözenekler oluştu. Çay çalısının yüzeyi oldukça pürüzlü, girinti-çıkıntılı, nispeten lifli, gözeneksiz ve heterojen bir görünümde iken; ÇÇK-KOH ise son derece gözenekli, gözenekleri yer yer düzgün ve homojen bir şekilde dağılmış ve iç yüzeylerde de boşlukların ve gözenekliliğin olduğu bir yapıya sahipti. ÇÇK-KOH'nın karbon iskelet yapısı ÇÇK'dan daha kararlıydı. Çay çalısının yapısındaki su, fenoller, alkoller ve karboksilik vb. kimyasal bileşenlerin karakteristik fonksiyonel grupları karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinden etkilendi ve bu fonksiyonel gruplara ait IR piklerinin bazılarının şiddeti azaldı veya bazı IR pikleri kayboldu.

2017, 148 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Aktif Karbon, Çay Çalısı, Karakterizasyon, Kimyasal Aktivasyon

## ABSTRACT

### THE SYNTHESIS OF ACTIVATED CARBON FROM WASTE TEA STEM BY USING CHEMICAL ACTIVATION METHOD

KADİR SEVİMLİ

Recep Tayyip Erdoğan University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Master Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet TABAK

In this study, it was aimed to produce of the activated carbon from easily accessible, inexpensive and abundant amounts of waste tea stem plant at Rize Province. For the synthesis of the activated carbon (ÇÇK-KOH), the chemical activation method with potassium hydroxide (KOH) chemical reagent was used. The synthesis of activated carbons was performed depending on parameters such as particle size, waste tea stem / chemical reagent (KOH) ratio, activation time, activation temperature. The structural and surface properties of these activated carbons were characterized with BET (Brunauer-Emmett-Teller) surface area, pore size distribution, elemental analysis, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Thermogravimetric (TG, DTG and DTA) analysis methods. The ideal data for the synthesized activated carbons were reached at -75 µm particle size, 3 hours carbonization time at 500 ° C and 1/2 activity ratio (tea stem / chemical reagent ratio). While experimental adsorption isotherms of activated carbons synthesized in different particle sizes, temperatures, activation rates and carbonization periods generally reflect both type I and type IV adsorption isotherm properties, these activated carbons have a large amount of micropores and small amount of mesopores. When the carbonation and activation processes of the immature pores in the samples subjected to the carbonization (ÇÇK) were applied together, their volumes and diameters increased and new pores were formed in the same samples. ÇÇK-KOH was highly porous, its pores scattered in a uniform and homogeneous manner, and the inner surfaces had cavities and porosity while the surface of the tea stem was very rough, indented-protruding, relatively fibrous, pore-free and heterogeneous. The carbon skeleton structure of the ÇÇK-KOH was more stable than the ÇÇK. The characteristic functional groups of the chemical components such as water, phenols, alcohols and carboxylic acids in structure of the waste tea stem were influenced by the carbonization and activation processes and some of the IR peaks belonging to these functional groups were reduced in intensity or some IR peaks disappeared.

2017, 148 pages

**Keywords:** Activated Carbon, Tea Waste, Characterization, Chemical Activation

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	II
ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER .....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	IX
TABLolar DİZİNİ .....	XIII
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	XIV
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş .....	1
1.2. Aktif Karbon .....	2
1.2.1. Aktif Karbonun Tarihçesi .....	2
1.2.2. Aktif Karbonun Tanımı .....	4
1.2.3. Aktif Karbonun Kimyasal Yapısı .....	5
1.2.3.1. Karbon .....	7
1.2.3.2. Grafit.....	8
1.2.3.3. Elmas .....	9
1.2.4. Aktif Karbonun Yüzey Fonksiyonel Grupları .....	9
1.2.5. Aktif Karbonun Oksijen Yüzey Kompleksleri .....	12
1.2.6. Aktif Karbonun Yapısal Özellikleri.....	12
1.2.7. Aktif Karbonun Sınıflandırılması .....	14
1.2.7.1. Toz Aktif Karbon.....	15
1.2.7.2. Granül Aktif Karbon.....	15
1.2.7.3. Pellet Aktif Karbon.....	16
1.2.8. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılabilen Hammaddeler .....	16
1.2.9. Lignoselülozik Madde Bileşenlerinin Genel Yapısı.....	18
1.2.9.1. Selüloz .....	19
1.2.9.2. Hemüselüloz .....	20
1.2.9.3. Lignin.....	20
1.3. Çay.....	21
1.4. Aktif Karbon Üretimi .....	27

1.4.1.	Kül Giderimi (Deminerlizasyon) .....	29
1.4.2.	Karbonizasyon .....	30
1.4.3.	Piroliz.....	31
1.4.4.	Aktivasyon .....	31
1.4.4.1.	Fiziksel Aktivasyon .....	31
1.4.4.2.	Kimyasal Aktivasyon.....	32
1.5.	Aktif Karbonların Karakteristik Özellikleri.....	35
1.5.1.	Yüzey Alanı .....	36
1.5.2.	Gözenek Boyutu ve Hacmi .....	36
1.5.3.	Zeta Potansiyeli .....	37
1.5.4.	Potansiyel Tayin Eden İyonlar.....	37
1.5.5.	Sıfır Yük Noktası .....	38
1.5.6.	Elektriksel Çift Tabaka .....	38
1.6.	Aktif Karbon Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Teknikler .....	39
1.6.1.	Bet Yüzey Alanı ve Gözenek Dağılımları .....	39
1.6.2.	Elementel Analiz .....	40
1.6.3.	Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscopy, SEM) .....	41
1.6.4.	Termal Analiz Yöntemleri .....	41
1.6.4.1.	Termogravimetri (TG) .....	42
1.6.4.2.	Diferansiyel Termal Analiz (DTA) .....	43
1.6.4.3.	Diferansiyel Termogravimetri (DTG) .....	43
1.6.5.	FT-IR Analizleri .....	44
1.6.6.	Metilen Mavisi ve İyot Sayısı .....	45
1.7.	Aktif Karbonun Uygulama Alanları .....	45
1.7.1.	Gaz Faz Uygulamaları .....	46
1.7.2.	Sıvı Faz Uygulamaları .....	48
1.8.	Adsorpsiyon .....	49
1.8.1.	Fiziksel Adsorpsiyon .....	50
1.8.2.	Kimyasal Adsorpsiyon.....	51
1.8.3.	İyonik Adsorpsiyon .....	51
1.8.4.	Adsorpsiyon İzotermleri .....	51
1.8.4.1.	Freundlich Adsorpsiyon İzotermi .....	55
1.8.4.2.	Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	56
1.8.4.3.	BET (Brunauer, Emmett, Teller) Adsorpsiyon İzotermi .....	57

1.8.4.4. Dubinin-Radushkevich (DR) Metodu.....	60
1.8.4.5. t-plot Metodu .....	61
1.8.4.6. Density Functional Theory (DFT) Metodu.....	62
1.8.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	62
1.8.5.1. pH .....	62
1.8.5.2. Sıcaklık .....	62
1.8.5.3. Adsorban Özellikleri.....	63
1.8.5.4. Adsorbat ve Çözücü Özellikleri.....	63
1.8.5.5. Polarite .....	63
1.9. Literatür Özeti.....	63
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	67
2.1. Materyal ve Metot.....	67
2.1.1. Atık Çay Bitkisi Çalışması.....	67
2.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	67
2.1.3. Kullanılan Cihazlar .....	67
2.1.4. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Çay Bitkisi Çalışmasının Tanecik Boyutlarının Belirlenmesi.....	68
2.1.5. Karbonizasyon İşlemi .....	69
2.1.5.1. Çay Bitkisi Çalışmasının Karbonizasyonu.....	69
2.1.6. Çay Bitkisi Çalışından Aktif Karbon Üretimi .....	69
2.1.6.1. KOH Kimyasal Aktivasyonu ile Aktif karbon Üretimi .....	69
2.1.7. Ham Çay Çalışması ve Aktif Karbon Karakterizasyonu .....	70
2.1.7.1. Çay Çalışından Selüloz, Hemiselüloz ve Lignin Eldesi .....	70
2.1.7.2. Kül Miktarı Tayini .....	71
2.1.7.3. Uçucu Madde Miktarı Tayini .....	71
2.1.7.4. Nem Miktarı Tayini .....	72
2.1.7.5. Elementel Analiz .....	72
2.1.7.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri.....	73
2.1.7.7. Yüzey ve Gözenek Yapısı Karakterizasyon Analizleri .....	73
2.1.7.8. Termal (TG, DTG VE DTA) Analizler .....	73
2.1.7.9. FT-IR Analizleri .....	74
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	75
3.1. Karakterizasyon Sonuçları.....	75
3.1.1. Çay Bitkisi Çalışmasının Karakterizasyonu.....	75

3.1.2.	Elementel Analiz Sonuçları .....	76
3.1.3.	BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Dağılımı .....	76
3.1.4.	EDS Analiz Sonuçları .....	107
3.1.5.	FT-IR Analiz Sonuçları .....	111
3.1.6.	Termal Analiz Sonuçları .....	115
3.1.7.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri .....	120
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	133
	KAYNAKLAR .....	139
	ÖZGEÇMİŞ .....	148





## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	Aktif karbonun gözenek yapısı. ....	5
Şekil 2.	Grafit kristallerinin yapısı. ....	6
Şekil 3.	Grafitte atomların bağlantısı. ....	8
Şekil 4.	Elmasta atomların bağlantısı. ....	9
Şekil 5.	Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar. ....	10
Şekil 6.	Aktif karbon gözenek sisteminin şematik olarak gösterimi. ....	14
Şekil 7.	Aktif karbonda bulunan farklı gözenek türlerinin yapısal görünümü. ....	14
Şekil 8.	Değişik fiziksel ve kimyasal özellikteki aktif karbon formları. ....	15
Şekil 9.	Aktif karbon üretiminde kullanılan tarımsal kökenli çeşitli yan ürünler. ....	17
Şekil 10.	Selüloz molekülünün yapısı. ....	19
Şekil 11.	Hemiselüloz molekülünün yapısı. ....	20
Şekil 12.	Lignin molekülünün yapısı. ....	21
Şekil 13.	Aktif karbonun üretim şeması. ....	29
Şekil 14.	Fiziksel aktivasyon akım şeması. ....	32
Şekil 15.	Kimyasal aktivasyon akım şeması. ....	35
Şekil 16.	Stern'e göre pozitif bir oksit yüzeyi için elektriksel çift tabaka modeli. ....	39
Şekil 17.	Aktif karbonun gaz faz uygulama alanları. ....	47
Şekil 18.	Aktif karbonun sıvı faz uygulama alanları. ....	49
Şekil 19.	IUPAC'ın gaz adsorpsiyon izoterm sınıflandırması. ....	52
Şekil 20.	Gözenekte gerçekleşen kondenzasyon, buharlaşma ve histerezis oluşumu. ....	54
Şekil 21.	Gözenek şekline göre izoterm ve histerezis türleri. ....	55
Şekil 22.	Freundlich adsorpsiyon izotermi. ....	56
Şekil 23.	Örnek t-plot eğrisi. ....	61
Şekil 24.	400 °C'de 1 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları. ....	78
Şekil 25.	400 °C'de 2 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları. ....	78
Şekil 26.	400 °C'de 3 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları. ....	79
Şekil 27.	400 °C'de 1 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları. ....	81
Şekil 28.	400 °C'de 2 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları. ....	81

<b>Şekil 29.</b>	400 °C'de 3 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları. ....	82
<b>Şekil 30.</b>	400 °C'de 1 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları. ....	83
<b>Şekil 31.</b>	400 °C'de 2 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları. ....	84
<b>Şekil 32.</b>	400 °C'de 3 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları. ....	84
<b>Şekil 33.</b>	500 °C'de 1 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları. ....	86
<b>Şekil 34.</b>	500 °C'de 2 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları. ....	87
<b>Şekil 35.</b>	500 °C'de 3 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları. ....	87
<b>Şekil 36.</b>	500 °C'de 1 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları. ....	89
<b>Şekil 37.</b>	500 °C'de 2 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları. ....	89
<b>Şekil 38.</b>	500 °C'de 3 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları. ....	90
<b>Şekil 39.</b>	500 °C'de 1 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları. ....	92
<b>Şekil 40.</b>	500 °C'de 2 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları. ....	93
<b>Şekil 41.</b>	500 °C'de 3 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları. ....	93
<b>Şekil 42.</b>	500°C'de 3 saat karbonizasyona tabi tutulmuş karbonize çay çalısının (ÇÇK) adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. ....	95
<b>Şekil 43.</b>	-75 µm 400°C'de 1 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. ....	95
<b>Şekil 44.</b>	-75 µm 400°C'de 2 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. ....	96
<b>Şekil 45.</b>	-75 µm 400°C'de 3 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. ....	96
<b>Şekil 46.</b>	75-425 µm 400°C'de 2 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. ....	97
<b>Şekil 47.</b>	75-425 µm 400°C'de 3 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. ....	97
<b>Şekil 48.</b>	425-1000 µm 400°C'de 1 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. ....	98

<b>Şekil 49.</b>	425-1000 µm 400°C'de 2 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. ....	98
<b>Şekil 50.</b>	425-1000 µm 400°C'de 3 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. ....	99
<b>Şekil 51.</b>	-75 µm 500°C'de 1 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. ....	99
<b>Şekil 52.</b>	-75 µm 500°C'de 2 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. ....	100
<b>Şekil 53.</b>	-75 µm 500°C'de 3 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. ....	100
<b>Şekil 54.</b>	75-425 µm 500°C'de 1 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. ....	101
<b>Şekil 55.</b>	75-425 µm 500°C'de 2 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. ....	101
<b>Şekil 56.</b>	75-425 µm 500°C'de 3 saat karbonizasyona ve kimyasal Aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. ....	102
<b>Şekil 57.</b>	425-1000 µm 500°C'de 1 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. ....	102
<b>Şekil 58.</b>	425-1000 µm 500°C'de 2 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. ....	103
<b>Şekil 59.</b>	425-1000 µm 500°C'de 3 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. ....	103
<b>Şekil 60.</b>	ÇÇ'nin yapısındaki element bileşenlerinin dağılımı. ....	108
<b>Şekil 61.</b>	ÇÇ'nin yapısındaki element bileşenlerinin bulunma yüzdeleri. ....	108
<b>Şekil 62.</b>	ÇÇK'nın yapısındaki element bileşenlerinin dağılımı. ....	109
<b>Şekil 63.</b>	ÇÇK'nın yapısındaki element bileşenlerinin bulunma yüzdeleri. ....	109
<b>Şekil 64.</b>	ÇÇK-KOH'ın yapısındaki element bileşenlerinin dağılımı. ....	110
<b>Şekil 65.</b>	ÇÇK-KOH'ın yapısındaki element bileşenlerinin bulunma yüzdeleri. ....	110
<b>Şekil 66.</b>	ÇÇ'nin FT-IR spektrumu. ....	112
<b>Şekil 67.</b>	ÇÇK'nın FT-IR spektrumu. ....	113
<b>Şekil 68.</b>	ÇÇK-KOH'ın FT-IR spektrumu. ....	114
<b>Şekil 69.</b>	ÇÇ, ÇÇK ve ÇÇK-KOH'ın FT-IR spektrumları. ....	115
<b>Şekil 70.</b>	ÇÇ'nin azot atmosferinde termal analiz eğrisi. ....	116
<b>Şekil 71.</b>	ÇÇ'nin hava atmosferinde termal analiz eğrisi. ....	117
<b>Şekil 72.</b>	ÇÇK'nın azot atmosferinde termal analiz eğrisi. ....	118
<b>Şekil 73.</b>	ÇÇK'nın hava atmosferinde termal analiz eğrisi. ....	119
<b>Şekil 74.</b>	ÇÇK-KOH'ın azot atmosferinde termal analiz eğrisi. ....	119

<b>Şekil 75.</b>	ÇÇK-KOH'ın hava atmosferinde termal analiz eğrisi.....	120
<b>Şekil 76.</b>	ÇÇ'nin 220 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	121
<b>Şekil 77.</b>	ÇÇ'nin 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	121
<b>Şekil 78.</b>	ÇÇ'nin 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	122
<b>Şekil 79.</b>	ÇÇ'nin 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	122
<b>Şekil 80.</b>	ÇÇK'nın 20000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	123
<b>Şekil 81.</b>	ÇÇK'nın 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	124
<b>Şekil 82.</b>	ÇÇK'nın 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	124
<b>Şekil 83.</b>	ÇÇK'nın 6000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	125
<b>Şekil 84.</b>	ÇÇK'nın 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	125
<b>Şekil 85.</b>	ÇÇK-KOH'ın 30.000 kat (sağ üstte ekli küçük resim) ve 100.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	127
<b>Şekil 86.</b>	ÇÇK-KOH'ın 20000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	127
<b>Şekil 87.</b>	ÇÇK-KOH'ın 20000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	128
<b>Şekil 88.</b>	ÇÇK-KOH'ın 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	128
<b>Şekil 89.</b>	ÇÇK-KOH'ın 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	129
<b>Şekil 90.</b>	ÇÇK-KOH'ın 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	129
<b>Şekil 91.</b>	ÇÇK-KOH'ın 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	130
<b>Şekil 92.</b>	ÇÇK-KOH'ın yandan alınan kesitinde 750 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	131
<b>Şekil 93.</b>	ÇÇK-KOH'ın yandan alınan kesitinde 1500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	131
<b>Şekil 94.</b>	ÇÇK-KOH'ın yandan alınan kesitinde 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	132
<b>Şekil 95.</b>	ÇÇK-KOH'ın yandan alınan kesitinde 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	132

## TABLULAR DİZİNİ

<b>Tablo 1.</b>	2014, 2015 çaykur verilerine göre Türkiye'deki illere göre toplam çay alanı ve üretici sayısı.....	23
<b>Tablo 2.</b>	2014 yılı pazarlama bölge müdürlüklerinin satış yaptığı iller/ülkeler .....	24
<b>Tablo 3.</b>	2015 yılı pazarlama bölge müdürlüklerinin satış yaptığı iller/ülkeler .....	26
<b>Tablo 4.</b>	Çay çalısının ölçülen nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon içerikleri. ....	75
<b>Tablo 5.</b>	ÇÇ'nin yapısal içeriğindeki selüloz, hemiselüloz, lignin ve holoselüloz değerleri. ....	75
<b>Tablo 6.</b>	ÇÇ, ÇÇK ve ÇÇK-KOH için belirlenen % karbon ve % kükürt değerleri ..	76
<b>Tablo 7.</b>	-75µm'de farklı etkileştirme oranı ve karbonizasyon sürelerinde elde edilen numunelerin ölçülen BET yüzey alanı değerleri.....	77
<b>Tablo 8.</b>	75-425 µm'de farklı etkileştirme oranı ve karbonizasyon sürelerinde elde edilen numunelerin ölçülen BET yüzey alanı değerleri. ....	79
<b>Tablo 9.</b>	425-1000 µm'de farklı etkileştirme oranı ve karbonizasyon sürelerinde elde edilen numunelerin ölçülen BET yüzey alanı değerleri. ....	82
<b>Tablo 10.</b>	-75 µm 500 °C 'de farklı etkileştirme oranı ve karbonizasyon sürelerinde elde edilen numunelerin ölçülen BET yüzey alanı değerleri .....	85
<b>Tablo 11.</b>	75-425 µm 500 °C 'de farklı etkileştirme oranı ve karbonizasyon sürelerinde elde edilen numunelerin ölçülen BET yüzey alanı değerleri. ....	88
<b>Tablo 12.</b>	425-1000 µm 500 °C 'de farklı etkileştirme oranı ve karbonizasyon sürelerinde elde edilen numunelerin ölçülen BET yüzey alanı değerleri. ...	91
<b>Tablo 13.</b>	Üretilen aktif karbonların BET yüzey alanı ve gözenek dağılım sonuçları. ....	105

## SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

BET	Brunauer, Emmett ve Teller
FT-IR	Fourier Transform- Infrared Spektrofotometre
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XPS	X-ışını Foto Elektron Spektroskopisi
K	Kelvin
Å	Angstrom
°C	Derece Santigrat
$\Psi_0$	Yüzey Potansiyeli
pm	Pikometre
atm	Atmosfer Basıncı
nm	Nanometre
pH <sub>iep</sub>	İzoelektrik pH
DR Denklemi	Dubinin Radushkevich Denklemi
DA Denklemi	Dubinin Astakhov Denklemi
HK Denklemi	Horvath- Kawazoe Denklemi
BJH Yöntemi	Barrett, Joyner ve Helenda Yöntemi
DFT Yöntemi	Density Functional Theory
TG	Termogravimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
$\mu\text{m}$	Mikrometre
MM	Metilen Mavisi
AR	Acid Red 73
AB	Acid Blue 74
AY	Acid Yellow 23
Dp	Gözenek Çapı
ÇÇ	Çay Çalısı
ÇÇK	Karbonize Çay Çalısı
ÇÇK-KOH	KOH ile Aktifleştirilmiş Çay Çalısı
EDS	Enerji Dağılımı X-ışınları Spektroskopisi
S <sub>BET</sub>	BET Yüzey Alanı



$S_{mezo}$	Mezogözenek Yüzey Alanı
$S_{mikro}$	Mikrogözenek Yüzey Alanı
$V_{mikro}$	Mikrogözenek Hacmi
$V_{mezo}$	Mezogözenek Hacmi
$V_{toplam}$	Toplam Gözenek Hacmi



## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Tarihsel geçmişi çok eskilere dayanan Aktif karbonun belirli bir kristal formu yoktur ve günümüzde adsorpsiyon amaçlı kullanımı giderek artmaktadır. Aktif karbonun bir adsorbent olarak geliştirilmesi, karbon içeriği yüksek maddelere uygulanan aktivasyon prosesi sonucunda iç yüzey alanı ve gözenek hacminin artırılması ile mümkün olmaktadır. Aktif karbon, boyar madde adsorpsiyonun da sahip olduğu geniş yüzey alanı ve gözenekli yapısıyla etkin olarak kullanılan bir adsorbandır. Kullanımının ilk yıllarında Aktif karbon genellikle odun ve kömürün yakılması ile elde edilirdi. Aktif karbonun kalitesini yükseltip, yüzey özelliklerinde değişime neden olabilecek etkenlerden biri, elde edilmesinde kullanılan hammaddedir. Kömür, odun, tarımsal atıklar ve endüstri atıkları gibi birçok hammaddeden Aktif karbon üretilmektedir. Özellikle atıkların kullanımı ile oluşturabilecekleri çevresel sorunlar giderilmekte ve Aktif karbon üretimindeki maliyet düşmektedir. Günümüzde Aktif karbon ihtiyaca göre, fosil kaynaklardan veya yenilenebilir biyokütlelerden fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılarak elde edilebilmektedir. Özellikle adsorpsiyon proseslerinin vazgeçilmez maddesi olan Aktif karbon fiziksel, kimyasal ve ısı işlemler sonucu üretimi oldukça maliyetli bir madde haline gelmektedir. Bunun sonucunda günümüzde yapılan araştırmalar sonucunda fosil kaynaklar ve biyokütle gibi başlangıç maddeleri kullanılarak karbon temelli yüksek gözenek yapısına sahip adsorbentlerin düşük maliyetli olarak üretimi üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu nedenle doğada fazlaca bulunan yenilenebilir Biyokütlelerin, özellikle zirai yan ürünler ve atıkların, Aktif karbon üretiminde kullanılması önem kazanmaktadır. Bazı proseslerde, atık olarak atılan odunsu biyokütlelerin, Aktif karbon üretiminde kullanılması sonucunda hem atık değerlendirilirken hem de çevre kirlenmesinin önüne geçilmiş olur.

Yüksek yüzey alanına sahip çeşitli gaz ve sıvı faz uygulamalarında kullanılan Aktif karbon, fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere temelde iki yöntem ile elde edilmektedir. Fiziksel Aktivasyonda ham örnek 600-1100°C aralığında Su Buharı, N<sub>2</sub> (g), Hava veya CO<sub>2</sub> atmosferinde ısı işleme tabi tutulmaktadır.

Kimyasal Aktivasyon yönteminde ham örnek KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vb. kimyasal maddeler ile etkileştirildikten sonra 500-900°C aralığında N<sub>2</sub>, Ar ve CO<sub>2</sub> atmosferi altında ısıtılma tabii tutulmaktadır. Bu yöntemler kullanılarak çeşitli gözenek yapısı ve yüzey alanına sahip Aktif karbonlar üretilmektedir. Toz ve granüler formdaki Aktif karbonlar endüstriyel alanda kullanımına en çok rastlanan Aktif karbonlardır (Patrick, 1995; Bansal vd., 2005). Kimyasal aktivasyon işleminde karbonizasyon ve aktivasyon eş zamanlı olarak tek aşamada ve daha kısa sürede gerçekleşir. Genellikle fiziksel aktivasyona göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşen kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasalların etkisi ile gözenek gelişimi ve ürün verimi daha yüksek olmaktadır. Fiziksel aktivasyonun en önemli basamağı, Karbonizasyonun gerçekleştiği ısıtılma işlemidir ve genellikle yüksek sıcaklıklarda uygulanmaktadır. Kullanım alanı zamanla genişleyen Aktif karbonun üretim şekilleri de değişiklik göstermeye başlamıştır.

Aktif karbonun yüzey alanının diğer adsorbanlara göre daha yüksek değerlerde olması, yapısındaki gözeneklerin dağılımının ve boyutunun kontrol edilebilmesi, çeşitli aktivasyon yöntemleri ile yüzeyinde farklı fonksiyonel gruplar oluşturularak hem organik hem de inorganik kimyasalları seçici olarak tutması nedeniyle birçok sıvı ve gaz faz uygulama alanlarında yaygın kullanım alanı bulunmaktadır. Endüstriyel suların, içme sularının ve yer altı sularının arıtımında, renk gideriminde, kimyasal ve farmakolojik saflaştırma işlemlerinde, maddelerin geri kazanımında Aktif karbon kullanılır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, ilaç atıklarının insan vücudundan atılması ile atık sulara katılması neticesinde bir tehdit oluşturabileceği saptanmıştır. Kimyasal ve farmakolojik saflaştırmada, Aktif karbonun kullanılması ile ilaç atıklarının ortamdaki uzaklaştırılması üzerine araştırmalar yapılmıştır (Patrick, 1995 ve Kuzniak vd., 2008).

## **1.2. Aktif Karbon**

### **1.2.1. Aktif Karbonun Tarihçesi**

İlk kullanımını M.Ö. 3750'de Sümer'ler ve Mısırlılara kadar dayandığı bilinen Aktif karbon, bronz üretim sürecinde bakır, kalay ve çinkonun indirgenmesinde odun kömüründen elde edilerek kullanılmıştır. M.Ö. 2650'de Mısırlılar kemik kömürünü

Perneb'sin mezarının duvar resimlerinde kullanmışlardır (Patrick, 1995; Bandosz, 2006).

18. yüzyılda bitki ve hayvanlardan üretilen karbonlar sıvıların arıtımı için kullanılmıştır. 1794'te endüstriyel alanda Aktif karbonun ilk kullanımı İngiltere'de şeker üretim sürecinde renginin giderilmesi işleminde gerçekleştirilmiştir. 19. Yüzyılda, farklı hammaddelerden ağartma özelliği olan Aktif karbonların üretimi konusunda çalışmalar yapılmıştır. Yapılan bir çalışmada karbonların renk giderim özelliklerinin ve nihai ürünün parçacık boyutunun hammaddeye ve ısıtma prosesine bağlı olduğu belirlenmiştir. Çok yüksek sıcaklıkta veya çok uzun süren karbonizasyonun adsorpsiyon özelliklerini ve gözenek etkisini azalttığını belirlemiştir. Kan ile Kayra taşının ısıtılması ile üretilen karbonun ağartma etkisinin kemikten üretilen karbona oranla 20-50 kat daha güçlü olduğu bulunmuştur. Bu çalışma Aktif karbonun termal ve kimyasal süreç kombinasyonu ile üretilmesinin ilk yazılı örneğidir (Hassler, 1967; Patrick, 1995; Bandosz, 2006).

1881'de ilk kez Kayser tarafından gazların çar ile tutunmasını tanımlamak için Adsorpsiyon terimi kullanılmıştır. 1914'te hammaddesi talaş olan ve  $ZnCl_2$ 'nin de aktivasyon ajanı olarak kullanıldığı Carboraffin adının verildiği ilk ticari Aktif karbon Çek Cumhuriyeti'nde üretilmiştir (Patrick, 1995; Bandosz, 2006). 1915'te I. Dünya savaşında Almanlar klor gazını silah olarak kullanmışlardır. Bu klor gazı soluyan kişide zararlı etkiler bıraktığından Almanlar bu gaza karşı korunmak için Aktif karbon içeren gaz maskeleri kullanmaya başlamışlardır ve bunun sonucunda Aktif karbonun ilk olarak savunma amaçlı kullanımı gündeme gelmiştir.

Su arıtımında olduğu kadar hava arıtımında da iyi sonuçlar veren Aktif karbon (Hindistan Cevizinden üretilen) o yıllarda Amerika tarafından I. Dünya savaşı sırasında Amerikan askerlerini, klor ( $Cl_2$ ), fosgen ( $COCl_2$ ) ve 1,1-tiobis (2-kloroetan) ( $C_4H_8SCl_2$ ) gibi zehirli gazlardan korumak için gaz maskelerinin üretiminde kullanılmıştır. Yine bu yıllarda Aktif karbonun toz yerine granül formunun geliştirildiğini görmekteyiz (Bansal vd., 2005; Ray, 1940; Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006). Savaşın ardından üretilen Aktif karbon, suların saflaştırılması ve şeker pancarının rafine edilmesi işlemlerinde kullanılmıştır ancak 2. Dünya savaşının patlak vermesi ile Filipinler ve Hindistan

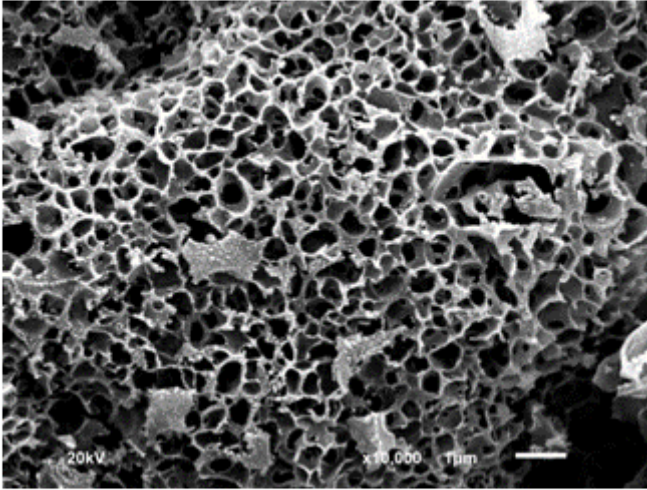
kaynaklı Hindistan cevizi ticareti sekteye uğramış bu durum ülkeleri kendi yerel hammaddelerini kullanmaya itmiştir. Bu durumun sonucunda Aktif karbon üretiminde ilk biyokütle uygulamalarına bir süre ara verilmiş ve 1940'lı yıllarda üreticiler kömür ve türevlerine yönelmişlerdir. Günümüzde ise Aktif karbon üretiminde hammadde kaynağı olarak biyokütle kullanılmakta bu sayede hem atıklar değerlendirilmekte hem de gözenek yapısı ve yüzey özellikleri daha iyi Aktif karbonlar elde edilebilmektedir.

### **1.2.2. Aktif Karbonun Tanımı**

Aktif karbon yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon prosesi sonucunda iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiştir. Adsorbent malzeme olarak tanecikler arası yüzey alanına ve yüksek derecede poroziteye sahip amorf yapıları karbon ağırlıklı materyallerin geniş bir aralığını içeren terimdir (Bansal vd., 2005). Bu yapıyı ifade eden herhangi bir kimyasal formül bulunmamaktadır. Aktif karbonun eşsiz bir adsorbent olarak kullanımı genişletilmiş yüzey alanı, mikro gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi ile sağlanır. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0,2 ml/g'dan daha büyük ve gözenek çapı ise 3Å ile birkaç bin angstrom arasında değişmektedir (Orbak, 2002; Gülensoy ve Şengil, 1981). 1 gram karbonun yüzey alanı yaklaşık 300-2000 m<sup>2</sup> arasında olabilmektedir. Bu kadar az miktar katı maddenin yüzey alanındaki genişliğin sebebi gözenekli yapının teşekkül etmesidir. Bileşiminde %87-97 oranlarında karbon içeren organik esaslı Aktif karbon, geri kalan oranlarda H, O, S ve N içerebilir. Bununla birlikte, kullanılan hammaddeye ve proste ilave edilen diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilir (Akyıldız, 2007).

Aktif karbon bulunan ilk adsorbenttir ve hala endüstride geniş bir kullanım alanına sahiptir ancak hazırlanması için uygun yöntemin geliştirilmesi ve gözenek yapısının anlaşılması yolundaki gelişmeler hala devam etmektedir (Martinez vd., 2006). Aktif karbonun gözenekliliği konusunda laboratuvar ortamında fikir veren parametreler; büyük moleküllü yapılar için metilen mavisi değeri ve küçük moleküllü yapılar için iyot numarasıdır (Norit, 1983). Bu iki test sonucuna göre hangi tür Aktif karbon ile hangi adsorpsiyon çalışmasının yapılması gerektiğine karar verilebilir. Daha ileri analiz tekniği olan BET yüzey alanı ve gözenek dağılımının tespiti kesin bilgilere ulaşılmasını

sağlar (Küçükgül, 2004). Aktif karbonun diğer adsorbentlerden daha üstün özellikleri arasında; ayırma ve saflaştırma gibi endüstriyel prosesler öncesinde nem giderme işlemine gereksinim duymaması, geniş ve girilebilir iç yüzey alanı sayesinde polar olmayan veya çok az polar olan molekülleri adsorplama özelliğine sahip olması, adsorpsiyon temelini Van der Waals bağlarına dayanması ve bunun sonucu olarak da rejenerasyon için gerekli olan enerji ihtiyacının diğer adsorbentlere oranla düşük olması yer almaktadır (Hassler, 1967). Aktif karbon gaz ve sıvı faz adsorpsiyon proseslerinde kullanılmaktadır. Her yıl yaklaşık olarak milyarlarca ton Aktif karbonun %80'i sıvı faz uygulamalarında %20'si ise gaz faz uygulamalarında kullanılmaktadır (Patrick, 1995). Gözenek yapısı Aktif karbonların kullanım alanlarının belirlenmesinde önemli bir yere sahiptir. Aktif karbonun gözenek yapısı Şekil 1'de verilmektedir.



**Şekil 1.** Aktif karbonun gözenek yapısı.

Aktif karbonlar hem fiziksel hem de kimyasal metotlar ile elde edilirler. Fiziksel metot da ham materyalin karbonizasyonu, buhar, CO<sub>2</sub> veya havanın oksidasyon ajanı olarak kullanılarak gazlaştırmanın sağlanması; Kimyasal metot da ise ham materyalin çeşitli kimyasallar ile etkileştirildikten sonra ısıtılması sonucu Aktif karbon elde edilir (Zabaniotou vd., 2008).

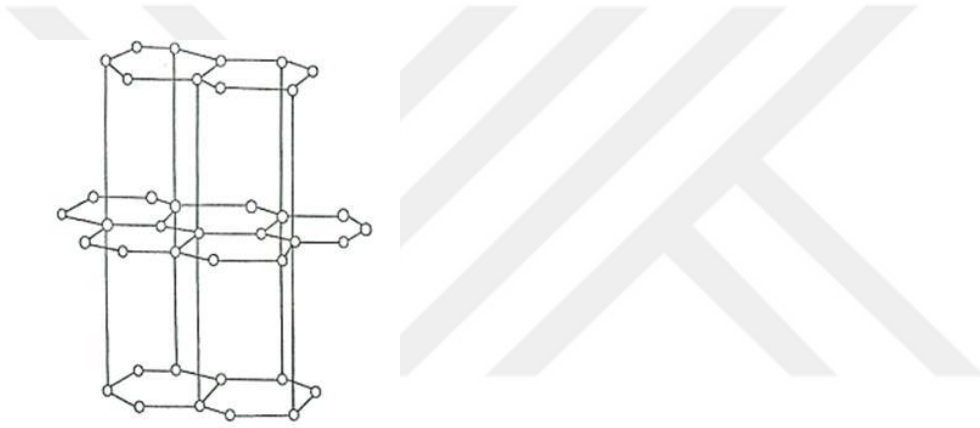
### **1.2.3. Aktif Karbonun Kimyasal Yapısı**

Aktif karbonun molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yapısında yüksek oranda bulunan karbonun yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Karbonun



Doğada bulunan 3 izotopunun ( $^{11}\text{C}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) olmasının yanında birde 3 allotropu vardır (Elmas, Grafit, Kömür). Elmasta, her karbon atomu komşu dört atoma bağlı iken; grafitte üç atoma bağlıdır. Grafit, tabaka yapısında moleküllerden meydana gelmektedir. Tabakalar arası uzaklık  $3,4\text{Å}$ 'dur. Her karbon atomunun üç elektronu tabaka üzerinde bağ yapmakta kullanılırken dördüncü elektron serbestçe hareket eder. Grafit yumuşak bir maddedir, bunun nedeni, karbon atomları arasında zayıf bir bağın bulunması ve tabakaların birbiri üzerinden kolayca kayabilmesidir (Demir vd., 1997).

Grafit kristalleri Şekil 2'de birleşik altıgen tabakalar halinde  $3,354\text{ Å}$  uzaklıkta zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır (Cheremisinoff ve Ellerbusch, 1978).



**Şekil 2.** Grafit kristallerinin yapısı.

Aktif karbonun Yapısı grafitten biraz farklıdır ve grafitte göre düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonudur. Hegzagonal karbon halkaları, rastgele sıralanmış biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla “turbo ince tabakalı” olarak belirtilebilmektedir. Aktif karbonlardaki yüksek mertebeden yapısal bozukluklar nedeni ile düzlemsel katmanların köşelerindeki karbon atomları için birçok reaksiyon olasılığı vardır. Genellikle kırık grafitik halka sistemlerinin kenarlarında mevzilenmiş oksijen içeren organik fonksiyonel gruplar karbonun yüzeyinde bulunmaktadır (Martinez vd., 2006). Aktif karbon yapısı, grafitteki gibi tabakalar halinde olup tabakalar arası uzaklık  $3,0-3,5\text{Å}$  kadardır. Bu tabakalar Hegzagonal düzlemler şeklinde mikrokristallerden ibarettir. Ancak düzlemler grafitteki gibi düzenli olmayıp rastgele yönelmiştir. Bu düzensiz yapıdan dolayı oluşan boşluklar

adsorpsiyon olaylarında büyük bir öneme sahip olan gözenekleri meydana getirmektedir.

Aktif karbonun gözenek yapısına bağlı olarak adsorplama özelliği artar. Aktif karbonların adsorplama kapasitesini kimyasal yapısı da etkiler. Aktif karbon iki tip safsızlık içerir. Bunlardan birincisi Aktif karbona kimyasal olarak bağlanmış elementlerden kaynaklanır. Başlangıç maddelerinden türeyen ve tamamlanmamış karbonizasyon sonucu olarak Aktif karbon yapısında kalan veya aktivasyon esnasında yüzeye kimyasal olarak bağlanan Oksijen ve Hidrojen bu safsızlıklardandır. İkincisi ise ürünün organik kısmı olmayan, inorganik bileşenler içeren kül kısmıdır. Aktif karbon yapısı, paralel Hegzagonal yığınlar, tabakalar, yaygın olarak çapraz bağlı ve tetrahedral bağlı karbon atomlarından oluşur. Karbon Matriksi, birçok heteroatomu (Oksijen, Hidrojen ve diğerleri), yapısında tek atom veya fonksiyonel gruplar halinde bulunur. Oksijen, karbon matriksinde baskın heteroatomdur ve fonksiyonel gruplar; karbonil, karboksilik, Fenol, Enoller, Laktonlar ve Kinonları barındırdığı varsayılır (Cui vd., 2007).

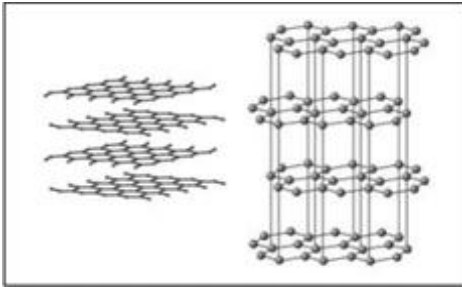
### **1.2.3.1. Karbon**

Karbon evrende bolluk bakımından altıncı sırada gelen bir elementtir. Dünyada hem element halde hem de başka elementler ile bileşik halinde bulunur ve kütle olarak yer kabuğunun yaklaşık %0,2'sini oluşturur. IV A grubunun en hafif elementi olan karbon bir ametaldir, atom numarası 6, atom ağırlığı ise 12,010 g mol<sup>-1</sup> ve elektron dizilişi 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup> şeklindedir. Karbonun kendi kendine bağ yapma yeteneği, sp<sup>3</sup> (Elmas gibi), sp<sup>2</sup> (Grafit gibi) hibritleşmeleri ile sağlanır. Sp<sup>2</sup> hibritleşmesinde 3 tane dış elektron bulunur ve birbirleri arasındaki açı 120 °C'dir. Üçüncü p orbitalindeki dördüncü elektron π bağı yapabilme kapasitesi ile komşu atomlara bağlanır. Karbon, düşük sıcaklıklarda yükseltgenmesi çok zor olduğundan asit ve bazlar ile tepkimeye girmez, yüksek sıcaklıklarda ise kükürt buharı ile birleşerek CS<sub>2</sub>'yi, Si ve bazı metaller ile birleşerek karbürleri, oksijen ile birleşerek CO ve CO<sub>2</sub>'yi oluşturmaktadır. Elementel karbonun doğada birkaç allotropu vardır. Elmas ve grafit en çok rastlanan allotroplarındandır. Bunların dışında ayrıca altıgen elmas gibi doğal, camsı karbon, fullerenler, kümelenmiş elmas nanoçubukları, karbon nanoköpüğü, doğrusal asetilenik

karbon gibi yapay allotropları da vardır. Karbonun kendine özgü yapısal biçimi olmayan allotropuna Amorf Karbon denir. Kömür bu biçimdedir. Ayrıca Aktif karbon için de bir çeşit Amorf Karbon da denilebilir (Nasibulin vd., 2007).

### 1.2.3.2. Grafit

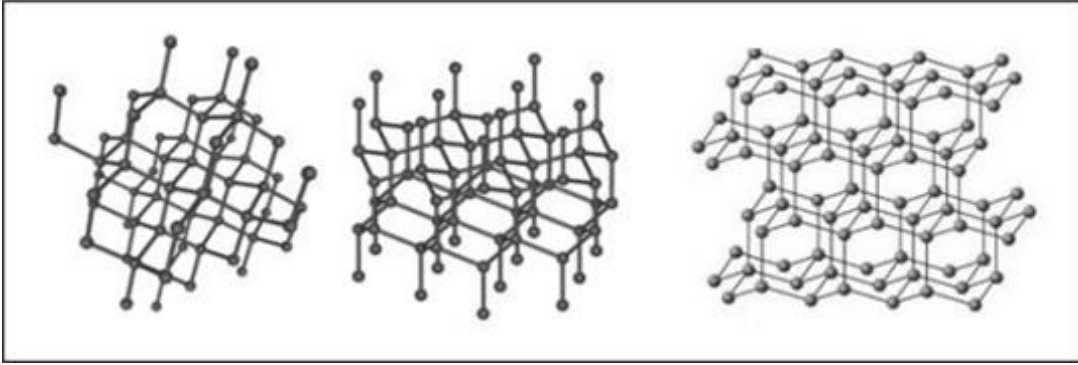
Grafit, karbonun yaygın bir allotropudur ve yarımetal modifikasyonudur. Yumuşak, yağlı, kâğıtta iz bırakan, düşük sertlikte, bükülebilir, düşük metal parlılısında ve siyah renkli katı bir maddedir. Grafitte her karbon atomu aynı düzlemde bulunan diğer üç atoma altıgen halkalar oluşturacak şekilde bağlanır (Şekil 3). Bu halkalar içerisinde karbon-karbon uzaklığı 245,6pm'dir. Oluşan ağ iki boyutludur ve bu şekilde meydana gelen tabakalar birbirine nispeten zayıf bağlar ile bağlanır. Bu yüzden tabakalar birbiri üzerinden kolayca kayar. Grafit elektriği iyi iletir. Yoğunluğu 2,25  $\text{gcm}^{-3}$ 'dür (Patrick, 1995; Mahan, 1983). Endüstriyel olarak grafitin büyük kısmı kömürden çok yüksek sıcaklıklarda sentezlenmektedir. Yüksek erime noktası, bilinen çözücülerde çözünmeme ve iyi elektrik iletkenliğine sahip olma gibi özellikleri nedeniyle kalıplanarak elektroliz kaplarında kullanılmaktadır. Yağ haline getirilip makinelerde, çalışan parçaların birbirine sürtünürken aşınmasını azaltmak veya engellemek amacıyla yağlayıcı olarak kullanılır. Kok kömürünün çok yüksek sıcaklıklarda işlenmesiyle yapay olarak da elde üretilebilir. Çok yüksek sıcaklıklara dayanabilir, çok iyi bir elektrik iletkenidir. Bu nedenle, çamaşır makinesi ve elektrik süpürgesi gibi elektrikli aygıtlardaki elektrik motorlarının fırçaları grafitten yapılır. Son dönemlerde, uzay kapsüllerinin ısı kalkanlarının yapımında da grafitten yararlanılmaya başlanmıştır (Nasibulin vd., 2007).



Şekil 3. Grafitte atomların bağlanması.

### 1.2.3.3. Elmas

Elementel karbonun diğerk kristal formu ise elmas'tır. Yüzey merkezli kübik yapıdaki elmas çok serttir ve Karbonun tamamen ametal olan şeklini oluşturmaktadır. Grafitte atomlar arasındaki bağlanma zayıfça sağlanırken elmastaki bağlanma güçlü kimyasal bağlar ile olmaktadır (Şekil 4). Yoğunluğu  $3,51\text{gcm}^{-3}$  dür. Karbonun bütün elektronları ortaklaşa kullanmasından dolayı elmas elektriği iletmez. Elmaslar 15000 atm basınçta  $2000^{\circ}\text{C}$ 'de grafitte dönüşebilir. Elmas magmanın üst tabakasında oluşmaktadır (Patrick, 1995). Saf elmas bilinen en sert maddedir. Renksiz ve saydam olmasına karşın, başka minerallerle saflığı bozulduğu zaman pastel renklerden mat siyaha kadar uzanan çeşitli renklerde bulunabilir. Kimyasal bakımdan inert olmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda havada yanması sağlanabilir. Elmasın özellikleri, bütünüyle birbirine kenetlenmiş dörtyüzlü karbon atomlarının oluşturduğu kristal yapısından kaynaklanır; bu atomların her biri en yakın dört komşusuna ortaklaşa bağlanmıştır. Karbon-karbon bağının olağanüstü dayanıklılığı ve ortaklaşa bağlar ile kenetlenmiş yapısı, elmasın sert ve eylemsiz olmasını sağlayan nedenlerdendir.



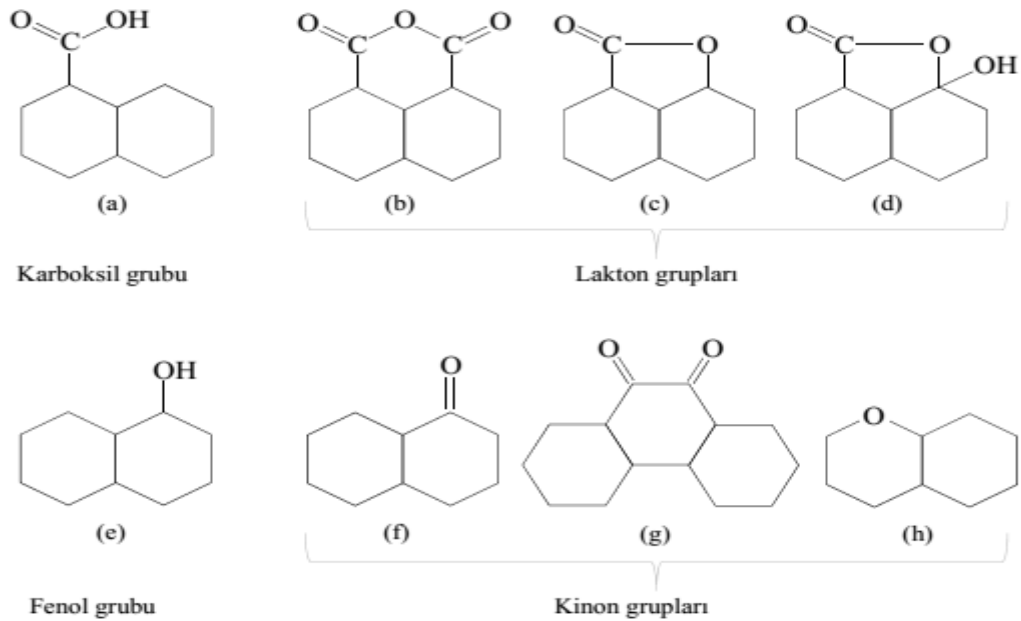
Şekil 4. Elmasta atomların bağlanması.

### 1.2.4. Aktif Karbonun Yüzey Fonksiyonel Grupları

Aktif karbonun adsorplama kapasitesi sadece gözenek yapısı ile değil ayrıca yüzeyin kimyasal doğası ile de tanımlanmaktadır. Aktif karbonun yapısında tek atomlar ve/veya fonksiyonel gruplar halinde pek çok heteroatom (Oksijen, Azot, Hidrojen ve diğerleri) bulunur. Oksijen, karbon matriksindeki en baskın heteroatomdur (El-Hendawy, 2005). Karbon-Oksijen yüzey bileşikleri, Aktif karbonun yüzey reaksiyonlarını ve davranışlarını etkileyen en önemli merkezlerdir. Sulu çözeltide

karbon taneciklerinin yüzey yükü, yüzey fonksiyonel grupların doğası tarafından kontrol edilir. Diğer bir ifadeyle, Aktif karbonun adsorpsiyon özellikleri yüzey gruplarının modifikasyonu ile kontrol edilebilir. Aktif karbon yapısındaki grafit kristallerinin kenar bölgelerine oksijen içerikli doymamış karbon grupları bağlıdır. Aktif karbondaki bulunan başlıca fonksiyonel gruplar Şekil 5'te gösterilmiştir (Mattson ve Mark, 1971). Bu gruplar hem önemli reaksiyon merkezleri görevi yapmakta hem de Aktif karbonun polaritesini artırmaktadır. Bu yüzey oksitleri arasında en sık rastlananlar; Karboksil Grupları, Fenolik Gruplar, Lakton Halkaları ve Kinon türünden yapıtaşları, Siklik Peroksitler ve Karboksilik Asit Anhidritleridir (Strelko vd., 2002).

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 hem asidik hem de bazik özellikler sergilediği çok uzun yıllardır bilinmektedir. Asidik özellikler, fenolik ve karboksilik asit gruplarının varlığı ile açıklanabilir. Ancak bazik karakteri açıklamak daha zordur (Rouquerol vd., 1999). Ayrıca değişik karakterli Aktif karbonların elde edilmesi, üretimi sırasında uygulanan aktivasyon yöntemine ve kullanılan hammaddenin fiziksel ve kimyasal yapısına bağlıdır (Lua vd., 2004).



Şekil 5. Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar.

Aktif karbondaki Fonksiyonel Gruplar yardımı ile sıvı çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması, söz konusu iyonların Fonksiyonel Gruplar ile kararlı yüzey bileşikleri oluşturması şartına bağlıdır. Bu iyonları tutabilme derecesi yüzey fonksiyonel grupların özelliklerine bağlıdır. Adsorplama özelliği ve Aktif karbonun seçiciliği bu durumda önem kazanmaktadır. Aktif karbonu modifiye etmek için gerekli oksidasyon koşulları, yüzey fonksiyonel gruplarının oksijen içeren yapısına önemli ölçüde bağlıdır. Bu grupların, karbonlu malzemenin asitleri ve bazları çekme kabiliyetine, sıvılardan ve gazlardan organik maddeleri tutmasına, katalitik özelliklerin elektron ve proton değiştirme reaksiyonunu göstermede ve özellikle sıvı çözeltilerden ağır metalleri uzaklaştırmasında seçici olmasında çok büyük etkisi vardır. Okside olmuş karbondaki fonksiyonel grup dağılımı yüzey oksidasyonuna ve onun derecesine bağlıdır.

Yüzey fonksiyonel gruplar, titrasyon, nötralizasyon, metilasyon ve çeşitli spektrometrik yöntemler ile belirlenmektedir. Karboksilik gruplar, laktonlar ve fenolik gruplar “Asidik” yüzey oksitlerdir (Boehm ve Voll, 1970). Bu asidik grupları farklı bazlar ile nötralize ederek tespit etmektedirler.  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  ve  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (Sodyum Etoksit) karboksilik grupları nötralize etmektedir.  $\text{NaCO}_3$ , karboksilik, f-laktanlar ve Fenolik grupları nötralize etmektedir. Bu yöntem, bazik yüzey oksitlerin yapısının belirlenmesi için çok uygulanabilir bir yöntem değildir. Aktif karbondaki karboksilik grupların varlığı  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (kalsiyum asetat),  $\text{NaHCO}_3$  (Sodyum Bikarbonat),  $\text{CH}_2\text{N}_2$  (diazometan) gibi tuz çözeltileri ile iyon değiştirici işlemin yapılmasıyla veya infrared analiz ile karakterize edilebilmektedir (Cheremisinoff ve Ellerbusch, 1978).

Aktif karbonlar elde edildiği başlangıç maddesine bağlı olarak %1-20 arasında mineral madde içerebilirler. Bu içerik;

(a). Silikatlar ve Alüminatlar

(b). Eser miktarlarda bulunan Ca, Mg, Fe, K, Na, Zn, Pb, Cu ve V gibi inorganik maddelerden oluşmaktadır.

Bu mineral madde içeriği, gazlardan ve çözeltilerden elektrolit ve elektrolit olmayan maddelerin adsorpsiyonunda önemli rol oynamaktadır. Alkali bileşikler su buharı ile yapılan aktivasyon işlemi sırasında katalizör görevi yaparlar.



### 1.2.5. Aktif Karbonun Oksijen Yüzey Kompleksleri

Karbon yüzeyini oksidasyona uğratmanın temel amacı, daha çok oksijen içeren hidrofilik yüzeye sahip olmasını sağlamaktadır. Yüzey fonksiyonel grupların oluşumu, karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri süresince aktive edici veya ortamda bulunan bazı safsızlıkların hammadde ile olan doğrudan teması sonucu meydana gelmektedir (Shim vd., 2000). Oksijen, karbon ile  $C_xO_y$  gibi çeşitli kompleksler yapmaktadır. Bu kompleksler, yeterince yüksek sıcaklığa ısıtıldıklarında CO ve CO<sub>2</sub> gazını verecek şekilde bozunmaktadır. Oksijen içeren yüzey komplekslerini oluşturmanın çeşitli yolları vardır; oksitleyici gazların kullanımı, oksitleyici çözeltilerin kullanımı bunlardan birkaçıdır. Kullanılan oksitleyici gazlar; Su buharı, CO<sub>2</sub> ve Azot oksitleridir. Oksitleyici çözeltiler; asidik KMnO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaClO (sodyum hipoklorit), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (amonyum persülfat) gibi kimyasal maddelerdir. Yüzey oksitler asidik ve bazik olmak üzere 2'ye ayrılır. Asidik yüzey oksitler, 473-773K arasında karbonun oksijen ile yanmasıyla veya sulu oksidasyon çözeltileri ile elde edilmektedir. Bazik yüzey oksitler, vakumda veya inert atmosferde ısıtma yapıldıktan sonra oksijen ile temas ettirilmek ve daha sonra düşük sıcaklıklara soğutulularak elde edilmektedir. Asidik yüzey oksitlerinin baskın olduğu karbonlara L-Karbonlar, bazik grupların baskın olduğu karbonlara H-Karbonlar adı verilmektedir. Elektrokinetik çalışmalara göre, H-Karbonlar pozitif yüzey potansiyeli, L-Karbonlar negatif yüzey potansiyeli göstermektedir (Cheremisnoff ve Ellerbusch, 1978). Fakat şimdiye kadar karbon yüzeyinin temel karakteri tam olarak anlaşılammıştır. Karbon-Oksijen yüzey bileşikleri su adsorpsiyonu, sıcaklık programlı desorpsiyon veya Boehm metodu gibi teknikler ile belirlenebilmektedir (Valsamakıs ve Simitzis, 2000).

