

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TARIMSAL YAN ÜRÜNLERDEN DÜŞÜK MALİYETLİ YÜKSEK  
GÖZENEKLİ AKTİF KARBONLARIN HAZIRLANMASI,  
KARAKTERİZASYONU VE ADSORPSİYON KAPASİTELERİ**

**Tuğçe AKTAR**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ANKARA**

**2011**

**Her hakkı saklıdır.**

## TEZ ONAYI

Prof. Dr. Zeki AKTAŞ danışmanlığında Tuğçe AKTAR tarafından hazırlanan “Tarımsal Yan ürünlerden Düşük Maliyetli Yüksek Gözenekli Aktif Karbonların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Kapasiteleri” adlı tez çalışması 07/10/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Prof.Dr. Zeki AKTAŞ

**Jüri Üyeleri :**

**Başkan:** Prof. Dr. Hayrettin YÜCEL,

*ODTÜ Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*

**Üye :** Prof. Dr. Nuray YILDIZ,

*Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*

**Üye :** Prof. Dr. Zeki AKTAŞ

*Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*

**Yukarıdaki sonucu onaylarım.**

**Prof.Dr.Özer KOLSARICI**

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### TARIMSAL YAN ÜRÜNLERDEN DÜŞÜK MALİYETLİ YÜKSEK GÖZENEKLİ AKTİF KARBONLARIN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE ADSORPSİYON KAPASİTELERİ

Tuğçe AKTAR

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Zeki AKTAŞ

Araştırmada biyokütle atıklarından (tarımsal yan ürün- atıklar) yüksek gözenekli madde hazırlanması, karbonizasyon mekanizmasının belirlenmesi ve hazırlanan gaözenekli katıların adsorpsiyon davranışlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Başlangıç maddesi olarak çay fabrikası atığı ve kızılçık çekirdeği kullanarak aktif karbonlar üretilmiştir. İşlem geliştirilen kimyasal yöntemle göre yapılmış, aktivasyon aracı olarak fosforik asit kullanılmıştır. Aktif karbonun üretim aşamalarında çeşitli parametrelerin etkileri belirlenerek en uygun koşullar saptanmıştır. Belirlenen koşullarda üretilen aktif karbonlara sularda önemli kirlilik oluşturan, farklı kimyasal yapıdaki triklorfenol ve metilen mavisi adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca söz konusu yöntemle karbonizasyon mekanizmasının aydınlatılmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Mekanizma çalışmaları çıkan gaz ürün ve TGA analizi verilerine dayandırılmıştır. Kullanılan hammaddelerin ve üretilen aktif karbonların; TGA/FTIR, FTIR, elementel analiz, SEM, parçacık boyut dağılımı, yüzey alanı ve gözenek büyüklük analizi gibi karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Her iki hammadde için de mikrodalga önişlemlili kimyasal yöntemle aktif karbon hazırlanması işleminde en uygun koşul olarak 2:1 emdirme oranı ve 450°C karbonizasyon sıcaklığı belirlenmiştir. En uygun koşullarda çay atığından elde edilen aktif karbonun 1326 m<sup>2</sup>/g BET yüzey alanına ve mezogözenekçe zengin bir yapıya (% 26,77 mikrogözenekli; % 76,23 mezogözenekli) sahip olduğu saptanmıştır. Kızılçık çekirdeğinden en uygun koşullarda elde edilen aktif karbonun ise 1647 m<sup>2</sup>/g BET yüzey alanına ve sırasıyla mikro ve mezogözenek fraksiyonlarının % 32,90 ve % 67,10 olduğu belirlenmiştir. Söz konusu koşullarda üretilen aktif karbonlar yapılan adsorpsiyon işlemlerinin ardından her ikisinin de metilen mavisi gidermede yaklaşık 300 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları ve Langmuir modeline uydukları, triklor fenol gidermede ise yaklaşık 600 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları ve Freundlich modeline uydukları belirlenmiştir.

**Ekim 2011, 140 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Aktif karbon, Çay atığı, Kızılçık çekirdeği, Karbonizasyon mekanizması, Adsorpsiyon, Su kirliliği

## ABSTRACT

Master Thesis

### PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF LOW-COST HIGH POROUS ACTIVE CARBONS FROM AGRICULTURAL BY-PRODUCTS AND THEIR ADSORPTION CAPACITIES

Tuğçe AKTAR

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Zeki AKTAŞ

The concerning research aims are; to prepare high porous materials from agricultural by products, to determine carbonisation mechanism and to designate adsorption behaviours of prepared porous materials. Tea factory waste and dogwood stone were selected as precursors to prepare activated carbons. The developed chemical method that uses phosphoric acid as an activation agent was followed to prepare activated carbons. During the preparation steps effects of some parameters were determined and the best conditions were determined. Prepared activated carbons were used as adsorbents for trichlorophenol and methylene blue which cause significant pollution in waters. Moreover experiments that aim to clarify the carbonisation mechanism were carried out. The mechanism studies were based on evolved gas products and TGA analysis data. The precursors and activated carbons were characterised in terms of TGA/FTIR, FTIR, elemental analysis, SEM, particle size distribution, surface area, pore size analysis etc. For preparation of activated carbon with microwave pre-treatment from the dogwood stone and the waste tea the best conditions were similar: 2:1 impregnation ratio and 450°C carbonisation temperature. Activated carbon prepared at the best conditions from the waste tea has 1326 m<sup>2</sup>/g BET surface area (highly meso porous, % 76,23) while activated carbon prepared at the same conditions from the dogwood stone has 1647 m<sup>2</sup>/g BET surface area (highly meso porous, % 67,10). These activated carbons were used in the adsorption experiments and results with similar adsorption capacity of methylene blue, almost 300 mg/g and both of them fitted the Langmuir model. Similarly, relevant activated carbons have also identical trichlorophenol adsorption capacity, almost 600 mg/g and both of them fitted the Freundlich model.

October 2011, 140 pages

**KeyWords:** Activated carbon, Waste tea, Dogwood stone, Carbonisation mechanism, Adsorption, Water pollution

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması, 109M400 nolu ‘Tarımsal Yan Ürünlerden Düşük Maliyetli Yüksek Gözenekli Aktif Karbonların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Kapasiteleri’ konulu Tübitak Türkiye – Ukrayna ikili işbirliği programı araştırma projesi tarafından desteklenmiştir.

Bu araştırma olanağını bana sağlayan, bilgi ve önerileri ile beni yönlendirip destekleyen değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Zeki AKTAŞ’a, deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Emine YAĞMUR’a, bütün laboratuvar arkadaşlarıma ve eğitim hayatımda beni destekleyen aileme teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tuğçe AKTAR

Ankara, Ekim 2011

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	iv
<b>SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	vii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	ix
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xii
<b>1.GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	4
2.1 Aktif Karbon .....	4
2.1.1 Aktif karbon tanımı .....	4
2.1.2 Aktif karbonun genel özellikleri .....	4
2.2 Biyokütle .....	12
2.2.1 Biyokütle türleri .....	13
2.2.2 Biyokütlenin bileşenleri .....	15
2.3 Adsorpsiyon .....	16
2.3.1 Adsorpsiyon izotermi.....	18
2.3.2 Adsorpsiyon izoterm modelleri.....	21
2.4 Kaynak Araştırması.....	25
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM</b> .....	38
3.1 Hammaddelerin Hazırlanması.....	38
3.2. Aktif Karbon Hazırlanması .....	40
3.3. Analizler.....	44
3.3.1 Verim .....	44
3.3.2 Kül ve nem tayini .....	45

3.3.3 Bileşen analizleri .....	45
3.3.4 Elementel analizler .....	45
3.3.5 Yoğunluk analizleri .....	46
3.3.6 TGA-FTIR analizleri .....	46
3.3.7 FTIR (Fourier Transform Infrared) analizi .....	47
3.3.8 Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizi .....	48
3.3.9 Parçacık boyut dağılımı analizleri .....	49
3.3.10 GC analizleri .....	50
3.3.11 SEM-EDX analizleri .....	51
3.3.12 Boehm titrasyonu .....	51
3.4 TCP ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonu .....	52
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>	<b>54</b>
4.1 Başlangıç Maddelerinin Karakterizasyonu .....	54
4.1.1 Nem ve kül içerikleri .....	54
4.1.2 Elementel analizler .....	54
4.1.3 Bileşen analizleri .....	55
4.1.4 Yoğunluk analizleri .....	55
4.1.5 Orijinal katı örneklerin FTIR analizleri .....	56
4.2 Aktif Karbonların Karakterizasyonu .....	57
4.2.1 Kül içerikleri .....	57
4.2.2 Elementel analizler .....	58
4.2.3 Yoğunluk analizleri .....	59
4.2.4 Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizi .....	59
4.2.5 Parçacık boyut dağılımı analizi .....	68
4.2.6 SEM (Taramalı elektron mikroskobu) ve EDX (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi ) analizleri .....	69
4.2.7 Boehm titrasyonu .....	73
4.2.8 FTIR analizi .....	74
4.2.9 TGA-FTIR analizi .....	78

4.2.10 GC analizi.....	88
4.3 TCP ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonu.....	95
4.3.1 Metilen mavisi adsorpsiyonu .....	95
4.3.2 Triklorfenol adsorpsiyonu .....	101
<b>5. SONUÇLAR .....</b>	<b>106</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>110</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
EK 1 Adsorpsiyon / Desorpsiyon İzoterm ve Gözenek Boyut Dağılımı Verileri.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
EK 2 Parçacık Boyut Dağılımı Verileri .....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
EK 3 GC Kromatogramları .....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
EK4 Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Standart Çözeltilerin Verileri ....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>117</b>



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Abs	Absorbans
BET	Branauer-Emmett-Teller
CA	Çay Atığı
CA-MW-450°C	Çay Atığından, Fosforik Asitle Etkileştirme ve Mikrodalga Önişlemi Sonrası, 450 °C’de Üretilen Aktif Karbon
D	Çap
DTG	Diferansiyel Termal Gravimetri
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
HJ	Harkins Jura
HPLC-UV	Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografi- Ultraviyole-Görünür
KC	Kızılalık Çekirdeği
KC-MW-400°C	Kızılalık Çekirdeğinden, Fosforik Asitle Etkileştirme ve Mikrodalga Önişlemi Sonrası, 400 °C’de Üretilen Aktif Karbon
KC-MW-450 °C	Kızılalık Çekirdeğinden, Fosforik Asitle Etkileştirme ve Mikrodalga Önişlemi Sonrası, 450 °C’de Üretilen Aktif Karbon
KC-MW-500 °C	Kızılalık Çekirdeğinden, Fosforik Asitle Etkileştirme ve Mikrodalga Önişlemi Sonrası, 500 °C’de Üretilen Aktif Karbon
kt	Kuru Temel
ktt	Kuru Külsüz Temel
GC	Gaz Kromatografisi
GC/MS	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi
TCP	Triklorfenol
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskopisi
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
TGA-DSC	Termal Gravimetrik Analiz- Diferensiyel Taramalı Kalorimetre

TGA-FTIR	Termal Gravimetrik Analiz- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre Bileşik Sistemi
TPD	Sıcaklık Programlı Desorpsiyon
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
MAP	Mikrodalga Önişlemlili Piroiliz
MB	Metilen mavisi
NLDFT	Lokal Olmayan Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
Py-GC/MS	Piroiliz ve Sisteme Bağlı Online Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi
XPS	X - Işını Foto Elektron Spektroskopisi
XRD	X - Işını Difraksiyonu

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Grafit kristallerinin yapısı (Cheremisinoff, 1978) .....	5
Şekil 2.2 Grafit ve aktif karbonun yapısı (Snell vd. 1973) .....	6
Şekil 2.3 Aktif karbonun TEM ile alınan gözenek yapısı .....	8
Şekil 2.4 Şematik olarak aktif karbon modeli .....	8
Şekil 2.5 Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar (Strelko vd. 1999).....	9
Şekil 2.6 Selüloz, hemiselüloz ve ligninin biyokütle içerisindeki dağılımı .....	15
Şekil 2.7 Adsorpsiyon izoterm tipleri .....	19
Şekil 2.8 Langmuir izoterm modeli ( www.jhu.com, 2004) .....	22
Şekil 2.9 BET izoterm modeli.....	23
Şekil 3.1 Rize/Doğu Karadeniz Bölgesinden sağlanan çay fabrikası atığı .....	38
Şekil 3.2 Yüksek hızlı değirmen (IKA M20 Universal Mill) .....	39
Şekil 3.3 Çay örneklerinin saklandığı sızdırmaz cam kap .....	39
Şekil 3.4 Ukraynadaki proje ortağından temin edilen kızılıcık çekirdeği örnekleri .....	40
Şekil 3.5 Döner tüp fırın sistemi .....	42
Şekil 3.6 (a) Karbonizasyon fırını ve kuartz tüp (b) Kuartz kayık.....	42
Şekil 3.7 Karbonizasyon tüpü boyunca sıcaklık değişimi .....	43
Şekil 3.8 Elementar Micro Vario CHNS Elementel Analiz Cihazı .....	46
Şekil 3.9 Yoğunluk tayin cihazı (Quantachrome Ultrapycnometer 1000).....	46
Şekil 3.10 Perkin Elmer Pyris 1 TGA & Spectrum 1 FT-IR Spektrometresi .....	47
Şekil 3.11 ATI Unicam MATTSON 1000 FTIR Cihazı.....	47
Şekil 3.12 Quantachrome Nova 2200 serisi yüzey alanı ve gözenek boyut analizörü.....	48
Şekil 3.13 Lazer parçacık boyut analizör (Malvern Mastersizer 2000).....	49
Şekil 3.14 Gaz toplamada kullanılan gaz torbası .....	50
Şekil 3.15 ThermoQuest GC cihazı .....	50

Şekil 3.16 JEOL JSM-6060 LV & IXRF sistemi 500 Digital Process ve QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı.....	51
Şekil 4.1 Çay atığı (CA) ve Kızılçık çekirdeği (KC1)' nin FTIR spektrumları.....	56
Şekil 4.2 Çay atığından mikrodalga ön işlemi ile üretilen aktif karbonların N <sub>2</sub> adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi (CA-MW-450°C).....	61
Şekil 4.3a Kızılçık çekirdeğinden mikrodalga ön işlemi ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların N <sub>2</sub> adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi (a) KC-MW-400°C(2:1) (b) KC-MW-450°C (2:1) (c) KC-MW-500°C (2:1).....	62
Şekil 4.3b Kızılçık çekirdeğinden mikrodalga ön işlemi ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların N <sub>2</sub> adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi (a) KC-MW-450°C (1:1) (b) KC-MW-450°C (2:1) (c) KC-MW-450°C (3:1).....	63
Şekil 4.4 Çay atığı ve kızılçık çekirdeğinden en uygun koşullarda (fosforik asit/ham madde; 2/1, 30 s mikrodalga, 450°C) elde edilen aktif karbonların NLDFT metoduna göre gözenek boyut dağılımları.....	65
Şekil 4.5 KC-MW-400°C, KC-MW-450°C ve KC-MW-500°C aktif karbonlarının mikro ve mezo gözenek boyut dağılımları (sıcaklık etkisi).....	67
Şekil 4.6 KC-MW-450°C (1:1), KC-MW-450°C (2:1) ve KC-MW-450°C (3:1) aktif karbonlarının mikro ve mezo gözenek boyut dağılımları (emdirme oranı etkisi).....	68
Şekil 4.7 CA-MW-450°C ve KC-MW-450°C aktif karbonlarının parçacık boyut dağılımları .....	69
Şekil 4.8 Orijinal çay atığı örneğinin SEM görüntüsü.....	70
Şekil 4.9 CA-MW-450°C örneğinin SEM görüntüsü .....	71
Şekil 4.10 Orijinal kızılçık çekirdeği örneğinin SEM görüntüsü.....	71
Şekil 4.11 KC-MW-450°C örneğinin SEM görüntüsü .....	72
Şekil 4.12 KC-MW-450°C'nin EDX spektrumu.....	72
Şekil 4.13 CA-MW-450°C'nin EDX spektrumu.....	73
Şekil 4.14 Orijinal çay atığı (CA) , mikrodalga ön işlemi sonrası çay atığı (CA-MW) ve çay atığından uygun koşullarda üretilen aktif karbonun ( CA-MW-450°C) FTIR spektrumları.....	75

Şekil 4.15 Orijinal kızılçık çekirdeği ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların FTIR spektrumları (a) KC (b) KC-MW-400°C (c) KC-MW-450°C (d) KC-MW-500°C .....	77
Şekil 4.16 Orijinal kızılçık çekirdeği ile farklı emdirme oranlarında elde edilen aktif karbonların FTIR spektrumları (a) KC-MW-450°C (1:1) (b) KC-MW-450°C (2:1) (c) KC-MW-450°C (3:1) .....	78
Şekil 4.17 Çay atığı sıcaklık-ağırlık grafiği .....	79
Şekil 4.18 Çay atığı zaman-ağırlık grafiği .....	80
Şekil 4.19 Çay atığı FTIR spektrumu .....	80
Şekil 4.20 Mikrodalga ön işleme sonrası çay atığı (CA-MW) sıcaklık-ağırlık grafiği .....	82
Şekil 4.21 Mikrodalga ön işleme sonrası çay atığı (CA-MW) 'nın zaman-ağırlık grafiği .....	82
Şekil 4.22 Mikrodalga ön işleme sonrası çay atığı (CA-MW)'nin FTIR spektrumu .....	83
Şekil 4.23 Kızılçık çekirdeği sıcaklık-ağırlık grafiği .....	84
Şekil 4.24 Kızılçık çekirdeği zaman-ağırlık grafiği .....	85
Şekil 4.25 Kızılçık çekirdeği FTIR spektrumu .....	85
Şekil 4.26 Kızılçık çekirdeğinin asitle etkileştirme ve mikrodalga ön işleme sonrasında alınan sıcaklık-ağırlık grafiği .....	87
Şekil 4.27 Kızılçık çekirdeğinin fosforik asit ve mikrodalga etkileşimi sonucu seçilen belli sürelerde (1. 55. ve 67. ve 94.dk) oluşan gaz ürünlerin FTIR spektrumları .....	88
Şekil 4.28 CA-MW-450°C ve KC-MW-450°C aktif karbonları ile yapılan metilen mavisi kinetik deneylerinin sonuçları .....	99
Şekil 4.29 Metilen mavisi için denge adsorpsiyon izotermi .....	99
Şekil 4.30 CA-MW-450°C ve KC-MW-450°C aktif karbonları ile yapılan TCP kinetik deneylerinin sonuçları .....	104
Şekil 4.31 TCP için denge adsorpsiyon izotermi .....	104

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı.....	7
Çizelge 2.2 Tipik bir aktif karbondaki gözenek boyutları .....	8
Çizelge 2.3 Çeşitli biyokütle materyallerinin bileşimleri (Meier vd. 1986) .....	16
Çizelge 3.1 Fosforik asidin bazı özellikleri * .....	41
Çizelge 3.2 Çay atığı ile gerçekleştirilen deneylerin koşulları .....	44
Çizelge 3.3 Kızılılık çekirdeği ile gerçekleştirilen deneylerin koşulları .....	44
Çizelge 3.4 TGA-FTIR analiz koşulları.....	47
Çizelge 3.5 TCP ve metilen mavisinin bazı özellikleri.....	52
Çizelge 4.1 Çay atığı ve kızılılık çekirdeği örneklerinin nem ve kül içerikleri.....	54
Çizelge 4.2 Çay atığı ve kızılılık çekirdeği örneklerinin elementel bileşimi (kuru külsüz temel, kkt).....	55
Çizelge 4. 3 Kızılılık çekirdeği ve çay atığının bileşen analizi sonuçları.....	55
Çizelge 4.4 Seçilen biyokütlerden üretilen aktif karbonların kül içerikleri .....	58
Çizelge 4.5 Çay atığı ve kızılılık çekirdeği örneklerinden üretilen aktif karbonların elementel bileşimi (kuru külsüz temel, kkt) .....	59
Çizelge 4.6 Orijinal örneklerin ve üretilen aktif karbonların BET yüzey alanı ve ürün verimleri (kuru temel, kt, üzerinden) .....	60
Çizelge 4.7 Çay atığından üretilen aktif karbonun gözenek hacim ve fraksiyonları Yöntem: NLDFT .....	64
Çizelge 4.8 Kızılılık çekirdeğinden üretilen aktif karbonların gözenek hacim ve fraksiyonları Yöntem: NLDFT .....	64
Çizelge 4.9 CA-MW-450°C ve KC-MW-450°C aktif karbonlarının parçacık boyut parametreleri.....	69
Çizelge 4.10 Belirlenen en uygun koşullarda üretilen aktif karbonların Boehm titrasyon sonuçları .....	74
Çizelge 4.11 CA-450oC, CA-H3 PO4-450oC ve CA-MW-450oC deneyleri esnasında toplanan gaz numunelerinin GC analiz nicel sonuçları .....	89
Çizelge 4.12 CA-H3 PO4-450oC deneyi esnasında toplanan gaz örneklerinin GC analiz nicel sonuçları .....	92

Çizelge 4.13 KC-MW-450 oC deneyi esnasında toplanan gaz örneklerinin GC analiz nicel sonuçları .....	93
Çizelge 4.14 KC-MW-450 oC deneyi esnasında toplanan örneklerinin GC analiz nicel sonuçları.....	95
Çizelge 4.15 Metilen mavisi standart çözeltisi derişim-absorbans değerleri ve kalibrasyon doğru denklemi .....	96
Çizelge 4.16 CA-MW-450oC kullanılarak gerçekleştirilen metilen mavisi kinetik çalışma sonuçları .....	97
Çizelge 4.17 KC-MW-450oC kullanılarak gerçekleştirilen metilen mavisi kinetik çalışma sonuçları .....	98
Çizelge 4.18 KC- MW-450oC ve CA- MW-450oC aktif karbonlarının metilen mavisi adsorpsiyonu sonucu Langmuir ve Freundlich model denklemleri hesaplamaları.....	100
Çizelge 4.19 TCP standart çözeltilerin derişim-absorbans değerleri .....	101
Çizelge 4.20 CA-MW-450oC kullanılarak gerçekleştirilen TCP kinetik çalışma sonuçları .....	102
Çizelge 4.21 KC-MW-450oC kullanılarak gerçekleştirilen TCP kinetik çalışma sonuçları .....	103
Çizelge 4.22 KC- MW-450oC ve CA- MW-450oC aktif karbonlarının TCP adsorpsiyonu sonucu Langmuir ve Freundlich model denklemleri hesaplamaları.....	105

## 1.GİRİŞ

Son yıllarda düşük maliyetli ham maddeler olan tarımsal atıklar ve ürünlerden (biyokütle) aktif karbon üretimine ilgi artmıştır. Söz konusu biyoküteller fazla tercih edilen kaynaklardır, çünkü her zaman bulunabilen, düşük maliyetli, düzenli olarak üretilen ve yenilenebilir maddelerdir. Elde edilen karbon, etkili adsorpsiyon verimine sahiptir. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerin çoğunluğu lignoselülozik bazlı maddelerdir (Sudaryanto vd. 2006). Halen bu amaçla doğada fazlaca bulunan, hindistan cevizi kabuğu, mısır koçanı, kayısı çekirdeği kabuğu, zeytinyağı atığı gibi zirai atıklardan düşük maliyetli adsorplayıcı geliştirilmesi üzerine çok sayıda araştırmalar yapılmaktadır (Girgis ve El-Hendawy 2002, Gua ve Lua 2002, Molina-Sabio ve Rodriguez-Reinoso 2004, Budinova vd. 2006, Williams ve Reed 2006).

Çok sayıdaki çalışmada belirtildiği gibi sulu fazdaki ağır metal ve boyaların uzaklaştırılmasında lignoselülozik bazlı maddelerden üretilen aktif karbonlar kullanılmıştır (Wang vd. 2003, Chuah vd. 2005, Crini 2006). Aktif karbonların adsorplama kapasiteleri yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi özelliklerine bağlıdır. Bu karakteristikler aktivasyon yöntemi ve kullanılan ham maddenin tipine bağlıdır. Temel olarak aktif karbon üretim prosesi iki aşamadan meydana gelir; birincisi inert atmosferde biyokütlenin karbonizasyonu, diğeri karbonize edilmiş ürünün fiziksel/kimyasal aktivasyonudur. Fiziksel aktivasyon, elde edilen çarın CO<sub>2</sub>, buhar gibi gazlarla aktivasyonundan ibarettir. Kimyasal aktivasyon tek aşamada, çinko klorür (Williams ve Reed 2006, Qian vd. 2007), fosforik asit (Cao vd. 2006, Fierro vd. 2006, Yagmur vd. 2008) ve potasyum tuzları (Toles vd. 2000, Stavropoulos vd. 2005, Tseng ve Tseng 2005) gibi su çekici maddeler kullanarak karbonizasyonla aktivasyon beraber gerçekleştirilir.

Son yıllarda bilim insanları endüstri, tarım ve insanların neden olduğu yeni çevre kirleticilerinin potansiyel halk sağlığına etkileri üzerine artan bir ilgi göstermektedirler. Kirletici kaynakların çeşitliliği ve farklılığından dolayı kontrol gerçekten çok zordur. Söz konusu kirleticiler suya karıştığında, nehirler, göller ve yeraltı sularının kirlenmesi dikkate değer ölçüde yüksek riskli hale gelmektedir.



Bu bağlamda adsorpsiyon, kirleticileri uzaklaştırmak için çok iyi bir teknik olup, aktif karbon düşük kirletici derişimi içeren suların temizlenmesinde en çok tercih edilen bir adsorplayıcıdır. Karbon bazlı adsorplayıcılar sıvı ve gaz fazı uygulamalarında yaygın olarak kullanılmalarına rağmen, karbon bazlı adsorpsiyon teknolojisi hala pahalı bir prosestir. Başlıca dezavantajları pahalı, sınırlı uygulama ve etkinliği, kısa ömürlü, rejenerasyonu pahalı ancak düşük kapasiteli olmasıdır. Genellikle yüklü (kullanılmış) aktif karbon yüksek sıcaklıkta ısıtma ve buharla rejenere edilir, ancak bu işlemde verim bağıl olarak yüksek olmasına rağmen enerji tüketimi fazladır ve proses sırasında aktif karbon kaybı oldukça yüksektir (Hashem vd. 2007). Adsorpsiyon prosesine dayanan ağır metal uzaklaştırılması gibi yüksek ölçekli ileri su arıtım işlemleri uygulamasında, ekonomik öneme sahip olmayan düşük maliyetli adsorplayıcıların kullanılması bir alternatiftir. Diğer taraftan, adsorplayıcının performansı tüm adsorpsiyon prosesinin ekonomik olarak işletilebilirliğinde önemli ölçüde rol oynar. Bu düşük maliyetli adsorplayıcıların bazılarında tatmin edici sonuçlar elde edilmekle beraber, aktif karbonlar yüksek miktarda kirleticileri adsorplamada daha etkilidirler. Bu durumda aktif karbon üretim maliyeti ya ucuz hammadde seçerek ya da uygun üretim yöntemi uygulayarak düşürülebilir (Lafi vd. 2001). Ancak hala istenilen gözenek boyutuna sahip ve düşük maliyetli hammadde kullanarak düşük sıcaklıkta karbonizasyon ile spesifik özelliklere sahip aktif karbon üretim sorunu devam etmektedir (Sudaryanto vd. 2006). Bu nedenle geleneksel yöntemlerle veya yeni geliştirilen yöntemlerle bol bulunan ucuz hammaddeler kullanarak daha ekonomik yöntemlerle aktif karbon üretmek çok önemlidir. Aktif karbon üretimi aşamalarından biri olan karbonizasyon adımı en önemli işlemi oluşturmaktadır. Ancak mevcut literatürde karbonizasyon mekanizması hakkında doyurucu bilgi maalesef yoktur. Özellikle çay atığı için son derece başarılı sonuçların elde edildiği mikrodalga destekli yeni yöntemde (Yagmur vd. 2008) gerçekleşen mekanizmaların aydınlatılması gerekmektedir.

Gerçekleştirilen yüksek lisans tezi kapsamında; aktif karbon üretiminde başlangıç maddesi olarak Doğu Karadeniz bölgesinde bir çay fabrikasından temin edilen çay fabrikası atığı ve 109M400 nolu Tübitak projesi kapsamında Ukrayna'dan temin edilen kızılılık çekirdeği kullanılmıştır. Seçilen hammaddeler öncelikle belirli bir oranda  $H_3PO_4$  ile etkileştirilmiş ardından mikrodalga önışlemine tabi tutulmuş ve belirlenen

karbonizasyon sıcaklığında karbonize edilmişlerdir. Bu karbonizasyon işlemi sırasında mekanizmayı aydınlatılabilmek için farklı sıcaklıklarda gaz ürünler toplanarak analizlenmiştir. Yapılan karbonizasyon işlemlerinin ardından elde edilen aktif karbonların FTIR analizleri, BET yüzey alanları, gözenek boyut dağılımları, Boehm titrasyonları, TGA-FTIR analizleri, parçacık boyut dağılımları, SEM ve EDX analizleri ve elementel analizleri gerçekleştirilmiş, seçilen kirleticilerle adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Mekanizmaya yönelik çalışmalar kapsamında çay atığından ve kızılçık çekirdeğinden belirlenen en uygun koşullarda aktif karbon üretimi sırasında çeşitli sıcaklıklarda sistemden gaz örnekleri alınmış ve GC cihazında analizlenmiştirler. Çalışmanın sonunda gerekli karakterizasyon işlemlerinin yanı sıra aktif karbon üretim mekanizmasına yönelik birtakım tepkimeler önerilmiştir.

## **2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI**

### **2.1 Aktif Karbon**

#### **2.1.1 Aktif karbon tanımı**

Aktif karbonlar, yüksek gözenekliliğe ve iyi bir adsorplayıcı olması özellikleri ile endüstride ve günlük hayatımızda, çevre kirliliğini kontrol, ağartma, koku giderme gibi çeşitli amaçlarla sıklıkla kullanılırlar. Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler (<http://www.turkchemonline.com/index.php/nihai-urun/164-aktif-karbon-ve-ozellikleri>,2010).

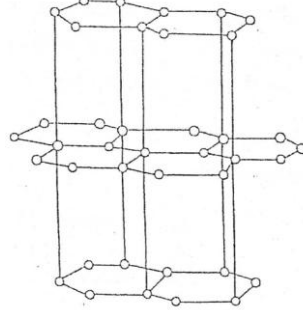
#### **2.1.2 Aktif karbonun genel özellikleri**

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorplayıcılar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünlerdir. Aktif karbonun hem endüstride hem de güncel hayatta pek çok uygulamada yer almasını sağlayan fiziksel ve kimyasal özellikler bulunmaktadır (<http://www.turkchemonline.com/index.php/nihai-urun/164-aktif-karbon-ve-ozellikleri>,2010).

#### **Molekül ve kristal yapısı**

Aktif karbonun molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını bilmek gerekmektedir. Aktif karbonla, karbon siyahı arasındaki fark karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından elde edilmektedir. Karbon siyahı ve aktif karbonun temel birim yapısı saf grafitin yapısına benzemektedir. Karbon siyahı, boyama amacıyla kullanılan bir çeşit renk pigmentidir. Grafit kristalleri şekil 2.1’de görüldüğü gibi birleşik altıgen

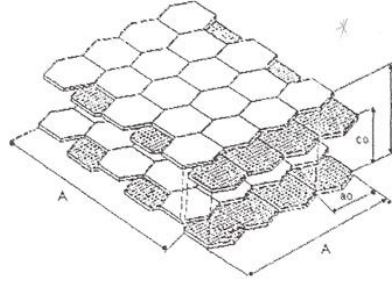
tabakalar halinde birbirlerine  $3.354 \text{ \AA}$  uzaklıkta zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır.



Şekil 2.1Grafıt kristallerinin yapısı (Cheremisinoff, 1978)

Karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık  $1,415 \text{ \AA}$ 'dır. Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron bağ ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çifte bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu, grafit için baskın yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, bir çok aromatik çekirdek (grafitteki benzer) oluşmaktadır. X-ışını ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak, bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristalin yapısında olduğunu göstermektedir. Düzlemlerin yarıçapı  $150 \text{ \AA}$ 'dır. Mikrokristaller arasındaki uzaklık  $20-50 \text{ \AA}$ 'dır (Cheremisinoff, 1978).

Hazırlama yönteminden ve safsızlıklardan dolayı mikrokristalin yapıda bazı boşluklar oluşmaktadır. Hazırlama işlemi veya hammaddenin doğasından dolayı, düzlemin kenarındaki halka yapılar heterosiklidir. Heterosiklik gruplar, adsorpsiyon, desorpsiyon özelliklerini ve komşu düzlemin uzaklığını etkilemektedir (Cheremisinoff, 1978).



Şekil 2.2 Grafit ve aktif karbonun yapısı (Snell vd. 1973)

Şekil 2.2’de görüldüğü gibi aktif karbonun yapısı, grafitte göre düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonudur. Hegzagonal karbon halkaları, bazı molekül kırılmasına uğramış, rast gele sıralanmış, biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla ‘turbo ince tabakalı’ olarak belirtilebilmektedir. Köşelerindeki karbon atomları için birçok reaksiyon olasılığı vardır. Sonuç olarak, genellikle kırık grafitik halka sistemlerinin kenarlarında bulunan oksijen içeren organik fonksiyonel guruplar karbonun yüzeyinde bulunmaktadır .

### **Yüzey alanı**

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının en az  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür. Literatürde bulunan aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler çizelge 2.1’de verilmiştir (Kirk Othmer, 1971).

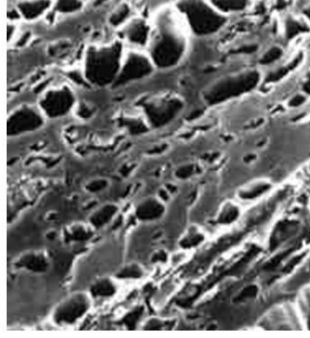
Çizelge 2.1 Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı

Yüzey alanı	400-1600 m <sup>2</sup> /g (BET N <sub>2</sub> )
Gözenek hacmi	>30 m <sup>3</sup> /100g
Gözenek genişliği	0,3 nm-1000 nm

### **Gözenek büyüklüğü (Porozite)**

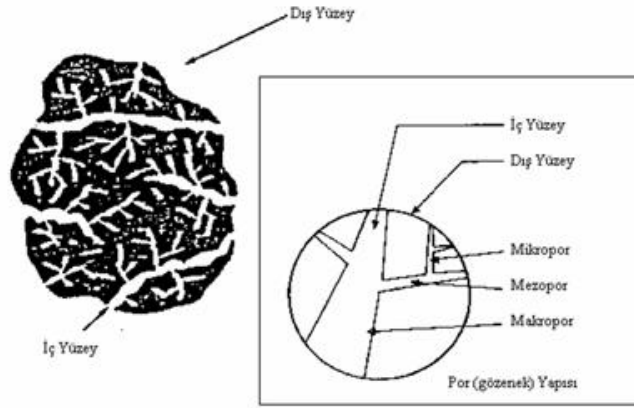
Aktif karbonun uygulama alanlarında tercih edilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür (Kirk Othmer, 1971). Literatürde yer alan bir aktif karbonun TEM görüntüsü şekil 2.3’de verilmiştir. Aktif karbon oluşumu sırasında; karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH gibi küçük moleküller uzaklaşmaktadır ve bu sırada çıkan küçük moleküllerin yerine mikrogözenekler oluşmaktadır. Gaz halinde uzaklaşan maddeler ise katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikrokanallar açarlar. Bu esnada çapraz bağlı selülozik ana yapı asla çözünmez (Streat vd. 1995).

Sıcaklık artışı ile selüloz yapı karbon yapısına dönüştüğünden karbon olmayan atomların sistematik olarak uzaklaştırılmasıyla selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafitik yapıya dönüşür. Fakat bu proses mükemmellikten uzaktır ve karbon yapısı ilk şekillendiğinde birçok hata içermektedir. Oluşan karbon yapısı tabakasal değildir ve bu yüzden paralelliği yoktur. Bundan dolayı aktif karbon yapısı hala modellenememiştir.



Şekil 2.3 Aktif karbonun TEM ile alınan gözenek yapısı

Adsorpsiyon ve desorpsiyon için önemli olan aktif karbon gözenek sistemi, şekil 2.4' de şematik olarak görülmektedir .



Şekil 2.4 Şematik olarak aktif karbon modeli

Gözenek yapısı, yani adsorbanın gözenekleri başlıca üç sınıfa ayrılır; makro gözenek, mezo gözenek (geçiş gözenekleri) ve mikro gözenek. Bu sınıflandırma çizelge 2.2'de detaylı bir biçimde yer almaktadır.

Çizelge 2.2 Tipik bir aktif karbondaki gözenek boyutları

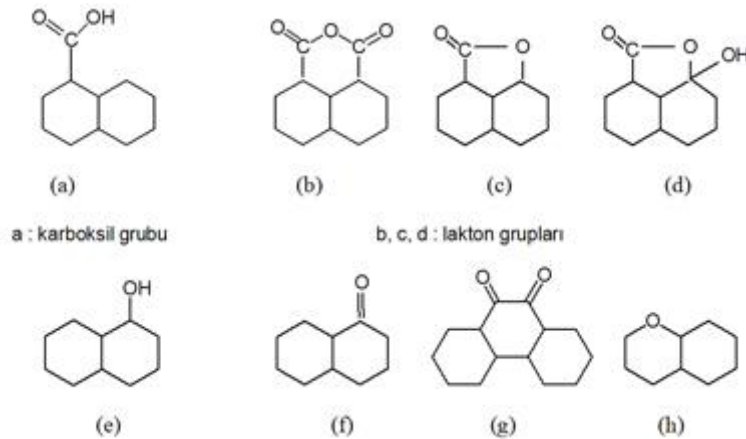
	Mikro gözenek	Mezo gözenek	Makro gözenek
Çap (Å)	< 20	20 -500	> 500
Gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	0,15-0,5	0,02-0,1	0,2-0,5
Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	100-1000	10-100	0,5-2

Aktif karbondaki makro gözeneklerin, büyük moleküllerin adsorpsiyonu dışında önemli bir görevi yoktur. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için karbon tanelerinin içlerine doğru moleküllerin ilerleyebileceği arterlerdir. Mezo gözenekler ise orta büyüklükteki moleküllerin adsorpsiyonunda rol oynamaktadırlar. Mikro gözenekler ise uygulanan yöntem ve hammaddeye bağlı olarak toplam yüzey alanının en az % 95'ini oluşturmaktadır.

