

75384

TARIMSAL KAYNAKLI ATIKLARDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. İlknur ÇİÇEK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Haziran 1998

Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Haziran 1998

Tez Danışmanı : Prof. Dr. A. Nursen İPEKOĞLU *Nursen*

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN *Güldem*

Doç. Dr. Ayşegül MERİÇBOYU *Ayşegül*

HAZİRAN 1998

ÖNSÖZ

Aktif karbon, havasız ortamda karbon içeren bir hammaddenin ısıtılması (karbonizasyonla), ele geçen kömürleşmiş yapının daha gözenekli bir hale gelebilmesi için aktivasyon işlemine tabi tutulmasıyla elde edilen adsorbandır. 300-1500 m²/gr arasında değişen yüzey alan değerlerine sahiptir. Adsorblama özellikleri hammaddeye ve üretimi esnasında uygulanan proses şartlarına bağlıdır. En önemli sıvı faz uygulama alanı içme suyu ve atık su arıtımındaki kullanımıdır. Gaz faz uygulamaları arasında gaz ayrımı ve saflaştırılması, hava temizlenmesi verilebilir.

Gıda işleme proseslerinden ortaya çıkan katı atıklardan olan fıstık (yer fıstığı) kabuğu, ceviz kabuğu ve ülkemizde kullanılmı alanı pek fazla olmayan çöven köklerinden aktif karbon üretimine çalışılmış böylelikle de hem katı atık değerlendirilmiş hem de pekçok uygulama alanı olan aktif karbon üretimine gidilmiştir.

Tarımsal kaynaklı atıklardan aktif karbon üretimi konulu tez çalışması boyunca pekçok konuda beni yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen hocam Sn. Prof. Dr. A. Nursen İPEKOĞLU'na deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Kim. Yük. Müh. Y.Volkan ARINCI, Kim. Yük. Müh. Ebru APAK'a, Metalurji Yük. Müh. Kürşat KAZMACI ve Dr. Gültekin GÖLLER'e teşekkürlerimi borç bilirim.

Yaşantımın her döneminde maddi ve manevi desteğini her zaman hissettiğim sevgili aileme özellikle çok teşekkür ederim.

İstanbul, Haziran 1998

İlknur ÇİÇEK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	II
ŞEKİL LİSTESİ	V
TABLO LİSTESİ	VII
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
BÖLÜM 1 GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2 AKTİF KARBON	2
2.1. Aktif Karbonun Tarihçesi	2
2.2. Aktif Karbonun Fiziksel ve Kimyasal Mikroyapısı	3
2.2.1. Basit Mikrokristal Yapı	3
2.2.2. Gözeneklilik (Porozite)	5
2.2.3. Aktif Karbonun Kimyasal Yapısı	7
2.2.3.1. Aktif Karbonunda Yüzey Oksit Gruplarının Varlığı	7
2.2.3.2. Aktif Karbonunda Mineral Madde İçeriği	8
2.3. Aktif Karbonun Özellikleri	9
2.3.1. Aktif Karbonun Fiziksel ve Mekanik Özellikleri	9
2.3.2. Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri	10
2.3.3. Aktif Karbonun Adsorbsiyon Özellikleri	10
2.4. Aktif Karbonun Fiziksel Formları	12
2.5. Aktif Karbon Üretimi	13
2.5.1. Piroliz	14
2.5.2. Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi	17
2.5.3. Termal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi	18
2.6. Aktif Karbonun Uygulama Alanları	23
2.6.1. Sıvı Faz Uygulama Alanları	23
2.6.2. Gaz Faz Uygulama Alanları	27
2.7. Kullanılan Tarım Atıkları Hakkında Bilgi	28
2.7.1. Yer Fıstığı (Peanut = Arachis Hypogaea)	28
2.7.2. Ceviz (Walnut)	29
2.7.3. Çöven Kökü (Gypsophila Bicolor Roots)	29

BÖLÜM 3	AKTİF KARBON ÜRETİMİ ÜZERİNE DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR	30
3.1.	Tarımsal Atıklardan Aktif Karbon Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalardan Bazı Örnekler	30
3.2.	Kömürden Aktif Karbon Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalardan Bazı Örnekler	33
BÖLÜM 4	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	36
4.1.	Kullanılan Hammaddeler	37
4.2.	Kullanılan Kimyasallar	37
4.3.	Deneylerde Kullanılan Cihazlar	37
4.4.	Hammadde Hazırlanması	38
4.5.	Modifiye Heinze Retortunda Yapılan Deneyler	38
4.6.	Aktif Karbonda Yapılan Analizler	40
4.6.1.	Aktif Karbonda İyot Sayısı Tayini	40
4.6.2.	Aktif Karbonda Mineral Madde Tayini	41
4.6.3.	Aktif Karbonda Fenol Sayısı Tayini	41
4.6.4.	Fourier Transform-Infrared Spectrometry (FTIR)	41
4.6.5.	Elektron Mikroskopu	42
4.6.6.	Yüzey Alan Ölçümü (BET)	42
4.7.	Fıstık (Yer Fıstığı) Kabukları İle Yapılan Deneyler	42
4.8.	Çöven Kökleriyle Yapılan Deneyler	44
4.9.	Ceviz Kabuklarıyla Yapılan Deneyler	46
4.10.	Çöven Köküyle $ZnCl_2$ Kullanılarak Yapılan Deney	48
4.11.	FTIR Grafikleri	48
4.12.	Elektron Mikroskop Resimleri	56
BÖLÜM 5	SONUÇLAR	62
	KAYNAKLAR	66
	ÖZGEÇMİŞ	70