### 1.2.6. Aktif Karbonun Yapısal Özellikleri

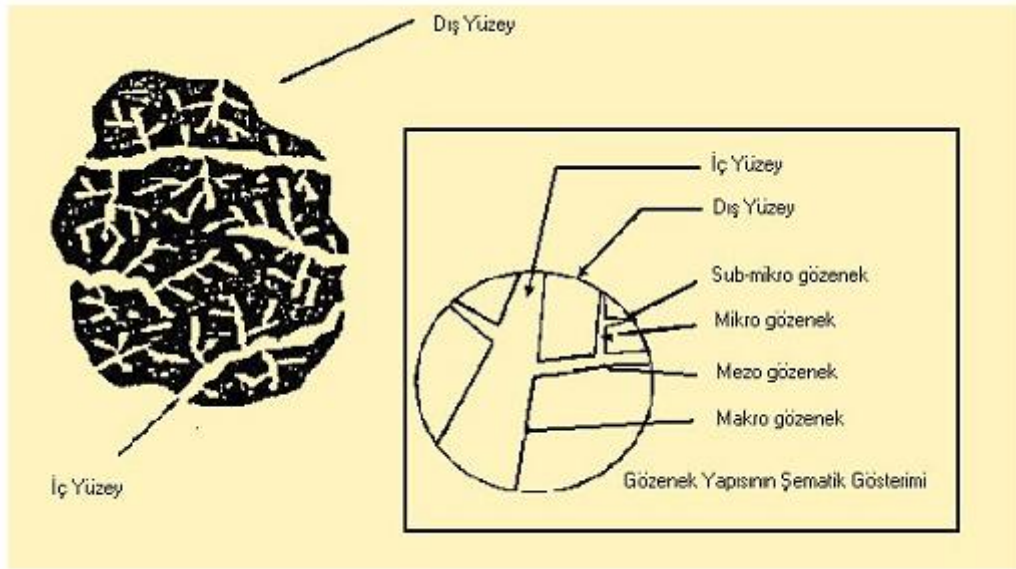
Aktif karbonun tanecik boyutlarının dağılımı önemlidir. Adsorplama kapasitesi tanecik boyutu ile ters orantılıdır. Yani küçük tanecikler daha hızlı adsorplama kapasitesine sahiptir (Abdel-Nasser ve El-Hendawy, 2005). Aktif karbondaki gözenek boyut dağılımı ve toplam gözenek hacmi büyük ölçüde piroliz ve aktivasyon şartlarına göre değişmektedir (Patrick, 1995). Mikro gözenekler, çapları genel olarak 18-20Å ve daha küçük olan gözeneklerdir ve karbonun toplam yüzey alanının %95'ini oluşturur,

adsorpsiyon işlemlerinde büyük öneme sahiptir. Kapiler kondenzasyonun meydana geldiği gözenekler Mezogözenek gruplarını oluşturur. Bu gözeneklerin çapları 20-500Å arasında değişmekte ve toplam yüzey alanının %5'ini oluşturmaktadır. Çapları 500Å'dan büyük olan gözenekler Kapiler kondenzasyon ile doldurulamayacak kadar büyük olup Makro Gözenek olarak isimlendirilmiştir. Makro Gözenekler büyük boşluklara sahip olduklarından difüzyonu kolaylaştırır ve adsorplanacak maddenin mezo ve mikro gözeneklerine ulaşmasını sağlar. Bununla beraber, granüle Aktif karbonların mukavemetini azaltır (Patrick, 1995).

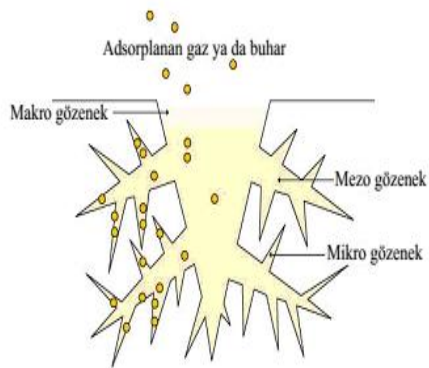
The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre 3'e ayırmıştır (Patrick, 1995). Bunlar;

- ❖ Makro Gözenekler ( $r > 50\text{nm}$ )
- ❖ Mezo Gözenekler ( $2 < r < 50\text{nm}$ )
- ❖ Mikro Gözenekler ( $r < 2\text{nm}$ )
  - Süper-Mikro Gözenekler ( $1 < r < 2\text{nm}$ )
  - Ultra-Mikro Gözenekler ( $r < 0,5\text{nm}$ )

Aktif karbonun gözenek sistemi Şekil 6'da verilmektedir. Mikro Gözenekler, iç yüzeyin önemli bir kısmını teşkil etmektedir. Makro Gözenekler, Mikro Gözeneklere doğru iletimin hızlı bir şekilde yapılmasında önem taşımaktadır. Makro Gözenekler moleküllerin Aktif karbon içerisine taşınmasında, Mezo Gözenekler daha iç bölgelere hareketinde, Mikro Gözenekler ise adsorpsiyon olayında etkili olmaktadır (Şekil 7). Bununla birlikte, Makro Gözenekler diğer gözeneklere oranla Aktif karbon içerisinde fazla oluşmazlar (Patrick, 1995; Bansal vd., 2005).



**Şekil 6.** Aktif karbon gözenek sisteminin şematik olarak gösterimi.



**Şekil 7.** Aktif karbondaki bulunan farklı gözenek türlerinin yapısal görünümü.

### 1.2.7. Aktif Karbonun Sınıflandırılması

Aktif karbon özellikleri, yüzey karakteristikleri ve davranışları göz önünde bulundurularak sınıflandırıldığında fiziksel ve kimyasal aktivasyon sonucu uygun hammaddelerden üretilen Aktif karbonlar 3 türde hazırlanır. Bunlar; Toz, Granüler ve Pellettir (Budinova vd., 2008; Alhamed ve Bamufleh, 2009) (Şekil 8).



Şekil 8. Değişik fiziksel ve kimyasal özellikteki aktif karbon formları.

#### 1.2.7.1. Toz Aktif Karbon

Tanecik boyutu 0,18 mm'den daha küçük olan, öğütülmüş, uygulama alanı daha çok gaz ve sıvı fazlı ortamlar olan adsorbenttir. Bu tip Aktif karbonun geniş yüzey alanı ve küçük difüzyon mesafesi vardır. Çözelti fazı adsorpsiyonu için kullanılmaktadır, kullanımı oldukça kolaydır. Bu gruba giren Aktif karbonlar, tıbbi amaçlar, atık suların temizlenmesi ve su içine atılarak istenmeyen kötü koku, tat ve rengin giderilmesini sağlar.

#### 1.2.7.2. Granül Aktif Karbon

Tanecik boyutu 0,2-5mm arasında olan, düzensiz şekilli Aktif karbonlardır. Toz Aktif karbona göre daha büyük tanecik boyutuna ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptirler. Difüzyon hızı yüksektir. Bu tip Aktif karbonlar, suların saflaştırılması, renk giderme ve akış sistemlerinin bileşenlerinin ayırımı gibi sıvı ve gaz adsorpsiyonu uygulamalarında fazlasıyla tercih edilmektedir.

### **1.2.7.3. Pellet Aktif Karbon**

Tanecik boyutu 0,8-5mm arasında olan, basınç uygulanarak pellet haline getirilen silindirik yapılı Aktif karbonlardır. Gaz fazı uygulamalarında genel olarak gazların saflaştırılmasında kullanılır.

### **1.2.8. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılabilen Hammaddeler**

Aktif karbonlar, kömür ve selülozik maddeler gibi çeşitli Lignoselülozik materyallerden hazırlanır (Altenor vd., 2009; Amuda vd., 2007). Günümüzde tarımsal kaynaklı yan ürünlerin, Aktif karbon kaynağı olarak değerlendirilmesi üzerine yapılan çalışmalar sonucunda, bu tür materyallerin Aktif karbon kaynağı olarak kullanılmasının mümkün olabileceği yönünde eğilim artmıştır. Önemli rezerv miktarına sahip bu materyallerin hem düşük ekonomik değere sahip hem de depolanmaları sırasında önemli çevresel problemlerin oluşumuna yol açmaları, bu kaynakların endüstriyel olarak değerlendirilmesi zorunluluğunu ortaya koymaktadır. Tarımsal atıklar ve yan ürünler; yüksek karbon içeriği (%41,8-53), düşük kül içeriği (%0,2-13,4) ve önemli ölçüde sert olmaları gibi özellikleri göz önünde bulundurulduğunda, Aktif karbon üretimi için zengin bir kaynak olarak görülmektedir (Şekil 9). Bu tür kaynakların bu amaçla değerlendirilmesi iki yönden önemlidir. Birincisi, bu gibi atıkların (atık su vb. gibi) daha birçok endüstriyel arıtma proseslerinde faydalı bir amaç için kullanılıyor olmasıdır. İkincisi, bu gibi atıkların değerlendirilmesi neticesinde hem ülke ekonomisine hem de bu tip kaynakların bulunduğu yörelerin sosyo-ekonomik bakımdan kalkınmasına büyük oranda katkı sağlayacak olmasıdır.



**Şekil 9.** Aktif karbon üretiminde kullanılan tarımsal kökenli çeşitli yan ürünler.

Bu önemli Tarımsal kökenli yan ürünlere örnek olarak (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007);

- ❖ Şeker kamışı ve yağlı tohumların (pamuk, kanola, mısır, zeytin) fabrikasyonundan elde edilen küspeler
- ❖ Kahve çekirdeği
- ❖ Çeşitli meyve (şeftali, kayısı, üzüm, kiraz, vişne, hurma, vb.) çekirdekleri
- ❖ Hindistan cevizi kabuğu ve lifi
- ❖ Pamuk çiğidi ve hasat atığı
- ❖ Mısır koçanı, bitki sapları, meşe palamudu
- ❖ Çeşitli kuruyemiş (fındık, fıstık, ceviz, badem, vb.) kabukları
- ❖ Çeşitli hububat, tahıl, hasat ve fabrikasyon atıkları (kabuk, saman, yaprak, sap, vb.)
- ❖ Odun ve fabrikasyon atıkları (bıçkı tozu ve talaşı) verilebilir.

Ayrıca bu tarımsal ürünlerden elde edilen Aktif karbonların yüzey alanlarının yüksek olması Aktif karbonların üretilmesinde, ham materyal olarak seçilmesinde oldukça etkili bir faktör olmuştur. Kullanılacak maddeye göre Aktif karbonun

özellikleri değişmektedir. Hammaddenin uçucu madde içeriği ve yoğunluğu, elde edilen Aktif karbonun özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Odun ve Lignin gibi düşük yoğunluklu maddeler yüksek uçucu madde içermektedir. Bunlardan üretilen Aktif karbon, düşük yoğunluk ve büyük gözenek hacimli olması nedeni ile gaz Adsorpsiyonu için uygun olmaktadır. Karbonizasyon süresince daha az karbon kaybı görülür. Ancak meyve kabuklarından elde edilen Aktif karbonlar yüksek yoğunluğa ve uçucu madde içeriğine sahiptir.

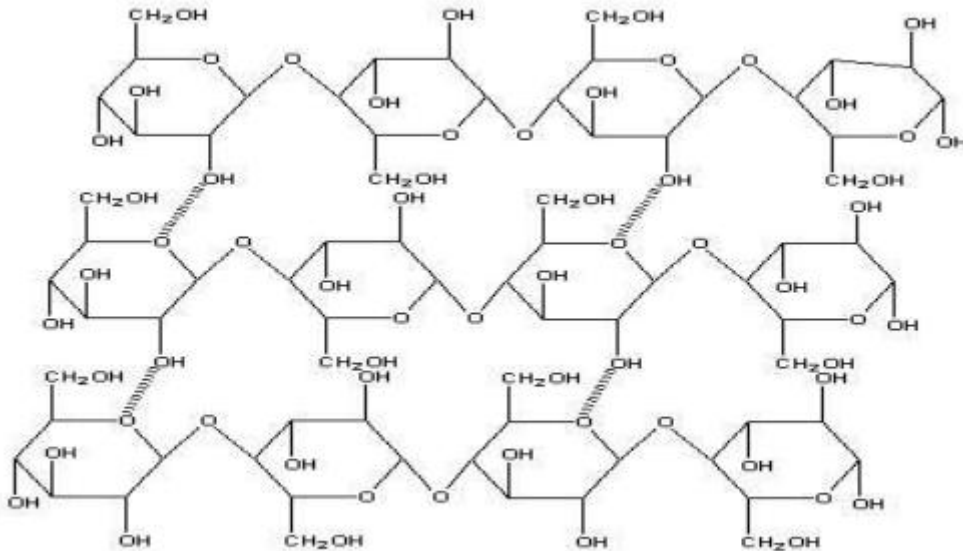
Aktif karbon üretiminde kullanılacak ham materyaller, kullanılması amaçlanan alana, prosesin yapısına, adsorplanması istenen maddenin özelliklerine ve maliyete göre seçilmektedir (Amin, 2009). Kolay bulunabilmesi ve ucuz olması sebebiyle kömür çeşitleri, en sık kullanılan Aktif karbon hammaddeleridir. Bununla birlikte yenilenebilir bazı kaynaklardan da Aktif karbon üretilmektedir. Aktif karbonların adsorptif özellikleri, yoğun gözenekli yapıları ve geniş yüzey alanları ile karakterize edilir. Literatürde adsorbent ya da Aktif karbon üretimine yönelik olarak tarımsal atıkların kullanımını amaçlayan çok sayıda çalışma vardır. Endüstriyel ölçekli Aktif karbon üretimine baktığımızda, karşımıza 5 farklı tipte karbonlu madde çıkmaktadır. Bunlar, Odun, Kömür, Hindistan cevizi kabuğu, Turba ve diğerleridir. Bitümlü ve yarı bitümlü kömür, kömürden Aktif karbon üretiminin %90'ını oluşturmaktadır (Gür, 1994).

### **1.2.9. Lignoselülozik Madde Bileşenlerinin Genel Yapısı**

Selüloz, Lignin ve Hemiselüloz Lignoselülozik yapıların temelini oluşturmaktadır. Polimer yapısındaki selüloz ve hemiselülozun, hidrojen ve kovalent bağlar ile sıkıca lignine bağlanması sonucu lignoselülozik yapılar oluşmaktadır. Biyokütlenin yapısında hemiselüloz (%20-40), selüloz (%40-60) ve lignin (%10-25) oranlarında bulunabilmektedir (Yang vd., 2007). Bitkisel kökenli biyokütlenin yapısında yer alan bir diğer bileşen grubu ekstraktiflerdir ve Ekstrakte edilebilen maddeler eter, alkol, benzen ve su gibi çözücüler içinde çözünebilen maddeler olarak tanımlanır. Reçine, vaks, tanen, şeker, nişasta, boya maddeleri, pektin, protein, zamk, organik asitler ve terpenler ekstrakte edilebilen maddeler arasında sayılabilir. Bunlar, nötral çözücülerde yapısında herhangi bir değişiklik olmadan ekstrakte edilerek uzaklaştırılabilir.

### 1.2.9.1. Selüloz

Selüloz bitkilerin temel yapı maddesidir. Yeşil bitkilerin hücre duvarını meydana getiren, bitkiye sertliğini veren ve birçok biyokütlenin iskelet yapısını oluşturur. Düz zincirli bir yapıya sahip olan selüloz molekülü, binlerce glikoz molekülünün birbirine bağlanmasıyla oluşmaktadır. Elementel bileşimi %44,4 C, %6,2 H, %49,4 O şeklindedir ve kapalı formülü  $(C_6H_{10}O_5)_n$  olarak ifade edilmektedir. Selüloz,  $300^{\circ}C$ 'nin altındaki ve üstündeki sıcaklıklar olmak üzere geniş bir aralıkta bozunmaktadır (Tüzün, 1999).  $300^{\circ}C$ 'nin altında molekül ağırlığı ve polimerizasyon derecesinde düşme, serbest radikallerin oluşumu, suyun uzaklaşması, karbonil ve karboksil gruplarının oluşumu başlar. Bu olaylar sırasında ortama CO, CO<sub>2</sub> şeklinde gaz salınımı artar ve geriye yarı koklaşmış katı atık (çar) kalır. Bu atığın yapısı başlıca kristalin selülozdur.  $300^{\circ}C$ 'nin üstünde ise, çar, katran ve gaz ürünlerin oluşumu başlar. Oluşan katrandaki temel bileşen levoglikovan (%38-50)'dır. Bu bileşen buharlaşabilir ve artan sıcaklıkla beraber parçalanır (Demirbaş, 2004; Yaman, 2004). Şekil 10'da selüloz molekülünün yapısı görülmektedir.

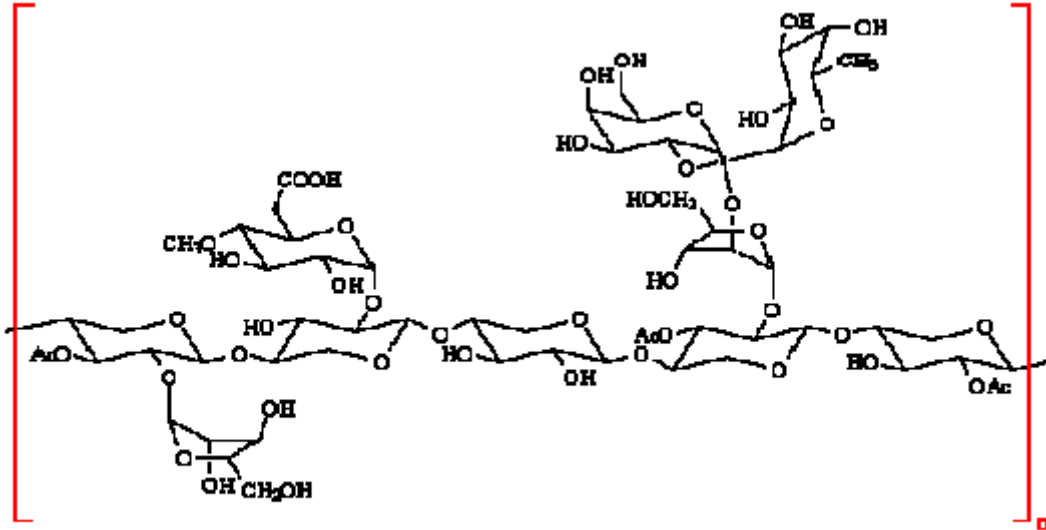


Şekil 10. Selüloz molekülünün yapısı.



### 1.2.9.2. Hemüselüloz

Hemüselüloz hücre duvarında selüloz ile birlikte yer alır. Selülozdan daha kısa zincir yapısına sahip ve farklı tipte şeker yapılarından oluşan dallanmış bir polimerdir. Hemüselüloz suda çözünmez. Hidrolizi sonucu sadece glikoz veren selülozun aksine, hemüselüloz hidroliz olduğunda pek çok sakkarit birimi vermektedir. Bitkisel yapının üç temel bileşeni arasında ısıya karşı en hassas olan bileşendir. Bu nedenle 200-260°C arasında bozunabilir. Bu bozunma selülozda olduğu gibi muhtemelen iki basamakta gerçekleşmektedir. Bu basamaklar, polimerik yapının çözünebilen bileşenler içinde bozunması ve monomer birimlerinin ileri bozunmaya uğrayarak uçucu ürünlere dönüşümü olarak ifade edilebilir. Selülozla karşılaştırıldığında, hemüselülozlar daha fazla gaz, daha az katran ve çar verirler. Ancak bu reaksiyonlar dizisinde levoglikovan oluşumu gözlenmez. Bunun yerine katranda, temel bileşenler olarak asetik asit, formik asit ve birkaç furfural türevi bulunur (Yaman, 2004). Hemüselülozun genel formülü  $(C_5H_8O_4)_n$ 'dir. Şekil 11'de hemüselüloz molekülünün yapısı görülmektedir.

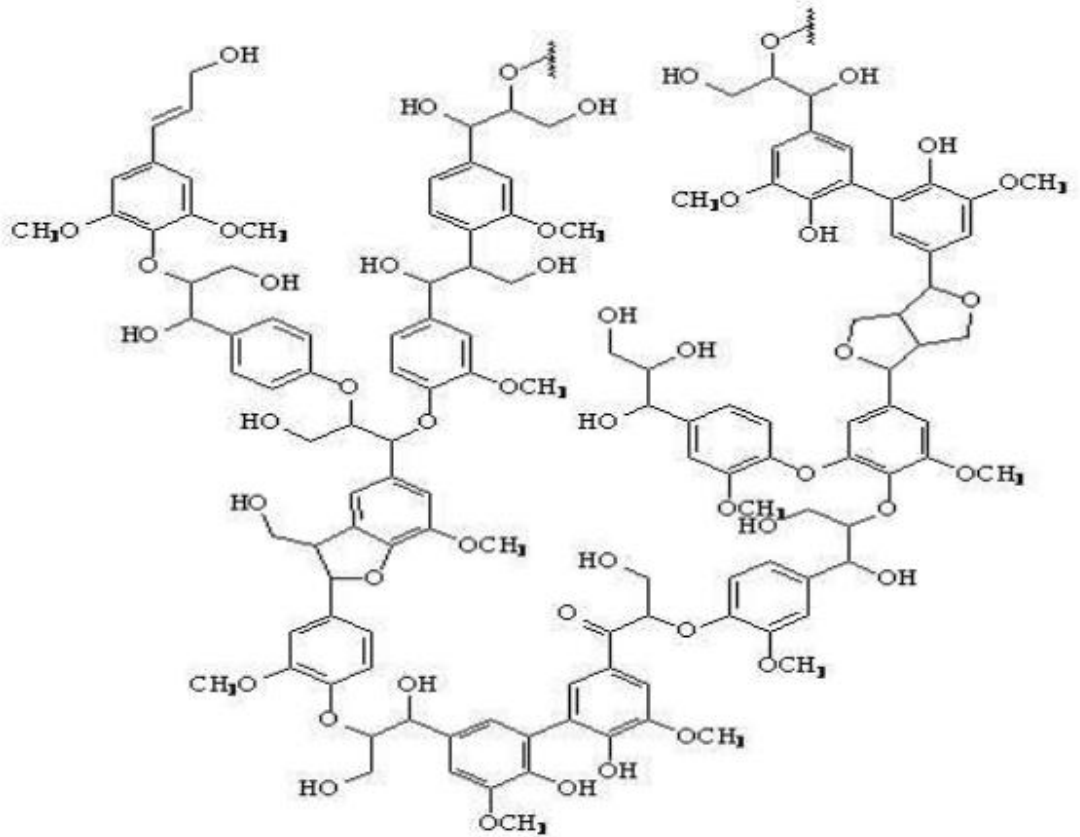


Şekil 11. Hemüselüloz molekülünün yapısı.

### 1.2.9.3. Lignin

Lignin polifenolik bir makromoleküldür. Diğer polisakkaritlerin aksine üç boyutlu bir polimerdir. Bu yapısı sayesinde bağlayıcılık görevi üstlenmiştir. Lignini oluşturan

monomerler, eter bağlarıyla selüloz ve hemiselülozla bağlanarak karmaşık yapıdaki polimerleri oluştururlar. Lignin 280-500°C sıcaklık aralığında bozunmaya uğramaktadır. Bozunma sırasında çar oluşumu, selülozunkine oranla daha fazladır (Demirbaş, 2004). Bununla beraber, pek çok aromatik birimin büyük bir çeşitlilikle bir arada bulunduğu makromoleküllerde yapı nedeni ile hiçbir bileşen diğerine baskın çıkıp temel ürün halini alamaz. Katran, başlıca fenol, guayakol, 2,6-dimetoksi fenol gibi fenolik bileşenlerden oluşmaktadır. Gaz ürün ise ligninin yaklaşık %10'unu oluşturup, metan, etan ve CO<sub>2</sub> içerir. Şekil 12'de lignin monomerinin yapısı görülmektedir.



Şekil 12. Lignin molekülünün yapısı.

### 1.3. Çay

Çayın anavatanı Çin olarak bilinmektedir ve ilk kültüre alındığı ülkedir. Çay tüketiminin Çin'de yaklaşık 3000 yıllık bir geçmişi olduğu bilinmektedir. Çayın Avrupa'da ve ülkemizde tanınıp tüketilmeye başlanması M.S. 17. ve 18. yüzyıllarda olmuştur. (Peterson vd., 2004). Bugün, çay dünyada en çok tüketilen kafein içeren

içecektir ve dünya çapındaki tüketimi sudan sonra ikinci sıradadır (Wright, 2002). Dünyada üretilen çay çeşitleri; siyah çay (fermente edilmiş), yeşil çay (fermente edilmemiş) ve oolong (yarı fermente, siyah çay ile yeşil çay arasında) çayıdır (Spille, 1997). Çay “Theaceae” familyasının “Thea” cinsinden “sinensis” türünde genellikle çalı formunda olan bir bitkidir (*Thea sinensis*). Botanikçiler tarafından “*Camellia sinensis*” adıyla da anılan bu bitkinin bilinen 3 çeşidi vardır. (Altan, 2003). Bunlardan ilki başlıca Çin ve Japonya’da yetiştirilen (Eski Sovyetler Birliği, Türkiye, İran ve daha kuzey ülkelerinde ve Hindistan’ın deniz seviyesinden yüksek bölgelerinde) soğuğa dayanıklı olan Çin çeşidi’dir. İkincisi Sri Lanka, Hindistan, Bangladeş ve Endonezya gibi tropik iklim bölgelerinde yetişen Assam çeşidi (*Thea sinensis* var. *Assamica*) ve üçüncü olarak da var. irrawadiensis çeşididir (*Camellia sinensis* var. *Irrawadiensis*) (Spille, 1997). Türkiye’de yetiştirilen çaylar genellikle saf olmayıp karışık melezler halindedir. Sovyetler Birliği’nden getirilerek ülkemizde tarımı yapılan çay bitkileri *Thea sinensis* var. *Assamica* X *Thea sinensis* var. *Sinensis* melezidirler. Türkiye’de çay bitkisi Doğu Karadeniz Bölgesi’nde, Gürcistan hududundan başlayan ve batıda Fatsa’ya kadar uzanan alan içerisinde yetiştirilmektedir. Sahilden yer yer 30 km içerilere kadar giren, ortalama 8 km derinliğinde olan Araklı-Karadere sınırına kadar uzanan alan, çay yetiştiriciliği için en elverişli bölge olması nedeniyle birinci sınıf çay bölgesi olarak kabul edilmektedir. Bahsedilen bölge içerisinde çaycılık, sahilden 400-500 m yüksekliğe kadar birbirine eklenerek yer yer bir çay denizi oluşturmakta ve kimi yerlerde 1000 metre yükseklikte çay bahçelerinin kurulduğu görülmektedir. Araklı-Karadere’den başlayan Fatsa ilçesine kadar uzanan, çay yetiştiriciliğinin yönünden göreceli olarak daha az ekonomik bulunan bölge, ikinci sınıf çay bölgesi olarak tanımlanmaktadır (Demir, 2002). Şu anda dünyanın en önemli çay üreticisi ülkeler arasında Hindistan, Çin, Sri Lanka, Kenya ve Türkiye bulunmaktadır. Dünyada, ülkemizin de içinde bulunduğu 40 kadar ülkede çay tarımı yapılmaktadır.

ÇAYKUR’un 2015 yılı faaliyet raporunda yer alan bilgilere göre çaylık alanların illere göre dağılımı ve üretici sayısı 2014 ve 2015 yılı verilerine göre karşılaştırmalı olarak aşağıdaki Tablo 1’de gösterilmiştir (ÇAYKUR, 2015).

**Tablo 1.** 2014, 2015 çaykur verilerine göre Türkiye’deki illere göre toplam çay alanı ve üretici sayısı

İLLER	2014				2015			
	Çaylık Alanı		Üretici		Çaylık Alanı		Üretici	
	Dekar	%	Adet	%	Dekar	%	Adet	%
RİZE	498052	65,6	129358	62,1	500889	65,70	129591	62,0
TRABZON	155382	20,4	49807	23,9	155381	20,38	50083	24,0
ARTVİN	85760	11,3	19841	9,5	86188	11,30	19914	9,5
GİRESUN-ORDU	19953	2,62	9458	4,5	19955	2,62	9496	4,5
<b>TOPLAM</b>	<b>759147</b>	<b>100</b>	<b>208464</b>	<b>100</b>	<b>762413</b>	<b>100</b>	<b>209084</b>	<b>100</b>

Tabloda görüldüğü gibi üreticilerin çoğunluğu Rize’dedir. Bunu sırası ile Trabzon, Artvin, Giresun ve Ordu illeri takip etmektedir. 2015 yılında, 762413 dekarlık alanda 209084 üretici çay tarımı ile uğraşmaktadır.

2014 yılı pazarlama bölge müdürlükleri'nin satış yaptığı iller/ülkeler aşağıdaki Tablo 2’de gösterilmiştir.

**Tablo 2.** 2014 yılı pazarlama bölge müdürlüklerinin satış yaptığı iller/ülkeler

Bölge Müdürlükleri	İl Adedi	PAKETLİ DÖKME Çay Satışları	Bayi Sayısı	Satış Yapılan İller TON
<b>A-Yurt İçi Ticaret</b>				
MERSİN	8	8966	11	ADANA, GAZİANTEP, HATAY, KAHRAMANMARAŞ, KARAMAN, KILIS, MERSİN,
DIYARBAKIR	12	5650	13	ADİYAMAN, BATMAN, BİNGÖL, BITLİS, DIYARBAKIR, ELAZIĞ, MALATYA, MARDİN, ŞANLIURFA, SİİRT, ŞIRNAK, TUNCELİ,
ERZURUM	10	6336	17	AĞRI, ARDAHAN, BAYBURT, ERZİNCAN, ERZURUM, HAKKARI, İĞDIR, KARS, VAN, MUŞ
İZMİR	8	21672	20	AYDIN, BALIKESİR, ÇANAĞKALE, DENİZLİ, İZMİR, MANİSA, MUĞLA, UŞAK
KAYSERİ	6	10222	8	KAYSERİ, KIRŞEHİR, NEVŞEHİR, NIĞDE, SİVAS, YOZGAT
SAMSUN	6	10345	13	AMASYA, ÇORUM, ORDU, SAMSUN, SİNOP,
İSTANBUL	11	46077	19	BİLECİK, BOLU, BURSA, DÜZCE, EDİRNE, İSTANBUL, KIRKLARELİ, KOCAELİ, SAKARYA, TEKİRDAĞ, YALOVA
RİZE	5	6133	11	ARTVIN, GİRESUN, GÜMÜŞHANE, RİZE,
ANKARA	15	31403	17	AFYONKARAHİSAR, AKSARAY, ANKARA, ANTALYA, BARTIN, BURDUR, ÇANKIRI, ESKİŞEHİR, İSPARTA, KARABÜK, KASTAMONU, KIRIKKALE, KONYA,
<b>Toplam (A)</b>	<b>81</b>	<b>146805</b>	<b>129</b>	
<b>B-Yurt Dışı Ticaret</b>				
RİZE BÖLGE		2455		AFGANİSTAN, ALMANYA, AZERBAIJAN, GÜRCİSTAN
ANKARA BÖLGE		39		K.K.T.C., İSVİÇRE, KIRGIZİSTAN
İZMİR BÖLGE		64		A.B.D., EGE SERBEST BÖLGESİ, HOLLANDA
MERSİN		204		K.K.T.C., SUUDİ ARABİSTAN, TÜRKMENİSTAN, İNGİLTERE, SURİYE
İSTANBUL BÖLGE		1461		A.B.D, ALMANYA, ARNAVUTLUK, AVUSTRALYA, B.A.E, BOSNA HERSEK, HOLLANDA, İST SERBEST BÖLGE, JAPONYA, KANADA, RUSYA, SİNGAPUR, TÜRKMENİSTAN, KAZAKİSTAN, AHL SERBEST BÖLGE, FRANSA, GÜNEY AFRIKA CUMHURİYETİ, İNGİLTERE, HİNDİSTAN, HONG KONG, İRAK.
<b>Toplam (B)</b>		<b>4224</b>		
<b>Genel Toplam (A+B)</b>		<b>151029</b>		

Türkiye genelinde yapılan satışların %31,39'u İstanbul, %21,39'u Ankara, %14,76'sı İzmir, %7,05'i Samsun, %6,96'sı Kayseri, %6,11'i Mersin, %4,18'i Rize, %3,85'i Diyarbakır, %4,32'si Erzurum satış ünitelerinden gerçekleşmiştir.

**Yurt İçi Satışları**

Paketli Siyah Çay	146604
Paketli Yeşil Çay	128
Tasnifli Siyah Çay	73
Tasnifli Yeşil Çay	0
<b>TOPLAM</b>	<b>146805</b>

**TOPLAM**

**Yurt Dışı Satışlar**

Paketli Siyah Çay	4214
Paketli Yeşil Çay	5
Tasnifli Siyah Çay	0
Tasnifli Yeşil Çay	4

**TOPLAM**

**4224**

**GENEL TOPLAM**

**151029**

Toplam yurt içi ve yurt dışında 151029 Ton paketli ve dökme çay satışları aşağıda belirtildiği şekilde gerçekleşmiştir.

2015 yılı pazarlama bölge müdürlükleri'nin satış yaptığı iller/ülkeler aşağıdaki Tablo 3'te gösterilmiştir

**Tablo 3.** 2015 yılı pazarlama bölge müdürlüklerinin satış yaptığı iller/ülkeler

Bölge Müdürlükleri	İl Adedi	PAKETLİ DÖKME Çay Satışları	Bayi Sayısı	Satış Yapılan İller
<b>A-Yurt İçi Ticaret</b>				
MERSİN	7	7170	10	KAHRAMANMARAŞ, HATAY, OSMANİYE, KARAMAN, HATAY, GAZİANTEP, ADANA, MERSİN
DIYARBAKIR	12	4163	12	ADİYAMAN, MALATYA, BİNGÖL, BATMAN, DIYARBAKIR, ELAZIĞ, ŞIRNAK, ŞANLIURFA, TUNCELİ, MARDİN, BİTLİS, SİİRT
ERZURUM	10	4600	15	ARDAHAN, ERZİNCAN, BAYBURT, VAN, HAKKARİ, AĞRI, MUŞ, İGDIR, KARS
İZMİR	8	19053	12	AYDIN, DENİZLİ, İZMİR, BALIKESİR, ÇANAKKALE, MANİSA, MUĞLA, UŞAK
KAYSERİ	5	7886	6	SİVAS, NİĞDE, KAYSERİ, NEVŞEHİR, YOZGAT
SAMSUN	6	7777	11	ORDU, TOKAT, SAMSUN, ÇORUM, AMASYA, TOKAT, SİNOP
İSTANBUL	10	37678	18	BİLECİK, DÜZCE, BURSA, EDİRNE, TEKİRDAĞ, KIRKLARELİ, SAKARYA, YALOVA, KOCAELİ
RİZE	5	5083	10	ARTVİN, GÜMÜŞHANE, TRABZON,
ANKARA	14	22198	15	KÜTAHYA, ÇANKIRI, KONYA, ISPARTA, AFYON, ANTALYA, ZONGULDAK, KASTAMONU, KARABÜK, BARTIN, ESKİŞEHİR, BURDUR, KIRIKKALE
<b>Toplam (A)</b>	<b>77</b>	<b>115609</b>	<b>109</b>	
<b>B-Yurt Dışı Ticaret</b>				
RİZE BÖLGE		1980		Başta AB ülkeleri (Almanya, Avusturya, Belçika, Çek Cumhuriyeti, Danimarka, Estonya, Finlandiya, Fransa, GKRY, Hırvatistan, Hollanda, İngiltere, İrlanda, İspanya, İsveç, İtalya, Letonya, Litvanya, Lüksemburg, Macaristan, Malta, Polonya, Portekiz, Slovakya, Slovenya, Yunanistan, Bulgaristan, Romanya) olmak üzere Amerika, Afganistan, Arnavutluk, Avustralya, Birleşik Arap Emirlikleri, Bosna – Hersek, Çin, Gürcistan, Irak, İsviçre, Japonya, Kanada, Kazakistan, Kırgızistan, KKTC, Kosova, Moğolistan, Rusya, Singapur, Suudi Arabistan, Tayvan, Türkmenistan, Yunanistan ve 3 tane Serbest Bölge dahil 54 ülkeye ihracat yapılmaktadır.
ANKARA BÖLGE		28		
İZMİR BÖLGE		60		
MERSİN		95		
İSTANBUL BÖLGE		2840		
<b>Toplam (B)</b>		<b>5003</b>		
<b>Genel Toplam (A+B)</b>		<b>120613</b>		

Türkiye genelinde satışların %33,59'u İstanbul, %18,43'ü Ankara, %15,85'i İzmir, %6,45'si Samsun, %6,54'ü Kayseri, %6,02'si Mersin, %5,86 'sı Rize, %3,45'i Diyarbakır, %3,81'i Erzurum satış ünitelerinde gerçekleşmiştir. Toplam yurt içi ve yurt dışında 120613 Ton paketli ve dökme çay satışları aşağıda belirtildiği şekilde gerçekleşmiştir.

**Yurt İçi Satışları**

Paketli Siyah Çay	114739
Paketli Yeşil Çay	228
Paketli Organik Çay	608
Paketli Beyaz Çay	0,2
Tasnifli Siyah Çay	21
Tasnifli Yeşil Çay	13
Tasnifli Beyaz Çay	0,015
<b>TOPLAM</b>	<b>115609</b>

**TOPLAM****Yurt Dışı Satışlar**

Paketli Siyah Çay	4979
Paketli Yeşil Çay	9
Paketli Organik Çay	16
Tasnifli Siyah Çay	0
Tasnifli Yeşil Çay	0

**TOPLAM****5003****GENEL TOPLAM****120613****1.4. Aktif Karbon Üretimi**

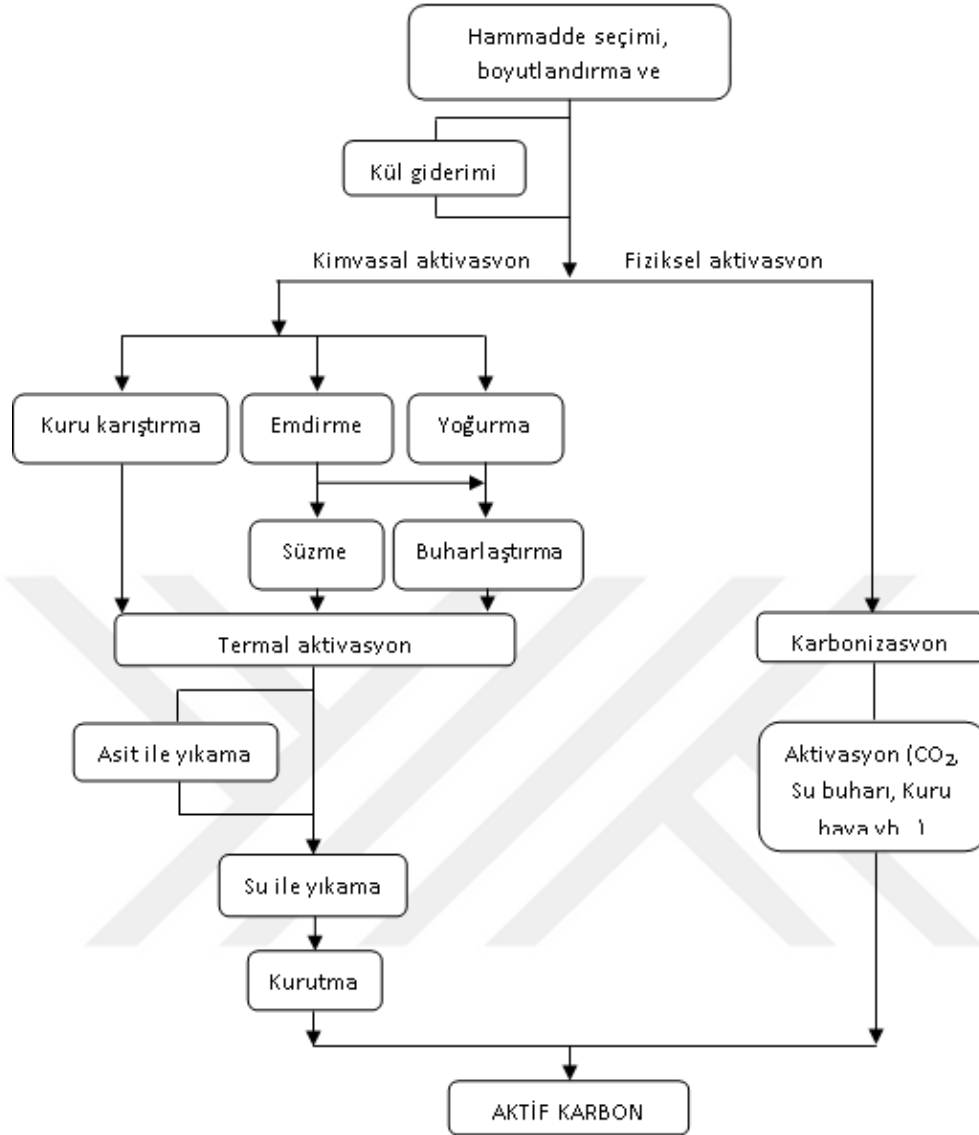
Aktif karbon üretimi genel olarak aşağıda verilen adımları içermektedir (Cheremisinoff ve Ellerbusch, 1978).

1. Karbonlu malzemenin yapısındaki suyun uzaklaştırılması (Dehidratasyon)
2. Karbonlu malzemenin yapısındaki kül içeriğinin giderilmesi (Demineralizasyon)
3. Organik moleküllerin elementel karbona dönüşümü ve uçucu maddelerin uzaklaştırılması (Karbonizasyon)
4. Kimyasal maddelerin yardımı ile gözenek oluşumu ve yüzeydeki fonksiyonel grupların adsorpsiyona uygun hale getirilmesi (fiziksel ve kimyasal aktivasyon)

Bu aşamalardaki ana amaç bitkisel materyallerdeki karbon iskeletinin ortaya çıkarılması ve eğer varsa ham materyalin yapısındaki diğer karbon içermeyen yapıların karbon iskeletinden uzaklaştırılmasıdır. Bir diğer aşama ise gözenekliliğin yükseltilmesidir. Bu amaçlar doğrultusunda ham materyal önce aktivasyon daha sonra da karbonizasyon işlemine tabi tutulur. Aktivasyon işleminde yapı parçalanarak karbon



iskeletin ortaya çıkması sağlanıp daha sonra karbonizasyon işlemi ile porların genişletilmesi sağlanır. Karbonizasyon sırasında karbon içeren hammaddenin pirolitik ayrışması ile H, N, O ve S gibi karbon dışı elementlerden birçoğunun da ayrılması birlikte olur. Karbonizasyon sonunda serbest karbon atomları saf grafit kristalleri olarak bilinen kristalografik atom şekilleri haline gelir. Bu kristallerin dizilişleri düzenli değildir. Bu yüzden kristaller arasında boşluklar kalır. Ayrışma sonunda oluşan katranlı maddeler kristaller arasındaki boşlukları doldururlar. Bu nedenle karbonizasyon sonucunda elde edilen karbonlu maddeler çok düşük adsorplama yeteneğine sahiptir. Bu durumdan dolayı kömürün (Char) iç yüzeyini artırmak için aktivasyona gereksinim duyulur. Piroliz ya da gazlaştırma gibi termokimyasal prosesler biyokütlelerin enerji içeriğinin kazanılmasında yaygın olarak kullanılan işlemlerdir. Piroliz, katı, sıvı ve gaz ürün üretme potansiyeline sahip enerji geri kazanım formlarından biridir. Oluşan katı ürün termal işlemin uçucu maddelerin ve nemin uzaklaştırılmasından dolayı başlangıçtaki biyokütleden farklı özellik gösterir. Bu farklılıklardan bazıları; porozite, yüzey alanı, por yapısı kül içeriği, bileşim ve elementel analiz gibi fizikokimyasal özelliklerdir. Aktif karbon üretim şeması genel hatlarıyla aşağıda Şekil 13'te verilmektedir (Gür, 1994 ve Marsh vd., 1997).



Şekil 13. Aktif karbonun üretim şeması.

#### 1.4.1. Kül Giderimi (Demineralizasyon)

Karbonlu malzeme özellikle kömürde karbonizasyon öncesi asit ile muamele edilerek yapısındaki inorganik maddelerin giderilmesi ve gözenek oluşumu açısından önemlidir. HCl, HF, HNO<sub>3</sub> gibi asitler kül giderilmesinde oldukça etkilidirler. Asit ile muamele kül miktarını düşürmesine rağmen karbonlu yapının alifatik karbonlarının yok olması, alkali aromatik karbonların ve hidroksil grupların azalması, karboksil grupların artması gibi olumsuz etkileri olabilir. Aktif karbon üretiminde fiziksel aktivasyon işleminden önce kül giderimi işleminin yapılması gerekmektedir (Olivares vd., 2006; Ismadji vd., 2005; Gomez vd., 2005). Fakat kimyasal aktivasyon ile Aktif karbon üretiminde asit ile yıkama işlemini yapmak zorunlu değildir. Çünkü, kimyasal

aktivasyon işleminden sonra zaten asit ile yıkama işlemi yapma zorunluluğu vardır ve bu esnada maddenin de kül giderimi büyük oranda gerçekleştirilmiş olur (Encinar vd., 1998).

#### **1.4.2. Karbonizasyon**

Karbonizasyon, temel gözenek yapısının, hammadde içerisindeki nemin ve uçucu maddenin inert ortamdan giderilmesi sonucu oluşturulduğu bir işlemdir. Karbonizasyonda asıl amaç, ham materyalin aktivasyon ajanları ile muamelesinden sonra ortaya çıkan karbon iskeleti dışındaki karbon içermeyen yapının inert bir ortamda uygulanan sıcaklık ile uzaklaştırılmasıdır. Karbonizasyon sıcaklığı gözenek hacmini etkileyebilmektedir. Kaliteli ve verimli ürün elde etmek için önemli parametreler; ısıtma hızı, sıcaklık, sıcaklıkta kalma süresi, hammaddenin doğal ve fiziksel durumudur. Düşük ısıtma hızı ile Karbonizasyon sonucunda düşük uçucu madde giderme ve yüksek kömürleşme (Char) verimi elde edilebilmektedir. Çünkü dehidrasyon artmakta ve polimetrik bileşenler daha kararlı olmaktadır. Karbonizasyon 2 önemli adımda gerçekleşmektedir. İlk adım, yumuşama sürecidir. Bu süreçte sıcaklık kontrolü elde edilen char'ın özelliklerini etkiler. Bu süreçten sonra char sertleşir ve sertleşmiş char gözeneklilik gelişiminde önemli rol oynar. Yumuşak kömür kullanıldığında, yumuşama adımı süresince sıcaklık oldukça yavaş artırılmalıdır. Çünkü gaz çıkışı granüllerdeki gözeneklerin bozunmasına sebep olur. Petrol koku, Hindistan cevizi, Lignin ve odun kullanıldığında ise düşük ısıtma hızı ile yoğun ve sert char elde edilir. Düşük yoğunluklu maddeler kullanıldığında Hindistan cevizinden elde edilen karbona benzer mikro gözenek hacmine sahip karbon elde edilir. Karbonizasyon işlemi, şu özellikleri ile dikkate alınır;

- ❖ Heteroatomların ve uçucu bileşenlerin giderimi ile karbonca zenginleşmesi
- ❖ Uçucu maddenin uzaklaştırılması ile gözenek oluşumu
- ❖ Karbonca zenginleşen maddede çapraz bağların oluşarak maddenin dayanımının artması
- ❖ İki boyutlu grafit yapısının artan sıcaklık ile birlikte gözenek gelişimine son vermesi.

### **1.4.3. Piroliz**

Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak termal olarak parçalanması işlemine verilen isimdir. Piroliz işleminde, genellikle organik maddelerin 800°C'nin altında sıcaklıklarda sistemden N<sub>2</sub> veya He gibi inert gazların geçirilmesi ile Aktif karbon elde edilmektedir. Elde edilecek ürünün miktar ve kalitesine ısıtma hızı, sıcaklık, sıcaklıkta kalma süresi, hammaddenin yapısı ve tane boyutu etki etmektedir. Piroliz işlemi sonucunda kok (katı madde), sıvı ürün (su ve organik kimyasallar) ve gazlar oluşmaktadır.

### **1.4.4. Aktivasyon**

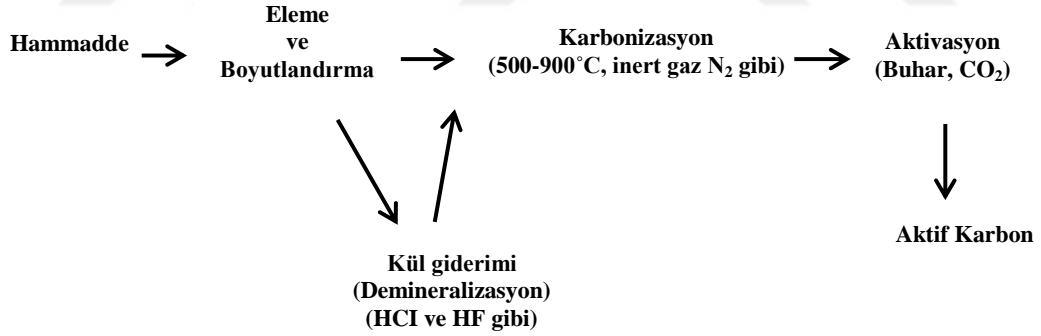
Karbonizasyon süresince oluşmuş gözeneklerin hacim ve çapının artırılması ve ayrıca yeni gözeneklerin oluşumu aktivasyon işlemi ile sağlanır. Gözeneklerin yapısı ve boyut dağılımında ise belirleyici olan karbonizasyonun şartları ve hammaddenin yapısıdır. Aktivasyon işleminde, kimyasal maddelerin kullanımı ile düzgün yapıdaki karbon tabakalar, deforme edilerek gözenek yapısının oluşumu sağlanmaktadır. Reaksiyon devam ettikçe gözeneklerin gelişmesi ve komşu gözenekler arasındaki duvarların yıkılması sonucunda daha büyük gözeneklerin oluşması söz konusu olabilmektedir. Ham maddeye, aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeye, aktivasyon süresine bağlı olarak mikro, mezo ve makro gözenek yapısı değişiklikler göstermektedir. Aktivasyon işlemi genellikle 15 dakika ile birkaç saat arasında değişebilmektedir. Aktivasyon 2 farklı yöntem ile gerçekleştirilmektedir. Bunları; Fiziksel Aktivasyon ve Kimyasal Aktivasyon olarak adlandırabilir.

#### **1.4.4.1. Fiziksel Aktivasyon**

Fiziksel aktivasyon iki basamakta gerçekleşir. Bu basamaklar karbonlu materyalin karbonizasyonu ve devamında uygun oksidasyon gazı içinde (CO<sub>2</sub>, buhar, hava veya bunların karışımı ile) sıcaklığın artırılması ile aktivasyonun sağlanmasıdır. Fiziksel aktivasyonda genellikle temiz olması, kolay elde edilebilmesi, 800°C'de yavaş reaksiyon vermesinden ve kolay kontrol edilebilmesinden dolayı CO<sub>2</sub> tercih edilir. Bu

metot da pirinç kabuğu, mısır koçanı, meşe ağacı, mısır kabuğu, kamış, fındık, yer fıstığı, badem kabukları hammadde olarak tercih edilirler.

Karbonizasyon sıcaklığı, 400-850°C bazen de 1000°C'ye ulaşır ve aktivasyon sıcaklığı 600-900°C arasındadır. Fiziksel aktivasyon ile elde edilen Aktif karbonlar, adsorbent olarak veya filtrelerde fazla tercih edilmezler. Aktivasyon amacı ile kullanılan maddenin oksijen içeriği, karbon iskeletin reaktif kısmını etkiler ve söz konusu karbon iskeletin bozunması yüzeyin farklı bölümlerinde farklı hızlarda meydana gelmektedir. Aktivasyon işleminde sağlanan aktivasyon derecesi ise aktivasyon sıcaklığına ve kullanılan gazın yapısına bağlıdır. Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktive edici maddeler genellikle buhar, CO<sub>2</sub> veya yanma gazı ürünleri olmakla beraber klor, kükürt buharları, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> ve bazı diğer gazlar da nadiren de olsa aktivasyon amacı ile kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalarda buhar ve CO<sub>2</sub> en çok karşılaşılan fiziksel aktive edici gazlardır. Fiziksel aktivasyon şeması aşağıda verildiği gibidir (Şekil 14).



Şekil 14. Fiziksel aktivasyon akım şeması.

#### 1.4.4.2. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyonda temel prensip belirli miktardaki ham materyalin belirli miktarda aktivasyon ajanları ile mekanik karıştırıcıda belirli bir süre karıştırılarak ham materyalin aktivasyon ajanını tamamen emmesi sonucunda yapının bozundurulması esasına dayanmaktadır. Daha sonra aktivasyon ajanı ile tamamen doyurulmuş örnek 400-1000°C'de inert ortamda karbonizasyona tabi tutulur. Literatüre baktığımızda en

çok karşımıza çıkan aktivasyon ajanları; MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, KOH, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KSCN, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve alkali metal hidroksitleridir. Zeytin ve şeftali çekirdeği gibi Lignoselülozik materyaller kullanılarak H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub> ve KOH gibi aktivasyon ajanları ile granüler Aktif karbon elde edilebilir. Literatürde incelenen makaleler göz önüne alındığında KOH sadece mikrogözeneklerin genişlemesini sağlar, ZnCl<sub>2</sub> buna ilave olarak küçük mezogözenekler oluşturur ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> daha homojen gözenek dağılımı sağlar. Bu aktivasyon ajanları, aromatik yapıdaki karbon iskeleti parçalayarak gözenekli yapının oluşmasını sağlamaktadırlar. KOH ile aktivasyon mekanizması dehidrasyon şeklinde cereyan etmez. Karbonize edilen başlangıç maddesi ile KOH arasında aşağıda gösterilen redoks reaksiyonları gerçekleşir (El-Hendawy, 2009; Girods vd., 2009).



C atomları CO ya da CO<sub>2</sub>'ye oksitlenirken yan ürün olarak da K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oluşur. Reaksiyonlar neticesinde KOH yapıdan C atomlarının önemli bir kısmını yükseltgeyip gaz olarak uzaklaştırdığından AK verimini oldukça düşürmektedir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006). Sonuç olarak KOH'un bir kısmı da metalik potasyuma indirgenir (Lillo-Rodenas vd., 2003). Yani çok güçlü bir baz olan KOH, yüksek sıcaklıkta karbonizasyon esnasında meydana gelen oksidasyon reaksiyonlarını katalizler (Ahmadpour ve Do, 1997). Ayrıca KOH'un etkin mekanizması ile özellikle ortamda oluşan metalik potasyum karbon katmanları arasında kırılmalara ve ayrılmalara yol açarak mikrogözeneklerin oluşumunda başrol oynar. Karbonizasyondan sonra yıkama ile kalıntı potasyum ortamdan uzaklaşarak neticede oldukça yüksek mikrogözenek içerikli ve çok düşük yoğunluklu aktif karbon elde edilir (Addoun vd., 2002; Stavropoulos, 2005).

Kimyasal aktivasyon işlemini etkileyen faktörler vardır (Marsh, 1987; Orbak, 2002). Bunlar;

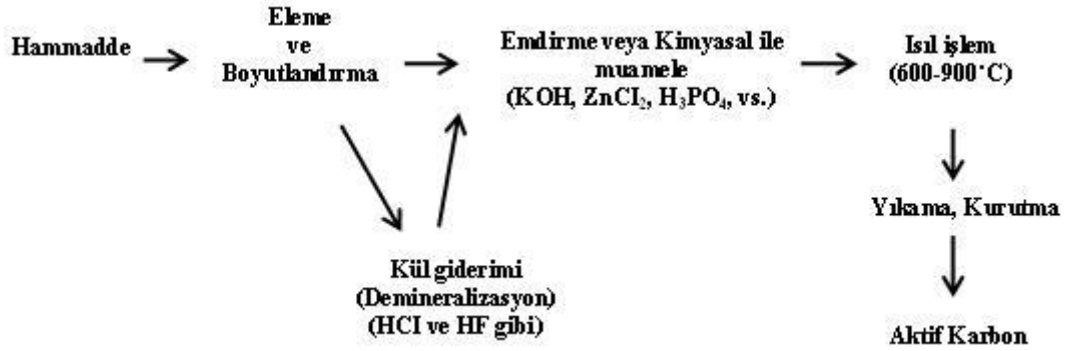
1. **Karbonizasyon Süresi:** Genel olarak 15 dakika ile birkaç saat arasında değişmektedir. Karbonizasyon süresi ısıtma hızına göre değişiklik gösterebilmektedir.
2. **Karbonizasyon Sıcaklığı:** Genel olarak 673-1073K arasında olup kullanılan hammaddeye göre değişebilmektedir. Sıcaklık, kullanılacak maddeye göre ayarlanmalıdır. Çünkü düşük sıcaklıkta bazı kimyasal maddeler nüfuz ettikleri maddeden ayırlanamamaktadır ( $H_3PO_4$  gibi).  $ZnCl_2$  773K'de KOH 873-973K'de ve  $H_3PO_4$  1073K de ortamdan uzaklaşmaktadır. Karbonizasyon sıcaklığı, yüzey alanı ve gözenek oluşumlarını etkilemektedir.
3. **Aktive edici maddenin oranı:** Aktive edici madde hammaddenin ağırlık bazında 4 katı değerine kadar kullanılabilir.
4. **Hammaddenin tane boyutu:** Tane boyutu, elde edilecek Aktif karbonun gözenek hacmini etkileyebilmektedir. Boyut ne kadar küçük olursa yüzey alanı ve gözenek hacmi o kadar genişlemektedir.
5. **Hammadde ile aktive edici maddenin karıştırma yöntemi:** Genel olarak 2 çeşit karıştırma yöntemi uygulanmaktadır. Bunlar; fiziksel ve İmpregnasyondur. Yapılan çalışmalar impregnasyon yönteminin fiziksel karıştırma yöntemine göre daha etkili olduğunu ortaya koymuştur. Çünkü bu yöntemde kimyasal aktive edici madde karbonlu tanecik içerisinde daha iyi dağılım göstermektedir.