Genellikle aktif karbonlarda her üç tip gözenek yapısı bulunmaktadır. Bu bir kuraldır. Makro gözenekler dış yüzeye doğrudan açılmaktadır. Mezo gözenekler, makro gözeneklerin; mikro gözenekler de mezo gözeneklerin birer dalıdır (Cheremisinoff, 1978).

### Kimyasal özellikleri

Aktif karbonun adsorplama kapasitesi sadece gözenek yapısı ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal doğasıyla da tanımlanmaktadır. Aktif karbonun yapısındaki grafit kristalitlerinin kenar bölgelerinde, oksijen içerikli doymamış karbon grupları bağlıdır. Bu gruplar hem önemli reaksiyon merkezleri görevi yapmakta ve hem de aktif karbonu polar kılmaktadır. Bu yüzey oksitleri arasında en sık rastlananlar, karboksil grupları, fenolik gruplar, lakton halkaları, kinon türünden yapı taşları, siklik peroksitler ve karboksilik asit anhidritleridir. Aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar şekil 2.5'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar (Strelko vd. 1999)



## **Aktif karbon formları**

Atık su işlemleri için günümüzde kullanılan en iyi aktif karbonlar çeşitli kömürlerden ve doğal materyallerden elde edilir. Bunlar; taş kömürü, mangal kömürü, turba, linyit, odun, kemik, hindistan cevizi, fındık, pirinç kabuğu, meyve çekirdekleri ve yağ ürünleridir. Bu materyallerden elde edilen aktif karbonlar genellikle sert ve yoğundur. Suda bozunmadan uzun süre kullanılabilirler. Aktif karbonlar değişik özelliklere sahip şekillerde üretilebilirler.

- \* Toz aktif karbon: 100 µm'den daha küçük tane büyüklüğüne sahip aktif karbonlardır. Ortalama yarı çap 15 – 25 µm aralığındadır. Bu tip aktif karbonlar geniş yüzey alanı ve kısa difüzyon mesafesine sahiptir. Çözelti fazı adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. Kullanımı oldukça kolaydır. Karbon, çözeltiliye eklenir, karıştırılır, kısa bir süre temas ettirilir (5-30 dak.) ve filtrasyonla ayrılır. Bu gruba giren aktif karbonlar, tıbbi amaçlar ve renk giderme için kullanılmaktadır.
- \* Granül aktif karbon: Toz aktif karbona göre daha büyük tanecik büyüklüğü ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptir. Gaz ve sıvı adsorpsiyonu uygulamalarında tercih edilmektedir. Difüzyon hızı yüksektir. Karbon granüllerinin boyutu önemlidir. Adsorplanacak gaz aktif karbon yatağından geçirilir. Parçacık büyüklüğü küçükse, yatak boyunca basınç düşüşü görülür ve gaz, karbon parçacıklarını sürükler. Parçacıkların boyutu, kullanılan yatağın yüksekliğine bağlı olarak seçilir. Yüksekliğin fazla olması, granüllerin de boyutunu artırır. Bu tip aktif karbonlar, suların saflaştırılmasında, renk giderme ve akış sistemlerinin bileşenlerinin ayırımında kullanılmaktadır.
- \* Küresel aktif karbon: Katran, naftalin ve tetralin içerisinde eritilerek küreler elde edilmektedir. Bu küreler Hafta çözücüsü ile temas ettirilmekte ve naftalin ekstrakte edilmektedir. Bu şekilde gözenek yapısı oluşturulmaktadır. Bu gözenekli küreler ağırlıkça % 30 oksijen içeren oksidasyon gazlarının varlığında 373-673 K arasındaki bir sıcaklığa ısıtılmaktadır Katran küreler, oksijenin % 10'unu kimyasal olarak adsorblar. Okside küreler, amonyak ile 423-973 K sıcaklıkları arasında ısıtılır. Daha

sonra CO<sub>2</sub> veya buharla aktive edilir. Bu karbonların yüksek mekanik dayanıklılığı vardır ve SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi çok yüksektir (<http://web.deu.edu.tr/fmd/s18/18-03.pdf>, 2010).

### **Aktif karbon üretim teknikleri**

Aktif karbon, özellikle bitkisel orijinli karbonlu yapıların önce karbonizasyon ardından da aktivasyon süreci ile elde edilir. Karbonizasyon karbonlu maddelerin havasız ortamda pirolizlenmesidir. Aktivasyon sürecinde ise aktif karbona, geniş yüzey alanı ve yüksek gözenekli yapı kazandırılması için termal işlemin yanı sıra kimyasal maddeler de kullanılabilir. Genellikle elektrik enerjisi ile birlikte kullanılan maddelerin istenilen aktif karbon türüne göre seçilmesi gerekmektedir. Aktif karbon üretimi fındıkkabuğu, hindistancevizi kabuğu, çürümüş bitki gibi lignoselülozik maddeler ve odun, linyit kömür gibi fosil kaynaklardan sağlanabilir. Aşağıdaki adımlar dikkate alınarak üretim işlemi gerçekleştirilir:

1. Fiziksel aktivasyon: Bu işlem aşağıdaki proseslerin tekli ya da kombine kullanımı şeklinde olabilir.

- Karbonizasyon: Havasız ortamda (genellikle azot ortamında) karbon içerikli madde 600–900°C sıcaklık aralığında pirolize tabi tutulur.
- Aktivasyon/Oksidasyon: Hammadde ya da karbonize edilmiş madde 250°C'in üzerinde bir sıcaklıkta oksidasyona uğratılır.

2. Kimyasal Aktivasyon: Karbonizasyon işlemi öncesi asit, baz ya da çinko klorür gibi aktive edici maddelerle etkileştirilir. Hammaddenin içerisine difüzlenme işlemi kolaylaştırarak hızı artırır (<http://web.deu.edu.tr/fmd/s18/18-03.pdf>, 2010).

### **Aktif karbon kullanım alanları**

Halen dünyanın pek çok kent suyu arıtım tesisleri, tat, koku, renk ve toksinlerden arındırılmasında aktif karbon kullanılmaktadır. Hava kirliliğine neden olan uçucu organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılabileceği gibi inorganik kirleticiler için

de kullanılabilir. Aktif karbon ev kullanımında, istenmeyen kokulardan kurtulmak için, endüstriyel alanda ise, birçok üretim işleminden geri kazanılması gerekli çözümlerin arıtımında güvenle kullanılmaktadır.

Ayrıca geniş kapsamlı eğlence komplekslerinin, otel ve tatil köylerinin içme ve kullanma sularının filtrasyonunda, şişeleme ve dolun tesislerinin kaynak ve kuyu sularının temizlenmesinde her çapta sanayi ve endüstri tesisinin ihtiyaç duyduğu iyi kalitedeki proses suyunun temininde güvenle kullanılabilir (<http://www.kuraraychemical.com/Applications/applications.htm>, 2010).

## **2.2 Biyokütle**

Biyokütle; ana bileşeni karbonhidrat olan karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeren, yüzyıldan daha kısa sürede yenilenebilen toprak üstü ve altında yaşayan bitkisel ve hayvansal maddeler ve tüm atık maddeler olarak tanımlanabilir. Bu kaynaklardan üretilen enerji ise, biyokütle enerjisi olarak adlandırılmaktadır (Demirbas 2001).

Bitkisel biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucunda oluşur. Fotosentez, su ve karbondioksitin bir miktar enerjinin kullanımıyla oksijene ve organik maddelere dönüştürüldüğü, kimyasal tepkimeyi içeren doğal bir olaydır. Güneş enerjisinin biyokütle biçimindeki depolanmış enerjiye dönüşümü, insan yaşamı için esastır. Üretilen organik maddelerin yakılması sonucu ortaya çıkan karbondioksit ise, daha önce bu maddelerin oluşması sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütleden enerji elde edilmesi sırasında çevre, karbondioksit salınımı açısından korunmuş olacaktır (Jimenez vd. 1991, Groscurth vd. 2000). Biyokütlenin toprak altında çok uzun süre kalmasıyla oluşan fosil yakıtlar, aslında yukarıda tanımlanan biyokütle ile başlangıçta aynı özellikleri taşımalarına karşılık yeraltındaki sıcaklık ve basınçla değişime uğramaktadırlar. Ayrıca, milyonlarca yılda oluşan bu birikimin kısa süre içinde yakılması atmosferdeki karbondioksit dengesinin bozulmasına yol açmış ve bunun sonucu olarak küresel ısınma başlamıştır (Klass vd. 1998). Biyokütle enerji kaynakları klasik ve modern olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Klasik biyokütle kaynakları normal ormanlardan elde edilen yakacak

odun ile bitkiler ve hayvan artıklarından oluşmaktadır. Modern biyokütle kaynakları ise, enerji ormanlarından elde edilen ürünler, enerji hammaddesi üretimi amacıyla yetiştirilen enerji bitkileri (kısa dönemli enerji ormanları), denizlerdeki algler olarak tanımlanmaktadır (Meier vd. 1986). Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanımındaki olumlu ve olumsuz yönleri aşağıdaki gibi sıralanabilir (Meier vd. 1986, Kucuk ve Demirbas 1997, Demirbas 2001).

#### Olumlu Yönler:

- Hemen her yerde yetiştirilebilir.
- Tutuşma sıcaklığı düşüktür; yakılması kolaydır.
- 5–35°C arasındaki geniş bir sıcaklık aralığında taze biyokütle gelişmesi meydana gelmektedir.
- Kırsal kesimin sosyo-ekonomik gelişmesi için önemlidir.
- Çöplerin uzaklaştırılması ve yok edilmesinde kullanılabilir.
- Çevre kirliliği oluşturmaz.
- Sera etkisi oluşturmaz.
- Asit yağmurlarına yol açmaz.

#### Olumsuz Yönler:

- Nem içeriği yüksektir.
- Düşük yoğunluğa sahiptir. Yüksek hacim nedeniyle taşıma ve depolama sorunlarına neden olur.
- Homojen bir yapıya sahip değildir.
- Enerji içerikleri düşüktür.

### **2.2.1 Biyokütle türleri**

\*Enerji bitkileri; Hammadde ve enerji kaynaklarının kısıtlı olmasına karşın, bunlara olan gereksinimin sürekli ve hızlı bir şekilde artış göstermesi, insanlığı enerji bitkileri gibi geleneksel olmayan yeni kaynaklar bulmaya zorlamaktadır. (Thring ve Breau 1996). Enerji bitkileri, özellikle enerji üretmek amacıyla yetiştirilen bitkilerdir. Bunlara örnek olarak; okaliptüs, söğüt, kavak gibi kısa dönemde yetişen bitkiler, sorgum, şeker

kamışı, enginar ile soya, ayçiçeği, pamuk gibi yağ içeren bitkiler gösterilebilir (Crofcheck vd. 2005).

\*Tarımsal atıklar; Tarımsal bitki atıkları, tarlalarda bırakılan veya bitkilerin ayıklanması ve temizlenmesi sırasında toplanan atıklardır (Crofcheck vd. 2005). Her yıl Dünyada büyük miktarlarda tarımsal bitki atıkları oluşmakta ve büyük bölümü kullanılmamaktadır. En çok bilinen tarımsal atıklar, pirinç kabukları (bunlar pirincin ağırlığının %25' ini oluşturmaktadır), şeker kamışı küspesi, hindistan cevizi kabukları, yer fıstığı kabukları ve samandır (Demirbas 2001). Tarımsal atıkların içine hayvan gübreleri de girmektedir. Hayvansal atıklar gelişmiş ülkelerde ısı ve gaz üretiminde kullanılmaktadır.

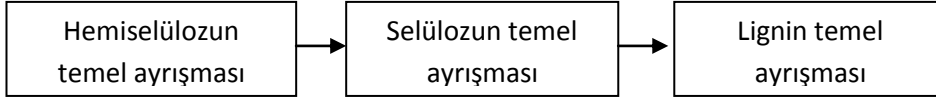
\*Su bitkileri; Biyokütle kaynağı olarak kullanılan diğer bir tür de suda yetişen bitkilerdir. Bu bitkilerin yetiştirme hızlarının ve üretkenlik seviyelerinin yüksek olması, enerji kaynağı olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Enerji uygulamalarında kullanılacak en güçlü su biyokütlesi "hyacinth" (*eichhomia crassipes*)'dir. Diğer su biyokütelleri ise "*sportina alterniflora, arundo donax ve cattail*" dir (Rezzoug ve Capart 2002).

\*Algler; Mikroalgler uzun süredir yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olarak araştırılmaktadır. Alg türleri, tamamen bakterilerle ayrışabilen, algil ve selülozu yüksek oranda içerdikleri için, anaerobik dönüşüm verimleri oldukça yüksektir (Sawayama vd. 1999).

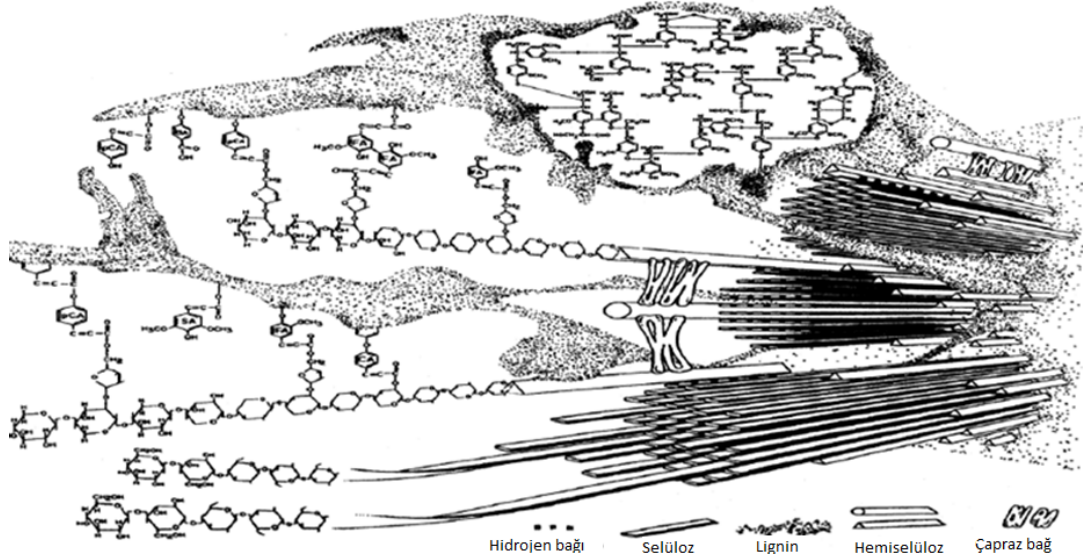
\*Şehirsal atıklar; Atık giderilmesinde ve bu atıklardan enerji eldesinde kullanılan iki çeşit şehirsal atık vardır. Bunlar şehirsal katı atıklar (şehirsal atıklar, çöpler) ve biyokatılardır (kanalizasyon suyu, çamur). Çeşitli proseslerle bu atıkların değerlendirilmesi yönünde çalışmalar sürdürülmektedir (Yaman vd. 2000).

## 2.2.2 Biyokütlenin bileşenleri

Biyokütlenin üç ana bileşeni vardır: selüloz, hemiselüloz ve lignin. Biyokütlenin yapıtaşlarını oluşturan hemiselülozun, selülozun ve ligninin ısı ayrışma özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:



Hemiselüloz, selüloz ve ligninin biyokütle içerisindeki dağılımı şekil 2.6'da görüldüğü gibidir.



Şekil 2.6 Selüloz, hemiselüloz ve ligninin biyokütle içerisindeki dağılımı

Selüloz düz bir moleküldür; polimerizasyon derecesi yaklaşık olarak 10000 glikoz (C6 şeker) ünitesidir. Hemiselüloz C5 ve C6 şekerlerinin polimerleşmeleri ile oluşmaktadır ve polimerizasyon derecesi yaklaşık olarak 200 şeker ünitesidir. Selüloz ve hemiselüloz 773 K'nin üzerinde buharlaşabilir ve bu sıcaklıktaki char oluşumu da ihmal edilebilir düzeydedir. Lignin, fenolik ünitelerden oluşan üç boyutlu dallanmış bir yapıya sahip olan bir polimerdir. Lignin, aromatik bileşimi nedeniyle, ısı etkisiyle parçalanır ve çar oluşumuna önemli ölçüde katkıda bulunur (Klass vd. 1998). Selüloz, hemiselüloz ve

lignin gibi bileşenlerine ek olarak, biyokütle çeşitli türlerde "ekstraktif" olarak isimlendirilen yapıları da içermektedir. Bu ekstraktifler polar olan veya olmayan çözücülerde çözünebilir; terpenleri, yağ asitlerini, aromatik bileşikleri ve uçucu yağları içerir. Çizelge 2.3'de çeşitli biyokütle maddelerinin bileşimleri verilmiştir (Meier vd. 1986).

Çizelge 2.3 Çeşitli biyokütle materyallerinin bileşimleri (Meier vd. 1986)

Biyokütle	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)	Ekstraktif (%)	Kül (%)
Yumuşak Ağaç	41	24	28	2	0.4
Sert Ağaç	39	35	20	3	0.3
Çam Kabuğu	34	16	34	14	2
Saman	40	28	17	11	7
Pirinç Kabuğu	30	25	12	18	16
Turba	10	32	44	11	6

### 2.3 Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorbent), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorban) adı verilir.

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.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın

tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri yapay katılar ise aktif karbon, moleküler elekler (yapay zeolitler), silika jeller, metal oksitleri katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir.

Çözeltiden bir katıya adsorpsiyon, belirli bir çözücüde çözünen katı sistemi için iki belirgin özelliğin birinin ya da ikisinin sonucu olarak oluşur. Bunlar;

1. Adsorpsiyon için temel etkili güç, çözücüye göre çözünenin hidrofobik özelliği
2. Katı için çözünenin yüksek bir ilgiye sahip olmasıdır.

Adsorpsiyona etki eden bu iki ana nedenin her biri değişen derecelerde etkili olabilir. Adsorpsiyonda temel etkili güç katı maddenin çözünece karşı ilgisinden kaynaklanır. Bu yüzey olayı, çözünenin adsorbente elektriksel çekilmesinden, Van Der Waals çekiminden ya da kimyasal yapıdan kaynaklanır.

### **Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler**

- pH: Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Hidranyum ve hidroksil iyonları kuvvetli adsorplandıklarından diğer iyonların adsorpsiyonun da çözelti pH'ı etkilidir. Ayrıca asidik ve bazik bişeliklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.
- Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.
- Yüzey Alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.
- Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri: Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen



maddenin adsorpsiyon hızı ile, sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu “Lendelius” kuralıdır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır. Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça suda çözünürlüğü azalır. Çünkü, karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha çok benzer. Bu çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir (Traube Kuralı). Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofob özelliği artar. Hidrofob maddeler tercihli olarak adsorplanır (Levine, 1988).

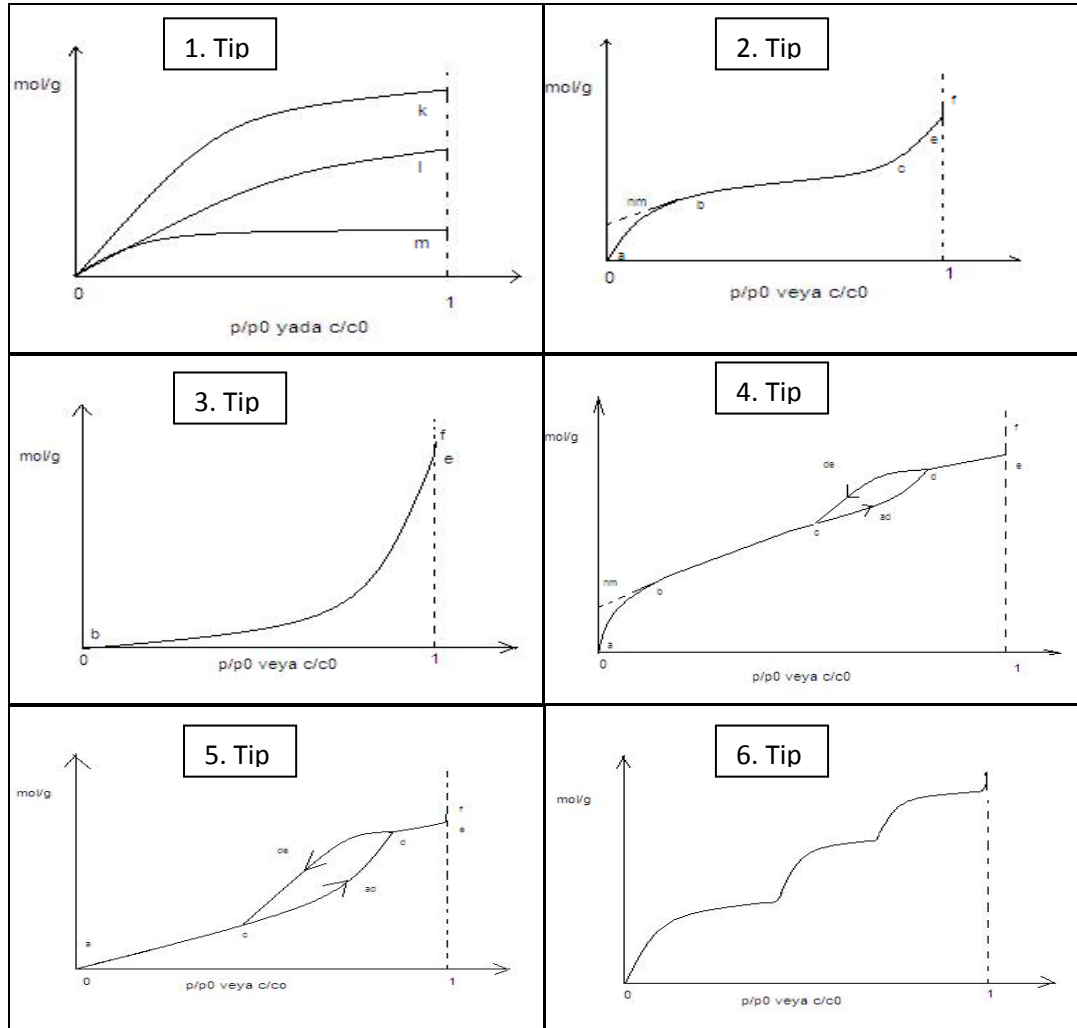
### **Adsorpsiyon Türleri**

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki tür adsorpsiyon vardır. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorpsiyon sırasında adsorpsiyon ısısı düşüktür ( $\approx -20$  kJ/mol) ve yapısal değişiklik ya hiç yok ya da çok azdır. Dengeye hızlı bir şekilde ulaşır. Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı azalır. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında kısa mesafeli Van Der Waals çekim kuvveti etkindir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olarak yürütülebilir ve fiziksel olarak adsorplanmış moleküllerde yer kısıtlaması yoktur yani çok tabakalı olabilmektedir bu sebepten dolayı da yüzey alanı hesaplamada kullanılabilir. Adsorpsiyon ısısı  $-200$  kJ/mol civarında olan etkileşimler sonundaki tutunmalara kimyasal adsorpsiyon denmektedir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Çoğu kimyasal adsorpsiyonlar endotermiktir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalıdır ve genellikle tersinmezdir (Levine, 1988).

#### **2.3.1 Adsorpsiyon izotermi**

Bir çok etkenlere bağlı olan adsorpsiyon olaylarındaki davranışlar, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan bağıntılarla ifade edilmektedir. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir.

Deney yoluyla elde edilen verilerle belirlenen adsorpsiyon izotermi genel olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisine çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermilerin bazıları çözeltilerin adsorpsiyonu için de geçerlidir. Şekil 2.7’de x eksenindeki değerler  $P/P_0$  (bağıl denge basıncı) ya da  $C/C_0$  (bağıl denge derişimi)’dir. Y eksenini ise absorplanan miktarı gösterir (mol/g). X eksenindeki  $P_0$  doygun buhar basıncını  $C_0$  ise doygun çözeltinin derişimini yani çözünürlüğünü göstermektedir. Aynı izotermi  $P/P_0$  yerine  $P$  denge basıncı ve  $C/C_0$  yerine  $C$  denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekil 2.7’de  $P/P_0 = 1$  ve  $C/C_0 = 1$  değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından adsorpsiyon izotermi eğriyi dikey olarak yükselmeye başlamıştır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir. Söz konusu 6 tip izotermi şekil 2.7’de görüldüğü gibidir;



Şekil 2.7 Adsorpsiyon izotermi tipleri

1. Tip: Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve m eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi l eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Adsorplama gücü düşük olan makro gözenekler mono moleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir.

2. Tip: Birinci tabakasının adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından nm tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

3. Tip: Birinci tabakasının adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden nm tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.

4. Tip: Birinci tabakasının adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerезisi denir. Bu durum dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki

adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermde de nm tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunabilmektedir.

5.Tip: Birinci tabakasının adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplanma gücü olan mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6.Tip: Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grubu içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir (Levine, 1988).

### 2.3.2 Adsorpsiyon izoterm modelleri

Sabit sıcaklıkta adsorplanan maddenin ara yüzeyindeki derişimini sıvı fazdaki derişimine bağlayan matematiksel ifadeye adsorpsiyon izoterm modeli denilmektedir. Deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon verilerini değerlendirmek için geliştirilen izoterm modellerinden bazıları şunlardır:

- Langmuir izoterm denklemi
- Freundlich izoterm denklemi
- Branauer-Emmett-Teller (BET) izoterm denklemi
- Polonyi denklemi
- Kiselev denklemi
- Fowler denklemi
- Harkins Jura (HJ) denklemi
- Temkin denklemi

Bu izotermlerden bazılarının ayrıntıları aşağıda verilmiştir.

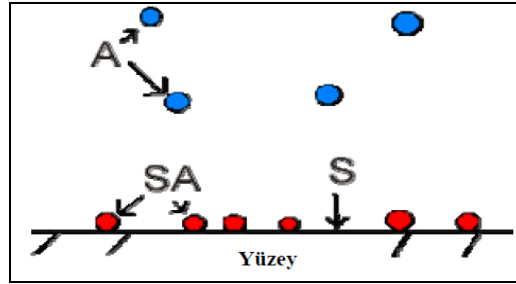
#### 1. Langmuir izoterm modeli:

Langmuir modeli homojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyona uygulanır ve aşağıdaki

varsayımlara dayanır;

- i. Adsorplanan moleküller arasında herhangi bir etkileşim yoktur.
- ii. Adsorpsiyon tersinirdir.
- iii. Adsorplayıcı yüzeyi homojendir ve adsorpsiyon enerjisi sabittir.
- iv. Katı yüzeyine adsorplanan moleküller tek tabaka şeklindedir.

Şekil 2.8’de Langmuir modelinin şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 2.8 Langmuir izoterm modeli ( www.jhu.com, 2004)

Yüzey

- A: gaz faz molekülleri  
S: boş yüzey bölgeleri  
SA: dolu yüzey bölgeleri

Langmuir eşitliği (2.1)’de verilmiştir:

$$q_e = Q_0 b C_e / (1 + b C_e) \dots \dots \dots (2.1)$$

$q_e$  : Birim adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarı, mg/g

$C_e$ : Dengede sıvı faz derişimi, mg/L

$b$ : Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabit

$Q_0$ : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı, mg/g

## 2. Freundlich izoterm modeli:

Deneysel olarak elde edilen Freundlich izotermi (2.2) numaralı eşitlik ile verilmiştir.

$$C_s = K C_e^n \dots\dots\dots(2.2)$$

Burada;

$C_s$  : Katı faza adsorplanan madde miktarı

$C_e$  : Adsorplanan maddenin sıvı fazdaki denge derişimi.

$K$  : Adsorpsiyon denge sabiti

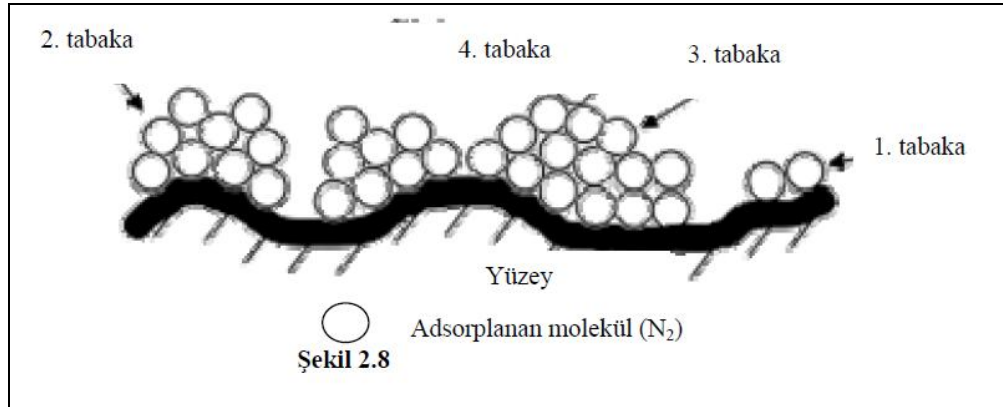
$n$  : Deneysel Freundlich sabiti

Freundlich izoterm eşitliğindeki  $K$  ve  $n$  sabitleri bu eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla belirlenir. Bunun için, (2.3.2) eşitliğinin her iki tarafının logaritması alınır ve (2.3) numaralı eşitlik elde edilir.

$$\ln C_s = \ln K + n \ln C_e \dots\dots\dots(2.3)$$

## 3. BET ( Brauner-Emmet-Teller ) izoterm modeli

Çok tabakalı adsorpsiyon için türetilmiştir. Şekil 2.9’da BET izoterm modelinin şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 2.9 BET izoterm modeli

Tek tabakalı fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon için 1915 yılında Langmuir tarafından türetilen eşitlik:

$$(P/P_o) / V = 1 / (V_m * C) + (P/P_o) / V_m \quad (1) \dots\dots\dots(2.4)$$

şeklindedir. Eşitlik (2.4)'e göre bağıl denge basıncı P/P<sub>o</sub>'lara karşı (P/P<sub>o</sub>) / V'ler grafiğe geçirildiğinde (P/P<sub>o</sub>) / V = f (P/P<sub>o</sub>) izotermi bir doğru verir. Doğrunun eğim ve kaymasından eşitlik (2.4) 'deki sabitler C ve V<sub>m</sub> hesaplanabilir.

Adsorpsiyonun çok tabakalı olduğu varsayılarak türetilen Brauner-Emmet-Teller (BET) denklemi:

$$(P/P_o) / V ( 1- P/P_o ) = 1 / (V_m * C ) + (C-1)* P / (V_m * C )*P_o \dots\dots\dots(2.5)$$

şeklindedir ( Brunauer *et al* 1945 ). P/P<sub>o</sub> değerlerine karşı (P/P<sub>o</sub>) / V ( 1- P/P<sub>o</sub> ) fonksiyonu grafiğe geçirildiğinde 0,05 < P/P<sub>o</sub> < 0,35 aralığında bir doğru elde edilir. Doğrunun eğim ve kaymasından V<sub>m</sub> ve C sabitleri bulunur.

Tek tabaka sığası (V<sub>m</sub>), 273,15 K ve 1 atm'deki bir mol gazın hacmi olan V<sub>o</sub> = 22400 cm<sup>3</sup>/mol değerine bölünürse mol olarak tek tabaka sığası ( nm) bulunur. nm değeri L =6,02\*10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup> olan Avagadro sabiti ile çarpılırsa bir gram katı yüzeyini monomoleküler olarak örten azot moleküllerinin sayısı (N) bulunur.

$$N = (V_m / 22400)* L = nm* L \dots\dots\dots(2.6)$$

Bir azot molekülünün kapladığı alan (S) ile bir gram katının yüzeyini monomoleküler olarak örten azot moleküllerinin sayısı (N) çarpılarak bir gram katının özgül yüzey alanını (A) veren eşitlik (2.7) elde edilir.

$$A = N* S \dots\dots\dots(2.7)$$

Buradan,

$$A = 4,35* V_m \dots\dots\dots(2.8)$$

elde edilir. Katının özgül yüzey alanı (A/m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) bulunur (Levine, 1988).

## 2.4 Kaynak Araştırması

Bu kapsamda gerçekleştirilen kaynak araştırması, biyokütleden farklı yöntemlerle aktif karbon elde edilmesi ve karakterizasyonu, biyokütlenin pirolizi ve piroliz ürünlerinin incelenmesi ve biyokütlelerden üretilen aktif karbonların metilen mavisi ve TCP (Triklorfenol) ile adsorpsiyonu olmak üzere üç ana başlık altında verilmiştir.

### **Biyokütleden farklı yöntemlerle aktif karbon elde edilmesi ve karakterizasyonu ile ilgili kaynak araştırması:**

Gua ve Lua (2000), palmiye ağacı kabuğundan, mikrodalga ön işlemi ve ardından CO<sub>2</sub> aktivasyonu ile aktif karbon üretmişlerdir. Üretilen aktif karbonların kalitesinin ve kullanım alanı açısından uygunluğunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Mikrodalga reseptörü, mikrodalga gücü, gaz akış hızı gibi proses parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak CuO reseptörü varlığında yüzey sıcaklığının arttığı ve karbonizasyon süresinin azaldığı tespit edilmiştir. Mikrodalga ön işlemi sayesinde de yüksek yoğunluklu ve mikro gözenek hacmi fazla aktif karbon elde edilmiştir.

Nabais vd. (2004), mikrodalga enerjisi kullanarak, aktif karbon fiberlerinin üretimi ve modifikasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Aktif karbon fiberlerinin üretimi için, başlangıç maddesi olarak, üç çeşit akrilik tekstil fiberi kullanılmıştır. Fiberler, inert gaz atmosferinde (N<sub>2</sub>), 800°C'de 1 saat süre ile karbonize edilmiş, elde edilen ürün CO<sub>2</sub> gazı ile aktifleyerek aktif karbon fiberleri üretilmiştir. Çalışmada ayrıca üç farklı ticari aktif karbon fiberi kullanılmıştır. Aktif karbon fiberleri ile mikrodalga etkileşimi, çok modlu bir mikrodalga sisteminde, inert atmosferde (N<sub>2</sub>) gerçekleştirilmiştir. Kullanılan mikrodalga sisteminin gücü 1000 W, frekansı ise 2450 MHz'dir. Mikrodalga etkileşimi boyunca, sistemin sıcaklığı ölçülmüştür. Elde edilen aktif karbon fiberlerinin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu için, 77 K'de azot adsorpsiyon izotermi, elementel analiz ve FTIR spektrumları incelenmiştir. Buna göre; mikrodalga etkileşimi, aktif karbon fiberlerinin gözenekliliğini geliştirmekte ve yüzey kimyasını değiştirmektedir. Mikrodalga etkileşimi sonrası, yüzey reaktif hale geçmektedir. Kısa ısıtma periyotları, yüzeydeki fonksiyonel gruplarda değişikliğe neden olmaktadır. Bu değişim, asidik



grupların (OH, karbonil, fenolik ve laktonik) uzaklaştırılması ve/veya indirgenmesi ile olmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda mikrodalga etkileşiminin, aktif karbonun yüzey kimyasını, geleneksel ısıtma yöntemine göre çok daha hızlı ve etkili şekilde değiştirdiği sonucuna varılmıştır.

Puziy vd. (2005), lignoselülozik yapıdaki şeftali ve kayısı çekirdeklerinden fosforik asit aktivasyonu ile aktif karbon üretmiş ve ürünün yüzey kimyasını incelemiştir. Bu amaçla, biyokütle karışımı farklı asit/hammadde oranlarında (0.63-1.02) fosforik asit ( $H_3PO_4$ ) ile aktive edilmiş ardından inert atmosferde (argon), 400-1000°C sıcaklık aralığında çalışılarak karbonize edilmiştir. Ürünün yüzey kimyası, elementel analiz, kation değişim kapasitesi, FTIR spektrumu ve potansiyometrik titrasyon yöntemleri kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, yüzeydeki, asidik grupların (karboksilik ve fenolik gruplar) en yoğun olarak 800°C'de meydana geldiği gözlenmiştir. Fosforik asidin, lignoselülozik yapıyla etkileşimi sonucu, fosfat ve polifosfat esterleri oluşmuştur. Üretilen aktif karbonun, mikro ve mezo gözeneklerden oluşan heterojen bir gözenek dağılımına sahip olduğu ve en yüksek yüzey alanı değerine (1740 m<sup>2</sup>/g), 400°C'de ulaştığı rapor edilmiştir. Lignoselülozik yapılardan fosforik asit aktivasyonu ile üretilen aktif karbon, gözenek dağılımı ve yüksek kation değişim kapasitesi ile metal iyonlarının adsorpsiyonunda da kullanılabilir bir materyaldir.

Schröder vd. (2006), farklı biyokütle atıklarından fiziksel aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretmişler, bu amaçla pirinç ve buğday sapları, zeytin çekirdeği, fıstık ve fındık kabukları, kayın ağacı gövdesi ve kömür kullanmışlardır. Kullanılan biyokütlelerin, elementel analizi, kül ve nem tayinleri gerçekleştirilmiştir. Kurutulup, öğütülen biyokütlelerin bir kısmı, seyreltik NaOH ile yıkanarak yapıdaki kül miktarının azaltılması sağlanmıştır. Bu ön işlemlerden sonra biyokütleler, inert atmosferde (N<sub>2</sub>), 500-600°C sıcaklık aralığında ısıtılma tabi tutulmuştur. Karbonize edilmiş örneklerin aktivasyonu ise, 800-900°C sıcaklık aralığında, buhar ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, ısıtılma süresi, buhar akış hızı, aktivasyon sıcaklığı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Üretilen aktif karbonun özellikleri, BET yüzey alanı ve ürün verimi açısından değerlendirilmiştir. En yüksek yüzey alanı değerine (1000 m<sup>2</sup>/g), fındık kabuğundan üretilen aktif karbondan ulaşılmıştır. Pirinç ve buğday saplarının yapısındaki

yüksek kül içeriğinin, aktif karbonun kalitesini olumsuz etkilediğini ve ısıtma işleminden önce uzaklaştırılması gerektiği belirlenmiştir. Ürün veriminin, aktivasyon sıcaklığı, buhar akış hızı ve ısıtma süresinin artmasıyla azaldığı, bununla birlikte hammaddenin parçacık boyutunun, buhar aktivasyonu ile temas sırasında etkili olduğu bunun da aktif karbonun gözenek gelişimini etkilediği sonucuna varılmıştır.