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil	2.1.Grafitik Tabakaların Düzeni	4
Şekil	2.2.Granül Aktif Karbonun Gözenek Yapısı	6
Şekil	4.1.Modifiye Heinze Retortu	36
Şekil	4.2.Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Sabit Yataklı Isıtma Sistemi	38
Şekil	4.3.H ₃ PO ₄ 'ün Aktivasyon Maddesi Olarak Kullanıldığı Deneylere Ait Akım Şeması	39
Şekil	4.4.Fıstık Kabuklarından Elde Edilen Aktif Karbonların İyot Sayısı,Fenol Sayısı ve Mineral Madde İçeriğinin Zamana Göre Değişimi	43
Şekil	4.5.Çöven Köklerinden Elde Edilen Aktif Karbonların İyot Sayısı,Fenol Sayısı ve Mineral Madde İçeriğinin Zamana Göre Değişimi	45
Şekil	4.6.Ceviz Kabuğuyla Yapılan Deneylerden Elde Edilen Aktif Karbonların İyot Sayısı ve Mineral Madde İçeriğinin Sıcaklığa Göre Değişimi	47
Şekil	4.7.Deneylerde Kullanılan Hammaddelerin FTIR Grafikleri	50
Şekil	4.8.Fıstık Kabuklarından Elde Edilen Aktif Karbonlara Ait FTIR Grafikleri	51
Şekil	4.9.Çöven Kökünden Elde Edilen Aktif Karbonlara Ait FTIR Grafikleri	52
Şekil	4.10.Çöven Kökünden Elde Edilen Aktif Karbonlara Ait FTIR Grafikleri	53

Şekil	4.11. Çöven Kökünden Elde Edilen Aktif Karbonlara Ait FTIR Grafikleri	54
Şekil	4.12. Ceviz Kabuklarından Elde Edilen Aktif Karbonlara Ait FTIR Grafikleri	55
Şekil	4.13. Aktivasyon Kimyasalı Olarak $ZnCl_2$ Seçilerek Çöven Kökünden Elde Edilen Aktif Karbona Ait FTIR Grafiği	55
Şekil	4.14. Fıstık Kabuklarından 500 °C Aktivasyon Sıcaklığında ve 90 Dakikalık Aktivasyon Süresinde Elde Edilen Aktif Karbona Ait Elektron Mikroskop Resimleri	56
Şekil	4.15. Çöven Kökünden 300 °C Aktivasyon Sıcaklığında ve 30 Dakikalık Aktivasyon Süresinde Elde Edilen Aktif Karbona Ait Elektron Mikroskop Resimleri	58
Şekil	4.16. Çöven Kökünden 400 °C Aktivasyon Sıcaklığında ve 90 Dakikalık Aktivasyon Süresinde Elde Edilen Aktif Karbona Ait Elektron Mikroskop Resimleri	59
Şekil	4.17. Çöven Kökünden 500 °C Aktivasyon Sıcaklığında ve 90 Dakikalık Aktivasyon Süresinde Elde Edilen Aktif Karbona Ait Elektron Mikroskop Resimleri	60
Şekil	4.18. Ceviz Kabuklarından 300 °C Aktivasyon Sıcaklığında ve 90 Dakikalık Aktivasyon Süresinde Elde Edilen Aktif Karbona Ait Elektron Mikroskop Resimleri	61

TABLO LİSTESİ

Tablo	2.1. Aktif Karbonun Fiziksel ve Mekanik Özellikleri	9
Tablo	2.2. Tipik Granül Aktif Karbonun Özellikleri	13
Tablo	2.3. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılabilen Başlıca Hammaddeler	14
Tablo	2.4. Aktivasyon Kimyasalları	17
Tablo	2.5. Aktif Karbon Kullanımıyla Erime Noktaları İyileştirilen Bazı Organik Bileşikler	24
Tablo	2.6. Suda Karşılaşılan Fiziksel ve Kimyasal Problemler ve Uygulanan Yöntemlerin Başarıları.	26
Tablo	4.1. Tüm Deneylere Ait Toplu Sonuçlar	49
Tablo	5.1. $ZnCl_2$ / Badem Kabukları = 0.25, Aktivasyon Süresi = 2 Saat İçin Sıcaklığın Etkisi	63
Tablo	5.2. H_3PO_4 / Çöven Kökü = 0.15, Aktivasyon Süresi = 90 Dakika İçin Sıcaklığın Etkisi	63
Tablo	5.3. Bazı Ticari Aktif Karbonların Özellikleri	64