Kimyasal aktivasyonun Fiziksel aktivasyon işlemine göre bazı üstün yönleri vardır (Nevskaia vd., 2000; Teng, 1998). Bunlar;

- ❖ Aktivasyon işlemi tek bir kademede gerçekleştirilebilmektedir.
- ❖ Aktivasyon işleminde kütle kaybı daha düşüktür.
- ❖ Aktivasyon işlemi daha az ısı harcanarak gerçekleştirilebilir.
- ❖ Daha düşük aktivasyon sıcaklığı gereklidir.
- ❖ Daha yüksek katı ürün verimi
- ❖ Gelişmiş mikro gözenek hacmi
- ❖ Daha büyük yüzey alanı oluşturulabilmektedir

Kimyasal aktivasyonun fiziksel aktivasyona göre bazı olumsuz yönleri vardır (Kopac ve Toprak, 2007). Bunlar,

- ❖ Kullanılan aktivasyon maddesinin çevreye etkisi
  - ❖ Aktif karbon içerisinde kullanılan aktivasyon maddesinden kaynaklanan safsızlıklar oluşması
  - ❖ Aktivasyon prosesi sırasında yıkama işlemine gerek duyulması
- Kimyasal aktivasyon şeması aşağıdaki gibidir (Dalai vd., 2008) (Şekil 15).



Şekil 15. Kimyasal aktivasyon akım şeması.

### 1.5. Aktif Karbonların Karakteristik Özellikleri

Aktif karbonun gözenek yapısı, adsorpsiyon kapasitesini; kimyasal yapısı, polar veya apolar adsorbanlar ile etkileşimini; aktif bölgeler ise, gerçekleşecek adsorpsiyonu belirleyebilmektedir. Aktif karbonun adsorpsiyon davranışını belirlemede sadece gözenek boyut dağılımı ve yüzey alanı yeterli değildir. Aynı yüzey alanına sahip Aktif karbonlar farklı yöntemler ile hazırlandıklarından farklı adsorpsiyon özellikleri gösterebilmektedir. Bu Aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini belirlemek için karbonun kimyası ve gözenek yapısı göz önünde tutulmalıdır. Gerçekleşecek adsorpsiyonu, adsorplanan maddenin polaritesi ve molekül boyutu kadar Aktif karbonun gözenek boyut dağılımı, yüzey alanı, yüzey fonksiyonel grupların yapısı ve miktarı da etkilemektedir. Aktif karbon yüksek gözeneklilik, geniş yüzey alanı ve yüksek reaktivite gibi kendine has üstün özellikleri sayesinde sadece adsorbent olarak değil aynı zamanda katalizör ve katalizör desteği olarak ta kullanılır (Dias vd., 2007).



### 1.5.1. Yüzey Alanı

Aktif karbon için yüzey alanı çok önemlidir. Çünkü diğer karakteristik özellikleri gibi yüzey alanı kömürün kömürleşme davranışı ve reaktivitesini çok güçlü bir şekilde etkilemektedir. 400°C'nin üzerindeki piroliz sıcaklıklarında yüksek yüzey alanlı Aktif karbonlar elde edilmektedir (Tsai vd., 1997; Tsai vd., 1998). Ancak, piroliz sıcaklığının çok yüksek olması ve ham materyalin aktivasyon ajanının içinde uzun süre tutulması yüzey alanının düşmesine sebep olmaktadır. Piroliz sıcaklığının etkisi ile mikropor yüzdesi artar ve mikropor yüzdesindeki artışa paralel olarak yüzey alanı da aynı oranda artış gösterir. Ancak, piroliz sıcaklığının belli bir değeri geçmesinden sonrada mikropor hacminin azalmasına ve makropor hacminin artmasına sebep olduğu da gözlemlenmiştir. Bu olay mikropor duvarlarının göçmesinden kaynaklanmaktadır. Mikropor duvarlarının göçerek makroporlara dönüşündeki kritik piroliz sıcaklığı Aktif karbon eldesinde kullanılacak hammaddenin yapısına göre değişmektedir.

### 1.5.2. Gözenek Boyutu ve Hacmi

Aktif karbonların adsorptif özelliklerinin belirlenmesinde mikrogözenek, mezogözenek ve makrogözeneklerin hem boyutu hem de Aktif karbon içinde dağılımları önemlidir. Çünkü mikro gözenekler iç yüzeyin önemli bir kısmını teşkil ederler. Makro gözenekler ise adsorpsiyon için nispeten önemli olmamakla birlikte ancak mikro gözeneklere doğru difüzyonun hızlı olması için iletici olarak gereklidirler. Makro gözenekler molekülün Aktif karbon üzerine girmesini, mezo gözenekler daha iç bölgelere taşınmasını sağlarken mikro gözenekler ise adsorpsiyon olayı için kullanılırlar. Adsorpsiyon için gözenek yapısı, toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, adsorplanacak molekülün büyüklüğü gözenek büyüklüğüne yakın olan moleküller arasında daha kuvvetlidir. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında Aktif karbonların yüzey alanı ve gözeneklerin oluşumunda aktivasyon ajanı konsantrasyonu ve aktivasyon sıcaklığı etkili olmaktadır. Yapılan bir çalışmada KOH'ın sadece mikro gözenek genişlemesine; ZnCl<sub>2</sub>'nin küçük mezo gözeneklerin genişlemesine ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'ün ise daha heterojen gözenek dağılımına sebep olduğu belirlenmiştir (Uçar vd.,

2009). Başka bir çalışmada, artan karbonizasyon sıcaklığı ile yüzey ve gözenek hacminin azaldığını ve kullanılan aktivasyon ajanı oranının artışı ile de gözenek hacminin arttığını göstermişlerdir (Alhamed ve Bamufleh, 2009).

### **1.5.3. Zeta Potansiyeli**

Zeta potansiyeli kolloidal süspansiyonların anlaşılmasına ve kontrol edilmesine yardım eder. Negatif yüklü bir tanecik ve onun çevresindeki pozitif yüklü iyon atmosferi difüz tabakaya karşı bir elektriksel potansiyel üretir. Bu potansiyel yüzeyde en yüksektir ve yüzeyden uzaklaştıkça devamlı olarak azalarak difüz tabakanın dışında sifira yaklaşır. Yüzeyden uzaklaştıkça zeta potansiyel Stern tabakasında doğrusal ve daha sonra difüz tabakada üstel olarak azalarak sifira yaklaşır (Ananonymus, 1993). Katı yüzeyindeki potansiyel yük ölçülememesine rağmen yüzey ve çözelti arasındaki potansiyel farkı yani zeta potansiyelini belirlemek mümkündür (Kelly vd., 1982). Katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyeli ya da Shear düzlemindeki potansiyel zeta potansiyeli Elektrokinetik potansiyel olarak adlandırılır (Kelly vd., 1982; Doğan, 2001). Zeta potansiyeli shear düzlemindeki elektriksel potansiyeldir ve daima yüzey potansiyelinden küçüktür. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu noktada pH, izoelektrik pH (pHiep) olarak adlandırılır. Zeta potansiyeli değerinin belirlenmesinin en önemli nedeni tanecik etrafındaki difüz iç tabakanın başlangıcındaki büyüklüğünü belirlemektir. Zeta potansiyeli, kolloidal sistemlerin birçok önemli özelliklerinin anlaşılmasını, kontrol edilmesini ve tanecikler üzerindeki elektriksel yükün ya da potansiyelinin belirlenmesini sağlar.

### **1.5.4. Potansiyel Tayin Eden İyonlar**

Yüzey elektrik yükünü tayin eden ve değiştiren iyonlara potansiyel tayin eden iyonlar denir (Kelly vd., 1982; Dietz ve Blachly, 1977). Potansiyel tayin eden iyonlar; minerali oluşturan iyonlar, H<sup>+</sup> ve OH<sup>-</sup> iyonları, mineral yüzeyindeki iyonlar ile çözünmeyen tuzlar oluşturan kollektör (toplayıcı) iyonlar veya mineral yüzeyindeki iyonlar ile kompleks iyonlar oluşturabilen iyonlar olabilir (Atak, 1974).

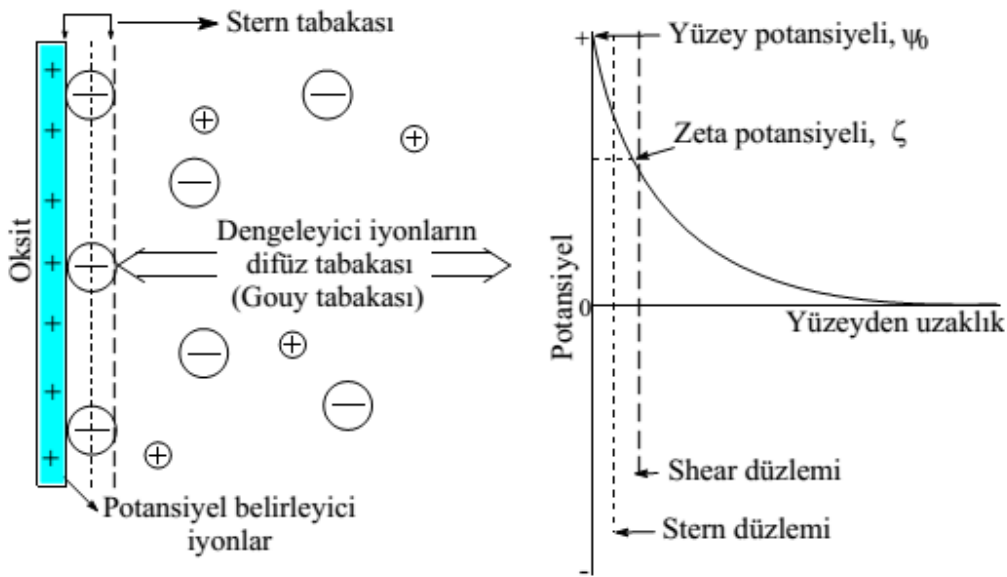
### 1.5.5. Sıfır Yük Noktası

Bir oksit üzerinde yüzey yükü, potansiyel belirleyici iyonların oksit yüzey üzerindeki adsorpsiyon yoğunluğu ile belirlenir (Alhamed ve Bamufleh, 2009). 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'larda katının yüzeyi pozitif işaretli, bunun üstündeki pH'larda ise yüzey negatif işaretlidir (Kelly vd., 1982; Doğan, 2001).

### 1.5.6. Elektriksel Çift Tabaka

Elektriksel çift tabaka modeli, yüklü bir kolloidin çevresindeki iyonik atmosferi anlamak ve elektriksel itme kuvvetlerinin nasıl meydana geldiğini anlamak için kullanılır (Ananymous, 1993). Katı madde kırılıp suya koyulduğu zaman, su içinde başka iyonlar bulunmasa bile katı maddeden suya geçen iyonlar ve suyu meydana getiren  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları nedeni ile katı madde yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yük kazanır ve bunu çevreleyen su çeşitli iyonları içeren bir çözelti durumunu alır. Bu durumda, Coulomb kanununa göre mineral yüzeyi ile zıt işaretli iyonlar mineral yüzeyi tarafından çekilirler. Böylece çözelti içindeki iyonların bazılarının konsantrasyonu katı yüzeyi civarında artarken bazılarının ki ise azalır (Kelly vd., 1982). Su veya bir çözelti içine konulan katı madde yüzeyinin elektriksel bir yük kazanması potansiyel yük tayin eden iyonlar sayesinde meydana gelmektedir. Yüzey ile zıt işaretli iyonlar yüzey yakınında toplanarak yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışacaklardır. Yüzey yakınında yani katı sıvı ara yüzeyinde toplanan bu iyonlara dengeleyici iyonlar adı verilir (Kelly vd., 1982). Dengeleyici iyonların yüzey civarında artan konsantrasyonları yüzeyden uzaklaştıkça azalarak çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir. Dengeleyici iyonların yüzeye toplanması ile mineral yüzeyi potansiyeli ( $\Psi_0$ ) yüzeyden uzaklaştıkça azalır. Kimyasal dengeye erişildiğinde katı yüzeyindeki elektrik yükü difüz tabakadaki iyonların meydana getirdiği elektrik yükü ile dengelenmiş olacaktır. Yani mineral yüzeyi potansiyeli sıfıra inecektir. Bu durum, bir kondansatörün zıt elektrik yüklü levhalarına benzetilerek elektriksel çift tabaka adını almıştır.

Stern modeline göre dengeleyici iyonlar mineral yüzeyine kendi boyutları veya hidrasyon kütlelerinin müsaade edeceği kadar yaklaşabilir. Yüzeyle komşu dengeleyici iyonların yük merkezi boyunca geçen düzlem Stern düzlemi olarak tanımlanır. Stern düzlemi, katı yüzeyine hemen hemen bir molekül kalınlığı mesafede olduğu düşünülen hayali bir düzlemdir. Burada bulunan dengeleyici iyonlar yüzey potansiyelini doğrusal olarak azaltırlar (Şekil 16). Stern tabakasına komşu olan tabaka dengeleyici iyonların difüzyon tabakası olup buna yaygın olarak Gouy tabakası denilmekle beraber Difüzyon, Gouy Chapman veya Stern tabakası da denilmektedir. Gouy tabakasında potansiyel azalışı doğrusal değildir. Daha uzun mesafede azalarak sıfıra düşer; yani iyon konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça azalarak çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir (Kelly vd., 1982; Doğan, 2001).



Şekil 16. Stern'e göre pozitif bir oksit yüzeyi için elektriksel çift tabaka modeli.

## 1.6. Aktif Karbon Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Teknikler

### 1.6.1. Bet Yüzey Alanı ve Gözenek Dağılımları

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Aktif karbon için yüzey alanı BET yöntemi ile hesaplanır. Gözenekli malzemelerin mikro, mezo ve makro gözenek gibi farklı gözenek yapılarına sahip olmaları nedeniyle gözeneklilik ve yüzey özelliklerinin 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. Bu yöntemlere ait daha kapsamlı bilgiler literatür çalışmalarında verilmiştir (Rouqero vd., 1994; Marsh, 1987). Aktif karbonların birçok yüzey özellikleri BET denklemine bağlı kalınarak verilmektedir. BET analiz cihazlarında yüzey alanı N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve He gazlarından biri kullanılarak ölçülmektedir. Aktif karbonların BET ve DFT plus analizleri yardımı ile aşağıdaki yüzey özellikleri kolaylıkla belirlenebilmektedir.

- ❖ BET yüzey alanı
- ❖ Langmuir yüzey alanı
- ❖ İç ve dış yüzey alanları
- ❖ Gözenek hacimleri (mikro, mezo ve makro hacim)
- ❖ Gözenek çapı
- ❖ İzoterm tipi
- ❖ Gözenek boyut dağılımı

### **1.6.2. Elementel Analiz**

Elementel analiz, katı, sıvı veya gaz örneklerde, organik veya inorganik maddelerin yapısında bulunan C (karbon), H (hidrojen), N (azot) ve Kükürt (S)'ün aynı anda tayinine yönelik bir analiz türüdür. Elementel analiz cihazında numunelerden 950-1000°C'de yüksek sıcaklıkta yaklaşık 2 mg olarak tartılan katı veya sıvı organik bileşiği yakma yolu ile moleküldeki element yüzdeleri tayin etmektedir. Cihazda taşıyıcı gazı olarak He gazı, yakıcı gaz olarak ise Oksijen gazı kullanılır. Elementel analiz cihazı dört kısımdan oluşmaktadır. Kromatografi kolonu, adsorpsiyon filtreleri, reaktörler ve otomatik örnekleyicidir. Cihazın çalışma prensibi şöyledir; ilk aşamada, numune kalay (Sn) bir kapsüle konur ve daha sonra yakılarak yükseltgenir. Sonuçta oluşan gaz karışımı, taşıyıcı inert bir gaz ile (He) bir Kromatografi kolonuna gönderilir. Burada Oksijen (O<sub>2</sub>) gazı ile yakılarak oluşan ve ayrılan karışım gazları bir ısı iletken detektöre (TCD) yönlendirilerek ayrılan her bir gazın miktarı ile orantılı bir elektrik sinyali elde edilir. Bu elektrik sinyali daha sonra spektrumda elde edilen eğri alanları ile orantılı olarak örneğin elementel bileşim yüzdesini verir.

### **1.6.3. Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscopy, SEM)**

Bir Aktif karbonun gaz ya da sıvı fazdan çeşitli molekül ya da iyonları adsorplama yeteneği onun kendine has çok değişik şekillerde boyutlarda eşsiz gözenekliliğinden kaynaklanır. Başlangıç maddesi ve aktivasyon ajanının farklılığının yanında üretim şartlarının değişmesi ile çok çeşitli gözenek yapılarında Aktif karbon üretilebilir. Bu karbonların yüzey yapıları ve gözeneklilikleri özellikle mikro gözeneklerin 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 elde edilen karbonların SEM fotoğrafları çekilirse yüzey oluşumları ve şekilleri (yüzey morfolojisi) takip edilebilir (Marsh ve Rodriguez –Reinoso, 2006). Taramalı Elektron Mikroskopu, birçok dalda araştırma ve geliştirme çalışmalarında kullanımının yanında, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik birimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. SEM’de görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılması ile elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar ekranına verilmektedir. Gerek ayırım gücü gerek odak derinliği gerekse görüntü ve analiz birleştirebilme özelliği taramalı elektron mikroskopunun kullanım alanını genişletmektedir.

### **1.6.4. Termal Analiz Yöntemleri**

Termal analiz, kontrollü bir şekilde ısıtılan veya soğutulan herhangi bir maddenin veya tepkime ürününün fiziksel bir özelliğinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir teknik olarak tanımlanır. Ölçülmek istenen madde ile termal olarak davranan başka bir inert maddenin kontrollü bir ısıtma sırasında kütle, hacim ve sıcaklıkları arasında oluşan farklara dayanan çok çeşitli enstrümental analiz yöntemleri

geliştirilmiştir. Belirtilen tanıma göre bir ısı tekniğinin termoanalitik olarak kabul edilebilmesi için aşağıdaki şartları yerine getirmesi gereklidir;

- ❖ Fiziksel bir özellik ölçülmeli
- ❖ Ölçüm doğrudan veya dolaylı olarak sıcaklığın fonksiyonu olarak ifade edilmeli
- ❖ Ölçüm, kontrollü bir sıcaklık programı ile gerçekleştirilmeli.

Yaygın olarak kullanılan teknikler, maddenin bileşimi konusunda en doğru sonuçları veren TG (Termogravimetri), DTA (Diferansiyel Termal Analiz) ve DTG (Diferansiyel Termogravimetri)'dir. Bu yöntemler günümüzde ayrı ayrı veya aynı numunenin aynı her üç termal eğrisi fırın sıcaklığının değişimini aynı anda kaydedebilen karmaşık sistemler kullanılarak uygulanabilmektedir. Birçok durumda tek bir termal analiz tekniğinin uygulanması araştırma konusu olan madde ile ilgili yeterli bilgi vermez. Bu nedenle, hemen hemen tüm DTA verilerine TG verileri de eşlik etmektedir (Mackenzie, 1979).

#### **1.6.4.1. Termogravimetri (TG)**

Isıl analitik yöntem olarak bilinen bu yönteme göre incelenecek numunenin belirli bir ortamda ve sabit bir hızda ısıtıldığı veya soğutulduğu zaman ağırlığının, zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedildiği teknikleri kapsamaktadır. TG eğrilerine dayanarak numunenin ağırlığının ısı etkisi ile nasıl değiştiğini belirlemek mümkündür. TG eğrilerinde genellikle üç bölge bulunur. Bu bölgeler; ağırlık artış bölgesi, ağırlık azalma bölgesi ve ağırlığın sabit kaldığı yatay bölgedir. Isıl analitik uygulama açısından, özellikle bir bileşiğin kararlılığı kontrol edilirken TG eğrilerindeki yatay bölgeler en önemli kısımlardır. Ancak bu yöntemin pratikte uygulanması sırasında önemli sorunlar vardır. Örneğin; iki tepkime çok yakın gerçekleşiyorsa aynı sıcaklık aralığında etkileri birleşmektedir, tepkime hızlarının farklı olması da sorun yaratmaktadır. Böyle durumlarda TG eğrilerinin yorumlanması zor olmakta ve yöntemin hassasiyeti de azalmaktadır. TG yaygın olarak üç farklı şekilde uygulanmaktadır;

1. Numunenin kütlesinin sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği izotermal termogravimetri
2. Numunenin artan bir seri sıcaklıktan her birinde kütlesi sabit kalıncaya kadar ısıtıldığı quasi-izotermal termogravimetri
3. Numunenin sıcaklığı önceden belirlenmiş bir şekilde (tercihen lineer hızla) değiştirilen bir ortamda ısıtıldığı dinamik Termogravimetri

Termogravimetri’de çeşitli hata kaynakları vardır. Bunlardan en önemli olanları şu şekildedir;

- ❖ Numune kabına etkiyen kaldırma kuvveti
- ❖ Fırındaki konveksiyon akım ve türbülans
- ❖ Kaydetme mekanizmasındaki ve terazideki rastgele oynamalar
- ❖ Fırın indüksiyon etkileri
- ❖ Terazi mekanizmasına olan elektrostatik etkiler
- ❖ Sıcaklık ölçüm ve kalibrasyonu
- ❖ Numunenin içinde bulunduğu kap ile tepkimeye girmesi
- ❖ Sıcaklık oynamaları

#### **1.6.4.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)**

Yöntem, analizi yapılmak istenen numune ile ısı açıdan inert davranan bir maddenin kontrollü olarak ısıtılan veya soğutulan bir ortamda aynı sıcaklık değişimine maruz bırakıldıklarında aralarında oluşan sıcaklık farkının kaydedilmesi tekniklerini içermektedir. Numune ile aynı anda ısıtılan inert maddenin ısı kapasiteleri ile ısı iletim katsayıları fark ihmal edilirse, ısıtıldıklarında numunede hiç tepkime olmuyorsa aynı sıcaklıkta olmaları gerekmektedir. DTA yöntemi pratikte, fırın sıcaklığı (veya termal açıdan inert davranan maddenin sıcaklığı) ile analiz edilmesi istenen numunenin sıcaklığı arasındaki farkın kaydedilmesi şeklinde uygulanmaktadır.

#### **1.6.4.3. Diferansiyel Termogravimetri (DTG)**

Bir başka ısı analitik yöntem olan DTG analizi, kütle değişiminin zamana göre birinci türevini deneysel olarak kaydeden teknikleri kapsamaktadır. DTG’nin esası



magnetik indüksiyona dayanmaktadır. Bu tür genellikle termal terazinin diğer kolunun yerini yüksek dönme hızına sahip bir bobin almıştır. Bu bobin genellikle mıknatısın homojen alanına konulur. Eğer termal terazi numunede olan bazı termal prosesler nedeniyle denge durumunu kaybederse indüksiyon bobini magnetik alanın eğrilerinden geçer. Sonuçta oluşan indüksiyon akımı terazideki yer değişikliği ile orantılı olmaktadır. Bu yöntemin uygulanması sonucu oluşan grafiksel kayıtlara DTG eğrileri denmektedir.

### 1.6.5. FT-IR Analizleri

Infrared spektrometri (IR), Aktif karbonların yüzey fonksiyonel gruplarının ve kimyasal yapılarının aydınlatılmasında sıkça başvurulan bir yöntemdir. Aktif karbonun yüzeyindeki asidik ve bazik fonksiyonel gruplar özellikle FT-IR (Fourier Transform) spektrometrik yöntem ile kalitatif olarak tayin edilebilir (Bansal vd., 2005; Suhas vd., 2007). Elektromanyetik spektrumun dalga boyu 0,75-1000 $\mu\text{m}$  arasında kalan bölgeye “infrared bölgesi” adı verilir. İnfrared bölgesi, yakın (0,075 $\mu\text{m}$ -2,5 $\mu\text{m}$ ), orta (2,5 $\mu\text{m}$ -15  $\mu\text{m}$ ) ve uzak (15 $\mu\text{m}$ -1000 $\mu\text{m}$ ) infrared olarak üçe ayrılır. İnfrared adsorpsiyon spektroskopisine “titreşim spektroskopisi” de denilebilmektedir. Bunun sebebi, infrared ışınlarının ışınları absorplayabilen molekülde titreşim hareketlerine neden olmasıdır. Çünkü infrared ışınları UV ve görünür bölge ışınları gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili değildir. Ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilir. Bir molekülün infrared ışınlarını absorplayabilmesi için dipol momentinde bir değişiklik olması gerekmektedir. Molekül üzerine gönderilen infrared ışınlarının frekansı molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman ancak bir absorpsiyon söz konusu olabilir. IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. Maddenin bulunduğu forma göre örnek hazırlama yöntemi farklıdır. İnfrared yönteminde amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin infrared spektrumu ile yapısındaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bilgi edinebilir. Bu yöntem tek başına aydınlatıcı olmamakla beraber diğer spektroskopik yöntemler ile de desteklenmelidir. IR spektrumunda 3600-1200 $\text{cm}^{-1}$  arasını kapsayan bölge fonksiyonel grup bölgesi, 1200-600 $\text{cm}^{-1}$ arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır. IR atlası olarak adlandırılan saf bileşiklerin spektrumlarının yer aldığı bir atlas bulunmaktadır.

Alınan spektrumlar bu atlastaki spektrumlar ile karşılaştırılabilir. Eğer örnek katı ise spektroskopik saflıkta KBr ile birkaç tonluk basınç altında ince şeffaf bir tablet oluşturularak spektrum alınabilir. KBr'nin infrared bölgesinde adsorpsiyonu olmadığı için kullanılması uygundur. Kullanılan KBr nem içermemelidir. Çünkü nem içerirse alınan spektrumda hatalı bant gözlenmesine neden olur. Çözeltilerin spektrumlarının alınması sırasında dikkat edilmesi gereken en önemli şey seçilen çözücünün IR bölgesinin her yerinde ışığı geçirebilmesi gerekmektedir. Bu nedenle en fazla tercih edilen çözücüler; CCl<sub>4</sub> (karbon tetraklorür), CHCl<sub>3</sub> (kloroform), CS<sub>2</sub> (karbon disülfür), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (sikloheksan), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (benzen) ve C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (tetrakloroetilen)'dir (Silverstein vd., 2005; Stuart, 2004).

### **1.6.6. Metilen Mavisi ve İyot Sayısı**

Metilen mavisi sayısı (MMS), bir adsorbanın büyük molekülleri, iyot sayısı ise küçük molekülleri adsorplayabilme yeteneğinin bir ölçüsüdür ve Aktif karbonları karakterize eden önemli testlerden iki tanesidir. Metilen mavisi ve iyot sayısı, 1g adsorbanın mg cinsinden adsorpladığı maksimum metilen mavisi ve iyot sayısı olarak tanımlanır (Raposo vd., 2009; ASTM D4607-94, 1999). İyot sayısı bir Aktif karbonda aynı zamanda gözenekliliğin bağlı bir göstergesidir. Ayrıca bazı tip Aktif karbonlar için yüzey alanı değerine yakın bir değere karşılık gelir. Dolayısıyla yüzey alanını büyüklüğü hakkında bilgi verebilir. Ancak yüzey alanı ile iyot sayısı arasında herhangi bir ilişki genelleştirilemez. İyot sayısı, başlangıç maddesinin, Aktif karbon üretim şartlarının ve gözenek hacmi dağılımlarının değişmesiyle değişiklik gösterebilir. İyot sayısı, numunenin standart iyot çözeltisi ile muamelesinden sonra adsorplanmadan kalan iyotun ayarlı tiosülfat (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ile titrasyonu neticesinde tayin edilir (ASTM D4607-94, 1999).

### **1.7. Aktif Karbonun Uygulama Alanları**

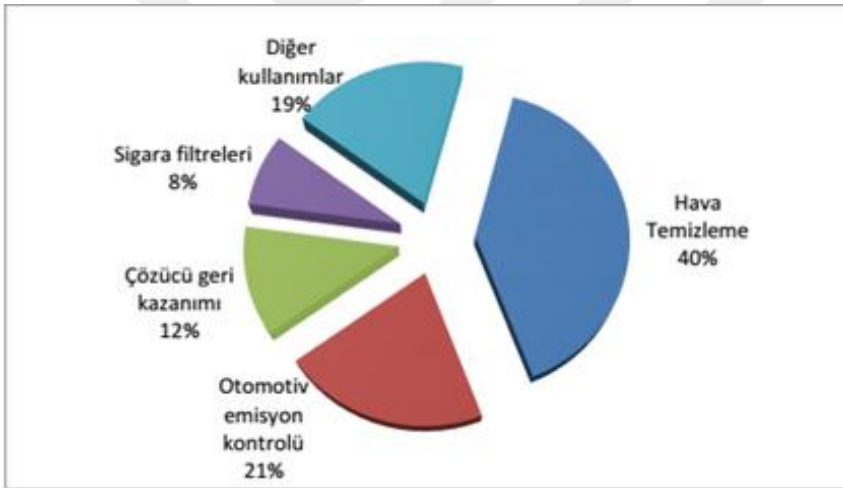
Geniş iç gözenek yapısı ve yüksek yüzey alanından dolayı yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip Aktif karbonlar, evsel ve endüstriyel atık sulardan istenmeyen koku, renk, tat, diğer organik ve inorganik kirliliklerin uzaklaştırılmasında; çözücü geri kazanımı gibi sıvı faz uygulamalarında; yaşam alanları, restoranlar, gıda ve kimya

endüstrilerinde havanın temizlenmesinde kullanılırlar. Ayrıca çeşitli tıbbi tablet ve şurupların renk giderimlerinde; endüstriyel baca gazları ile araç egzoz gazlarının hava kirliliği kontrolünde; birçok kimyevi, tıbbi ilaç ve gıda ürünlerinin saflaştırılmasında ve çeşitli Gaz faz uygulamalarında eşsiz ve çok yönlü adsorbent olarak kullanılırlar. Aktif karbonların hidrometalurjide altın, gümüş ve diğer metallerin geri kazanımında, katalizör ve katalizör desteği işlemlerinde kullanımı giderek artmaktadır. Ayrıca toksinlerin uzaklaştırılması ve bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde kullanılan ilaçlarda Aktif karbon uygulamaları görülmektedir (Gündoğdu, 2010). Aktif karbon, Gıda, ilaç, kimya, petrol, nükleer enerji ve otomotiv sektörü gibi endüstrinin birçok alanında da kullanılmaktadır. Aktif karbonların kimyasal doğası onun adsorptif, elektrokimyasal, katalitik ve diğer özelliklerini önemli bir biçimde etkilemektedir. Genel olarak, asidik yüzeyli Aktif karbonlar bazik gaz adsorpsiyonlarında kullanılırken, bazik yüzeyli Aktif karbonlar ise asidik gaz adsorpsiyonları için etkili olmaktadır (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007). Aktif karbonların sıvı faz uygulamaları ve gaz faz uygulamaları olmak üzere iki farklı uygulama alanı vardır.

### **1.7.1. Gaz Faz Uygulamaları**

Birçok çözücü buharı hava ile karıştırıldığında yanıcı özellik göstermektedir. Kimyasalın cinsine bağlı olarak değişen hava/kimyasal buharı oranı, kritik miktarın üzerine çıktığında yanıcılık görülmektedir. Bu durumda buhar konsantrasyonu belirli bir değerin altında tutulmalıdır. Bu, çalışan sistemin güvenliği ve ekonomisi için de gereklidir. Aktif karbon ile çözücünün geri kazanıldığı sistemler hızlı ve etkili çalışmaktadır. Çözücünün kazanımı büyük oranda geri sağlanmış olup bu işlemin maliyeti de düşüktür. Günümüzde Aktif karbon ile geri kazanım aseton ( $C_3H_6O$ ), izopropanol ( $C_3H_8O$ ), tetrakloretilen ( $C_2Cl_4$ ), benzen ( $C_6H_6$ ), etanol ( $C_2H_6O$ ), etilasetat ( $C_4H_8O_2$ ), etil eter ( $(C_2H_5)_2O$ ), ksilen ( $C_8H_{10}$ ), metanol ( $CH_3OH$ ), metil asetat ( $CH_3COOCH_3$ ), petrol naftası, çözücü naftası, toluen ( $C_7H_8$ ) ve trikloroetilen ( $C_2HCl_3$ ) gibi çözücülerin kullanımı ile mümkündür. Fermantasyon işlemlerinde de Aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon mikroorganizmalar için zehirli olan maddeleri adsorplayarak fermantasyonu hızlandırmaktadır. Fakat enzimleri ve mikroorganizma besinlerini de adsorplamakta ve işlemin yavaşlamasına da neden olabilmektedir (Hassler, 1967).

Aktif karbonlar adsorbent olarak hava kirliliği kontrolünde, özellikle sanayi baca gazları, sigara filtrelerinde, geniş mikrogözenekleri ve büyük yüzey alanlarından dolayı gaz saflaştırılmasında, ayrılmasında ve koku gideriminde katalitik olarak kullanılır. Trafiğin yoğun olduğu yerlerde, kapalı alanlarda SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> gazlarının tutulmasında da kullanılmaktadır. Havanın temizlenmesinde benzer amaçlar ile iki farklı sistem vardır. Birincisi; ofisler, hastaneler, laboratuvarlar, restoranlar gibi yerlerin havasının temizlenmesinde kullanılmaktadır. İkincisi ise; barut, plastik endüstrileri, boya ve vernik endüstrileri, suni deri endüstrileri gazları gibi atmosfer için kirlilik yaratan gazların tutulmasında kullanılmaktadır. Aktif karbon filtreler, iyot, organik iyotlar (daha çok metil iyot), kripton ksenon gibi asal gazların radyoaktif buharın uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Aktif karbonun Gaz Faz kullanım alanları Şekil 17’de gösterilmektedir (Kirscher, 2003; Kirscher, 2006).

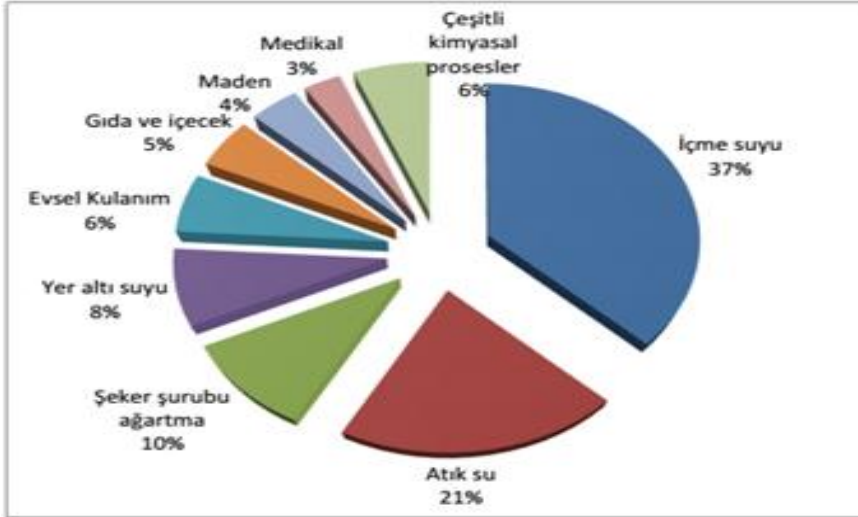


Şekil 17. Aktif karbonun gaz faz uygulama alanları.

Japonya, Almanya ve Amerika gibi bazı ülkelerde yakma fırınlarının baca çıkışlarında karbon filtreler yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbon filtrelerin tipik endüstriyel uygulamaları atık yakma fırınlarında son temizleme ünitesi olarak kullanılmasıdır. Filtrelerin temel görevi atıkların yanması sırasında serbest kalan asidik gazları, furan (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O) ve dioksin gibi organik türleri, kurşun ve cıva gibi kirlilikleri tutmaktır. Bazı gazlar ve buharlar göz hastalıklarına, toksin ve kanserojen etkiye sebep olmalarından dolayı insan sağlığını olumsuz etkilemektedirler. Bu sebeplerden dolayı karbon filtreler vantilatörlere, klimalara ve aspiratörlere yerleştirilir. Ayrıca gaz faz karbon filtreleri gıda ve ilaç üretim süreçlerinde de kullanılabilir.

### 1.7.2. Sıvı Faz Uygulamaları

Endüstriyel atıkların birçoğu günümüzde bilinen ve uygulanan arıtma yöntemleri ile giderilemeyecek kadar küçük konsantrasyonlarda organik madde içermektedir. Suda erimiş, görünmeyen ve farklı kökenli organik veya inorganik atık maddelerin giderilmesi için en uygun yöntemlerden bir tanesi bu maddelerin aktif katı yüzeyinde adsorpsiyonudur. Su ve atık suda erimiş halde bulunan ve biyolojik çürüme olasılığı az olan çeşitli kokulu, doğal veya yapay organik hidrokarbonlu maddeler, adsorban ve adsorplanan madde arasındaki elektrostatik ve yüzey aktif güçlerin sayesinde, adsorban ara yüzeyinde birikmektedir. Adsorban madde olarak bilinen en yaygın madde Aktif karbondur. Kesikli veya sürekli dinamik sistemlerde toz veya granül halinde bulunan Aktif karbon, yüzeye tutunma açısından en yüksek arıtma performansı sağlamaktadır. Adsorpsiyon işlemi, su arıtımında; çözülmüş halde, tat ve kokuya sebep veren klorlu hidrokarbon bileşikleri, bazı ağır metallerin giderimi ve son zamanlarda atık su arıtımında çürümeyen biyolojik atıkların, yüzey aktif maddelerin, tarım ilaçları ve bazı zehirli metal iyonları gibi atıkların giderimi için uygulanmaktadır (Gür, 1994). İçme sularında fenoller, hoş olmayan tat ve kokuya sebep olup biyolojik proseslerde negatif etki yaratmaktadırlar. Yine içme suyu dezenfeksiyonunda kullanılan klor gazı yüzey sularında bulunan organik maddeler ile reaksiyona girip kanserojen bileşenlere dönüşmektedir. Burada da Aktif karbonlar yüzey sularındaki bu organik maddelerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Metilen mavisi adsorpsiyonu, sıvı faz uygulamalarında adsorpsiyon kapasitesini belirlemede önemli yer tutmaktadır. Şeker endüstrisinde Aktif karbon şeker şurubundan renk veren maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır ve aynı zamanda Aktif karbon ile muamele kolloidal maddeleri ve yüzey aktif maddeleri uzaklaştırmakta, yüzey gerilimini artırmakta ve vizkozitesini azaltmaya yardımcı olmaktadır. Bu da şekerin kristalizasyonunu hızlandırmaktadır. Zamanla kullanılan Aktif karbon etkinliğini kaybetmektedir ve su ile yıkanıp ısıtılarak tekrar etkinliğini geri kazanabilir. Sıvı faz uygulamalarında kullanılan Aktif karbonlar gaz faz uygulamalarında kullanılanlara göre farklılık göstermektedir. Bu türdeki Aktif karbonlarda makro difüzyon vardır ve sıvı faz uygulama alanları Şekil 18'de gösterilmektedir (Kirscher, 2003; Kirscher, 2006).



Şekil 18. Aktif karbonun sıvı faz uygulama alanları.

### 1.8. Adsorpsiyon

Atom, iyon veya moleküllerin gözenekli yapıdaki katı yüzeyinde tutunması işlemine adsorpsiyon denir. Gözenekli katıya adsorbent, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan madde adı verilir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından kaynaklanmaktadır. Bir katının ya da sıvının sınır yüzeyindeki derişiminin değişmesi olayı adsorpsiyon olarak adlandırılır ve Derişimin artması durumuna pozitif adsorpsiyon, azalması durumuna ise negatif adsorpsiyon denir. Katı maddeler genel olarak bütün gazları adsorplamaktadır. İyi bir adsorbentten beklenen yüksek iç yüzey alanına ve söz konusu adsorplanacak maddenin cinsine göre uygun gözenek dağılımına sahip olmasıdır (Berkem vd., 1994). Gaz içerisinde bulunan bileşenlerin katının yüzeyinde tutulması işlemine gaz adsorpsiyonu adı verilmektedir. Gaz adsorpsiyonu gaz-katı ara yüzeylerinde gerçekleşir. Adsorplanan gazın miktarı basınç, sıcaklık ve katı yüzeyinin yapısına bağlıdır. Eğer sıcaklık ve basınç sabit tutulursa, adsorplanan gazın miktarı katı yüzeyinin yüzey alanına, gözenekliliğine ve katı yüzeyinin kimyasına bağlı olacaktır.

Gazların katı tarafından adsorpsiyonu bazı özellikler göstermektedir (Berkem vd., 1994):

1. Adsorpsiyon seçimsel bir olaydır, aynı adsorbent tarafından bazı gazlar çok iyi adsorplanırken bazıları ise hiç adsorplanmayabilirler.
2. Adsorpsiyon olayı genelde çok hızlı gerçekleşen bir olaydır, adsorbentin doymuşluğa yaklaşması oranında hız azalmaktadır. Kritik sıcaklıklarına yakın veya daha düşük sıcaklıklarda olan gazlar daha fazla adsorplanmaktadır.
3. Adsorpsiyon sadece adsorbentin yüzey alanına değil kimyasal yapısına ve geçirdiği birtakım işlemlere de bağlıdır. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorplayıcı özellikleri daha fazladır.
4. Adsorbentin birim kütlesi veya hacmi tarafından adsorplanan gazın miktarı, gazın derişimi veya kısmi basıncı ile orantılıdır; adsorbentin doygunluğa erişmesi durumunda gazın basıncının artırılmasının etkisi olmamaktadır.
5. Adsorpsiyon iki yönlü bir olaydır, eğer gazın basıncı artırılırsa adsorplanan gaz serbest kalmaktadır. Adsorplanmış ve adsorplanmamış gaz arasında bir denge söz konusudur. Kimyasal reaksiyon halinde denge bozulur.

Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleştiği için, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi de daima negatif işaretlidir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç tip adsorpsiyondan söz edilebilir.

### **1.8.1. Fiziksel Adsorpsiyon**

Fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunmayı sağlayan, zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Bu adsorpsiyon türü, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin etkisiyle gerçekleşir. Adsorbent katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez fakat yüzeyi tamamen kaplar. Düşük sıcaklık aralığında oluşabildiği gibi çok tabakalı ve rejenerasyonu kolay bir adsorpsiyon türüdür. Adsorpsiyon sonucu, ekzotermik olarak yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Aktivasyon enerjisi düşük, bağlar tersinir ve zayıftır.

### 1.8.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon sırasında taneciklerle katı yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Adsorpsiyon ısısı yaklaşık olarak 20 kcal/mol den fazladır. Adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda meydana gelebilir. Adsorbatın basıncındaki artışla adsorplanan miktar azalır. Adsorpsiyon miktarı hem adsorbanın hem adsorbatın fonksiyonudur. Adsorpsiyon prosesi için bir aktivasyon enerjisi olasıdır. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam üzerinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Bu duruma, hidrojenin cam üzerine atomlar halinde tutunması ve  $H_2(g) \rightarrow 2H(cam)$  ayrışması için tepkime entropisinin büyük ölçüde pozitif işaretli olmasına yol açmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir ve kimyasal adsorpsiyonun hızını aktivasyon enerjisi belirler. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklıkla artar (Sarıkaya, 2000; Erkayacan, 2007).

### 1.8.3. İyonik Adsorpsiyon

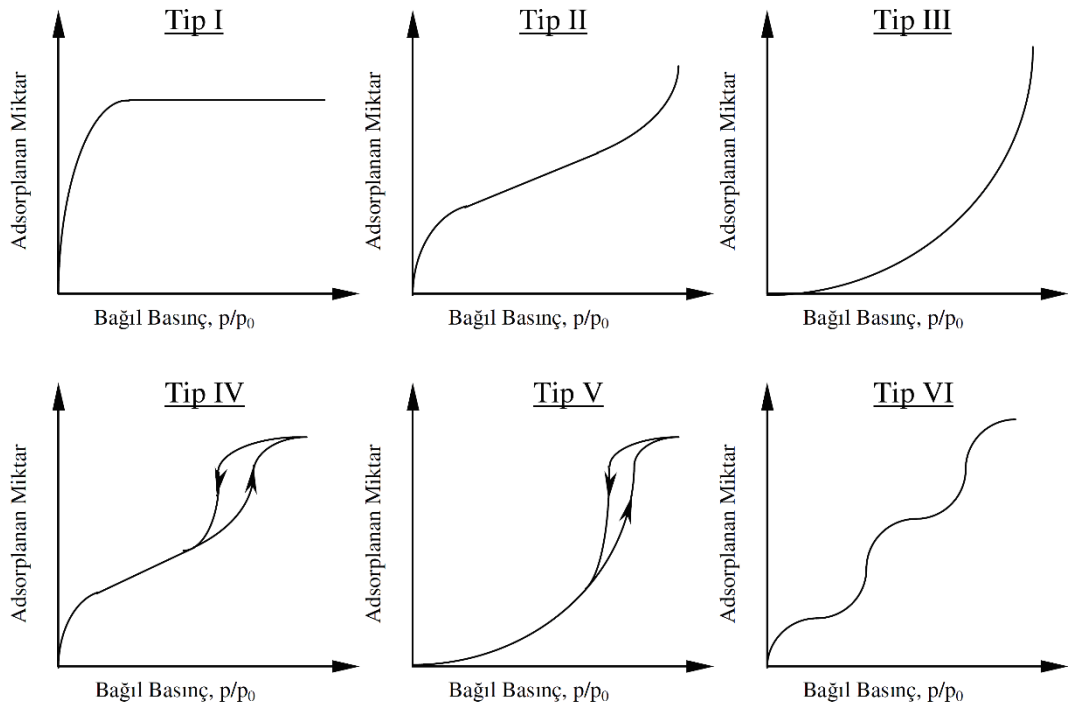
İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbatların tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, üçü aynı anda veya ardarda görülebilir (Akpınar, 1998).

### 1.8.4. Adsorpsiyon İzotermi

Yüzey alanı ve gözenek yapısının belirlenmesi sözkonusu olduğunda öncelikle adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi değerlendirilmesi gereklidir. İzoterm, sabit sıcaklıkta katı yüzeyine adsorplanan/desorplanan gaz miktarının ölçüsüdür ve gaz basıncının fonksiyonudur. Adsorplanan gaz miktarı genellikle standart (0°C, 1 atm) koşullardaki hacim ile basınç ise ölçüm sıcaklığındaki bağıl basınç ( $P/P_0 = \text{Dengede gerçek gaz basıncı/Adsorplanan gazın buhar basıncı}$ ) ile ifade edilir. Bağıl basınca karşı ölçülen adsorplanan/desorplanan gaz hacmi değerleri grafiğe geçirildiğinde adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi elde edilir. Bu ölçümler genellikle sıvı azotun



kaynama sıcaklığında (1 atm'de 77.35 K) gerçekleştirilir. Adsorpsiyon izotermi, adsorplanan madde ve adsorplayıcı katının yapısı ile gazüzey arasındaki moleküler etkileşimlere bağlı olarak farklı şekillerde elde edilebilir. Gaz-katı dengesi için adsorpsiyon izotermi ilk olarak 5 tip olarak sınıflandırılmıştır. BDDT sınıflandırması (Brunauer vd., 1940; Brunauer vd., 1943) olarak bilinen bu sınıflandırmaya daha sonra Sing tarafından bir tür izoterm daha eklenmiştir. Böylece IUPAC sınıflandırması olarak 6 tip adsorpsiyon izotermi tanımlanmıştır (Gregg ve Sing 1982; IUPAC, 1985; Webb ve Orr, 1997; Ruthven, 1984). Bu izoterm Şekil 19'da verilmiştir.



**Şekil 19.** IUPAC'ın gaz adsorpsiyon izoterm sınıflandırması.

Tip I izotermi ağırlıklı olarak mikrogözenekli yapıdaki adsorbentlerde görülür. Tek tabakalı bir adsorpsiyon olduğunu gösterir. Tip I izotermi Langmuir izoterm modeli ile açıklanabilir. Bu tip izotermelerde çoğunlukla mikro gözenekler bağıl basınç 1'in altında iken dolar. Adsorpsiyon olayı kısmi basınç yaklaşık 0,5 iken tamamlanmış olur. Örnek olarak 77 K'de N<sub>2</sub>'nin karbon üzerine adsorpsiyonu verilebilir (Gregg and Sing 1982, Ruthven 1984).

Genellikle çok tabakalı adsorpsiyonu gösteren ve gözenekli olmayan katılarda gözlenen adsorpsiyon ise Tip II'dir. Tek tabaka tamamlanmadan, diğer tabakalar yoğunlaşma şeklinde oluşmaya başlar. Tek tabaka adsorpsiyon üzerinde diğer tabakaların oluşması daha yüksek bağıl basınçlarda gözlenir. Mikro ve mezo gözenekli karbon yapılarıdaki adsorpsiyon da bu şekilde gözlenir. Tip II izotermi çoğunlukla gözeneksiz ve mikro gözenekli adsorbentlerde gözlenir (Gregg and Sing 1982, Ruthven 1984).

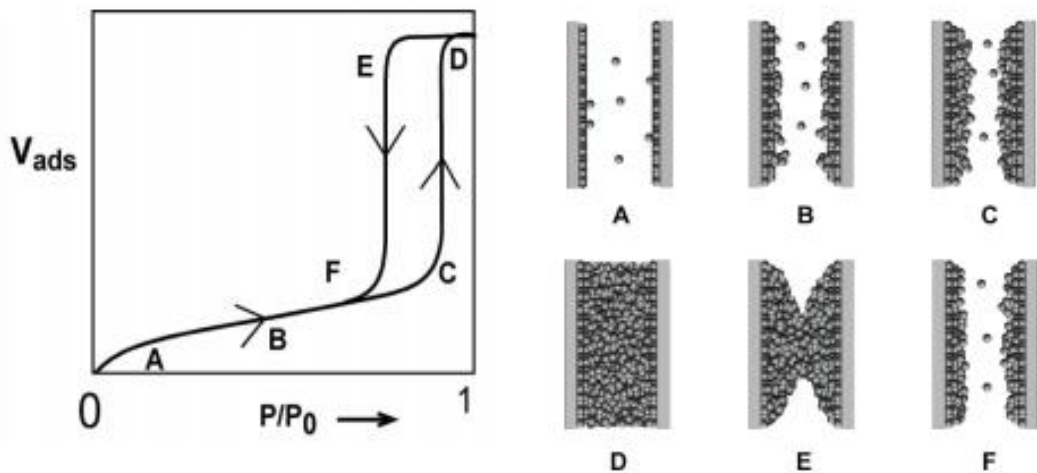
Tip III'de adsorplanan moleküller arasındaki bağlayıcı kuvvet, adsorplanan moleküller ile adsorbent arasındaki kuvvetten daha büyüktür. Bağıl basınca göre elde edilen eğri dışbükeydir. Genellikle gözeneksiz veya makro gözenekli yapılarda rastlanır. Bu tip izotermiler zayıf adsorbent-adsorplanan etkileşimini gösterir. Adsorbentle adsorplanan arasındaki zayıf etkileşim düşük basınçlarda düşük adsorpsiyona yol açar. Fakat bir molekül adsorbent yüzeyine tutunduğunda, adsorpsiyon işleminde yürütücü kuvvet rolü üstlenir ve daha yüksek bağıl basınçlarda adsorpsiyonun daha hızlı yürütmesine yol açar. (Gregg and Sing 1982, Ruthven 1984).

Tip IV izotermide giderek artan eğim mezo gözeneklerin varlığından kaynaklanmaktadır. Kılcal yoğunlaşma ve yüksek bağıl basınçlarda sınırlı adsorpsiyon gözlenmektedir.

Tip V izotermilerinde bağıl basınç ekseninde gözlenen dışbükeylik, zayıf adsorbent-adsorplanan ilişkisini göstermektedir. Bu tür izotermiler katıların mikro veya mezo gözenekliliğine işaret eder. Suyun karbon üzerindeki adsorpsiyonu buna örnek olarak verilebilir.

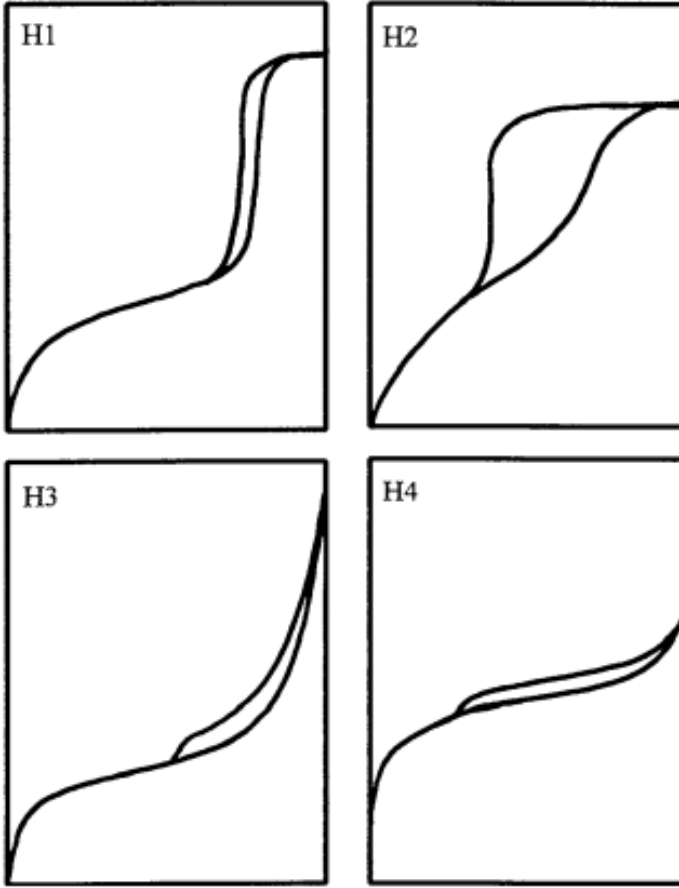
Tip VI izotermilerinde kuramsal bir izoterm olarak literatürde yerini alan bu şekil, ikinci bir adsorpsiyon tabakası oluşmadan önce tam bir mono moleküler tabakanın oluştuğu varsayımına dayanır. Literatürde kriptonun karbon siyahı üzerinde 90 K de adsorpsiyonu buna örnektir. Tam homojen gözeneksiz katı yüzeylerinde gözlenir (Gregg and Sing 1982, Ruthven 1984).

BDDT ve IUPAC sınıflandırması sadece kritik-altı basınçlarda elde edilen izotermeler için geçerlidir. Bu nedenle basınç etkisini tam olarak göstermezler. Gözeneksiz katıların adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri tamamen aynı eğri şeklinde elde edilir. Fakat gözenekli katıların adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinde bir histerisis döngüsü görülür (Tip IV ve Tip V). Bu değişim mezo ve makrogözenekli katılar için tipik bir özelliktir. Adsorplanan gaz molekülleri, gözenek duvarlarına doğru yerleşirken çekim kuvvetleri artar. Bu çekim kuvvetleri, gazın düşük basınçlarda yoğunlaşmasına neden olur. Gözeneklerde çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşir. Gözeneklerin gaz molekülleri ve kondensat ile dolması nedeniyle, izotermin orta bölümü artan bir eğri şeklindedir. Histerezis oluşumu, gözenekte buharlaşmanın yoğunlaşmadan farklı olduğunu göstermektedir. Açık uçlu, silindirik bir gözenekte gerçekleşen kondenzasyon ve buharlaşma, Şekil 20’de şematik olarak gösterilmiştir (Thommes, 2004). Silindirik olduğu varsayılan açık bir gözenekte gaz moleküllerinin kondenzasyonu, gözenek çapını azaltacak şekilde, çeperlerden merkeze doğru, radyal olarak gerçekleşir. Fakat sıvı yüzeyinden buharlaşma kavislidir. Bu durum, buharlaşmayı engellediğinden, tüm gözenekler boşalınca kadar gerçekleşecek döngünün kısalmasına neden olur. Histerezis oluşmaması ise her zaman gözeneksiz katıya işaret etmemektedir. Aynı zamanda, konik şekilli veya kapalı-uçlu gözenek tipleri için de histerezis görülmeyen izotermeler elde edilebilir (Webb and Orr, 1997).



Şekil 20. Gözenekte gerçekleşen kondenzasyon, buharlaşma ve histerezis oluşumu.

Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermlerinin şekli adsorplayıcı katının gözenek boyutunun yanısıra geometrisi hakkında da bilgi vermektedir. Farklı tip gözeneklerde görülen histerezis ve izoterm türleri Şekil 21’de verilmiştir (Do, 1998; Donohue ve Aranovich, 1998).



**Şekil 21.** Gözenek şekline göre izoterm ve histerezis türleri.

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izoterm verilerini tanımlamak için çok sık kullanılan denklemler Freundlich, Langmuir ve Brunauer-Emmet-Teller (BET) tarafından geliştirilmiştir (Göde, 2002).

#### **1.8.4.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi**

En genel kullanım gören izotermlerden birisi Freundlich izotermidir. Freundlich’e göre bir adsorbantın yüzeyi üzerinde bulunan adsorblama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorblama alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich, çözeltilerin adsorblanmasını açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir (Freundlich, 1906).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (1.8)$$

Bu denklemde,

$C_e$  = Adsorblama sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ).

$q_e$  = Birim adsorbant üzerine adsorblanan madde miktarı ( $\text{mg}/\text{g}$ ).

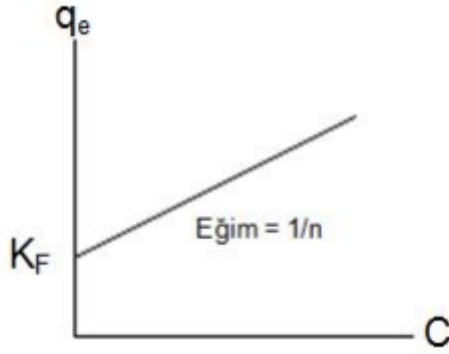
$K_f$  = Adsorblama kapasitesi (deneysel olarak hesaplanır).

$n$  = Adsorblama yoğunluğu.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek;

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_f + 1/n \text{ log } C_e \quad (1.9)$$

ifadesi elde edilir. Log  $q_e$ 'nin log  $C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe çizilirse  $K_f$  ve  $n$  sabitleri bulunur. Genel olarak Freundlich modeli, kirletici derişimi arttıkça, dengede adsorblanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorplamayı ifade eden daha gerçekçi bir modeldir (Şekil 22).



Şekil 22. Freundlich adsorpsiyon izotermi.