Yeganeh vd. (2006), farklı biyokütle atıklarından fosforik asit ( $H_3PO_4$ ) aktivasyonu ile aktif karbon üretmişlerdir. Çalışmada, aktif karbon üretimi için hammadde olarak, pirinç, badem, ceviz, fıstık kabukları, şeftali çekirdeği ve meyan kökü bitkisi kullanmışlardır. Hammaddenin kimyasal bileşimi, aktivasyon sıcaklığı, ısıtma hızı,  $H_3PO_4$ /hammadde oranı gibi parametrelerin, üretilen aktif karbonun özelliklerine etkisi incelenmiştir. Biyokütlenin kimyasal bileşimini belirlemek için, hammaddelerin lignin, selüloz, hemiselüloz ve kül tainleri gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon üretimi için biyoküteller, fosforik asit ile etkileştirilerek, inert atmosferde ( $N_2$ ),  $400^\circ C$  sıcaklıkta 1 saat süre ile karbonize edilmiştir. Ortamdaki fosforik asidi uzaklaştırmak için, karbonizasyon ürününün pH'ı yaklaşık 5 olana kadar damıtık su ile yıkanmıştır. Elde edilen aktif karbonlar  $100^\circ C$ 'de kurutulmuş ve karakterizasyon işlemine geçilmiştir. Bu amaçla, üretilen aktif karbonların, iyot sayısı, BET yüzey alanı, yoğunluk, oksijenli asidik fonksiyonel gruplar (Boehm metodu), kül içeriği, pH ve iletkenlik gibi karakteristikleri belirlenmiştir. Sonuçlar; üretilen aktif karbonun özelliklerinin, kullanılan hammadde ve aktivasyon yöntemine bağlı olduğunu, yüksek kül içeriğinin aktif karbonun mekanik dayanımı, yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine olumsuz etki ettiğini göstermiştir. En yüksek ürün verimi, pirinç kabuğu, en yüksek yüzey alanı da sırasıyla fıstık kabuğu ve şeftali çekirdeği kullanılarak üretilen aktif karbonlarda elde edilmiştir.

Adinata vd. (2007), tropikal bölgelerde bol bulunan bir tarımsal yan ürün olan palmye ağacı kabuğundan  $K_2CO_3$  aktivasyonu ile aktif karbon üretmişlerdir. Çalışmada, karbonizasyon sıcaklığı ve  $K_2CO_3$ /hammadde oranının, gözenek oluşumu ve ürün verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Karbonizasyon işlemi  $600-1000^\circ C$  sıcaklık aralığında  $20^\circ C/dk$  ısıtma hızında 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Ürün karakterizasyonu  $273 K$ 'de  $CO_2$  adsorpsiyonu ile elde edilen adsorpsiyon izotermi

kullanılarak gerçekleştirilmiştir. En yüksek yüzey alanı (1170 m<sup>2</sup>/g), 800°C ve 1.0 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/hammadde oranı koşullarında elde edilmiş, karbonizasyon sıcaklığı ve emdirme oranının yükselmesi ile, mezo gözenek hacminin arttığı, verimin düştüğü ancak ürünün adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. 800°C'nin üzerinde, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün indirgenmesi ile hammadde içerisindeki karbonun, CO şeklinde ayrıldığı belirtilmiştir.

Yagmur vd. (2008), ilk kez çay atığından mikrodalga ön işleme ile aktif karbon üretmişlerdir. Çalışmada kimyasal aktivasyon fosforik asitle gerçekleştirilmiş, mikrodalga ön işleme, karbonizasyon sıcaklığı ve fosforik asit/hammadde oranının ürün özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Fosforik asit ile karıştırılmış çay atığı, bekleme süresinin 30 s süreyle ev tipi bir mikrodalga fırında ön işleme tabi tutulmuştur. Ardından farklı sıcaklıklarda, inert ortamda karbonizasyon gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon için ürünün BET yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı, SEM (scanning electron microscope) elementel ve FTIR analizleri yapılmıştır. Bunun yanı sıra çalışmada geleneksel yöntemle benzer koşullarda üretilmiş olan aktif karbonla, belirlenen yeni yöntemle üretilmiş aktif karbonun özellikleri de karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, mikrodalga ön işleminin kimyasal aktivasyon süresini kısalttığı, üretilen aktif karbonların gözenekliliğinin geliştiği ve yüzey alanlarının arttığı görülmüştür. En yüksek yüzey alanına, 350 °C'de ve 3/1 oranında asit kullanılarak ulaşılmıştır.

Prahas vd. (2008), jackfruit tropikal meyvesinin kabuğundan fosforik asit aktivasyonu ile aktif karbon üretmişlerdir. Çalışmada, asit/hammadde oranı ve karbonizasyon sıcaklığı parametrelerinin üretilen aktif karbonun gözenekliliği ve yüzey kimyası üzerine etkisi incelenmiştir. Karbonizasyon 450°C ve 550°C'de, 45 dk süreyle gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbonun karakterizasyonu için SEM, XRD (X-Ray Diffraction), yüzey alanı, Boehm titrasyonu, pH sapma yöntemi ve FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak aynı emdirme oranında karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla karbonun bazik yüzey grupları artarken, asidik fonksiyonel gruplarının azaldığı görülmüştür. En yüksek yüzey alanına (1260 m<sup>2</sup>/g), 550°C' de 4:1 oranında asit kullanıldığı durumda ulaşılmıştır.

Tay vd. (2009), bitkisel yağ sanayinin yan ürünü olan soya yağı tortusundan KOH ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aktivasyonu ile düşük maliyetli aktif karbon üretmişlerdir. Kimyasal aktivasyon aracı ve karbonizasyon sıcaklığının ürün özellikleri üzerine etkisi de incelenmiştir. Üretilen aktif karbonların BET yüzey alanı ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, benzer koşullarda K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ın daha etkili bir aktivasyon aracı olduğu belirlenmiş, 800 °C'de en yüksek yüzey alanına (1352.86 m<sup>2</sup>/g) ulaşılmıştır.

Liu vd. (2010), bambu ağacından mikrodalga ön işleme ve fosforik asit aktivasyonu ile aktif karbon üretimi ve karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada, bambu ağacından elde edilen ürünün özelliklerinin, mikrodalga ön işleme ile geliştirmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda mikrodalga gücü, süresi ve kullanılan fosforik asit miktarının etkisi araştırılmıştır. Hammadde çeşitli oranlarda asitle etkileştirildikten sonra modifiye bir mikrodalga fırında aktivasyon işlemine tabi tutulmuş sonrasında da kuvars bir reaktörde N<sub>2</sub> ortamında karbonize edilmiştir. Karşılaştırma yapmak amacıyla geleneksel yöntemle de aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonun karakterizasyonu, azot adsorpsiyonu, asit-baz titrasyonu, FTIR spektrumu, sıfır yük noktası (pH<sub>pzc</sub>) ölçümü, XPS spektrumu analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda aktif karbon üretimi için; mikrodalga ön işleminde 350 W mikrodalga çıkış gücü ile 20 dk mikrodalga süresi ve 1:1 asit emdirme oranı en uygun koşullar olarak saptanmıştır. Bu koşullarda üretilen aktif karbonun yüzey alanı 1432 m<sup>2</sup>/g ve verimi % 48 olarak belirlenmiştir. Ayrıca yapılan analizler geleneksel yöntem ve mikrodalga ön işleme ile üretilen aktif karbonların yüzey özelliklerinin benzerlik gösterdiğini ve her ikisinin de yüzeylerinde asidik grupların olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak mikrodalga ön işleminin hızlı, etkin ve de ekonomik bir proses olduğu belirlenmiştir.

### **Biyokütlenin pirolizi ve piroliz ürünlerinin incelenmesi ile ilgili kaynak araştırması;**

Jagtoven ve Derbyshire (1998), lale ağacı ve akmeşe ağacından fosforik asit aktivasyonu ile aktif karbon üretmişlerdir. Çalışmada iki farklı ağaç çeşidinin piroliz davranışları ve farklı sıcaklık aralıklarında bozunma mekanizmaları incelenmiştir. Bu kapsamda hammaddeler öncelikle fosforik asitle farklı emdirme oranlarında

etkileştirilmiş ve oluşan karışım inert ortamında karbonize edilmiştir. Karbonizasyon sıcaklık aralığı lale ağacı için 150°C - 650°C, akmeşe ağacı için 75°C - 650°C olarak seçilmiştir. Ayrıca karşılaştırma amacıyla hammaddeler fosforik asitle etkileştirilmeden de karbonize edilmiştir. Üretilen aktif karbonların karbonizasyon sırasında oluşturdukları gaz ürünlerini analizlemek için on-line kütle spektrometresi kullanılmıştır. Ayrıca, oluşan katı ürünler için SEM, yüzey alanı ve elementel analizler gerçekleştirilmiştir. Araştırmalar sonunda fosforik asidin çeşitli bağların kırılmasına sebep olurken, çapraz bağ oluşumunu da desteklediği saptanmıştır. Bunun yanı sıra fosforik asit, etkileştirme sırasında hammadde matrisinin içerisine yerleşmiş ve yıkama esnasında uzaklaştırıldığında ise gözenek yapısını değiştirmiştir. Ayrıca amorf polimerlerin aktivasyonunda çok fazla mikro gözenek oluşurken, kristalik selülozun aktivasyonu ile karışık (mikro, mezo, makro) gözenek boyutu oluştuğunu ileri sürmüşlerdir. Bunun amorf yapı ve kristalik selülozun yapısı ve fosforik asit ile etkileşimindeki farklılıktan kaynaklandığını belirtmişlerdir. Kristalik selülozdan elde edilen gözenek boyut dağılımının asit/başlangıç maddesi oranı ve/veya sıcaklığın artması ile değiştiğini, sonuçta yapıda mezo gözenekliliğin baskın olduğunu gözlemişlerdir. 450°C'den yüksek sıcaklıklarda yapıda fosfat bağlarının kararsızlıkları sebebiyle ikincil bozulmalar gerçekleşmiş ve çapraz bağ yoğunluğundaki azalmanın daha az gözenekli, poliaromatikliği yüksek yapıları meydana getirdiği görülmüştür.

Savova vd. (2001), biyokütlelerin karbon adsorbentlere ve gaz ürünlere dönüşümünü incelemişlerdir. Biyokütle olarak badem kabuğu, fındık kabuğu, kayısı çekirdeği, kiraz çekirdeği ve üzüm çekirdeği seçilmiştir. Aktif karbon elde etmek üzere, karbonizasyon işlemi 15°C/dk ısıtma hızında, 800°C'de, 120 ml/dk saf su buharı akış hızında gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon sırasında oluşan katran ve furfural karışımı çeşitli oranlarda (% 3, % 5, % 7) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile etkileştirilmiş ardından da oluşan karışım 160°C'ye kadar sürekli karıştırılarak ısıtılmıştır. Buharlaştırma sonrasında elde edilen katı ürün ise azot atmosferinde, 600°C'de, 10°C/dk ısıtma hızında karbonize edilmiştir. Üretilen aktif karbonların yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı analizleri ve yüzeydeki asidik fonksiyonel grupları belirlemek için ise Boehm titrasyonu yapılmıştır. Sonuç olarak lignin içeriği daha yüksek olan hammaddelerde (üzüm çekirdeği ve kiraz çekirdeği) makro gözenekli bir yapı elde edilirken, selüloz içeriği daha yüksek olan

hammadelerden (kayısı çekirdeği ve badem kabuğu) mikro gözenekli aktif karbonlar elde edilmiştir. Seçilen hammaddelerden üretilen aktif karbonlar arasından en yüksek yüzey alanı değerine 1190 m<sup>2</sup>/g ile kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbonda ulaşılmıştır. Ürünlerin, düşük kükürt ve kül içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Biyokütlenin buhar pirolizi ile üretilen sıvı ürünler ve gazlardan elde edilen karbon adsorbentlerin yüzeyinin alkali karakterli, biyokütle katranı ile katran ve furfural karışımından elde edilen karbon adsorbentin yüzeyinin ise asidik karakterli olduğunu bulmuşlardır.

Yang vd. (2007), hemiselüloz, selüloz ve ligninin pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada, oluşan gaz ürünlerin özelliklerini saptayarak, biyokütlelerin pirolizi hakkında genel bir model sunmak amaçlanmıştır. Araştırmada üç bileşen için de TGA-DSC (Termogravimetrik Analiz-Diferensiyel Taramalı Kalorimetre) ve dolgu yatak analizleri sırasıyla FTIR ve Mikro-GC ([Gaz Kromatografi](#)) ile beraber yapılmıştır. Deney sonucunda üç bileşenin de piroliz mekanizmalarının çok farklı olduğunu gözlemlemişlerdir. Hemiselüloz 220°C-315°C, selüloz 315°C-400°C sıcaklık aralığında çabuk ve kolay bozunurken, lignin 150°C-900°C sıcaklık aralığında yavaş bir şekilde bozunmuştur. 500°C'den düşük sıcaklıklarda hemiselüloz ve ligninin pirolizinde gerçekleşen tepkimeler ekzotermik, selülozunkinde endotermik olarak tespit edilmiştir. 500°C'den yüksek sıcaklıklarda ise durum tam tersine dönmüştür. Üç bileşenin pirolizi sonucunda oluşan temel gaz ürünlerin büyük oranda CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> ve organik gazlar içerdiğini belirtmişlerdir. Hemiselülozda CO<sub>2</sub>, selülozda CO, ligninde H<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> veriminin daha yüksek olduğu görülmüştür. Araştırmacılar biyokütle pirolizi sonucunda oluşan gaz ürünlerin daha iyi anlaşılabilmesi için bu konuda daha kapsamlı çalışmaların yapılması gerekliliğini vurgulamışlardır.

Hared vd. (2007), aktif karbon üretimi için fosforik asitle etkileştirilmiş odunun pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada, deneysel verilerle desteklenebilen bir piroliz modeli oluşturmak, piroliz sıcaklığının ve bekleme süresinin ürün özellikleri üzerine etkisini incelemek hedeflenmiştir. Hammadde olarak çam kerestesi kullanılmıştır. Karbonizasyon işlemi, çapraz yatak reaktöründe 10°C/dk ve 20°C/dk olmak üzere iki farklı ısıtma hızında 800°C' de gerçekleştirilmiştir. TG ve DTG analizleri ile sıcaklıkla

yapıdaki değişim incelenmiştir. Sonuç olarak; bir piroliz modeli oluşturmak için sıcaklık ve zamanın optimize edilmesi gerektiği anlaşılmıştır. En yüksek yüzey alanı, 400 °C’de elde edilmiştir.

Yanik vd. (2007), tarımsal atıkların pirolizini ve piroliz ürünlerini incelemişlerdir. Çalışmada, mısır koçanı, saman ve Mercanköşkü saplarının (origanum stalks) pirolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemi 500°C’ de akışkan bir yatakta gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonrası oluşan kömürleşmiş katı, gaz ve sıvı verimleri saptanmış, ürünlerin karakterizasyonu için GC/MS ([Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi](#)), HPLC-UV (Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografi- Ultraviyole-Görünür), elementel analizleri ve Karl Fisher titrasyonu gerçekleştirilmiştir. Oluşan gaz ürünlerin çoğunluğunu karbon oksitler (CO, CO<sub>2</sub>.v.b.) içerirken, verim % 30 - 40 civarındadır. Sıvı ürünler ise sulu faz ve yağlı faz olmak üzere iki tiptir. Biyokütlelerden yağ üretiminde verimler % 35 - 41 arasında değişmektedir. En düşük yağ verimi samandan elde edilmiştir. Oluşan yağ ürünler suda çözünen ve çözünmeyen olarak iki ayrı fraksiyona ayrılmıştır. Mısır koçanından elde edilen suda çözünen fraksiyon içerisinde yağ verimi % 68, saman ve meşeköşkünde % 52 olarak bulunmuştur. Yapılan analizler sonucunda suda çözünen fraksiyonun temel olarak karboksilik asitler ile asetik asit, aromatik olmayan ketonlar, aseton, metanol ve fenol bileşiklerini içerdiği belirlenmiştir. Araştırmada başlangıç maddesinin piroliz verimini çok etkilemediği, ancak oluşan yağın bileşiminin başlangıç maddesine göre farklılık gösterdiği belirtilmiştir.

Shen vd. (2009), okalıptus bitkisinin pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada, parçacık boyutunun piroliz işlemine etkisi incelenmiştir. Piroliz, akışkan yatak reaktörde, 500°C’ de gerçekleştirilmiş, oluşan biyo-yağ bileşimine ve verimine parçacık büyüklüğünün (0.18-5.6 mm) etkisi incelenmiştir. Elde edilen biyo-yağ’ın karakterizasyonu için Karl-Fischer titrasyonu, UV-fluorescence spektroskopisi, soğuk suda çöktürme, TGA analizi, viskozite tayinleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, ortalama 0.3 mm-1.5 mm parçacık boyutunda, biyo-yağ verimi azalırken, parçacık büyüklüğü 1.5 mm- 5.6 mm arasında iken verimde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Biyokütlenin parçacık boyutunun artması ile hafif biyo yağ fraksiyonunun arttığını, ağır yağ fraksiyonunun ise azaldığını belirlemişlerdir.

Yi-Min vd. (2009), biyokütle ana bileşenlerinin düşük sıcaklıkta piroliz özelliklerini incelemişlerdir. Araştırmada, biyokütle ana bileşenlerin, TG analizi gerçekleştirilmiş, ürünler, GC/MS sisteminde online olarak analizlenerek, bileşenlerin pirolize etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda lignin, hemiselüloz ve selüloz için model bileşikler seçilerek TGA'da oda sıcaklığından 600°C'ye kadar, 10°C/dk ısıtma hızında ve azot ortamında piroliz deneyleri yürütülmüştür. TGA sonuçları incelendiğinde biyokütle ana bileşenlerinin termal kararlılık sıralarının selüloz > lignin > hemiselüloz şeklinde olduğu görülmüştür. Hemiselüloz, selüloz ve lignin için bozunma sıcaklığı aralıkları sırasıyla 210°C - 320°C, 310°C - 390°C, 200°C - 550°C'dir. Her bileşenin bozunması sonucu farklı ürünler elde edilmiştir. Lignin'in bozunması ile guaiacol, selülozun bozunmasıyla daha çok *anhydro-cellobiose* ve levoglukosan açığa çıkarken, hemiselülozun bozunmasıyla asetik asit, 1-hidroksi-propanon, 1-hidroksi-2-bütanon gibi bileşikler meydana gelmiştir.

Rosas vd. (2009), kenevirde fosforik asit aktivasyonu ile aktif karbon lifleri üretimini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada, sıcaklığın ve asit emdirme oranının, aktif karbonun gözenek yapısına ve yüzey kimyasına etkisini incelemek amaçlanmıştır. Ayrıca üretilen aktif karbonların oksidasyon direnci de araştırılmıştır. Kenevir lifleri farklı oranlarda asitle etkileştirilmiş, 400°C ile 500°C arasında değişen sıcaklıklarda karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu için N<sub>2</sub> adsorpsiyonu, CO<sub>2</sub> adsorpsiyonu, elementel analizleri, SEM, TGA, TPD (Sıcaklık Programlı Desorpsiyon), XPS analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak yüksek gözenekli aktif karbon fiberi üretimi için hem aktivasyon sıcaklığının hem de emdirme oranının etkili olduğu belirlenmiştir. Belirlenen yöntemle üretilen aktif karbonlardan en yüksek yüzey alanı değerine (1350 m<sup>2</sup>/g) 550°C'de emdirme oranı 3/1 olduğunda erişilmiştir. Ayrıca üretilen aktif karbonların yüzeylerindeki fosforlu bileşikler sayesinde oksidasyona karşı yüksek direnç gösterdiği tespit edilmiştir.

Wan vd. (2009), mikrodalga ön işleme ile biyokütlelerin pirolizini inceleyerek ürün seçimliliğini irdelemişlerdir. Çalışmada, hammaddelerin klor tuzları ve metal oksitleriyle karıştırılarak, mikrodalga ön işlemlili piroliz (MAP) sonrasında ürün seçimliliğinin nasıl etkilendiği araştırılmıştır. Hammadde olarak mısır bitkisinin atığı ve



kavak ağacı odunu seçilmiştir. Hammaddeler ayrı ayrı katalizör görevi gören çeşitli metal oksitlerle, tuzlarla ve asitlerle ( $ZnCl_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $Al_2O_3$ ,  $KAc$ ,  $H_3BO_3$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $AlCl_3$  ve  $CoCl_2$ ) karıştırılarak mikrodalga işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu kapsamda farklı katalizör/hammadde oranlarında çalışılmıştır. Piroliz sonrası elde edilen ürünler GC-MS cihazında analizlenmiştir. Termal işlem sonrasında oluşan ürünler biyo-yag, çar ve gaz olmak üzere üç gruba ayrılmıştır. Sonuç olarak,  $Al_2O_3$ ,  $KAc$ ,  $MgCl_2$ ,  $H_3BO_3$  ve  $Na_2HPO_4$  'ın biyo-yag verimini arttırırken çar ve gaz verimini düşürdüğü belirlenmiştir. Ayrıca, katalizör kullanımının, biyo-yag içerisindeki bileşenlerin çeşitliliğini azalttığı belirlenmiştir. Klor tuzları kullanılarak elde edilen biyo-yagların içerisindeki tuzların etkisiyle bazı reaksiyonları tetiklerken, bazılarının oluşumunu engellediği saptanmıştır. Özellikle düşük  $MgCl_2$  oranlarında spektrumda sadece birkaç ana pik görülmüştür. Bu durum, mikrodalga önışlemlili pirolizin katalizörün cinsine ve miktarına bağılı olarak seçimliliğe olanak sağladığını göstermektedir.

Shen ve Gu (2009), selüloz ve ürünlerinin termal bozunma mekanizmalarını incelemişlerdir. Çalışmada, yüksek sıcaklıkta selülozun pirolizini açıklayabilmek için TGA-FTIR ve Py-GC-MS sistemleri kullanılmıştır. TG analizi için, örnekler, inert ortamda, 5 K/dk, 20 K/dk ve 60 K/dk ısıtma hızlarında  $20^{\circ}C$ 'den  $800^{\circ}C$ 'ye kadar ısıtılmıştır. Bu sırada bozulan ve açığa çıkan gazlarda online olarak FTIR sistemine gönderilmiştir. Piroliz işlemi ise, akışkan bir yatakta,  $430^{\circ}C$  -  $730^{\circ}C$  arasında değişik sıcaklarda gerçekleştirilmiştir. Burada toplanan sıvı ürün ise GC-MS'de analizlenmiştir. Sonuç olarak; ürün veriminin sıcaklık ve bekleme süresiyle arttığı, katı ürün (çar) miktarının  $550^{\circ}C$ ' den sonra minimum değere ulaştığı ve sabit kaldığı, biyo-yakıt veriminin  $570^{\circ}C$ 'den sonra azaldığı belirlenmiştir. Biyo-yakıtta yer alan temel ürünlerin sıcaklık ve kalma süresi ile değişimleri incelenmiştir. Levoglukosan verimi sıcaklık artışıyla azalırken, hidroksi aseton'nun büyük bir kısmı selüloz moleküllerinin bozunması ile oluşmuştur. Benzer şekilde piruvik aldehitin de büyük bir oranda levoglukosanın ikincil bozunmasıyla oluştuğu saptanmıştır. Ayrıca sıcaklık ve kalma süresinin artması ile CO oluşumunun arttığı,  $CO_2$  veriminin ise çok az değiştiği bulunmuştur.

Guo vd. (2010), biyokütle ekstraktiflerinin piroliz mekanizmasına etkisini incelemişlerdir. Çalışmada amaç, ekstraktiflerin TG-FTIR analizi ile biyokütle pirolizindeki rolünü tespit etmektir. Bu amaçla orijinal biyokütle, ekstraktifler ve ekstrakte edilmiş biyokütle kalıntıları analizlenmiştir. Biyokütle olarak Moğol çamı ve Mançurya külü (MA) seçilmiştir. Deneyler 40°C/dk sabit ısıtma hızında, inert ortamda, 800°C'de gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak ekstraktif bileşimlerinin farklı olduğu ve ligninin yapısında bulunan *guaiacyl* ve *syringyl*' in miktarına bağlı olarak ürün dağılımında farklılıklar olduğu görülmüştür. MA yüksek sıcaklıkta bozduğunda, yapısındaki fenollerin etkisiyle daha çok metanol ve metan bileşikleri oluşturmuştur. Ekstrakte edilmiş biyokütle ile işlem görmemiş biyokütle kıyaslandığında, ekstrakte edilmiş olanın daha yüksek aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyduğu ve ürünleri daha erken oluşturmakla beraber su, CO, CO<sub>2</sub>, aldehitlerin verimi artarken asit ve alkanların veriminin azaldığı tespit edilmiştir.

#### **Biyokütellerden üretilen aktif karbonların metilen mavisi ve TCP (Triklorfenol) ile adsorpsiyonu ile ilgili kaynak araştırması;**

Hameed vd. (2008), Hindistan cevizi kabuğundan aktif karbon hazırlayarak 2,4,6-triklor fenol (TCP) adsorpsiyon prosesini incelemişlerdir. Literatürde nadir olarak çalışılan TCP'nin en uygun koşullarda Hindistan cevizi kabuğundan üretilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, kinetiği ve adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması amaçlanmıştır. Söz konusu biyokütle, KOH ile karıştırılarak 700°C'de karbonize edilmiş ve aktif karbon hazırlanmıştır. Yıkama işlemlerinin ardından aktif karbona gerekli karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemi 25-250 mg/L derişim aralığındaki TCP çözeltileriyle, 120 rpm karıştırma hızında, 30°C'de, 24 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi sırasında pH, TCP derişimi, etkileştirme süresi gibi parametreler de incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda adsorplama kapasitesinin çözelti derişimi ve etkileştirme süresi ile doğru orantılı olarak arttığı, pH değerindeki artış ile de azaldığı belirlenmiştir. En yüksek adsorplama kapasitesi değeri olarak 716,10 mg/g değerine ulaşılmış ve üretilen aktif karbonların Langmuir adsorpsiyon modeline daha uygun olduğu saptanmıştır.

Duclaux vd. (2011), enginar yapraklarından fosforik asit vasıtasıyla kimyasal yöntemle aktif karbon üreterek, elde edilen ürünün metilen mavisi adsorpsiyonu prosesini incelemişlerdir. Çalışmada farklı bir biyokütle olan enginar yapraklarından aktif karbon elde ederek, ürünün yüzey kimyası ve adsorpsiyon kapasitesinin incelenmesi amaçlanmıştır. Boehm titrasyonu, FTIR, elementel analiz, yüzey morfolojisi analizi, azot adsorpsiyonu, iyot sayısı, metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi gibi analizler gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları 24 saat süreyle, 300 rpm'de, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. 0-1000 mg/L derişim aralığındaki metilen mavisi çözeltileri kullanılarak kinetik ve denge adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır. Sonuç olarak üretilen aktif karbonlar arasında en yüksek BET yüzey alanına sahip 2:1 oranında asitle etkileştirerek üretilmiş olan aktif karbonun (2038 m<sup>2</sup>/g) maksimum metilen mavisi adsorplama kapasitesine (780 mg/g) sahip olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon modelleri arasında da en çok Langmuir modeline uyduğu saptanmıştır.

Hameed vd. (2011), palmiye yağından mikrodalga önişlemlili kimyasal yöntemle aktif karbon üreterek metilen mavisi adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Kullanılan mikrodalga 360 W gücünde olup 5 dk süresince biyokütle ve KOH karışımına uygulanmıştır. Adsorpsiyon işlemi 50-500 mg/L'lik metilen mavisi çözeltileriyle, 24 saat süresince, 120 rpm çalkalama hızında, 30°C'de gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, palmiye yağından mikrodalga önişlemlili olarak KOH vasıtasıyla elde edilen aktif karbon ile 312,5 mg/g'lık bir değere ulaşılarak literatürde dikkate değer metilen mavisi adsorplama kapasitesine ulaşıldığı görülmüştür.

Fan vd. (2011), altın kamış bitkisinden aktif karbon hazırlayarak, 2,4,6-triklor fenol (TCP) adsorpsiyonu işlemini gerçekleştirmişlerdir. Altın kamışından aktif karbon hazırlanması için en uygun koşulları ve elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon potansiyellerini belirleyebilmek hedeflenmiştir. Biyokütle fosforik asitle 2:1 oranında, 12 saat süresince etkileştirilmiş, daha sonrada karbonizasyon işlemine tabi tutularak aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon üretimi esansında sıcaklık, pH ve karbonizasyon süresi parametreleri incelenmiştir. Gerekli işlemlerden sonra elde edilen aktif karbona Boehm titrasyonu, azot adsorpsiyonu, FTIR gibi karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Denge adsorpsiyonu ve kinetik çalışmaları sırasında adsorplayıcı miktarı,

TCP derişimi, etkileştirme süresi ve sıcaklığı parametreleri irdeleniştir. Sonuç olarak altın kamışı bitkisinden mezogzenekliliği yüksek, BET yüzey alanı 1275,5 m<sup>2</sup>/g'a kadar varabilen aktif karbonlar üretilmiştir. Elde edilen aktif karbonlarda incelenen parametrelere göre genellikle Temkin izoterm modeline ve pseudo-ikinci derece adsorpsiyon modeline uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminde etkileştirme süresiyle adsorplama kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

Gerçekleştirilen yüksek lisans tezi kapsamında hammadde olarak çay fabrikası atığı ve kızılıcık çekirdeği kullanılmıştır. Çay fabrikası atığı Doğu Karadeniz bölgesinde yer alan Ulusoy çay fabrikasından temin edilmiştir. Kızılıcık çekirdeği ise 109M400 nolu TÜBİTAK projesinin ortağından, Ukrayna’da bulunan Sorpsiyon ve Endokoloji Problemleri Enstitüsü, temin edilmiştir.

#### 3.1 Hammaddelerin Hazırlanması

Yüksek yüzey alanına sahip gözenekli katı üretiminde başlangıç maddesi olarak seçilen biyokütlelerden ilki çay fabrikası atığıdır (Şekil 3.1). Çay atığı, Rize/Doğu Karadeniz Bölgesinde bulunan Ulusoy çay fabrikasından temin edilmiştir.



Şekil 3.1 Rize/Doğu Karadeniz Bölgesinden sağlanan çay fabrikası atığı

Çay fabrikası atığı (CA) yüksek hızlı değirmende (IKA M20 Universal Mill, 20 000 rpm) öğütülerek toz haline getirilmiştir (Şekil 3.2). Öğütülmüş çay atığının tamamı 500 µm gözenek açıklığına sahip elekten geçecek şekilde elenmiştir. Elek üstünde kalan parçacıklar tekrar tekrar öğütülerek yeniden elenmiştir. Böylece çay fabrikası atığından, parçacık boyutu -500 µm olan çay atığı deneyleri için hazırlanmıştır.



Şekil 3.2 Yüksek hızlı değirmen (IKA M20 Universal Mill)

Hazırlanan örnekler karakterizasyon ve aktif karbon deneylerinde kullanılmak üzere cam bir kavanoz içerisinde karıştırılarak homojenize edilmiş ve sızdırmaz kapaklı cam kaplarda saklanmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Çay örneklerinin saklandığı sızdırmaz cam kap

Aktif karbon üretimi için seçilen biyokütlelerden diğeri ise, kızılıcık çekirdeğidir. Kızılıcık çekirdeği, Ukrayna'daki araştırma grubu tarafından proje kapsamında toz (KC1) ve çekirdek (KC2) halinde olmak üzere iki parti olarak gönderilmiştir (Şekil 3. 4). Çekirdek olarak gönderilen örnekler çay atığına benzer şekilde yüksek hızlı değirmende (IKA M20 Universal Mill, 20 000 rpm) öğütülerek toz haline getirilmiştir.

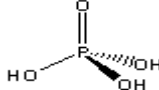


Şekil 3.4 Ukraynadaki proje ortağından temin edilen kızılıcık çekirdeği örnekleri

### 3.2. Aktif Karbon Hazırlanması

Araştırma grubumuz tarafından tamamlanan 107M306 numaralı TÜBİTAK Bilimsel Araştırma Projesi (TR 200607179B nolu patent) kapsamında, çay fabrikası atığından mikrodalga ön işlemi ile yüksek yüzey alanlı aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu rapor kapsamında (çay atığı ile gerçekleştirilen çalışma için) tamamlanan projede belirlenen en uygun üretim koşulları esas alınarak aktif karbon üretilmiştir. Kızılıcık çekirdeğinden kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretiminde sıcaklık ve asit/hammadde oranının etkisi araştırılmış ve en uygun koşullar belirlenmiştir. Her iki hammadde için de belirlenen uygun koşullar aynı çıkmıştır. Kimyasal aktivasyon aracı olarak fosforik asit kullanılmıştır. Fosforik asidin bazı özellikleri çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Fosforik asidin bazı özellikleri \*

Kimyasal adı	orto-fosforik asit (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ); %85
Molekül yapısı	
Molekül ağırlığı, g/mol	97.995
Yoğunluğu, g/cm <sup>3</sup> (25 °C)	1.685
Erime Noktası, °C	21
Kaynama Noktası, °C	158
Çözünürlük (20 °C)	Su ile karışabilir
Dielektrik sabiti (25 °C)	61 **

\* [www.chemfinder.cambridgesoft.com](http://www.chemfinder.cambridgesoft.com), 2010

\*\* Masson, 2008

Kimyasal aktivasyon işlemi tarafımızca geliştirilen bir yöntem olan mikrodalga ön işlemi ile birlikte uygulanmıştır. Bu yönteme göre, çay atığı ve kızılıcık çekirdeği örnekleri, fosforik asit ile karıştırıldıktan sonra 30 s süreyle mikrodalga ön işlemine tabi tutulmuştur. Mikrodalga ön işlemi için ev tipi bir mikrodalga fırın (Vestel MDG-620, 900 W) kullanılmıştır. Mikrodalga fırından çıkarılan karışım oda sıcaklığına soğutulmuş, hafifçe ezilerek ve karıştırılarak karbonizasyon işlemine hazır hale getirilmiştir.

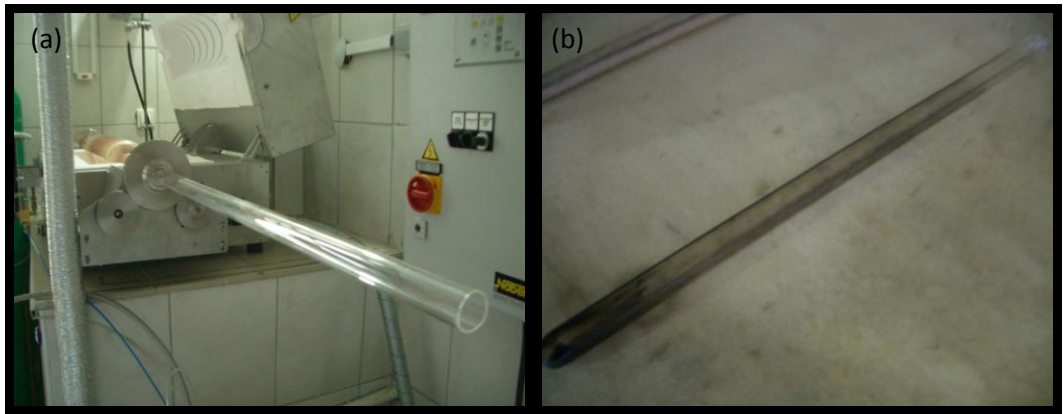
Karbonizasyon işlemi, sabit/döner bir tüp fırında (Nabertherm RSR 120/500/11) gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5). Karbonizasyon sürecinde, fırın içerisindeki kuartz reaktör, yüksek sıcaklıklarda fosforik asit ile etkileşebileceğinden sistemde bazı modifikasyonlara gidilmiştir. Reaktörün içine geçecek şekilde daha düşük çaplı kuartz tüp alınarak esas reaktörün zarar görmesi önlenmiştir (Şekil 3.6a). Ayrıca içteki tüpe yerleştirilecek şekilde yine kuartzdan yapılmış bir örnek taşıyıcı kayık (Şekil 3.6b) da imal ettirilerek güvenli şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. Yeni modifikasyondan sonra, karbonizasyon tüpü boyunca sıcaklık profiline çıkarılmasına karar verilmiştir. Bu amaçla kalibre edilmiş bir sıcaklık ölçer ve ısı çifti (thermo-couple) kullanılmıştır. Karbonizasyon fırının aktif ısıtma bölgesi boyunca farklı sıcaklık ve uzaklıklarda, sıcaklık ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sıcaklık profilleri şekil 3.7’de gösterilmiştir.