ÖZET

Günümüzde içme suyu ve atık su arıtımındaki uygulamalarından, gıda endüstrisindeki kullanımına, gaz saflaştırma ve ayırmadan, hava kirliliğinin engellenmesi amacıyla kullanımına kadar birçok alanda karşımıza iyi bir adsorban madde olarak aktif karbon çıkar. 300-1500 m²/gr yüzey alan değerlerine sahip olabilen bu adsorban, karbon kökenli hemen hemen her maddeden üretilmektedir. Bu çalışmada gıda işleme proseslerinden katı atık olarak çıkabilecek fıstık (yer fıstığı) kabukları ve ceviz kabuklarının yanısıra çöven kökleriyle de aktif karbon üretimine gidilmiştir. Bu amaçla hammaddeler kimyasal madde (H₃PO₄) varlığında karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerine tabi tutulmuşlardır. Elde edilen ürünlerin iyot sayısı, fenol sayısı, mineral madde içeriğini tespit etmek amacıyla gerekli analizler yapılmış ve çöven köklerinden elde edilen bazı aktif karbonların BET yüzey alanı ölçülmüştür.

PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM AGRICULTURAL BY-PRODUCTS

SUMMARY

The element carbon exists in three allotropic modifications, amorphous carbon, graphite, and diamond, which are employed industrially. In general, carbon is chemically inert and is infusible at atmospheric pressure. Carbon is an extremely versatile element in its use fullness to man. Its utilization is growing enormously. The helpfulness of carbon is apparent only when we single out the many phases of our every day living where this adaptable element is essential in the black pigment of the ink of books and newspaper, in pencils, as the black colour in many paints: as a strengthening and toughening constituent of rubber tires, tubes etc.

Non fabricated industrial carbon is represented by lampblack, carbon black, activated carbon, graphite and industrial diamonds. Activated carbon is amorphous carbon that has been treated with steam and heat until it has a very great affinity for adsorbing many materials.

Activated carbons can be made from a variety of carbonaceous materials including:

- Biomass: wood, coconut shells, walnut shells, peach kernels, rice hulls,
- Fossilized plant matter: peat, lignite, all ranks of coal,
- Industrial products and wastes; petroleum coke, pulp mill residue, waste tyres.

Activated carbons are employed in diverse applications such as purification, contact media and chemical recovery. Their significance is increasing driven by environmental issues.

Applications of Activated Carbon

1. Adsorbent in military and industrial gas masks and other devices,
2. Recovery of gasoline from natural gas,
3. Recovery of benzol from manufactured gas,
4. Recovery of solvents vaporized in industrial processes such as manufacture of rayon, rubber products, artificial leather, transparent wrappings, film, smokeless powder, and plastics, and in rotogravure printing, dry cleaning of fabrics, degreasing of metals, solvent extraction, fermentation, etc,
5. Removing impurities from gases such as hydrogen, helium, acetylene, ammonia, carbon dioxide, and carbon monoxide,
6. Removing organic sulfur compounds, H_2S , and other impurities from manufactured and synthesis gas (usually impregnated with either Li or Cu salts),
7. Removing odors from air in air conditioning, stench abatement, etc,
8. Absorbing radioactive emanations from nucleonic reactors for the time sufficient so that the decay is completed while still trapped in the activated carbon bed.

Decolorizing and purifying liquids (decolorizing carbon)

1. Refining of cane sugar, beet sugar, glucose, and other sirups,
2. Refining oils, fats and waxes such as cottonseed oil, coconut oil,
3. Removing impurities from food products such as gelatin, vinegar, cocoa butter, pectin, fruit juices, and alcoholic beverages,
4. Removing impurities from pharmaceutical and other chemical products, including acids,
5. Water purification-removal of taste, odor, and color,
6. Removing impurities from used oils, dry-cleaning solvents, electroplating solutions, sirups, etc,
7. Removal of metals from solution-silver, gold, etc.

Catalyst and catalyst support (gas-adsorbent carbon)

1. Support for $HgCl_2$ catalyst for manufacture of vinyl chloride,
2. Support for zinc acetate catalyst in the manufacture of vinyl acetate,
3. Manufacture of phosgene,
4. Carrier of hydrogenation catalysts, etc.

Medicine

1. Internal medicine for adsorption of gases, toxins, and poisons,
2. Administering adsorbent medicinals,
3. External adsorbent for odors from ulcers and wounds.