#### 1.8.4.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izoterm denklemini, aynı enerjiye sahip, adsorban yüzey üzerinde bulunan sabit sayıda alanın adsorpsiyonla tersinir olduğu varsayımına dayanır. Dengeye

ulaşıldığında yüzey üzerine gelen moleküllerin sorpsiyon hızı aynıdır (Langmuir, 1918).

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$C_e / q_e = 1 / A_s \cdot K_b + C / A_s \quad (1.10)$$

$q_e$  = Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mmol/g)

$C_e$  = Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin derişimi (mmol/L)

$K_b$  = Yüzey bağlanma enerjisiyle ilgili sabit (L/mmol)

$A_s$  = Adsorpsiyon kapasitesi

#### 1.8.4.3. BET (Brunauer, Emmett, Teller) Adsorpsiyon İzotermi

Bu model çok tabakalı adsorpsiyonu gösteren izotermi belirtir. Genellikle iki adsorpsiyon tabakası olduğunu ve her iki tabakada eşit adsorpsiyon enerjileri varlığını kabul eder. BET modeli, yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten sabit (B) ve çözünenin doygunluk derişimi ( $C_s$ ) olmak üzere şu şekilde ifade edilir:

$$q_e = BCQ^0 / [(C_s - C_e) + (B + 1) (C_e / C_s)] \quad (1.11)$$

Brunauer, Emmett ve Teller, tek tabaka için verilen Langmuir denklemini çok tabaka adsorpsiyonu için genişletmişlerdir. BET izotermi, Tip-II biçimindedir. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabaka da biraz dolmaktadır. Fakat tek tabaka kapasitesi bu izoterm eğrisinden hesaplanabilir. Böyle katılarda B noktası, tek tabaka kapasitesine eşit olur (Gregg ve Sing, 1982; Ruthven, 1984).

BET denkleminin türetilmesine kaynak olan fiziksel bir model, bazı önemli varsayımlarla, daha sonraları düzenlenmiş biçimiyle şöyle verilmiştir:

- I. Adsorbent yüzeyi üniform (tekdüze) olup ilk tabakadaki gaz molekülleri birbiriyle eşdeğer olan adsorpsiyon bölgelerinde adsorplanırlar.

- II. İlk tabakada adsorplanmış olan moleküller sabit kabul edilir, yüzey üzerinde serbestçe hareket edemezler.
- III. Her bir tabakada adsorplanmış olan her bir molekül, bir sonraki tabakada gaz moleküllerinin adsorpsiyonu için bir yer sağlarlar.
- IV. Verilen bir tabakada moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur.
- V. İkinci ve daha sonraki tabakalardaki bütün moleküllerin sıvı haldeki moleküller gibi olduğu ve aynı enerjiye sahip oldukları kabul edilmiştir. Yüzeye doğrudan etkileşimde bulunan birinci tabakadaki moleküller ise farklı enerjilere sahiptir (Noll vd., 1992).

Adsorplayıcıların çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. Gazlar için BET izoterm eşitliği genellikle;

$$1/W [(P_0/P) - 1] = [1/W_m C] + [(C - 1)/(W_m C)] (P/P_0) \quad (1.12)$$

Doğrusal biçimiyle kullanılır. Burada  $P_0$ , adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı;  $W_m$ , tek tabaka kapasitesi;  $C$ , adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısını aşan miktarının ölçüsü olan bir sabittir (Brunauer vd., 1938).

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon yalnızca adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ( $P/P_0 = 0.05-0.30$  aralığında) güvenilir bir kuramdır. BET kuramı katı maddelerin yüzey alanlarının belirlenmesinde en geniş kullanım alanı bulan metottur (Brunauer vd., 1938).

Çok noktalı BET metodunda  $N_2$  gazı adsorplanan olarak kullanıldığında BET denklemi  $P/P_0$  0.05 ile 0,5 arasında lineer bir doğru verir.  $P/P_0$ 'a karşı adsorplanan miktar çizildiğinde elde edilen doğrusal bölge mikro gözenekli maddelerde daha düşük basınçlara kayar (Brunauer vd., 1938).

Standart çok noktalı BET prosedürü en az üç noktaya ihtiyaç duyar ve adsorbentin üzerinde tek tabaka adsorplanan ağırlığı eğimden ( $s$ ), ve kesim noktasından ( $i$ ) bulunabilir.

$$S = (C - 1) / (W_m C) \quad I = 1 / (W_m C) \quad (1.13)$$

Buradan tek tabakanın ağırlığı bulunur (Brunauer vd., 1938).

$$W_m = 1 / (s + i) \quad (1.14)$$

İkinci basamakta yüzey alanı hesaplanır. Burada adsorplanan molekülünün kesit alanının ( $A_{cs}$ ) bilinmesi gerekir. Örneğin toplam yüzey alanı ( $S_t$ ), Avogadro sayısı ( $N$ ) ve adsorplanan gazın moleküler ağırlığı ( $M$ ) olmak üzere Eş. (1.15)'ten bulunur (Brunauer vd., 1938).

$$S_t = (W_m N A_{cs}) / M \quad (1.15)$$

Tek noktalı BET metodunda, BET grafiğinin adsorpsiyon izoterminin doğrusal bölgesinde tek bir nokta kullanılarak yüzey alanı basit olarak bulunabilir. Burada  $N_2$  için  $C$  değeri yeterince büyük olacak ve bu kabulde kesim noktası sıfır olacaktır. Buna göre BET denklemi şu şekilde düzenlenir.

$$W_m = W (1 - P/P_0) \quad (1.16)$$

Bağlı bir basınçta ( $P/P_0$  değerinin 0.3'e yakın olması tercih edilir) adsorplanan  $N_2$  miktarı ölçülerek tek tabaka kapasitesi ( $W_m$ ), Eş. (1.17) ve ideal gaz denklemi kullanılarak hesaplanabilir (Brunauer vd., 1938).

$$W_m (PVM / RT) (1 - P/P_0) \quad (1.17)$$

ve toplam yüzey alanı ( $S_t$ ) ise Eş. (1.18) ile hesaplanabilir.

$$S_t = PVN A_{cs} (1 - P/P_0) / RT \quad (1.18)$$



#### 1.8.4.4. Dubinin-Radushkevich (DR) Metodu

Dubinin Radushkevich, Polanyi'nin adsorpsiyon potansiyel teorisinden geliştirilmiş bir modeldir. Bu modele göre adsorpsiyon hacmi çeşitli adsorpsiyon potansiyellerinde ( $\epsilon$ ) yüzeyin sıvılaştırılmış adsorbent tarafından işgal edildiği düşünülür. DR metodu mikro gözenek içeriğinin değerlendirilmesi, genellikle düşük basınç izoterm verilerinin uygulandığı DR eşitliği ile yapılmaktadır. Gözenek boyut dağılımı ve mikro gözenek hacminin hesaplanmasında DR eşitliğinden yararlanılmaktadır. DR eşitliği Gaussian'ın bir fonksiyonu olarak ifade edilirse (Quantachrome Instruments, 2005; Marsh 1987);

$$V = V_0 \exp [-(A / \beta E_0)^2] \quad (1.19)$$

Burada A, adsorpsiyon serbest enerjisidir. Dubinin modelinde adsorpsiyon potansiyeli ( $\epsilon$ ) olarak adlandırılmış ve aşağıdaki gibi ifade etmiştir;

$$A = \epsilon = RT \ln (P_0 / P) \quad (1.20)$$

Eşitlik 1.28'de  $V_0$ , mikro gözenek hacmi;  $E_0$ , karakteristik adsorpsiyon enerjisi ve  $\beta$  ise etki katsayısıdır.  $\beta$  adsorplanan maddenin sıvı molar hacminin benzenin hacmine bölünmesiyle aşağıdaki formülle bulunur,

$$\beta = V / V_{C_6H_6} \quad (1.21)$$

Eşitlik 1.19 ifadesinin lineer hali DR matematiksel eşitliğini verir,

$$\log V = \log V_0 - 2.303 (RT / \beta E_0)^2 \log (P_0/P)^2 \quad (1.22)$$

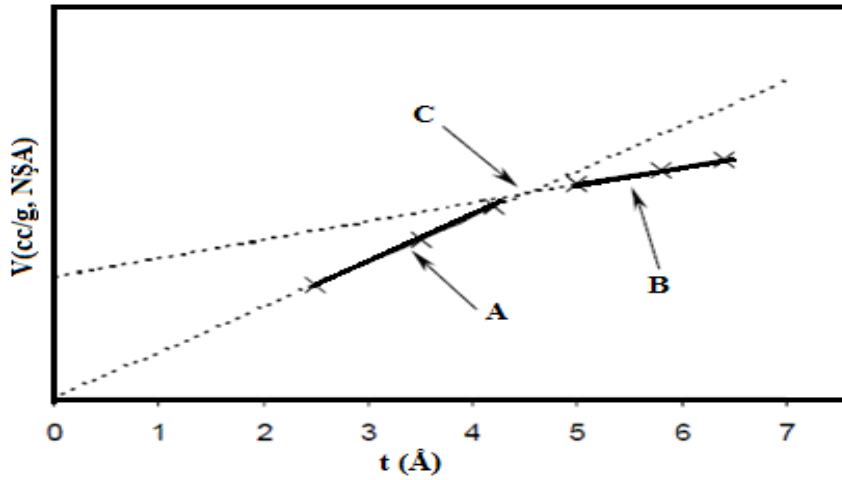
Burada  $V_0$ , toplam mikro gözenek hacmi;  $V$ , bağıl basınç parametresidir.  $\log (P_0/P)^2$  ye karşı  $\log V$  grafiği çizilirse y eksenini kestiği noktadan mikro gözenek hacmi hesaplanır (Quantachrome Instruments, 2005).

### 1.8.4.5. t-plot Metodu

t-plot metodu Halsey, de Boer ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Metodun temeli Frenkel-Halsey-Hill (FHH) modeline dayanmaktadır. Bu metoda göre, katı yüzey tamamen sıvı film gibi kaplandığı düşünülmemekte ve çoklu tabaka adsorpsiyon için geçerlidir. t istatistiksel kalınlık de Boer, Halsey, Harkins ve Jura gibi yöntemlerden birisi kullanılarak hesaplanabilen formülü aşağıdaki gibidir (Quantachrome Instruments, 2005);

$$t (\text{Å}) = a [1 / \ln (P_0/P)]^b \quad (1.23)$$

Formülde a ve b üstel bir terim olup 77K'de N<sub>2</sub> için sırasıyla 6.0533 ve 3 değerlerini alır. t-plot yöntemi, mikro ve mezo gözeneklerin birlikte bulunduğu katıların mikro gözenek hacmini belirlemek için yaygın olarak kullanılır. t-plot eğrisi, her bir bağıl basınç değerine karşılık gelen t istatistiksel kalınlık değerine karşılık, bu bağıl basınçtaki adsorplanan gaz miktarının (cm<sup>3</sup>/g) grafik gösterimidir. Şekil 23'te t-plot örnek olarak gösterilmiştir. Bu şekilde A ile gösterilen nokta, mikro gözenek hacimlerini, B ile gösterilen nokta ise mezo gözenek hacimlerini ve C ile gösterilen nokta mikro gözenek boyutunu ifade etmektedir. B ile gösterilen doğrunun y eksenini kestiği nokta mikro gözenek hacmini vermektedir (Quantachrome Instruments, 2005).



Şekil 23. Örnek t-plot eğrisi

#### 1.8.4.6. Density Functional Theory (DFT) Metodu

DFT metodu, DR ve BJH metodu ile yaklaşımları benzerdir. Fakat yarı deneysel işlemlere sahip Horvath ve Kawazoe (HK), Saito ve Foley (SF) gibi modellere benzemesine rağmen, bu modeller mikro gözenek ve dar mezo gözenekler hakkında tam olarak doğru bilgiler vermezler. Mikroskopik düzeylerde daha gerçekçi tanımlamalara ulaşılabilmesi için moleküler seviyelerde dar gözeneklerin faz ve adsorpsiyon davranışlarını bilinmesi gerekir. Bu özelliklerin en doğru şekilde tanımlanmasında yaygın olarak kullanılan metot Non-Local Density Functional Theory (NLDFT) dir. Bu yöntem Tarazona ve Evans tarafından geliştirilmiştir. DFT metodundaki bazı eksikler bu yöntemle giderilmiştir. NLDFT metodunun geliştirilmiş adsorpsiyon izoterm eşitliği verilmiştir (Quantachrome Instruments, 2005):

$$N(P_0/P) = \int_{w_{min}}^{w_{max}} N(P/P_0, W) f(W) dW \quad (1.24)$$

Burada,  $N(P/P_0)$ , deneysel adsorpsiyon izoterm verileri;  $W$ , gözenek genişliği;  $N(P/P_0, W)$ , tek gözenek genişliğindeki izoterm;  $f(W)$ , gözenek boyut dağılım fonksiyonu olarak verilmiştir.

#### 1.8.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

##### 1.8.5.1. pH

Ortamin pH'sı birkaç nedenden dolayı adsorpsiyonun büyüklüğünü etkileyebilir; Hidronyum ( $H_3O^+$ ) ve Hidroksit ( $OH^-$ ) iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi, adsorpsiyonu etkiler. Genellikle sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonunun pH azaldıkça arttığı bilinmektedir.

##### 1.8.5.2. Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma

veya kristallenme enerjisi mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi mertebesinde olduğu bilinmektedir. Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Genellikle aıĝa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoĝunlařma veya kristallenme enerjisi mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi mertebesinde olduğu bilinmektedir.

### **1.8.5.3. Adsorban zellikleri**

Adsorpsiyonun byklĝ, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısım olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak adsorbanın geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih edilir.

### **1.8.5.4. Adsorbat ve üzücü zellikleri**

Genellikle hidrofobik (suda az znebilen) yapıdaki adsorbanlarda, znenin sudaki znrlĝ ile adsorpsiyon arasında ters ilişki vardır. znrlk arttıkça üzücü-znen baĝı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler hidrofilik (suda znebilen) yapılarından dolayı az adsorplanır, hidrofobik maddeler tercihli olarak adsorplanır.

### **1.8.5.5. Polarite**

Adsorpsiyonda polaritenin etkisini açıklayan genel kural polar bir znenin daha polar olan bir adsorbani tercih edeceĝidir. Yani, polar maddeler polar olmayan bir zcden daha çok adsorplanacaktır.

## **1.9. Literatür zeti**

Molina-Sabio ve Rodriquez Reinoso vd. (2004), Lignoselülozik maddelerden granül Aktif karbon üretiminde kimyasal aktivasyonun etkisini araştırmışlardır. Kimyasal aktivasyon aracı olarak  $ZnCl_2$ ,  $KOH$  ve  $H_3PO_4$  kullanarak aktivasyon

mekanizmalarını karşılaştırmışlardır. Kullanılan her üç kimyasal madde ile de yüksek oranda mikrogözenek oluşumu gözlenmiştir ancak aktivasyon dereceleri farklı olmuştur. KOH mikrogözenek açıklığını artırmış, ZnCl<sub>2</sub> buna ilave olarak küçük mezogözenekler oluşturmuştur. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ise Lignoselülozik yapının depolimerizasyonu sonucu mezo ve makro gözenek oluşturarak daha heterojen bir gözenek dağılımı sağlamıştır. Moreno-Castilla vd. (2001), Aktif karbon üretiminde kimyasal ve fiziksel aktivasyon uygulamış ve elde edilen verileri karşılaştırmıştır. KOH ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanarak yapılan kimyasal aktivasyonda karbonizasyonun tamamlanabilmesi için yüksek sıcaklıkların gerekli olduğu gözlenmiştir. Ayrıca inert ortamda uygulanan kimyasal aktivasyon sonucu mikrogözenek gelişimi hava ortamına göre daha fazla olmuştur. Puziy vd. (2005), Lignoselülozik yapıdaki şeftali ve kayısı çekirdeklerinden H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aktivasyonu ile Aktif karbon üretmiş ve ürünün yüzey kimyasını incelemiştir. Bu amaçla biyokütle karışımını farklı asit/hammadde oranlarında (0,63-1,02) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile aktive etmişler, ardından inert atmosferde (argon) 400-1000°C aralığında karbonize etmişlerdir. Elde edilen Aktif karbonun yüzey kimyasını Elementel Analiz, Katyon değişim kapasitesi, FT-IR spektrumu ve potansiyometrik titrasyon yöntemleri ile aydınlatmışlardır. Yüzeydeki asidik grupların (karboksilik ve fenolik gruplar) en yoğun 800°C de meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'ün Lignoselülozik yapı ile etkileşimi sonucu fosfat ve polifosfat esterleri oluşturduğunu üretilen Aktif karbonun mikro ve mezo gözeneklerden oluşan heterojen bir gözenek dağılımına sahip olduğunu belirtmişlerdir. En yüksek yüzey alanı değerine (1740m<sup>2</sup>/g), 400°C de ulaşmışlardır. Lignoselülozik maddelerden H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aktivasyonu ile üretilen Aktif karbonun gözenek dağılımı ve yüksek katyon değişim kapasitesi nedeni ile metal iyonlarının adsorpsiyonunda da kullanılabileceğini ileri sürmüşlerdir. Sağlığa zararlı etkileri bulunmayan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> özel kullanımlara yönelik Aktif karbon üretiminde tercih edilen bir kimyasal aktivasyon aracıdır. Guo ve Lua (2002), tarafından KOH ile çeşitli aşamalarda doyrulma işlemine tabi tutulmuş palmye kabuğundan hazırlanan adsorbanın yapısal ve kimyasal karakterizasyonu konulu bir çalışma yapılmıştır. Neticede doyrulmasız yöntemle kıyasla, RKOH=4 oranında yapılan ön ve ara kademe doyrulma işlemi ile daha yüksek verim (%18,1-16,3) ve SO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi (62,7-60,1 mg/g) ve daha yüksek BET yüzey alanına (1208-1148 m<sup>2</sup>/g) sahip Aktif karbon üretilmiştir. Aynı zamanda Aktif karbonun çok iyi gelişmiş gözenekli ve baskın olarak ta mikrogözenekli yapıya sahip olması nedeniyle gaz faz adsorpsiyon uygulamaları için uygun olduğu

ifade edilmiştir. Sütçü ve Demiral (2009), tarafından yapılan yenedünya meyve çekirdeği çalışmasında elde edilen Aktif karbonun BET yüzey alanı  $2906\text{m}^2/\text{g}$ , mikrogözenek yüzey alanı  $2312\text{m}^2/\text{g}$  (%79,56), toplam gözenek hacmi  $137,7\text{cm}^3/\text{g}$  ve mikrogözenek hacmi  $0,692\text{cm}^3/\text{g}$  (%50,25) değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda KOH aktivasyonundan elde edilen Aktif karbonların NaOH aktivasyonundan elde edilen Aktif karbonlara göre daha yüksek BET yüzey alanı, mikrogözenek ve toplam gözenek hacmi değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Attia vd. (2006), yaptıkları çalışmada adsorban olarak Aktif karbon kullanmışlardır. Kullanılan boyalar; acid red 73 (AR), acid blue 74 (AB) ve acid yellow 23 (AY)'tür. Farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltileri 0,1g karbon ilave edilerek oda sıcaklığında bir gün boyunca sabit hızda karıştırılmıştır. Örnekler daha sonra filtre edilmiştir ve absorban değerleri okunmuştur. Adsorban olarak araştırmada  $400$  ve  $600^\circ\text{C}$  2 saat ısıtılma maruz kalmış Aktif karbon kullanılmıştır. Termal işlem sonucunda mikrogözeneklerin porozite karakterlerinde artışa neden olurken yüzey kimyasal özelliklerinde ihmal edilebilecek değişikliklere yol açmıştır.  $400^\circ\text{C}$  de termal işlem gören Aktif karbon için maksimum adsorpsiyon kapasitesi AB için  $174\text{mg}/\text{g}$ ,  $600^\circ\text{C}$  de termal işlem gören Aktif karbon için  $190\text{mg}/\text{g}$  olarak bulunmuştur ve adsorpsiyon verilerinden Langmuir ve Dubinin Radushkevich (DR) lineer eşitliklerine uyduğu gözlemlenmiştir. Lin ve Liu (2000), yaptıkları çalışmalarında basic yellow boyanın Aktif karbon üzerinde aktivasyonunu incelemişlerdir. Boya çözeltilerinin derişimi 20-260ppm aralıklarında hazırlanmıştır. Aktif karbon, 0,05g ve 0,1g olarak tartılmıştır. Erlenler sıcaklık kontrollü su banyosunda sabit hızda adsorpsiyonun dengeye ulaşması için 2 gün boyunca karıştırılmışlardır. 400rpm hızı ile 205ppm'lik çözeltinin adsorpsiyon kapasitesinin  $16,2531\text{mg}/\text{g}$  olduğu bulunmuştur. Yaptıkları deneyler ile santrifüj kuvvetlerinin adsorpsiyon kapasitesini artırdığını gözlemlemişlerdir. Su vd. (2004), tarafından sulu çözeltideki fenolün farklı gözenek yapılı ve yüzey özellikli gözenekli karbonlar ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Karbon numunelerini yapıları ve yüzey özelliklerini  $\text{N}_2$  adsorpsiyonu, su buharı adsorpsiyonu, X-ışın foto elektron spektrometre (XPS) ve Termogravimertik analizi (TGA) kullanarak analiz etmişlerdir. Azot ortamda termal işlemin yüzeydeki oksijen içeren gruplarını gidererek fenolün adsorpsiyon davranışını değiştirdiği gözlenmiştir. Termal işlemden sonra gözenekli karbonlara fenolün adsorpsiyonu gözle görülür artmıştır. Miura vd. (2004), çalışmalarında odun kütüğünün mikrodalga yöntemi ile ısıtılmasıyla pirolizini

incelemişlerdir. Çalışmada geleneksel ısıtma yöntemi ile mikrodalga arasında sıcaklık dağılımı, ısı ve kütle aktarımı, yüzey alanı ve gözeneklilik incelenmiştir. Mikrodalga ile yüzey alanı ve gözeneklilik geleneksel ısıtma yöntemine göre daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca mikrodalga ile gerçekleştirilen hızlı pirolizde odun kütüğünün merkezinde oluşan uçucu bileşenler daha düşük sıcaklıktaki çeperlere doğru difüzyonlanmaktadır. Bu nedenle yan reaksiyonlar gerçekleşmemiş ve ürün veriminde artış sağlanmıştır. Nabais vd. (2004), mikrodalga sisteminde Aktif karbon fiber üretimi gerçekleştirmiştir. Mikrodalga etkileşimi ile gözenek yapısının ve yüzey kimyasının kontrol edilebileceğini açıklamıştır.



## **2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### **2.1. Materyal ve Metot**

#### **2.1.1. Atık Çay Bitkisi Çalısı**

Aktif karbon üretimi için kullanılacak olan atık Çay Çalısı, Rize ilinin farklı bölgelerinden temin edildi. Çay çalısı talaş haline getirilip farklı tanecik boyutlarında numuneler elde etmek için eleklerden geçirilerek ve 105°C de etüvde kurutularak deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere vakumlu desikatöre konuldu.

#### **2.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup SIGMA-ALDRICH firmasından temin edilmiştir. Çalışmalarda destile su kullanılmıştır.

#### **2.1.3. Kullanılan Cihazlar**

Bu çalışmada gerçekleştirilen deneyler ve sentezler için kullanılan cihazlar aşağıda verilmiştir. Analizler Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

1. Başlangıç maddesi olan çay bitkisi çalısı (ÇÇ), Karbonize olmuş Çay Çalısı (ÇÇK) ve KOH ile kimyasal aktifleştirilmiş Çay Çalısı (ÇÇK-KOH)'ın IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 markalı cihazla alındı.
2. Başlangıç maddesi olan Çay bitkisi Çalısı (ÇÇ), Karbonize olmuş Çay Çalısı (ÇÇK) ve KOH ile kimyasal aktifleştirilmiş karbonize olmuş Çay Çalısı (ÇÇK-KOH)'ın Elementel Analizleri Leco SC-144DR marka cihazda gerçekleştirildi.
3. Numunelerin kül ve Uçucu madde tayinleri Nüve MF 120 model kül fırını cihazında gerçekleştirildi.
4. Santrifüjleme işlemlerinde SIGMA 1-6P Sartorius marka cihaz kullanıldı.
5. Sentezlenen maddelerin hazırlanmasında WiseBath Feedback control digital timer function marka çalkalayıcı su banyosu cihazı kullanıldı.



6. Aktif karbon üretiminde MAGMA THERM MTTTF12/75/600-U8 model yüksek sıcaklık fırını kullanıldı.
7. Yüzey alanı ölçümlerinde yüzey temizliğini sağlamak üzere degaz (gaz uzaklaştırılması) işlemi için Quantachrome Instruments Flovac Degasser Sample Preparation Unit cihazı kullanıldı.
8. Yüzey Alanı ölçümlerinde Quantachrome Instruments Nova 4200e Surface Area Pore Size Analyzer marka cihaz kullanıldı.
9. Başlangıç maddesi olan Çay Bitkisi Çalısı (ÇÇ), Karbonize olmuş Çay Çalısı (ÇÇK) ve KOH ile kimyasal aktifleştirilmiş karbonize olmuş Çay Çalısı (ÇÇK-KOH)'ın EDS Analizleri Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarlarındaki JEOL JSM 6610 marka cihazda gerçekleştirildi.
10. Başlangıç maddesi olan Çay Çalısı(ÇÇ), Karbonize olmuş Çay Çalısı (ÇÇK) ve KOH ile aktifleştirilmiş karbonize olmuş Çay Çalısı (ÇÇK-KOH)'ın Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarlarındaki JEOL JSM 6610 marka cihazda gerçekleştirildi.
11. Termik analiz çalışmalarında (DTA, TG ve DTG ölçümlerinde), SII marka TG/DTA termik analizörlü A6 6300 model termik analiz cihazı kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

Referans	: Sinterleşmiş -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Isıtma hızı	: 10°C/dak.
Kroze	: Platin kroze
Atmosfer	: O <sub>2</sub> ve N <sub>2</sub> atmosferi
Gaz akış hızı	: 80 ml/dak
Numune miktarı	: 5-10 mg
Sıcaklık Aralığı	: 20-1000°C

#### **2.1.4. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Çay Bitkisi Çalısının Tanecik Boyutlarının Belirlenmesi**

Rize ilinin çeşitli bölgelerinden temin edilen çay bitkisi çalısı öncelikle homojen olarak çok küçük boyutlu talaş haline getirildi. Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere

-75µm altı, 75-425µm ve 425-1000 µm tanecik boyutlarında çay çalısı elde etmek üzere elekten geçirilerek hazır hale getirildi.

### **2.1.5. Karbonizasyon İşlemi**

Karbonizasyon işlemi için çay bitkisi çalısı belli bir sıcaklık ve sürede inert bir gaz ortamında termal muameleye tabi tutuldu ve ardından karakterizasyonu gerçekleştirildi.

#### **2.1.5.1. Çay Bitkisi Çalısının Karbonizasyonu**

Karbonizasyon işlemi için başlangıç maddesi çay çalısı 500°C de 3 saat azot ortamında termal muameleye tabi tutuldu ve sonra elde edilen ürün asit ve su ile yıkandı kurutma işleminin ardından farklı teknikler kullanılarak karakterizasyonu gerçekleştirildi.

### **2.1.6. Çay Bitkisi Çalısından Aktif Karbon Üretimi**

Çay çalısından Aktif karbon üretimi Kimyasal Aktivasyon yöntemi ile gerçekleştirildi. Kimyasal Aktivasyon Reaktifi olarak KOH kullanıldı. KOH aktivasyonu ile Aktif karbon üretiminde Çay çalısı/kimyasal reaktif oranı 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4 olmak üzere 5 farklı kütle/kütle oranları kullanıldı. Bu 5 farklı orjinal ve farklı sıcaklıklarda karbonizasyona maruz bırakılmış bu aktif karbon ürünlerin BET yüzey alanı değerleri birbiriyle kıyaslandı.

#### **2.1.6.1. KOH Kimyasal Aktivasyonu ile Aktif karbon Üretimi**

Homojen olarak öğütülen, etüvde kurutulan ve -75µm, 75-425µm ve 425-1000µm boyutlarında elekten geçirilmiş çay çalısının 0,5 gramı KOH (2:1, 1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4 çay çalısı/ KOH oranlarında) ile karıştırıldı. Elde edilen bu karışım üzerine 40mL Saf Su ilave edilerek bulamaç haline getirildi ve 50°C de 2 saat boyunca çalkalayıcı su banyosunda ara ara baget yardımı ile karıştırılarak iyice etkileşme sağlandı. Çözücünün fazlasını uzaklaştırmak için çözelti etüvde 105°C'de 24 saat bekletildi. Çözücünün

fazlası uzaklaştırıldıktan sonra ele geçen materyal karbonizasyon işlemi için bir kroze içinde fırına koyuldu. Fırının içindeki materyal 200°C, 300°C, 400°C, 500°C sıcaklıklarında Azot atmosferi altında (1, 2 ve 3 saat) ve 100 mLdak<sup>-1</sup> gaz akış hızında karbonize edildi. Isıtma işlemine oda şartlarında başladı. Karbonizasyon işlemi bittikten sonra madde fırından alınarak elde edilen aktif karbon içindeki reaksiyona girmemiş KOH uzaklaştırmak ve gözenekler içindeki meydana gelen katranı gidermek için 0,1M HCl çözeltisi ile 2 saat boyunca etkileştirildi. Bu etkileştirme işlemi aynı zamanda santrifüjleme işlemi (her ölçüm 10dak, 3500rpm) ile birlikte gerçekleştirildi. Ardından aktif karbon ürün saf su ile iyice yıkanarak asitin fazlası ortamdan uzaklaştırıldı. Bu temizleme işleminin tamamlanıp tamamlanmadığı yıkama çözeltisinde klor iyonlarını görülmeyinceye kadar çözeltiye 0,1M AgNO<sub>3</sub> çözeltisi damlatılarak belirlendi. Daha sonra temizlenmiş Aktif karbon 105°C de etüve konularak kurutuldu.

### **2.1.7. Ham Çay Çalısı ve Aktif Karbon Karakterizasyonu**

Ham çay çalısı ve sentezlenen aktif karbonların yapısal ve yüzey özellikleri çeşitli analiz yöntemleri ile aydınlatıldı. Bu amaç doğrultusunda lignin, selüloz, holoselüloz, hemiselüloz, Nem, Uçucu madde, Sabit Karbon ve Kül miktarı tayinleri, Elementel analiz (C, H, N, S ve O tayinleri), BET yüzey alanı, mikro-mezogözenek alanları, gözenek hacimleri, gözenek dağılımları, FT-IR, SEM ve termal (TG, DTA ve DTG) analizleri gerçekleştirildi.

#### **2.1.7.1. Çay Çalısından Selüloz, Hemiselüloz ve Lignin Eldesi**

Çay çalısının yapısındaki organik çözücülerde çözünen maddelerin ayrılması için 2:1 oranında toluen: etanol karışımı çay çalısına eklenerek Soxhlet cihazı ile ekstraksiyon işlemi yapılarak çözeltinin rengi berraklaşmaya kadar işleme devam edildi ve 105°C de etüvde kurutuldu. Ekstraksiyon işlemi sonucu kurutulan çay çalısından 10g alınıp 100 mL'lik Balon içerisinde 1 M NaOH ve 0,4 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltileri hazırlanarak 6 saat süre ile 50°C de su banyosunda karıştırılarak parçalama reaksiyonu gerçekleştirildi. Reaksiyon sonucunda süzme işlemi yapılarak selülozun çökmesi sağlandı. Çözelti kısmına 4N HCl eklenerek pH 5 oluncaya kadar izopropil alkol eklendi ve hemiselülozun çökmesi sağlandı ve santrifüj ile çöktürülerek hemiselüloz

ayrıldı. Kalan çözelti içerisindeki izopropil alkol destilasyon ile uzaklaştırıldı. Kalan çözelti 4N HCl ile pH 1,5'e indirildi ve ligninin çökmesi sağlandı ve santrifüj ile çöktürülerek çözücü kısmından ayrılarak kurutuldu.

### 2.1.7.2. Kül Miktarı Tayini

Çay çalısının kül miktarı ASTM (American Society for Testing Materials) standardına göre yapıldı (ASTM D2854-96, 2004). Kapaklı boş platin kroze bir kül fırınında  $650 \pm 25^\circ\text{C}$  de 1 saat bırakılarak yüzeyindeki muhtemel safsızlıklardan temizlendi. Daha sonra desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra hassas terazide 0,1 mg hassasiyette tartıldı. 1 gram kuru çay çalısı 0,1 mg hassasiyette tartılarak platin kroze konuldu ve kroze  $650 \pm 25^\circ\text{C}$ 'deki kül fırınında 6 saat bırakıldı. Kül fırınında bekleme süresi maddenin yapısına göre değişiklik gösterebilmektedir. Bu nedenle kül etme işlemine kül miktarında herhangi bir değişim olmayıncaya kadar devam edildi. Numunedeki kül miktarı içeriği aşağıdaki formüle göre hesaplandı:

$$\text{TK} = [(D-B) / (C-B)] \times 100 \quad (2.1)$$

TK = Toplam kül miktarı (%)

B = Boş kroze kütlesi (g)

C = Numune + kroze kütlesi (g)

D = Kül + kroze kütlesi (g)

### 2.1.7.3. Uçucu Madde Miktarı Tayini

Uçucu madde tayini için öncelikle platin kroze  $950^\circ\text{C}$ 'de kapağı ile boş olarak kül fırınında 30 dakika kadar bekletildi ve ardından desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 0,1 mg hassasiyetle tartıldı. Daha sonra krozeye 0,1 mg hassasiyette 1gram kuru çay çalısı konuldu. Kroze, kapağı iyice kapatılarak  $950 \pm 25^\circ\text{C}$ 'de  $7,0 \pm 0,2$  dak bekletildi. Kroze fırından çıkartılıp desikatörde soğutulduktan sonra tartıldı ve tartım sonucu kaydedildi. Uçucu madde miktarı aşağıdaki formül yardımı ile hesaplandı (ASTM D5832-98, 2003).

$$UM = [(C-D) / (C-B)] \times 100 \quad (2.2)$$

UM = Uçucu madde miktarı (%)

B = Kapalı boş kroze kütlesi (g)

C = Kapaklı kroze ve numune kütlesi toplamı (g)

D = Kapaklı kroze ile geride kalan madde kütlesi toplamı (g)

Uçucu madde ve kül miktarlarından yararlanarak numunelerin Sabit Karbon miktarları da hesaplandı. Bunun için aşağıdaki eşitlik kullanıldı:

$$SK = 100 - (UM + TK) \quad (2.3)$$

SK = Sabit karbon miktarı (%)

#### **2.1.7.4. Nem Miktarı Tayini**

1 gram çay çalısı 0,1mg hassasiyette tartılarak 105°C'deki etüv içersine koyuldu. Daha sonra sabit tartıma gelinceye kadar etüvden çıkartılarak tartıldı. Ölçüm sabit tartıma geldiğinde numune kütlesi hesaplanarak aradaki farktan nem miktarı tayini yapıldı.

#### **2.1.7.5. Elementel Analiz**

Numunelerin elementel analizleri için, yaklaşık 0,2g civarında alınan maddeler seramik kapsüllere yerleştirildi. Daha sonra numuneler 950-1000°C civarında karbon-kükürt analiz cihazında yakılmak suretiyle yükseltgendi. CO<sub>2</sub> ve SO<sub>2</sub>'den ibaret gaz karışımı ısıl iletken detektöre yönlendirilerek ayrılan her bir gazın miktarı ile orantılı bir elektrik sinyali elde edildi. Aynı işlemler, içersinde element miktarları bilinen standart numunelere de uygulandı ve onlardan da miktarları oranında elektrik sinyalleri elde edildi. Standartlarla elde edilen spektrumlardaki pik alanları ile analiz numuneleri karşılaştırmak suretiyle numunelerin C ve S içerikleri belirlendi.

### **2.1.7.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri**

Ham Çay çalısının ve sentezlenen Aktif karbonların taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ilgili cihazda belli büyütme oranlarında elde edildi. Elde edilen görüntülerden numunelerin yüzey morfolojik yapıları ve gözenek oluşumları hakkında karşılaştırmalı veriler sağlanabildi.

### **2.1.7.7. Yüzey ve Gözenek Yapısı Karakterizasyon Analizleri**

Yüzey karakterizasyon analizleri için ham çay çalısı ve aktif karbon kuru örneklerden 0,2 gram tartıldı ve yüzey yapı analiz ölçümleri 77K'de ve  $10^{-6}$ -1 mmHg arasındaki bağıl basınçta ( $P/P_0$ ) N<sub>2</sub> adsorpsiyonu ile gerçekleştirildi. Ölçümlerden önce örneklerin yüzey temizliğini sağlamak için, 120°C'de 12 saat örnek yüzeylerindeki gaz uzaklaştırıldı. Yüzey alanı ve gözenek hacim ve dağılımlarını ölçen cihazda numunelerin belirlenen N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermelerinden BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanları ( $S_{BET}$ ), mikro ve mezogözenek alanları ( $S_{mikro}$  ve  $S_{mezo}$ ), mikro, mezo ve toplam gözenek hacimleri ve gözenek boyut dağılımları elde edildi. Yüzey ve gözenek alanları, gözenek hacimleri, gözenek boyut dağılımları BET, BJH, t-plot ve DFT metodları kullanılarak hesaplandı. (Condon, 2006; Erdoğan vd., 2005; Lippens vd., 1965).

### **2.1.7.8. Termal (TG, DTG VE DTA) Analizler**

Ham Çay çalısının ve sentezlenen Aktif karbonların TG, DTG VE DTA eğrileri hassas olarak tartılan 5-10mg arasında örneklerin hem N<sub>2</sub> hem de O<sub>2</sub> ortamında sıcaklık artışına bağlı olarak kütlelerindeki kayıplar ve seçilen referans numunesindeki meydana gelen sıcaklık farklarının belirlenmesi ile elde edildi. Cihazla belli bir ısıtma hızında oda sıcaklığından 900°C'ye kadar değişen bir sıcaklık aralığında çalışıldı. TG ölçümleri kütle miktarında değişme olmayıncaya kadarki sıcaklığa sürdürüldü. Zamanın bir fonksiyonu olarak numunelerde meydana gelen değişimlere karşı TG, DTG ve DTA grafikleri çizilerek yorumlandı.

### 2.1.7.9. FT-IR Analizleri

FT-IR analizleri, 10-20 mg kadar numune ile 50-100 mg kadar yüksek saflıkta KBr 'ün bir havanda iyice karıştırılması, öğütülmesi ve öğütülen bu numunenin basınç altında disk haline getirilmesiyle ve diskin ilgili cihazda analiz edilmesiyle gerçekleştirildi. Havadan nem kapma ihtimaline karşı hazırlanan diskler iyice kurutulduktan sonra IR spektrumları alındı.



### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Karakterizasyon Sonuçları

##### 3.1.1. Çay Bitkisi Çalışımın Karakterizasyonu

Başlangıç maddesi olan çay çalışımın ölçülen nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon miktarları Tablo 4’de gösterilmiştir.

**Tablo 4.** Çay çalışımın ölçülen nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon içerikleri.

Numune	Değerler (%)			
	Nem	Kül	Uçucu madde	Sabit karbon
Çay Çalışı	7,524	1,688	76,586	14,223

Tablo 4 değerleri incelendiğinde çay çalışında uçucu madde miktarının yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç ısı etkisiyle bitki yapısındaki büyük oranda C, O, H içerikli uçucu organik bileşenlerin uzaklaşmasıyla ilişkilendirilebilir. Kül miktarı değerinin az olması da yapıdaki yanıcı ve uçucu olmayan inorganik içeriğinin düşük olmasıyla açıklanabilir.

Çay çalışı bitkisinin temel yapısında yer alan selüloz, hemiselüloz ve lignin aralarındaki bağlanmalar neticesinde karmaşık yapıdaki polimerleri oluştururlar. Bitkisel yapıda yüksek holoselüloz miktarı alifatik karakterin baskınlığı, yüksek lignin miktarı ise aromatik yapının ağırlığı şeklinde yorumlanabilir. Bitkinin iskelet dayanaklığında ve bitkinin istenilen ölçülere sahip karbonize ürünlere dönüşmesinde etkin olan bitkinin selülozik yapısal özelliğidir. Çay çalışımın selüloz, hemiselüloz, holoselüloz ve lignin değerleri bu bitkisel üründen etkin ve verimli aktif karbon üretilmesinin mümkün olabileceği anlamına gelmektedir (Tablo 5).

**Tablo 5.** ÇÇ'nin yapısal içeriğindeki selüloz, hemiselüloz, lignin ve holoselüloz değerleri.

Numune	Selüloz (%)	Lignin (%)	Holoselüloz (%)	Hemiselüloz (%)
ÇÇ	31,58	39,5	60,50	28,92

ÇÇ: Çay Çalışı



### 3.1.2. Elementel Analiz Sonuçları

Bu çalışmaya ait Çay Bitkisi Çalısı (ÇÇ), 500°C’de 3 saat karbonizasyona tabi tutulmuş Karbonize Çay çalısı (ÇÇK) ve -75µm tanecik boyutu 500°C’de 3 saat karbonizasyon süresi ve KOH ile 1/2 etkileştirme oranında aktifleştirilmiş çay çalısından (ÇÇK-KOH) oluşan üç farklı numunenin elementel analiz sonuçları Tablo 6’da sunulmuştur. Tablo incelendiğinde en yüksek karbon içeriğinin ÇÇK’da en düşük karbon içeriği başlangıç maddesi olan ÇÇ’de görülmektedir. ÇÇK ve ÇÇK-KOH’da yüksek karbon içeriğinin görülmesi, termal etkiyi içeren karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri esnasında biyokütle yapısındaki aromatik ve alifatik organik bileşenlerin CO, CO<sub>2</sub> vb. uçucu bileşenler şeklinde uzaklaşmasının ardından geride karbonca zengin karbon iskelet yapısının (bir başka ifadeyle kömürleşme süreci: char) varlığıyla açıklanabilir. ÇÇ’ye nazaran ÇÇK-KOH’da ölçülen düşük kükürt miktarı bitkinin KOH kimyasal reaktifiyle kimyasal etkileşimi esnasında yapıdaki inorganik bileşenlerin kısmen çözünmesine ve bu içeriğinde uçucu bileşenler biçiminde uzaklaşmasına bağlanabilir. Bununla birlikte ÇÇK’daki tespit edilen yüksek kükürt miktarı anlamlı bulunmadığından tam olarak izah edilememiştir.

**Tablo 6.** ÇÇ, ÇÇK ve ÇÇK-KOH için belirlenen % karbon ve % kükürt değerleri

Numune	% C	%S
ÇÇ	53,280	0,155
ÇÇK	83,456	0,288
ÇÇK-KOH	74,620	0,126

ÇÇ: Çay Çalısı

ÇÇK: Karbonize Çay çalısı

ÇÇK-KOH: KOH ile aktifleştirilmiş karbonize çay çalısı

### 3.1.3. BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Dağılımı

Çeşitli malzemelerin yapısal ve yüzey özelliklerinin belirlenmesinde olduğu gibi sentezlenen aktif karbonların ölçülen yüzey alanları ve gözenek hacim ve boyutları sentezlenen bu ürünlerin karakterizasyonunda çok büyük bir öneme sahiptir. Aktif karbon ürünlerin yüzey alanı ve gözenekliliği; çıkış başlangıç maddesinin cinsi ve yapısı, kullanılan aktivasyon yöntemi ve kimyasal ajanlar, aktivasyon sıcaklığı ve süresi, tanecik boyutu vb. gibi pek çok etkene bağlı olarak değişmektedir. Başlangıç maddesinin aynı olmasına rağmen diğer parametrelerin değişmesi ile de çok farklı

özelliklerde Aktif karbonlar üretilebilir (Duman vd., 2009). Yapılan çalışmada belirlenen (-75 $\mu$ m) tanecik boyutunda ve 400°C sıcaklıkta, farklı etkileştirme oranı (Çay çalısı/kimyasal reaktif kütlece oranı) ve Karbonizasyon sürelerinde elde edilen numunelerin ölçülen BET yüzey alanı değerleri Tablo 7’de gösterilmektedir.

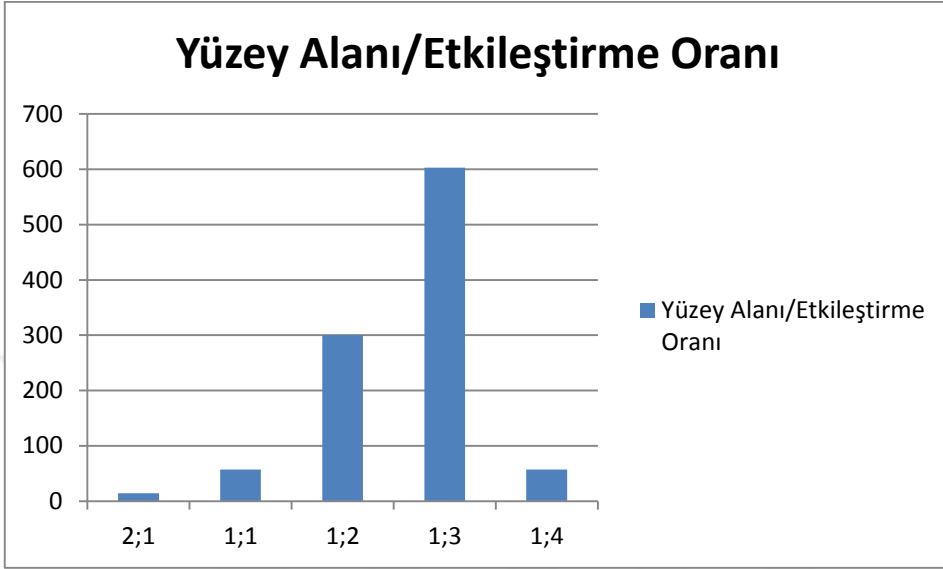
**Tablo 7.** -75 $\mu$ m’de farklı etkileştirme oranı ve karbonizasyon sürelerinde elde edilen numunelerin ölçülen BET yüzey alanı değerleri.

Boyut ( $\mu$ m)	Kimyasal Madde	Karbonizasyon Sıcaklığı(°C)	Karbonizasyon Süresi(saat)	Oran	BET Yüzey Alanı(m <sup>2</sup> /g)
-75 $\mu$ m	KOH	400	1	2: 1	14
				1: 1	57
				1: 2	300
				1: 3	603
				1: 4	54
-75 $\mu$ m	KOH	400	2	2: 1	29
				1: 1	185
				1: 2	477
				1: 3	864
				1: 4	0
-75 $\mu$ m	KOH	400	3	2: 1	78
				1: 1	197
				1: 2	563
				1: 3	625
				1: 4	92

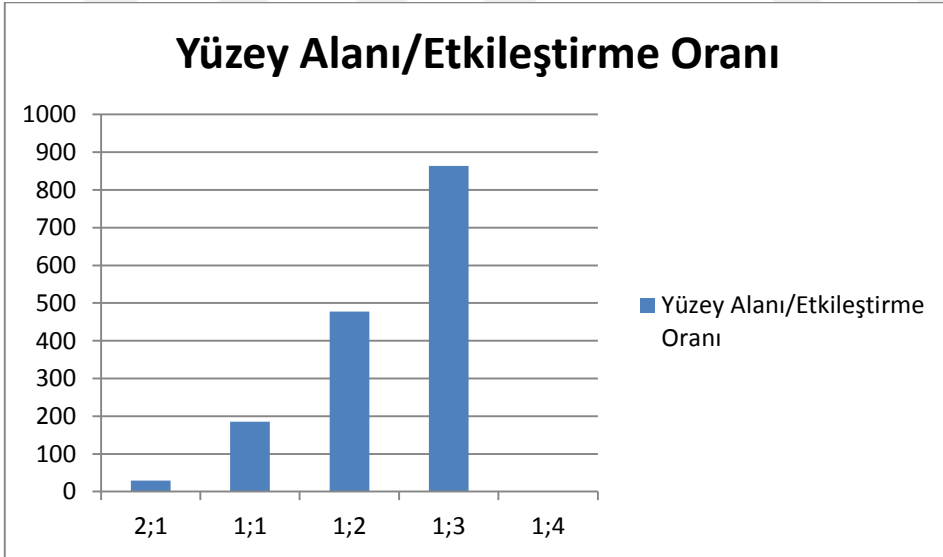
Tablo 7 incelendiğinde karbonizasyon süresi arttığında yüzey alanı değerlerinin artışı görülmektedir. Kimyasal reaktif (KOH) miktarı arttıkça da yüzey alanı değerlerinde bir artış gözlenirken en yüksek değerlerin 1/3 oranında ölçüldüğü teyit edilmektedir. Bununla birlikte Tablo 7 verileri seçilen (-75 $\mu$ m) tanecik boyutu ve 400°C sıcaklıkta, değişen kimyasal reaktif miktarının, karbonizasyon süresine kıyasla genel olarak yüzey alanı üzerinde daha belirgin değişimler meydana getirdiğini göstermekle birlikte, en yüksek yüzey alanı değeri 2 saat karbonizasyon işlemi uygulanan numune için ölçülmüştür.

-75 $\mu$ m tanecik boyutu, 400°C sıcaklıkta ve 1, 2 ve 3 saat karbonizasyon sürelerinde ölçülen yüzey alanları ile etkileştirme oranları karşılaştırıldığında, daha öncede vurguladığımız aktivasyon süresi ve kimyasal reaktif miktarı arttıkça yüzey alanı değerlerinde bir artış görüldüğü ve en iyi etkileştirme oranının ise 1/3’e karşılık geldiği teyit edilmektedir (Şekil 24-26). Bu sonuç kimyasal aktivasyon işlemlerinde işlem

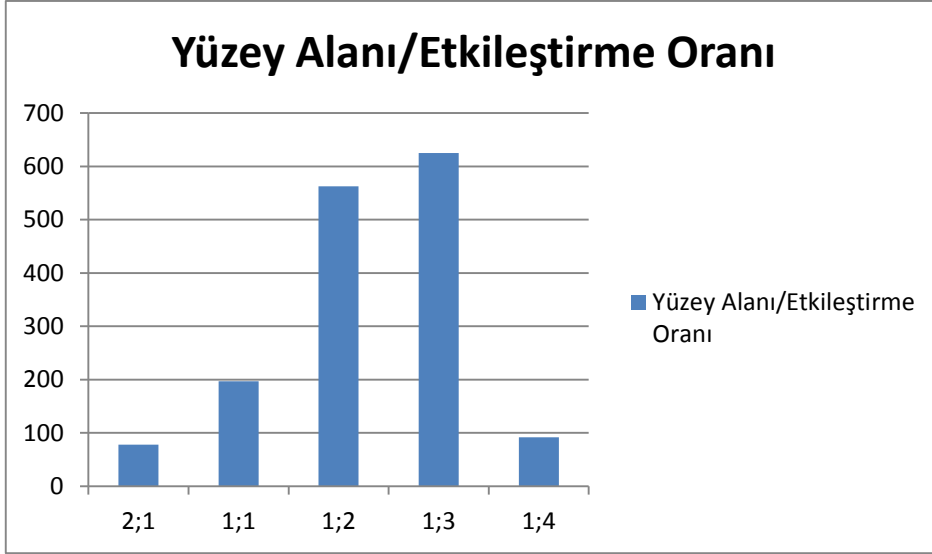
süresi ve kimyasal reaktif miktarının belli bir değere kadar artışına bağlı olarak etkileşme derecesinde bir artışın gözlenmesi, belli bir değer üzerinde de-aktivasyonun baskın olması ve yapısal bozulmaların meydana gelmesi şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 24. 400 °C'de 1 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları.



Şekil 25. 400 °C'de 2 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları.



**Şekil 26.** 400 °C'de 3 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları.

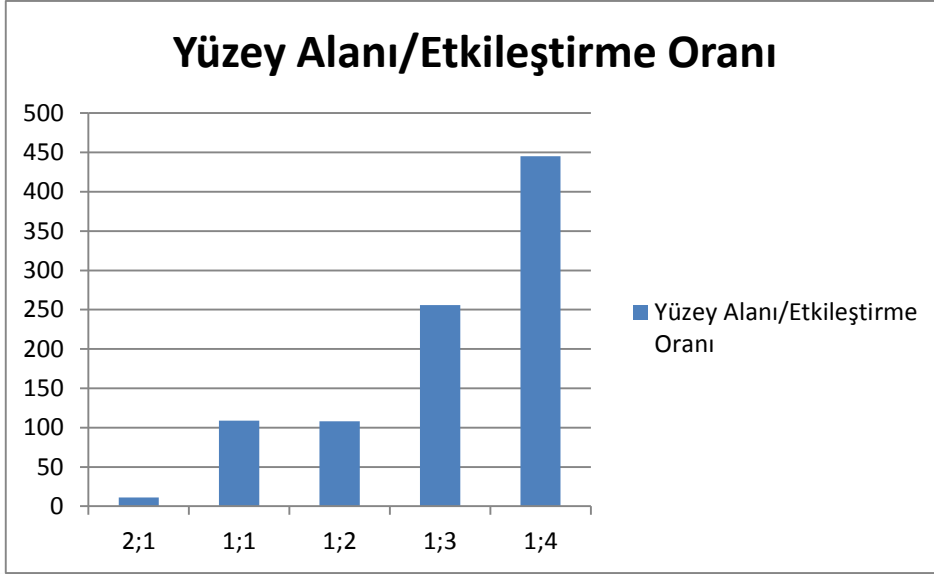
Yapılan çalışmanın (75-425 $\mu$ m) tanecik boyutunda 400°C sıcaklıkta, farklı etkileştirme oranı ve Karbonizasyon sürelerinde ölçülen BET yüzey alanı değerleri Tablo 8'de gösterilmektedir.

**Tablo 8.** 75-425  $\mu$ m'de farklı etkileştirme oranı ve karbonizasyon sürelerinde elde edilen numunelerin ölçülen BET yüzey alanı değerleri.

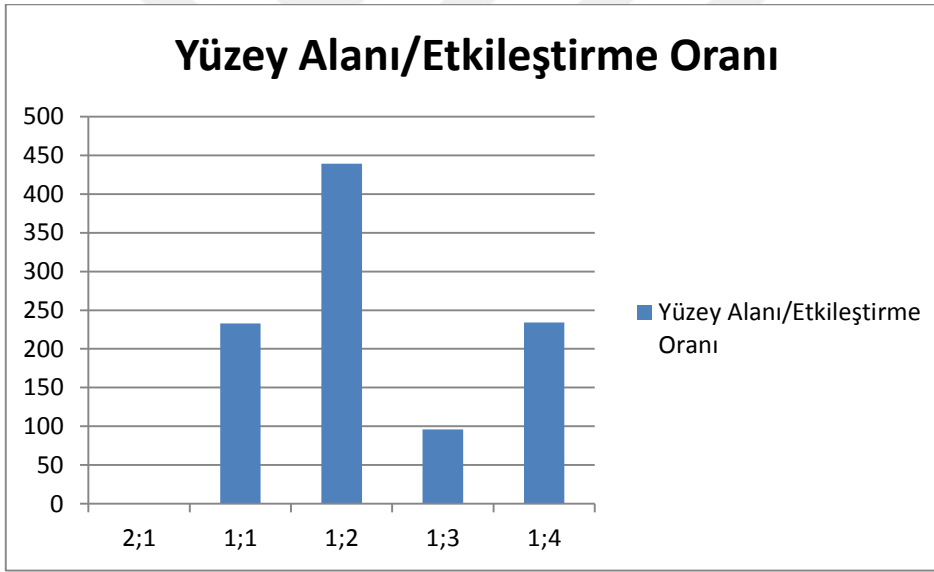
Boyut ( $\mu$ m)	Kimyasal Madde	Karbonizasyon Sıcaklığı(°C)	Karbonizasyon Süresi(saat)	Oran	BET Yüzey Alanı(m <sup>2</sup> /g)
75-425 $\mu$ m	KOH	400	1	2: 1	11
				1: 1	109
				1: 2	108
				1: 3	256
				1: 4	445
75-425 $\mu$ m	KOH	400	2	2: 1	0
				1: 1	233
				1: 2	439
				1: 3	96
				1: 4	234
75-425 $\mu$ m	KOH	400	3	2: 1	101
				1: 1	478
				1: 2	470
				1: 3	0
				1: 4	0

Tablo 8 verileri karbonizasyon süresi ve Kimyasal reaktif (KOH) miktarı arttıkça yüzey alanında belirgin bir azalma veya artışa yönelik lineer bir değişimin olmadığını

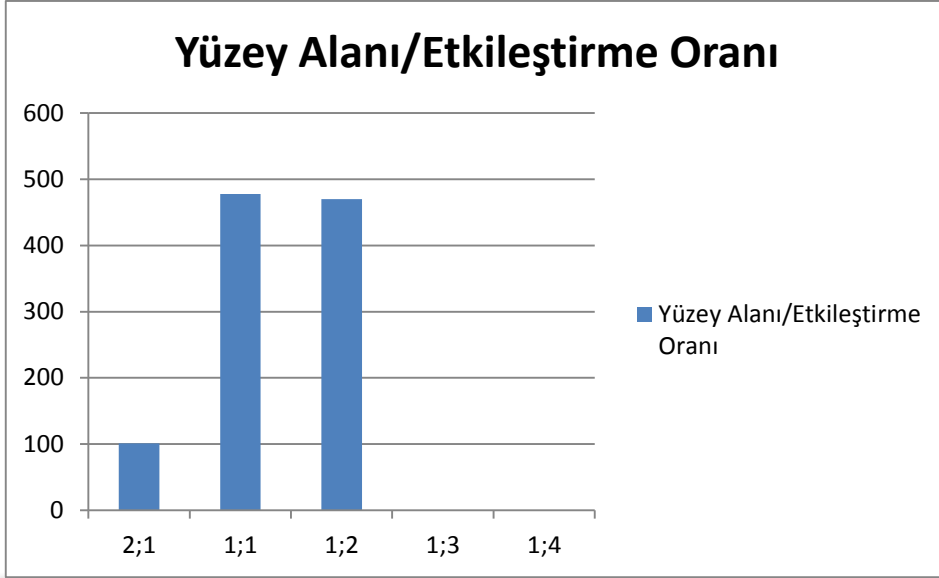
ortaya koymaktadır. 75-425µm tanecik boyutu ve 400°C sıcaklıkta 1 saat süreyle gerçekleştirilen karbonizasyon işlemi ardından elde edilen aktif karbon numunelerin yüzey alanları ile etkileştirme oranları karşılaştırıldığında kimyasal reaktif oranı artıkça yüzey alanı değerlerinde bir artışın olduğunu göstermektedir (Şekil 27). Buradan bu deneysel şartlarda belirleyici parametrenin kimyasal reaktif miktarındaki değişme olduğu söylenebilir. Aynı şekilde 75-425µm tanecik boyutu ve 400°C sıcaklıkta 2 saat süreyle gerçekleştirilen karbonizasyon işlemi ardından sentezlenen aktif karbon numunelerin yüzey alanları ve etkileştirme oranları kıyaslandığında kimyasal reaktif artışına eşlik eden keskin lineer bir değişimin olmadığı izlenmektedir (Şekil 28). Ayrıca 75-425µm tanecik boyutu ve 400°C sıcaklıkta 3 saat süreyle gerçekleştirilen karbonizasyon işlemi ardından elde edilen aktif karbon numunelerin yüzey alanları ve etkileştirme oranları değerlendirildiğinde kimyasal reaktif artışıyla yüzey alanı değerlerinde bir azalma tespit edilmektedir (Şekil 29). Çalışılan 75-425µm tanecik boyutu ve 400°C sıcaklıkta, uygulanan karbonizasyon süreleri ve etkileştirme oranlarına bakıldığında sentezlenen aktif karbonlar için ölçülen en yüksek yüzey alanının 3 saat karbonizasyon süresi ve 1/1 etkileştirme oranında elde edildiği teyit edilmektedir. Tüm bu sonuçlar 75-425µm tanecik boyutu ve 400°C sıcaklıkta özellikle uzun süreli karbonizasyon işlemiyle yüksek yüzey alanlı aktif karbonların sentezinde, uygulanan işlem süresinin yüksek etkileştirme oranlarından daha etkin olduğunu ortaya koymaktadır.