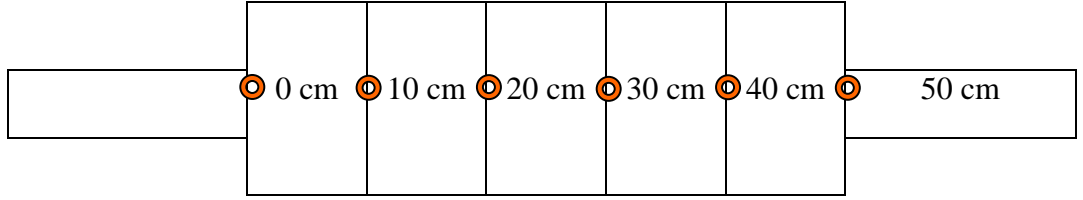
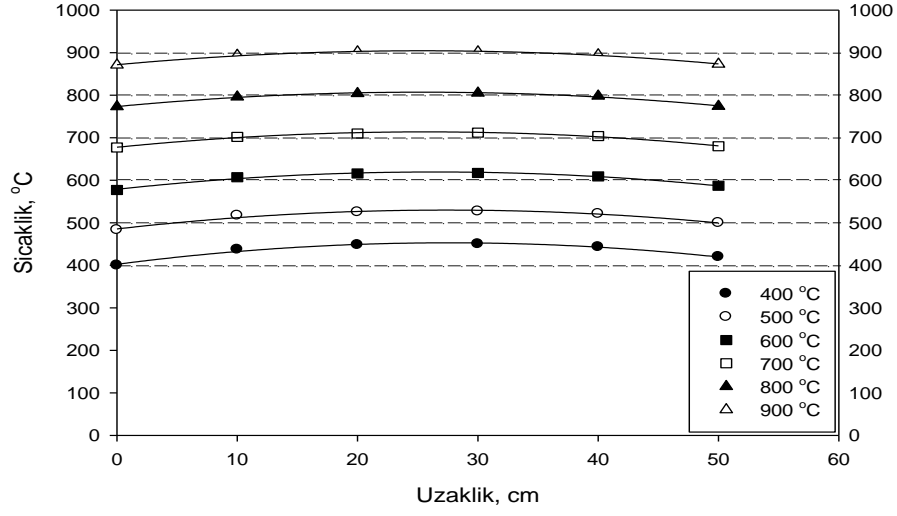
Sıcaklık profillerinden de görüleceği gibi aktif ısıtma bölgesinin giriş ve çıkışında sıcaklık nicelikleri sapma göstermiştir, diğer dört sıcaklık değerinin ortalaması alınarak, her sıcaklık seviyesi için bir sıcaklık değeri saptanmıştır. Böylece kalibrasyon için kullanılan sıcaklık değeri verilerinden, doğrusal bir korelasyon çıkarılmıştır. Söz konusu doğrusal ilişkinin  $y = 0.9137 x + 70.25$  ( $r^2 = 0.998$ ) denklemine uyduğu saptanmıştır. Şekil 3.7'den de görüldüğü gibi ısıtma bölgesi giriş ve çıkışında sıcaklıklarda önemli düşme görüldüğünden, örnekler karbonizasyon kayığının orta kısmına (uç noktalardan ~5 cm içerde) yerleştirilmiştir. Böylece daha homojen bir ısıtma ve dolayısıyla karbonizasyon sağlanmıştır.



Şekil 3.5 Döner tüp fırın sistemi



Şekil 3.6 (a) Karbonizasyon fırını ve kuartz tüp (b) Kuartz kayık



Şekil 3.7 Karbonizasyon tüpü boyunca sıcaklık değişimi

Isıl işlem için, istenilen ısıtma hızında sıcaklık programı yapılmış ve fırının kontrol birimine girilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığında 1 saat bekletilerek ısıl işlem uygulanmıştır. Karbonizasyonun ardından elde edilen katı ürün, pH nötr hale gelinceye kadar sıcak damıtık su ile yıkanmıştır. Yıkanmış örnek, 110°C sıcaklığındaki bir etüvde 24 saat süreyle kurutulmuş, ardından yüksek hızlı değirmende tekrar öğütülerek homojen hale getirilmiş ve tekrar yıkanmıştır. Çay atığı ve kızılıcık çekirdeği ile gerçekleştirilen deneylerin koşulları sırasıyla çizelge 3.2-3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Çay atığı ile gerçekleştirilen deneylerin koşulları

Başlangıç maddesi	Çay fabrikası atığı
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /Katı (ağ./ağ.)	2/1
Mikrodalga süresi, s	30
Karbonizasyon süresi, dk	60
N <sub>2</sub> akış hızı, L/dk	0.15
Isıtma hızı, °C/dk	10
Karbonizasyon sıcaklığı, °C	450

Çizelge 3.3 Kızılçık çekirdeği ile gerçekleştirilen deneylerin koşulları

Başlangıç maddesi	Kızılçık çekirdeği
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /Katı (ağ./ağ.)	1/1,2/1,3/1
Mikrodalga süresi, s	30
Karbonizasyon süresi, dk	60
N <sub>2</sub> akış hızı, L/dk	0.15
Isıtma hızı, °C /dk	10
Karbonizasyon sıcaklığı, °C	400, 450, 500

Kimyasal yöntemde; fosforik asitle kızılçık çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar için en uygun koşul olarak 450°C karbonizasyon sıcaklığı ve 2/1 emdirme oranı en uygun koşul olarak belirlenmiştir. Çay atığı için de benzer şekilde, 107M306 nolu TÜBİTAK projesinde denendiği üzere, fosforik asitle en uygun üretim koşulu 450°C karbonizasyon sıcaklığı ve 2/1 emdirme oranıdır.

### 3.3. Analizler

#### 3.3.1 Verim

Elde edilen aktif karbonların verimleri aşağıda verilen eşitlik ile başlangıçta kullanılan kuru maddeye göre hesaplanmıştır.

$$\text{Verim, \% (kt)} = \frac{\text{Elde edilen kuru aktif karbon miktarı, g}}{\text{Başlangıçta kullanılan kuru madde miktarı, g}} * 100 \dots\dots\dots(3.1)$$

### 3.3.2 Kül ve nem tayini

Hazırlanan çay atığı ve kızılıcık çekirdeği örneklerinin kül ve nem içeriği standart yöntemlere göre belirlenmiştir.

*Kül Tayini:* Sabit tartıma getirilmiş porselen krozelere konulan yaklaşık 1 g örnek sıcaklık programlı Nabertherm Program Controller S27 kül fırınında 700°C’de yakılmıştır. Oluşan kül miktarı tartılarak örneğin kül içeriği (%) hesaplanmıştır (TS 1564, ASTM E1755-01, TAPPI T-244 CM-99).

*Nem Tayini:* Sabit tartıma getirilmiş porselen krozelere yaklaşık 1 g örnek alınmıştır. 105°C sıcaklıktaki etüvde 6 saat bekletildikten sonra, krozeler tekrar tartılmıştır. Sabit tartıma ulaşınca kadar kurutma sürdürülmüş ve 24 saat sonunda tekrar tartım alınmıştır. Bu işlem sonundaki kütle kaybından yararlanarak nem içeriği (%) hesaplanmıştır (TS 1561).

### 3.3.3 Bileşen analizleri

Çay atığı ve Kızılıcık çekirdeğinin bileşen analizleri ABD’de bulunan Maine Üniversitesi Orman Biyoyürünleri Araştırma Enstitüsündeki öğretim görevlisi Dr. Şefik TUNÇ ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Hammaddelerin lignin, selüloz ve hemiselüloz içerikleri belirlenmiştir.

### 3.3.4 Elementel analizler

Çay atığı, kızılıcık çekirdeği ve üretilen aktif karbonların elementel analizleri Elementar Micro Vario CHNS Elementel Analiz Cihazı (Şekil 3.8) ile gerçekleştirilmiştir. Örnekler analizden önce 24 saat süreyle 105°C etüvde kurutulmuştur.



Şekil 3.8 Elementar Micro Vario CHNS Elementel Analiz Cihazı

### 3.3.5 Yoğunluk analizleri

En uygun koşullarda üretilen aktif karbonların yoğunlukları ‘helyum yer değiştirme yöntemine’ göre çalışan Quantachrome Ultrapycnometer 1000 kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 Yoğunluk tayin cihazı (Quantachrome Ultrapycnometer 1000)

### 3.3.6 TGA-FTIR analizleri

Orijinal ve fosforik asit ile etkileştirilmiş ve mikrodalga işleme tabi tutulmuş çay atığı örneğinin karbonizasyon sırasında bozunması esnasında oluşan gaz ürünlerin sıcaklıkla değişimini belirlemek için TGA-FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu işlem Perkin Elmer Pyris 1 TGA & Spectrum 1 FT-IR Spectrometer cihazında (Şekil 3.10) gerçekleştirilmiştir. TGA-FTIR analiz koşulları çizelge 3.4’de verilmiştir. Bu koşullar aynı zamanda aktif karbon üretim koşulları ile paralellik taşımaktadır.

Çizelge 3.4 TGA-FTIR analiz koşulları

Numune miktarı, mg	Yaklaşık 15 mg
Ortam	Azot, 60 mL/min
Sıcaklık aralığı, °C	25-980
Isıtma hızı, °C /min	10



Şekil 3.10 Perkin Elmer Pyris 1 TGA & Spectrum 1 FT-IR Spektrometresi

### 3.3.7 FTIR (Fourier Transform Infrared) analizi

Orijinal çay atığı, kızılıcık çekirdeği ve bunlardan üretilen aktif karbon örneklerinin kimyasal yapılarını incelemek amacıyla FTIR analizleri ATI Unicam MATTSON 1000 cihazı (Şekil 3.11) ile gerçekleştirilmiştir. Analizlerde pelletler, örnek/KBr oranı 1:50 olacak şekilde hazırlanmıştır. Spektrumlar  $400\text{ cm}^{-1}$  ve  $4000\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında alınmıştır.



Şekil 3.11 ATI Unicam MATTSON 1000 FTIR Cihazı

### 3.3.8 Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizi

Çalışmada kullanılmak üzere hazırlanan örneklerin ve üretilen aktif karbonların BET (Brunauer *vd.* 1938) yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları Quantachrome Nova 2200 serisi yüzey alanı ve gözenek boyut analizörü (Şekil 3.12) kullanılarak belirlenmiştir. Adsorplanan gaz olarak % 99.999 saflıkta azot gazı kullanılmıştır.



Şekil 3.12 Quantachrome Nova 2200 serisi yüzey alanı ve gözenek boyut analizörü

BET yüzey alanları adsorpsiyon verileri kullanılarak çok nokta yöntemi ile belirlenmiştir.

Üretilen aktif karbonların gözenek analizi için iki yöntemden yararlanılmıştır. Gözenek hacimleri ve boyut dağılımları, “Non Local Density Functional Theory” (NLDFT) yöntemine göre hesaplanmıştır. Hesaplamalarda ürünün gözenek yapısının uzun-dar yarıklı ve silindirik (slit/cylinder) yapıda olduğu varsayılmıştır. Son yıllarda literatürde gözenek analizi için NLDFT yönteminin kullanıldığı çalışmalar yer almaktadır (Do *vd.* 2001, Jegiello ve Thommes 2004, Ustinov ve Do 2004, Duda *vd.* 2007).

NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı ve hacimlerinin belirlenmesi için 77 K’de N<sub>2</sub> adsorpsiyon verileri kullanılmıştır. Yöntem, adsorpsiyon izoterminin tamamına

uygulanmıştır. Bağlı basınç ( $P/P_0$ ) 0.99 değerinde toplam gözenek hacmi (mikro + mezo) belirlenmiştir. NLDFT yöntemiyle elde edilen toplam gözenek boyut dağılımı verilerinden interpolasyonla mikrogözenek (2 nm'deki) hacmi ve toplam gözenek hacminden mikrogözenek hacmi çıkartılarak mezogözenek hacmi (2-50 nm) hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar için Quantachrome Nova 2200 Paket Programı kullanılmıştır.

Mikro ve mezo gözenek hacimlerinin, toplam gözenek hacmine oranından ise hacim fraksiyonlarına geçilmiştir. Ölçülen ve NLDFT yöntemi ile hesaplanan adsorpsiyon verileri karşılaştırıldığında, bu değerlerin birbirine mükemmel uyum sağladığı görülmüştür. Yapılan tüm deneyler için, ölçülen ve hesaplanan adsorpsiyon verileri arasındaki hata oranı % 0.164 ile % 0.247 arasında değişmektedir.

### 3.3.9 Parçacık boyut dağılımı analizleri

Aktif karbon üretimi için belirlenen en uygun koşullarda üretilen gözenekli katı örneklerinin parçacık boyut dağılımları lazer parçacık boyut analizör (Malvern Mastersizer 2000 (Hydro 2000 MU)) cihazı (Şekil 3.13) ile belirlenmiştir. Analizlerde dağıtıcı ortam olarak damıtık su kullanılmıştır. Katı-sıvı karışımı ultrasonik etkileşime tabi tutulmuştur. Böylece parçacıkların daha iyi dağılması sağlanmıştır. Analiz sonucunda parçacık hakkında parçacık boyut dağılımı (boyut aralığı ve kümülatif boyut altı) hakkında bilgi edinilmiştir.



Şekil 3.13 Lazer parçacık boyut analizör (Malvern Mastersizer 2000)



### 3.3.10 GC analizleri

Çay atığı ve kızılıık çekirdeği ile gerçekleştirilen deneylerde karbonizasyon mekanizmalarını aydınlatabilmek adına çeşitli sıcaklıklarda, oluşan gazlar Tedlar marka gaz torbalarına (şekil 3.14) biriktirilerek GC analiz sisteminde analizlenmiştir. Sistemden alınan gaz rnekleri ODTÜ PAL (Petrol Araştırma Merkezi) laboratuvarında bulunan GC sisteminde (şekil 3.15) analizlenmiştir. Gaz rnekleri manüel olarak GC cihazına 200°C enjeksiyon sıcaklığında enjekte edilmiştir. GC cihazında 15 dakikalık ve 60°C'lik izotermal bir program uygulanmıştır. GC'de kullanılan kolon HP-Plot/Q 30 m x 0.53 mm kapiler kolon, dedektör ise TCD/FID tipindedir. Kullanılan kolon apolar ve % 100 dimetil polisiloksan içeriğine sahiptir.



şekil 3.14 Gaz toplamada kullanılan gaz torbası



şekil 3.15 ThermoQuest GC cihazı

### 3.3.11 SEM-EDX analizleri

Çalışma kapsamında kullanılan ham maddelerin ve bunlardan en uygun koşullarda üretilen aktif karbonların SEM ve EDX analizleri QUANTA 400F Field Emission SEM cihazında (Şekil 3.16) gerçekleştirilmiştir. Analizden önce örnekler (SC7620 Sputter Coater kaplayıcıda) altın (Au) ile kaplanmıştır.



Şekil 3.16 JEOL JSM-6060 LV & IXRF sistemi 500 Digital Process ve QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı

### 3.3.12 Boehm titrasyonu

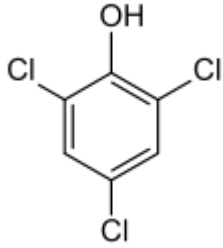
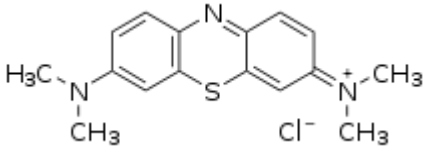
Boehm titrasyonu üretilen aktif karbonların yüzeylerindeki asidik ve bazik grupları, nitel ve nicel olarak belirleyebilmek amacıyla yapılan analitik bir işlemdir. Bu amaçla 0,05 N derişimlerinde  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  ve  $\text{HCl}$  kullanılarak titrasyon işlemi gerçekleştirilir. Titrasyon işlemi öncesinde ilk olarak örnekler ilgili reaktifle % 0,2 oranında (örnek/çözelti) etkileştirilip, oda sıcaklığında, 24 saat süresince orbital çalkalayıcıda (150 rpm) karıştırılır. Daha sonra karıştırıcıdan çıkarılan örnekler süzülür ve süzüntü kısımlarından 10'ar ml alınarak ilgili reaktifle titre edilir. İşlem sonunda literatürde belirtildiği üzere;  $\text{HCl}$ 'nin bazik grupları,  $\text{NaOH}$ 'ın karboksilik, fenolik ve laktonik grupları,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ün karboksilik ve laktonik grupları,  $\text{NaHCO}_3$ 'ün ise sadece karboksilik grupları nötralize ettiği varsayımı yapılır.

### 3.4 TCP ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonu

Üretilen gözenekli katının adsorpsiyon proseslerinde kullanılabilirliğinin incelenmesi amacıyla, aktif karbona farklı derişimlerde metilen mavisi ve TCP (triklorfenol) sulu çözeltilerinin adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.5’de adsorpsiyon deneylerinde kullanılan TCP ve metilen mavisinin bazı özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.5 TCP ve metilen mavisinin bazı özellikleri

Kimyasal adı	2,4,6-TCP (C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> OH/C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O)	Metilen Mavisi (C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCl <sub>3</sub> )
Molekül yapısı		
Molekül ağırlığı, g/mol	197.45 g/mol	319.85 g/mol
Yoğunluğu, g/cm <sup>3</sup>	1.675 g/cm <sup>3</sup> (20 °C'de)	1.757 g/cm <sup>3</sup> (20 °C'de)
Erime Noktası, °C	69 °C	100-110 °C
Kaynama Noktası, °C	246 °C	190 °C
Suda çözünürlüğü	0.08 g/100 ml su	30 g/100 ml su

Adsorpsiyon işlemi, 50 ml hacminde kapaklı cam erlenlerde, 30°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi de orbital çalkalayıcıda, 150 rpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda önce adsorpsiyon dengesi için gerekli süre belirlenmiş, daha sonra denge adsorpsiyon işlemine geçilmiştir.

**Standart çözelti hazırlama:** Adsorpsiyon işleminde ve kalibrasyon doğrusunun oluşturulmasında kullanılacak olan TCP ve metilen mavisi çözeltileri, kapaklı cam balon jöjelerde hazırlanarak karanlıkta saklanmıştır. Her deney seti için taze çözeltiler kullanılmıştır.

TCP kalibrasyon doğrusu verileri ve adsorpsiyonu için 5, 10, 25, 50, 60, 75 ppm derişimlerinde çözeltiler kullanılmıştır. Metilen mavisi kalibrasyon doğrusu verileri ve adsorpsiyonu için 1, 2, 4, 6, 8 ppm derişimlerinde çözeltiler kullanılmıştır.

**Adsorpsiyon kinetiği testleri:** TCP adsorpsiyon denge süresini belirlemek için yapılan kinetik çalışmalarda, 100 ppm başlangıç derişimindeki TCP çözeltisiyle 30°C’de farklı sürelerde adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyon denge süresini belirlemek için ise 100 ppm başlangıç derişimindeki çözeltiler ile aynı deneysel koşullarda çalışılmıştır.

**Adsorpsiyon dengesi testleri:** Denge süresinin belirlenmesinin ardından, belirli derişimlerde TCP ve metilen mavisi çözeltilerinin 30°C sıcaklıkta üretilen gözenekli katıya adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

**Katı-sıvı karışımının filtrasyonu:** Adsorpsiyon süreçlerinin sonunda adsorplarıcı-çözeltiler karışımı filtrasyon işlemine tabi tutulmuştur. İşlemden önce 25 mm \* 0.45 µm boyutlarındaki rejenere edilebilir selüloz filtrelerden (Zivak) yararlanılmıştır. Cam şırınga yardımı ile çekilen katı/sıvı karışımı filtre tutucunun giriş kısmına yerleştirilerek, şırınga pistonuna basınç uygulanmış ve süzme işlemi gerçekleştirilmiştir.

**UV analizleri:** Filtre edilmiş süzüntüde adsorplanmadan kalan madde miktarını belirlemek için süzüntüler Scinco UV-VIS (S-3100) spektrofotometresinde analizlenmiştir. Bu işlem için öncelikle, dalga boyu taraması yapılarak, triklorfenolün (293,6 nm) ve metilen mavisinin (664 nm) en yüksek absorpsiyon verdiği dalga boyu belirlenmiş, analizler söz konusu dalga boylarında gerçekleştirilmiştir.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1 Başlangıç Maddelerinin Karakterizasyonu

Söz konusu araştırmadaki deneylerde kullanılmak üzere seçilen çay fabrikası atığı (CA) ve kızılılık çekirdeği örnekleri ( KC1: toz halde temin edilen; KC2: çekirdek halinde temin edilen) ile ilgili gerekli karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiş ve bölüm 4.1.1-4.2.5’de yorumlanmıştır.

#### 4.1.1 Nem ve kül içerikleri

DeneySEL çalışmalarda kullanılan çay atığı (CA) ve kızılılık çekirdeği (KC1 ve KC2) örneklerinin nem ve kül içerikleri çizelge 4.1’de verilmiştir. Çay atığının kül içeriği % 3,84 iken, kızılılık çekirdeği örneklerinin kül içerikleri % 4,31 ve % 0,87’dir. Litaratüde yer alan biyokütleler de benzer kül içeriği değerlerine (Shen vd. 2010) sahiptir.

Çizelge 4.1 Çay atığı ve kızılılık çekirdeği örneklerinin nem ve kül içerikleri

Örnek	Nem, %	Kül, %
Çay atığı (CA)	7,04	3,84
Kızılılık çekirdeği - toz halde temin edilen (KC1)	3,61	4,31
Kızılılık çekirdeği - çekirdek halinde temin edilen (KC2)	3,92	0,87

#### 4.1.2 Elementel analizler

Çay atığı ve kızılılık çekirdeği örneklerinin elementel bileşimi çizelge 4.2’de verilmiştir. Her iki başlangıç maddesinin de elementel bileşimleri litaratüde yer alan (Shen vd. 2010) biyokütlerin ilgili değerleri ile benzerlik göstermektedir.

Çizelge 4.2 Çay atığı ve kızılçık çekirdeği örneklerinin elementel bileşimi (kuru külsüz temel, kkt)

Örnek	% C	% H	% N	% S	% O *
CA	51,21	6,05	2,24	0,17	40,33
KC1	53,55	6,32	0,22	0,02	39,89
KC2	51,27	5,85	0,35	0,11	42,42

\* Yüzde farktan bulunmuştur.

#### 4.1.3 Bileşen analizleri

Kızılçık çekirdeği ve çay atığının bileşen analizi sonuçları çizelge 4.3’de yer almaktadır. Çizelgeden görüldüğü gibi kullanılan ham maddelerin her ikisinin de lignin içerikleri çok yakın iken selüloz ve hemiselüloz içerikleri önemli oranda farklıdır. Kızılçık çekirdeğinin selüloz ve hemiselüloz içerikleri sırası ile % 23.32 ve % 26.09 ‘dur. Çay atığının ise selüloz içeriği % 18.75 iken hemiselüloz içeriği % 17.96’dır. Buradan çay atığı ve kızılçık çekirdeğinin içerdiği temel bileşenlerin farklı olması nedeni ile bu ham maddelerden elde edilecek aktif karbonların özelliklerinin de birbirinden farklı olacağı beklenir.

Çizelge 4. 3 Kızılçık çekirdeği ve çay atığının bileşen analizi sonuçları

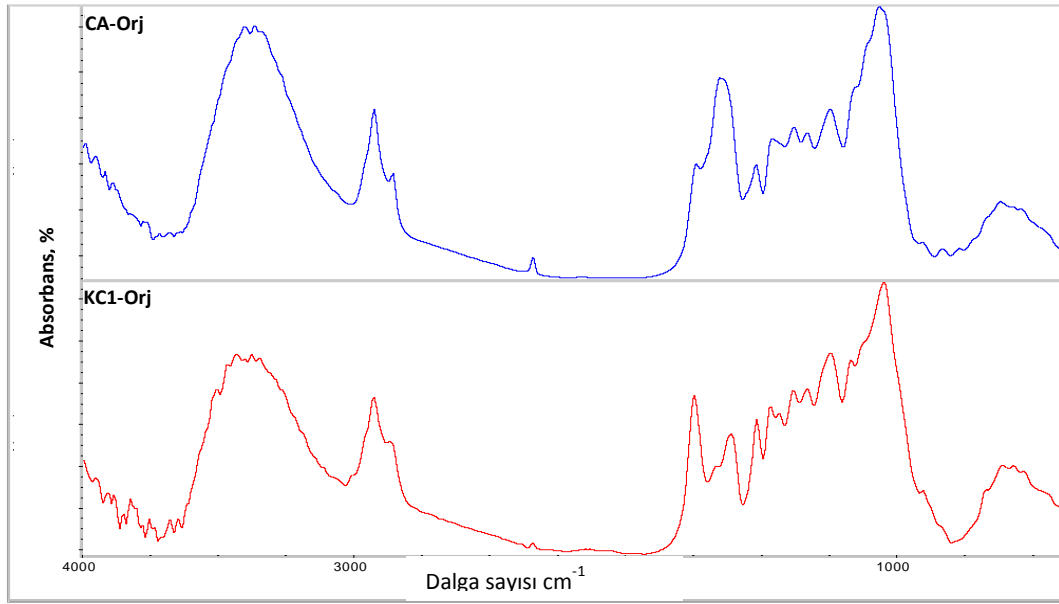
Örnek	Lignin (%)	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Kül (%)
Çay Atığı, CA	38,96	18,75	17,96	3,84
Kızılçık Çekirdeği, KC1	37,29	23,32	26,09	4,31

#### 4.1.4 Yoğunluk analizleri

Çay atığı ve kızılçık çekirdeği örneklerinin yoğunlukları sırasıyla 1,430 g/cm<sup>3</sup> ve 1,302 g/cm<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir.

#### 4.1.5 Orijinal katı örneklerin FTIR analizleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan çay atığı (CA) ve kızılçık çekirdeğinin (KC1) yapılarında yer alan fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR spektrumları çekilmiştir. Kullanılan orijinal CA ve KC1 örneklerinin FTIR spektrumları, şekil 4.1’de karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.1 Çay atığı (CA) ve Kızılçık çekirdeği (KC1)' nin FTIR spektrumları

Şekil 4.1’den görüldüğü gibi çay fabrikası atığı ve kızılçık çekirdeğinin FTIR spektrumlarında belirgin farklılıklar  $1000\text{ cm}^{-1}$  ile  $2000\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir. Bu bölgede yer alan gruplar eterler, lakton, karboksil, aromatikler ve nitrat gruplarıdır (Liu vd. 2010, El-Hendawy vd. 2006). Her iki spektrumdaki temel farklılık karbonil grubundaki C=O gerilme bandından kaynaklanan  $1750\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen pikin kızılçık çekirdeğinde, çay atığına göre daha belirgin ve yüksek olmasıdır.  $1600\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen pik (Karbonil C=O) gerilme titreşimi ise çay atığında oldukça belirgin bir şekilde gözlenmektedir. Bu pik kızılçık çekirdeğinde daha küçüktür.  $1250\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen pik, esterler ve fenollerdeki C-O asimetrik gerilimini göstermektedir (Yang vd. 2007). Bu bileşenlerin kızılçık çekirdeğinde bir miktar daha yoğun olduğu

görülmektedir. Bu farklılıkların biyokütlelerin yapısında yer alan temel bileşenler selüloz, lignin ve hemiselüloz içeriklerindeki farklılıktan kaynaklanmaktadır.

## **4.2 Aktif Karbonların Karakterizasyonu**

Bu çalışmada, temin edilen çay atığı ve kızılçık çekirdeği örnekleri kullanılarak belirli koşullarda aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiş ve üretim için en uygun koşullar belirlenmiştir. Üretilen aktif karbonların çeşitli karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

Hammaddelerden aktif karbon üretimi sırasında bir takım kimyasal tepkimeler meydana gelmektedir. Bu tepkimelerin açıklanması aktif karbon üretim mekanizmasının aydınlatılmasını sağlamaktadır. Bu amaçla hammaddelerin orijinal ve fosforik asit-mikrodalga etkileşimleri sonucunda TGA-FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bunun yanı sıra gerçekleştirilen karbonizasyon deneyleri esnasında belirli sıcaklıklarda gaz örnekleri alınmış ve GC cihazında analizlenmiştir. Sonuç olarak TGA-FTIR ve GC analizleri mekanizma için beraber değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar bölüm 4.2.1-4.2.10'da verilmiştir.

### **4.2.1 Kül içerikleri**

Kızılçık çekirdeğinden ve çay atığından belirli koşullarda üretilen aktif karbonların kül içerikleri çizelge 4.4'de yer almaktadır. Çizelgeden görüldüğü gibi çay atığı (CA) ve kızılçık çekirdeğinden (KC1) en uygun koşullarda (MW-450°C (2:1) ) üretilen aktif karbonların kül içerikleri sırasıyla % 4,98 ve % 5,55'dir.

Karbonizasyon sıcaklığının artması ile kızılçık çekirdeğinden üretilen aktif karbonun kül içeriği artmıştır. Nedeni sıcaklık arttıkça yapıdan uzaklaşan uçucu organik madde miktarının artması ve bunun kül içeriğine yansımadır (Rosas vd. 2009).

Kızılçık çekirdeği kullanılarak emdirme oranının 1:1-3:1 arasında artış göstermesi ile de kül içeriği önce % 5,06'dan % 6,17' ye yükselmiş ancak daha fazla asitle etkileştirildiğinde %4,64 değerine düşmüştür. Emdirme oranının 2 katına çıkarılması



ile fazla miktardaki fosforik asit, oluşmuş olan kül içerisindeki yapılarla (çoğunlukla silika) etkileşmiş ve silikafosfat gibi uçucu olmayan tuzlar meydana getirilerek kül yüzdesini artırmıştır (Fierro vd. 2010). Aynı etkileştirme 3 kat daha fazla asit ile gerçekleştirildiğinde ise kül içeriğinde önemli bir azalma görülmüş ve bu durumun fazla miktardaki  $H_3PO_4$ 'ün aktivasyon işlemi sırasında mineral yapıyı uzaklaştırmasından kaynaklandığı öngörülmüştür (Patnukao ve Pavasant 2008).

Çizelge 4.4 Seçilen biyokütlelerden üretilen aktif karbonların kül içerikleri

Örnek	Kül, %
CA-MW-450°C (2:1)	4,98
KC1-MW-450°C (2:1)	5,55
KC1-MW-400°C (2:1)	3,34
KC1-MW-450°C (2:1)	6,17
KC1-MW-500°C (2:1)	7,27
KC2-MW-450°C (1:1)	5,06
KC1-MW-450°C (2:1)	6,17
KC2-MW-450°C (3:1)	4,64

#### 4.2.2 Elementel analizler

Çay atığından (CA) ve kızılçık çekirdeğinden (KC1 & KC2) üretilen aktif karbonların, elementel bileşimindeki değişimi görmek için, örneklerin elementel analizleri gerçekleştirilmiş ve çizelge 4.5'de verilmiştir.

Orijinal çay atığı ve kızılçık çekirdeği elementel analizleri (Çizelge 4.2) ile elde edilen sonuçlar kıyaslandığında karbon içeriğinde önemli bir artış olduğu görülmektedir. Hidrojen ve oksijen içeriklerinde de önemli bir azalma söz konusudur. Bunlar beklenen sonuçlardır. Çünkü aktif karbon üretimi sırasında biyokütle yapısında yer alan uçucu organik bileşikler yapıdan ayrılmakta ve yapı daha kararlı ve karbonca zengin hale gelmektedir.

Çizelge 4.5 Çay atığı ve kızılıık çekirdeği örneklerinden üretilen aktif karbonların elementel bileşimi (kuru külsüz temel, kkt)

Örnek	% C	% H	% N	% S	% O *
CA-MW-450°C (2:1)	81,87	2,66	1,16	0,01	14,3
KC1-MW-450°C (2:1)	82,68	2,71	-	-	14,61
KC1-MW-400°C (2:1)	81,30	2,80	-	-	15,90
KC1-MW-450°C (2:1)	82,68	2,71	-	-	14,61
KC1-MW-500°C (2:1)	83,67	2,31	0,19	-	13,83
KC2-MW-450°C (1:1)	76,96	2,83	-	-	20,21
KC1-MW-450°C (2:1)	82,68	2,71	-	-	14,61
KC2-MW-450°C (3:1)	80,66	2,78	-	-	16,56

\*Yüzde farktan bulunmuştur.

#### 4.2.3 Yoğunluk analizleri

En uygun koşullarda kızılıık çekirdeğinden ve çay atığından elde edilen aktif karbonların gerçek yoğunlukları sırasıyla 1,69 g/cm<sup>3</sup> ve 1,98 g/cm<sup>3</sup> 'dir. Literatürde yer alan bazı çalışmalarda benzer yoğunluk değerlerine rastlanmaktadır (Gua ve Lua 2002, Adinata vd. 2007).

#### 4.2.4 Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizi

Çay atığı ve kızılıık çekirdeğinden (KC1) fosforik asit kullanarak mikrodalga ön işlemleri ile gerçekleştirilen denemeler sonucu elde edilen aktif karbonların özellikleri çizelge 4.6'da verilmiştir. Çizelge 4.6'da orijinal örneklerin BET yüzey alanları ile üretilen aktif karbonların karbonizasyon sıcaklığı, verim ve BET yüzey alanları yer almaktadır. Örneklerden belirlenen koşullarda (mikrodalga işlemleri süresi 30 s, 10°C/dk ısıtma ve 0.15 L/dk azot akış hızında, 1 saat süre ile istenilen sıcaklıkta karbonize edilmesi sonucu) aktif karbonlar üretilmiştir.

Çizelge 4.6 Orijinal örneklerin ve üretilen aktif karbonların BET yüzey alanı ve ürün verimleri (kuru temel, kt, üzerinden)

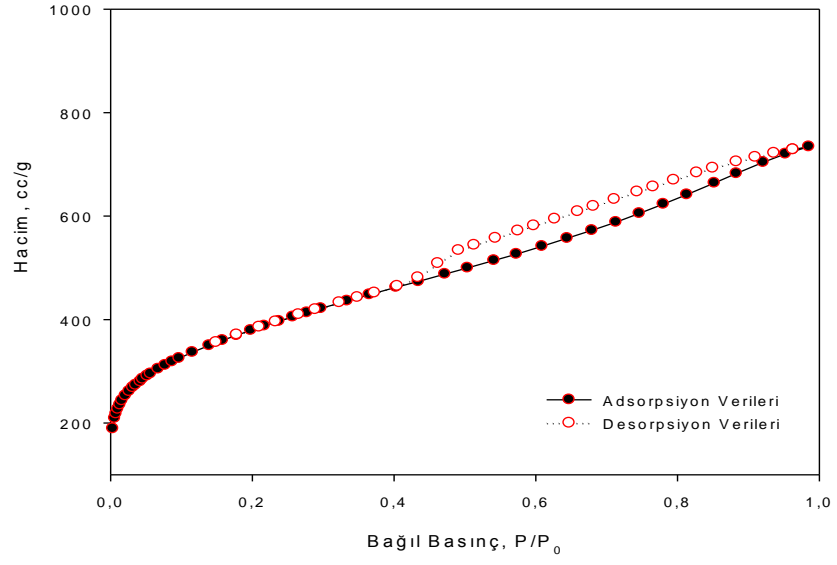
Örnek	Verim (%)	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
CA	-	0,429
KC1	-	4,75
CA-MW-350 °C (2:1)*	-	926,6
CA-MW-450 °C (2:1)	45,00	1326
CA-MW-550 °C (2:1)*	-	1277
KC1-MW-400 °C (2:1)	48,27	1627
KC1-MW-450 °C (2:1)	46,46	1647
KC1-MW-500 °C (2:1)	52,82	1597
KC2-MW-450 °C (1:1)	43,50	1146
KC1-MW-450 °C (2:1)	46,46	1647
KC2-MW-450 °C (2:1)	45,01	1401
KC2-MW-450 °C (3:1)	44,86	1661

\*107M306 nolu TUBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Kızılılık çekirdeğinden aktif karbon üretimine fosforik asit emdirme oranının etkisi incelenmiştir. Emdirme oranının artması aktif karbonun yüzey alanını artırmıştır. Ayrıca emdirme oranı arttıkça verim önce artmış daha sonra azalmıştır. Bunun nedeni asidin fazlasının biyokütlenin yapısını parçalamasıdır ( Zuo vd. 2009).

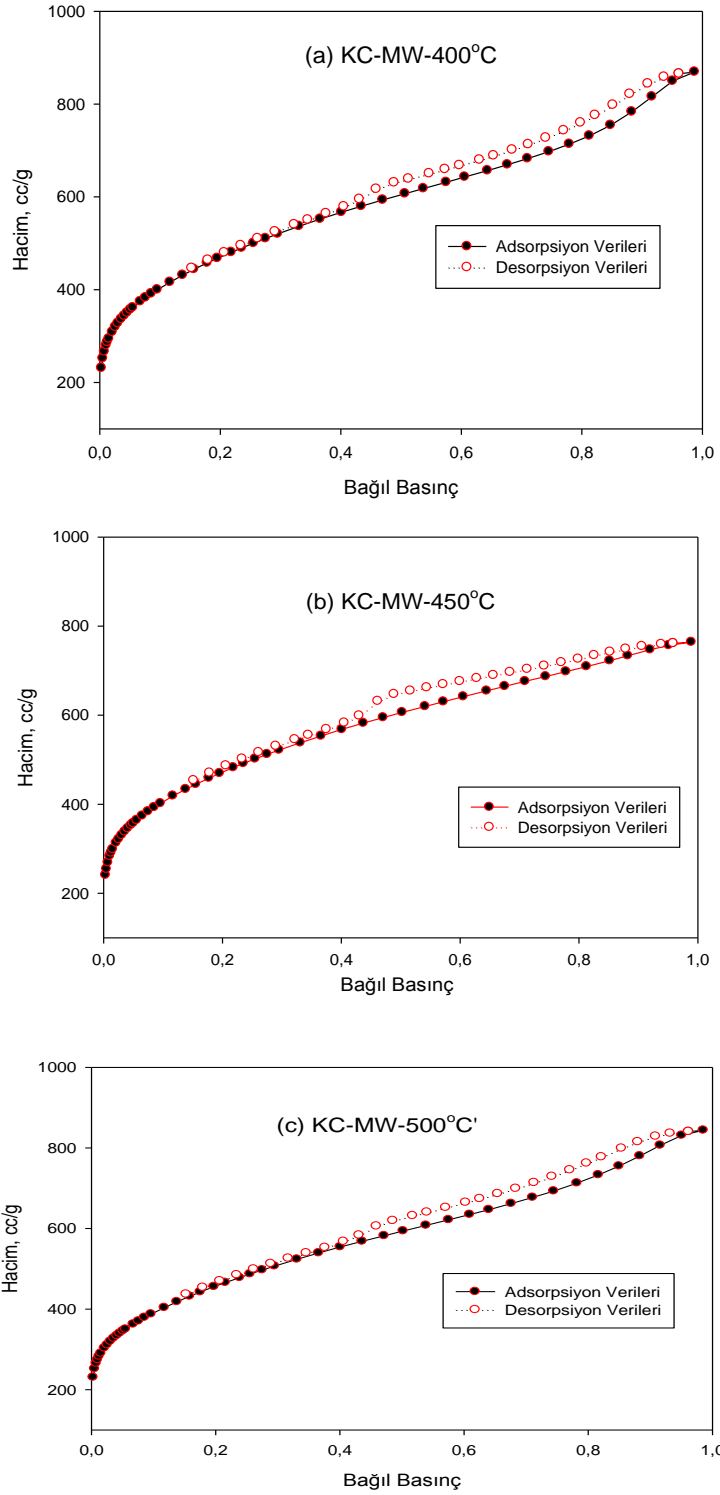
Bu sonuçlar çerçevesinde kızılılık çekirdeğinden aktif karbon üretimi için en uygun koşulların karbonizasyon sıcaklığı 450°C ve fosforik asit/ ham madde oranı 2/1 olarak belirlenmiştir.