Activated carbon is seeing increased utilization worldwide for environmental applications and water purification. with the estimated 300 million-kg annual production increasing at about 4% annually. Approximately 60% of activated carbon used in the U.S.A is produced from coal, 20% from coconut shells, and the remaining 20% from wood and other biomass sources.

Activation is generally a two stage process: The first stage consists of carbonization under reducing conditions below 600°C or simultaneous carbonization and chemical activation by impregnation with dehydrating agents such as zinc chloride (ZnCl_2) and phosphoric acid (H_3PO_4) between 400 and 700°C. Materials for activation are shown in Table 1.

Table 1 Materials For Activation

Materials for activation	
Boric acid	Phosphoric acid
Calcium hydroxide	Potassium carbonate
Calcium chloride	Potassium sulfide
Calcium	Potassium thiocyanate
Chlorine	Sodium hydroxide
Cyanides	Sodium phosphate
Dolomite	Sodium sulfate
Ferric chloride	Sulphur
Manganese chloride	Sulphur dioxide
Manganese dioxide	Sulphuric acid
Manganese sulfate	Zinc chloride
Nitric acid	

Both the nature of the materials and the method of activation have a strong influence on the resulting activated carbons. Ligninocellulosic materials such as fruit shells proved to be excellent materials for the production of activated carbons. High-quality activated carbons produced from these materials are capable of adsorbing either from gas or liquid phase.

The main purpose of this research is the manufacture of activated carbon, which has an enormous economical value, from agricultural by-products (peanut, walnutshells) and *Gypsophila bicolor* roots.

Activation was carried out by the chemical activation method. Raw materials is impregnated with an activating reagent solution and heated up afterward to different temperatures in an inert atmosphere. In this study, 85% H_3PO_4 solution was added at a constant rate. Impregnation ratio is selected to be %15. The shell-acid slurry was heated over 1 hour to 200°C in a stainless steel reactor under flowing nitrogen at atmospheric pressure, and held at this temperature for 20 min, after the slurry was heated to final heat treatment temperature. Experimental study of the production of activated carbon from agricultural by-products in a fixed bed system is shown Figure 1. After the second stage heat treatment, the solid products were leached with distilled water to pH 7. Finally, the solid products were dried at 110°C over night before further analysis.

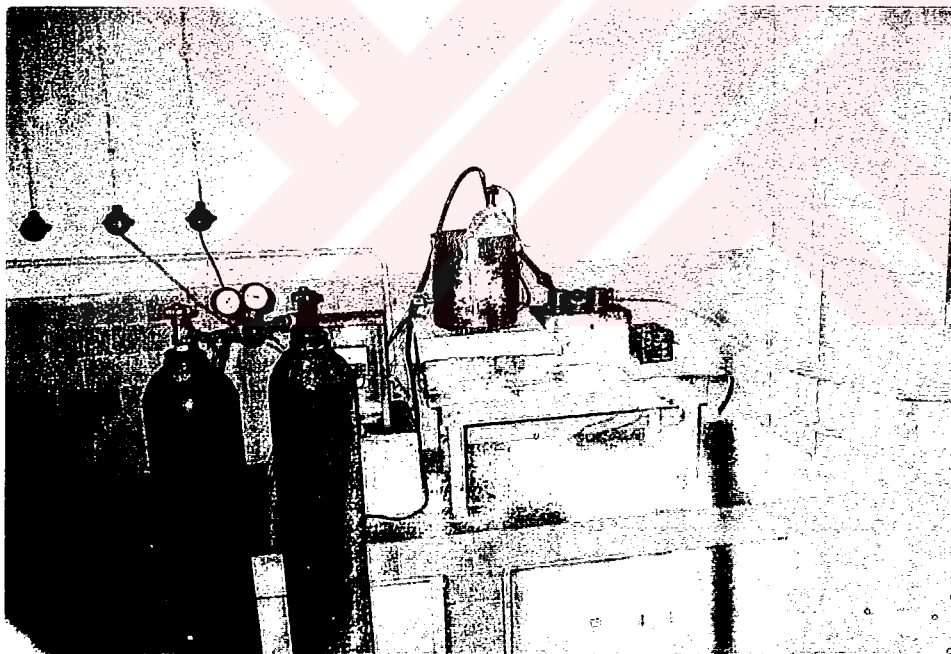


Figure 1 Fixed Bed System

These analysis are

1. Determination of surface area by iodine number,
2. Phenol number ,

3. Ash contents,
4. Fourier-Transform-Infrared Spectrometry,
5. Electron microscopy,
6. BET surface area.

The low temperature stage is employed to lower the allow time necessary for full penetration of the phosphoric acid into the structure, and also the reactions are considered to influence the properties of the final carbon product.



BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

Karbon, endüstride oldukça fazla kullanım alanına sahip bir elementtir ve her yıl kullanım alanı sürekli artmaktadır. Günlük yaşantımızda gazete, dergi ve kitapların mürekkebinde siyah pigment olarak, otomobil boyalarının siyah rengine otomobil lastiklerinde ve daha pekçok yerde karşımıza çıkar.

Aktif karbon, pekçok maddeyi adsorblama eğilimine sahip oluncaya kadar karbonizasyon, aktivasyon gibi bazı ön işlemlere tabi tutulmuş, amorf bir karbondur. Günümüzde pek çok uygulama alanı bulunmaktadır. Bunların en önemlisi gıda endüstrisi ve atık su arıtımındaki uygulamalarıdır.

Karbon içeren hemen hemen her madde aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır. Bunlar arasında en çok bilinenleri, odun, kömür, petrol, hindistan cevizi kabukları, fındık ve ceviz kabuğu ile meyva çekirdekleridir.

Gıda sektöründe hammaddelerin işlenmesi esnasında çıkabilen atıklardan aktif karbon üretimi gerçekleştirilebilir. Bu çalışmada kimyasal aktivasyonla (H_3PO_4 kullanılarak) fıstık ve ceviz kabukları ile bugüne kadar hiç çalışılmamış bir hammadde olan çöven otunun köklerinden aktif karbon üretimine gidilmiştir. Aktivasyon sıcaklığı ve süresi incelenen parametrelerdir. Elde edilen ürünlerin, iyot sayısı, fenol sayısı ve mineral madde içeriği tespit edilmiş, çöven otunun kökünden elde edilen aktif karbonların bazılarının yüzey alanı ölçülmüştür.

BÖLÜM 2

AKTİF KARBON

2. 1. AKTİF KARBONUN TARİHÇESİ

Karbon, endüstrinin pekçok kolunda çeşitli formlarda kullanılmaktadır. Endüstriyel alanda kullanılan karbonların pekçoğu kömür, petrol, odun gibi karbon kökenli maddelerden üretilmektedir. Örneğin karbon siyahı, yüksek oranda karbon içerikli organik maddelerin havalı ortamda kısmi yakılmasıyla üretilir. Karbon içeriği % 90 – 98 arasındadır. Üretim yöntemine göre gözenekli yada gözeneksiz olabilir.

Bir başka çeşit karbon ise karbon içerikli hammaddenin uçucu komponentlerinin uzaklaştırılması sonucu elde edilir ve yapıları gözeneklidir. Bu tip karbona da aktif karbon denilmektedir. Gözenek yapısı üretim yöntemine bağlı olarak geliştirilmektedir [1].

1811 yılında Figuiet'in, kömürün pirolizlenmesi sonucunda ele geçen Char'ı şeker içeren çözeltilerin safsızlıklarının giderilmesinde kullanması aktif karbon üretimi amacıyla pek çok laboratuvar çalışmalarının başlamasına neden olmuştur. İlk toz aktif karbon, Avrupa'da 1909 yılında üretilmiştir. Amerikalılar ise 1913 yılında ürettikleri ilk aktif karbonu şeker endüstrisinde kullanmışlardır. Ancak Birinci Dünya Savaşı'na kadar aktif karbon çok fazla ilgi çekmemiştir. Savaş esnasında, halka; zehirli gazlardan korunabilmeleri amacıyla aktif karbon içeren gaz maskeleri verilmiştir. Şeker saflaştırma işleminde kullanılmak üzere geliştirilmiş toz aktif karbon, bu tip bir kullanım için uygun olmadığından gaz adsorblayıcı karbon geliştirilmeye başlanmıştır. Bu tarihlerde artmaya başlayan aktif karbon kullanımlarında, düşük yoğunluklu aktif karbon sıvı faz saflaştırma işlemlerinde, yüksek yoğunluklu aktif karbon ise gaz ve buhar adsorbsiyonunda kullanılmıştır [2].

Gazlardan ve sıvılardan istenmeyen safsızlıkların aktif karbonla uzaklaştırılması adsorbsiyonla söz konusudur. Adsorbsiyon fiziksel adsorbsiyon ve

kimyasal adsorbsiyon olarak ikiye ayrılmaktadır. Karbon yüzeyinde Wan der Walls kuvvetlerinin zayıflamasıyla safsızlıkların tutulması olayında fiziksel adsorbsiyon sözkonusu olmasına rağmen, kimyasal adsorbsiyonda kuvvetler yüzey üzerindeki aktif bölgelerde daha güçlüdür.