**Şekil 27.** 400 °C'de 1 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları.



**Şekil 28.** 400 °C'de 2 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları.



**Şekil 29.** 400 °C'de 3 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları.

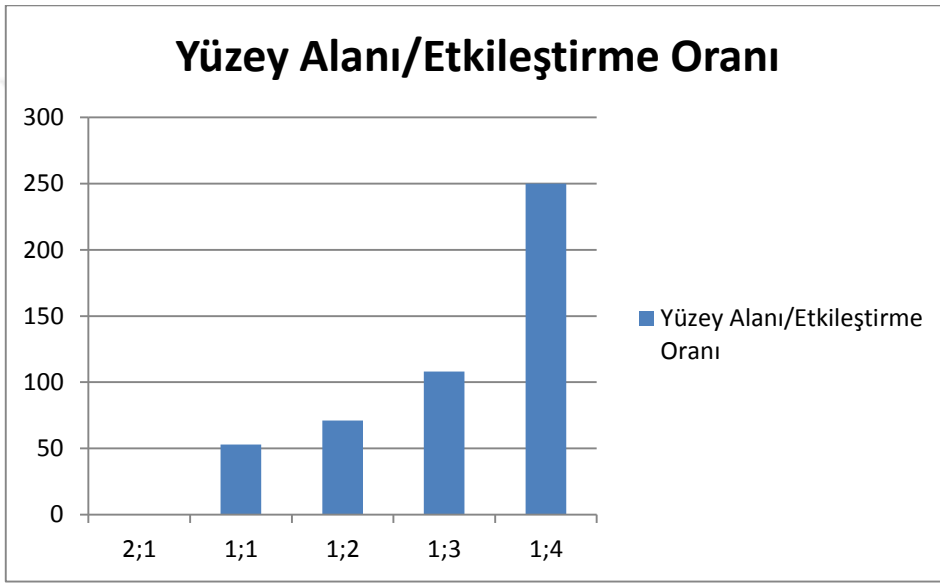
Yapılan çalışmanın (425-1000 $\mu$ m) tanecik boyutunda 400°C sıcaklıkta, farklı etkileştirme oranı ve Karbonizasyon sürelerinde ölçülen BET yüzey alanı değerleri Tablo 9'da gösterilmektedir.

**Tablo 9.** 425-1000  $\mu$ m'de farklı etkileştirme oranı ve karbonizasyon sürelerinde elde edilen numunelerin ölçülen BET yüzey alanı değerleri.

Boyut ( $\mu$ m)	Kimyasal Madde	Karbonizasyon Sıcaklığı(°C)	Karbonizasyon Süresi(saat)	Oran	BET Yüzey Alanı(m <sup>2</sup> /g)
425-1000 $\mu$ m	KOH	400	1	2: 1	0
				1: 1	53
				1: 2	71
				1: 3	108
				1: 4	250
425-1000 $\mu$ m	KOH	400	2	2: 1	20
				1: 1	267
				1: 2	345
				1: 3	604
				1: 4	0
425-1000 $\mu$ m	KOH	400	3	2: 1	141
				1: 1	12
				1: 2	382
				1: 3	0
				1: 4	0

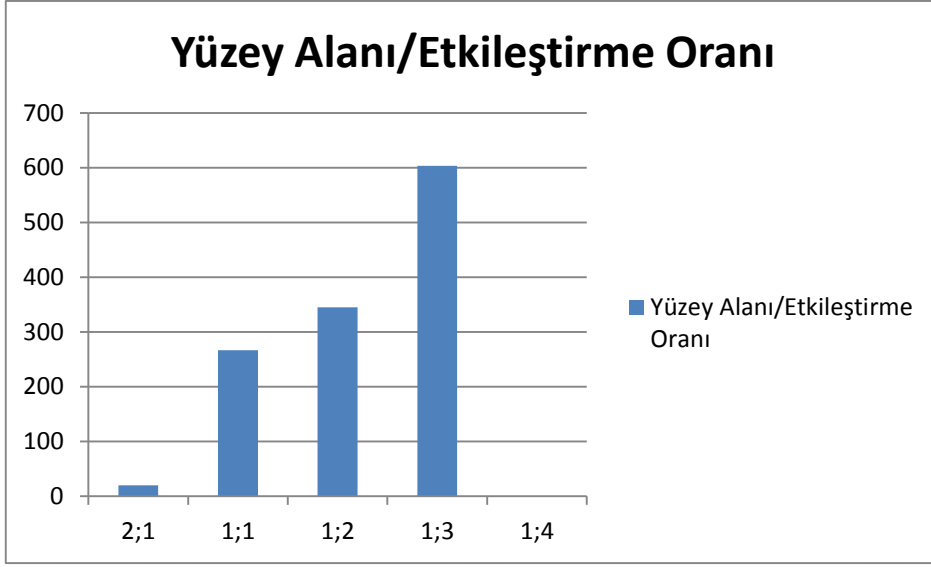
Tablo 9 verileri karbonizasyon süresi (1-2 saat için) ve Kimyasal reaktif (KOH) miktarı arttıkça yüzey alanlarında bir artışın gözlemlendiğini ortaya koymaktadır.

Karbonizasyon süresi aynı deneysel şartlarda 3 saate çıktığında ise lineer olmasa da yüzey alanlarında bir düşüşle karşılaşmaktadır. 425-1000 $\mu$ m tanecik boyutu ve 400°C sıcaklıkta 1 ve 2 saat süreyle gerçekleştirilen karbonizasyon işleminin ardından sentezlenen aktif karbon numunelerin yüzey alanları ile etkileştirme oranları karşılaştırıldığında kimyasal reaktif oranı artıkça yüzey alanı değerlerinde bir artışın görülmesi ve karbonizasyon süresi daha da artırıldığında bu eğilimin devam etmemesi uzun sürelerde etkileşme derecesinde bir azalmanın olduğu şeklinde yorumlanabilir (Şekil 30-32).

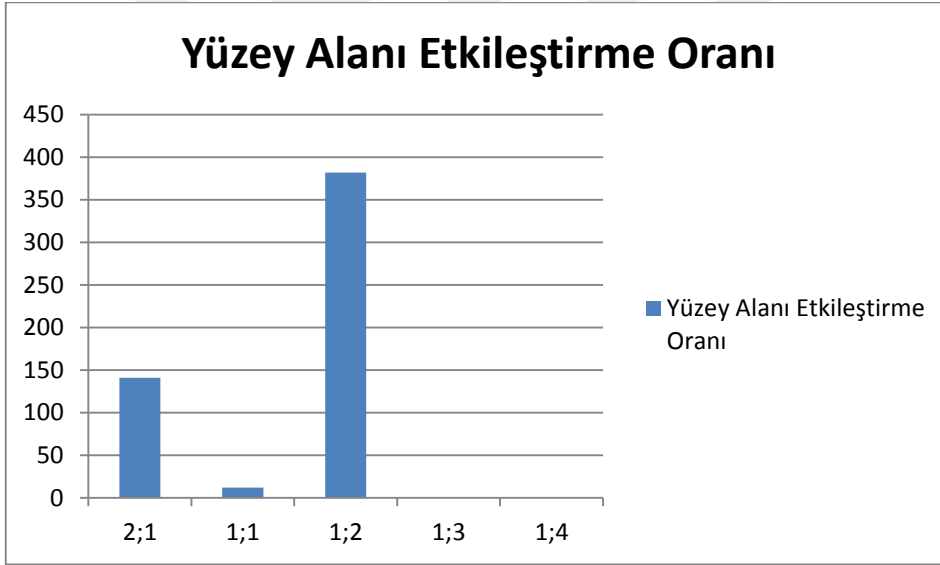


**Şekil 30.** 400 °C'de 1 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları.





**Şekil 31.** 400 °C'de 2 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları.



**Şekil 32.** 400 °C'de 3 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları.

Buraya kadar ifade edilen tüm sonuçlar ışığında, 400°C'de uygulanan tanecik boyutlarında ve karbonizasyon sürelerinde, genel olarak çay çalısı/ kimyasal reaktif oranı 1/3 kadar azalmasına bağlı olarak yüksek yüzey alanları, bundan sonraki daha da düşük oranlarda ise düşük yüzey alanları belirlenmiştir. Buradan bu uygulanan şartlarda çay çalısından kimyasal aktivasyonla aktif karbon sentezinde, kimyasal reaktif miktarının belirleyici rol oynadığı sonucu çıkartılabilir. Ayrıca 400°C sıcaklıkta farklı tanecik boyutlarının sentezlenen aktif karbon ürünlerin yüzey alanları üzerindeki etkileri

incelendiğinde, -75µm tanecik boyutunda daha yüksek yüzey alanlı aktif karbonların elde edilebildiği görülmektedir. Ayrıca bu tanecik boyutu ve sıcaklıkta, 1/3 etkileştirme oranı ve 2 saat Karbonizasyon süresinde sentezlenen aktif karbon ürün için en yüksek yüzey alanı değerine ulaşılması da bu sonucu desteklemektedir.

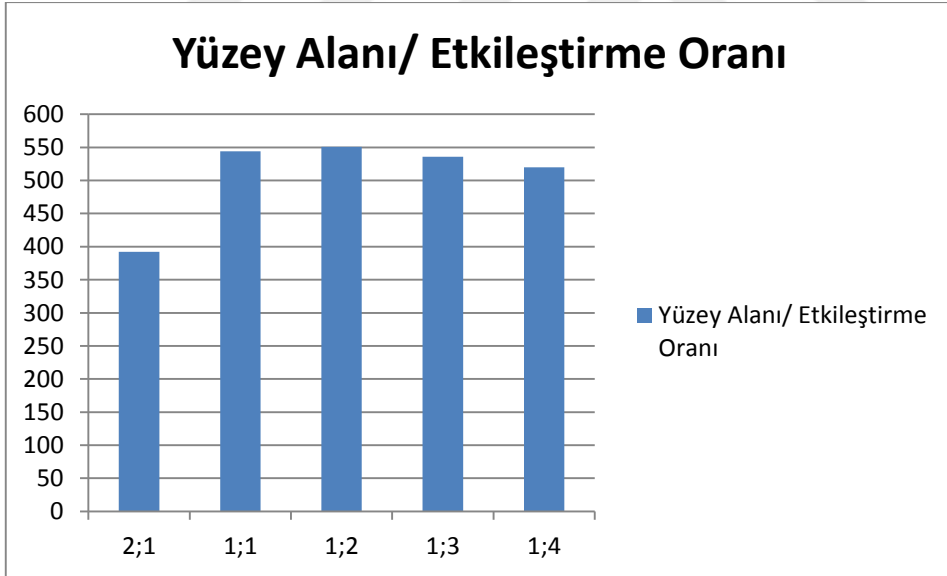
Yine bu çalışmada belirlenen (-75µm) tanecik boyutunda ve 500°C sıcaklıkta, farklı etkileştirme oranı ve Karbonizasyon sürelerinde ölçülen BET yüzey alanı değerleri de Tablo 10'da sunulmuştur.

**Tablo 10.** -75 µm 500 °C 'de farklı etkileştirme oranı ve karbonizasyon sürelerinde elde edilen numunelerin ölçülen BET yüzey alanı değerleri

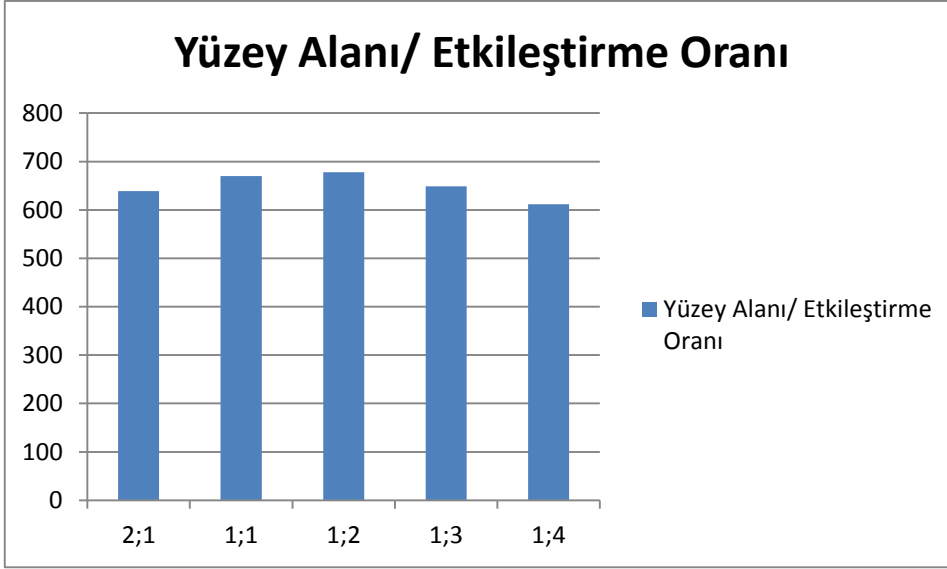
Boyut (µm)	Kimyasal Madde	Karbonizasyon Sıcaklığı(°C)	Karbonizasyon Süresi(saat)	Oran	BET Yüzey Alanı(m <sup>2</sup> /g)
-75µm	KOH	500	1	2: 1	392
				1: 1	544
				1: 2	551
				1: 3	536
				1: 4	520
-75µm	KOH	500	2	2: 1	639
				1: 1	670
				1: 2	678
				1: 3	649
				1: 4	612
-75µm	KOH	500	3	2: 1	701
				1: 1	779
				1: 2	789
				1: 3	763
				1: 4	-----

Tablo 10'daki verileri ilk etapta incelendiğinde sentezlenen aktif karbonlar için karbonizasyon süresinin uzamasıyla daha büyük yüzey alanlarına erişildiği görülmektedir. Ayrıca karbonizasyon süresi 1saatten 3 saate çıkarıldığında yüzey alanlarında %40' lara varan artışları gösteren bu veriler, etkileşme süresinin aktif karbon ürünlerin etkin yüzey özelliklerinin elde edilmesindeki önemini açıkça ortaya koymaktadır. Tüm karbonizasyon sürelerinde ise çay çalısı/ kimyasal reaktif oranının azalmasıyla yüzey alanların yükseldiği (1/1 ve 1/2), 1/3 ve daha üzeri oranlarda ise zıt bir şekilde yüzey alanlarında azalmalar tespit edilmektedir. -75µm tanecik boyutu ve 500°C sıcaklıkta ve farklı sürelerde gerçekleştirilen karbonizasyon işlemlerinin ardından sentezlenen aktif karbon numunelerin yüzey alanları ile etkileştirme oranları

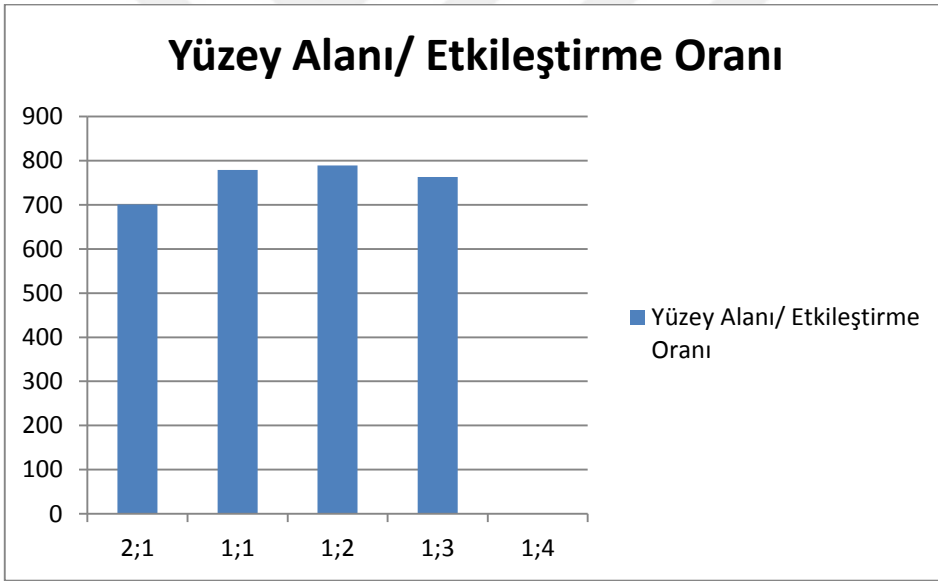
karşılaştırıldığında 1/3 kadar artan kimyasal reaktif oranıyla yüzey alanı değerlerinde bir artışın görülmesi ve uzun karbonizasyon sürelerinin bu artış eğilimine katkı sağlaması, mevcut deneysel şartlarda büyük miktar kimyasal reaktifin özellikle bitkinin selülozik yapısına zarar vererek aktif karbon etkin gözenek oluşumunu olumsuz etkilediğine atfedilebilir (Şekil 33-35). Tüm bu veriler ışığında -75µm tanecik boyutu ve 500°C sıcaklıkta, farklı karbonizasyon zamanı ve etkileşme oranlarını içeren deneysel şartlarda üretilen aktif karbonlar için en yüksek yüzey alanı değeri, 3 saat karbonizasyon süresi ve 1/2 (çay çalısı/ kimyasal reaktif oranı) etkileşme oranında elde edildiğini teyit etmektedir. Bunlara ilaveten deneysel veriler -75µm tanecik boyutu ve 500°C sıcaklıkta, 3 saat karbonizasyon süresi ve farklı etkileştirme oranlarında genel olarak birbirine yakın ve yüksek yüzey alanlı aktif karbon ürünlerin sentezlendiğini göstermektedir. Bu sonuç özellikle -75µm tanecik boyutu kullanıldığında, artan karbonizasyon sıcaklığı ve süresinde, etkin özelliklere sahip aktif karbon ürünlerin elde edilebileceğini açıkça teyit etmektedir.



**Şekil 33.** 500 °C'de 1 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları.



**Şekil 34.** 500 °C'de 2 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları.



**Şekil 35.** 500 °C'de 3 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları.

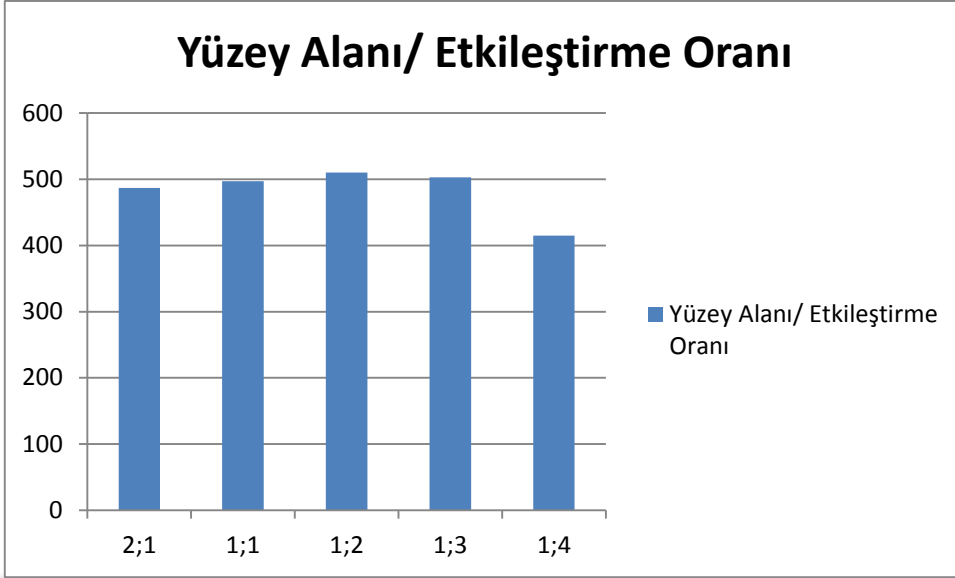
Yapılan çalışmanın bu bölümünde belirlenen (75-425µm) tanecik boyutunda ve 500°C sıcaklıkta, farklı etkileştirme oranı ve Karbonizasyon sürelerinde ölçülen BET yüzey alanı değerleri Tablo 11'de verilmiştir.

Tablo 11 verilerine de genel olarak bakıldığında sentezlenen aktif karbonlar için karbonizasyon süresinin uzamasıyla ve farklı karbonizasyon sürelerinde ise çay çalısı/ kimyasal reaktif oranının azalmasıyla daha büyük yüzey alanlarına erişildiği tespit

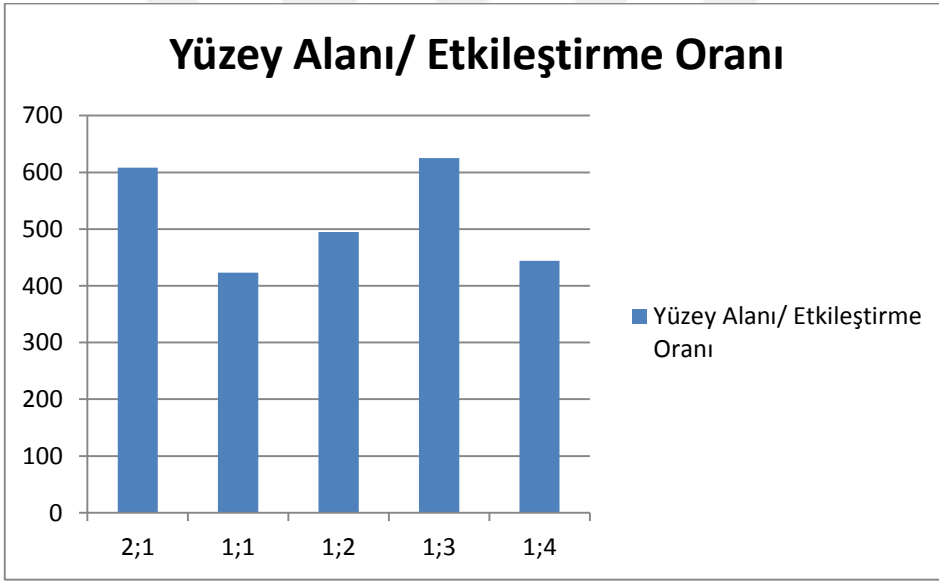
edilmektedir. 75-425 $\mu$ m tanecik boyutu ve 500°C sıcaklıkta, 1 ve 3 saat süreyle gerçekleştirilen karbonizasyon işlemlerinin ardından elde edilen aktif karbon numunelerin yüzey alanları ile etkileştirme oranları karşılaştırıldığında çay çalısı/ kimyasal reaktif oranın 1/3 kadar azalmasıyla yüzey alanların yükseldiği, 2 saatlik karbonizasyon süresinde ise bu artışın 1/4 oranına kadar devam ettiği izlenmektedir (Şekil 36-38). Aynı zamanda bu tablo verileri -75 $\mu$ m tanecik boyutunda olduğu gibi belirlenen bu deneysel şartlarda da aktif karbon ürünler için ulaşılan en yüksek yüzey alanı değerinin 3 saat karbonizasyon süresi ve 1/2 (çay çalısı/ kimyasal reaktif oranı) etkileştirme oranında ölçüldüğünü ortaya koymaktadır. Burada da 500°C sıcaklıkta yüksek miktardaki kimyasal reaktifin aktif karbon etkin gözenek oluşumunu olumsuz etkilediği sonucu çıkartılabilir.

**Tablo 11.** 75-425  $\mu$ m 500 °C 'de farklı etkileştirme oranı ve karbonizasyon sürelerinde elde edilen numunelerin ölçülen BET yüzey alanı değerleri.

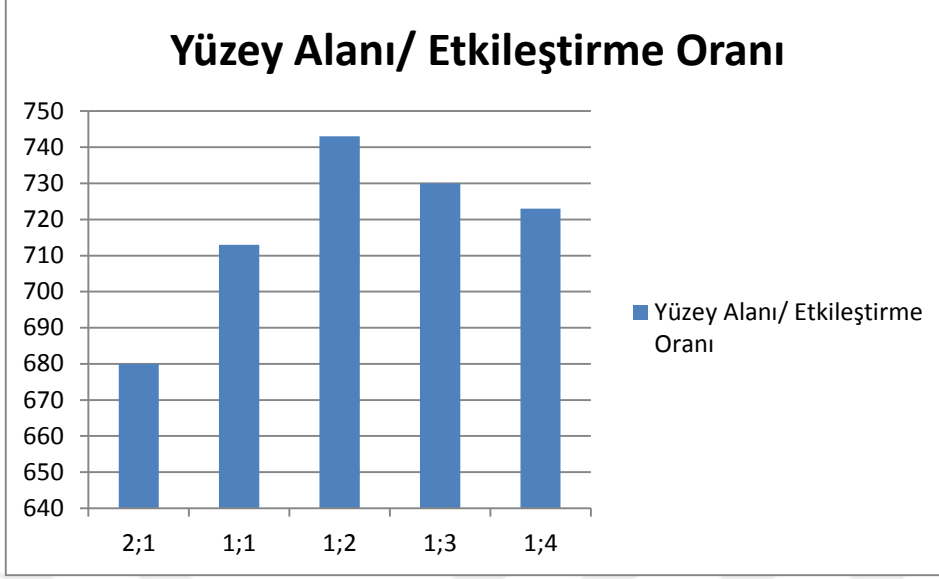
Boyut ( $\mu$ m)	Kimyasal Madde	Karbonizasyon Sıcaklığı(°C)	Karbonizasyon Süresi(saat)	Oran	BET Yüzey Alanı(m <sup>2</sup> /g)
75-425 $\mu$ m	KOH	500	1	2: 1	486
				1: 1	497
				1: 2	510
				1: 3	503
				1: 4	415
75-425 $\mu$ m	KOH	500	2	2: 1	608
				1: 1	423
				1: 2	495
				1: 3	625
				1: 4	444
75-425 $\mu$ m	KOH	500	3	2: 1	680
				1: 1	713
				1: 2	743
				1: 3	730
				1: 4	723



**Şekil 36.** 500 °C'de 1 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları.



**Şekil 37.** 500 °C'de 2 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları.



**Şekil 38.** 500 °C'de 3 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları.

Yapılan çalışmanın bu bölümünde belirlenen (425-1000 $\mu$ m) tanecik boyutunda ve 500°C sıcaklıkta, farklı etkileştirme oranı ve Karbonizasyon sürelerinde ölçülen BET yüzey alanı değerleri Tablo 12'de gösterilmiştir. Tablo 12 verileri genel olarak ele alındığında sentezlenen aktif karbonlar için karbonizasyon süresinin uzamasına ve farklı karbonizasyon sürelerinde ise çay çalısı/ kimyasal reaktif oranının azalmasına daha yüksek yüzey alanlarının eşlik ettiği izlenmektedir.

**Tablo 12.** 425-1000 µm 500 °C 'de farklı etkileştirme oranı ve karbonizasyon sürelerinde elde edilen numunelerin ölçülen BET yüzey alanı değerleri.

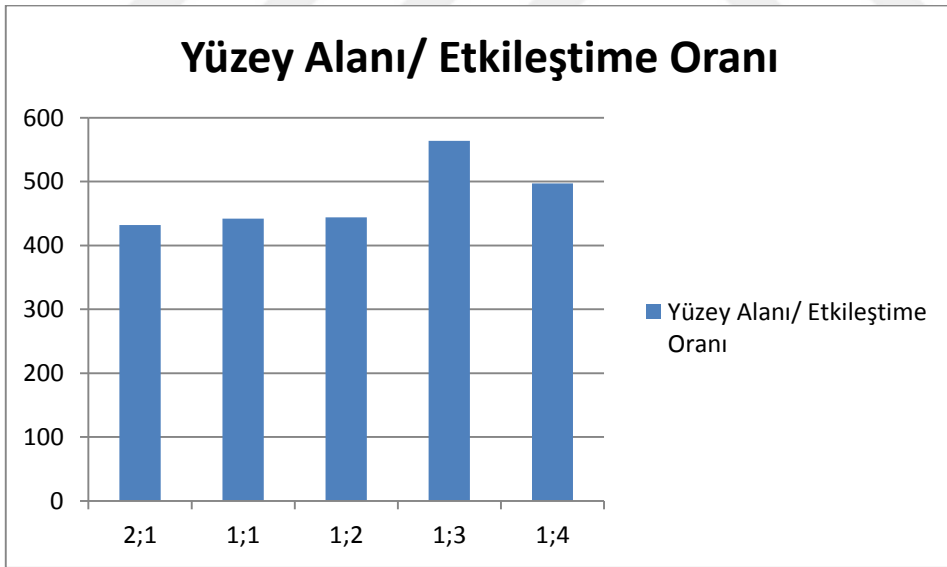
Boyut (µm)	Kimyasal Madde	Karbonizasyon Sıcaklığı(°C)	Karbonizasyon Süresi(saat)	Oran	BET Yüzey Alanı(m <sup>2</sup> /g)
425-1000µm	KOH	500	1	2: 1	432
				1: 1	442
				1: 2	444
				1: 3	564
				1: 4	497
425-1000µm	KOH	500	2	2: 1	541
				1: 1	593
				1: 2	604
				1: 3	392
				1: 4	-----
425-1000µm	KOH	500	3	2: 1	651
				1: 1	676
				1: 2	704
				1: 3	603
				1: 4	633

425-1000µm tanecik boyutu ve 500°C sıcaklıkta, 1 saat süreyle gerçekleştirilen karbonizasyon işlemlerinin ardından elde edilen aktif karbon numunelerin yüzey alanları ile etkileştirme oranları karşılaştırıldığında çay çalısı/ kimyasal reaktif oranının 1/4' e kadar azalmasıyla yüzey alanların yükseldiği, 2 ve 3 saatlik karbonizasyon sürelerinde ise bu artış 1/2 oranından sonra azalmaya döndüğü görülmektedir (Şekil 39-41). Bu sonuçlar da 500°C sıcaklıkta belli miktardaki kimyasal reaktifin ve etkileşme süresinin aktif karbon etkin gözenek oluşumunda etkilediği olduğunu gözler önüne sermektedir. Ayrıca bu tablo verileri 425-1000µm tanecik boyutu ve 500°C sıcaklıkta, farklı etkileştirme oranı ve Karbonizasyon sürelerinde sentezlenen aktif karbon ürünler için ulaşılan en yüksek yüzey alanı değerinin 3 saat karbonizasyon süresi ve 1/2 (çay çalısı/ kimyasal reaktif oranı) etkileşme oranında ölçüldüğünü göstermektedir. Bunlara ilaveten 400°C sıcaklıkta olduğu gibi 500°C sıcaklıkta da farklı tanecik boyutlarının sentezlenen aktif karbon ürünlerin yüzey alanları üzerindeki etkileri dikkate alındığında, -75µm tanecik boyutunda daha yüksek yüzey alanlı aktif karbonların sentezlenebildiği görülmektedir.

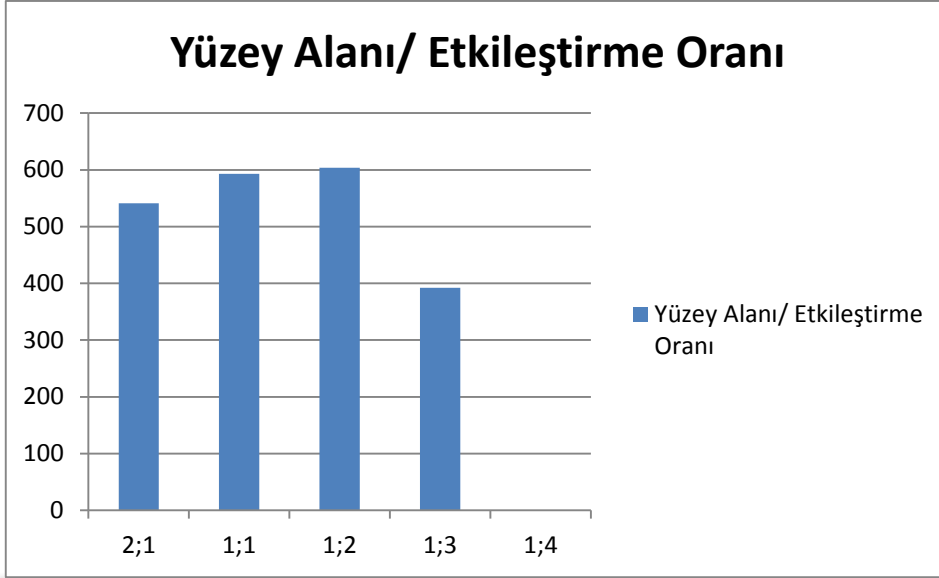
Tanecik boyutu -75µm seçildiğinde, 400 ve 500°C sıcaklıklarda farklı karbonizasyon süreleri ve etkileştirme oranlarının uygulanarak sentezlenen aktif



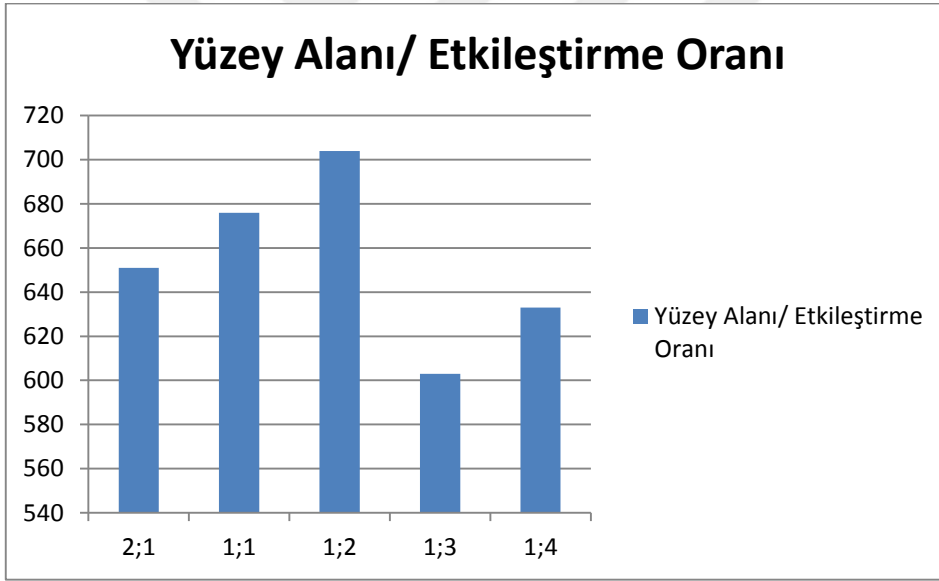
karbonların yüzey alanları karşılaştırıldığında ise, 400°C'de 2 saat karbonizasyon süresi ve 1/3 etkileştirme oranında sentezlenmiş numunenin yüzey alanı değeri 864m<sup>2</sup>/g ölçülürken, 500°C'de 3 saat karbonizasyon süresi ve 1/2 etkileştirme oranında ise 789 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Düşük sıcaklık ve karbonizasyon süresinde daha büyük yüzey alanı değerinin elde edilmesi enerji sarfiyatı açısından avantaj sağlamakla birlikte, diğer çalışma şartlarında daha az miktarda kimyasal reaktif kullanarak bu yüzey alanına yakın bir değer elde edilmesi de kimyasal madde kullanımından doğabilecek maddi ve teknik içerikli olumsuz şartların daha kolay bertaraf edilmesi açısından ayrı bir öneme sahiptir. Ayrıca kaliteli aktif karbonların yapısal ve yüzey özelliklerini yansıtan yüzey alanları, gözenek türleri, alanları ve hacimleri, ve toplam gözenek hacimleri değerlerinin hesaplanmasında kullanılan adsorpsiyon izoterm türleri ve bununla ilişkili Brunauer, Emmett, Teller (BET) doğrusu ve BET C sabiti verilerinin anlamlı ve en ideal verilerden oluşması istendiğinden, bu bağlamda 500°C'de 3 saat karbonizasyon süresi ve 1/2 etkileştirme oranında sentezlenen aktif karbonda bu verilerin beklentiyi en iyi şekilde karşıladığı teyit edilmektedir.



**Şekil 39.** 500 °C'de 1 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları.



**Şekil 40.** 500 °C'de 2 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları.

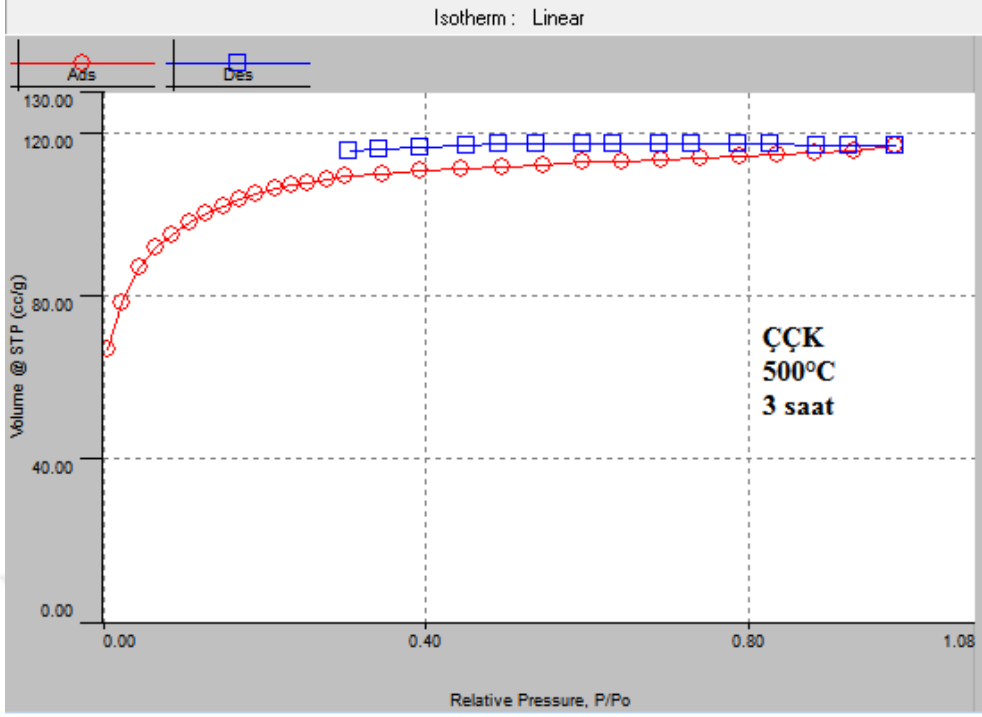


**Şekil 41.** 500 °C'de 3 saat karbonizasyon işlemi ile elde edilen numunelerin BET yüzey alanı/etkileştirme oranı sonuçları.

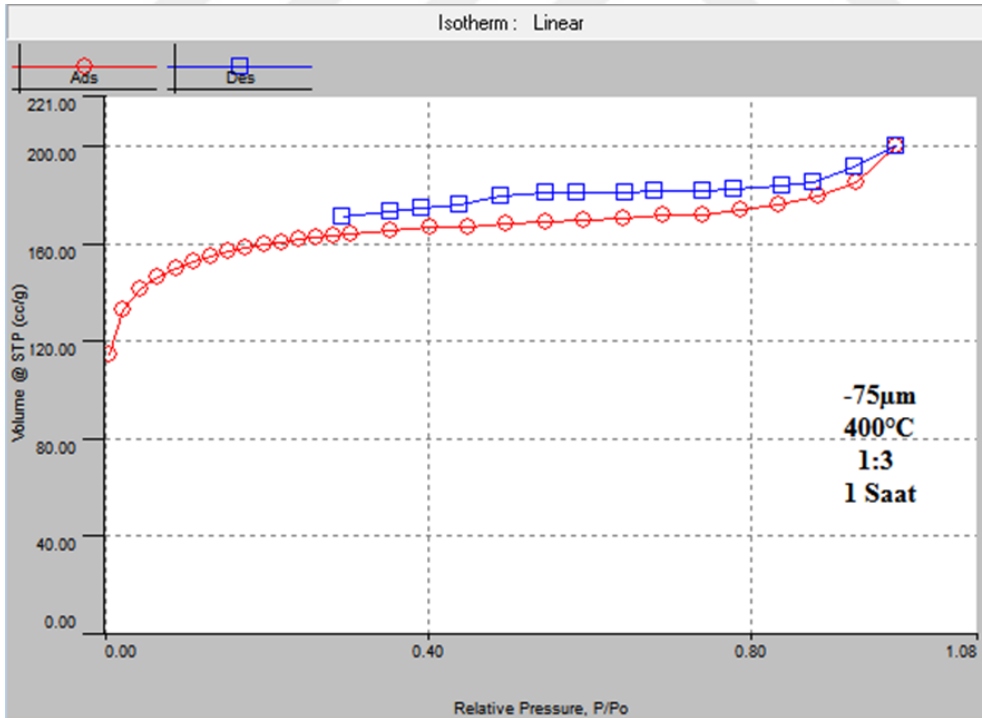
Yapılan çalışmada farklı tanecik boyutları, sıcaklıklar, etkileştirme oranları ve Karbonizasyon sürelerinde sentezlenen aktif karbonlara ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerin bazıları aşağıda verilmiştir (Şekil 42-59). Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri üzerinden sentezlenen numunelerin yüzey özellikleri ve gözenekliliği hakkında yorumlar yapabilmek mümkündür. Belirlenen tüm deneysel adsorpsiyon izotermlerin hem tür I hem de tür IV adsorpsiyon izotermlerinin özelliklerini birlikte yansıttığı görülmektedir. Bu durum adsorbe olan gazın düşük bağıl denge basınçlarda

(bağıl denge basıncı  $P/P^0$ ,  $P$ : denge basıncı ve  $P^0$ : adsorplanan madde sıvısının sabit tutulan adsorpsiyon sıcaklığındaki buhar basıncı) mikrogözenekleri (tür I) ve yüksek bağıl denge basınçlarda ise mezogözenekleri (tür IV) doldurması şeklinde yorumlanabilir. Genelde aktif karbonların farklı boyut ve genişliklerde gözenekleri birlikte barındırdığı dikkate alındığında, bu adsorpsiyon izoterm şekilleri sentezlenen aktif karbonların gözenek yapısının büyük oranda mikrogözenek ve küçük oranda mezogözeneklerden oluştuğu sonucunu açıkça teyit etmektedir. Ayrıca aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde görülen histerezisler (gözeneklerin dolması ve boşalmasının farklı biçimde olması yani adsorpsiyon desorpsiyon olaylarının farklı yollar üzerinden gerçekleşmesini temsil eder) tür IV adsorpsiyon izotermelerinin karakteristik bir özelliği olması yanında, bu adsorpsiyon histerezis eğrilerinin biçimleri de gözenek şekilleri hakkında bilgiler sunmaktadır (S. Lowell vd., 2004). Genelde sentezlenen aktif karbonlara ait adsorpsiyon histerezis eğrileri ( $H_4$ ) dar yarıklı gözenek bir yapıyı karakterize etmektedir.

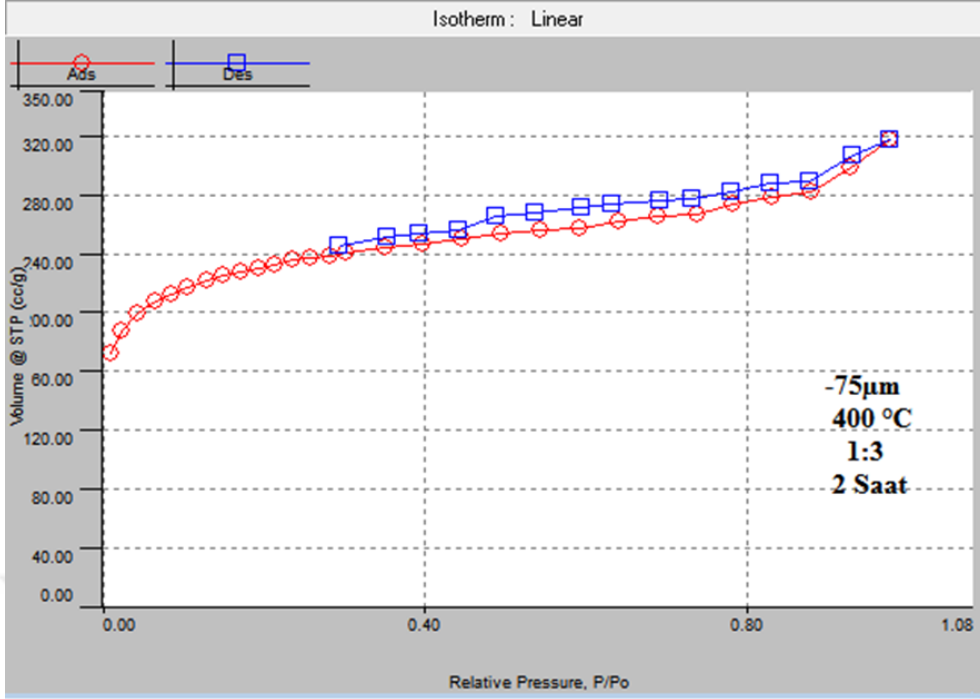
Farklı tanecik boyutları, sıcaklıklar, etkileştirme oranları ve Karbonizasyon süreleri açısından adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri genel olarak incelendiğinde sentezlenmiş aktif karbonlar için özellikle  $-75\mu\text{m}$  tanecik boyutu için yukarıda bahsedilen yapısal yüzey özellikleri daha iyi temsil edilmektedir. Bu tanecik boyutunda  $500^\circ\text{C}$ 'de 3 saat karbonizasyon süresi ve  $1/2$  etkileştirme oranında sentezlenmiş aktif karbonun büyük oranda (ÇÇK-KOH) tür I ve küçük oranda tür IV adsorpsiyon izotermelerinin özelliklerini barındıran adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, bu izoterm şeklinin ortaya koyduğu ağırlıklı mikrogözeneklerden ve çok az oranda mezogözeneklerden oluşmuş gözenekli yapı bu temsil için çok çarpıcı bir örnek olarak alınabilir (Şekil 53). Aynı deneysel şartlarda sadece karbonizasyona tabi tutulmuş numune ise (ÇÇK) gözenek yapısı ile ÇÇK-KOH'ya benzer özellikler taşımasına rağmen, gözeneklerin oluşması ve gelişmesi ve buna bağlı olarak gözenek sayılarının artması açısından oldukça yetersiz kalmaktadır (Şekil 42).



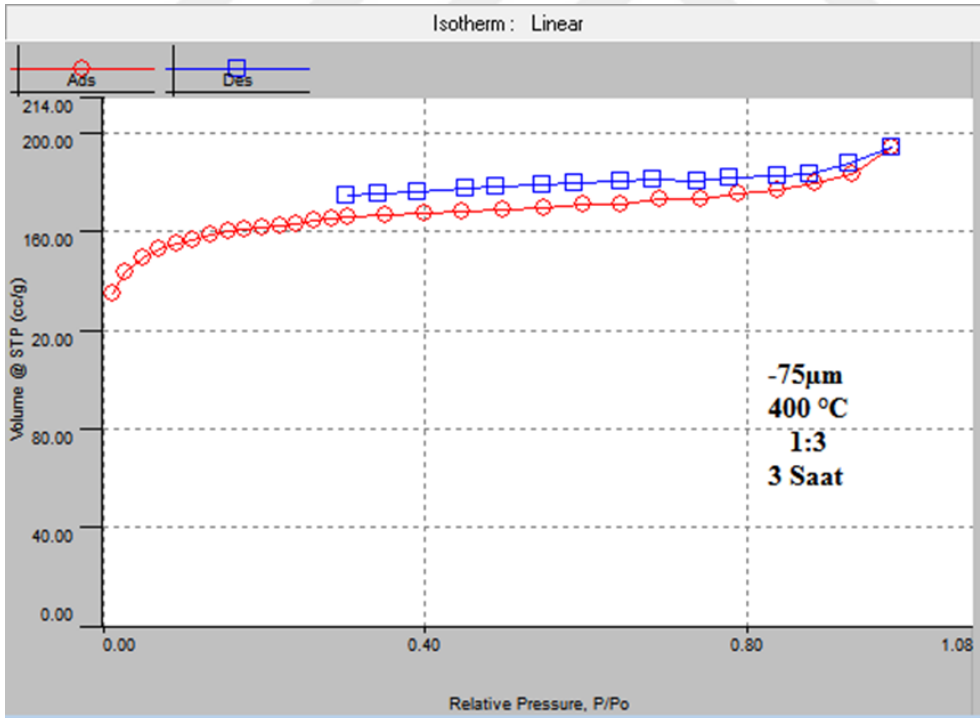
Şekil 42. 500°C’de 3 saat karbonizasyona tabi tutulmuş karbonize çay çalısının (ÇÇK) adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



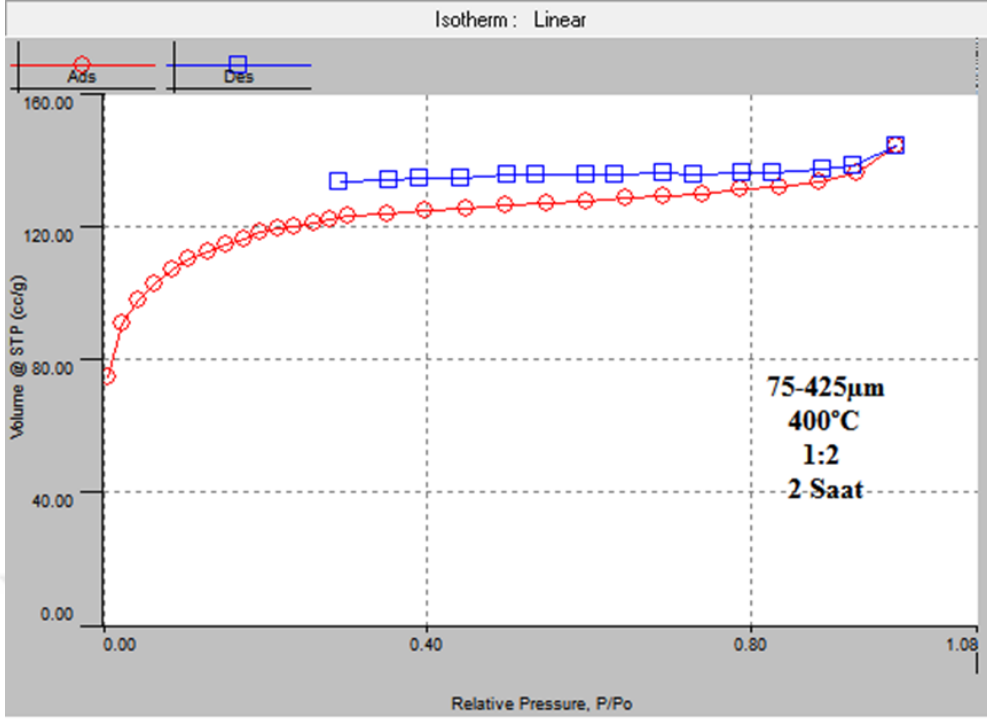
Şekil 43. -75 µm 400°C’de 1 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



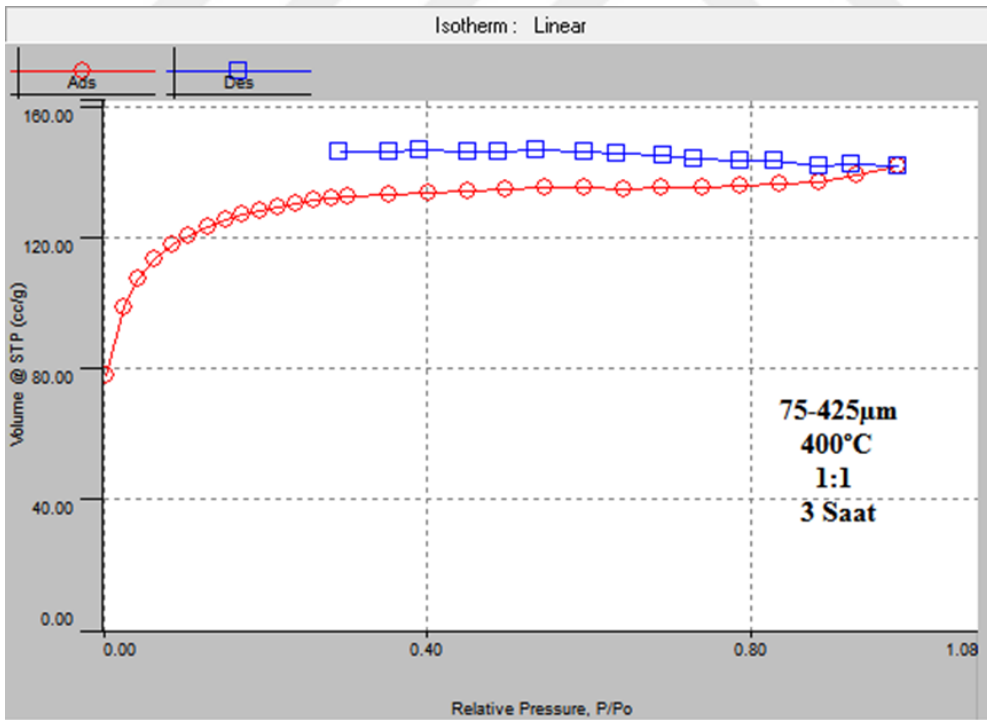
Şekil 44. -75 μm 400°C'de 2 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



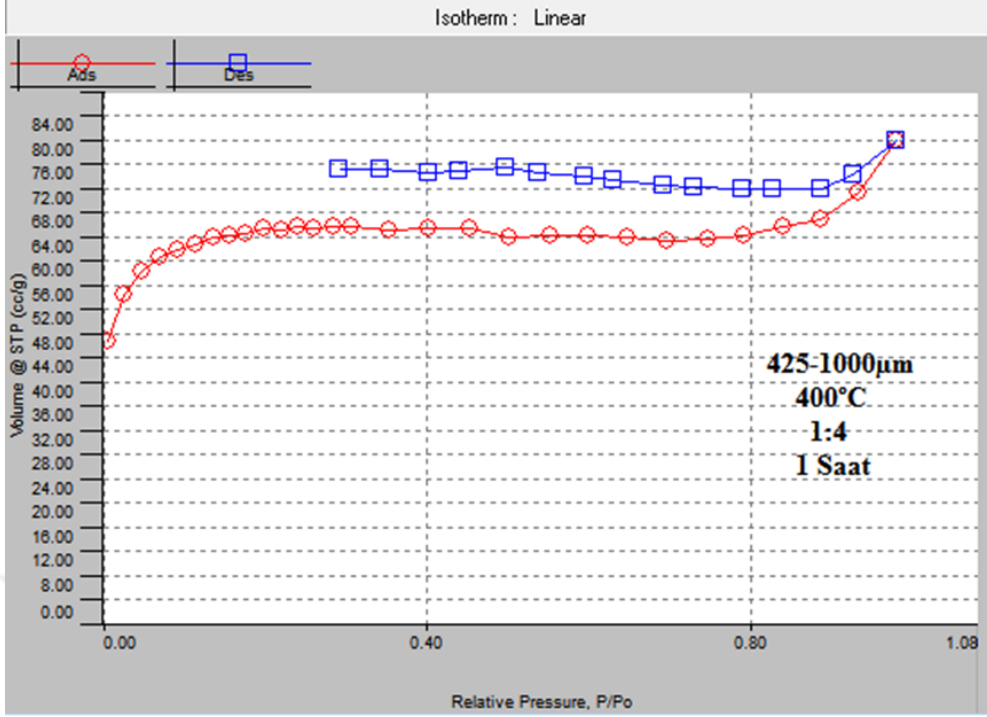
Şekil 45. -75 μm 400°C'de 3 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