Ürünlerin, yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları N<sub>2</sub> adsorpsiyon- desorpsiyon verileri ile belirlenmiştir. Çay atığından üretilen aktif karbonun N<sub>2</sub> adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi şekil 4.2'de, kızılılık çekirdeğinden elde edilen ürünlerin izotermi ise Şekil 4.3a ve Şekil 4.3b'de verilmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermilerinin birbiri ile çakışmaması, mezo gözenekli katılarda görülen kapiler kondenzasyondan kaynaklanan histerisi göstermektedir. Bu nedenle elde edilen ürünlerin mezo gözenek bakımından daha zengin olduğu ileri sürülebilir.

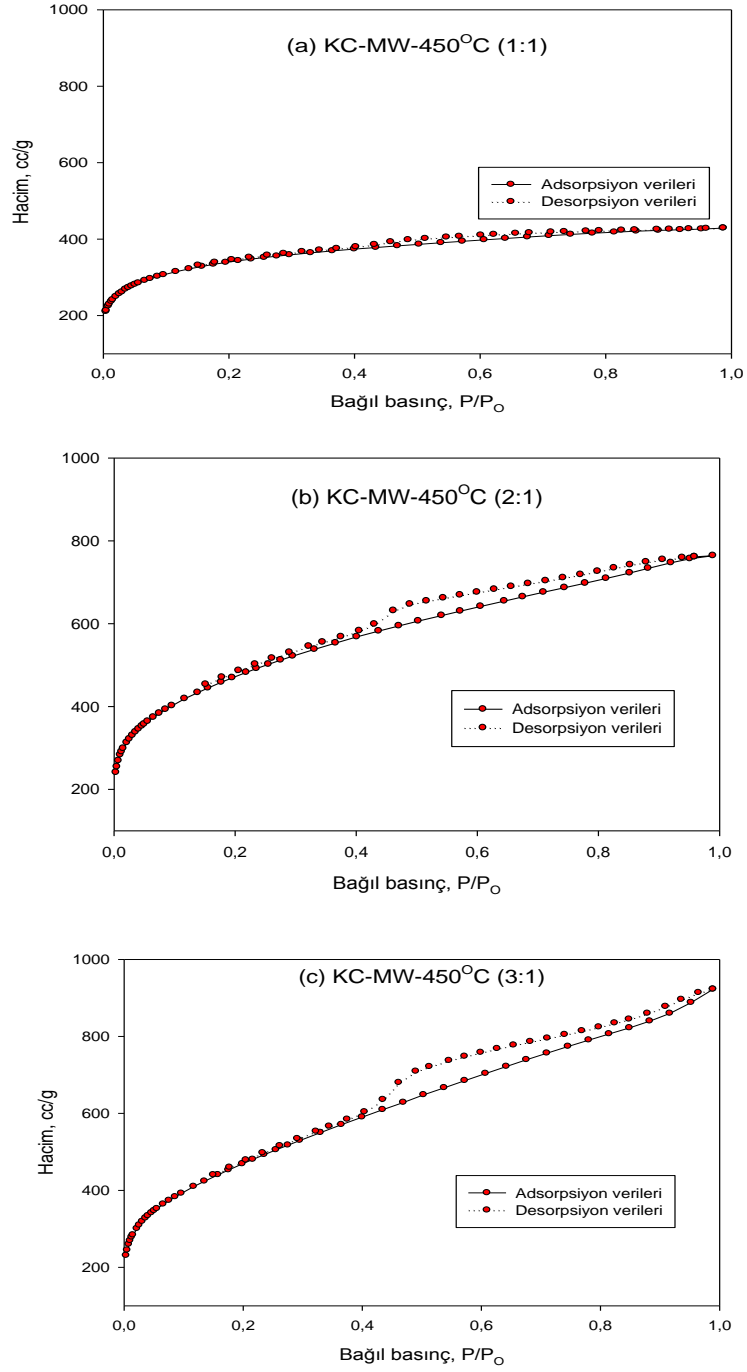


Şekil 4.2 Çay atığından mikrodalga ön işleme ile üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi (CA-MW-450°C)

N2



Şekil 4.3a Kızılılık çekirdeğinden mikrodalga ön işlemleri ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların  $N_2$  adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi (a) KC-MW-400°C(2:1) (b) KC-MW-450°C (2:1) (c) KC-MW-500°C (2:1)



Şekil 4.3b Kızılıkcık çekirdeğinden mikrodalga ön işleme ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların N<sub>2</sub> adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri (a) KC-MW-450°C (1:1) (b) KC-MW-450°C (2:1) (c) KC-MW-450°C (3:1)

Çizelge 4.7-4.8’de sırasıyla çay atığından ve kızılıcık çekirdeğinden üretilen aktif karbonların NLDFT yöntemine göre belirlenen gözenek hacim ve fraksiyonları verilmiştir.

Çizelge 4.7 Çay atığından üretilen aktif karbonun gözenek hacim ve fraksiyonları  
Yöntem: NLDFT

Örnek	Mikro gözenek hacmi, $\text{cm}^3/\text{g}$ $d_p \leq 2 \text{ nm}$	Mezo gözenek hacmi, $\text{cm}^3/\text{g}$ $d_p = 2 - 50 \text{ nm}$	Toplam hacim, $\text{cm}^3/\text{g}$ (mikro+mezo)	Mikro gözenek, %	Mezo gözenek, %
CA-MW-450 °C	0,29248	0,80022	1,0927	26,77	73,23

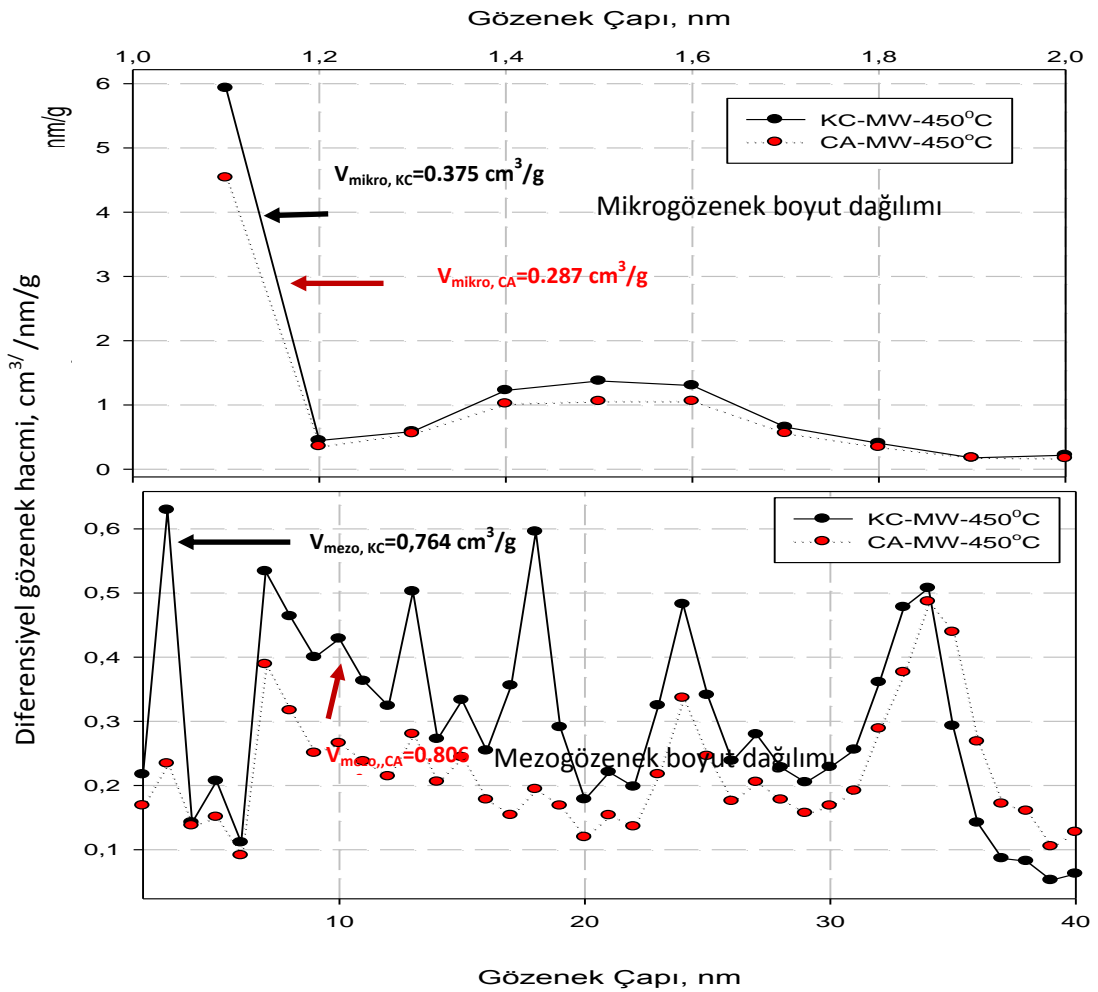
Çizelge 4.8 Kızılıcık çekirdeğinden üretilen aktif karbonların gözenek hacim ve fraksiyonları  
Yöntem: NLDFT

Örnek	Mikro gözenek hacmi, $\text{cm}^3/\text{g}$ $d_p \leq 2 \text{ nm}$	Mezo gözenek hacmi, $\text{cm}^3/\text{g}$ $d_p = 2 - 50 \text{ nm}$	Toplam hacim, $\text{cm}^3/\text{g}$ (mikro+mezo)	Mikro gözenek, %	Mezo gözenek, %
KC-MW-400°C (2:1)	0,37913	0,91727	1,29640	29,25	70,75
KC-MW-450°C (2:1)	0,37460	0,76400	1,1386	32,90	67,10
KC-MW-500°C (2:1)	0,35361	0,90819	1,26180	28,03	71,97
KC-MW-450°C (1:1)	0,3678	0,2669	0,6347	58,00	42,00
KC-MW-450°C (2:1)	0,3746	0,7640	1,1386	32,90	67,10
KC-MW-450 °C (3:1)	0,3258	1,0359	1,3617	23,93	76,07

Her iki başlangıç maddesinden üretilen ürünlerin yüksek oranda mezo gözenek içerdiği görülmektedir. Bu sonuç,  $\text{N}_2$  adsorpsiyon – desorpsiyon izotermelerinde meydana gelen histerisis oluşumunu desteklemektedir. Adsorplanan gaz hacimleri ise, NLDFT yöntemine göre belirlenen toplam gözenek hacmi ile orantılıdır. Toplam gözenek hacmi fazla olan örnek, daha çok gaz adsorplamıştır. Kızılıcık çekirdeğinden elde edilen ürünlerde, en düşük toplam gözenek hacmi 450°C’ de elde edildiği halde, en yüksek BET yüzey alanına da yine bu sıcaklıkta ulaşılmıştır. 400 ve 450°C’ de üretilen aktif karbonların mikro gözenek hacimleri hemen hemen aynı olması, ve mezo gözenek hacimlerinin farklı olması gözenek boyutlarındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır.

Her iki başlangıç maddesinden elde edilen ürünlerin gözenek boyut dağılımları NLDFT yöntemine göre belirlenmiştir. NLDFT yöntemi ile mikro, mezo, makro gözenek dağılımı belirlenebilir.

Şekil 4.4'de çay atığı ve kızılçık çekirdeğinden en uygun koşullarda (fosforik asit/ham madde; 2/1, 30 s mikrodalga, 450°C) elde edilen aktif karbonların NLDFT metoduna göre gözenek boyut dağılımları verilmiştir.



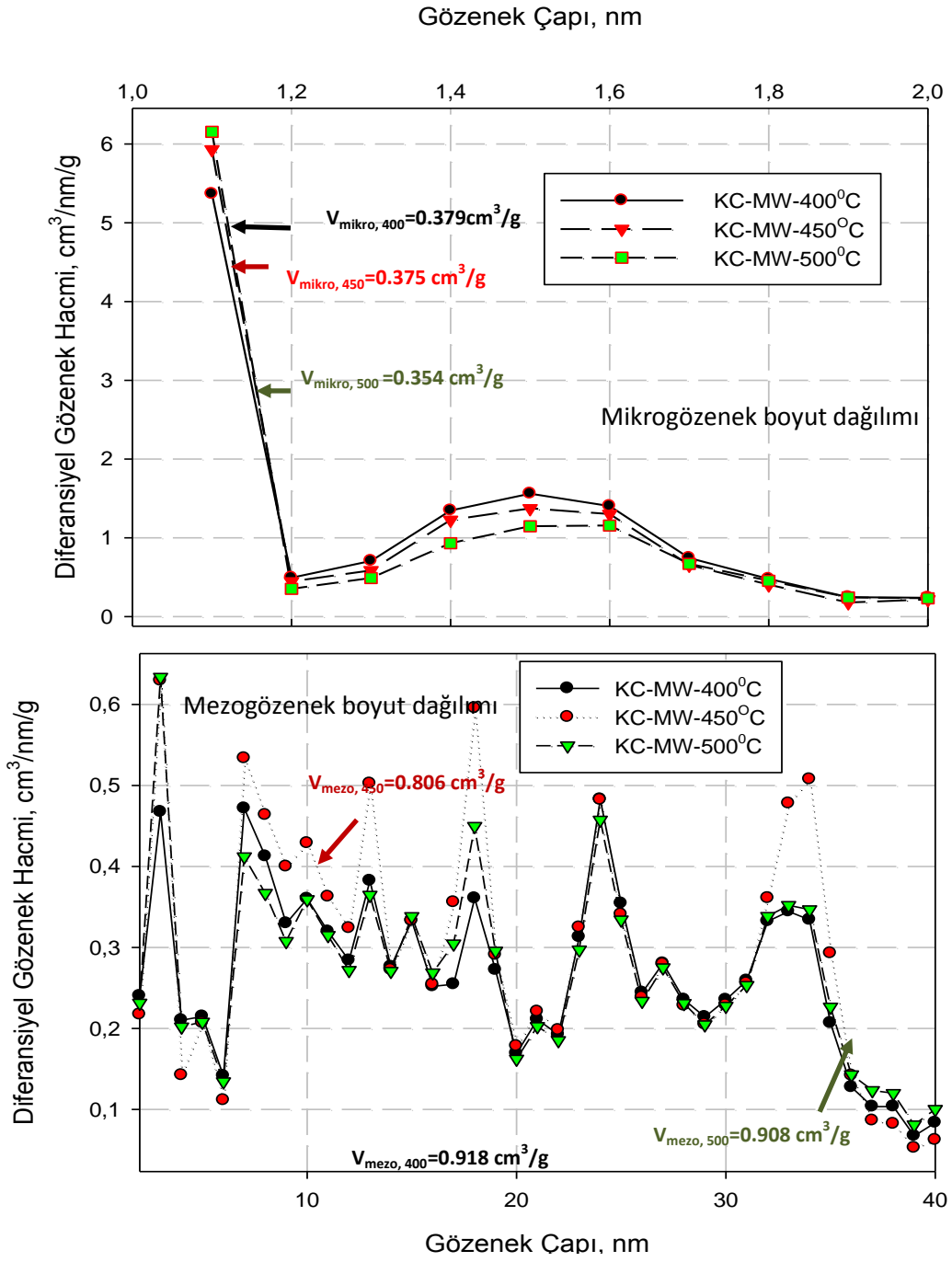
Şekil 4.4 Çay atığı ve kızılçık çekirdeğinden en uygun koşullarda (fosforik asit/ham madde; 2/1, 30 s mikrodalga, 450°C) elde edilen aktif karbonların NLDFT metoduna göre gözenek boyut dağılımları

Şekil 4.5-4.6'da sırası ile kızılçık çekirdeğinden üretilen aktif karbonların farklı sıcaklık ve emdirme oranlarında gözenek boyut dağılımları verilmiştir. Benzer gözenek boyut dağılımları (mikro-mezo) bu örnekler içinde geçerlidir. Ancak şekil 4.5'de farkı

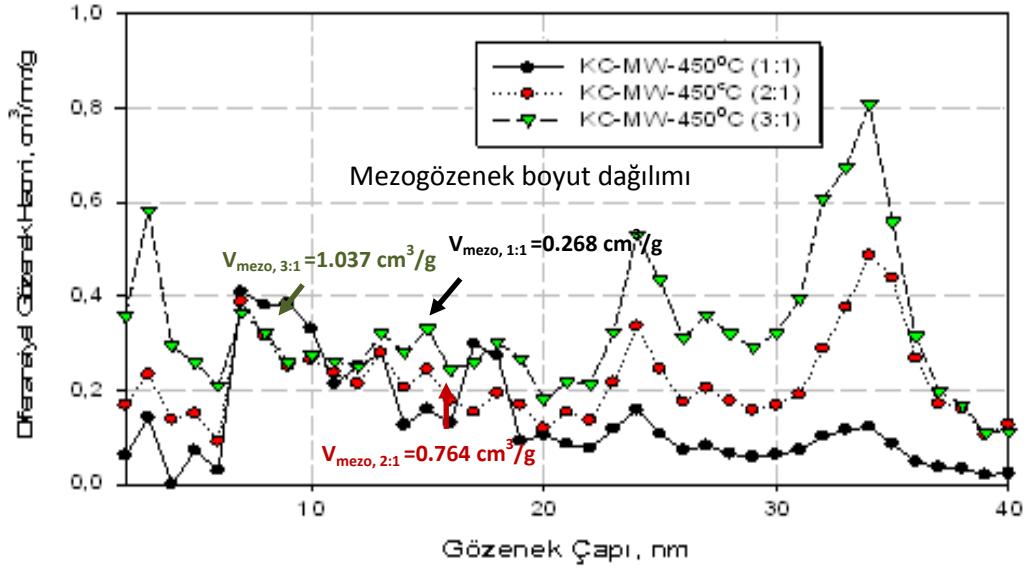
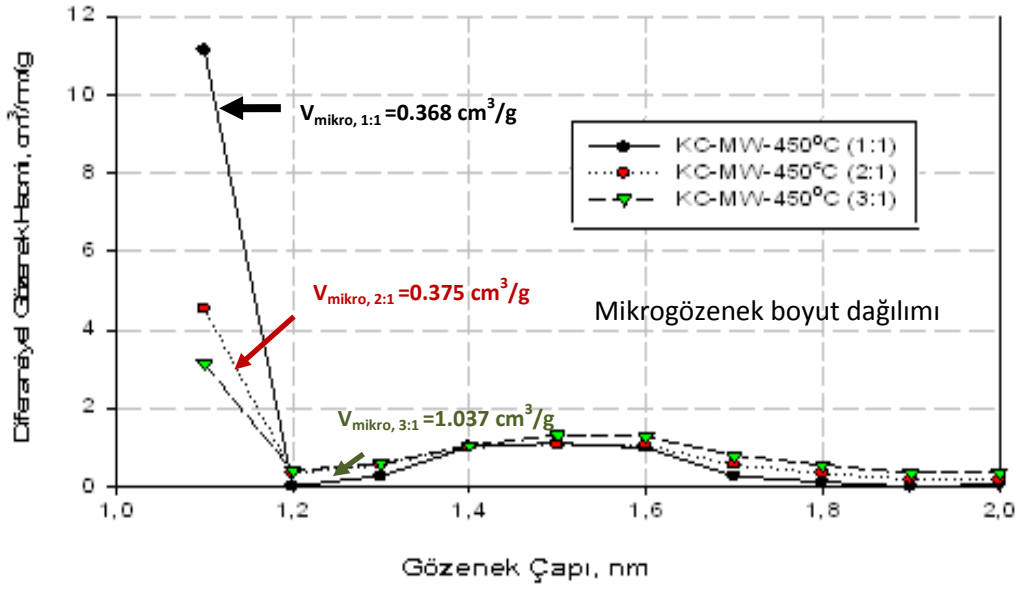


sıcaklıkta üretilen örneklerin aynı gözenek çaplarında benzer dağılım verirken pik şiddetlerine farklılıklar gözlenmiştir. Farklı emdirme oranlarında gözenek büyüklük dağılımlarında özellikle 5-20 nm aralığında farklılıklar saptanmıştır. Bu durumun kullanılan asidin hammadde ile etkileşiminin bir sonucu olduğu ileri sürülebilir. Ancak deneysel hatalar da dikkate alınmalıdır. Örneğin yıkama işlemi sırasında fosforik asidin tamamen uzaklaştırılmaması bu türlü bir hataya sebebiyet verebilir.

Emdirme oranının etkisi (Şekil 4.6) incelendiğinde gözenek boyut dağılım aralığı değişmemekle beraber, mezogözenek dağılımlarında belirgin farklılıklar görülmektedir. Özellikle emdirme oranı 1/1 iken 20-40 nm arasındaki gözenek miktarı azalmaktadır.



Şekil 4.5 KC-MW-400°C, KC-MW-450°C ve KC-MW-500°C aktif karbonlarının mikro ve mezo gözenek boyut dağılımları (sıcaklık etkisi)

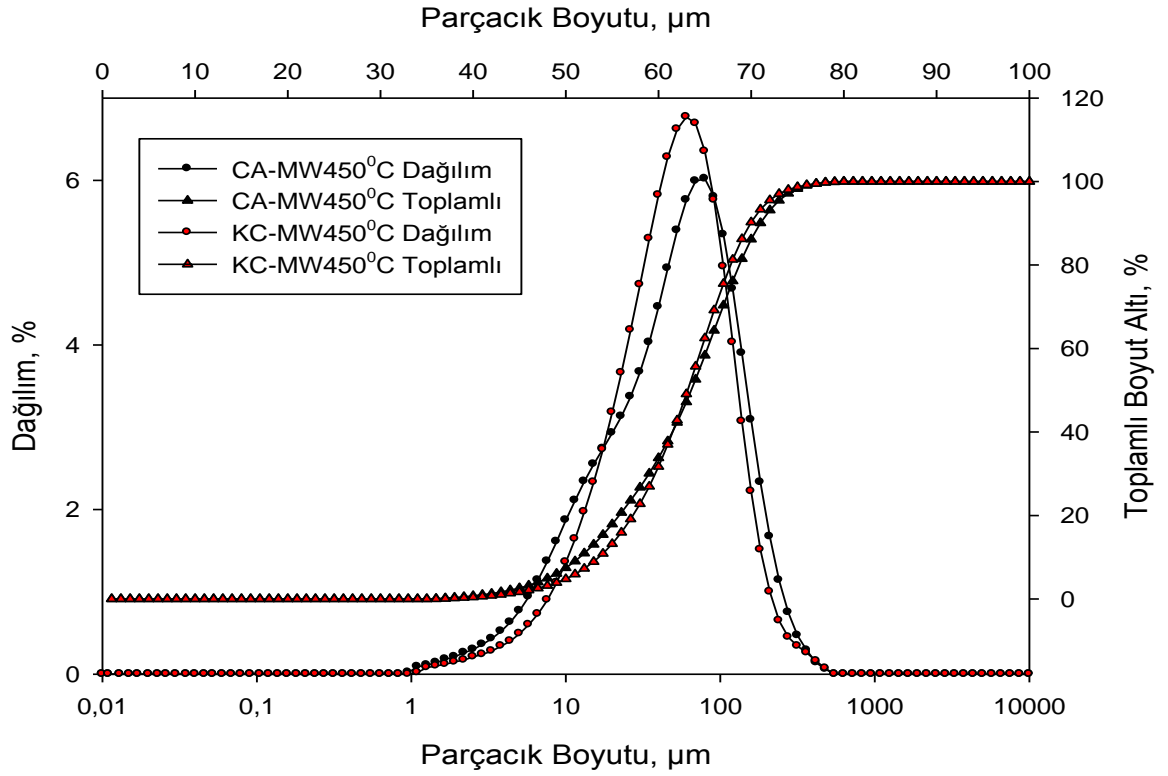


Şekil 4.6 KC-MW-450°C (1:1), KC-MW-450°C (2:1) ve KC-MW-450°C (3:1) aktif karbonlarının mikro ve mezo gözenek boyut dağılımları (emdirme oranı etkisi)

#### 4.2.5 Parçacık boyut dağılımı analizi

CA-MW-450°C ve KC-MW-450°C aktif karbonlarına ait parçacık boyut dağılımları şekil 4.7’de sunulmuştur. Analiz sonuçları, genelde CA-MW-450°C örneğinin, KC-MW-450°C örneğinden daha iri tanecikler içerdiğini göstermektedir. Ancak çizelge 4.9’dan da görüldüğü üzere CA-MW-450°C örneğinin yaklaşık % 10,74’ü 10  $\mu\text{m}$ ’nin altında parçacık boyutuna sahip iken, bu oran KC-MW-450°C örneği için % 14,25’dir.

Ayrıca şekil 4.7'den anlaşılacağı gibi KC-MW-450°C aktif karbonu diğer örneğe göre daha homojen bir dağılım göstermiştir. Söz konusu homojenlik farkının deneysel hatalardan kaynaklandığı düşünülmüştür.



Şekil 4.7 CA-MW-450°C ve KC-MW-450°C aktif karbonlarının parçacık boyut dağılımları

Çizelge 4.9 CA-MW-450°C ve KC-MW-450°C aktif karbonlarının parçacık boyut parametreleri

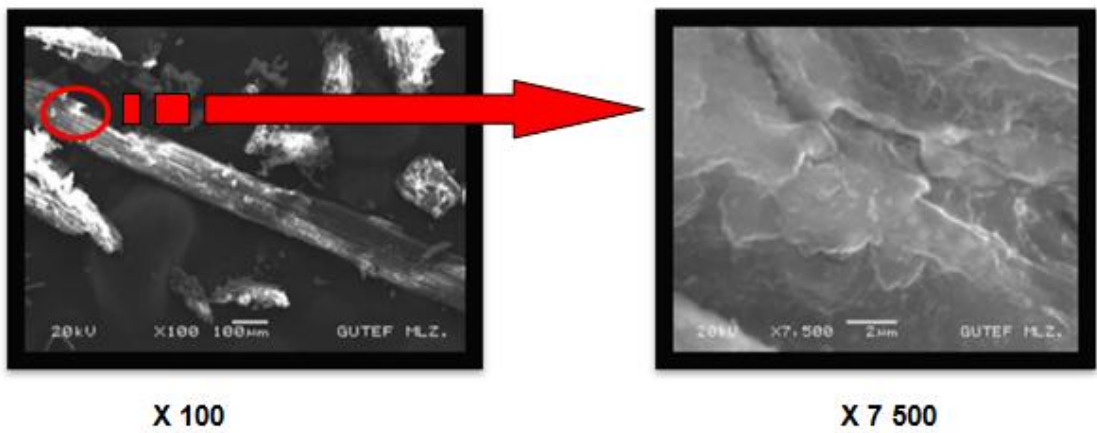
	% D <sub>10</sub> , µm	% D <sub>50</sub> , µm	% D <sub>90</sub> , µm
CA-MW-450°C	10,736	56,471	158,048
KC-MW-450°C	14,251	53,492	136,631

#### 4.2.6 SEM (Taramalı elektron mikroskobu) ve EDX (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi) analizleri

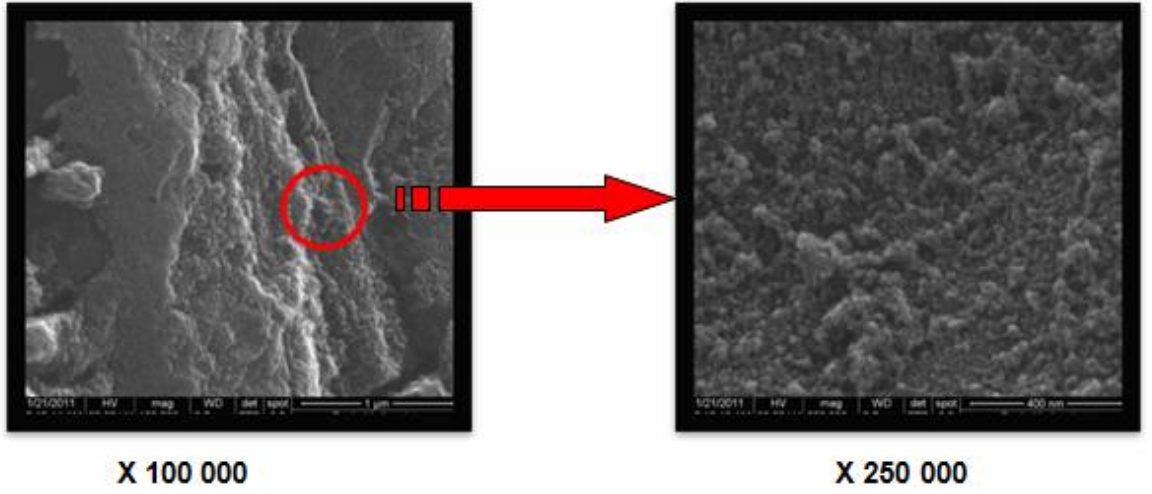
**SEM Analizleri:** Orijinal ve uygun koşullarda üretilmiş aktif karbonların yüzey morfolojisindeki değişimleri belirlemek için SEM analizleri yapılmıştır. Şekil 4.8'de

orijinal çay atığının, şekil 4.9’da çay atığından üretilen aktif karbonun SEM görüntüleri verilmiştir. Orijinal çay atığının büyütülmüş görüntülerden lifli karaktere sahip olduğu anlaşılmaktadır. Yüzeyler düzgün ve parlak görünümlüdür. Büyük çatlak, yarık ve oyuklara sahiptir. Liflerin oluşturduğu 2-20 µm arasında değişen makro açıklıklar dikkati çekmektedir. Ancak örneğin SEM görüntülerinden küçük gözenekli bir yapıya sahip olmadığı anlaşılmaktadır. Çay atığından üretilen aktif karbon örneğinde ise süngerimsi bir yapı ve oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu açıkça görülmektedir. Gözeneklerin farklı büyüklükte olması oldukça heterojen bir dağılımdan söz edilebilir. Aslında bu gözenek büyüklük (mikro ve mezo) dağılım eğrilerinden de net bir şekilde görülmüştür. Kompakt bir kütle oluşmuş ve bazı derin oyuk ve yarıklara rastlanmaktadır.

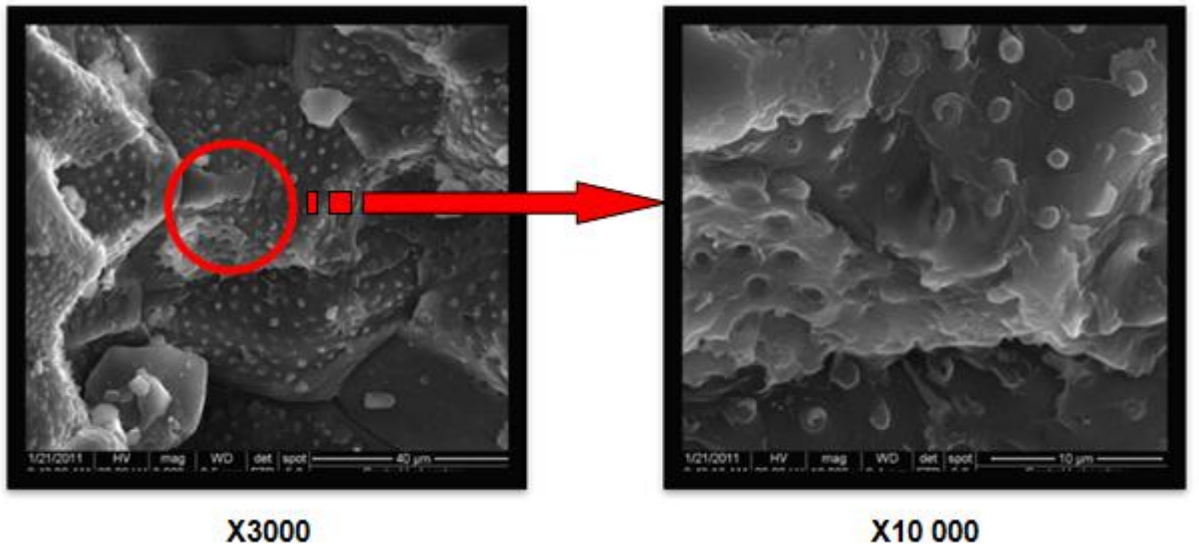
Orijinal kızcık çekirdeği ve bundan en uygun koşullarda üretilen aktif karbonun SEM analizleri sırası ile şekil 4.10-4.11’de verilmiştir. Şekil 4.10’dan görüldüğü gibi orijinal kızcık çekirdeğinin morfolojisi oldukça ilginçtir. Çay atığından çok farklıdır. Yüzeyde gözenekler gözlenmemesine karşılık noktalar şeklinde yüzeye yapışmış yapılar gözlenmiştir. Kızcık çekirdeğinden üretilen aktif karbonun yüzey morfolojisi orijinale göre çok farklıdır. Çay atığından üretilen aktif karbonda olduğu gibi süngerimsi ve heterojen bir yapıya sahiptir. Her iki aktif karbonun süngerimsi benzer morfolojiye sahip olması, uygulanan koşullarda yapının hacimsel olarak genişlediğini gösterir. Bu özellikle mikrodalga ön işleminde sonra kütlemin kabarması şeklinde gözlenmiştir.



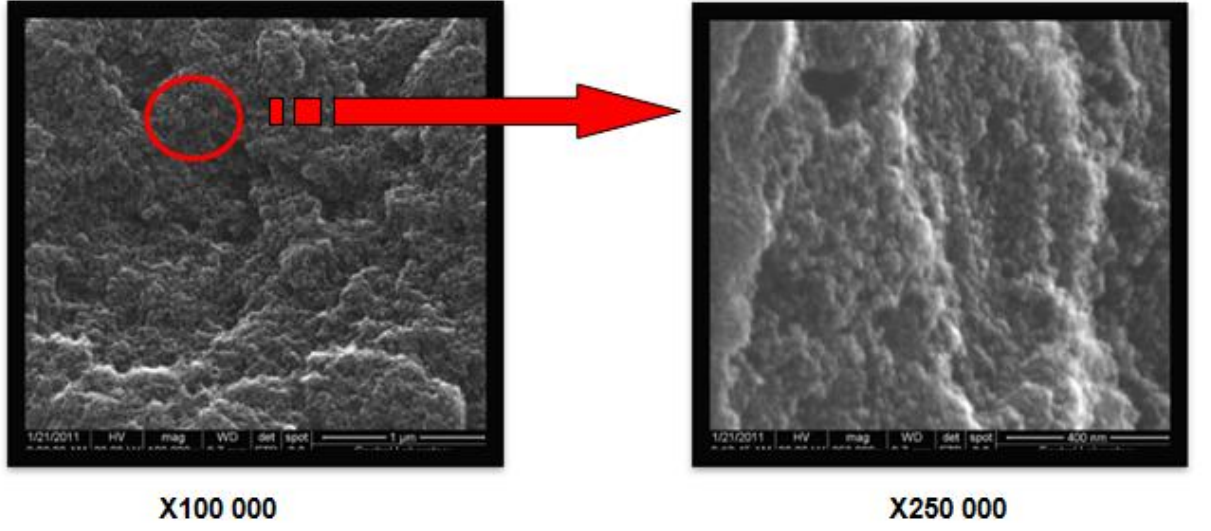
Şekil 4.8 Orijinal çay atığı örneğinin SEM görüntüsü



Şekil 4.9 CA-MW-450°C örneğinin SEM görüntüsü

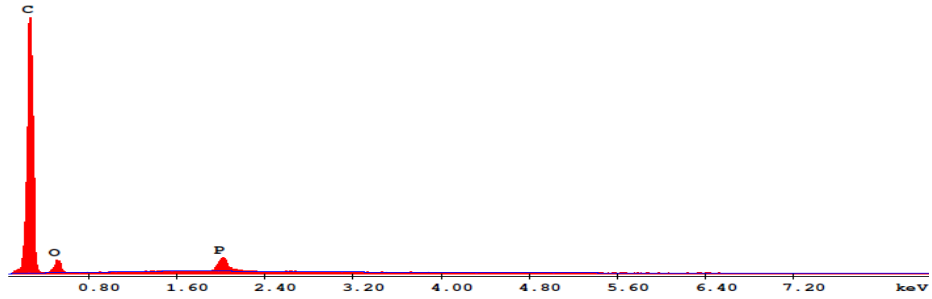


Şekil 4.10 Orijinal kızılcık çekirdeği örneğinin SEM görüntüsü

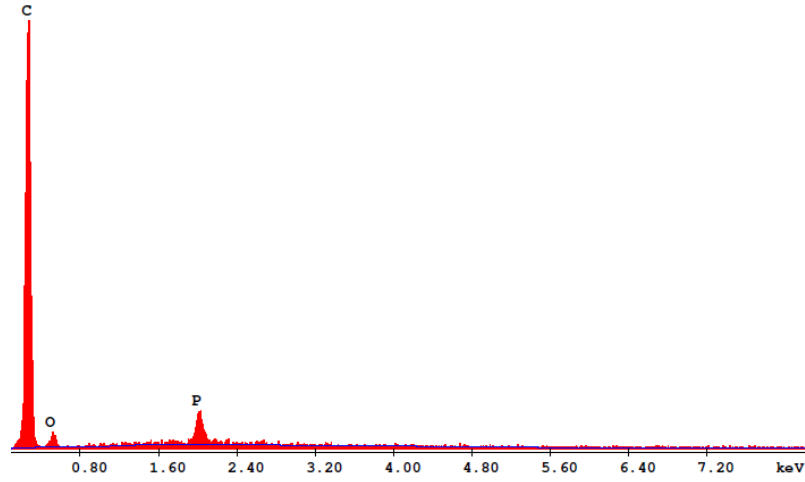


Şekil 4.11 KC-MW-4500°C örneğinin SEM görüntüsü

**EDX Analizi:** Çay atığı ve kızılçık çekirdeğinden üretilen aktif karbonun yapısında fosforun varlığını görmek için EDX analizleri yapılmıştır. Elde edilen grafikler orijinal çay atığı ve kızılçık çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar için sırası ile şekil 4.12-4.13'de verilmiştir. Her iki şekilden görüldüğü gibi üretilen aktif karbonların yapılarında, fosforun yapıya bağlanması ve deneysel hatalardan kaynaklı olabilecek, belirgin miktarda fosfor kalmaktadır.