Üretilen aktif karbonların çok büyük bir kısmı, üretim proseslerinin bir sonucu olarak ve hammaddelerden gelen bir özellik olarak gözenekler içerir. Üretim sonrası, başlangıçtaki gözenekler geliştirilebilir veya kimyasal ve ısı işlemler sonucu yeni gözenekler oluşturulabilir. Yüksek adsorbsiyon kapasitesi sağlamak için geniş spesifik bir yüzey alan tercih edilir, ancak bu da adsorbsiyon yüzeyleri arasında küçük boyutlu gözeneklerin sayısının artışı kaçınılmaz hale getirir. Mikropor büyüklüğü adsorblanacak moleküllerin adsorbsiyon yüzeyine kolaylıkla girip giremeyeceğini saptar. Bu yüzden gözenek büyüklüğü, adsorban maddelerin adsorbsiyon kabiliyetlerinin karakterizasyonunda çok önemli bir özelliktir [3].

Çeşitli hammaddelerden elde edilen aktif karbonların yüzey alanı 300 – 1500 m²/gr arasındadır. Bu değer azot adsorbsiyonu ile saptanır. Ancak organik bileşiklerin adsorbsiyonu için uygun yüzey alan tanımlamasında garantili bir yöntem değildir, çünkü organik bileşikler azot molekülünden daha büyüktür.

Aktif karbonun verimi, içine girilebilir yüzey alana ve kimyasal adsorbsiyonun olduğu yüzeydeki aktif alanların varlığına bağlıdır [1].

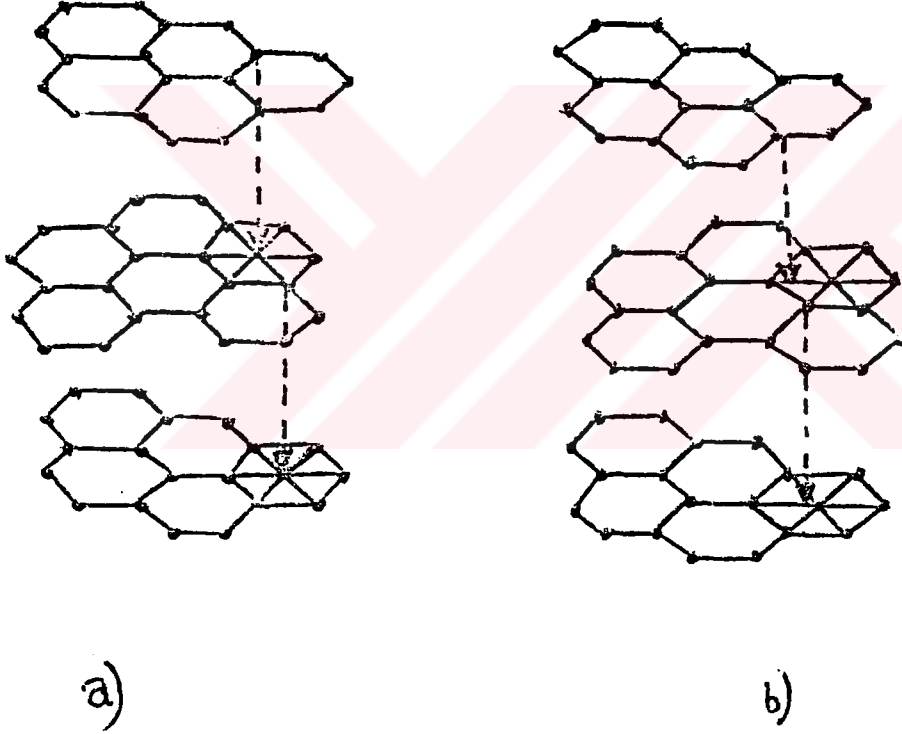
2. 2. AKTİF KARBONUN FİZİKSEL ve KİMYASAL MİKROYAPISI

2. 2. 1. Basit Mikrokristal Yapı

Aktif karbon, özellikleri ve yapısı az çok grafit benzeyen karbon kökenli bir maddedir. Karbon atomlarının altıgen yapı oluşturmak için düz tabakalardan meydana gelen yapısına grafit denir. Tek bir düzlem tabakada karbon atomları arasındaki mesafe 1,42 Å⁰, tabakalar arası mesafe ise 3,35 Å⁰ dur.

X – ışınları analizine göre, aktif karbon yapısı hakkında iki öneri mevcuttur. Bunlardan bir tanesi, yapının basit kristaller halinde kabul edildiği oluşumdur.

Grafitten biraz farklı olarak, paralel düzlemler (tabakalar) dikey eksen üzerinde mükemmel bir şekilde çakışmazlar, yani bir tabakanın diğeri üzerindeki açılal konumu rastgele ve düzensizdir. Şekil 2.1'de grafitik tabakaların düzeni gösterilmiştir. Bu çeşit bir düzenleme turbostatik yapı olarak adlandırılır. Bu basit kristallerin oryantasyonu tamamıyla rastgeledir. Bu özellikler karbonizasyon sıcaklığıyla yakından ilgilidir.