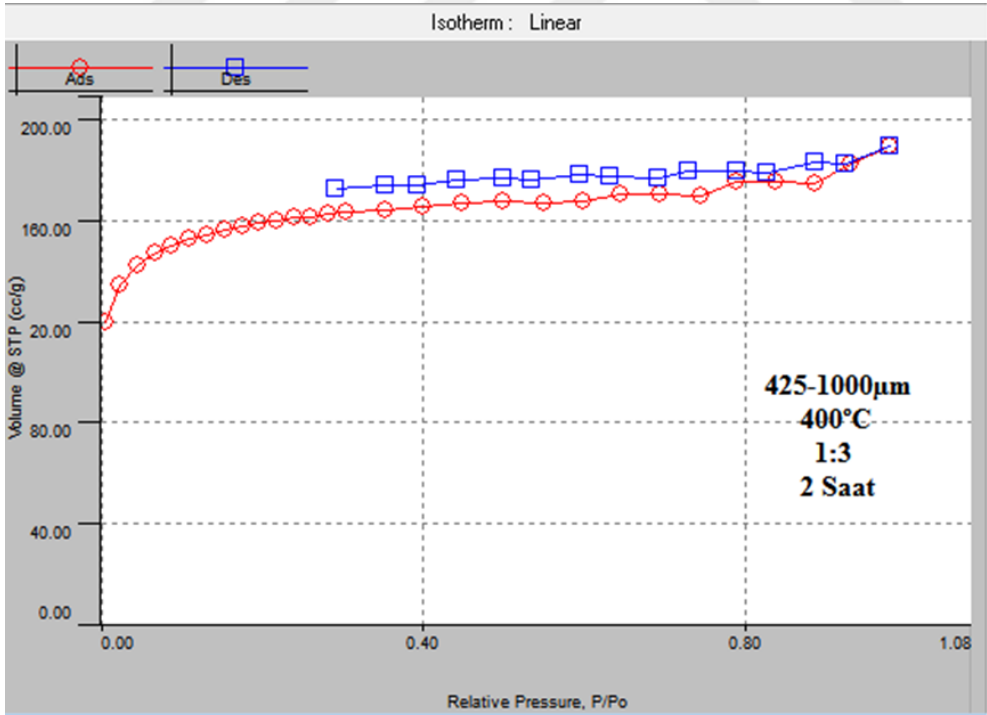
Şekil 46. 75-425  $\mu$ m 400°C'de 2 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



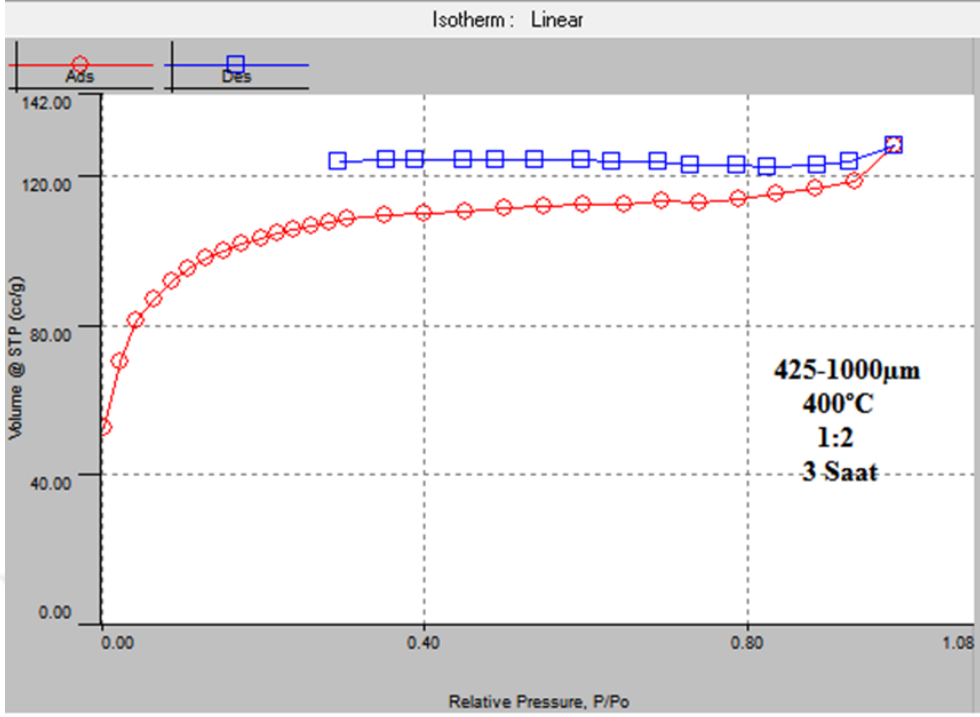
Şekil 47. 75-425  $\mu$ m 400°C'de 3 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



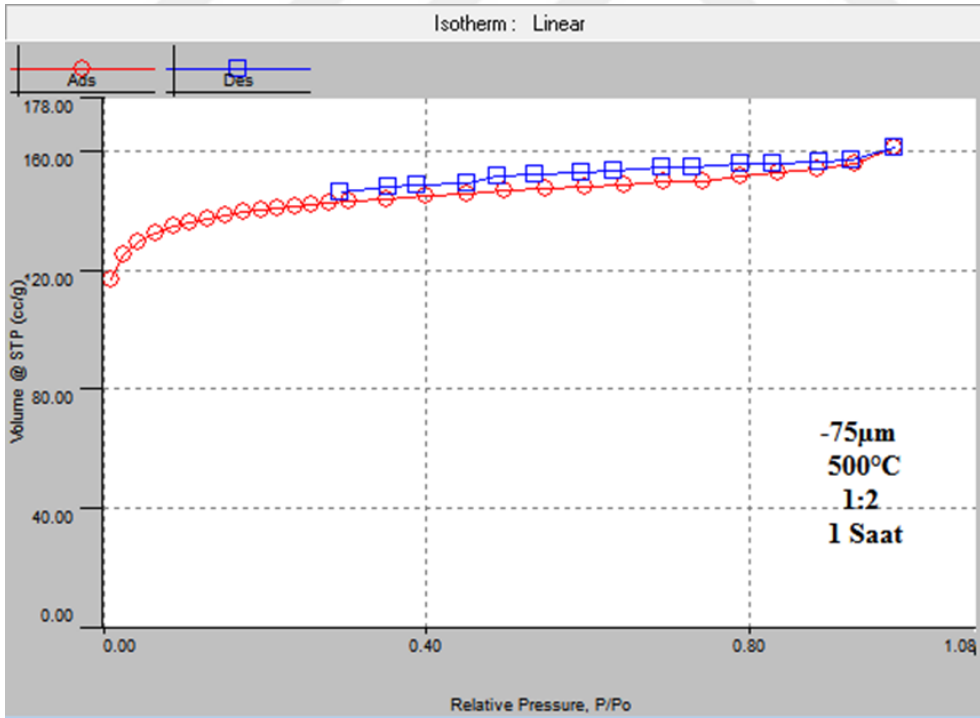
Şekil 48. 425-1000  $\mu\text{m}$  400°C'de 1 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



Şekil 49. 425-1000  $\mu\text{m}$  400°C'de 2 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

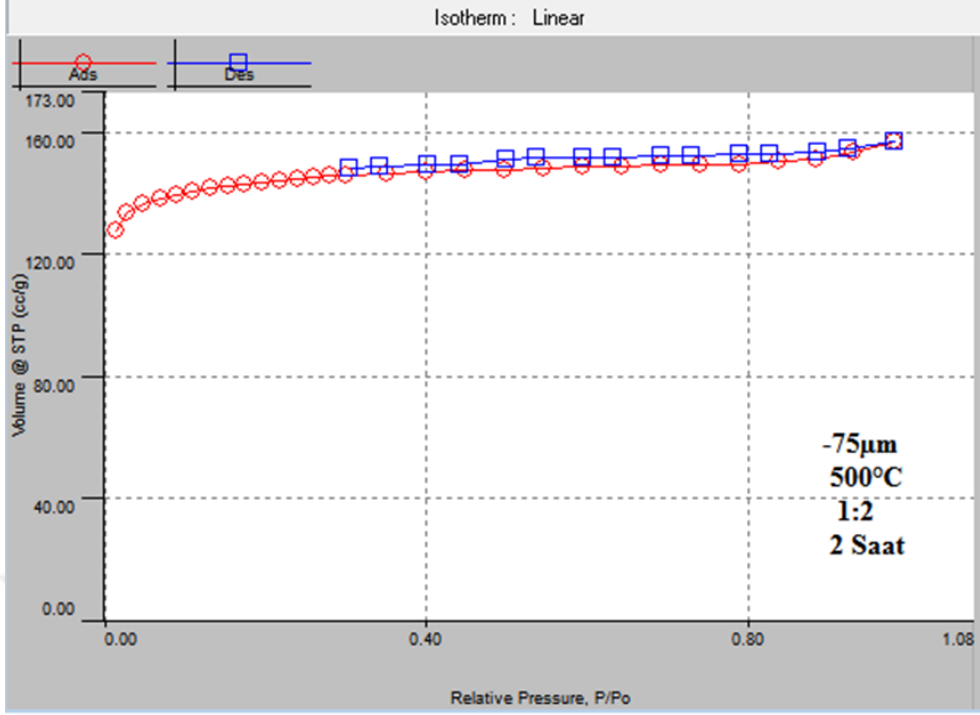


Şekil 50. 425-1000  $\mu\text{m}$  400°C'de 3 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

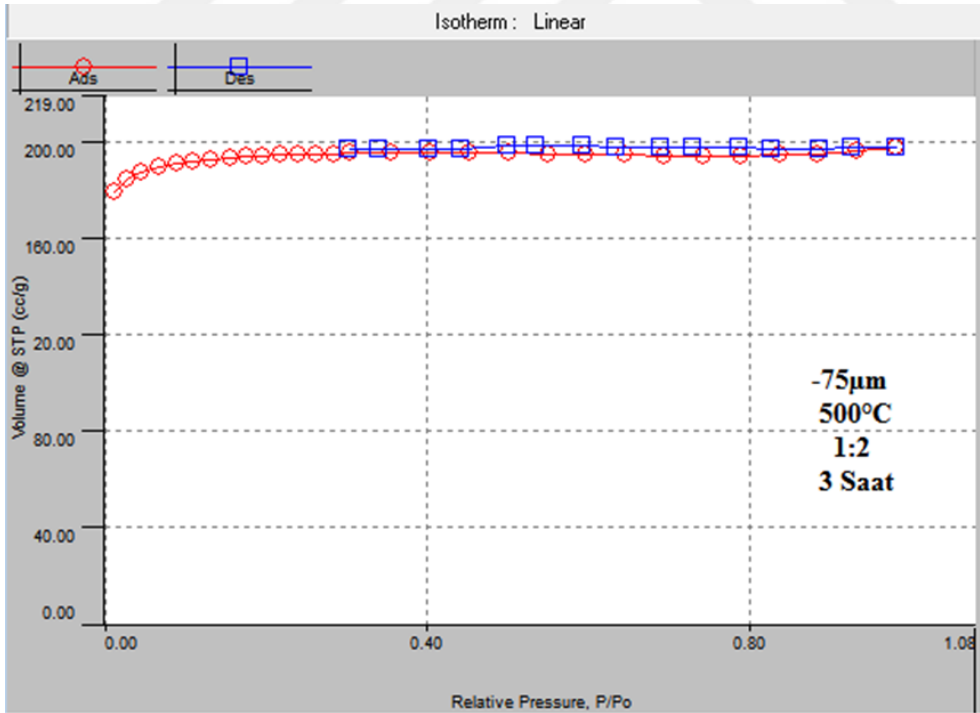


Şekil 51.  $-75\ \mu\text{m}$  500°C'de 1 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

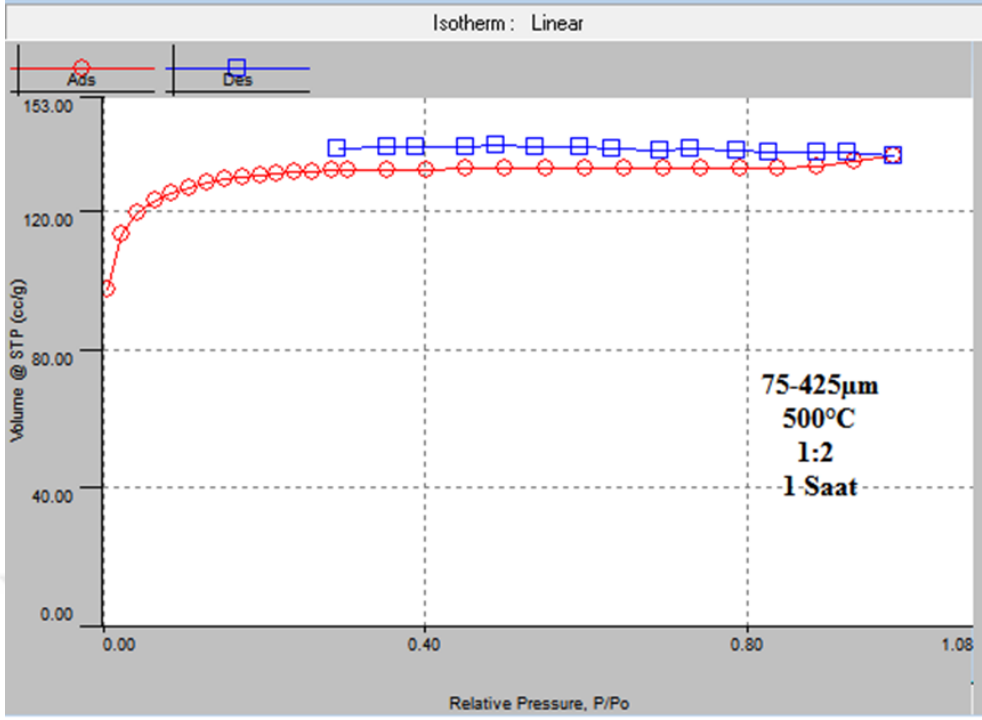




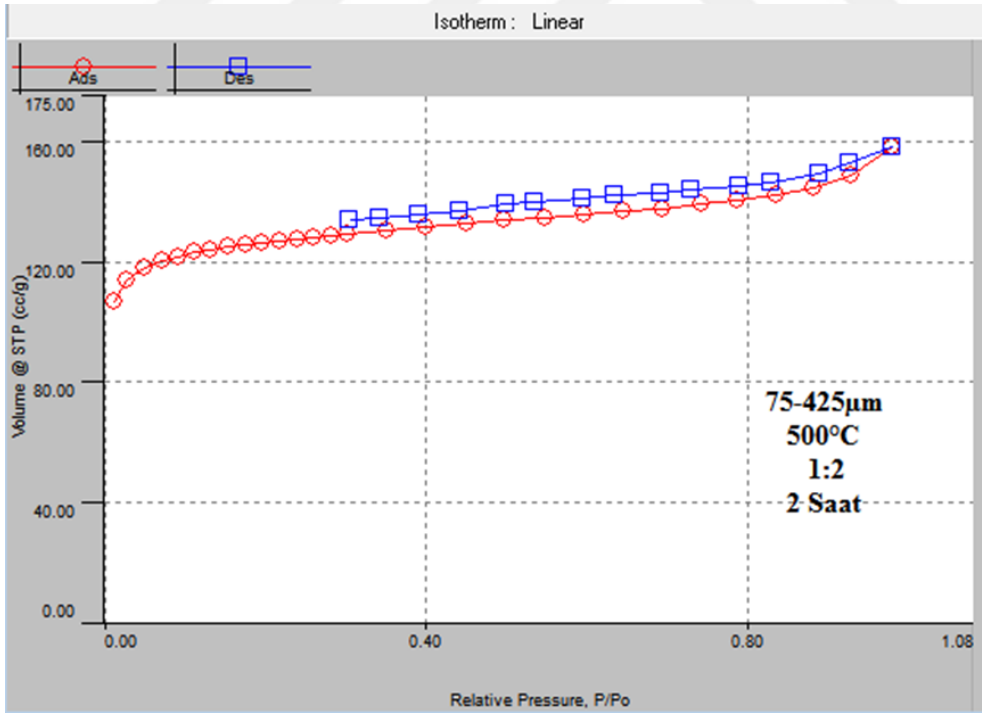
Şekil 52. -75 µm 500°C'de 2 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



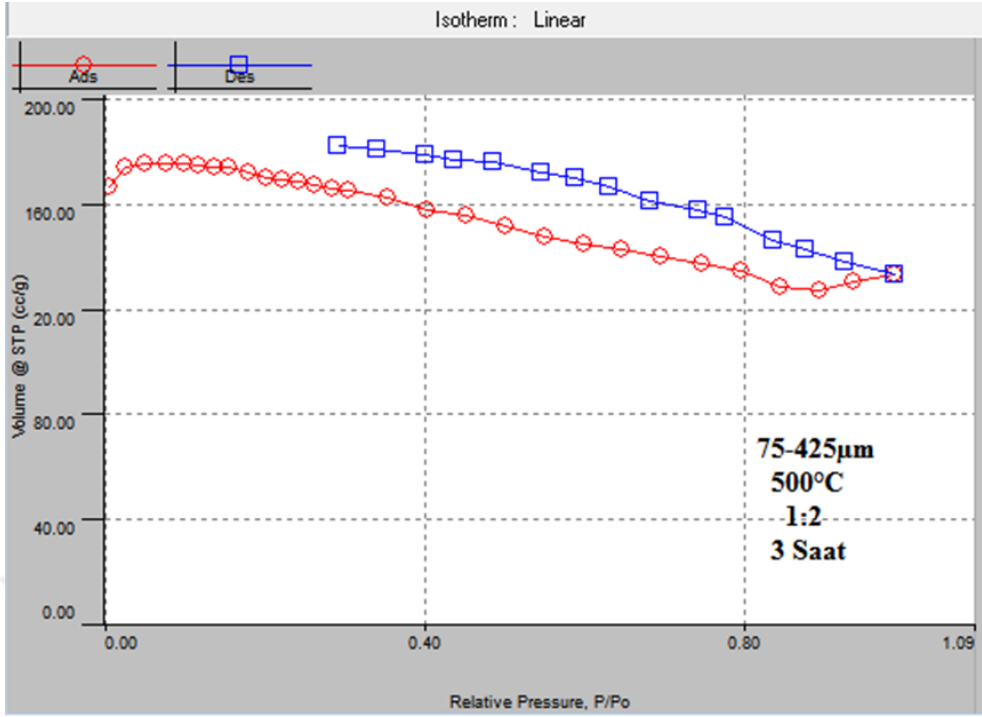
Şekil 53. -75 µm 500°C'de 3 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



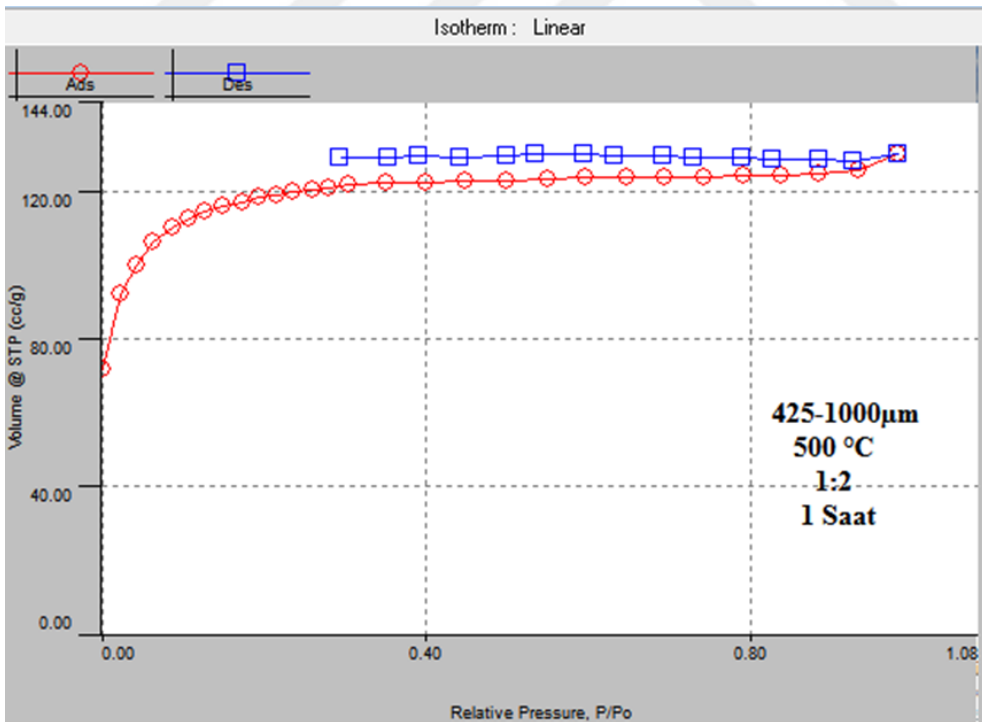
Şekil 54. 75-425  $\mu\text{m}$  500°C'de 1 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



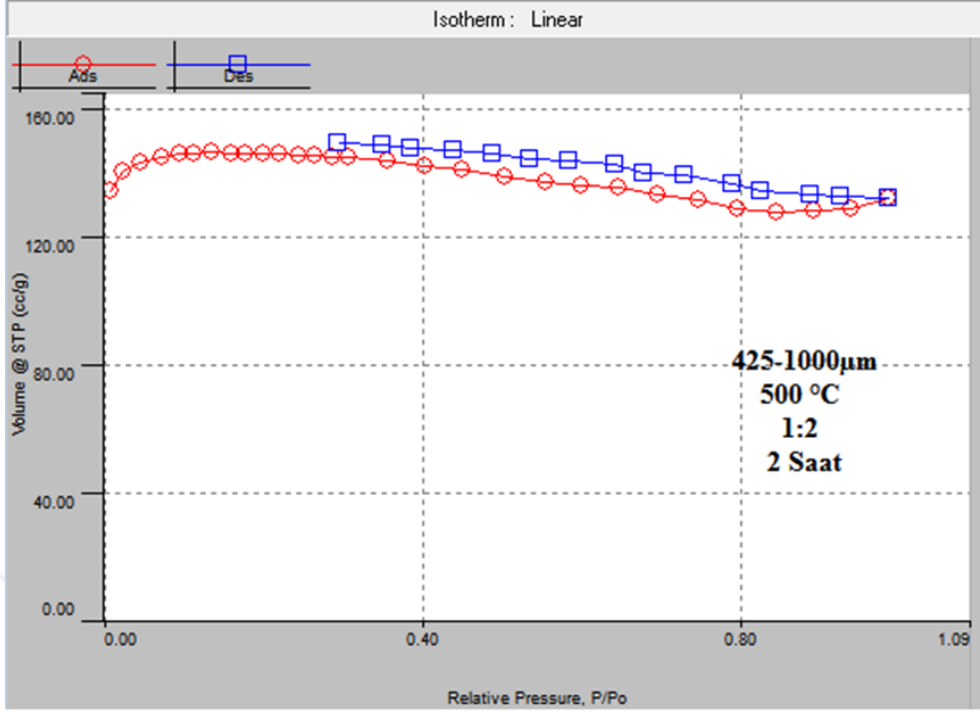
Şekil 55. 75-425  $\mu\text{m}$  500°C'de 2 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



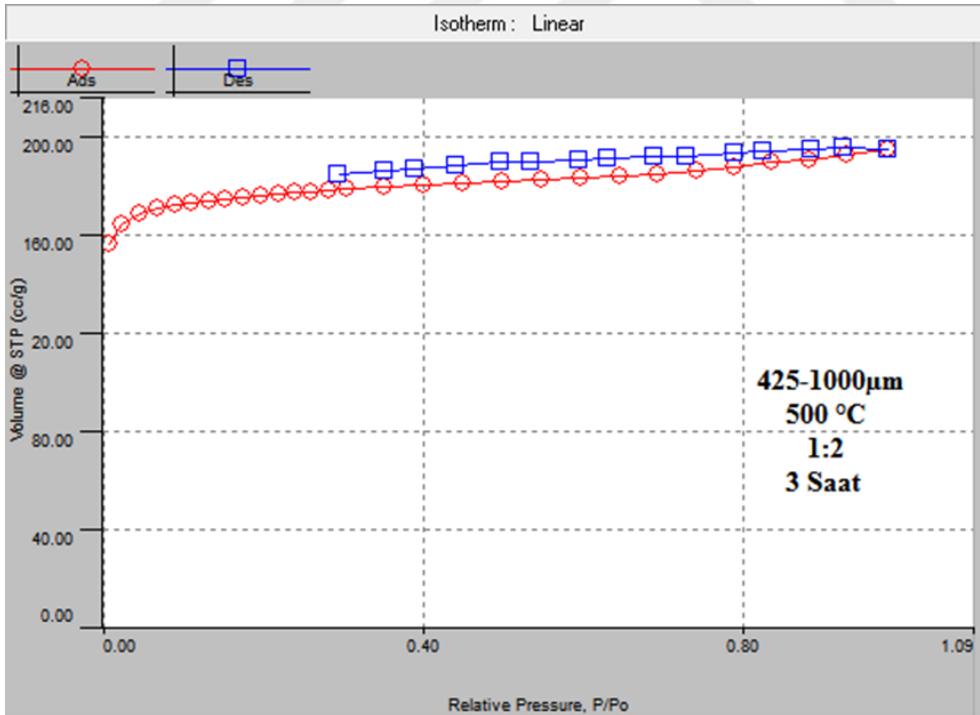
Şekil 56. 75-425  $\mu$ m 500°C'de 3 saat karbonizasyona ve kimyasal Aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



Şekil 57. 425-1000  $\mu$ m 500°C'de 1 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



Şekil 58. 425-1000 µm 500°C'de 2 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermini.



Şekil 59. 425-1000 µm 500°C'de 3 saat karbonizasyona ve kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermini.

Farklı şartlarda sentezlenmiş aktif karbonların yukarıdaki adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrilerinden BET yüzey alanı ( $S_{BET}$ ); mikro- ve mezo-gözenek hacimleri ( $V_{mikro}$ ,  $V_{mezo}$ ) ve alanları ( $S_{mikro}$ ,  $S_{mezo}$ ) ve toplam gözenek hacimleri ( $V_{toplam}$ ) hesaplanabilir. Bu hesaplamalar adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm verileri üzerinden  $S_{BET}$  Yüzey alanı için Brunauer, Emmett, Teller (BET); mikrogözenek analizleri için t-plot ve Dubinin and Radushkevich (DR); mezogözenek analizleri için Barrett-Joyner-Halende (BJH) metodaları kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bazı aktif karbon numuneleri için elde edilen adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri ve ilgili hesaplama metodları kullanılarak belirlenen yüzey alanları, mikro- ve mezogözenek analiz sonuçları Tablo 13'te verilmiştir.

**Tablo 13.** Üretilen aktif karbonların BET yüzey alanı ve gözenek dağılım sonuçları.

Adsorban	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>mikro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>mezo</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>toplam</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mikro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mezo</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	%Mikro gözenek hacmi
ÇÇ	0,439	-	-	-	-	-	-
ÇÇK	388,675	345,543	8,221	0,1807	0,147	0,013	81
-75 µm 400°C 1s 1:3	603,369	546,705	21,751	0,3097	0,224	0,065	72
-75 µm 400°C 2s 1:3	864,286	703,984	65,238	0,4919	0,2290	0,145	46
-75 µm 400°C 3s 1:3	625,754	576,602	20,040	0,3008	0,231	0,053	76
75-425 µm 400°C 2s 1:2	439,013	384,226	17,079	0,2239	0,162	0,040	72
75-425 µm 400°C 3s 1:1	478,744	443,883	8,277	0,2196	0,187	0,018	85
425-1000 400°C µm 1s 1:4	250,517	249,975	4,933	0,1234	0,101	0,029	81
425-1000 µm 400°C 2s 1:3	604,967	547,856	25,431	0,2936	0,223	0,058	75
425-1000 µm 400°C 3s 1:2	382,613	334,786	14,292	0,1984	0,142	0,038	71
-75 µm 500°C 1s 1:2	551,124	505,509	18,629	0,2498	0,198	0,036	79
-75 µm 500°C 2s 1:2	678,197	677,428	0,769	0,2586	0,2506	0,008	96
-75 µm 500°C 3s 1:2	789,711	781,405	1,215	0,3065	0,298	0,007	97
75-425 µm 500°C 1s 1:2	510,637	498,351	2,061	0,2109	0,198	0,008	93
75-425 µm 500°C 2s 1:2	495,460	443,503	23,288	0,2447	0,174	0,054	71
75-425 µm 500°C 3s 1:2	743,533	742,296	1,237	0,2059	0,1949	0,011	94
425-1000 µm 500°C 1s 1:2	444,471	416,807	6,281	0,2010	0,173	0,016	86
425-1000 µm 500°C 2s 1:2	604,360	603,922	0,438	0,2044	0,1974	0,007	96
425-1000 µm 500°C 3s 1:2	704,029	660,372	17,511	0,3024	0,254	0,033	83

ÇÇ: Çay Çalısı

ÇÇK: Karbonize Çay çalısı

ÇÇK-KOH: KOH ile aktifleştirilmiş karbonize çay çalısı

Tablo 13'teki deneysel veriler dikkatle incelendiğinde ilk olarak hiçbir işlem görmemiş çay çalısının (ÇÇ) KOH reaktifi ile kimyasal aktive edilmiş tüm numunelerden, Karbonize Çay çalısı (ÇÇK) örneğinin ise kimyasal aktive edilmiş birçok numuneden daha düşük yüzey alanı değerlerine sahip olduğu göze çarpmaktadır. Bu sonuç gözeneksiz çay çalısına uygulanan karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinin hem yüzey alanının artmasında hemde gözenek yapısının oluşması ve gelişmesinde büyük bir etki oluşturduğu şeklinde yorumlanabilir. Bir başka ifadeyle bu durum karbonizasyonla oluşan gözeneklerin aktivasyon sürecinde hacim ve çaplarının artmasıyla gelişmesi ve ayrıca yeni gözeneklerin de oluşmasıdır. Bu bağlamda elde edilen deneysel veriler de bu etkinin karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri birlikte uygulandığında daha çarpıcı bir etkiye dönüştüğünü ortaya koymaktadır. Karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri üzerinden sentezlenen aktif karbon numunelerinde gözeneklerin oluşmasını ve gelişmesini gösteren artan yüzey alanları, artan gözenek alanları ve hacimleri ve artan toplam hacimler bu sonucu desteklemektedir (Tablo 13). Ayrıca tablo değerleri karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri sürecinde ÇÇK ve diğer aktif karbon ürünlerin gözenek yapıları oluşurken, bu gözenekli yapının daha çok mikrogözenek ağırlıklı meydana geldiğini de açıkça göstermektedir. Tanecik boyutu  $-75\mu\text{m}$  seçilerek  $400$  ve  $500^{\circ}\text{C}$  sıcaklıklarda sentezlenen en yüksek yüzey alanlı aktif karbonların gözenek özellikleri kıyaslandığında, yüksek sıcaklıkta elde edilen numunenin toplam yüzey alanı ve hacmine mikrogözeneklerin alanları ve hacimlerinin katkısının, düşük sıcaklıktaki örneğe göre daha fazla olduğu tespit edilmektedir. Bu sonuç bize yüksek sıcaklıkta sentezlenen aktif karbonun neredeyse çok büyük bir kısmının mikrogözeneklerden oluştuğu ve daha homojen gözenek yapısı içerdiğini de göstermektedir (Tablo 13). Aynı zamanda bu örneğin adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri de bu sonucu çok iyi bir şekilde desteklemektedir (Şekil 50). Bununla birlikte oran azda olsa hem ÇÇK hemde diğer aktif karbon ürünlerde mezogözeneklerin varlığı da ölçülen mezogözenek alanları ve hacimlerinden analizmaktadır. Tüm bu sonuçlar ışığında çay çalısından sentezlenen aktif karbon ürünlerin yüksek yüzey alanlı ve gözenek hacimli ve baskın oranda mikrogözenek yapıda olduğu açıkça tespit edilmektedir. Yüksek yüzey alanları ve gözenek hacimlerine sahip olan Aktif karbonların bu karakteristik özelliklerinin kalite verimliliği ve uygulama alanlarında belirleyici rol oynadığı dikkate alındığında, çalışmamızda daha önceden vurguladığımız

özel deneysel şartlarda sentezlenen aktif karbonlar için belirlediğimiz yüzey ölçümleri bu ürünlerde kalite verimliliğini açıkça ortaya koymaktadır.

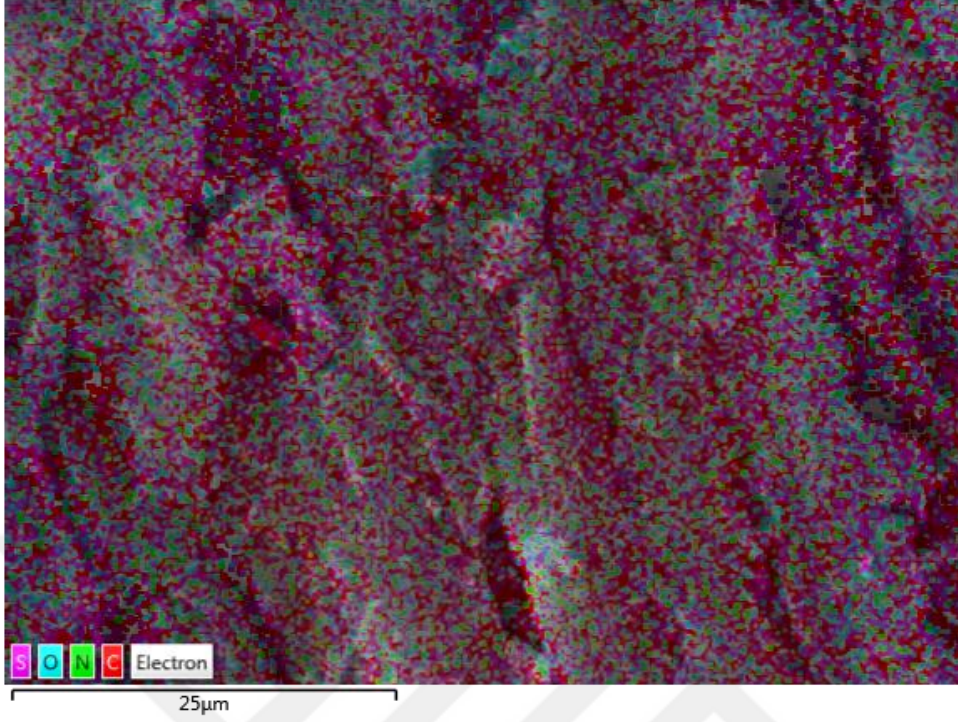
#### **3.1.4. EDS Analiz Sonuçları**

Yapılan çalışmada Çay Bitkisi Çalısı (ÇÇ), 500°C'de 3 saat karbonizasyona maruz kalmış Karbonize Çay çalısı (ÇÇK) ve -75µm tanecik boyutu, 500°C'de 3 saat karbonizasyon süresi ve KOH ile 1/2 etkileştirme oranında aktifleştirilmiş çay çalısından (ÇÇK-KOH) oluşan üç farklı numune için belirlenen enerji dağılımlı X-ışınları Spektrometre (EDS) görüntüleri ve bu ürünlerin yapılarındaki element bileşenlerin dağılım ve oranı Şekil 60-65 de verilmiştir.

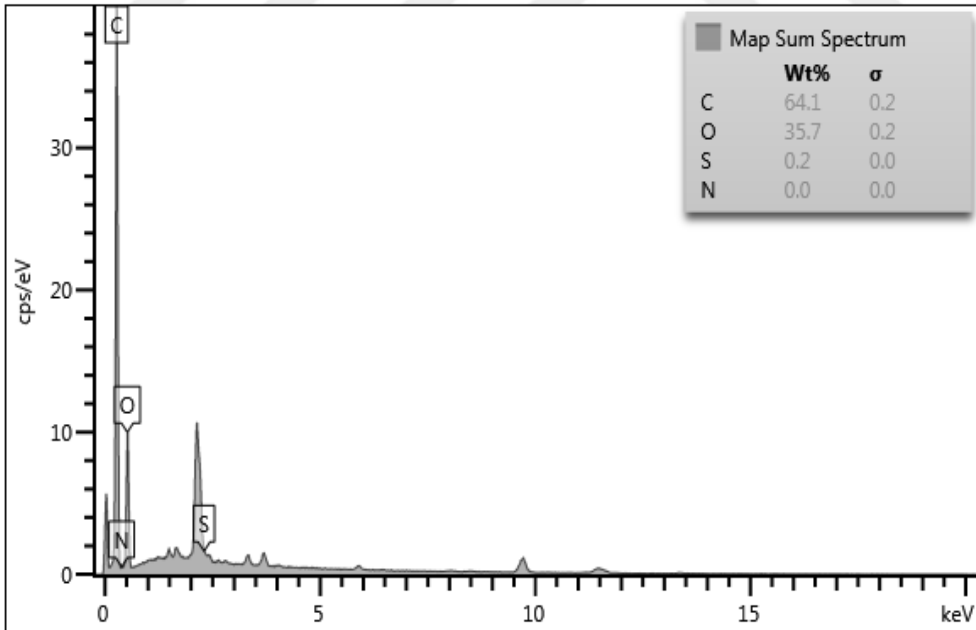
Şekil 60-65 verileri genel olarak ele alındığında daha önce elementel analiz sonuçlarını açıkladığımız bölümde de belirttiğimiz üzere, çay çalısından çıkılarak karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinin gerçekleştirilmesiyle karbon iskeletinin ortaya çıkmasına ve uçucu bileşenlerin ortamdan uzaklaşmasına bağlı karbon miktarlarında artış ve oksijen miktarlarında azalmalar tespit edilmektedir (Şekil 61, 63, 65). Bunlara ilaveten sadece karbonizasyon işlemi uygulanmış ÇÇK'ya nazaran, daha çarpıcı bir tesirin görüldüğü karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinin birlikte uygulandığı ÇÇK-KOH'da karbon miktarındaki bu artış ve oksijen miktarındaki bu azalma daha fazladır. EDS görüntülerindeki element yoğunluklarında görülen değişimlerde bu sonucu desteklemektedir (Şekil 60, 62, 64).



EDS Layered Image 3

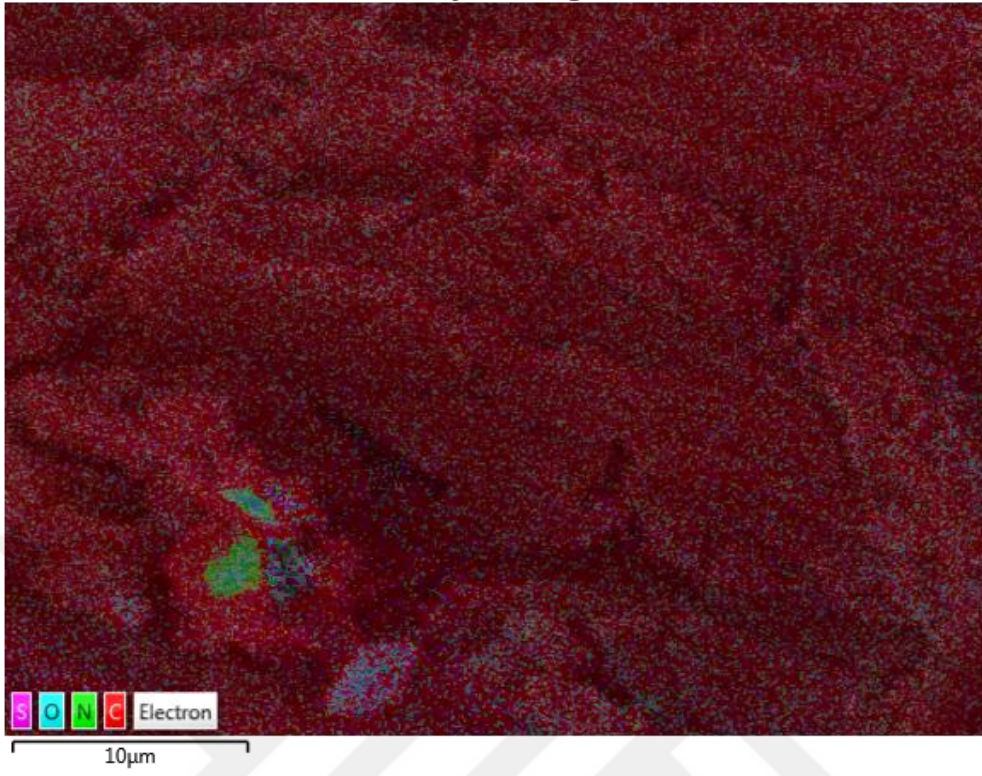


Şekil 60. ÇÇ'nin yapısındaki element bileşenlerinin dağılımı.

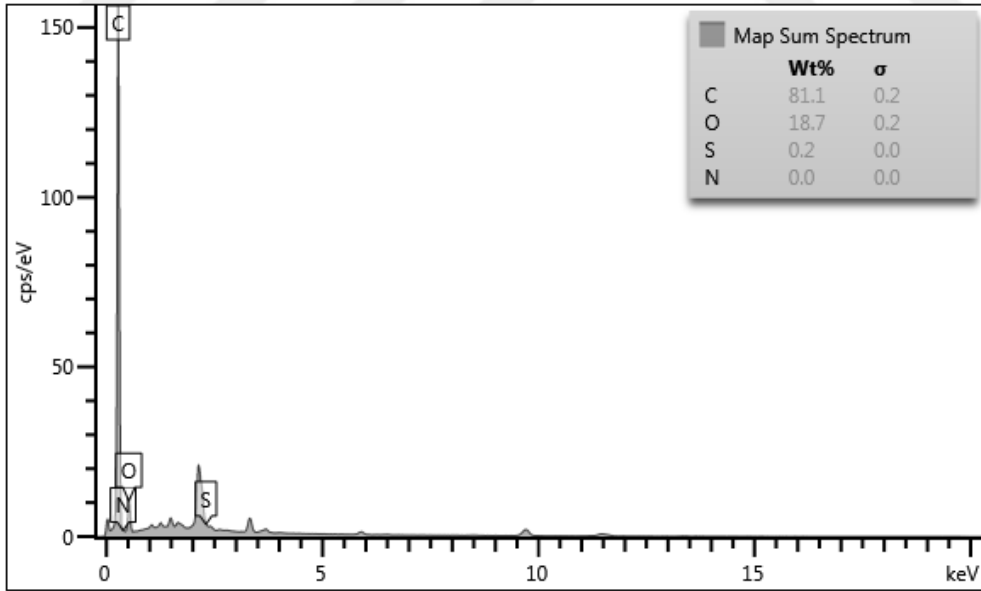


Şekil 61. ÇÇ'nin yapısındaki element bileşenlerinin bulunma yüzdeleri.

EDS Layered Image 8

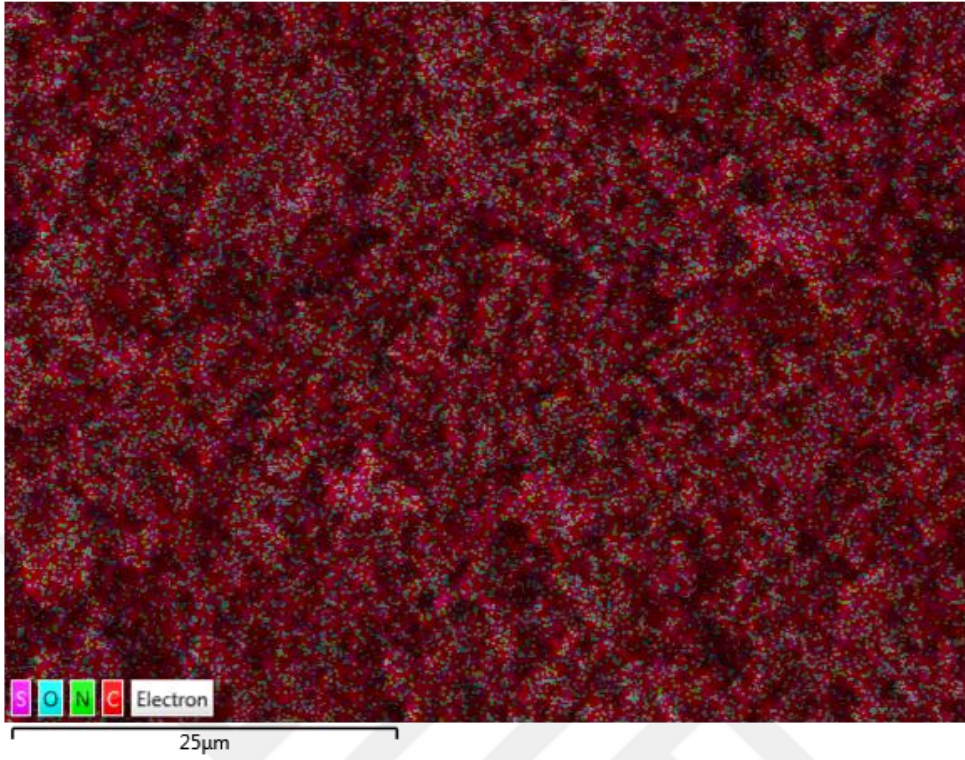


Şekil 62. ÇÇK'nın yapısındaki element bileşenlerinin dağılımı.

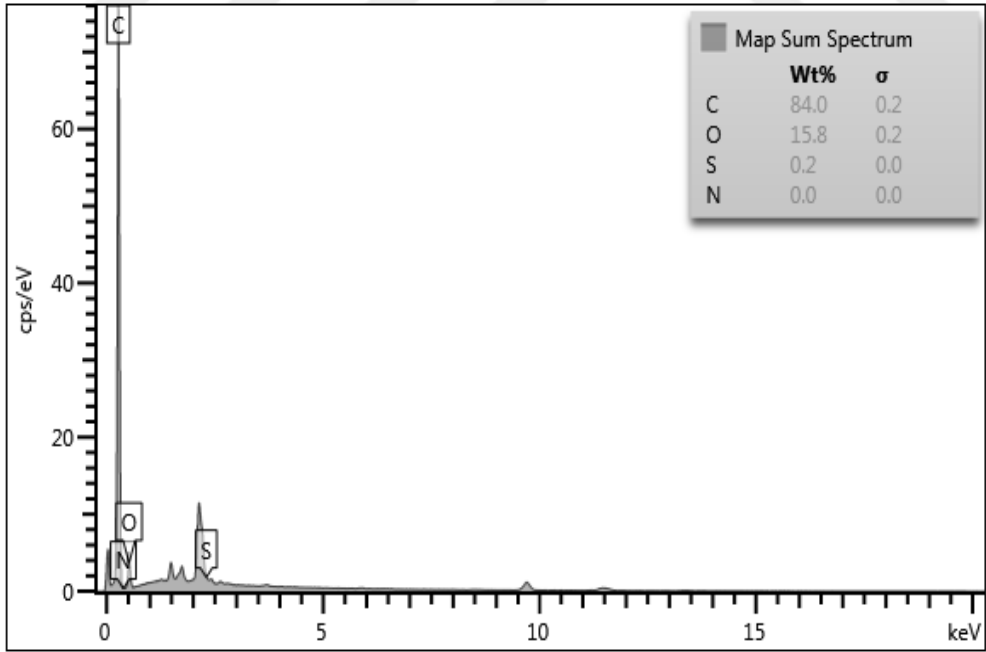


Şekil 63. ÇÇK'nın yapısındaki element bileşenlerinin bulunma yüzdeleri.

EDS Layered Image 6



Şekil 64. ÇÇK-KOH'ın yapısındaki element bileşenlerinin dağılımı.

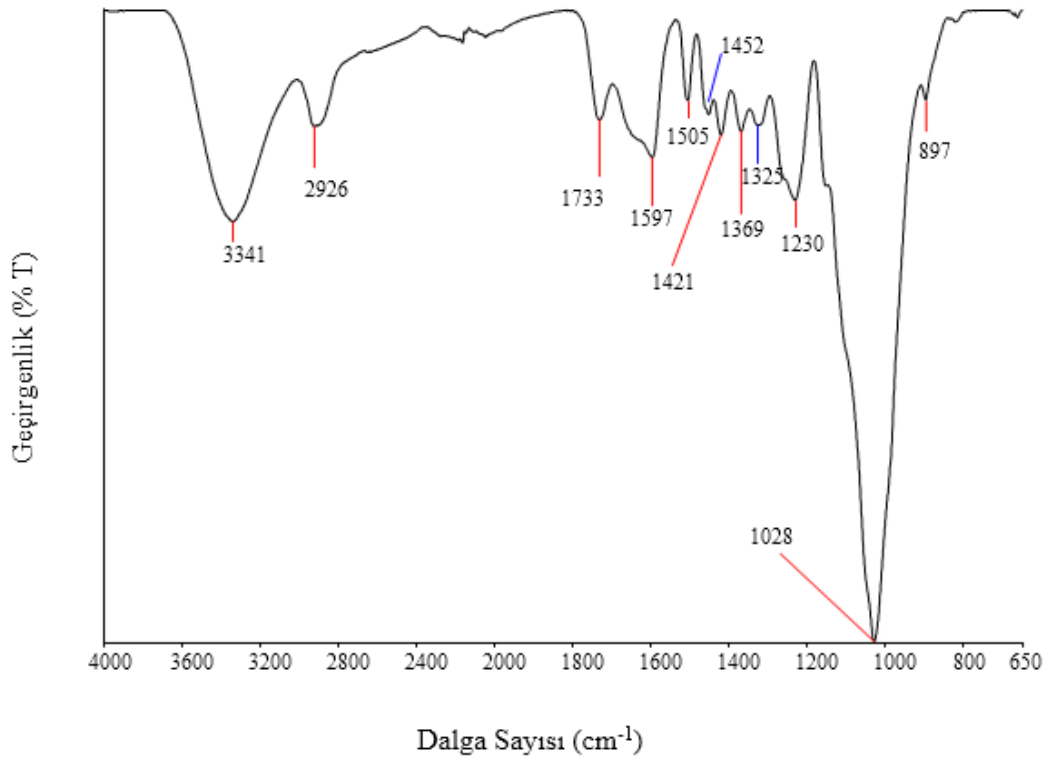


Şekil 65. ÇÇK-KOH'ın yapısındaki element bileşenlerinin bulunma yüzdeleri.

### 3.1.5. FT-IR Analiz Sonuçları

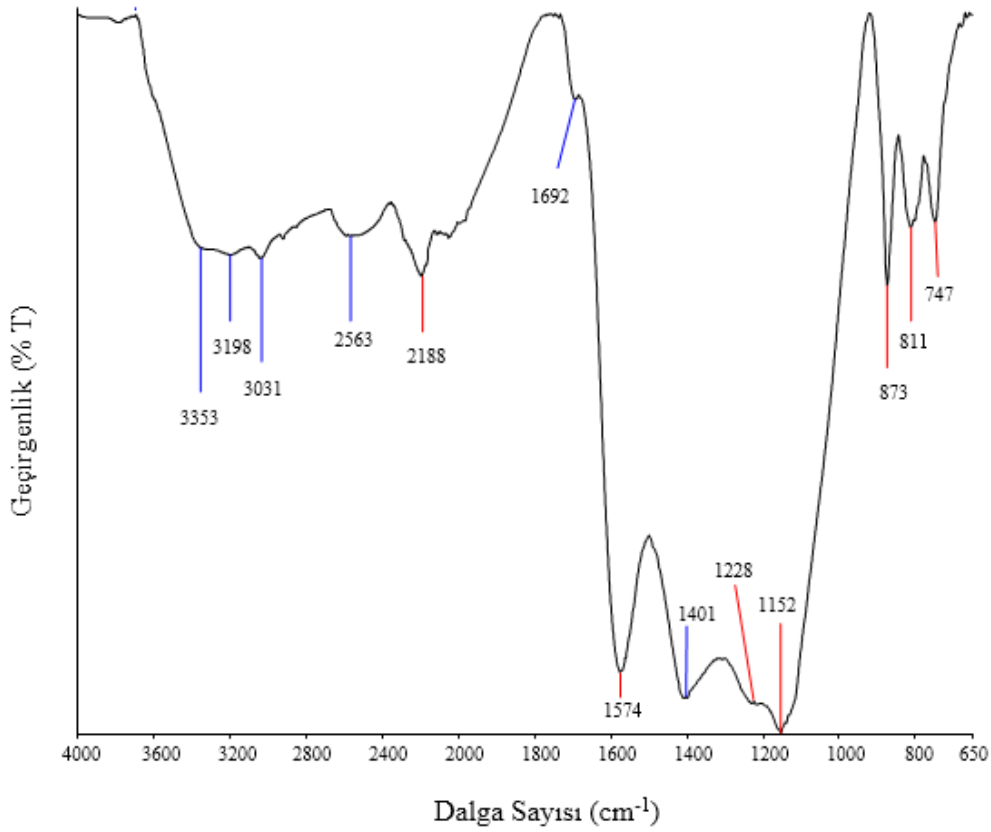
Çay çalısı ve onun karbonize ve aktive edilmiş hallerinin yapısal özellikleri aynı zamanda FT-IR spektroskopik ölçümlerle de belirlendi. Bu amaçla ÇÇ, ÇÇK ve ÇÇK-KOH'dan oluşan üç farklı numunenin FT-IR analizleri yapıldı. Şekil 66'da Aktif karbon üretimi için kullanılan başlangıç materyali ÇÇ'nin IR spektrumu görülmektedir. İlgili IR spektrumu çay çalısının kimyasal bileşiminde yer alan karakteristik fonksiyonel grupları açık bir şekilde ortaya koymaktadır.  $3341\text{cm}^{-1}$ 'de görülen geniş yayıvan bir pik yapıdaki su, fenoller, alkoller ve karboksilik vb. yapılardan gelen OH gerilmelerine karşılık gelmektedir.  $2926\text{cm}^{-1}$ 'deki pik yapıdaki alifatik grupların C-H gerilmesini ve  $1733\text{cm}^{-1}$ 'de pik ise aldehit, keton, ester vb. türevlerinin karbonil gruplarından kaynaklanan C=O gerilmesini karakterize eder.  $1597$  ve  $1505\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler yapıdaki C=C gerilmesinden,  $1452$  ve  $1421\text{cm}^{-1}$ 'deki piklerde yapıdaki fenolik OH grubundan kaynaklanır.  $1369$ ,  $1325$ ,  $1230$ ,  $1028$  ve  $897\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikler parmak izi bölgesinde yer alırlar.  $1369\text{cm}^{-1}$ 'deki pik alifatik C-H,  $1325\text{cm}^{-1}$ 'deki pik C-N esneme titreşim piklerinden doğmaktadır.  $1230\text{cm}^{-1}$ 'deki pik S=O yapılarının varlığını teyit etmektedir.  $1028\text{cm}^{-1}$ 'deki pik C-O ve  $897\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise C-O-H gruplarına işaret eder (Guo ve Lua, 2002; Salman ve Hameed, 2010).





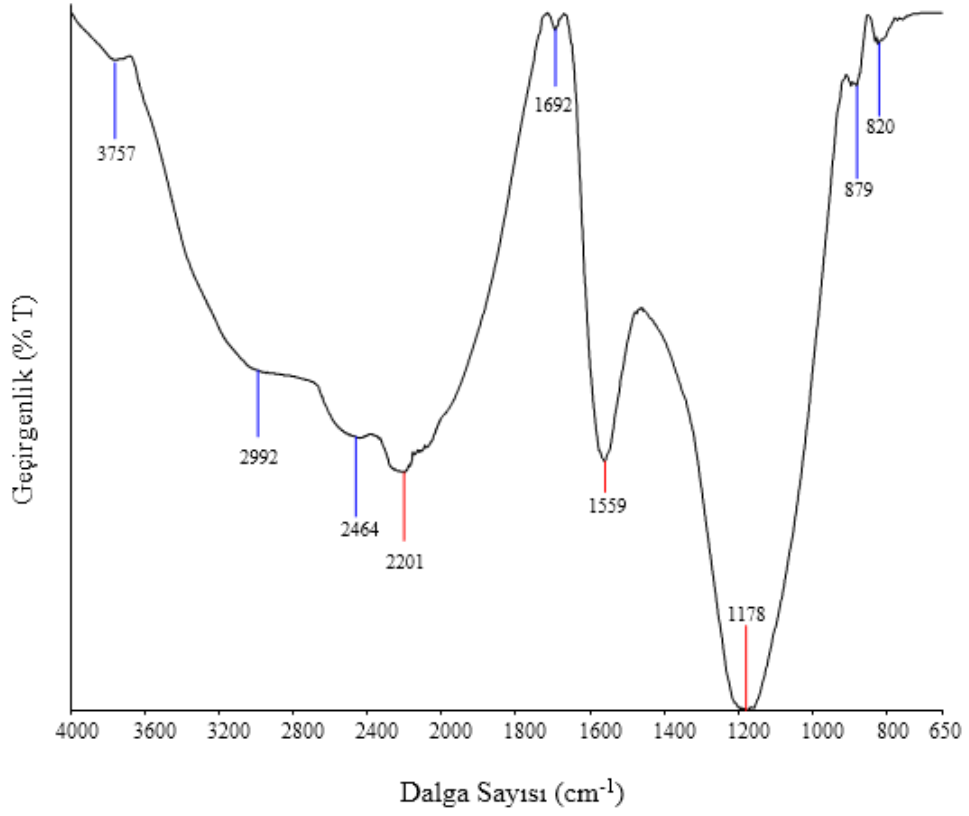
**Şekil 66.** ÇÇ'nin FT-IR spektrumu.