Şekil 4.12 KC-MW-450°C'nin EDX spektrumu



Şekil 4.13 CA-MW-450°C'nin EDX spektrumu

#### 4.2.7 Boehm titrasyonu

Elde edilen karbon matriksleri sadece karbon atomlarından ibaret olmayıp hidrojen, oksijen gibi heteroatomları da yapısında bulundurur. Karbon tabakalarına çeşitli bağlarla bağlı olan heteroatomlar aktif karbonun yüzey kimyasını belirleyen temel etkidir. Aktif karbonların yüzey kimyaları yüzeylerindeki asidik ve bazik gruplarca belirlenir. Yüzeylerinde yer alan fenolik, laktonik, karboksilik v.b. gruplar asitliklerini belirlerken, oksijenli fonksiyonel gruplar bazikliklerini belirler (Prahas vd. 2008).

Çizelge 4.10'da kızılçık çekirdeği ve çay atığından en uygun koşullarda üretilen aktif karbon örneklerinin fonksiyonel grupları nitel ve nicel olarak sunulmuştur. Buna göre, KC-MW-450°C örneği CA-MW-450°C örneğinden yaklaşık 2 kat daha çok asidik iken, 3 kat daha az baziktir. Aradaki farklılığın, kullanılan hammaddelerin bileşen oranlarındaki farklılıklarından ve deneysel hatalardan kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

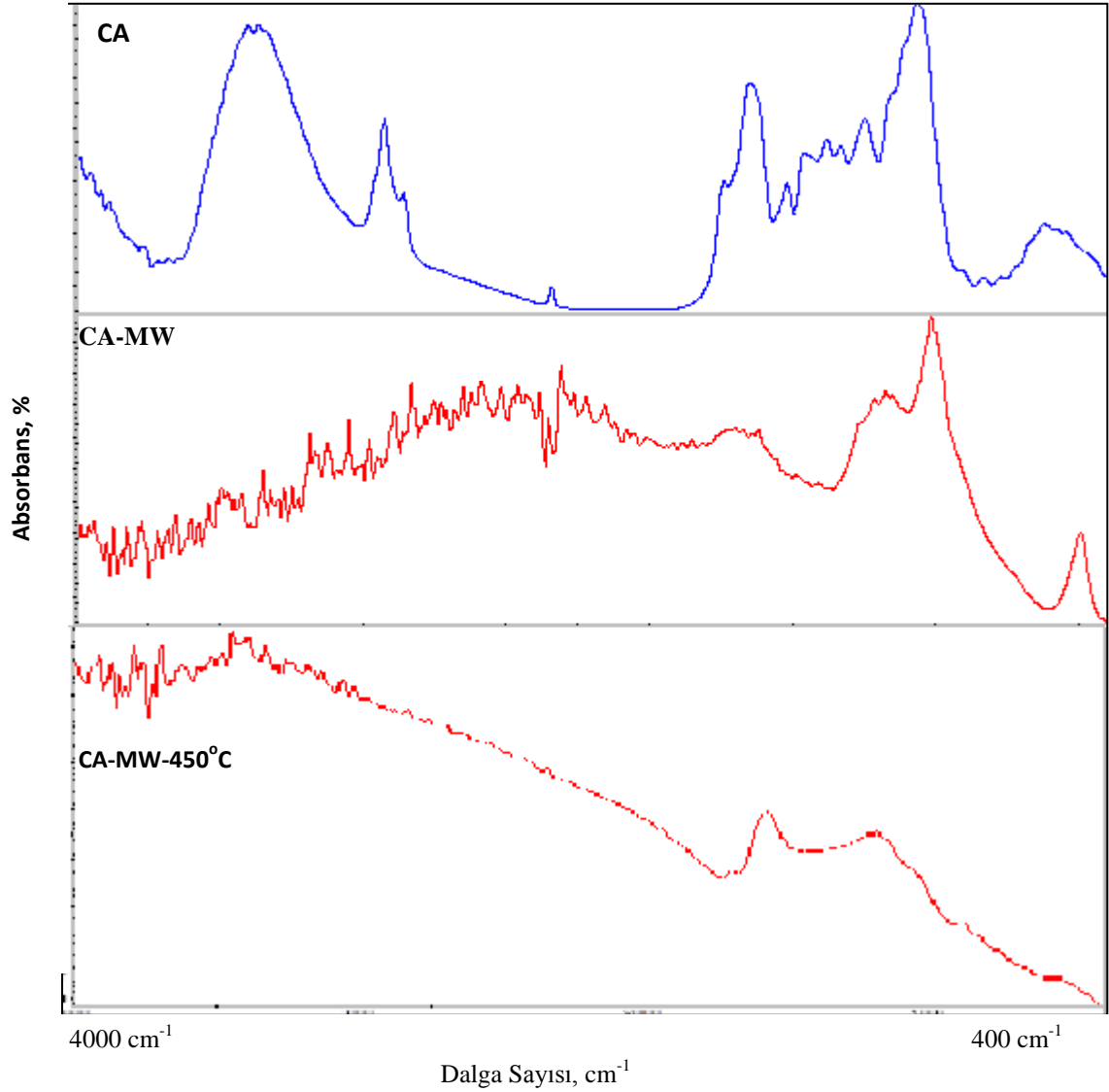


Çizelge 4.10 Belirlenen en uygun koşullarda üretilen aktif karbonların Boehm titrasyon sonuçları

<b>Fonksiyonel Grup</b>	<b>KC-MW-450°C</b>	<b>CA-MW-450°C</b>
Karboksilik Grup, mmol H <sup>+</sup> /g C	0,1	0,0501
Laktonik Grup, mmol H <sup>+</sup> /g C	0,006	0,0998
Fenolik Grup, mmol H <sup>+</sup> /g C	0,419	0,2498
Toplam Asidik Grup, mmol H <sup>+</sup> /g	0,525	0,3997
Toplam Bazik Grup, mmol OH <sup>-</sup> /g C	0,1375	0,3976

#### 4.2.8 FTIR analizi

Şekil 4.14’de oijinal çay atığı (CA) , mikrodalga ön işlemi sonrası çay atığı (CA-MW) ve çay atığından uygun koşullarda üretilen aktif karbonun (CA-MW-450°C) FTIR spektrumları görülmektedir.

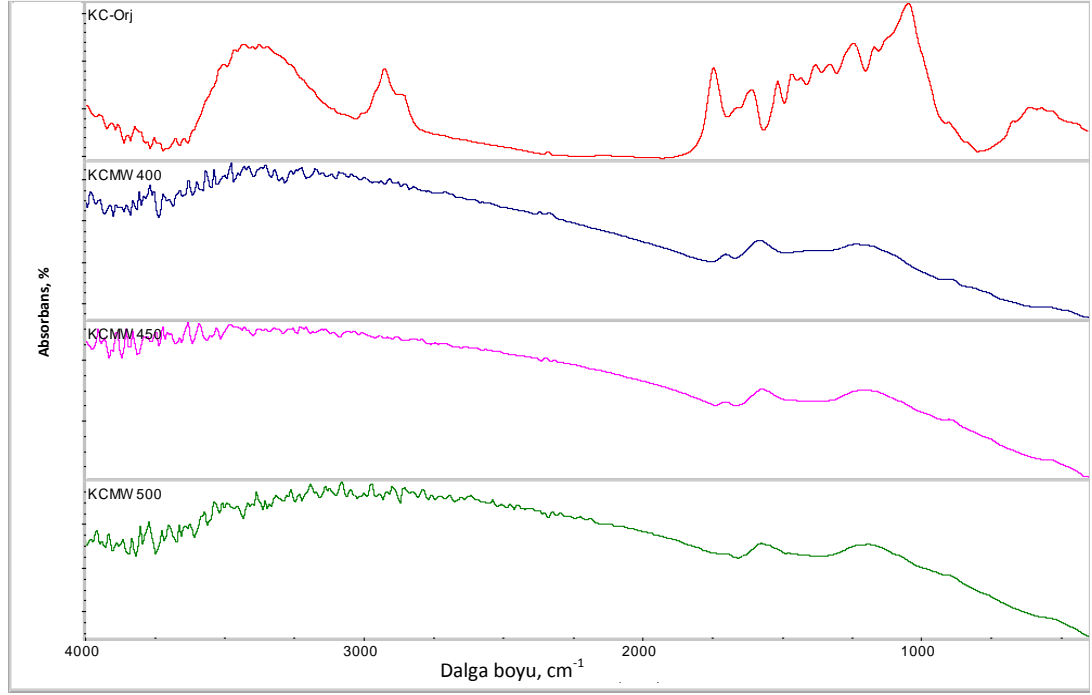


Şekil 4.14 Orijinal çay atığı (CA) , mikrodalga ön işlemleri sonrası çay atığı (CA- MW) ve çay atığından uygun koşullarda üretilen aktif karbonun ( CA-MW-450°C) FTIR spektrumları

Şekilden görüldüğü gibi, orijinal çay atığının spektrumunda da 3600-3300 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında gözlenen geniş adsorpsiyon bandı, yoğun hidrojen bağları içeren, hidroksil bileşiklerinden kaynaklanmaktadır (Puziy vd. 2005). Bu bandın, mikrodalga fosforik asitle aktivasyon ve mikrodalga ön işlemleri sonrasında ortadan kalktığı görülmektedir. Orijinal örnekte, 2920 ve 2850 cm<sup>-1</sup>'de asimetrik C-H ve simetrik C-H bantları bulunmakta olup, yapıda metil ve metilen gibi alkil gruplarının varlığını göstermektedir. Bu band mikrodalga ön işlemleri görmüş örnekte oldukça zayıftır. 2360 cm<sup>-1</sup>'deki band,

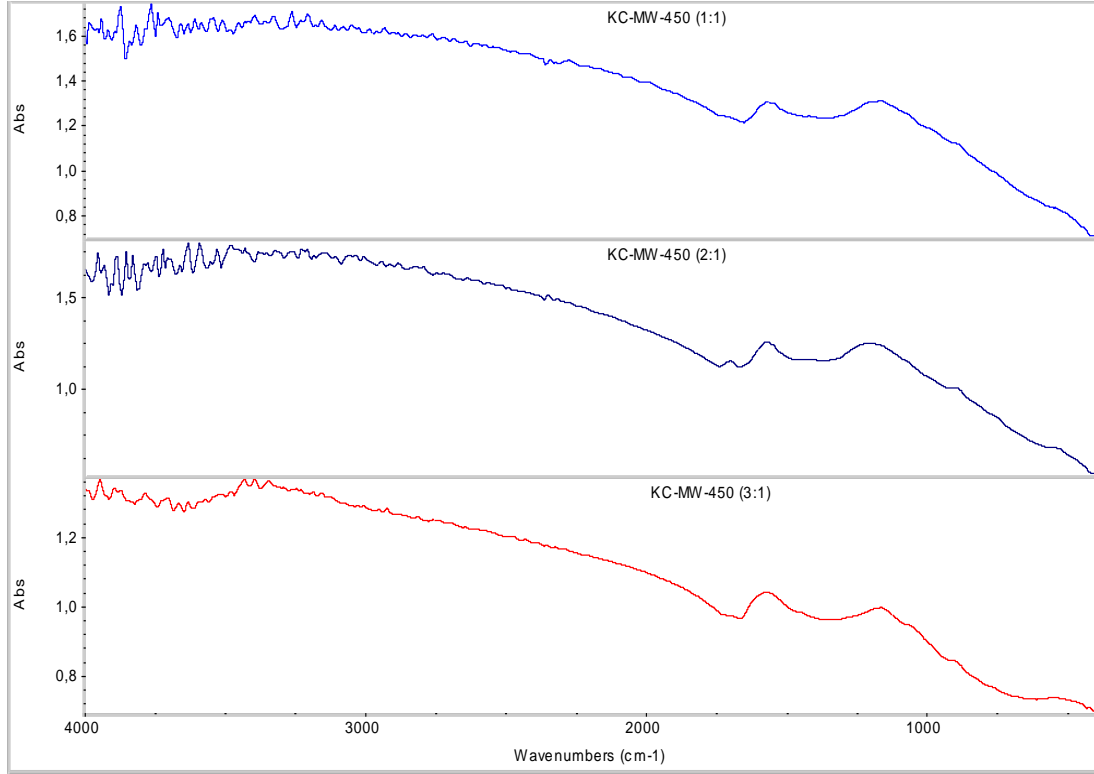
alkin grupları içinde yer alan  $C\equiv C$  bağlarından ileri gelmektedir. Bu band, çay atığında daha yoğundur, bunun sebebi, mikrodalga ön işlemi sırasında sıcaklığın artması ile yapıdaki uçucu bileşenlerin ayrılmasıdır.  $1735\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen gerilme bandı, yapıdaki ester, aldehit, keton ve asetil türevlerinde bulunan  $C=O$  gruplarında kaynaklanmaktadır. Bu bandın, mikrodalga ön işlemi görmüş örnekte neredeyse yok olduğu görülmektedir. Bu da örneğin yapısında çok az (veya hiç) karboksil grubu bulunduğunu işaret etmektedir (Budinova vd. 2006). Aynı band, orijinal çay atığı örneğinde yoğun olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, fosforik asit ile kimyasal aktivasyon işlemi sırasında yapıdaki bileşenlerin değişime uğramasıdır.  $1640\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen güçlü band, hammaddenin aromatik yapısında bulunan  $C=C$  olefinik yapıdan kaynaklanmaktadır. Bu bandın mikrodalga ön işlemi görmüş örnekte çok daha zayıf olduğu görülmektedir.  $1566\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen band aromatik halkalardaki  $C=C$  gerilimlerinin göstergesidir (Yang ve Lua 2003).  $1300-1000\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında görülen geniş band, asit, alkol, fenol, eter ve ester türevlerinden kaynaklan  $C-O$  titreşimlerini işaret etmektedir. Bu band, orijinal örnekte daha belirgindir.  $500\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu civarındaki pikler ise,  $C-C$  gerilimlerini göstermektedir. Genel olarak, fosforik asitle aktivasyon ve mikrodalga ön işleminin,  $3500$  ile  $1000\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığındaki fonksiyonel grupları büyük oranda azalttığı görülmektedir. Çay atığından uygun koşullarda üretilen aktif karbon örneğinin spektrumunda ise fonksiyonel grupların çoğunlukla giderildiğini ve yapının kararlı bir hale geldiği görülmektedir.

Şekil 4.15'de orijinal kızılılık çekirdeği ve farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların FTIR spektrumları verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumlarında çok belirgin farklılıklar gözlenmemektedir. Ancak orijinal kızılılık çekirdeği ile karşılaştırıldığında, yapıdaki fonksiyonel grupların çoğunlukla giderildiği ve yapının daha kararlı hale geldiği görülmektedir.



Şekil 4.15 Orijinal kızılılık çekirdeği ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların FTIR spektrumları (a) KC (b) KC-MW-400°C (c) KC-MW-450°C (d) KC-MW-500°C

Şekil 4.16'da orijinal kızılılık çekirdeğinden farklı emdirme oranlarında elde edilen aktif karbonların FTIR spektrumları verilmiştir. Farklı emdirme oranlarında üretilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumlarında belirgin farklılıklar gözlenmemektedir. Buradan da asitle etkileştirme oranınının fonksiyonel gruplarda önemli bir değişikliğe yol açmadığı sonucu çıkarılabilir.

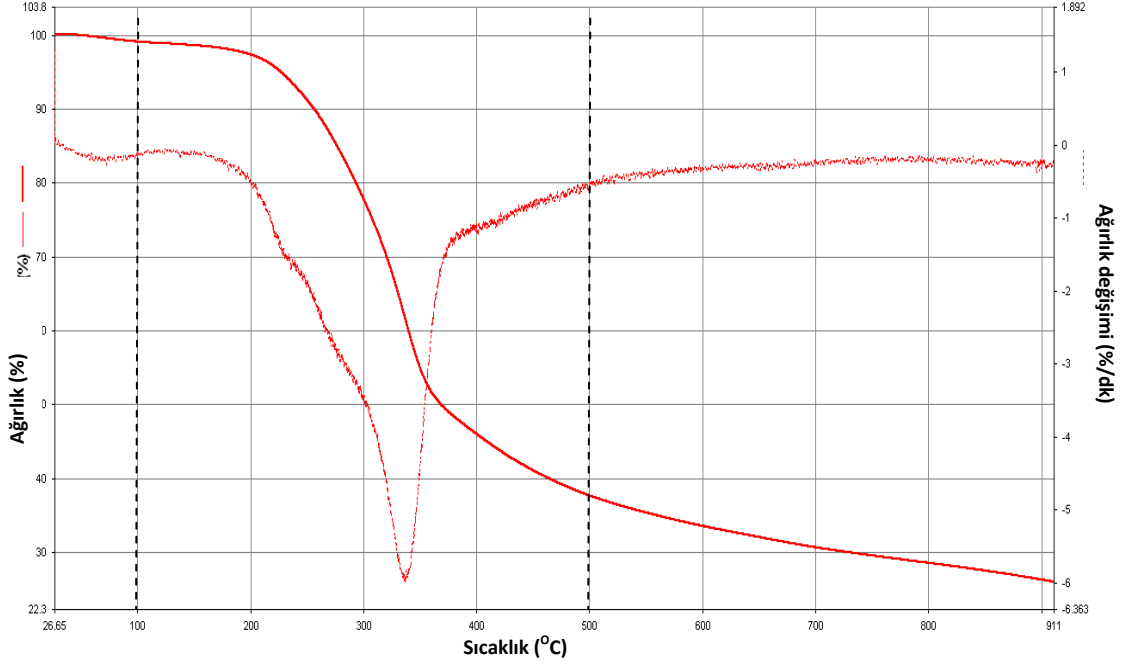


Şekil 4.16 Orijinal kızılcık çekirdeği ile farklı emdirme oranlarında elde edilen aktif karbonların FTIR spektrumları (a) KC-MW-450°C (1:1) (b) KC-MW-450°C (2:1) (c) KC-MW-450°C (3:1)

#### 4.2.9 TGA-FTIR analizi

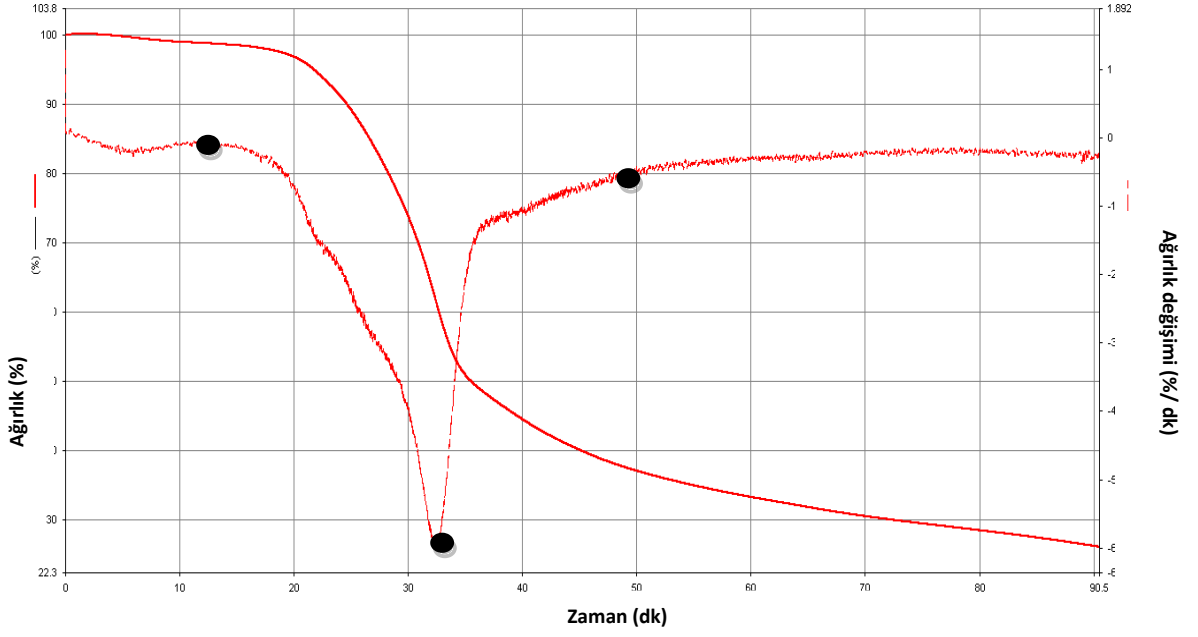
Hammaddelerden aktif karbon üretimi sırasında bir takım kimyasal tepkimeler meydana gelmektedir. Bu tepkimelerin açıklanması aktif karbon üretim mekanizmasının aydınlatılmasını sağlamaktadır. Bu amaçla hammaddelerin orijinal ve fosforik asit-mikrodalga etkileşimleri sonucunda TGA-FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.17’de orijinal çay atığının TGA – FTIR birleşik sisteminden alınan sıcaklık-ağırlık grafikleri, şekil 4.18’de zaman – ağırlık değişimi ve şekil 4.19’da ise belirli sürelerde meydana gelen gaz ürünlerin FTIR spektrumları verilmiştir.

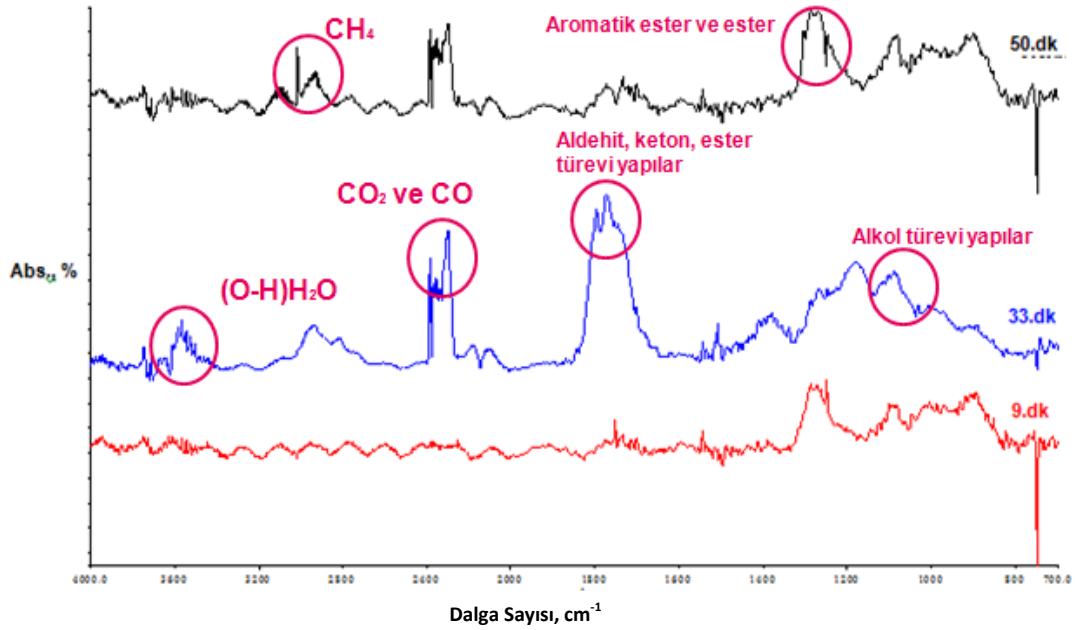


Şekil 4.17 Çay atığı sıcaklık-ağırlık grafiği

Şekil 4.17, çay atıklarının inert  $N_2$  ortamında, yaklaşık olarak 100-500°C sıcaklık aralığında belirgin bozunmaya uğradığını göstermektedir. Belirtilen sıcaklık aralığında, çay atığının yapısında bulunan temel bileşenlerden lignin, selüloz ve hemiselüloz yapılarının bozunmasından kaynaklanan kütle kaybıdır. Bu değişime bağlı olarak toplam kütlede yaklaşık olarak % 70 oranında azalma gözlenmektedir. Ayrıca çay atığının zaman-ağırlık kaybı değişimi şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18 Çay atığı zaman-ağırlık grafiği



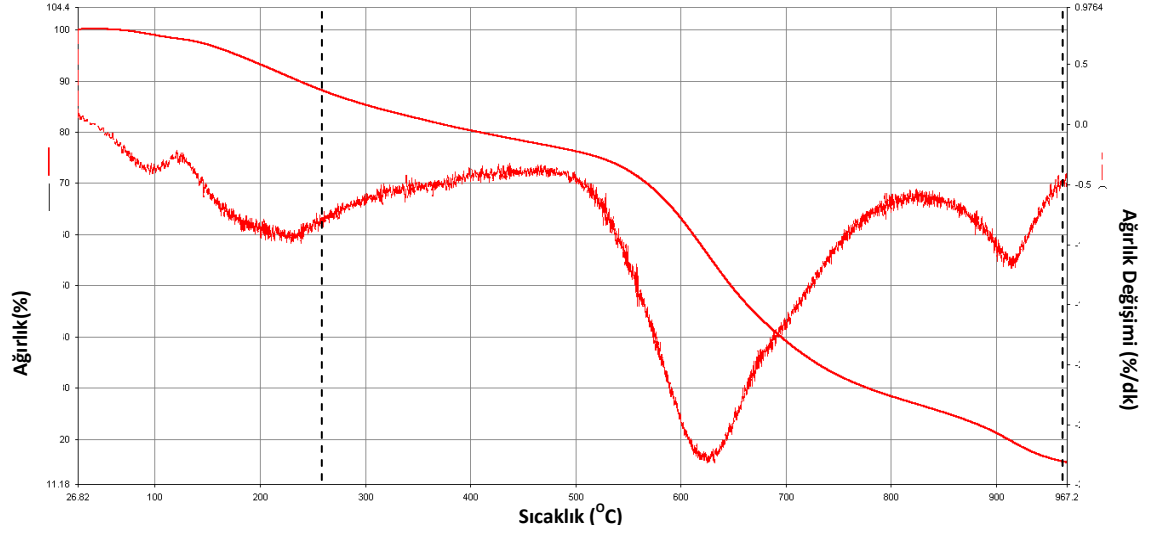
Şekil 4.19 Çay atığı FTIR spektrumu

Şekil 4.18'deki bozunma dikkate alınarak, bozunma sırasındaki ağırlık kaybının başladığı, başlangıç, maksimum ve bitiş noktalarında (9.dk (90°C), 33.dk (330°C), ve 50.dk (500°C), siyah nokta ile işaretli yerler) alınan FTIR spektrumları da şekil 4.19'da

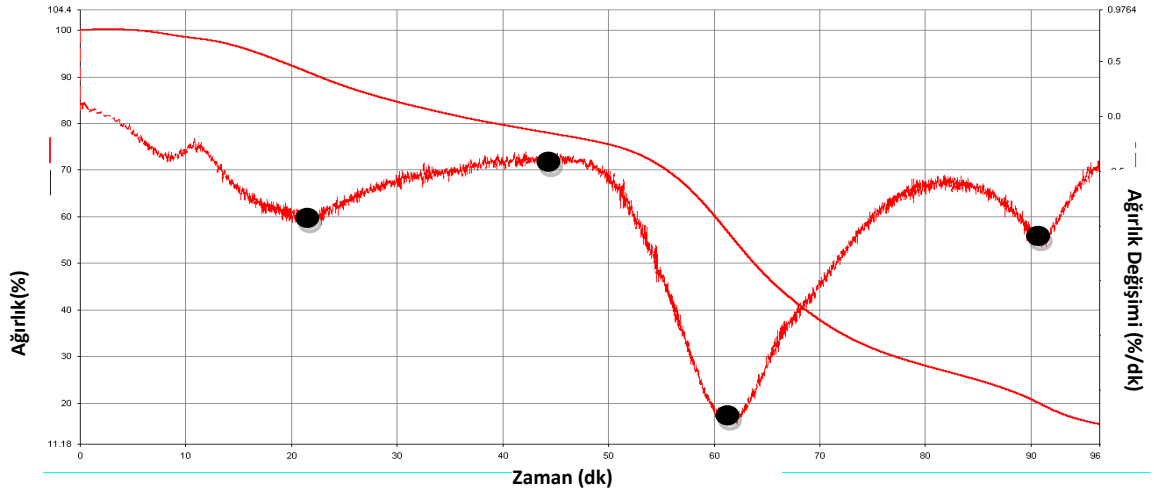
verilmiştir. Bu aşamada gerçekleştirilen FTIR analizleri, zamanla çay atığının bozunması sırasında oluşan gaz ürünler; CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> ve bazı organik maddeler (aldehitler (C=O), alkanlar (C-C) ve eterler (C-O-C)) ve sudur. Buna göre; 3600-3200 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında gözlenen absorpsiyon bandı, çay atığı yapısından ayrılan nem ve O-H yapısı içeren uçucu bileşenlerden kaynaklanan O-H gerilimlerine ait olup, kütle kaybının maksimum olduğu 33.dk (330°C)' da daha belirgindir. Sıcaklığın artmasıyla bu tür bileşiklerin oluşumu artmış, daha sonra şiddetleri azalmıştır. 3000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında gözlenen pik, gaz ürün içerisinde yer alan CH<sub>4</sub> gazındaki C-H bağı titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Shen ve Gu 2009). Bu bandın şiddeti sürenin artması ile orantılı olarak artış göstermiştir. 2300-2400 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında gözlenen band, C=C ve C-O bağlarını içeren, CO<sub>2</sub> ve CO gazları oluşumundan kaynaklanmaktadır. Başlangıçta var olmayan bu pikin, piroliz sıcaklığının artmasıyla yoğunlaştığı açıkça görülmektedir. 1700-1800 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında gözlenen pikler, aldehit, keton, ester türevi yapılarda bulunan C=O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu yapıların, kütle kaybının maksimum olduğu 33. dk' da şiddetini arttırdığı görülmektedir. 1250 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik, aromatik eter ve ester yapılarında bulunan C-O asimetrik gerilimini göstermektedir ve şiddeti kütle kaybının maksimum olduğu sıcaklıkta en düşüktür. 1100 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen pik ise, C-O bağlarını içeren alkol türevi yapılara aittir (Yang vd. 2007, Guo vd. 2010).

Çay atığından aktif karbon üretiminde, aşamalardan birisi fosforik asit ile etkileştirilmiş örneğin mikrodalga ön işleme tabi tutulmasıdır. Bu işlem sırasında çay atığı yapısında yer alan fonksiyonel gruplarda meydana gelen değişimi belirlemek için fosforik asit ile karıştırılmış ve 30 s mikrodalga işleme tabi tutulmuş çay atığının TGA-FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.20'de fosforik asitle karıştırılmış ve mikrodalga ön işleme görmüş çay atığı örneğinin TGA – FTIR birleşik sisteminden alınan sıcaklık-ağırlık grafiği, şekil 4.21'de zaman – ağırlık değişimi ve şekil 4.22'de ise belirli sürelerde alınan FTIR spektrumları görülmektedir.

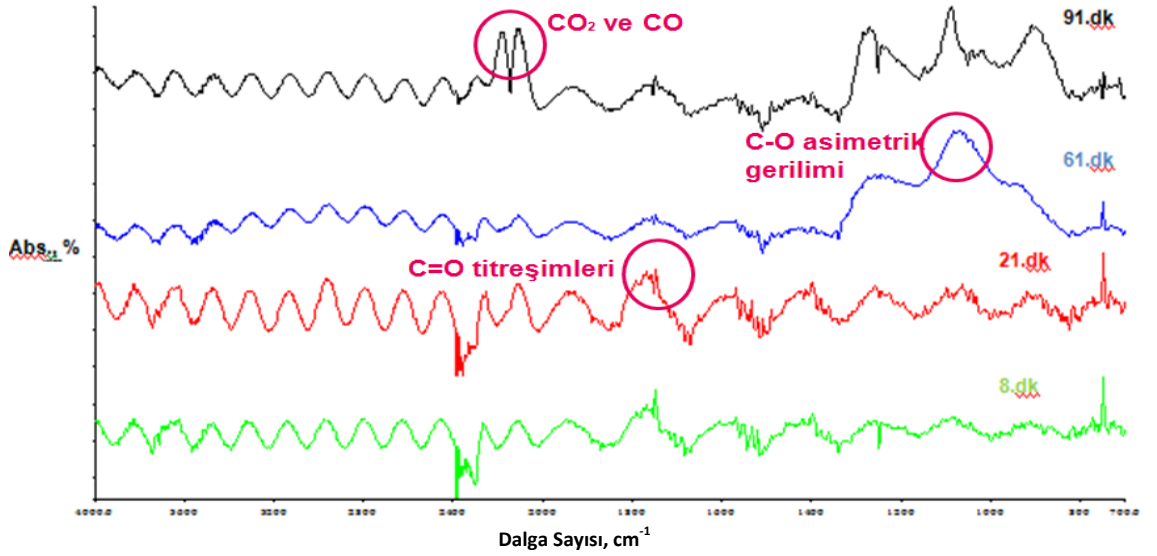




Şekil 4.20 Mikrodalga ön işleme sonrası çay atığı (CA-MW) sıcaklık-ağırlık grafiği



Şekil 4.21 Mikrodalga ön işleme sonrası çay atığı (CA-MW) 'nın zaman-ağırlık grafiği



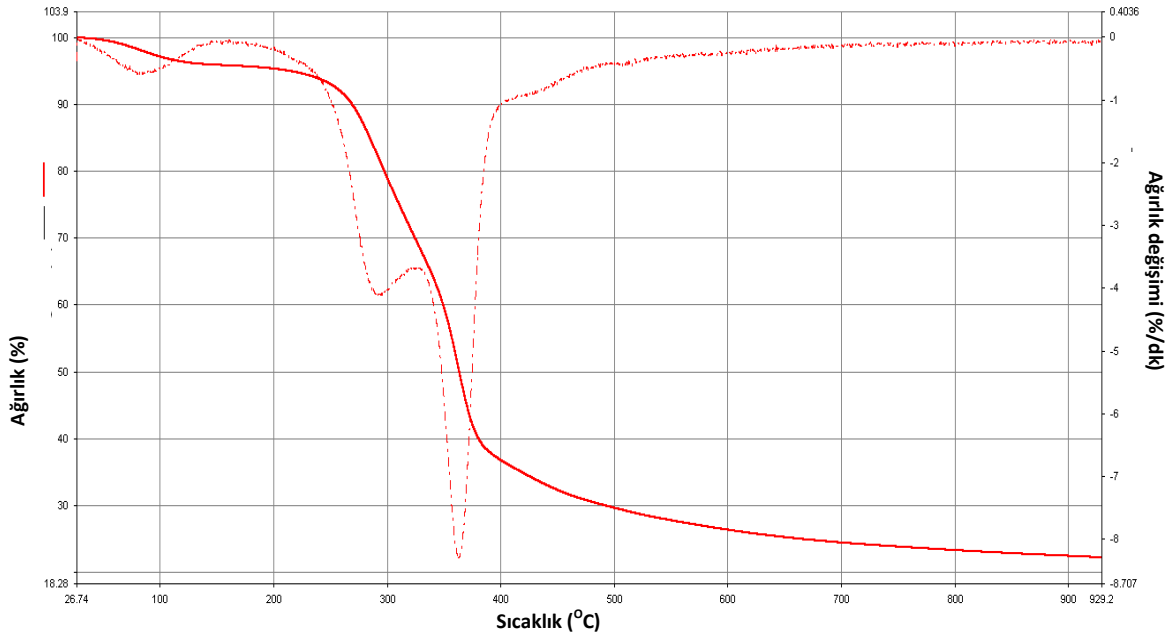
Şekil 4.22 Mikrodalga ön işleme sonrası çay atığı (CA-MW)'nin FTIR spektrumu

Fosforik asitle karıştırılmış ve mikrodalga ön işleme görmüş örnek inert N<sub>2</sub> ortamında, yaklaşık olarak 200-900°C geniş bir sıcaklık aralığında bozunmaya uğramaktadır (Şekil 4.20). Maksimum ağırlık kaybının olduğu sıcaklık aralığı orijinal örneğinkinden oldukça farklıdır. DTA eğrileri bu farklılığı net olarak göstermektedir. Orijinal örneğe göre bozunma kademeli şekilde olmaktadır. Orijinal örnekte maksimum bozunma 340°C civarında gözlenirken, fosforik asit ve mikrodalga etkileşimi sonucu bu bozunma 620°C civarına kaymıştır. Bu değişimlere karşılık toplam kütlede yaklaşık olarak % 80 oranında azalma gözlenmektedir. Şekil 4.21'de zamanla ağırlıktaki değişim incelenmiş, şekil 4.22' de ise seçilen belli sürelerde (8.dk (800 °C), 21.dk (210 °C), 61.dk (610 °C) ve 91.dk (910 °C)) oluşan gaz ürünlerin FTIR spektrumları alınmıştır. Orijinal çay atığının bozunması sırasında 3500 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen O-H gerilme bandı, fosforik asit ve mikrodalga etkileşimi sonucu gözlenmemiştir. O-H bağımlı içeren bileşikler muhtemelen mikrodalga etkileşimi sırasında oluşmuş ve ortamı terk etmiştir. 2000-2400 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında gözlenen band, C=C ve C-O bağlarını içeren, CO<sub>2</sub> ve CO gazları oluşumundan kaynaklanmaktadır. Başlangıçta şiddetleri zayıf olan bu piklerin, piroliz sıcaklığının artmasıyla yoğunlaştığı açıkça görülmektedir. 91. dk' da ise oluşan gazların miktarının da artması ile bu piklerin birbirinden gözle görülür şekilde ayrıldığı ve belirginleştiği söylenebilir. 1740 cm<sup>-1</sup> dalga boyu civarında gözlenen pikler, lignin ve hemiselüloz esterlerinde bulunan C=O titreşimleri ile ilgilidir (Suarez-Garcia vd. 2002).