Şekil 2.1. Grafitik Tabakaların Düzeni

- a) Düzenli (grafit)
- b) Düzensiz (aktif karbon)

Diğeri bir tip yapı, karbon altıgenlerinin çapraz bağı uzay kafesi (cross-linked space lattice) halindedir. Bu yapı hetero atomlarla kararlı hale getirilir [1].

2. 2. 2. Gözeneklilik (Porozite)

Aktivasyon prosesi boyunca, elementel (basit) kristaller arasındaki boşluklardan çeşitli karbonil gruplar temizlenir, basit kristallerin grafitik tabakalarındaki karbon uzaklaştırılır ve organize olmayan karbon yapısı oluşur. Meydana gelen delikler gözenek olarak adlandırılır. Aktif karbonda gözeneklerin bazıları büzülmüş girişli (ink-bottle shaped) bazıları iki ucu açık veya bir ucu kapalı kapiler, bazıları da tabakalar arasında az çok düzenli yarıklar şeklindedir. Seçilen bir hammaddeden üretilecek aktif karbonda gözeneklerin şeklini ve oranını saptamak oldukça zordur. Aktif karbonun gözenek yarıçapı hesaplanırken bu gözeneklerin gerçek şekli ihmal edilir ve iki yaklaşımda bulunulur. Bunlar gözeneklerin ya şişe (ink-bottle shaped) model ya da silindirik kapiler şeklinde olduğu kabulüdür [1].

Aktif karbon, efektif yarıçapları belirli değerler arasında olan birkaç çeşit gözeneğe sahiptir.

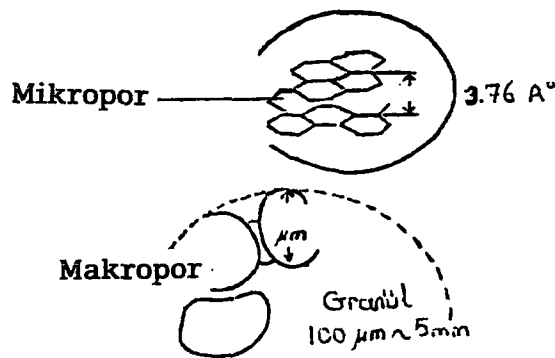
Mikroporlar, Dubinin'nin sınıflandırılmasına [1] göre, kapiler kondenzasyonun meydana gelmediği, relatif basınçla önceden doldurulmuş gözeneklerin olduğu ve adsorbsiyon izotermelerinde histerizislerin görüldüğü oldukça küçük boyutlara sahip gözeneklerdir. Bu kritere göre, mikroporların yarıçapı $10 \text{ \AA}$ 'den daha küçüktür. Aktif karbonda, mikropor hacmi 1 gr. adsorban için $0.15-0.5 \text{ cm}^3/\text{gr}$ ve genellikle yüzey alanı, toplam yüzey alanının %95'i dir. Bununla beraber pekçok sınıflamada kesin olarak yarıçapı $2 \text{ \AA}$ 'den daha küçük olan ve submikropor olarak adlandırılan bir tanımlama da söz konusudur. Bu gözeneklerde ise adsorbsiyon tamamıyla dönüşümsüz kabul edilir.

Mezoporlar, Dubinin'nin sınıflandırılmasına [1] göre, kapiler kondenzasyonla meydana gelir ve adsorbsiyon izotermelerinde histerizler görülür. Mezoporların yarıçapı $10-250 \text{ \AA}$ arasındadır. Aktif karbonda, mezopor hacmi 1 gr. adsorban için $0.02-0.10 \text{ cm}^3/\text{gr}$ 'dır ve yüzey alanı toplam yüzey alanının %5'ini oluşturur. Ancak hacmi $0.3-0.85 \text{ cm}^3/\text{gr}$ arasında ve yüzey alanı $260 \text{ m}^2/\text{gr}$ veya daha fazla olan mezopor yapısına sahip aktif karbonlar üretilmektedir.

Dubinin'in sınıflandırılmasına [1] göre yarıçapı $250 \text{ \AA}$ 'den daha büyük olan ve kapiler kondenzasyonla doldurulmayan gözeneklere ise makropor denilmektedir. Genelde aktif karbonda makroporların yarıçapı $5000-20000 \text{ \AA}$ arasındadır. 1 gr adsorban için makropor hacmi $0,2-0,5 \text{ cm}^3/\text{gr}$ 'dir. Yüzey alanı ise $0,5-2 \text{ m}^2/\text{gr}$ 'dir.