ÇÇ olduğu gibi ÇÇK'da da kimyasal bileşenlerin fonksiyonel gruplarının varlığını gösteren pikler Şekil 67'deki IR spektrumundan tespit edilmektedir. IR spektrumu aynı zamanda yüksek sıcaklıkta karbonizasyona uğramış Çay bitkisinin kimyasal yapısından uçucu bileşenlerin uzaklaşmasıyla yapıdaki fonksiyonel grupların etkilenmesiyle amorf bir yapıya kaymayı göstermektedir. Burdada  $3353\text{cm}^{-1}$ 'deki yayvan geniş pik yapıdaki çeşitli türevlerin hidroksil (OH) gruplarını gösterir.  $3198$  ve  $3031\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik yapıların C-H piklerini belirtmektedir.  $2563\text{cm}^{-1}$ 'de karboksilik yapıyı temsil eden hidroksil (OH) piki görülmektedir.  $2188\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{C}\equiv\text{C}$  gerilme piki ve  $1692\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{C}=\text{O}$  piki görülmektedir.  $1574\text{cm}^{-1}$ 'deki pik  $\text{C}=\text{C}$  gerilme pikine aittir.  $1288$ ,  $1152$ ,  $873$ ,  $811$ ,  $747\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler parmak izi bölgesinde yer alırlar.  $1401\text{cm}^{-1}$ 'de pik C-H ve  $1288$  ve  $1152\text{cm}^{-1}$ 'deki piklerde S=O varlığını gösterirler.  $873\text{cm}^{-1}$ 'de C-H-O grubu piki ve  $811$  ve  $747\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik düzlem dışı C-H eğilme pikleri yer almaktadır.



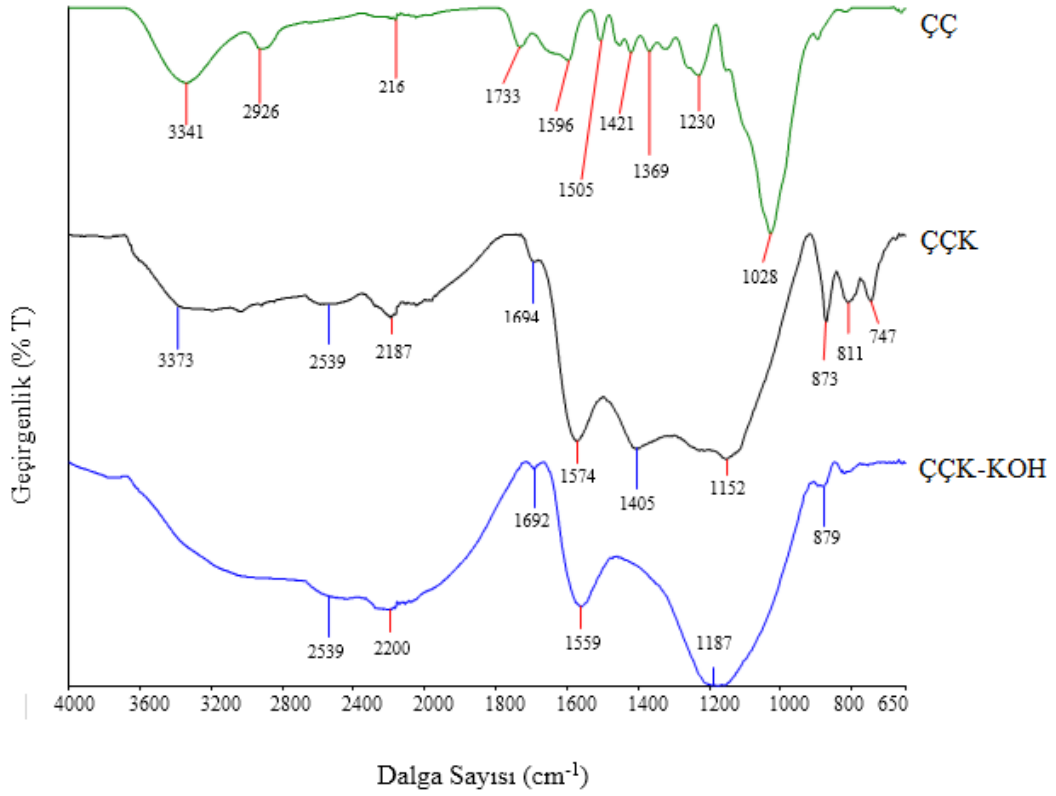
Şekil 67. ÇÇK'nın FT-IR spektrumu.

ÇÇK-KOH'nın IR Spektrumu da Şekil 68'de sunulmuştur. Bu IR spektrumunda yüksek sıcaklıktaki karbonizasyona aktivasyonunda eşlik etmesiyle daha öncede ifade edilen Çay bitkisinin kimyasal yapı fonksiyonel gruplarının daha da etkilenmesiyle artan amorf bir yapıya kayma daha belirgin bir şekilde görülmektedir. ÇÇK-KOH'nın IR Spektrumu incelendiğinde  $3757\text{cm}^{-1}$ 'de yapıdaki farklı türevlerin hidroksil gruplarını (OH) yansıtan şiddeti azalmış yayvan bir pik göze çarpmaktadır.  $2992\text{cm}^{-1}$ 'deki pik alifatik C-H pikidir.  $2464\text{cm}^{-1}$ 'de karboksilik yapıdan gelen OH piki,  $2201\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{C}\equiv\text{C}$  gerilme piki ve  $1692\text{cm}^{-1}$ 'deki pik  $\text{C}=\text{O}$  gerilme piki gözlenmektedir.  $1559$  ve  $1178\text{cm}^{-1}$ 'deki piklerde sırasıyla  $\text{C}=\text{O}$  ve  $\text{S}=\text{O}$  pikleridir. Ayrıca  $879\text{cm}^{-1}$ 'de C-H-O piki ve  $820\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik düzlem dışı C-H eğilme piki izlenmektedir. Tüm numunelerin IR analizleri genel olarak değerlendirildiğinde, ÇÇ'nin IR spektrumunda çay çalısı bitkisinin yapısal kimyasal bileşenlerine ait daha belirgin ve keskin IR pikleri, ÇÇK-KOH'nın IR spektrumunda yüksek sıcaklıkta karbonizasyon ve aktivasyonla hem karbonlaşma hemde kimyasal reaktif ile bitkinin fonksiyonel grupları arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar neticesinde birbirini maskeleymiş, daha belirsiz, kimi yerde şiddet kaybetmiş ve kaybolmuş piklere döndüğü tespit edilmektedir.



**Şekil 68.** ÇÇK-KOH'ın FT-IR spektrumu.

ÇÇ, ÇÇK ve ÇÇK-KOH'ın toplu IR Spektrumları da da Şekil 69'da sunulmuştur. Yukarıda üç farklı numune için belirtilen özellikler burada da açık bir şekilde görülmektedir.



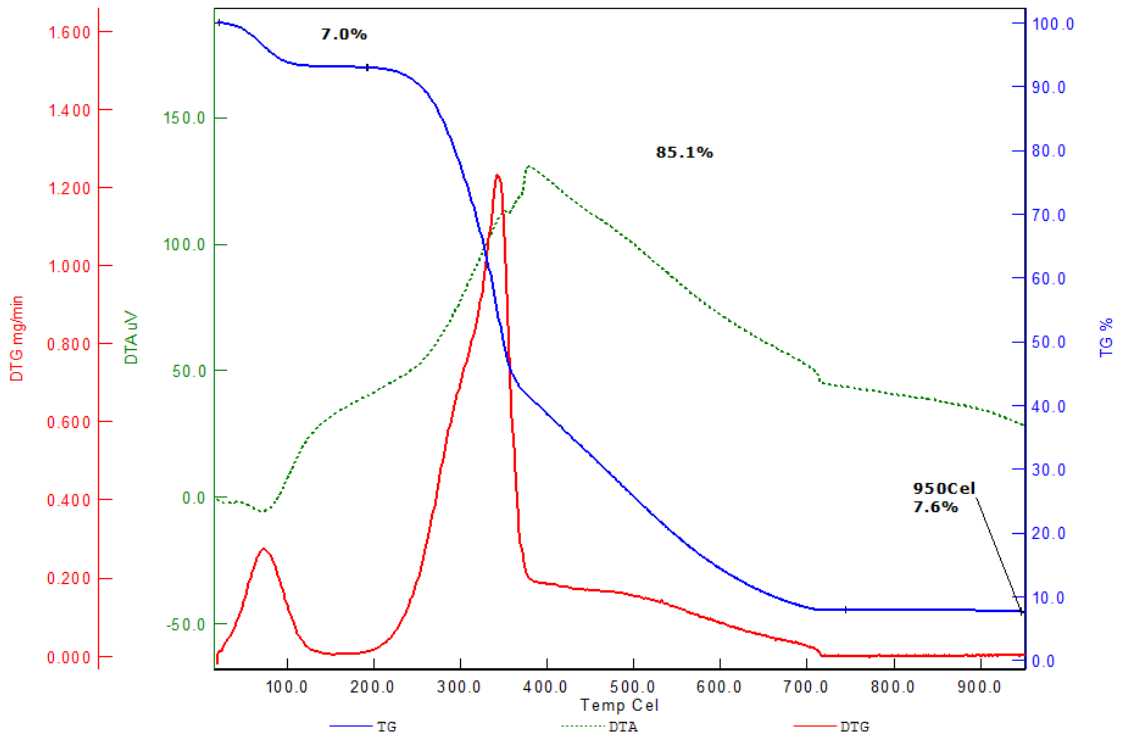
Şekil 69. ÇÇ, ÇÇK ve ÇÇK-KOH'ın FT-IR spektrumları.

### 3.1.6. Termal Analiz Sonuçları

Çay bitkisi çalısının (ÇÇ) N<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> ortamında termal davranışlarını gösteren TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 70-71'te sunulmuştur. ÇÇ'nin inert azot atmosferi altında alınan termal eğrileri incelendiğinde, kütle kayıplarını gösteren TG ve onun türevi olan DTG eğrileri yaklaşık 0-150°C ve 200-700°C sıcaklıkları arasındaki termal bozunmaları açıkça göstermektedir (Şekil 70). İlk sıcaklık aralığı yapıdaki suyun, diğer sıcaklık aralığı ise yapıdaki organik bileşenlerin C, O ve H'nin farklı kombinasyonları biçiminde oluşturdukları uçucu türevlerin uzaklaşmasına karşılık gelmektedir. Bilindiği üzere bitki yapısındaki hemiselüloz yaklaşık 200-300°C ve selüloz yaklaşık 300-400°C ve daha sert yapılu lignin yaklaşık 300-600°C arasında termal bozunmaya uğramakla birlikte, bu termal bozunma sıcaklıkları bitkide bulunan bu türevlerinin miktarından ve yapısal özelliklerinden etkilenir. Dolayısıyla bizim termal eğrilerimizde yaklaşık 200°C ile başlayan ve 700°C'ye kadar devam eden bu süreç, hemiselüloz ile başlayan selüloz ve ligninle devam eden organik türevlerin bozunmasıyla oluşan karbonlaşma ve daha yüksek yüksek sıcaklıklarda ise oluşan bir kısım karbonca zengin türevlerin



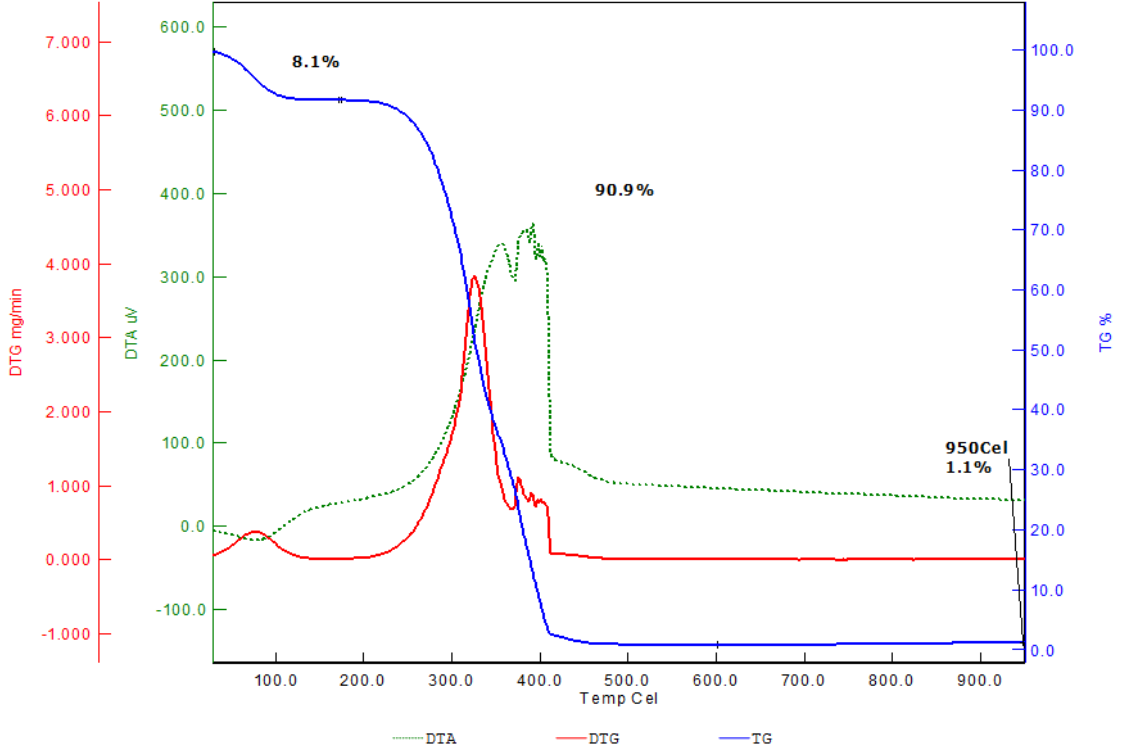
bozunmalarına atf edilebilir (Anirudhan vd., 2009; Duman vd., 2009; Alvarez ve Vazquez, 2004). Bunlara ilaveten TG eğrisinde yaklaşık 700°C ile büyük oranda etkisini yitiren termal bozunma süreci bize, karbonizasyon için 500°C sıcaklığın verimli olabileceğini de işaret etmektedir. ÇÇ'nin TG ve DTG eğrilerine ilaveten DTA eğrileri de bu termal dönüşümleri açıkça desteklemektedir. Ayrıca numunenin TG eğrisinde 950°C'de görülen %7,6'lık geride kalan kütle de uçucu olmayan inorganik bileşenlere ve kalıntı karbon içeriğine bağlanabilir (Şekil 70).



**Şekil 70.** ÇÇ'nin azot atmosferinde termal analiz eğrisi.

ÇÇ'nin O<sub>2</sub> atmosferindeki termal eğrileri ele alındığında ise, ilk göze çarpan N<sub>2</sub> atmosferinde 700°C'ye kadar devam eden kütle kaybının burada yaklaşık 500°C'ye gerilemesidir. ÇÇ'nin O<sub>2</sub> ortamında yaklaşık 0-150°C ve 200-700°C sıcaklık aralıklarındaki TG ve DTG eğrilerinde, ilk sıcaklık aralığında yapıdaki suyun, diğer sıcaklık aralığında ise yapıdaki organik bileşenlerin yanma ürünlerinin oluşturdukları uçucu türevlerin (CO, CO<sub>2</sub> vb.) uzaklaşmasını temsil etmektedir. N<sub>2</sub> atmosferinden farklı olarak O<sub>2</sub> ortamında daha kademeli termal basamakları içeren DTG eğrileri ve DTA eğrisinin ekzotermik pikleri, yanma ile oluşan bu ürünleri açıkça göstermektedir. Bu durum yaklaşık 200°C'le başlayan yapıdaki organik bileşenlerin kademeli olarak

oksijenle yandığı, daha yüksek sıcaklıklarda ise yapıda daha çok inorganik bileşenlerin kaldığı şeklinde yorumlanabilir. Aynı zamanda bu sonuç inorganik bileşenlerin varlığını gösteren ÇÇ'nin TG eğrisinde 950°C'de %1,1 lik kalan kütle miktarı ile de teyit edilmektedir. Ayrıca bu değeri ÇÇ'nin Tablo 4'de verilen kül miktarı (%1,688) ile de oldukça uyum içerisindedir.

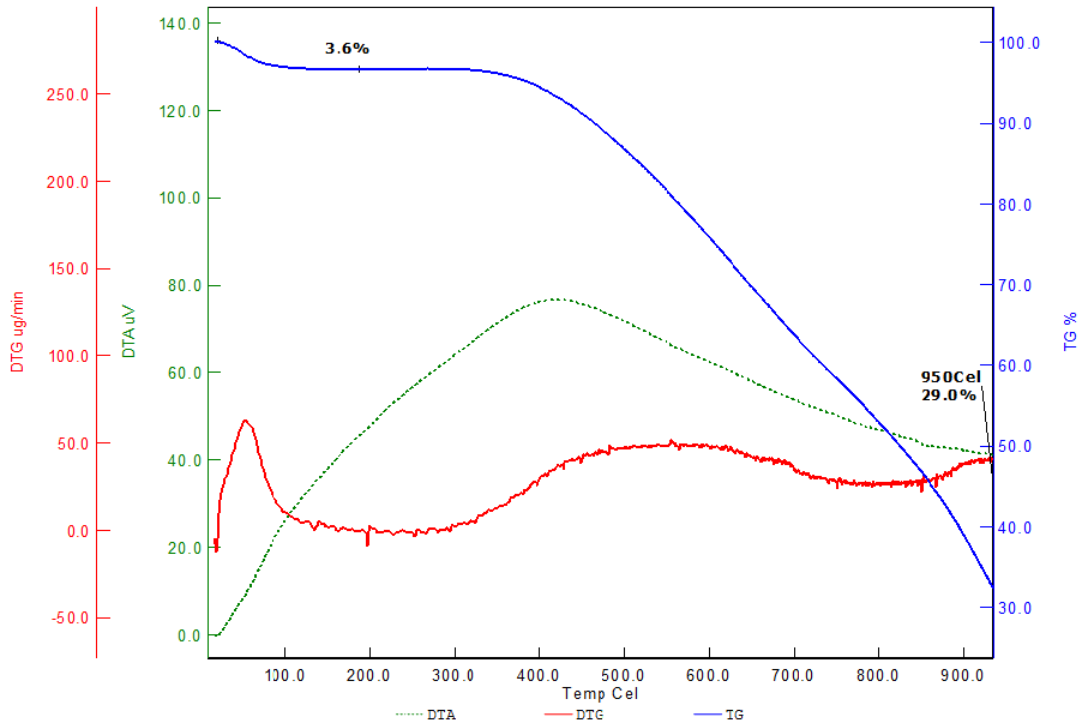


**Şekil 71.** ÇÇ'nin hava atmosferinde termal analiz eğrisi.

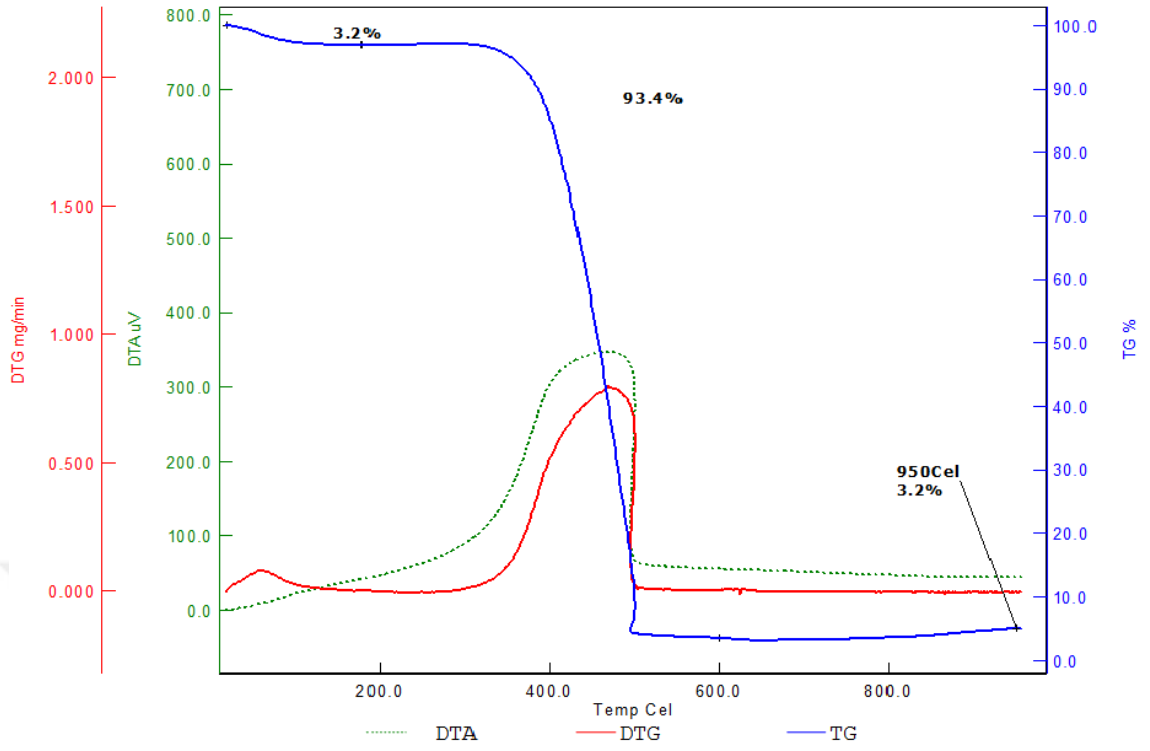
Çay çalısının karbonize ve aktive edilmiş hallerinin (ÇÇK ve ÇÇK-KOH) N<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> ortamındaki termal davranışları da Şekil 72-75'de sunulmuştur. ÇÇK ve ÇÇK-KOH'nın N<sub>2</sub> ortamında çekilen TG ve DTG eğrileri yaklaşık 150°C kadar suyun uzaklaşmasını ve daha yüksek sıcaklıklarda ise karbonizasyon ve aktivasyon sürecinde yapıda kalmış organik türevlerin uzaklaşması ve karbon iskeletin yapısal bozunmasını göstermektedir (Şekil 72-74). Ayrıca bu eğriler karbonizasyon ve aktivasyon işlemleriyle sentezlenmiş ÇÇK-KOH'da karbon iskelet yapısının daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya başladığını da ortaya koymaktadır. Bu sonucu ÇÇ'ye kıyasla ÇÇK-KOH'nın daha kararlı karbon iskelet yapısına sahip olduğu şeklinde yorumlamak

mümkündür. Aynı zamanda ÇÇK ve ÇÇK-KOH'nun N<sub>2</sub> ortamında alınan DTA eğrileri de bundan önceki termal verileri teyit etmektedir.

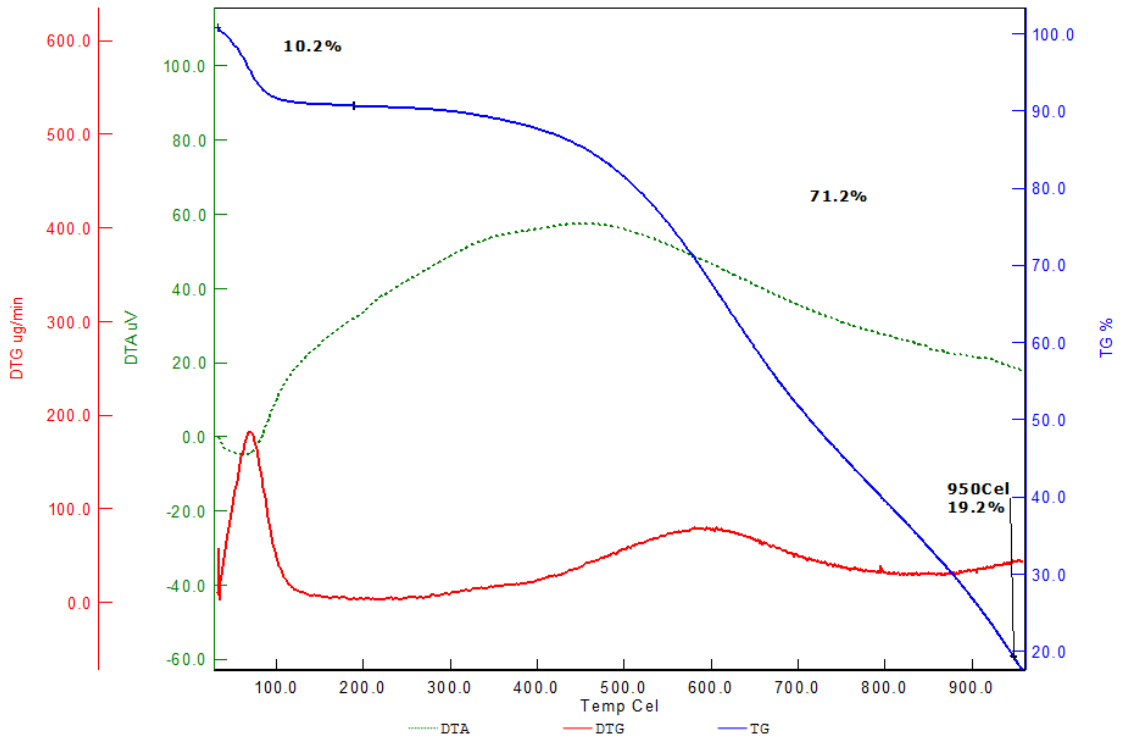
ÇÇK ve ÇÇK-KOH O<sub>2</sub> ortamında alınan TG ve DTG eğrileri de yaklaşık 150 °C kadar suyun ve daha yüksek sıcaklıklarda ise karbonizasyon ve aktivasyon sürecinde yapıda kalmış organik türevlerin ve karbon iskeletin yanmasıyla oluşan CO, CO<sub>2</sub> gibi bileşenlerin uzaklaşmasını göstermektedir (Şekil 73-75). Bunlara ek olarak ÇÇK ve ÇÇK-KOH O<sub>2</sub> ortamında çekilen DTA eğrilerindeki ekzotermik pikler de yüksek sıcaklıklardaki uzaklaşan bu türleri teyit etmektedir. Ayrıca aynı termal eğrilerden, karbon iskeleti daha az kararlı ÇÇK'nın karbon içeriğinin yanmasının yaklaşık 300-500 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiği, ÇÇK-KOH için bu olayın 350-550°C sıcaklık aralığında meydana geldiği de açıkça görülmektedir. Bununla birlikte ÇÇK ve ÇÇK-KOH'nun tüm termal analiz verileri, N<sub>2</sub> ortamında bozunma sürecinin yüksek sıcaklıklara kadar devam ettiğini, O<sub>2</sub> atmosferinde yanma sürecinin daha hızlı olması sebebiyle termal reaksiyonların daha düşük sıcaklıklarda meydana geldiğini ortaya koymaktadır (Şekil 72-75).



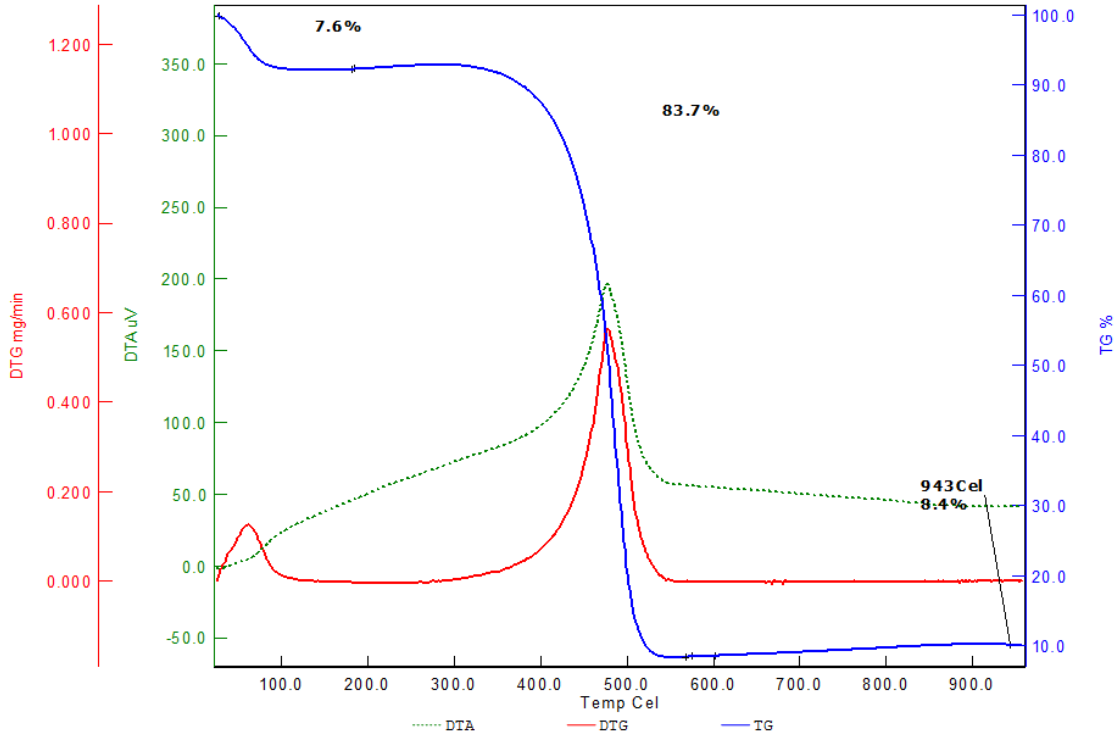
Şekil 72. ÇÇK'nın azot atmosferinde termal analiz eğrisi.



Şekil 73. ÇÇK'nın hava atmosferinde termal analiz eğrisi.



Şekil 74. ÇÇK-KOH'ın azot atmosferinde termal analiz eğrisi.

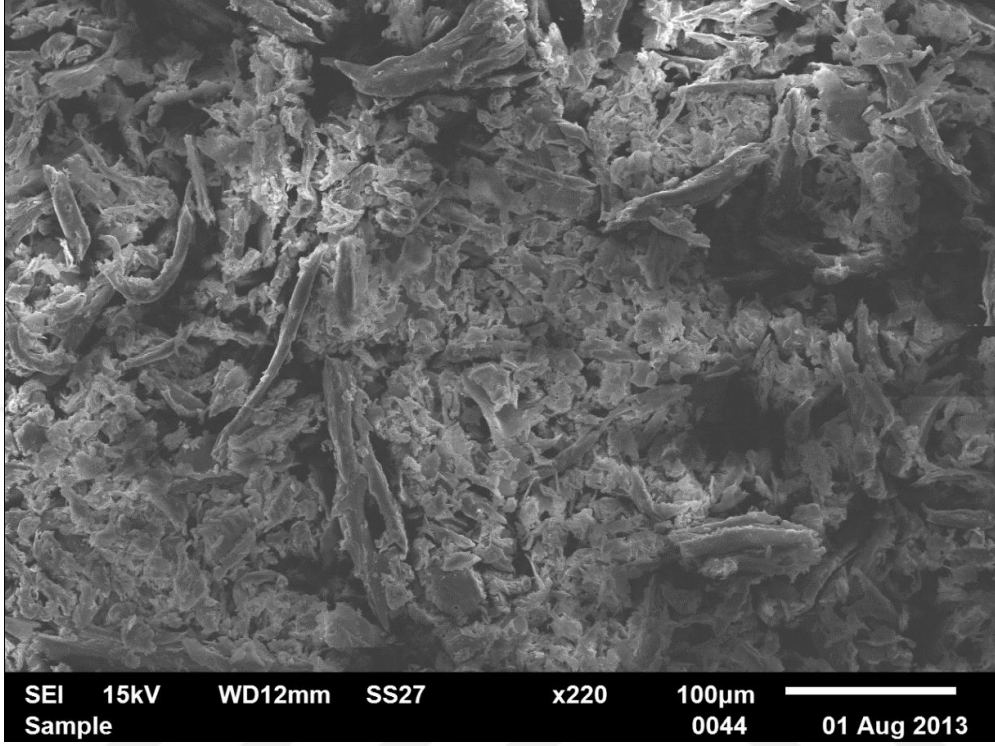


Şekil 75. ÇÇK-KOH'nın hava atmosferinde termal analiz eğrisi.

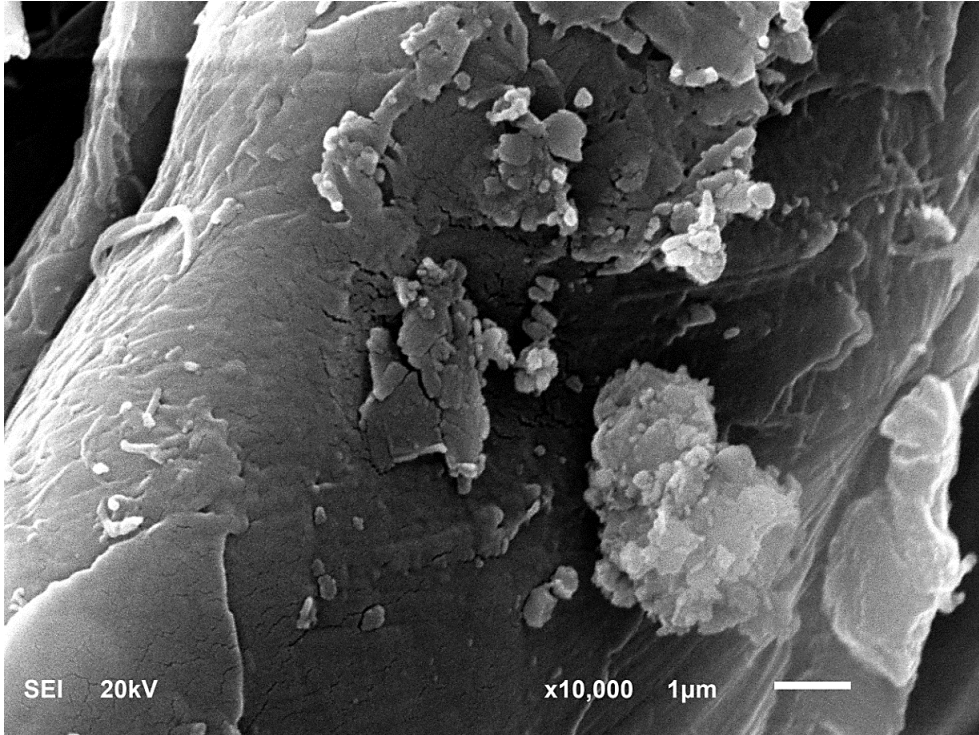
### 3.1.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

SEM analizi kullanılarak, çalışılan ürünlerin mikro ya da mezo gözenekli olup olmadığı nicelik olarak net bir şekilde ortaya konulamaz. Ancak BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verileri ile desteklendiğinde, incelenen yapıların gözeneklerinin fiziksel yapısı ve yüzey morfolojisi hakkında ciddi bulgulara ulaşılabilir. Tez kapsamında, yapılan çalışmalar sonucunda belirlenen çay çalısı (ÇÇ), karbonize çay çalısı (ÇÇK) ve KOH ile aktive edilmiş karbonize çay çalısı (ÇÇK-KOH) olmak üzere 3 farklı adsorban için SEM ile çekilen görüntüler aşağıda Şekil 76-95 'te gösterilmiştir. Aktif karbon üretiminde başlangıç materyali olarak kullanılan çay çalısının (ÇÇ) dört farklı büyütme oranında elde edilen SEM görüntülerine bakıldığında, yüzeyinin oldukça pürüzlü, girinti-çıkıntılara sahip, nispeten lifli ve heterojen bir yapıda olduğu, fakat yüzeyde belirgin gözenek yapılarının, kanalların ya da boşlukların olmadığı görülmektedir (Şekil 76, Şekil 77, Şekil 78, Şekil 79). Bu durum, çay çalısının doğal lifli yapısındaki odunsu yüzeyini kaplayan lignin, hemiselüloz ve mumsu organik veya inorganik bazı türlerden kaynaklanabilir. Şekil 77, 79 ve 79'e dikkatli bir şekilde bakıldığında, çay çalısının lifli yapısı üzerinde yer yer keskin kenarlara sahip heterojen

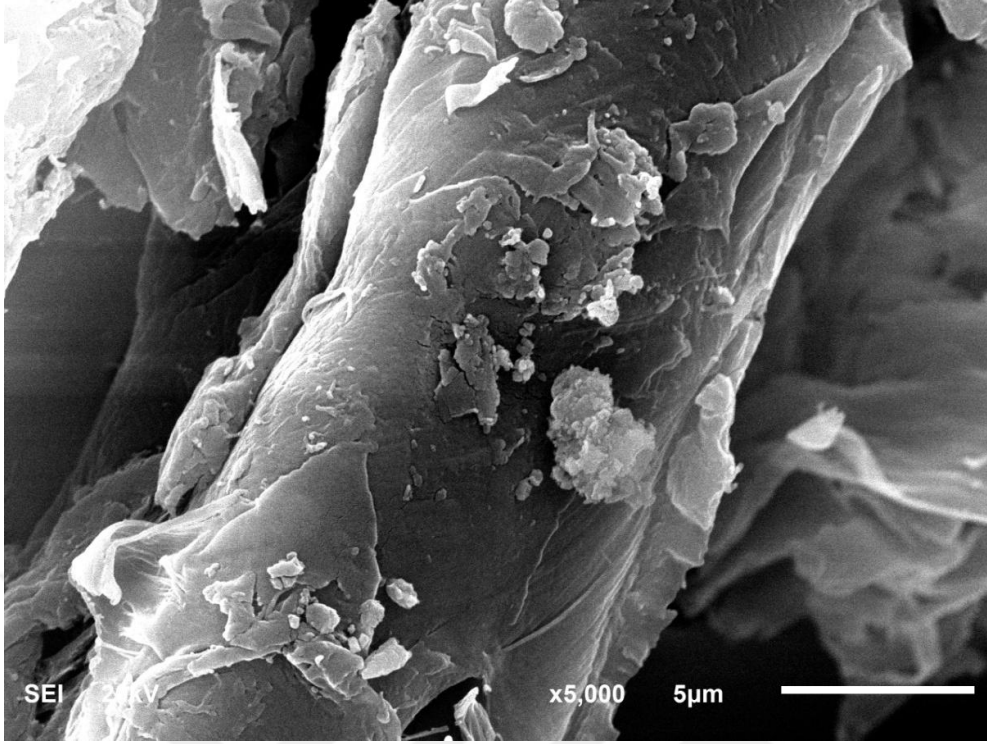
ve düzenli olmayan lignin veya hemiselüloz gibi odun özünde bulunabilecek birtakım türler görülebilmektedir.



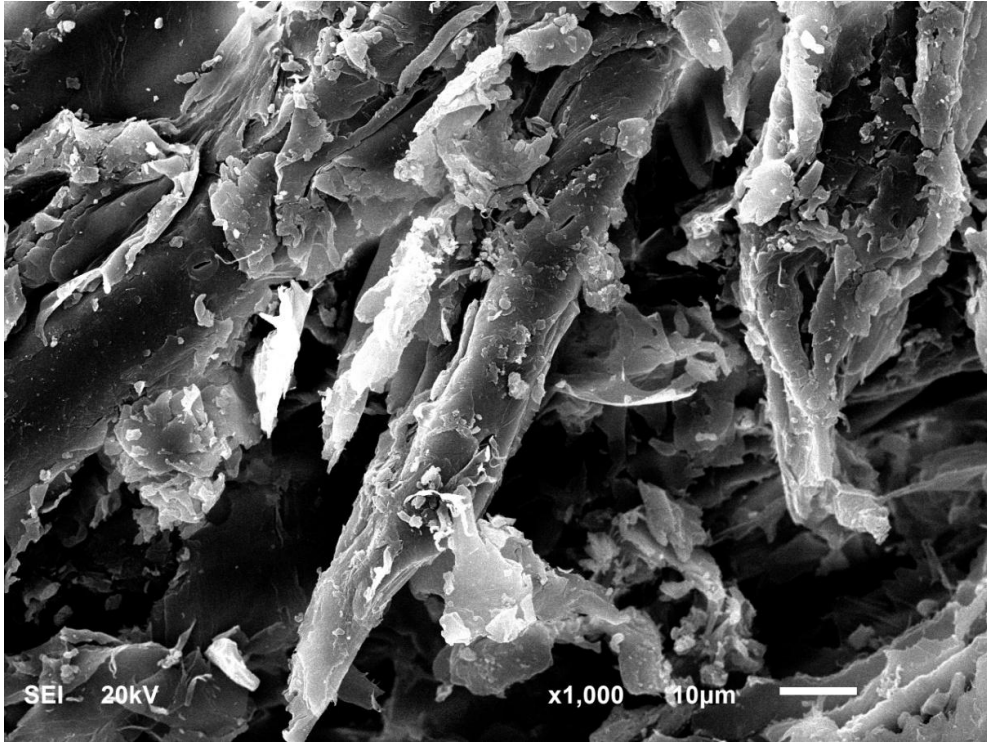
Şekil 76. ÇÇ'nin 220 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.



Şekil 77. ÇÇ'nin 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.



Şekil 78. ÇÇ'nin 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

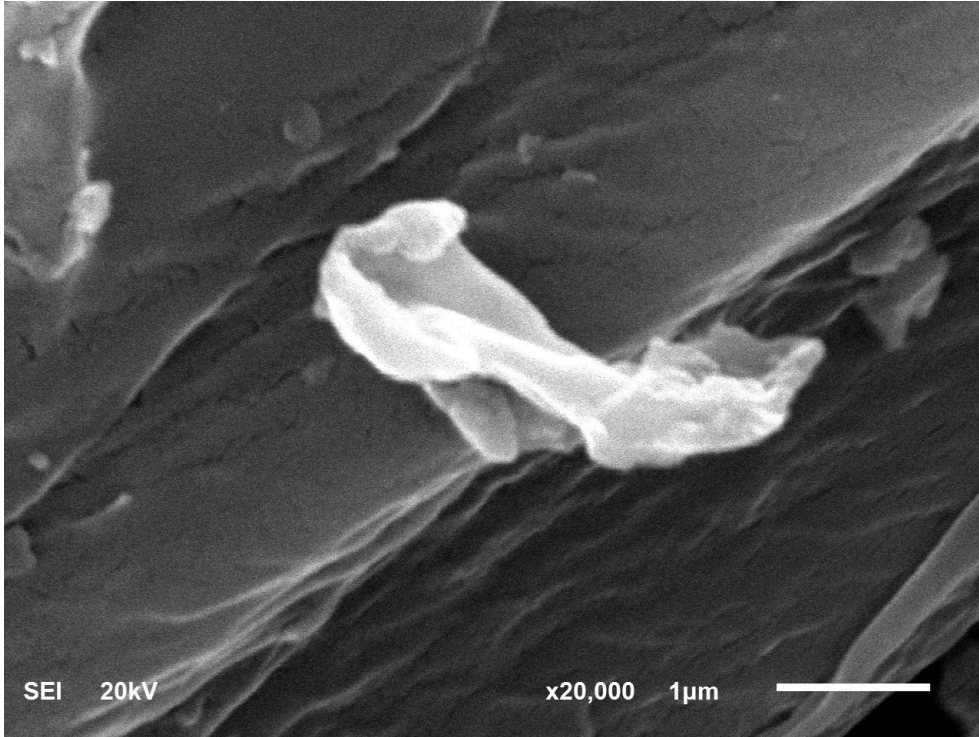


Şekil 79. ÇÇ'nin 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

Şekil 80-84, çay çalısının (ÇÇ) aktive edilmeksizin, inert ortamda sadece karbonizasyonu sonucu elde edilen ÇÇK'nın SEM görüntülerini göstermektedir.

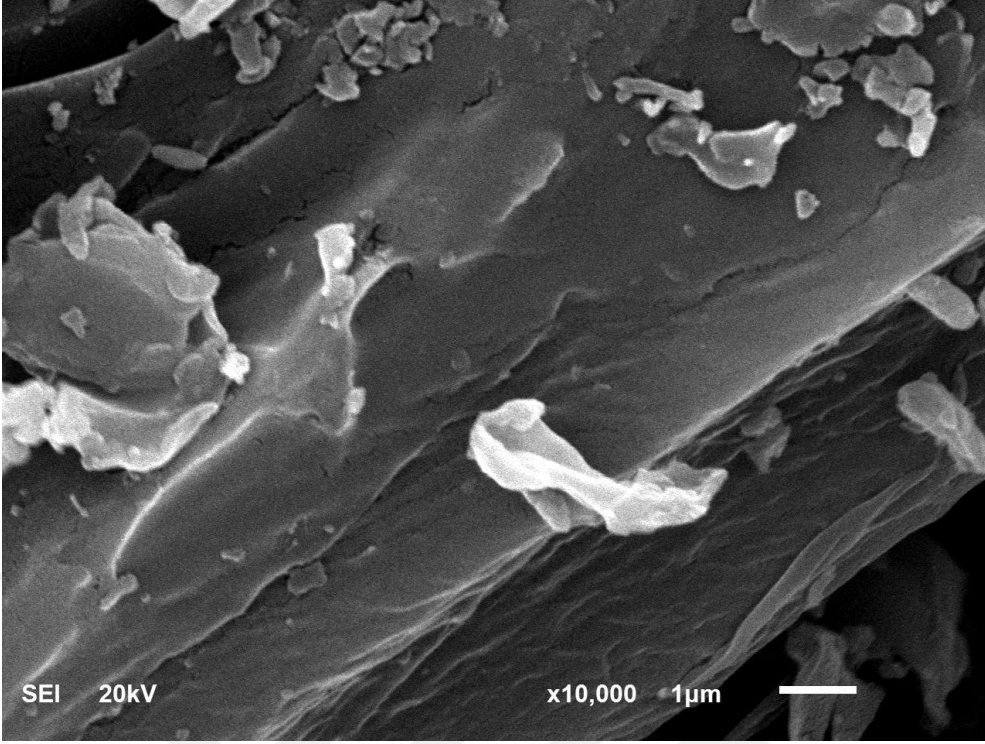


Herhangi bir kimyasal ajan ile muamele edilmeyip sadece N<sub>2</sub> atmosferinde yüksek sıcaklıkta (500°C) karbonizasyon işlemine tabi tutulması ile elde edilen karbonize çay çalısının yüzey ve gözenekliliğinde çok ciddi değişimler gözlenmemiştir. Belirtilen şartlarda, termal muamele sonucu bazı türlerin (su, uçucu türler vb.) yapı içerisinde uzaklaşmasıyla, tam anlamıyla gözenek olarak tanımlanamayacak, kısmen boşlukların bulunduğu bir yapının oluştuğu özellikle Şekil 83'te görülmektedir. Tablo 13'e dikkat edilirse, bu boşlukların varlığı, ÇÇK türünün BET spesifik yüzey alanının (388,675 m<sup>2</sup>/g), ÇÇ türünün yüzey alanından (0,439m<sup>2</sup>/g) belirgin bir şekilde yüksek olmasıyla da desteklenebilir. Ancak ÇÇK'da ısıl işlemle oluşan gözeneklerin aktive edilmiş karbonize çay çalısı kadar etkin olmadığı, Tablo 13'deki yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları kıyaslandığında açık bir şekilde görülmektedir. Tabloya dikkat edilirse, ÇÇK türünün mikro gözenek hacminin, yapı içerisinde yoğun ve etkin olduğu görülebilir. Bu da saf çay çalısına (ÇÇ) göre yüzey alanının ve boşlukların belirgin oranda fazla olduğunun bir başka göstergesi olarak da kabul edilebilir.

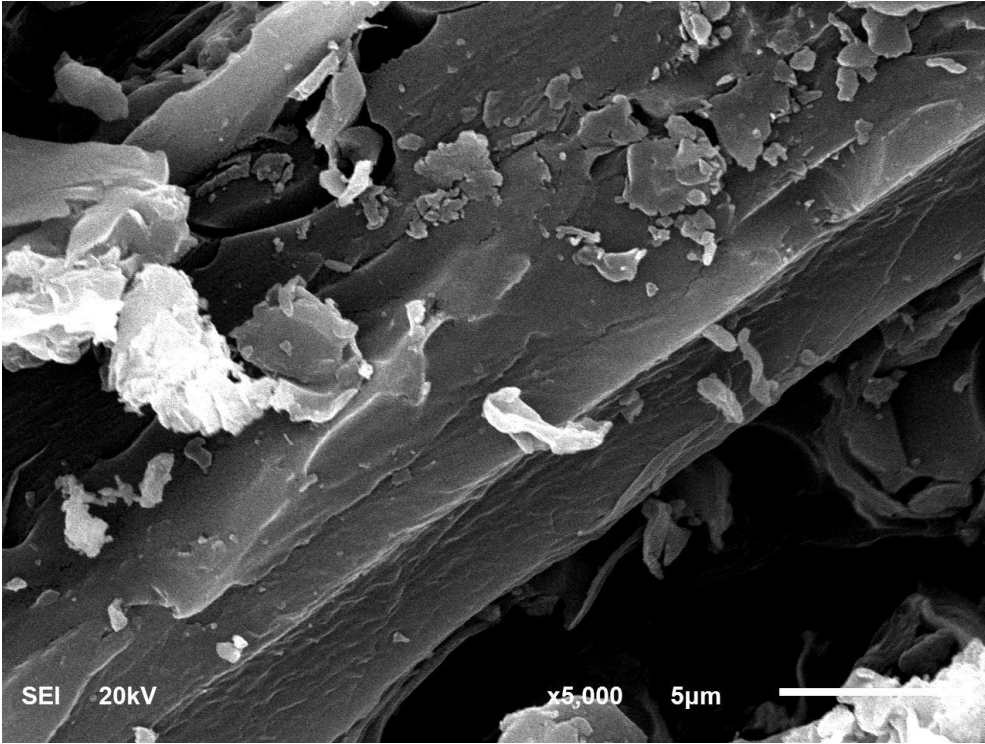


Şekil 80. ÇÇK'nın 20000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

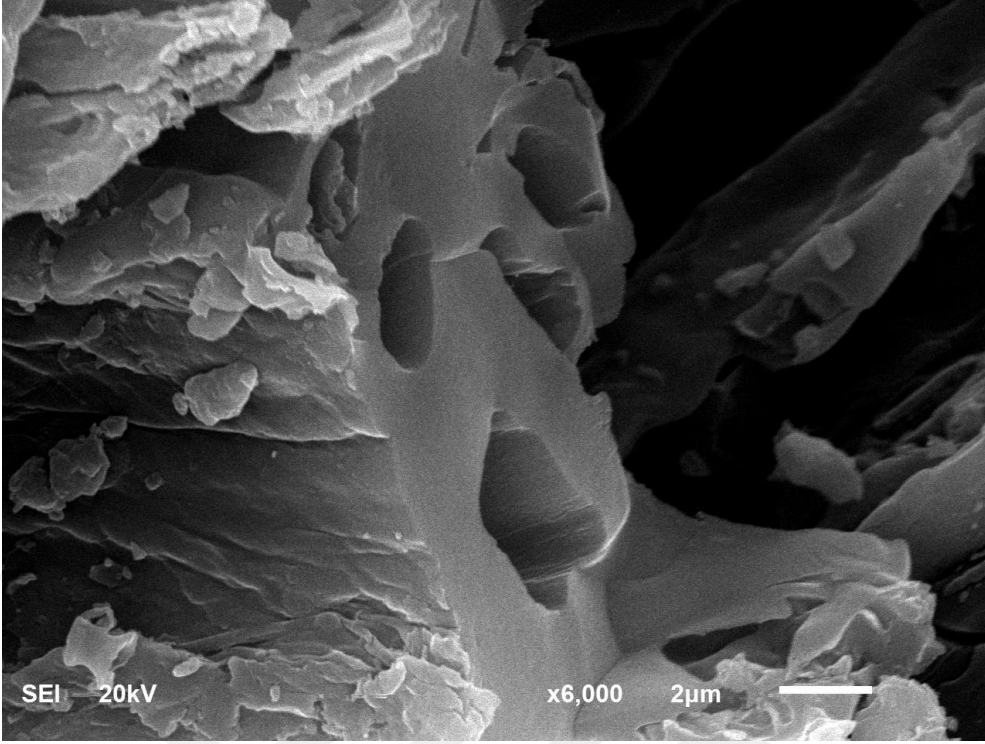




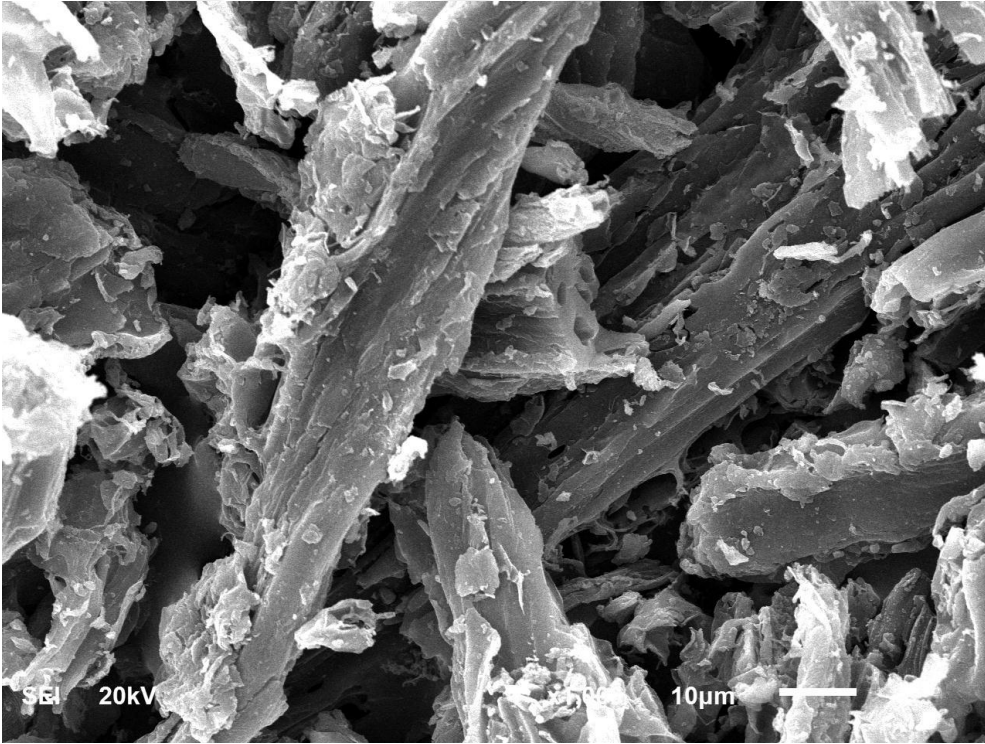
Şekil 81. ÇÇK'nın 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.



Şekil 82. ÇÇK'nın 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.



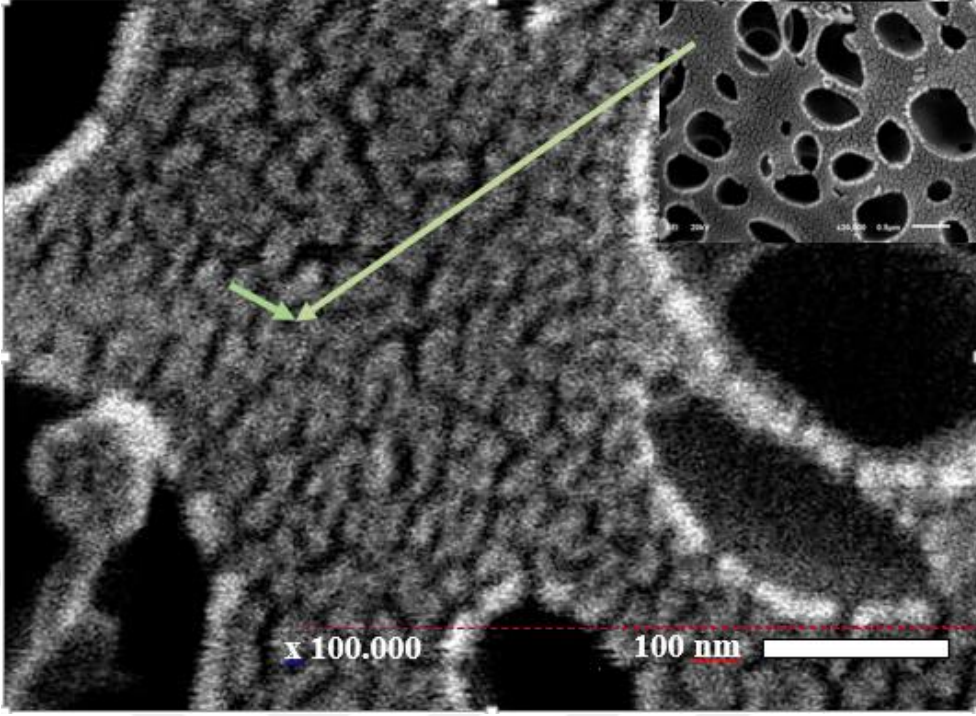
Şekil 83. ÇÇK'nın 6000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.