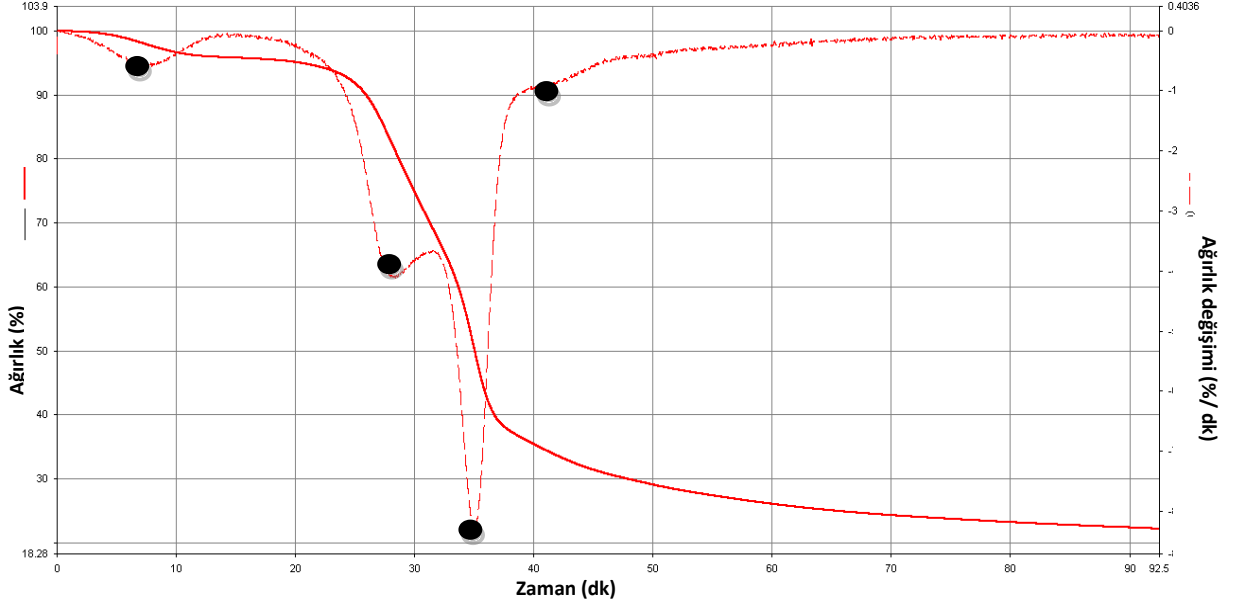
900-1200  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen band C-O asimetrik geriliminden kaynaklanmaktadır. Bu pikler, orijinal örneğin spektrumunda daha yoğun şekilde gözlenmiştir. Bunun sebebi, fosforik asidin, yapıdaki alkol ve eter tipi oksijenli grupların miktarını azaltmasıdır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan diğer hammadde kızılçık çekirdeği içinde, hem orijinal hem de fosforik asit ile karıştırılarak 30 s mikrodalga enerji ile işlem görmüş örneğin TGA-FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

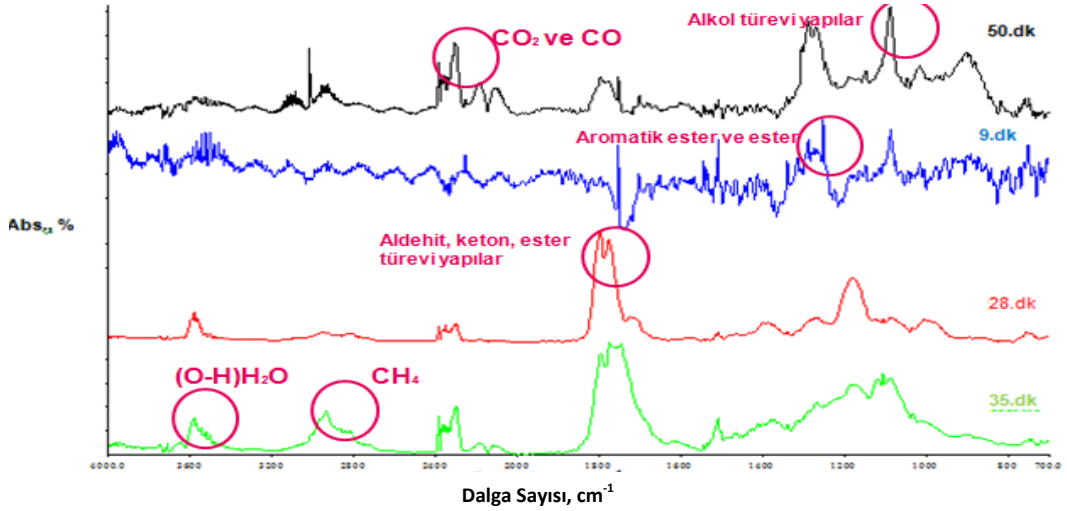
Şekil 4.23’de orijinal kızılçık çekirdeğinin TGA – FTIR birleşik sisteminden alınan sıcaklık-ağırlık grafiği, şekil 4.24’de zaman – ağırlık değişimi ve şekil 4.25’de belirli sürelerde açığa çıkan gaz ürünün FTIR spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.23 Kızılçık çekirdeği sıcaklık-ağırlık grafiği



Şekil 4.24 Kızılılık çekirdeği zaman-ağırlık grafiği



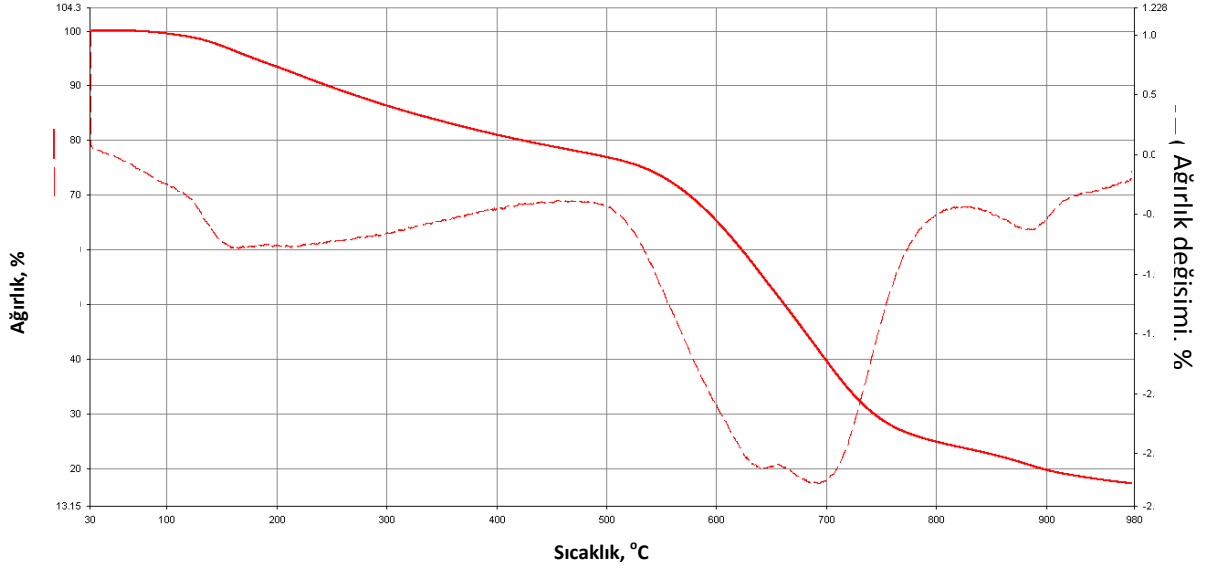
Şekil 4.25 Kızılılık çekirdeği FTIR spektrumu

Sıcaklık ağırlık grafiğine (Şekil 4.23) bakıldığında, kızılılık çekirdeğinin DTA eğrisinin çay atığından farklı olduğu görülmektedir. Bu farklılık çay atığı ve kızılılık çekirdeği yapısında bulunan temel bileşenler selüloz, hemiselüloz, lignin ve kül içeriklerinin farklılığından kaynaklanmaktadır. Kızılılık çekirdeğinden elde edilen TGA eğrisine göre toplam ağırlık kaybı yaklaşık % 80 civarındadır. Kızılılık çekirdeğinin bozunması sonucu oluşan gaz ürünün FTIR analizleri, zaman-ağırlık kaybı eğrisi (Şekil 4.24) göz önüne alınarak 9.dk (90 °C), 28.dk (280 °C), 35.dk (350 °C), ve 50.dk (500 °C) da

alınmış ve şekil 4.25’de gösterilmiştir. Buna göre; 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen O-H gerilimleri, çay atığına benzer şekilde, kütle kaybının maksimum olduğu 35. dk’ da daha belirgindir. Sıcaklığın artmasıyla bu tür bileşiklerin oluşumu artmış, daha sonra şiddetleri azalmıştır. 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen pikler,  $\text{CH}_4$  gazı oluşumundan kaynaklanan C-H piki şiddetinin de yine artan süre ile arttığı görülmektedir. 2200-2400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen band, C=C ve C-O bağlarını içeren,  $\text{CO}_2$  ve CO gazları oluşumundan kaynaklanan ve piroliz sıcaklığının artmasıyla yoğunlaşan piklerin, kızılalık çekirdeğinde daha düşük şiddetle gözlendiği dikkat çekmektedir. Saf hemiselülozun, piroliz sırasında diğer bileşenlere kıyasla daha yüksek verimde  $\text{CO}_2$  ve CO verdiği bilinmektedir (Yang vd. 2007). Buna göre; çay atığının hemiselüloz içeriğinin kızılalığa göre yüksek olduğu tahmin edilmektedir. 1700-1800  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen aldehit, keton, ester türevi yapılara ait C=O titreşimlerinin, kütle kaybının maksimum olduğu 35.dk’ da şiddetini arttırdığı görülmektedir. Bu yapılarında yine çay atığında daha yoğun gözlendiği söylenebilir. 1250  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen, aromatik eterler, esterler ve alkollere ait piklerin şiddeti kütle kaybının maksimum olduğu sıcaklıkta en düşüktür. 1100  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen C-O gerilimleri ise kızılalık çekirdeğinde daha yoğundur.

Bu analizler sonucunda çay atığı ve kızılalık çekirdeğinin azot atmosferinde bozunma mekanizmasının farklılık gösterdiği ve bu farklılığın biyokütlelerin temel bileşeni olan hemiselüloz, selüloz, lignin ve kül içeriklerindeki farklılıktan kaynaklandığı düşünülmüştür.

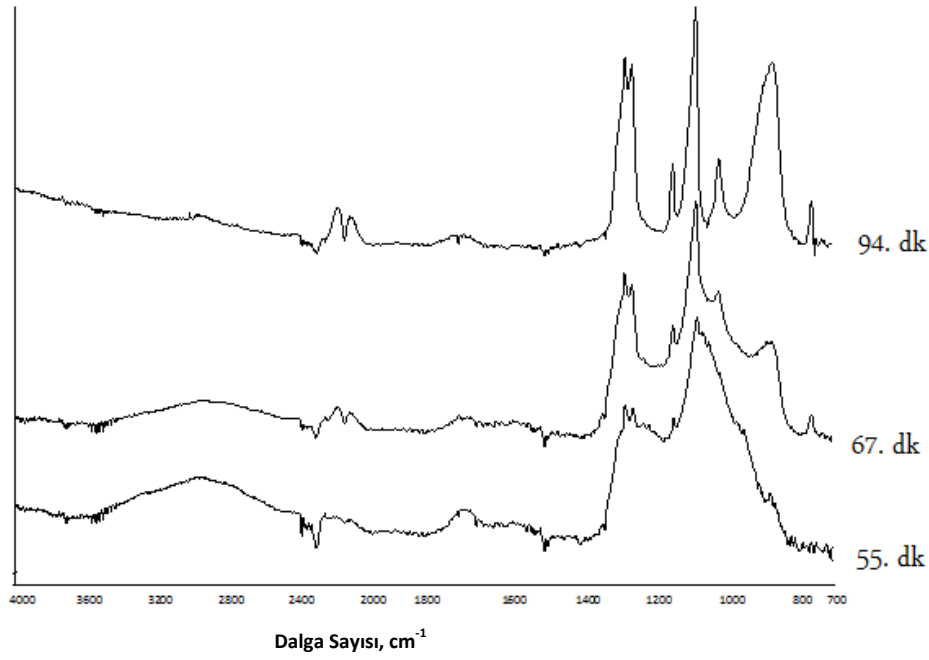
Çay atığında olduğu gibi kızılalık çekirdeğinden de aktif karbon üretiminde, aşamalardan birisi fosforik asit ile etkileştirilmiş örneğin mikrodalga ön işleme tabi tutulmasıdır. Bu işlem sırasında kızılalık çekirdeği yapısında yer alan fonksiyonel gruplarda meydana gelen değişimi belirlemek için fosforik asit ile karıştırılmış ve 30 s mikrodalga işleme tabi tutulmuş kızılalık çekirdeğinin TGA-FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.26’da fosforik asitle karıştırılmış ve mikrodalga ön işleme görmüş kızılalık çekirdeğinin TGA – FTIR birleşik sisteminden alınan sıcaklık-ağırlık grafiği ve şekil 4.27’de ise belirli sürelerde alınan FTIR spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.26 Kızılıçık çekirdeğinin asitle etkileştirme ve mikrodalga ön işleme sonrasında alınan sıcaklık-ağırlık grafiği

Fosforik asitle karıştırılmış ve mikrodalga ön işleme görmüş kızılıçık çekirdeğinin inert  $N_2$  ortamında, yaklaşık olarak 100-900 °C gibi geniş bir sıcaklık aralığında bozunduğu şekil 4.26'dan görülmektedir.

Maksimum ağırlık kaybının olduğu sıcaklık aralığı orijinal örneğinkinden oldukça farklıdır. DTA eğrileri bu farklılığı net olarak göstermektedir. Orijinal örneğe göre çay atığında olduğu gibi bozunma kademeli şekilde olmaktadır. Orijinal örnekte maksimum bozunma 350°C civarında gözlenirken, fosforik asit ve mikrodalga etkileşimi sonucu bu bozunma 700°C civarına kaymıştır. Bu değişimlere karşılık toplam kütlede yaklaşık olarak % 83 oranında azalma gözlenmiştir.



Şekil 4.27 Kızılçık çekirdeğinin fosforik asit ve mikrodalga etkileşimi sonucu seçilen belli sürelerde (1. 55. ve 67. ve 94.dk) oluşan gaz ürünlerin FTIR spektrumları

Şekil 4.26’da seçilen belli sürelerde 55. dk (550 °C), 67. dk (670 °C), ve 94. dk (940 °C)) oluşan gaz ürünlerin FTIR spektrumları alınmıştır. Kızılçık çekirdeğinin fosforik asit ve mikrodalga etkileşimi sonucu bozunması sırasında  $3500\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen O-H gerilme bandı, 55. dk’da önemli oranda artmıştır. Zaman ilerledikçe pik şiddetinde azalma olduğu görülmüştür. Çay atığından farklı olarak kızılçık çekirdeğinin bozunması sonucunda ya su çıkışı ya da O-H bağınyı içeren bileşikler oluşmuştur.  $2000\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen band, C=C ve C-O bağlarını içeren,  $\text{CO}_2$  ve CO gazları oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu pikler 67.dk’dan itibaren belirginleşmiştir. 94. dk’ da ise oluşan gazların miktarının da artması ile bu piklerin birbirinden gözle görülür şekilde ayrıldığı ve belirginleştiği gözlenmiştir.  $800\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenen pikler ise bozunma süresi yada sıcaklığının artması ile önemli değişimlere uğramıştır. Bu piklerin alkol, aromatik yapı türleri ile C-O asimetrik geriliminden kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu pikler, orijinal örneğin spektrumunda bu kadar yoğun gözlenmemiştir.

#### 4.2.10 GC analizi

Karbonizasyon sırasında gerçekleşen mekanizmayı açıklayabilmek için orijinal örnekler ve fosforik asitli ortamda mikrodalga önışlemine tabi tutulmuş örneklerin ayrı ayrı ısıl işlemleri / karbonizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamında karbonizasyon işlemi sırasında belirli sıcaklıklarda alınan gaz örnekler, materyal ve yöntem bölümünde belirtilen özelliklere sahip GC analiz sistemi ile analizlenmiştir. Unutulmamalıdır ki söz konusu sistemde online GC sistemi kullanmak daha doğru sonuçlar verebilir ancak mevcut imkanlar sebebiyle ilgili sıcaklık aralığında TGA eğrilerinden yararlanılarak bozunma sıcaklıklarında (300°C ve 450°C ) gaz ürünler alınarak analizlenmiştir.

Orijinal çay atığı doğrudan karbonize edilerek (CA-450°C) , fosforik asit ile etkileştirildikten sonra karbonize edilerek (CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-450°C) (klasik / alışlagelmiş yöntem) ve fosforik asitli ortamda mikrodalga önışlemi sonrasında karbonize edilerek (CA-MW-450°C) gerçekleştirilen deneyler esnasında toplanan gaz örneklerinin analiz sonuçları EK3’de sunulmuştur. Çizelge 4.11’de ise CA-450°C, CA-H<sub>3</sub> PO<sub>4</sub>-450°C ve CA-MW-450°C deneyleri esnasında toplanan gaz numunelerinin GC analiz nicel sonuçları nicel olarak ifadesi yer almaktadır.

Çizelge 4.11 CA-450°C, CA-H<sub>3</sub> PO<sub>4</sub>-450°C ve CA-MW-450°C deneyleri esnasında toplanan gaz numunelerinin GC analiz nicel sonuçları

Bileşen, %mol	CA-450°C (Orijinal)		CA-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -450°C		CA-MW-450°C	
	300 °C	450 °C ( t=1.dk)	300 °C	450 °C ( t=1.dk)	300 °C	450 °C ( t=1.dk)
<b>Karbondioksit</b>	1,530	0,239	5,310	0,139	0,445	0,108
<b>Metan</b>	-	0,641	0,008	0,765	0,027	0,211
<b>Etan</b>	-	0,137	-	0,094	-	0,018
<b>Propan</b>	-	0,040	-	0,029	0,011	0,015
<b>i-bütan</b>	-	0,027	-	-	0,012	0,003
<b>n-bütan</b>	-	-	-	-	0,004	-
<b>i-pentan</b>	-	0,006	0,039	-	0,002	-
<b>n-pentan</b>	-	0,007	0,005	-	0,014	-
<b>C6+</b>	-	-	-	-	-	-

\* % 99,9 saflıktaki N<sub>2</sub> gazı taşıyıcı gaz olması sebebiyle ihmal edilmiştir.

Orijinal çay atığı örneğinden, 300 °C ve 450 °C’de elde edilen gazların analizinde CO<sub>2</sub> gazının olduğu saptanmıştır. Ancak 300°C’deki örnekte CO<sub>2</sub> miktarı 450°C’dekinden



yaklaşık 7 kat daha fazladır. Bu da 300°C’de oksidasyon veya pirolitik tepkimeler sonucunda fazla miktarda CO<sub>2</sub> ‘in açığa çıktığını gösterir. Biyokütlenin kimyasal yapısına bakıldığında özellikle ana bileşenlerinden biri olan ligninin karboksil ve karbonil yapılarına fazlaca sahip olduğu bilimektedir. Söz konusu sıcaklıkta fazla CO<sub>2</sub> ‘in elde edilmesi bu yapıların bozunmasından kaynaklanabilir (Jagtoyen ve Derbyshire 1998). 450°C’deki karbonizasyon sıcaklığında CO<sub>2</sub> miktarı dramatik bir şekilde düşerken özellikle metan ve etanın oluştuğu görülmektedir. Bunun yanı sıra propan, i-bütan, i-pentan, n-pentan gibi diğer gazların da oluştuğu görülmüştür. Ancak söz konusu gazlar eser miktardadır. Buradan açıkça CO<sub>2</sub> ‘i oluşturan yapıların 450 °C’de çok azaldığını, metan ve etanın oluşumunu destekleyen yapıların ise pirolitik / ısıl olarak bozunmaya uğradığı söylenebilir. Hiç kuşkusuz metan miktarı Çizelge 4.2.8’den de görüldüğü gibi etan ve diğer diğer gazlardan çok daha fazladır. Metanın açığa çıkması biyokütlenin yapısında fazlaca bulunan metoksi (-O-CH<sub>3</sub>) yapılarının / bağlarının kırılması sonucunda gerçekleşebilir. Ayrıca düz zincirli C-C bağları da kırılabilir. Eğer ortamda metil radikalleri oluşmuşsa kırılan C-C yapılarına entegre olabilir ve metan oluşturabilirler. Tepkime sırasında ortamda hidrojen gazı da oluşmuşsa karbonla tepkimeye girerek metan oluşturabilir. 450°C’de ürün çeşitliliği çok daha fazladır. Bu durumun söz konusu sıcaklıktaki ısıl tepkimelerden kaynaklandığı söylenebilir. Ama unutmamak gerekir ki C 3+ ve daha fazla karbonlu gazlar eser miktardadır.

Fosforik asitli ortamda mikrodalga önışlemine tabi tutulmuş örnekte senaryo daha farklıdır. 300°C’de orijinal örnekte oluşan CO<sub>2</sub> miktarı % 1,53 iken bu miktar asit ortamında mikrodalga önışlemi görmüş örnek için % 0,445 olarak bulunmuştur. Bu da 30 sn’lik mikrodalga önışlemi sırasında önemli ölçüde gaz ürünün uzaklaştığını göstermektedir. Gerçekten de mikrodalga önışlemi sırasında fazla miktarda gaz ürünün sistemi terk ettiği gözlenmiştir. Ancak mikrodalga sisteminin doğası gereği çıkan gaz toplanamamış ve analizlenememiştir.

Mikrodalğanın sisteme etkisini belirlemek için mikrodalga önışlemi yapmaksızın klasik / konvansiyonel yöntemlere göre çay atığı- H<sub>3</sub> PO<sub>4</sub> karışımı ısıl işleme tabi tutulmuştur. Söz konusu sıcaklıklarda alınan örnekler analizlendiğinde CO<sub>2</sub> miktarı mikrodalgasız

işlemede % 5,31 iken, mikrodalgalı işlemede % 0,445 'dir. Buradaki fark mikrodalga önişlemi sırasında açığa çıkmıştır (Huang vd. 2010).

Benzer şekilde, metan gazı dikkate alındığında 300°C'de açığa çıkan miktar çok çok azdır. Bu da 300°C'de metan oluşturan bileşenlerin ısı olarak fazla etkilenmediği sonucunu ortaya çıkarmaktadır. 450°C'de konvansiyonel yöntemde göre gerçekleştirilen deneyde metan miktarı maksimum düzeydedir ( % 0,765). Bu değer de mikrodalga önişleminin ısı işlemde çok etkin olduğunu göstermektedir.

Orijinal örnekte 300°C'de CO<sub>2</sub> miktarı % 1,53 iken aynı sıcaklıkta konvansiyonel yöntemde CO<sub>2</sub> miktarı % 5,31'dir. Aynı sıcaklıkta bu kadar farklı miktarda CO<sub>2</sub> elde edilmesi fosforik asitin bozunma mekanizmasını önemli ölçüde değiştirdiğinin göstergesidir. Literatürden de anlaşılacağı üzere (Jagtoyen ve Derbyshire 1998, Nowakowski vd. 2008) fosforik asit bozunma sıcaklığını daha düşük seviyelere çekmektedir.

Oluşan tepkimelerin tamamlanıp tamamlanmadığını görmek açısından belirlenmiş olan karbonizasyon sıcaklığına (450°C) ulaşıldıktan 1 saat bekleme süresi sonunda da konvansiyonel yöntemde göre gerçekleştirilen deney sisteminden gaz örnek alınmıştır. Söz konusu deneyin kromatogramları EK3'de sunulmuş ve nicel ifadesi çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.12 CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-450°C deneyi esnasında toplanan gaz örneklerinin GC analiz nicel sonuçları

Bileşen,% mol	300 °C	400 °C	450 °C (t=1.dk)	450 °C (t=60.dk)
<b>Karbondiyoksit</b>	5,310	1,706	0,139	
<b>Metan</b>	0,008	0,121	0,765	0,065
<b>Etan</b>	-	0,016	0,094	0,004
<b>Propan</b>	-	0,011	0,029	-
<b>i-bütan</b>	-	0,007	-	-
<b>n-bütan</b>	-	0,002	-	-
<b>i-pentan</b>	0,039	0,002	-	-
<b>n-pentan</b>	0,005	0,001	-	-
<b>C6+</b>	-	-	-	-

\*% 99,9 saflıktaki N<sub>2</sub> gazı taşıyıcı gaz olması sebebiyle ihmal edilmiştir.

CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-450°C deneyinden 60. dk'da alınan örneğin analiz sonuçları çok ilginç olup metan ve etanın dışında herhangi bir gaza rastlanmamıştır. Bununla beraber metan ve etan miktarı da son derece düşüktür. Buradan bir başka önemli sonuç olan, 450°C'de 1 saatlik bekleme süresi sonunda pirolitik tepkimelerin hemen hemen tamamlandığı sonucuna ulaşılmıştır.

Benzer şekilde, orijinal kızılçık çekirdeği doğrudan karbonize edilerek (KC-450°C) ve fosforik asitli ortamda mikrodalga önışlemi sonrasında karbonize edilerek (KC-MW-450°C) gerçekleştirilen deneyler esnasında toplanan gaz örneklerinin analiz sonuçları EK3'de sunulmuştur. Çizelge 4.13'de ise KC -450°C ve KC-MW-450°C deneyleri esnasında toplanan gaz örneklerinin GC analiz nicel sonuçları nicel olarak ifadesi yer almaktadır.

Çizelge 4.13 KC-MW-450 °C deneyi esnasında toplanan gaz örneklerinin GC analiz nicel sonuçları

Bileşen, %mol	KC-450°C		KC-MW-450°C	
	300 °C	450 °C ( t=1.dk)	300 °C	450 °C ( t=1.dk)
<b>Karbondioksit</b>	2,813	1,139	1,138	0,129
<b>Metan</b>	-	3,907	0,004	0,191
<b>Etan</b>	-	0,396	-	0,011
<b>Propan</b>	-	0,115	-	-
<b>i-bütan</b>	-	0,005	-	-
<b>n-bütan</b>	-	0,036	-	-
<b>i-pentan</b>	-	0,002	-	-
<b>n-pentan</b>	-	0,012	-	-
<b>C6+</b>	-	0,011	-	-

\*% 99,9 saflıktaki N<sub>2</sub> gazı taşıyıcı gaz olması sebebiyle ihmal edilmiştir.

Orijinal kızılçık çekirdeği örneğinden, 300°C ve 450°C’de elde edilen gazların analizinde CO<sub>2</sub> gazının varlığı tespit edilmiştir. Ancak 300 °C’deki örnekte CO<sub>2</sub> miktarı 450°C’dekenden yaklaşık 2 kat daha fazladır. Bu da orijinal çay atığına benzer şekilde, 300 °C’de oksidasyon veya pirolitik tepkimeler sonucunda fazla miktarda CO<sub>2</sub> ‘in açığa çıktığını gösterir. Söz konusu sıcaklıkta fazla CO<sub>2</sub> ‘in elde edilmesi biyokütlenin yapısındaki ligninin bozunmasından kaynaklanabilir (Jagtoyen ve Derbyshire 1998). 450°C’deki karbonizasyon sıcaklığında CO<sub>2</sub> miktarı düşerken özellikle metan, etan ve propanın oluştuğu görülmektedir. Ayrıca eser miktarlarda i-bütan, n-bütan, i-pentan, n-pentan gibi diğer gazların da oluştuğu görülmüştür. Buradan CO<sub>2</sub> ‘i oluşturan yapıların 450 °C’de çok azaldığını, metan ve etanın oluşumunu destekleyen yapıların ise pirolitik / ısıl olarak bozunmaya uğradığı söylenebilir. Metanın açığa çıkması biyokütlenin yapısında fazlaca bulunan metoksi (-O-CH<sub>3</sub>) yapılarının/bağlarının kırılması sonucunda gerçekleşebilir. Ayrıca düz zincirli C-C bağları da kırılabilir. Eğer ortamda metil radikalleri oluşmuşsa kırılan C-C yapılarına entegre olabilir ve metan oluşturabilirler. Tepkime sırasında ortamda hidrojen gazı da oluşmuşsa karbonla tepkimeye girerek metan oluşturabilir. 450 °C’de ürün çeşitliliği çok daha fazladır. Bu durumun söz konusu sıcaklıktaki ısıl tepkimelerden kaynaklandığı söylenebilir.

Fosforik asitli ortamda mikrodalga önişlemine tabi tutulmuş örnekte ise mekanizma daha farklıdır. 300 °C'de orijinal örnekte oluşan CO<sub>2</sub> miktarı % 1,813 iken bu miktar asit ortamında mikrodalga önişlemi görmüş örnek için % 1,138 olarak bulunmuştur. Bu da 30 sn'lik mikrodalga önişlemi sırasında önemli ölçüde gaz ürünün uzaklaştığını göstermektedir. Literatürde belirtildiği gibi fosforik asit hammadde ile karıştırıldığı anda reaksiyon başlar. Asit öncelikle kısmen daha zayıf yapıya sahip olan hammadde içerisindeki lignin ve hemiselülozla etkileşerek yapıdaki glukosidik bağları hidrolize ederek zayıflatır ve söz konusu yapılar mikrodalga önişlemi sırasında uzaklaşır . Gerçekten de mikrodalga önişlemi sırasında fazla miktarda gaz ürünün sistemi terk ettiği gözlenmiştir. Ancak mikrodalga sisteminin doğası gereği çıkan gaz toplanamamış ve analizlenememiştir.

Ayrıca fosforik asit kullanılmadan gerçekleştirilen deneylerde sıvı oluşumu da görülmüştür. Fosforik asitin levoglukosan oluşumunu engellediği ve bu sayede katran oluşumu gerçekleşmeyerek verimin arttığı saptanmıştır (Jagtoyen ve Derbyshire 1998). Fosforik asit kullanılan durumlarda asit derişiminin de sıvı oluşumunu etkilediği bilinmektedir (Tessoro 1976). Fosforik asit düşük derişimlerde kullanıldığında sıvı oluşumu gerçekleşebilmektedir.

Oluşan tepkimelerin tamamlanıp tamamlanmadığını görmek açısından karbonizasyon sıcaklığına ulaşıldıktan 1 saat bekleme süresi sonunda da asitli ortamda mikrodalga önişlemine tabi tutulmuş örneğin karbonizasyon deney sisteminden gaz örnek alınmıştır. Söz konusu deneyin kromatogramları EK3'de sunulmuş ve nicel ifadesi çizelge 4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.14 KC-MW-450 °C deneyi esnasında toplanan örneklerinin GC analiz nicel sonuçları

Bileşen, % mol	300 °C	400 °C	450 °C (t=1.dk)	450 °C (t=60.dk)
<b>Karbondioksit</b>	1,138	0,376	0,129	-
<b>Metan</b>	0,004	0,046	0,191	0,032
<b>Etan</b>	-	-	0,011	-
<b>Propan</b>	-	-	-	-
<b>i-bütan</b>	-	-	-	-
<b>n-bütan</b>	-	-	-	-
<b>i-pentan</b>	-	-	-	-
<b>n-pentan</b>	-	-	-	-
<b>C6+</b>	-	-	-	-

\*% 99,9 saflıktaki N<sub>2</sub> gazı taşıyıcı gaz olması sebebiyle ihmal edilmiştir.

KC-H<sub>3</sub> PO<sub>4</sub>-450 °C deneyinden 60. dk'da alınan örneğin analiz sonuçlarında eser miktarda bulunan metan gazı dışında herhangi bir gaza rastlanmamıştır. Buradan 450°C'de 1 saatlik bekleme süresi sonunda pirolitik tepkimelerin hemen hemen tamamlandığı sonucuna ulaşılmıştır.

### 4.3 TCP ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonu

Fosforik asit aktivasyonu ile uygun koşullarda üretilen gözenekli katılara (CA-MW-450°C & KC-MW-450 °C) metilen mavisi (MB) ve triklor fenol (TCP) adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

#### 4.3.1 Metilen mavisi adsorpsiyonu

Farklı derişimlerde taze olarak hazırlanan standart metilen mavisi çözeltilerinin UV-VIS spektrofotometresinde 664 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri ve bu değerleri kullanarak belirlenen kalibrasyon doğru denklemi çizelge 4.15'de verilmiştir.

Çizelge 4.15 Metilen mavisi standart çözeltisi derişim-absorbans değerleri ve kalibrasyon doğru denklemi

Derişim,ppm	Absorbans
1,15	0,22
2,43	0,51
4,27	0,83
6,41	1,22
8,09	1,55
<b>y =0,193x</b>	

### **Kinetik çalışma sonuçları**

Adsorpsiyon (denge) deneylerine başlamadan önce adsorpsiyon kinetiği deneyleri yapılmıştır. Deney başlangıcından 24 saate kadar metilen mavisi çözeltisi katı ile etkileştirilmiştir. 100 ppm başlangıç derişimindeki metilen mavisi çözeltisi ile yapılan kinetik çalışma sonucu elde edilen absorbans değerlerinden kalibrasyon denklemi ile adsorplanmadan kalan miktarlar hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.16-4.17’de verilmiştir. Şekil 4.28 adsorpsiyon süresine karşı suda adsorplanmadan kalan metilen mavisi derişimlerini göstermektedir. Kinetik ve denge adsorpsiyonu çalışmalarında katı miktarı % 0,02 (0,01 g katı ve çözelti miktarı 50 g) olarak alınmıştır.

Çizelge 4.16 CA-MW-450°C kullanılarak gerçekleştirilen metilen mavisi kinetik çalışma sonuçları

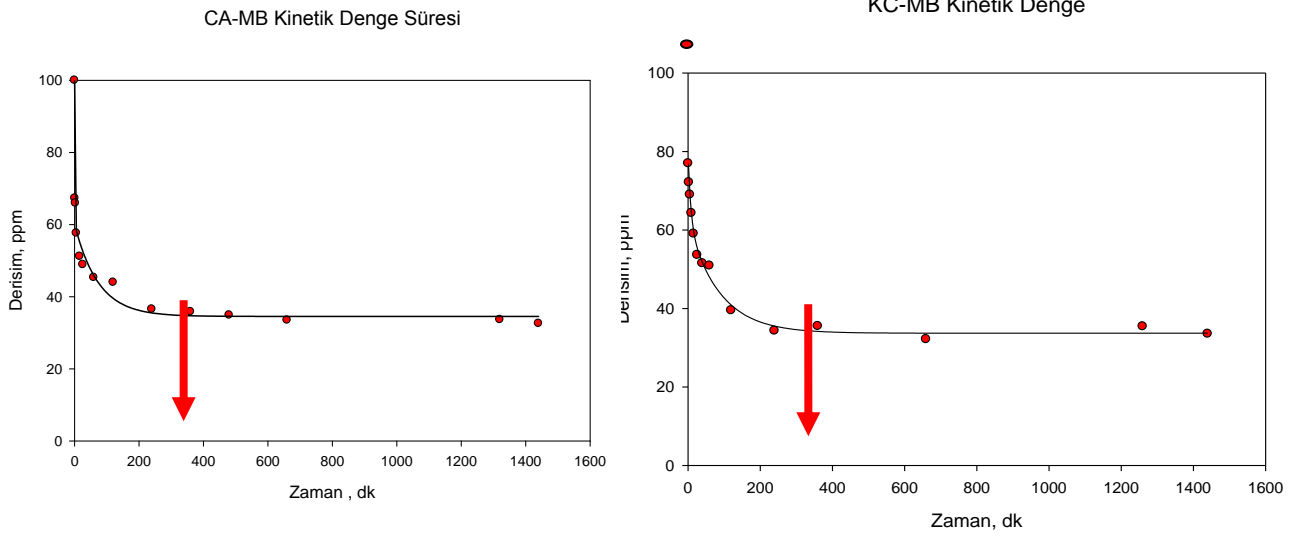
Örnek No	Zaman (dk, sa)	Absorbans	$y = 0,192822x$	Seyreltme Faktörü	C, ppm
1	1 dk	0,85	4,39	15,31	67,28
2	3 dk	1,19	6,18	10,66	65,93
3	6 dk	0,80	4,14	13,90	57,61
4	10 dk	1,26	6,52	8,90	58,01
5	16 dk	1,20	6,20	8,25	51,15
6	26 dk	1,22	6,32	7,74	48,89
7	40 dk	1,28	6,64	7,54	50,10
8	1 sa	0,78	4,05	11,19	45,29
9	2 sa	0,87	4,50	9,77	43,95
10	4 sa	0,69	3,57	10,24	36,52
11	6 sa	0,53	2,74	13,05	35,82
12	8 sa	0,58	3,03	11,51	34,87
13	11 sa	0,63	3,26	10,25	33,46
14	22 sa	0,63	3,27	10,27	33,61
15	24 sa	0,61	3,15	10,34	32,55



Çizelge 4.17 KC-MW-450°C kullanılarak gerçekleştirilen metilen mavisi kinetik çalışma sonuçları

Örnek No	Zaman (dk, sa)	Absorbans	$y=0,1821x$	Seyreltme Faktörü	C,ppm
1	1 dk	0,55	3,01	25,52	76,92
2	3 dk	0,42	2,32	31,13	72,11
3	6 dk	0,55	3,03	22,74	68,94
4	10 dk	0,60	3,31	19,43	64,28
5	16 dk	0,51	2,80	21,09	59,02
6	26 dk	0,42	2,33	22,98	53,58
7	40 dk	0,58	3,18	16,17	51,48
8	1 sa	0,62	3,40	14,95	50,86
9	2 sa	0,45	2,46	16,03	39,47
10	4 sa	0,33	1,82	18,84	34,28
11	6 sa	0,41	2,24	15,82	35,46
12	8 sa	0,34	1,87	12,22	22,88
13	11 sa	0,36	1,95	16,46	32,12
14	21 sa	0,47	2,55	13,85	35,38
15	24 sa	0,42	2,32	14,41	33,50

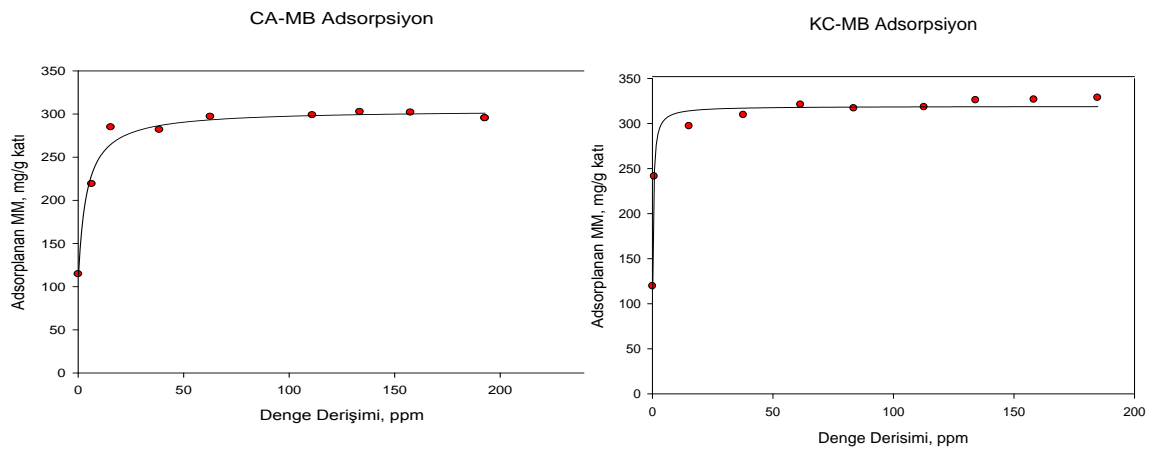
Süre-derişim grafiğinden (Şekil 4.28), her iki katı için de suda kalan metilen mavisi miktarında ilk 6 saatte keskin bir düşme olduğu görülmektedir. Adsorplanan miktar ilk 9 ve 24 saatlik sürelerde hemen hemen aynı kalmıştır. Deneylerde 9 saatlik sürenin denge için yeterli olduğuna karar verilmiştir. Süreli yayınlarda benzer denge süreleri verilmiştir (Vargas vd. 2011, Duclaux vd. 2011). Kullanılan adsorplayıcının yüzey özellikleri ve gözenek yapısı denge süresini belirleyen önemli parametrelerdir. Kinetik deney sonuçlarından ilk 3 saatlik sürede hızlı bir adsorpsiyonun gerçekleştiği, bir geçiş değerinden sonra da oldukça yavaş adsorpsiyonun devam ettiği görülmektedir.