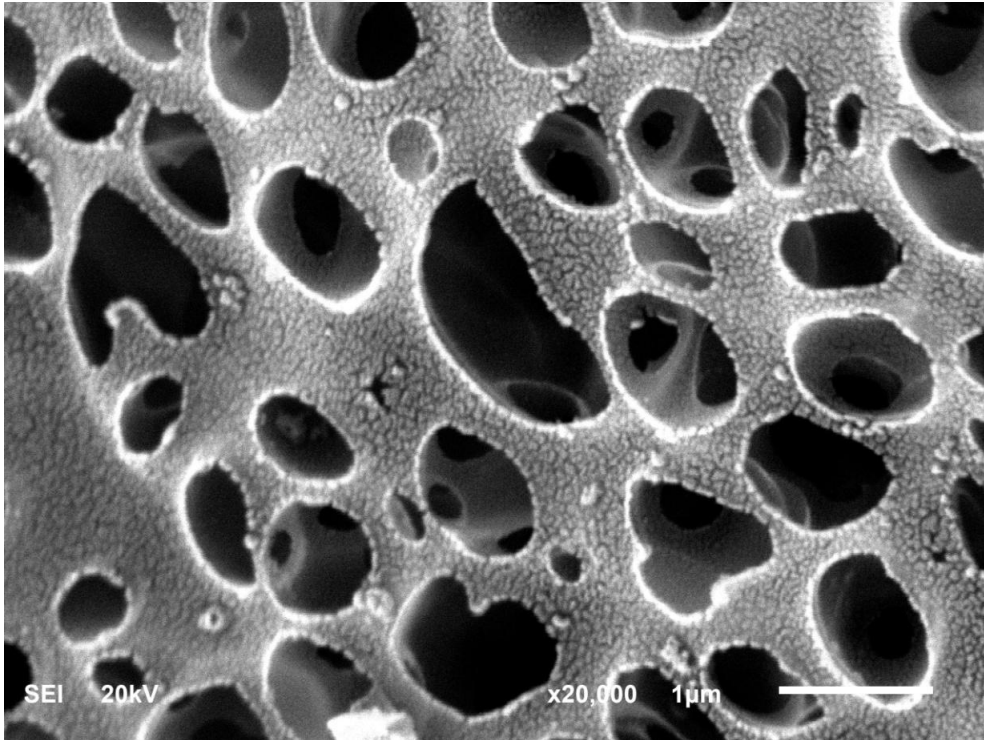
Şekil 84. ÇÇK'nın 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

KOH kimyasal ajanı ile aktivasyonu sağlanan Aktif karbon türü için (ÇÇK-KOH) elde edilen SEM görüntüleri yapının son derece gözenekli olduğunu ve gözeneklerin yer

yer düzgün ve homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir (Şekil 85-95). Şekil 85'e dikkat edildiğinde, boyut aralığı olarak net ifade edilemese de mikro ve mezo gözeneklerin varlığının yapı içerisinde yaygın olarak bulunduğu açıktır. Tablo 13'e bakılırsa, KOH ile aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbon türlerinin özellikle mikro gözenek hacimlerinin daha yoğun olduğu da bu tezi destekler niteliktedir. Şekil 85'e bakıldığında, her ne kadar 100.000 büyütme oranında dahi mikro gözenekler (<2nm) gözle görülemez de mezo gözenekler (2-50nm) nispeten görülebilmektedir. Ayrıca, daha iç boşluklarda bulunan muhtemel mikro gözeneklerin morfolojisi hakkında da fikir sahibi olunabilir. Tablo 13 incelendiğinde, aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonun yüzey alanlarının önemli oranda artmasındaki en büyük etken, özellikle iç yüzeylerdeki mikro gözenekliliğin artması şeklinde yorumlanabilir. Şekil 86'ya dikkat edilirse, düzenli ve süngeri andıran bir gözenek yapısına sahip aktif karbonun iç yüzeylerde de boşluklarının ve gözenekliliğinin olduğu açıkça görülmektedir. Nitekim boyut olarak daha küçük yapıya sahip mikro gözenekler, aktif bölgelerin niceliği ve niteliği ölçüsünde yapının çok daha iç bölgelerinde sayısız oranda oluşarak yüzey alanını arttırmaktadır. Bu bağlamda Tablo 13'de özellikle dikkat edilmesi gereken nokta, KOH ile aktivasyon gerçekleştirildikten sonra mikro gözenek hacim dağılımlarının optimum şartlarda %95-97 oranlarında seyrettiğidir. Örneğin, 1:2 aktivasyon oranına sahip, -75µm boyut aralığında, 500°C piroliz sıcaklığında 2 saat muamele sonucu elde edilen aktif karbonun mikro gözenek hacmi ( $V_{mikro}$ ) 0,2506 cm<sup>3</sup>/g değerine sahipken, toplam gözenek hacmi ( $V_{toplam}$ ) 0,2586 cm<sup>3</sup>/g olarak hesaplanmıştır. Yaklaşık %96 oranına sahip bir mikro gözenekliliğin hem dış hem de iç yüzeyde çok ciddi oranda oluştuğu açıktır. SEM görüntülerine bakıldığında, yapının derinliklerine indikçe kılcal boşluklar içerisinde çok küçük gözeneklerin oluştuğu anlaşılmaktadır. Bu sayede artan yüzey alanıyla birlikte özellikle adsorpsiyon uygulamalarında çok ciddi verimlilik sağlanabileceği düşünülmektedir.

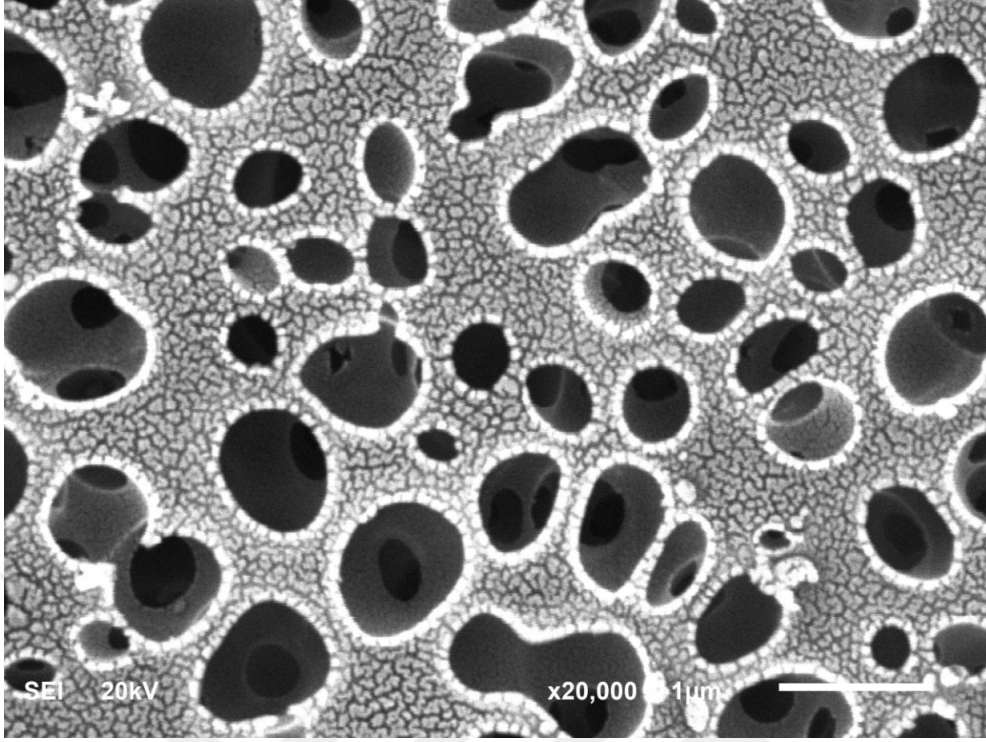


Şekil 85. ÇÇK-KOH'nun 30.000 kat (sağ üstte ekli küçük resim) ve 100.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

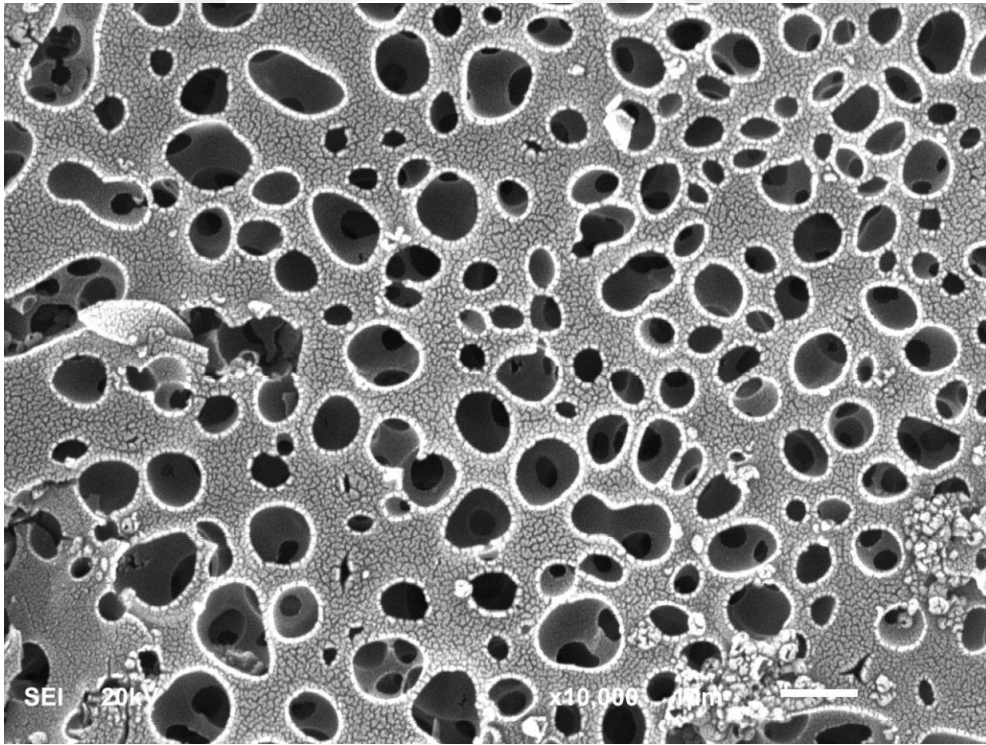


Şekil 86. ÇÇK-KOH'nun 20000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

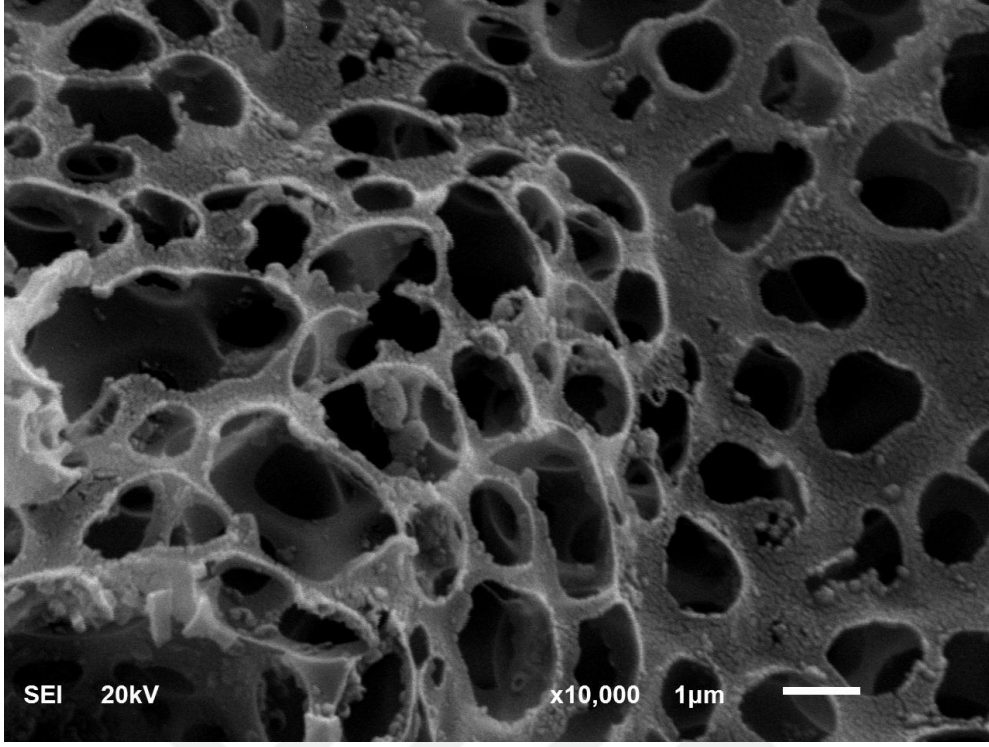




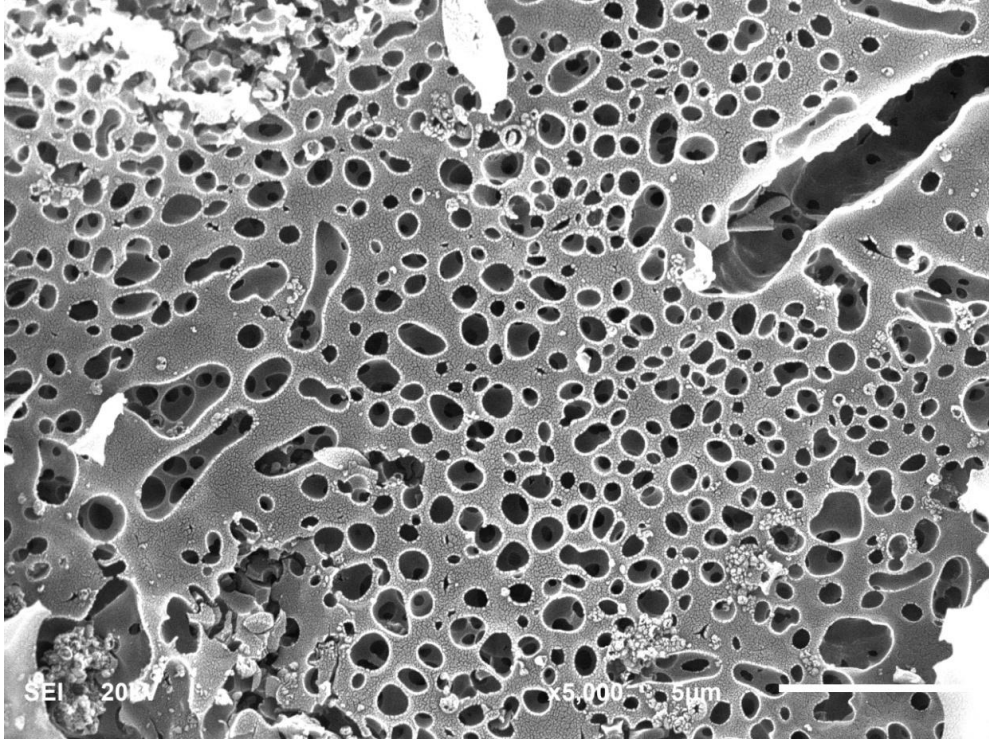
Şekil 87. ÇÇK-KOH'ın 20000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.



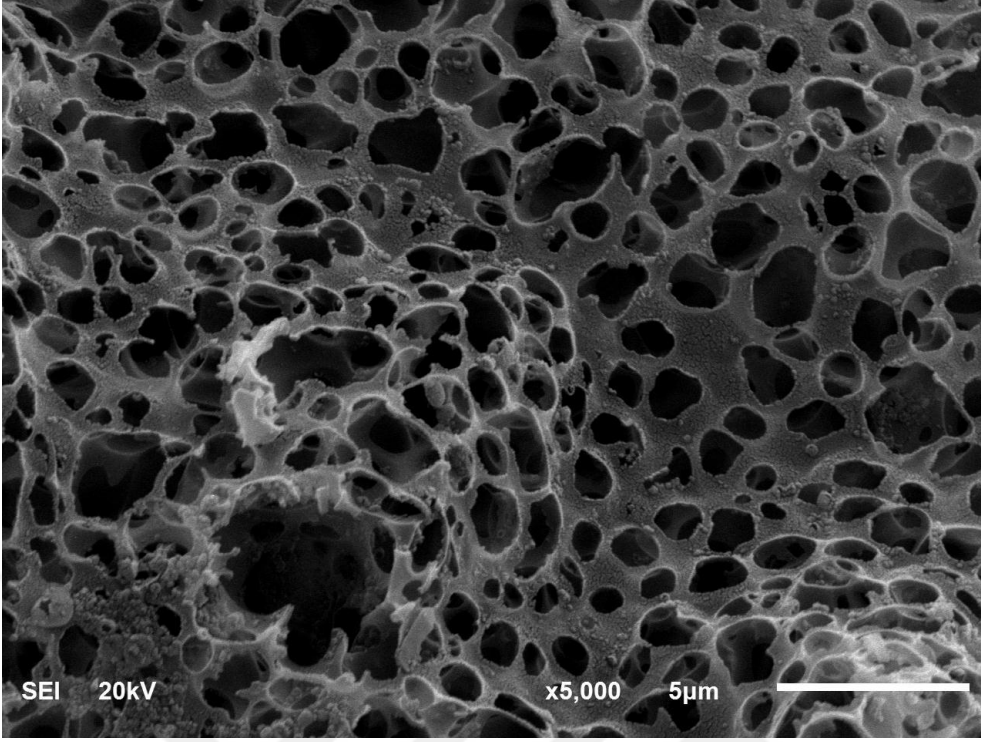
Şekil 88. ÇÇK-KOH'ın 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.



Şekil 89. ÇÇK-KOH'ın 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

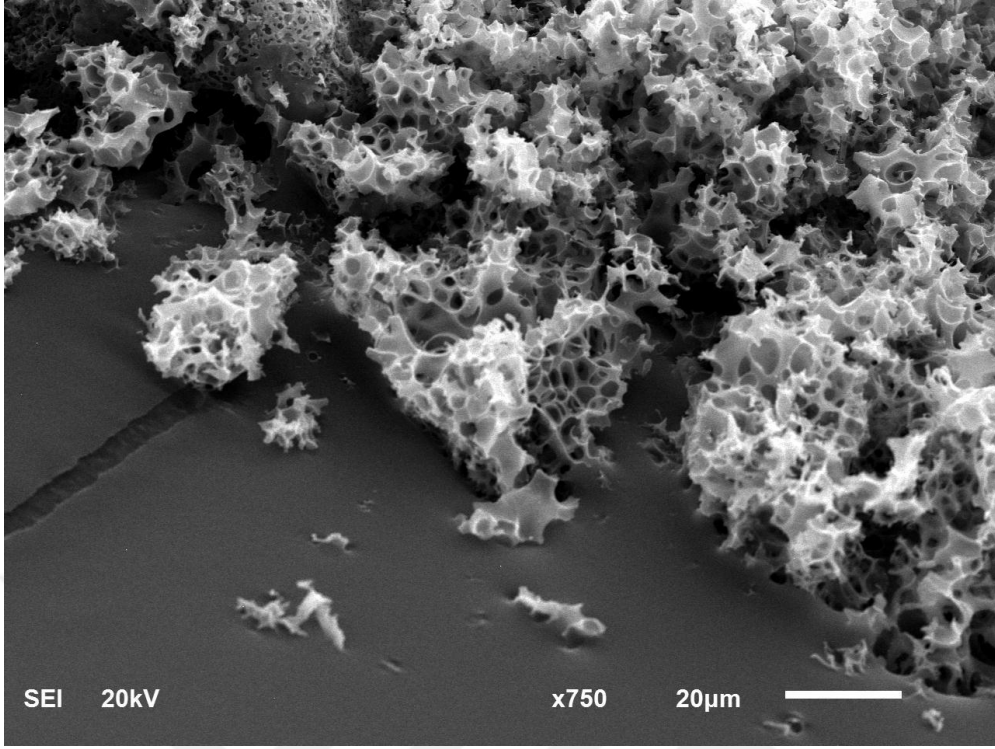


Şekil 90. ÇÇK-KOH'ın 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

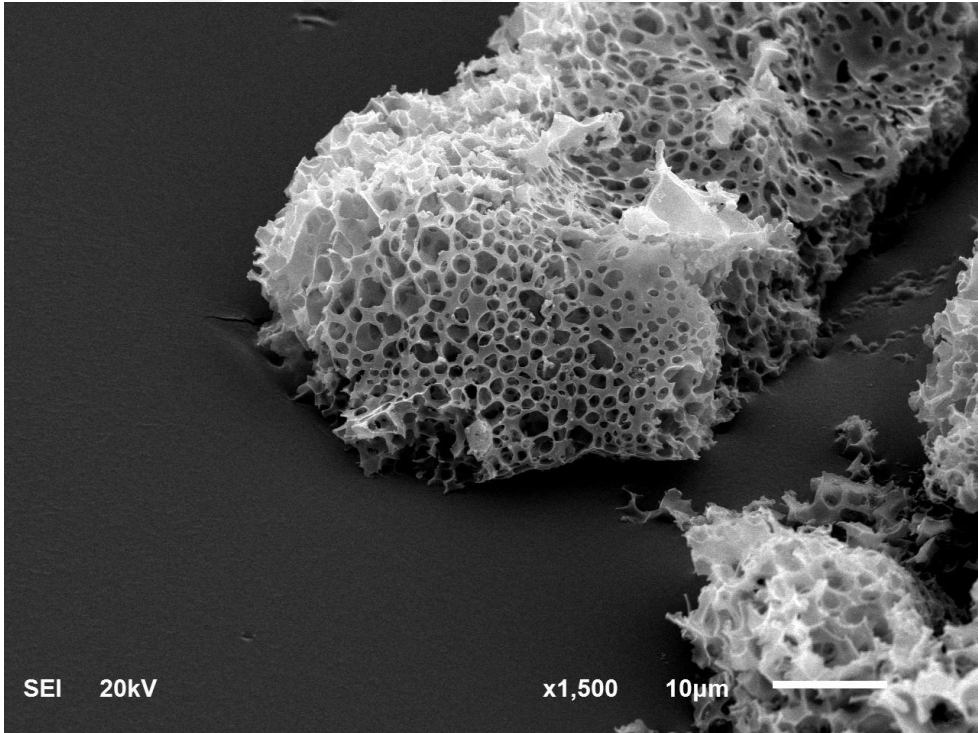


**Şekil 91.** ÇÇK-KOH'ın 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

Şekil 92-95'deki SEM görüntüleri yatay kesit (cross-section) görüntüleme teknikleriyle elde edilmiştir. Görüntüler dikkatle incelendiğinde, yoğun bir şekilde meydana gelen gözenekliliğin sadece yüzeyde değil yapının her tarafında meydana geldiği çok açıktır. Adeta mikro bir süngere veya 3 boyutlu bir örümcek ağına benzeyen yapıda gözenek dağılımı da büyük oranda homojen bir şekilde meydana gelmiştir. Elde edilen bu ürünün, özellikle endüstriyel uygulama alanları başta olmak üzere birçok alanda etkin bir biçimde kullanılabileceği ön görülmektedir.

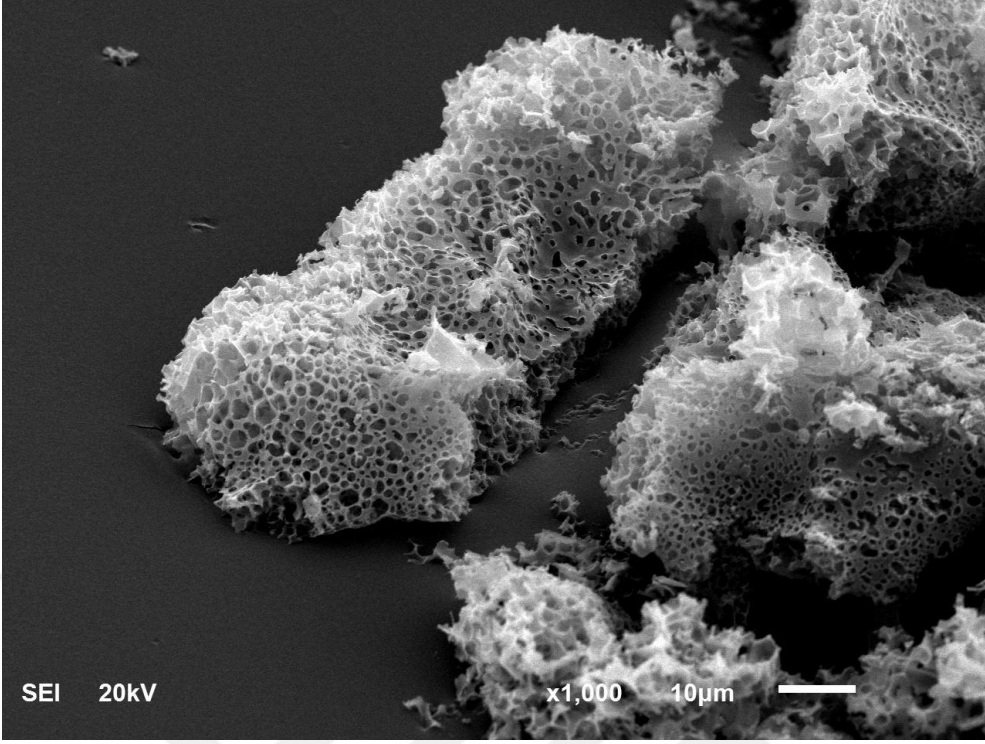


Şekil 92. ÇÇK-KOH'ın yandan alınan kesitinde 750 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

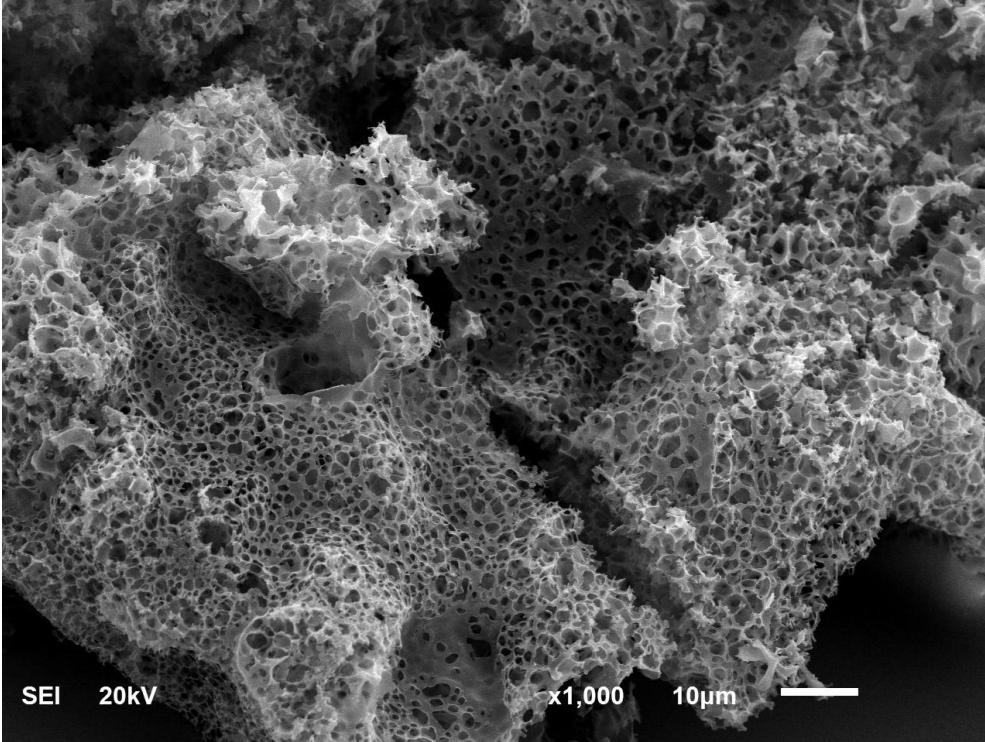


Şekil 93. ÇÇK-KOH'ın yandan alınan kesitinde 1500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.





Şekil 94. ÇÇK-KOH'ın yandan alınan kesitinde 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.



Şekil 95. ÇÇK-KOH'ın yandan alınan kesitinde 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Rize yöresinden temin edilen çay çalısının KOH kimyasal reaktifi ile etkileştirilmesiyle gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon yöntemi uygulanarak aktif karbonlar üretildi. Üretilen bu aktif karbonların yapısal ve yüzey özellikleri; BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı, elementel analiz, Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Termogravimetrik (TG, DTA) analiz metotları kullanılarak karakterize edildi.

Sentezlenen aktif karbonların yapısal ve yüzey özelliklerinin belirlenmesinde ölçülen yüzey alanları ve gözenek hacim ve boyutları çok büyük bir öneme sahiptir. Aktif karbon ürünlerin yüzey alanı ve gözenekliliği; çıkış başlangıç maddesinin cinsi ve yapısı, kullanılan aktivasyon yöntemi ve kimyasal ajanlar, aktivasyon sıcaklığı ve süresi, tanecik boyutu vb. gibi pek çok etkene bağlı olarak değişmektedir.

Yapılan çalışmada farklı tanecik boyutları, sıcaklıklar, etkileştirme oranı (Çay çalısı/kimyasal reaktif kütlece oranı) ve Karbonizasyon süreleri kullanılarak sentezlenen aktif karbonların yüzey alanları incelendiğinde;

400°C'de uygulanan farklı tanecik boyutlarında, aktivasyon süresi ve kimyasal reaktif miktarı artıkça genel olarak yüzey alanı değerlerinde bir artış görülmektedir.

Kimyasal reaktif miktarının belirleyici rol oynamasının bir sonucu olarak, 400°C'de uygulanan tanecik boyutlarında ve karbonizasyon sürelerinde ise, genel olarak çay çalısı/ kimyasal reaktif oranınının 1/3'e kadar azalmasına bağlı olarak yüksek yüzey alanları, daha da düşük oranlarda ise düşük yüzey alanları belirlenmiştir.

Ayrıca 400°C sıcaklıkta farklı tanecik boyutlarının sentezlenen aktif karbon ürünlerin yüzey alanları üzerinde etkileri incelendiğinde, -75µm tanecik boyutunda daha yüksek yüzey alanlı aktif karbonların elde edilebildiği ve bu tanecik boyutu ve sıcaklıkta, 1/3 etkileştirme oranı (çay çalısı/ kimyasal reaktif oranı) ve 2 saat Karbonizasyon süresinde sentezlenen aktif karbon ürün için en yüksek yüzey alanı değerine ulaşıldığı tespit edilmiştir.

500°C'de uygulanan farklı tanecik boyutlarında, aktivasyon süresi ve kimyasal reaktif miktarı artıkça genel olarak yüzey alanı değerlerinde bir artış görülmektedir.

500°C'de uygulanan tanecik boyutlarında ve karbonizasyon sürelerinde, fazla miktarda kimyasal reaktif kullanımının aktif karbonun etkin gözenek oluşumunu olumsuz etkilediği ve bu ürünlerin düşük yüzey alanlarına sahip olduğu tespit edilmiştir.

500°C sıcaklıkta uygulanan deneysel şartlarda belli miktardaki kimyasal reaktifin ve etkileşme süresinin aktif karbon etkin gözenek oluşumunda baskın rol oynadığı görülmektedir.

500°C sıcaklıkta sentezlenen aktif karbon ürünlerin yüzey alanları üzerinde farklı tanecik boyutlarının etkileri incelendiğinde, daha yüksek yüzey alanlı aktif karbonların genelde -75µm tanecik boyutunda sentezlenebildiği teyit edilmektedir.

Tanecik boyutu -75µm seçildiğinde, 400°C'de 2 saat karbonizasyon süresi ve 1/3 etkileştirme oranında (çay çalısı/ kimyasal reaktif oranı) sentezlenmiş numunenin yüzey alanı değeri 864m<sup>2</sup>/g ve 500°C'de 3 saat karbonizasyon süresi ve 1/2 etkileştirme oranında ise 789m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir.

Tanecik boyutu -75 µm seçildiğinde, düşük sıcaklık (400 °C) ve karbonizasyon süresinde (2 saat) büyük yüzey alanlı aktif karbon sentez edilmesi enerji sarfiyatı açısından avantaj sağlamaktadır.

Tanecik boyutu -75µm seçildiğinde, 500°C'de 3 saat karbonizasyon süresi ve 1/2 etkileştirme oranında (çay çalısı/ kimyasal reaktif oranı) sentez edilen büyük yüzey alanlı aktif karbon için, az kimyasal madde kullanımı ve ideal adsorpsiyon izoterm verilerine ulaşılması bu ürünün kaliteli yapısal ve yüzey özelliklerini yansıtmaktadır.

Farklı tanecik boyutları, sıcaklıklar, etkileştirme oranları ve Karbonizasyon sürelerinde sentezlenen aktif karbonlara ait deneysel adsorpsiyon izotermi genel olarak hem tür I hem de tür IV adsorpsiyon izoterm özelliklerini taşımaktadır.

Genelde aktif karbonların bu adsorpsiyon izoterm şekilleri sentezlenen aktif karbonların gözenek yapısının büyük oranda mikrogözenek ve küçük oranda mezogözeneklerden oluştuğunu göstermektedir.

Deneysel veriler  $-75\mu\text{m}$  tanecik boyutunda  $500^\circ\text{C}$ 'de 3 saat karbonizasyon süresi ve 1/2 etkileştirme oranında sentezlenmiş aktif karbonun adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine büyük oranda tür I ve küçük oranda tür IV adsorpsiyon izoterm özelliklerini taşıdığını ve ağırlıklı olarak mikrogözeneklerden ve çok az oranda mezogözeneklerden oluşmuş gözenekli bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Deneysel veriler hiçbir işlem görmemiş çay çalısının (ÇÇ), KOH reaktifi ile kimyasal aktive edilmiş tüm numunelerden, Karbonize Çay çalısı (ÇÇK) örneğinin ise kimyasal aktive edilmiş birçok numuneden daha düşük yüzey alanı değerlerine sahip olduğunu göstermektedir.

Deneysel veriler gözeneksiz çay çalısına uygulanan karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinin hem yüzey alanının artmasında, hemde gözenek yapısının oluşması ve gelişmesinde büyük bir etki oluşturduğunu teyit etmektedir.

Deneysel veriler sadece karbonizasyona tabi tutulmuş numunelerde olgunlaşmamış gözeneklerin, karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri birlikte uygulandığında hacimlerinin ve çaplarının artarak geliştiğini ve ayrıca yeni gözenekler oluştuğunu ortaya koymaktadır.

Deneysel veriler  $-75\mu\text{m}$  tanecik boyutu  $400$  ve  $500^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda sentezlenen en yüksek yüzey alanlı aktif karbonlardan, yüksek sıcaklıkta elde edilenin toplam yüzey alanı ve hacmine mikrogözeneklerinin alanları ve hacimlerinin katkısının, düşük sıcaklıktakine göre daha fazla olduğunu ve yüksek sıcaklıkta sentezlenen bu aktif karbonun neredeyse çok büyük bir kısmının mikrogözeneklerden oluştuğunu ve daha homojen gözenek yapısı içerdiğini göstermektedir.

Çay çalısına karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinin uygulanmasının ardından elde edilen elementel ve enerji dağılımlı X-ışınları Spektroskopik (EDS) analiz

sonuçları, karbon miktarlarında artışı ve oksijen miktarlarında azalmayı ve bu değişiminde, karbon iskeletinin ortaya çıkması ve yapıdaki organik bileşenlerin uçucu türevlerinin ortamdaki uzaklaşmasından kaynaklandığını göstermektedir.

Çay çalışının FT-IR spektroskopik analizleri, yapıdaki su, fenoller, alkoller ve karboksilik vb. kimyasal bileşenlerinin karakteristik fonksiyonel gruplarının varlığını açık bir şekilde ortaya koymaktadır.

Karbonize olmuş Çay çalışının FT-IR spektroskopik analizleri, yüksek sıcaklıkta bitkinin kimyasal yapısından uçucu bileşenlerin uzaklaşmasının sonucu olarak etkilenen fonksiyonel grupların varlığını göstermektedir.

ÇÇK-KOH'ın FT-IR spektroskopik analizleri, yüksek sıcaklıkta karbonizasyona aktivasyonun da eşlik etmesiyle bitkinin kimyasal yapısından uçucu bileşenlerin uzaklaşmasının sonucu olarak, daha fazla etkilenen fonksiyonel grupların varlığını ortaya çıkarmaktadır.

Çay bitkisi çalışının N<sub>2</sub> ortamında termal davranışlarını gösteren TG, DTG ve DTA eğrileri, 150°C'ye kadar yapıdaki su türevlerinin uzaklaşmasını, yaklaşık 200-700°C sıcaklık aralığında hemiselüloz ile başlayan selüloz ve ligninle devam eden organik türevlerin bozunmasıyla oluşan karbonlaşmayı ve daha yüksek yüksek sıcaklıklarda ise oluşan bir kısım karbonca zengin türevlerin bozunmalarını göstermektedir.

Çay bitkisi çalışının O<sub>2</sub> ortamında yaklaşık 0-150°C ve 200-700°C sıcaklık aralıklarındaki termal davranışlarını gösteren TG, DTG ve DTA eğrileri, sırasıyla yapıdaki suyun ve organik bileşenlerin yanma ürünlerinin oluşturdukları uçucu türevlerin (CO, CO<sub>2</sub> vb.) uzaklaşmasını temsil etmektedir.

Çay çalışının karbonize ve aktive edilmiş hallerinin (ÇÇK ve ÇÇK-KOH) N<sub>2</sub> ortamında çekilen TG ve DTG eğrileri, yaklaşık 150 °C kadar suyun uzaklaşmasını ve daha yüksek sıcaklıklarda ise karbonizasyon ve aktivasyon sürecinde yapıda kalmış organik türevlerin uzaklaşmasını ve karbon iskeletinin yapısal bozunmasını

göstermektedir. Ayrıca aynı termal analiz eğrileri ÇÇ'ye kıyasla ÇÇK-KOH'nın daha kararlı karbon iskelet yapısına sahip olduğunu da teyit etmektedir.

Çay çalışının karbonize ve aktive edilmiş hallerinin (ÇÇK ve ÇÇK-KOH) O<sub>2</sub> ortamında çekilen TG ve DTG eğrileri yaklaşık 150°C kadar suyun ve daha yüksek sıcaklıklarda ise karbonizasyon ve aktivasyon sürecinde yapıda kalmış organik türevlerin ve karbon iskeletin yanmasıyla oluşan CO, CO<sub>2</sub> gibi bileşenlerin uzaklaşmasını göstermektedir.

ÇÇK ve ÇÇK-KOH'nın termal analiz verileri, N<sub>2</sub> ortamında bozunma sürecinin yüksek sıcaklıklara kadar devam ettiğini, O<sub>2</sub> atmosferinde yanma sürecinin daha hızlı olması sebebiyle termal reaksiyonların daha düşük sıcaklıklarda meydana geldiğini sergilemektedir.

Çay çalışının farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri, yüzeyinin oldukça pürüzlü, girinti-çıkıntılara sahip, nispeten lifli ve heterojen bir yapıda olduğunu, fakat yüzeyde belirgin gözenek yapılarının, kanalların ya da boşlukların olmadığını açıkça ortaya koymaktadır.

ÇÇK'nın SEM görüntüleri, karbonizasyon işleminin çay çalışının yüzey ve gözenekliliğinde çok ciddi değişimler meydana getirdiğini ve termal muamele sonucu bazı türlerin (su, uçucu türler vb.) yapı içerisinden uzaklaşmasıyla, olgunlaşmamış gözeneklerin ve kısmen boşlukların bulunduğu bir yapının oluştuğunu açık bir şekilde göstermektedir.

ÇÇK-KOH'nın SEM görüntüleri, yapının son derece gözenekli olduğunu, gözeneklerin yer yer düzgün ve homojen bir şekilde dağıldığını ve düzenli ve süngeri andıran bu gözenek yapısına sahip aktif karbonun iç yüzeylerde de boşluklarının ve gözenekliliğinin olduğunu açıkça göstermektedir.

Bu tez kapsamında elde edilen tüm deneysel sonuçlar göre, Rize çay çalışından üretilen aktif karbonların kaliteli yapısal ve yüzey özelliklerine sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Ucuz, kolay bulunabilen ve çevre dostu özelliklere sahip lignoselülozik

bir maddeden üretilen aktif karbonların, endüstriyel alanlardaki birçok gaz ve sıvı faz uygulamalarında etkin bir şekilde kullanılabilmesi düşünüldüğünde, ticari bir değeri olan bu ürünlerin ülke ekonomisine ve yöre halkına sağlayacağı ciddi katkılar daha iyi anlaşılabilir.

2016 yılı ÇAYKUR verilerine göre Doğu Karadeniz Bölgesinde 762.413 dekarlık ekili çaylık alanın bulunması ve bu alanın 498.052 dekarlık kısmının Rize ilinde olması ve bu ekili çay alanlarından yaklaşık 55000 ton çay atığının ortaya çıkması, bize bu atıktan yaklaşık 5500 ton aktif karbon üretilebileceğini göstermektedir. Ülkemizin her yıl yaklaşık 5000 ton aktif karbonu yurtdışından ithal ediyor olması bu üretimin ne kadar önemli olduğunu çok çarpıcı biçimde ortaya koymaktadır.

İleride yapılabilecek diğer çalışmalarda, Rize yöresi çay çalısı kullanılarak farklı fiziksel ve kimyasal yöntemlerle, değişen deneysel şartlarda daha etkin ve verimli aktif karbonlar sentezlenebilir. Sentezlenecek bu aktif karbonların yapısal ve yüzey özellikleri daha da geliştirilebilir. Ayrıca bu ürünlerin laboratuvar ve farklı endüstriyel alanlarda sıvı veya gaz faz ortamlarda uygulanmalarıyla, ürünlerin istenilen özelliklere ulaşmadaki başarıları test edilebilir.

## KAYNAKLAR

- Abdel-Nasser, A. and El-Hendawy, 2005.** Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass. *Applied Surface Science*, 252, 287.
- Addoun, A., Dentzer, J. and Ehrburger, P., 2002.** Porosity of carbons obtained by chemical activation: effect of the nature of the alkaline carbonates. *Carbon*, 40, 1140–1143.
- Ahmadpour, A. and Do, D.D., 1997.** The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon*, 35, 1723–1732.
- Akpınar, D., 1998.** Endüstriyel Atık Sulardaki Fenol ve Ağır Metal İyon Karışımlarının Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı İncelenmesi. Yüksek Mühendislik Tezi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Akyıldız, H., 2007.** H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Aktivasyonu ile Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye. 115s., 3.
- Alhamed, Y.A. and Bamufleh, H.S., 2009.** Sulfure movalfrom model diesel fuel granular activated carbon from dates stones activated by ZnCl<sub>2</sub>. *Fuel*, 88, 87.
- Altan, A., 2003.** Özel Gıdalar Teknolojisi. Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Ofset Atolyesi, Adana, 179-197.
- Altenor, S., Carene, B., Emmanuel, E., Lambert, J., Ehrhardt, J.J. and Gaspard, S., 2009.** Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1029–1039.
- Alvarez, V.A. and Vazquez, A., 2004.** Thermal degradation of cellulose derivatives / starch blends and sisal fibre biocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 84, 13–21.
- Amin, N.K., 2009.** Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 52.
- Amuda, O.S., Giwa, A.A. and Bello, I.A., 2007.** Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. *Biochemical Engineering Journal*, 36, 174–181.
- Ananonym, 1993.** Everything you want to know about coagulation and flocculation (1-37). Zeta-Meter, Inc, USA.



- Anirudhan, T.S., Sreekumari, S.S. and Bringle, C.D., 2009.** Removal of pphenols from water and petroleum industry refinery effluents by activated carbon obtained from coconut coir pith. *Adsorption*, 15, 439–451.
- ASTM D4607-94, 1999.** Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. Annual Book of ASTM Standards, 2006, vol.15.01.
- ASTM D5832–98, 2003.** Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples. Annual Book of ASTM Standards, 2006.
- ASTM D2854–96. 2004.** Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon, Annual Book of ASTM Standards, 2006.
- Atak, S., 1974.** Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması, İstanbul Teknik Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Sayı: 101, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul.
- Attia, A.A., Girgis, B.S. and Fathy, N.A., 2006.** Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: batchan column studies, *Dyes and Pigments*, 1-8.
- Bansal, R.C. and Goyal, M., 2005.** Activated Carbon Adsorption. CRC press, Taylor & Francis, Boca Raton.
- Bandosz, T.J., 2006.** Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, Elsevier Ltd., 571 p.
- Berkem, A.R., Baykut, S. ve Berkem, M.L., 1994.** Fizikokimya, İkinci Cilt, İ.Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, ISBN 975-404-204-7, İstanbul.
- Boehm, H.P. and Voll, M., 1970.** Carbon, 7, 227-240. Use of an activated carbon from antibiotic waste for the removal of Hg(II) from aqueous solution. 88, 165-172.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E. and Teller, E., 1940.** On a theory of the van der waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723-1732.
- Brunauer, S., 1943.** The Adsorption of Gases and Vapors. Vol. I, Physical Adsorption, Princeton Univ. Pres, NJ.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E., 1938.** Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*, 60 (2), 309–319.
- Cheremisinoff, P.N. and Ellerbusch, F., 1978.** Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science Publishers, Inc., New York.
- Condon, J.B., 2006.** Surface Area and Porosity Determinations by Phisorption, Measurements and Theory, Elsevier, UK.

- Cui, H., Cao, Y. and Pan, W.P., 2007.** Preparation of activated carbon for mercury capture from chicken waste and coal. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 80 (2), 319–324.
- Çaykur, 2015.** Faaliyet Raporu
- Dalai, A.K., Pradhan, N.C., Liu, J., Majumdar, A. and Tollefson, E.L., 2008.** Activation of canadian coals in a fixed-bed reactor: effect of the particle size on product quality. *Energy&Fuels*, 22, 2443-2449.
- Demir, M., Demirci, Ş. ve Usanmaz, A., 1997.** Anorganik Kimya ve Uygulaması, 4. baskı, Milli Eğitim Basım Evi İstanbul.
- Demir, A., 2002.** Çay, T.E.A.E.-Bakış, Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü, (1/10)1-4, <http://www.gdf.org.tr/tr/rapor/TEAE/2002/cay2002.pdf> (En son erişim tarihi: 23.09.2008).
- Demirbaş, A., 2004.** Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of a Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, 243-248.
- Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J. and 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.
- Dietz, V.R. And Blachly, C.H. 1977.** Patent4, U.S. 040, 802.
- Do, D.D., 1998.** Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Series on Chemical Engineering, Vol. 2, Imperial College Press, London, UK.
- Doğan, M., 2001.** Sulu Ortamda Perlitin Yüzey Yükünün ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir. Türkiye. 166s., 11.
- Donohue, M.D., and Aranovich, G.L., 1998.** Adsorption hysteresis in porous solids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 205, 121–130
- Duman, G., Onal, Y., Okutucu, C., Onenc, S. and Yanik, J., 2009.** Production of activated carbon from pine cone and evaluation of its physical chemical and adsorption properties, *Energy & Fuels*, 23, 2197–2204.
- El-Hendawy, A.A., 2005.** Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass. *Applied Surface Science*, 252, 287–295.
- El-Hendawy, A.A., 2009.** An insight into the KOH activation mechanism through the production of microporous activated carbon for the removal of Pb<sup>2+</sup> cations. *Applied Surface Science*, 25,5 3723–3730.

- Encinar, J.M, Beltran, F.J, Ramiro, A. and Gonzalez, J.F., 1998.** Pyrolysis/gasification of agricultural residues by carbondioxide in the presence of different additives: influence of variables. *Fuel Processing Technology*, 55: 219-233.
- Erdoğan, S., Önal, Y., Akmil-Başar, C., Bilmez-Erdemoğlu, S., Sarıcı-Özdemir, Ç., Köseoğlu, E. and İçduygu, G., 2005.** Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. *Applied Surface Science*, 252, 1324–1331.
- Erkayacan, H., 2007.** Yer Fıstığı Kabununun Adsorban Olarak Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, Türkiye.
- Freundlich, H., 1906.** Über die adsorption in l<sup>ö</sup> osungen. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 57, 385–470.
- Girods, P., Dufour, A., Fierro, V., Rogaume, Y., Rogaume, C., Zoulalian, A. and Celzard, A., 2009.** Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: characterisation and phenol adsorption capacities. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 491–501.
- Gomez, S.V., Cuerda, C.E.M., Fernandez, G.M.C., Alexandre, F.M.F. and Macias G.A., 2005.** Preparation of activated carbons from chestnut wood by phosphoric acid-chemical activation study of microporosity and fractal dimension. *Materials Letters*, 5: 846-853.
- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., 1982.** Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London, New York.
- Göde, F., 2002.** Reçinelerle Ağır Metal Adsorpsiyonu ve Atık Sulara Uygulanması. Doktora Tezi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 11, 95, Konya. Türkiye.
- Guo, J. and Lua, A.C., 2002.** Textural and chemical characterizations of adsorbent prepared from palm shell by potassium hydroxide impregnation at different stages. *Journal of Colloid and Interface Science*, 254: 227–233.
- Gülensoy, H. ve Şengil, A., 1981.** Aktif Karbon ve Üretimi. *Sakarya Devlet Mühendis ve Mimarlık Akademisi Dergisi*, Sayı MMA-11, Sakarya. 77- 90.
- Gündoğdu, A., 2010.** Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi. K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon. Türkiye. 197 s., 21.
- Gür, N., 1994.** Pestisitlerin Bentonitle Adsorpsiyonu. Bitirme Ödevi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul. Türkiye.

- Hassler, J., 1967.** Activated Carbon, Chemical Publishing Co. Inc., Leonard Hill-London.
- Ismadji, S., Sudaryanto, Y., Hartono, S.B., Setiawan, L.E.K. and Ayucitra, A., 2005.** Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: pore development and characterization. *Bioresource Technology*, 96: 1364-1369.
- Ioannidou, O. and Zabaniotou, A., 2007.** Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review. Chemical Engineering Department, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece. 11, 1966–2005 2006.
- IUPAC, 1985.** Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, commission on colloid and surface chemistry including catalysis. *Pure Appl. Chem.* 57, 603.
- Kelly, E.G. and Spottiswood, D.J., 1982.** In *Introduction to Mineral Processing*. p.95. Wiley, New York.
- Kirscher, M., 2003.** Activated Carbon. *Chemical Market Reporter*, 264-22, 27.
- Kirscher, M., 2006.** Ethylene. *Chemical Market Reporter*, 270(4), 34.
- Kopac, T. and Toprak, A., 2007.** Preparation of activated carbons from zonguldak region coals by physical and chemical activations for hydrogen sorption. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32: 5005-5014.
- Küçükgül, E.Y., 2004.** Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6, 41–56.
- Langmuir, I., 1918.** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Soc.* 40, 1361–1403.
- Lillo-Rodenas, M.A., Cazorla-Amoros, D. and Linares-Solano, A., 2003.** Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*, 41, 267–275.
- Lin, C. and Liu, H., 2000.** Adsorption in a centrifugal field: basic dye adsorption by activated carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 161-167.
- Lippens, B.C. and DeBoer, J.H., 1965.** Studies on pore systems in catalysts: V. The Method. *Journal of Catalysis*, 4, 319–323.
- Lowell, S., Shield, J.E., Thomas, M.A. and Thommes, M., 2004.** *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Published by Kluwer Academic Publishers, ISBN: 978-90-481-6633-6, 350s., 12-14.
- Mackenzie, R.C., 1979.** *Thermochemica Acta*, Vol.28, No.1

- Mahan, B., 1983.** Üniversite Kimyası. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Marsh, H., 1987.** The Preparation of Active Carbons from Coal by Chemical and Physical Activation.
- Marsh, H., 1987.** Adsorption Methods to Study Microporosity in Coals and Carbons- A Critique. *Carbon*, 32, 49–58.
- Marsh, H., Heintz, K.A. and Reinoso, R.F., 1997.** Introduction to Carbon Technologies. University of Alicante, Scretariaclo de Publicaciones.
- Marsh, H. and Rodriguez-Reinoso, F., 2006.** Activated Carbon. First edition, Elsevier Ltd. Oxford, UK.
- Martinez, M.L., Torres, M.M., Guzman, C.A. and Maestri, D.M., 2006.** Preparation and characteristics of activated carbon from olivestones and walnut shells. *Industrial Crops and Products*, 23, 23–28
- Miura, M., Kaga, H., Sakurai, A., Kakuchi, T. and Takahashi, K. 2004.** Rapid pyrolysis of wood block by microwave heating. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71, 187-199.
- Molina-Sabio, M. and Rodriguez-Reinoso, F. 2004.** Role of chemical activation in the development of carbon porosity, colloids and surfaces a: physicochem. *Eng. Aspects*, 241, 15-25.
- Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F., Lopez-Ramon, M.V. and Alvarez-Merino, M.A., 2001.** Chemical and physical activation of olive-mill wastewater to produce activated carbons. *Carbon*, 39, 1415-1420.
- Nabais, J.M.V., Carrott, P.J.M., Carrott, M.M.L.R. and Menendez, J.A., 2004.** Preparation and modification of activated carbon fibres by microwaveheating. *Carbon*, 42, 1315-1320.
- Nasibulin, A.G., Pikhitsa, P.V., Jiang, H., Brown, D.P., Krasheninnikov, A.V., Anisimov, A.S., Queipo, P., Moisala, A., Gonzalez, D., Lientschnig, G., Hassanien, A., Shandakov, S.D., Lolli, G., Resasco, D.E., Choi, M., Tománek, D. and Kauppinen, E.I., 2007.** A novel hybrid carbon material. *Nature Nanotechnology*, 2, 156–161.
- Nevskaia, D.M., Lopez-Peinado, A., Lopez-Gonzales, J.de D. and Jerez. A., 2000.** Preparation of activated carbon from sisal by chemical activation, 1st carbon confence on carbon, VolII, Berlin-Germany.
- Noll, K.E., Gounaris. V. and Hou, W., 1992.** Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control. Lewis Publishers, Inc., 347 pp.
- Norit, 1983.** Activated Carbon, Main Grades of Norit Activated Carbon and their Applications, Amersfoort, The Netherlands.

- Olivares, M.M., Fernandez, G.C., Macias, G.A. and Gomez, S.V., 2006.** Preparation of activated carbon from cherry stones by activation with ZnCl<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*, 252: 5967-5971.
- Orbak, İ., 2002.** Tunç Bilek Linyitinden Kimyasal Aktivasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Üretimi. Yüksek Lisans tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. Türkiye. 84s., 3.
- Quantachrome Instruments, 2005.** Autosorb-1 Manual.
- Patrick, J.W., 1995.** Porosity in Carbons. Edward Arnold, London.
- Peterson, J., Dwyer, J., Jacques, P., Rand, W., Prior, R. ve Chui, K., 2004.** Tea variety and brewing techniques influence flavonoid content of black Tea. *Journal of Food Composition and Analysis*, 17: 397–405.
- Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Martinez-Alonso, A., Suarez-Garcia, F. and Tascon, J.M.D., 2005.** Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon*, 43, 2857-2868.
- Raposo, F., De La Rubia, M.A. and Borja, R., 2009.** Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 291–299.
- Ray, A.B., 1940.** Activated carbon. *Industrial and Engineering Chemistry*, 32 (9), 1166-1167.
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes J.H., Pernicone, N., Ramsey, J.D.F., Sing, K.S. and Unger, K.K., 1994.** Recommendations for the characterization of porous solids, technical paper. *Pure&Applied Chemistry*, 66, 1739–1758.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J. and Sing, K., 1999.** Adsorption by Powders&PorousSolids, Academic Press, San Diego, p.467.
- Ruthven, D.M., 1984.** Principles of Adsorption & Adsorption Processes. John Wiley & Sons, 433 s.
- Salman, J.M. and Hameed, B.H., 2010.** Effect of preparation conditions of oil palm fronds activated carbon on adsorption of bentazon from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 175, 133–137.
- Sarıkaya, Yüksel., 2000.** Fizikokimya, 6. baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Shim, J.W., Ryu, S.K. and Park, S.J., 2000.** Metal Adsorption Properties of Pitch-based Activated Carbon Fibers Modified by HNO<sub>3</sub> and NaOH, 1st Carbon Conference on Carbon, VolIII, Berlin-Germany.

- Silverstein, R.M., Webster, F.X. and Kiemle, D., 2005.** Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th ed. John Wiley&Sons.
- Spille, G.A., 1997.** Caffeine, Chapter 3. Tea: The Plant and Its Manufacture; Chemistry and Consumption of the Beverage, CRC Press, 1-38.
- Stavropoulos, G.G., 2005.** Precursor materials suitability for super activated carbons production. Fuel Processing Technology, 86, 1165–1173.
- Strelko Jr, V. Malik, D.J. and Streat, M., 2002.** Characterization of the surface of oxidised carbon adsorbents. Carbon, 40, 95-104.
- Su, F., Lv, L., Hui, T.M. and Zhao, X.S., 2004.** Phenol adsorption on zeolite-templated carbons with different structural and surface properties. Carbon 43, 1156-1164
- Suhas, P.J.M.C. and Carrott, M.M.L.R., 2007.** Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: a review. Bioresource Technology, 98, 2301–2312.
- 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.
- Sütçü, H. and Demiral, H., 2009.** Production of Granular Activated Carbons from Loquat Stones by Chemical Activation. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 84: 47–52.
- Stuart, B.H., 2004.** Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley&Sons.
- Teng, H., Yeh T-S. and Hsu, L-Y., 1998.** Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation. Carbon, 36 (9), 1387-1395.
- Thommes, M., 2004.** Physical adsorption characterization of ordered and amorphous mesoporous materials, nanoporous materials-science and engineering. Imperial College Press, Ch. 11, 317-364.
- Tsai, W.T., Chang, C.Y. and Lee, S.L., 1997.** Preparation and characterization of activated carbon from corncob. Carbon, 35, 1198.
- Tsai, W.T., Chang, C.Y. and Lee, S.L., 1998.** A low cost adsorbent from agricultural waste corncob by zinc chloride activation. Bioresource Technol, 64, 211.
- Tüzün, C. 1999.** Organik Kimya. Palme Yayınları, Ankara.
- Uçar, S., Erdem, M. and Karagöz, S., 2009.** Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl<sub>2</sub> activation. Applied Surface Science, 255, 8890.

- Webb, P.A. and Orr, C., 1997.** Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Inst. Corp., USA.
- Wright, L.P., 2002.** Biochemical Analysis for Identification Quality of Black Tea (*Camellia sinensis*). Submitted to Partial Fulfilment of the Requirements for the degree Philosophiae Doctor (Biochemistry), in the Faculty of Natural and Agricultural Sciences, Department of Biochemistry, University of Pretoria, Pretoria, South Africa, 200s.
- Valsamakis, S. and Simitzis, J., 2000.** Characterization of Surface Functional Groups of Carbonaceous Materials Obtained from Precursors of Olive Stones with Novalac Resin, 1st Carbon Conference on Carbon, VolII, Berlin-Germany.
- Yaman, S., 2004.** Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. Energy Conversion & Management, 45, 651-671.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee D.H. and Zheng, C. 2007.** Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. Fuel, 86, 1781-1788.
- Zabaniotou, A., Stavropoulos, G. and Skoulou, V., 2008.** Activated carbon from olive in a two-stage process: Industrial improvement. Bioresource Technology 99, 320.



## ÖZGEÇMİŞ

KADİR SEVİMLİ, 04/05/1988 tarihinde Rize'de doğdu. İlköğrenimini ve Ortaöğrenimini İkizdere Atatürk İlköğretim Okulunda tamamladı. Lise öğrenimini Rize Fener Lisesi'nde tamamladı. 2009 yılında başladığı Lisans eğitimini 2013 tarihinde Erzincan Üniversitesi Kimya Bölümü'nde tamamladı. 2013 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü'nde başladığı Yüksek Lisans öğrenimini halen devam ettirmektedir.