Şekil 4.28 CA-MW-450°C ve KC-MW-450°C aktif karbonları ile yapılan metilen mavisini kinetik deneylerinin sonuçları

### Adsorpsiyon izotermi

Metilen mavisini için denge adsorpsiyon süresinin belirlenmesinden sonra, denge adsorpsiyonu deneyleri 30°C’de belirlenen başlangıç derişimlerinde yapılmıştır. Şekil 4.29’da her iki katı için de gerçekleştirilen deneylerden elde edilen adsorpsiyon izotermi verilmektedir.



Şekil 4.29 Metilen mavisini için denge adsorpsiyon izotermi

Her iki gözenekli katı için de benzer başlangıç derişimleri kullanılmıştır. Başlangıç yüklemesi arttıkça buna paralel olarak adsorplanan madde miktarı da artmıştır. Şekilden anlaşılacağı üzere çalışılan derişimlerde doygunluk değerine ulaşılmıştır. Deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygunluğu belirlenmeye çalışılmıştır. 2.1 ve 2.3 eşitlikleri kullanılarak ilgili değerler hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler çizelge 4.18’de sunulmuştur. Hesaplanan  $r^2$  değerlerine göre CA-MW-450°C aktif karbonunun Freundlich modeline, KC-MW-450°C aktif karbonunun ise Langmuir adsorpsiyon modeline uyduğu belirlenmiştir. Yine çizelge 4.18’e göre yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcı kütesine adsorplanan metilen mavisi miktarı ( $C_m^s$ ) KC-MW-450°C aktif karbonunda CA-MW-450°C aktif karbonuna göre daha yüksek bir değerdedir. Freundlich modelinden elde edilen k ve n değerleri adsorpsiyon potansiyelinin karakteristik dağılımını gösteren değerlerdir. k; denge derişimindeki birim hacme adsorplanan miktardır, başka bir değişle adsorplayıcının kapasitesidir, n değeri ise adsorpsiyon şiddetini ifade eden sıcaklığa bağlı bir sabittir. Çizelge 4.18’den KC-MW-450°C aktif karbonunun adsorplama kapasitesinin daha yüksek olduğu, CA-MW-450°C aktif karbonunun ise adsorpsiyon şiddetinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.18 KC- MW-450°C ve CA- MW-450°C aktif karbonlarının metilen mavisi adsorpsiyonu sonucu Langmuir ve Freundlich model denklemleri hesaplamaları

Adsorplayan	Langmuir Katsayıları			Freundlich Katsayıları			Langmuir Katsayıları (Lineer)		Freundlich Katsayıları (lineer)	
	$C_m^s$	a	$r^2$	k	n	$r^2$	$1/C_m^s$	a	log k	n
KC- MW-450°C	319,1	0,246	0,984	208,7	0,095	0,851	0,003	0,246	2,32	0,095
CA-MW-450°C	288,4	0,277	0,868	179,3	0,11	0,874	0,003	0,277	2,25	0,11

### 4.3.2 Triklorfenol adsorpsiyonu

Farklı derişimlerde taze olarak hazırlanan standart TCP çözeltilerinin UV-VIS spektrofotometresinde 293,6 nm dalga boyunda ölçülen absorbansları çizelge 4.19’da verilmiştir.

Çizelge 4.19 TCP standart çözeltilerin derişim-absorbans değerleri

Derişim, ppm	Absorbans
4,99	0,05
9,99	0,10
25,01	0,25
49,98	0,50
75,01	0,75
<b>y=0,010x</b>	

### Kinetik çalışma sonuçları

Adsorpsiyon (denge) deneylerine başlamadan önce adsorpsiyon kinetiği deneyleri yapılmıştır. Deney başlangıcından 24 saate kadar TCP çözeltisi aktif karbon ile etkileştirilmiştir. 100 ppm başlangıç derişimindeki TCP çözeltisi ile yapılan kinetik çalışma sonucu elde edilen absorbans değerlerinden kalibrasyon denklemi ile adsorplanmadan kalan miktarlar hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.20-4.21’de verilmiştir. Şekil 4.30 adsorpsiyon süresine karşı suda adsorplanmadan kalan TCP derişimlerini göstermektedir. Kinetik ve denge adsorpsiyonu çalışmalarında katı miktarı % 0,02 (0,01 g katı ve çözelti miktarı 50 g) olarak alınmıştır.

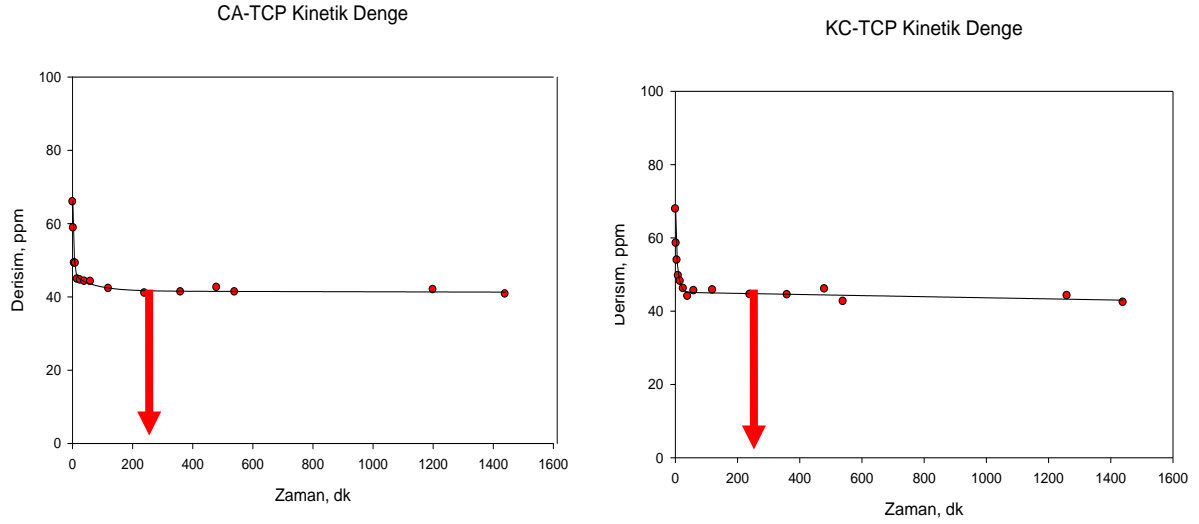
Çizelge 4.20 CA-MW-450°C kullanılarak gerçekleştirilen TCP kinetik çalışma sonuçları

Örnek No	Zaman (dk, sa)	Absorbans	$y=0,01001x$ , derişim ppm
1	1 dk	0,66	65,89
2	3 dk	0,59	58,78
3	6 dk	0,49	49,22
4	10 dk	0,49	49,17
5	16 dk	0,45	44,81
6	26 dk	0,45	44,57
7	40 dk	0,44	44,22
8	1 sa	0,44	44,16
9	2 sa	0,42	42,24
10	4 sa	0,41	40,99
11	6 sa	0,41	41,30
12	8 sa	0,43	42,54
13	9 sa	0,41	41,30
14	20 sa	0,42	41,92
15	24 sa	0,41	40,74

Çizelge 4.21 KC-MW-450°C kullanılarak gerçekleştirilen TCP kinetik çalışma sonuçları

Örnek No	Zaman (dk, sa)	Absorbans	$y=9,4952366824e-3*x$ , derişim ppm
1	1 dk	0,64	67,81
2	3 dk	0,56	58,49
3	6 dk	0,51	53,88
4	10 dk	0,47	49,62
5	16 dk	0,46	48,14
6	26 dk	0,44	46,12
7	40 dk	0,42	44,00
8	60 dk	0,43	45,53
9	2 sa	0,43	45,72
10	4 sa	0,42	44,51
11	6 sa	0,42	44,40
12	8 sa	0,44	46,02
13	9 sa	0,40	42,60
14	21 sa	0,42	44,18
15	24 sa	0,40	42,37

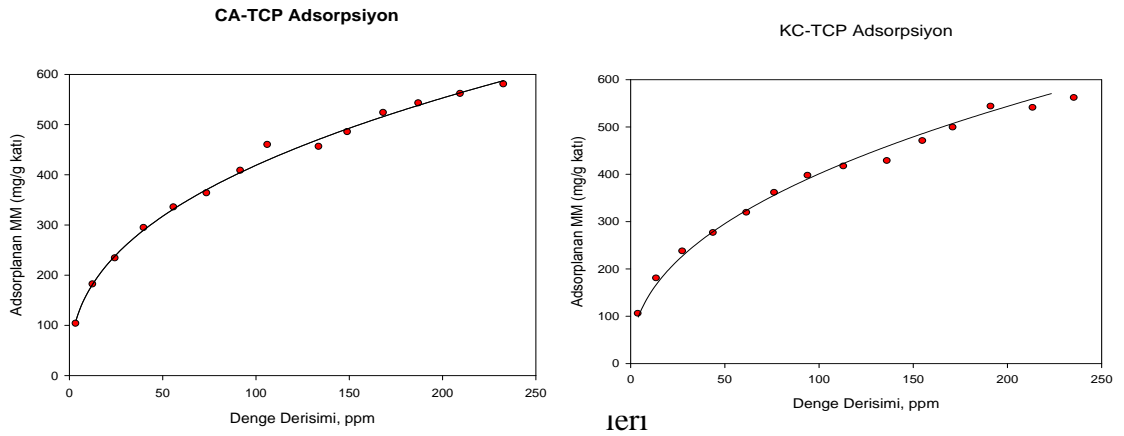
Süre-derişim grafiğinden, her iki katı için de suda kalan TCP miktarında ilk 2 saatte keskin bir düşme olduğu görülmektedir. Adsorplanan miktar ilk 4 ve 24 saatlik sürelerde hemen hemen aynı kalmıştır. Deneylerde 4 saatlik sürenin denge için yeterli olduğuna karar verilmiştir. Söz konusu çalışmaya süreli yayınlarda sık rastlanmamakla birlikte farklı denge süreleri verilmiştir (Fan vd. 2011, Tan vd. 2009). Kinetik deney sonuçlarından ilk 2 saatlik sürede hızlı bir adsorpsiyonun gerçekleştiği daha sonra oldukça yavaş adsorpsiyonun devam ettiği görülmektedir.



Şekil 4.30 CA-MW-450 °C ve KC-MW-450 °C aktif karbonları ile yapılan TCP kinetik deneylerinin sonuçları

### Adsorpsiyon izotermi

TCP için denge adsorpsiyon süresinin belirlenmesinden sonra, denge adsorpsiyonu deneyleri 30 °C’de belirlenen başlangıç derişimlerinde yapılmıştır. Şekil 4.31’de her iki katı için de gerçekleştirilen deneylerden elde edilen adsorpsiyon izotermi verilmektedir.



Şekil 4.31 TCP için denge adsorpsiyon izotermi

Her iki gözenekli katı için de benzer başlangıç derişimleri kullanılmıştır. Ancak doygunluk değerine henüz ulaşamadığı şekilden açıkça görülmektedir. Kullanılan triklorfenolün suda çözünürlüğünün sınırlı olduğunu belirtmekte gerekir. Deneysel

verilerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygunluğu belirlenmeye çalışılmıştır. 2.1 ve 2.3 eşitlikleri kullanılarak ilgili değerler hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler çizelge 4.22’de sunulmuştur. Hesaplanan  $r^2$  değerlerine göre , CA-MW-450 °C ve KC-MW-450 °C’den elde edilen eğrilerin Freundlich adsorpsiyon modeline uyduğu belirlenmiştir. Aynı çizelgeden yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcı kütlesine adsorplanan TCP miktarının ( $C_m^s$ ) her iki aktif karbon için de yaklaşık aynı değerde olduğu görülmüştür. Freundlich modelinden elde edilen k ve n değerleri adsorpsiyon potansiyelinin karakteristik dağılımını gösteren değerlerdir. k;denge derişimindeki birim hacme adsorplanan miktardır, başka bir değişle adsorplayıcının kapasitesidir, n değeri ise adsorpsiyon şiddetini ifade eden sıcaklığa bağlı bir sabittir. Çizelge 4.22’den CA-MW-450°C aktif karbonunun adsorplama kapasitesinin daha yüksek olduğu, KC-MW-450°C aktif karbonunun ise adsorpsiyon şiddetinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.22 KC- MW-450°C ve CA- MW-450°C aktif karbonlarının TCP adsorpsiyonu sonucu Langmuir ve Freundlich model denklemleri hesaplamaları

Adsorplayan	Langmuir Katsayıları			Freundlich Katsayıları			Langmuir Katsayıları		Freundlich Katsayıları	
	$C_m^s$	a	$r^2$	k	n	$r^2$	$1/C_m^s$	a	log k	n
KC- MW-450°C	667,3	58,92	0,952	59,02	0,42	0,995	0,001	58,92	1,77	0,42
CA- MW-450°C	674,3	51,65	0,962	66,23	0,401	0,995	0,001	51,65	1,82	0,401



## 5. SONUÇLAR

Yüksek lisans tezi kapsamında yapılan deneylerde hammadde olarak çay fabrikası atığı ve kızılçık çekirdeği seçilmiştir. Öncelikle söz konusu biyokütlelerin bileşen analizleri gerçekleştirilmiştir. Buna göre her iki hammaddenin de lignin içerikleri çok yakın iken selüloz ve hemiselüloz içerikleri önemli oranda farklıdır. Kızılçık çekirdeğinin selüloz ve hemiselüloz içerikleri sırası ile % 23.32 ve % 26.09 'dur. Çay atığının ise selüloz içeriği % 18.75 iken hemiselüloz içeriği % 17.96'dır. Buradan çay atığı ve kızılçık çekirdeğinin içerdiği temel bileşenlerin farklı olması nedeni ile bu ham maddelerden elde edilecek aktif karbonların özelliklerinin de birbirinden farklı olacağı öngörülmüştür.

Çalışmada aktif karbon üretimi için en uygun koşulları belirlemede, yine çay atığının aynı yöntemle kullanıldığı 107M306 nolu TUBİTAK projesindeki koşullar temel alınmıştır. 107M306 nolu projeye göre çay atığı için en uygun koşul olarak, 2:1 emdirme oranı ve 450°C karbonizasyon sıcaklığı belirlenmiştir. Bu çalışmada da kızılçık çekirdeği için benzer bir şekilde sıcaklık ve emdirme oranı parametreleri incelenmiş ve yine 2:1 emdirme oranının ve 450°C karbonizasyon sıcaklığının en uygun koşul olduğu görülmüştür. Uygun koşullarda çay atığı ve kızılçık çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar sırasıyla 1326 m<sup>2</sup>/g, 1647 m<sup>2</sup>/g BET yüzey alanına sahiptirler. Her iki aktif karbon da oldukça mezogözenekli (çay atığından elde edilen aktif karbon: % 73,23; kızılçık çekirdeğinden elde edilen aktif karbon: % 70,75) bir yapıdadır. Ayrıca her iki aktif karbon örneği de karbon içeriği açısından (KC-MW-450°C ; % 82,68 , CA-MW-450°C ; % 81,87) benzer değerlere sahiptir. Söz konusu aktif karbonların yüzde karbon değerleri orijinal çay atığı ve kızılçık çekirdeğinin yüzde karbon değerlerinden oldukça fazladır. Hidrojen ve oksijen içerikleri ise kullanılan hammaddelerden çok daha düşük değerlerdedir. Bu durum aktif karbon üretimi sırasında biyokütle yapısında yer alan uçucu organik bileşiklerin yapıdan ayrıldığı ve yapının daha kararlı ve karbonca zengin bir hale geldiğinin göstergesidir.

Üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları, 0,35-40 nm arasındaki bütün gözeneklerin dağılımı için uygulanabilen NLDFT metodu esas alınarak belirlenmiştir. Kızılçık çekirdeğinden elde edilen aktif karbon örneklerinde en düşük toplam gözenek hacmi 450 °C' de elde edildiği halde, en yüksek BET yüzey alanına da yine bu sıcaklıkta ulaşılmıştır. 400 ve 450 °C' de üretilen aktif karbonların mikro gözenek hacimleri hemen hemen aynı olması, ve mezo gözenek hacimlerinin farklı olması gözenek boyutlarındaki farklılıktan kaynaklanmıştır. Farklı sıcaklıkta kızılçık çekirdeğinden üretilen aktif karbon örneklerinin aynı gözenek çaplarında benzer dağılım verirken pik şiddetlerine farklılıklar gözlenmiştir. Farklı emdirme oranlarında gözenek büyüklük dağılımlarında özellikle 5-20 nm aralığında farklılıklar saptanmıştır. Bu durumun kullanılan asidin hammadde ile etkileşiminin bir sonucu olduğu ileri sürülebilir. Emdirme oranının etkisi irdelendiğinde ise gözenek boyut dağılım aralığı değişmemekle beraber, mezogözenek dağılımlarında belirgin farklılıklar görülmüştür. Sonuç olarak emdirme oranı ve karbonizasyon sıcaklığının azalması ile mikrogözenekliliğin arttığı söylenebilir.

Örneklerin yüzey kimyası hakkında fikir sahibi olabilmek adına FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda fosforik asitle aktivasyon ve mikrodalga ön işleminin, 3500 ile 1000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındaki fonksiyonel grupları büyük oranda azalttığı görülmüştür. Uygun koşullarda üretilen aktif karbon örneklerinin spektrumlarında fonksiyonel grupların çoğunlukla giderilerek yapıların çok daha kararlı bir hale geldiği görülmüştür. Sıcaklık etkisi incelendiğinde, farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların FTIR spektrumunda çok belirgin farklılıklar görülmemiştir. Emdirme oranı etkisi incelendiğinde ise farklı oranlarda üretilen aktif karbonların FTIR spektrumlarında yine belirgin farklılıklar gözlemlenmemiştir. Buradan da asitle etkileştirme oranının fonksiyonel gruplarda önemli bir değişikliğe yol açmadığı sonucu çıkarılabilir.

Mekanizmaya yönelik çalışmalar kapsamında ilgili örneklerin TGA-FTIR ve GC analizleri gerçekleştirilmiştir. TGA bozunma eğrilerinden orijinal çay atığının 100-500°C sıcaklık aralığında, fosforik asitle karıştırılmış ve mikrodalga ön işlemi görmüş çay atığı örneğinin 200-900°C sıcaklık aralığında bozunduğu gözlemlenmiştir.

Maksimum ağırlık kaybının olduğu sıcaklık aralığının, orijinal örneğinkinden oldukça farklı olduğu DTA eğrilerinden görülmektedir. Orijinal örneğe göre bozunma kademeli bir şekilde olmaktadır. Orijinal örnekte maksimum bozunma 340 °C civarında gözlenirken, fosforik asit ve mikrodalga etkileşimi sonucu bu bozunma 620 °C civarına kaymıştır. Kızılalık çekirdeği ise 25-700°C sıcaklık aralığında bozunmuştur. Çay atığı ile olan bu farklılığın biyokütlelerin yapılarında bulunan temel bileşenler selüloz, hemiselüloz, lignin ve kül içeriklerinin farklılığından kaynaklandığı bilinmektedir. Fosforik asitle karıştırılmış ve mikrodalga ön işlemi görmüş kızılalık çekirdeği örneğinin ise yaklaşık olarak 100-900°C aralığında bozunduğu görülmüştür. GC analizleri kapsamında da orijinal çay atığı ve kızılalık çekirdeğinden doğrudan, konvansiyonel yöntemle (fosforik asitle karıştırılıp mikrodalga ön işlemine tabi tutulmadan karbonize edilerek) ve belirlenen uygun koşullarda (450 °C, 2:1) gerçekleştirilen deneyler esnasında toplanan gazların analizi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen analizler birlikte yorumlanmış ve çeşitli parametrenin oluşan gazlara etkisi yorumlanmıştır. Yapılan GC analizleri sonucunda, biyokütlelerde genel olarak karbonizasyon işlemi sırasında su buharı dışında karbondioksit, metan, etan, propan 4 temel gaz ürününün oluştuğu ve fosforik asidin karbonizasyon işlemi sırasında katalizleyici bir etkiye sahip olduğu ve erken bozunmaya yol açtığı saptanmıştır. Bunun yanı sıra mikrodalga ön işlemi sırasında kayda değer miktarda gaz ürününün uzaklaştığı ve karbonizasyon sıcaklığı olarak belirlenen 450 °C’de 1 saat bekleme sonunda pirolitik tepkimelerin büyük oranda tamamlandığı tespit edilmiştir.

Ayrıca sularda önemli kirlikliklere yol açan metilen mavisi ve triklor fenolün uygun koşullarda üretilen aktif karbonlar ile adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonların adsorplama kapasiteleri saptanmış ve adsorpsiyon mekanizmaları belirlenmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyonunda, CA-MW-450°C aktif karbonunun Freundlich modeline, KC-MW-450°C aktif karbonunun ise Langmuir adsorpsiyon modeline uyduğu belirlenmiştir. Yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcı kütlesine adsorplanan metilen mavisi miktarı ( $C_m^s$ ) KC-MW-450°C aktif karbonunda 319,1 mg/g değerinde iken CA-MW-450°C aktif karbonuna 288,4 mg/g değerindedir. Ayrıca KC-MW-450°C aktif karbonunun adsorplama kapasitesinin daha yüksek olduğu, CA-MW-450°C aktif karbonunun ise adsorpsiyon şiddetinin daha yüksek olduğu

görülmüştür. TCP adsorpsiyonunda ise, CA-MW-450°C ve KC-MW-450°C aktif karbonundan elde edilen eğrilerin Freundlich adsorpsiyon modeline uyduğu belirlenmiştir. Her iki örneğin de yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcı kütlesine adsorplanan TCP miktarının ( $C_m^s$ ) yaklaşık aynı değerde (670 mg/g) olduğu görülmüştür. CA-MW-450°C aktif karbonunun adsorplama kapasitesinin daha yüksek olduğu, KC-MW-450°C aktif karbonunun ise adsorpsiyon şiddetinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- Adinata, D., Daud, W.M.A.W. and Aroua, M.K. 2007. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with  $K_2CO_3$ . *Biosource Technology*, Vol. 98, pp. 145-149.
- Anonymous. 2007. ASTM E1755-01: Standard Test Method for Ash in Biomass.
- Anonymous. 2008. TAPPI T-244 CM-99: Acid-insoluble ash in wood, pulp, paper, and paper board.
- Anonymous. 1990. TS 1561: Çay - Öğütülmüş Numunenin Hazırlanması ve Kuru Madde Tayini.
- Anonymous.1990. TS 1564: Çay-Toplam Kül Tayini.
- Anonymous. 2010. Web sitesi: <http://www.turkchemonline.com/index.php/nihai-urun/164-aktif-karbon-ve-ozellikleri>, Erişim tarihi: 27.12.2010
- Anonymous. 2010.Web sitesi: <http://web.deu.edu.tr/fmd/s18/18-03.pdf>, Erişim tarihi: 27.12.2010
- Anonymous. 2010. Web sitesi: [www.kuraraychemical.com/Applications/applications](http://www.kuraraychemical.com/Applications/applications) , Erişim tarihi: 27.12.2010
- Anonymous. 2011. Web sitesi: <http://www.chemfinder.cambridgesoft.com>, Erişim tarihi: 24.01.2011
- Anonymous. 2011. Web sitesi: <http://www.jhu.com>, Erişim tarihi: 04.06.2011
- Barrett, E.P., Joyner, L.G. and Halenda, P.H. 1951. The determination of pore volume and area distribution in porous substances: I. Computation from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 73, pp.373.
- Brunauer S., Emmett P. H. and Teller E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 60, pp. 309.
- Budinova, T., Ekinçi, E., Yardim, F., Grimm, A., Björnbom, E., Minkova, V. and Goranova, M. 2006. Characterization and application of activated carbon produced by  $H_3PO_4$  and water vapor activation. *Fuel Process Tech.*, Vol. 87(10), pp. 899–905.
- Cao, Q., Xie, K. , Lv, Y. and Bao, W. 2006. Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob. *Bioresource Technology*, Vol. 97, pp. 110-115.
- Cheremisinoff, P.N. 1978 *Carbon adsorption handbook*, Vol. 1, pp. 100-500.
- Chuah, T.G., Jumariah, A., Azni, I., Katayon, S. and Thomas Choong, S.Y. 2005. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*, Vol. 175, pp. 305-316.

- Crini, G. 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*, Vol. 97, pp.1061-1085.
- Crofcheck, C., Montross, M.D., Berkovich, A. And Andrews, R.2005. [The effect of temperature on the mild solvent extraction of white and red oak](#) *Biomass and Bioenergy*, Vol. 28, pp. 572-578.
- Demirbas, A. 2001. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, Vol. 42, pp. 1357-1378.
- Demirbas, A. and Kucuk, M.M. 1997. [Biomass conversion processes](#). *Energy Conversion and Management*, Vol. 38, pp.151-165.
- Do, D.D., Nguyen, C. and Do, H.D. 2001. Characterization of micro-mesoporous carbon media. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 187-188, pp. 51-71.
- Duclaux, L., Benderdouche, N., Reinert, L., Millière, L. and Benadjemia, M. 2011. Preparation characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves. *Fuel Processing Technology*, Vol. 92, pp. 1203-1212.
- Duda, J.T., Jagiello, L., Jagiello, J. and Milewska-Duda, J. 2007. Complementary study of microporous adsorbents with DFT and BET. *Applied Surf. Sci.*, Vol. 253 (13), pp. 5616-5621.
- El-Hendawy, A.A. 2006. Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 252, pp. 287-295.
- Fan, J., Zhang, J., Zhang, C., Ren, L. and Shi, Q. 2011. Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solution onto activated carbon derived from loosestrife. *Desalination*, Vol. 267, pp. 139–146.
- Fierro, V., Torne-Fernandez, V. and Celzard, A. 2006. Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 92, pp. 243-250.
- Fierro, V., Muniz, G., Basta, A.H., El-Saied, H. and Celzard, A. 2010. Rice straw as precursor of activated carbons: Activation with ortho-phosphoric acid. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 181, pp. 27–34.
- Girgis, B.S. and El-Hendawy, A.A. 2002. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous and Mesoporous Mat.*, Vol. 52, pp. 105-117.
- Groscurth, H.M., Almeida, A., Bauen, A., Costa, F.B., Ericson, S.O., Giegrich, J.,

- Grabczewski, N., Hall, D.O., Hohmeyer, O., Jorgensen, K., Kern, C., Löfstedt, R., Mariano, J.S., Mariano, P.G.M., Meyer, N.I., Nielsen, P.S., Nunes, C., Patyk, A., Reinhardt, G.A., Calle, F.R., Scrase, I. and Widmann, B. 2000. Total costs and benefits of biomass in selected regions of the European Union. *Energy*, Vol. 25, pp. 1081-1095.
- Gua, J. and Lua, A.C. 2000. Preparation of activated carbon from oil-palm-stone chars by microwave induced carbon dioxide activation. *Carbon*, Vol. 38, pp. 1985-1993.
- Guo, J., and Lua, A.C. 2002. Textural and chemical characterizations of adsorbent prepared from palm shell by potassium hydroxide impregnation at different stages. *Colloid. Interf. Sci.* Vol. 254, pp. 227–233.
- Guo, X.J., Wang, S.R., Wang, K., Liu, Q. and Luo, Z.Y. 2010. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis. *J Fuel Chem Technol.*, Vol. 38 (1), pp. 42-46.
- Hared, I.A., Dirion, J.L, Salvador, S., Lacroix, M. And Rio, S. 2007. Pyrolysis of wood impregnated with phosphoric acid for production of activated carbon: Kinetics and porosity development studies. *J.Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol. 79, pp.101-105.
- Hashem, A., Akasha, R.A., Ghith, A. and Hussein, D.A. 2007. Adsorption based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: a review, *Energy Edu.Sci.Technol.*, Vol. 19, pp. 69-86.
- Hameed, B.H., Tan, I.A.W. and Ahmad, A.L. 2008. Adsorption isotherm, kinetic Modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, Vol.144, pp.235–244.
- Huang, Y.F., Kuan, W.H., Lo, S.L. and Lin, C.F. 2010. Hydrogen-rich fuel gas from rice Straw via microwave-induced pyrolysis, *Bioresource Technology*, Vol. 101, pp. 1968–1973.
- Jagiello, J. and Thommes, M. 2004. Comparison of DFT characterization methods based on N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> adsorption applied to carbons with various pore size distributions. *Carbon*, Vol. 42, pp. 1227-1232.
- Jagtøyen, M. and Derbyshire, F. 1998. Activated carbon from yellow poplar and white oak by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. *Carbon*, Vol. 36 (7-8), pp.1085-1097.
- Jimenez, L., Bonilla, J.L. and Ferrer, J.L. 1991. [Exploitation of agricultural residues as a possible fuel source](#). *Fuel*, Vol. 70, pp. 223-226.
- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1971, Vol 1, pp. 100-300.
- Klass, D.L. 1998. Biomass for Renewable Energy. *Fuels and Chemicals*, pp. 29-50.

- Lafi, W.K. 2001. Production of activated carbon from acorns and olive seeds. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 20, pp. 57-62.
- Liu, Q.S., Zheng, T., Wang, P. and Gua, L. 2010. Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation. *Industrial Crops and Products*, Vol. 31, pp. 233-238.
- [Lowell](#), S., [Shields](#), J.E., [Thomas](#), M.A. and [Thommes](#), M. 2006. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Springer
- Masson, J.F. 2008. Brief Review of the Chemistry of Polyphosphoric Acid (PPA) and Bitumen , *Energy Fuels*, Vol. 22 (4), pp 2637–2640.
- Meier, D., Larimer, D.R. and Faix, O. 1986. [Direct liquefaction of different lignocellulosics and their constituents: 1. Fractionation, elemental composition](#) . *Fuel*, Vol. 65, pp. 910-915.
- 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*, Vol. 241, pp. 15-25.
- Nabais, J.M.V., Carrott, P.J.M., Carrott, M.M.L.R. and Menendez, J.A. 2004. Preparation and modification of activated carbon fibers by microwave heating. *Carbon*, Vol. 42, pp. 1315-1320.
- Nowakowski, D.J., Woodbridge, C.R. and Jones, J.M. 2008. Phosphorus catalysis in the pyrolysis behaviour of biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* , Vol. 83, pp. 197–204.
- Patnukao, P. and Pavasant, P. 2008. Activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark using phosphoric acid activation. *Bioresource Technology*, Vol. 99, pp. 8540–8543
- Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N. and Ismadji, S. 2008. Activated carbon from jackfruit peel waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal*, Vol.140, pp. 32-42.
- Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Alonso, A.M., Garcia, F.S. and Tascon, J.M.D. 2005. Surface chemistry of phosphorous containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon*, Vol. 43, pp. 2857-2868.
- Qian, Q., Machida, M. and Tatsumoto, H. 2007. Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation. *Bioresource Technology*, Vol. 98 (2), pp. 353-360.
- Rezzoug, S.A. and Capart, R. 2002. [Liquefaction of wood in two successive steps: solvolysis in ethylene-glycol and catalytic hydrotreatment](#). *Applied Energy*, Vol. 72, pp. 631-644 .



- Rosas, J.M., Bedia, J., Rodriguez-Mirasol, J. and Cordero, T. 2009. HEMP-derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid. *Fuel*, Vol. 88, pp. 19-26.
- Savova, D., Apak, E., Ekinci, E., Yardim, F., Petrov, N., Budinova, T., Razvigorova, M. and Minkova, V. 2001. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 21, pp. 133-142.
- Sawayama, S., Minowa, T. and Yokoyama, S.Y. 1999. Possibility of renewable energy production and CO<sub>2</sub> mitigation by thermochemical liquefaction of microalgae. *Biomass Bioenergy*. Vol. 17, pp. 33–99.
- Schröder, E., Thomauske, K., Weber, C., Hornung, A. and Tumiatti, V. 2006. Experiments on the generation of activated carbon from biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol. 79, pp. 106-111.
- Shen, J., Wang, X., Perez, M.G., Mourant, D., Rhodes, M.J. and Li, C. 2009. Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass. *Fuel*, Vol. 88, pp. 1810-1817.
- Shen, J., Zhu, S., Liu, X., Zhang, H. and Tan, J. 2010. The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis. *Energy Conversion and Management*, Vol. 51, pp. 983–987
- Shen, D.K. and Gu, S. 2009. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Biosource Technology*, Vol. 100, pp. 6496-6504.
- Snell, F.D., Hilton, C.L. and Ettore, L.S. 1973. *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, Vol. 17. Interscience Publishers.
- Stavropoulos, G.G. 2005. Precursor materials suitability for super activated carbons production, *Fuel Processing Technology*, Vol. 86, pp. 1165-1173.
- Streat, M., Patrick, J.W. and Camporro Perez, M.J. 1995. Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. *Water Research*, Vol. 29, pp. 467-472.
- Suarez-Garcia, F., Martinez-Alonso, A. and Tascon, J.M.D. 2002. A comparative study of the thermal decomposition of apple pulp in the absence and presence of phosphoric acid. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 75, pp. 375-383.
- Strelko, V., Streat, M. and Kozynchenko, O. 1999. Preparation, characterisation and Sorptive properties of polymer based phosphorus-containing carbon. *Reactive & Functional Polymers*, Vol. 41, pp. 245–253.
- Sudaryanto, Y., Hartono, S.B., Irawaty, W., Hindarso, H. and Ismadji, S. 2006. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *Bioresource Technology*, Vol. 97, pp.734-739.
- Tan, I.A.W., Ahmad, A.L. and Hameed, B.H. 2009. Fixed-bed adsorption performance of oil palm shell-based activated carbon for removal of 2,4,6-trichlorophenol. *Bioresource Technology*, Vol. 100, pp. 1494–1496.

- Tay, T., Ucar, S. and Karagoz, S. 2009. Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 165, pp. 481-485.
- Thring, R.W. and Breau, J. 1996. [Hydrocracking of solvolysis lignin in a batch reactor](#). *Fuel*, Vol. 75, pp. 795-800.
- Toles, C.A., Marshall, W.E., Johns, M.M., Wartelle, L.H. and McAloon, A. 2000. Acid-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. *Bioresource Technology*, Vol. 71, pp.87-92.
- Tseng, R. and Tseng, S. 2005. Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 287, pp. 428-437.
- Ustinov, E.A. and Do, D.D. 2004. Application of density functional theory to analysis of energetic heterogeneity and pore size distribution of activated carbons, *Langmuir*, Vol. 20, pp. 3791-3797.
- Ustinov, E.A., Do, D.D. and Fenelov, V.B. 2006. Pore size distribution analysis of activated carbons: Application of density functional theory using nongraphitized carbon black as a reference system. *Carbon*, Vol.44 (4), pp. 653-663.
- Wan, Y., Chen, P., Zhang, B., Yang, C., Liu, Y., Lin, X. And Ruan, R. 2009. Microwave-assisted pyrolysis of biomass: Catalysts to improve product selectivity. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol. 86, pp. 161-167.
- Wang, Y.-H. and Lin, S.-H. 2003. Juang R.-S. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 102, pp. 291-302.
- Williams, P.T. and Reed, A.R. 2006. Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 30, pp. 144-152.
- Yagmur, E., Ozmak, M. and Aktas, Z. 2008. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. *Fuel*, Vol. 87, pp. 3278-3285.
- Yaman, S., Sahan, M., Sesen, K. And Kucukbayrak, S.2000. [Production of fuel briquettes from olive refuse and paper mill waste](#) *Fuel Processing Technology*, Vol. 68, pp. 23-31.
- Yang, T. and Lua, A.C. 2003. Characteristics of activated carbons prepared from pistachio- nut shells by physical activation, *J. Colloid Interf. Sci.*, Vol. 267, pp. 408-417.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H. and Zheng, C. 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, Vol. 86, pp. 1781-1788.

- Yanik, J., Kornmayer, C., Saglam, M. and Yuksel, M. 2007. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. *Fuel Processing Technology*, Vol. 88, pp. 942-947.
- Yeganeh, M.M., Kaghazchi, T. and Soleimani, M. 2006. Effect of raw materials on properties of activated carbons. *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 29 (10), pp. 1247-1251.
- Yi-Min, W., Zeng-li, Z., Hai-bin, L. And Fang, H. 2009. Low temperature pyrolysis characteristics of major components of biomass. *J Fuel Chem Technol.*, Vol. 37 (4), pp. 427-432.
- Vargas, M.M.A., Cazetta, A.L., Kunita, M.H., Silva, T.L. and Almeida, V.C. 2011. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant Pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 168, pp. 722–730.
- Zuo, S., Yang, J., Liu, J. and Cai, X. 2009. Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material. *Fuel Processing Technology*, Vol. 90, pp. 994-1001.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı Tuğçe AKTAR

Doğum Yeri Ankara

Doğum Tarihi 28.07.1987

Medeni Hal : Bekar

Yabancı Dili İngilizce, Almanca, Fransızca

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Trabzon Kanuni Anadolu Lisesi, 2005

Lisans : Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, 2009

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

Kortek Mühendislik & Müşavirlik Tanıtım Ltd. 2011