Bu üç grup gözeneklerin aktif karbonda, adsorpsiyon işleminde farklı görevleri vardır. Adsorbsiyon prosesinde en önemli rolü, çok büyük yüzey alana ve oldukça fazla spesifik hacme sahip olan mikroporlar oynar. Mezoporların fonksiyonu iki şekildedir. Birincisi, yeterli miktarda yüksek buhar basıncı altında kapiler kondenzasyon mekanizmasından dolayı tuzağa düşürme, diğeri adsorblanan moleküllerin mikroporlara girişi için bir tünel vazifesi görmesidir. Dubinin'e [1] göre aktif karbonun yüzeyinde oldukça az sayıda mikropor bulunur. Makroporlar aktif karbonda dış yüzeye direkt açık olan gözeneklerdir. Mezoporlar makroporlardan dallanmış, mikroporlar ise mezoporlardan dallanmış bir yapı olarak düşünülebilir. Bu çerçevede makroporlar adsorblanmış moleküllerinin daha küçük gözeneklere oldukça hızlı geçişini sağlamaktadır.

Farklı boyutlara sahip gözeneklerin spesifik yüzey alan ve hacimleri, aktif karbonu hazırlama (üretim) şekline bağlıdır. Farklı uygulama alanları için, var olan farklı gözeneklerin birbirlerine oranı önemlidir. Karışımlardan gaz ve buharların adsorbsiyonu için mikropor yapısı ağırlıklı aktif karbon seçilir. Ancak atık gazlardan endüstriyel organik çözücülerin buharlarının yeniden geri kazanımında, mezopor ağırlıklı gözenek yapısına sahip aktif karbon tercih edilir [1]. Şekil 2.2. de aktif karbonun gözenek yapısı görülmektedir [4].



Şekil 2.2. Granül Aktif Karbonun Gözenek Yapısı

2. 2. 3. Aktif Karbonun Kimyasal Yapısı

Aktif karbonun gözenek yapısının yanında, kimyasal yapısı da önemlidir. Karbonun, basit mikrokristal yapısındaki bir kargaşa örneğin, kristallerin grafitik tabakalarındaki bir eksiklik karbon iskeletindeki elektron bulutunun düzenini değiştirir ve sonuçta tamamlanmamış valanslar görünür, bu da aktif karbon tarafından polar ve polarize edilebilecek maddelerin adsorbsiyon özelliklerini etkiler. Karbon yapısında bulunabilecek hetero atomların varlığı bir başka kargaşa durumudur.

Aktif karbonun basit grafitik kristallerinin köşe ve uçlarında bulunabilecek yüzey grupları, onun kimyasal yapısının organik bölümünü oluşturur. Ancak aktif karbondaki mineral madde içeriği de söz konusudur [1].

2. 2. 3. 1. Aktif Karbondaki Yüzey Oksit Gruplarının Varlığı

Yüzey gruplarına kimyasal olarak bağlı hidrojen ve oksijen varlığının aktif karbonun özelliklerine büyük etkisi vardır.

1. Hava ile temasta, kimyasal adsorbsiyon ile karbon oksijen ile bir bağ yapar. Genellikle başlangıç maddesinde (hammadde) bulunan hidrojen ve oksijen, basit kristal yapının boyutunda ve düzeninde önemli yer tutar.

2. Hammaddenin yapısından bağımsız olarak düşündüğümüzde, sıcaklık ve aktivasyon süresi, yapı üzerinde etki eder ve mikroyapı etkilenir. Çünkü oksijenli bileşiklerin havaya karışmasına engel olunur. Karbonizasyon ve aktivasyon boyunca yüksek sıcaklıklarda yüksek oranda C/H oranı sağlanır.

3. Karbon kökenli maddelerde bulunan hidrojen, oksijen ve diğer hetero atomlar, karbonlarla bağlar oluşturur. Ancak bu atomlar, karbon atomlarını çevreleyen kuvvetli valansları tam olarak dolduramayacağı için, basit kristal yapının uçlarına ve köşelerine bağlanırlar. Aynı zamanda kristal kafesteki karbon atomlarının hatalı pozisyonda olmaları durumu söz konusu ise, potansiyel enerjilerini azaltmak için

oksijen, hidrojen ve diğer atomlarla reaksiyona girerler. Bu enerji bakımından zengin C atomları kendi valanslarını bir diğer komşu basit kristale bağlanarak ya da karbonizasyon prosesi boyunca termal bozunma ürünlerine bağlanarak doldurur [1].

Oluşan kompleks oksijenli bileşikler dört farklı yüzey oksitleri formunda görülür.

- I. Güçlü (sağlam) karboksilik grupları,
- II. Zayıf karboksilik grupları,
- III. Fenol grupları,
- IV. Karbonil gruplardır.

Bu asidik oksitlerin ayrılması, alkali çözeltiler ile nötralizasyon ile mümkündür.

Örneğin :Sodyum bikarbonat (NaHCO_3), $\text{pKa} = 6.37$, I grup yüzey oksitler,

Sodyum karbonat(Na_2CO_3), $\text{pKa} = 10.25$, I ve II. grup yüzey oksitler,

Sodyum metoksit (NaOC_2H_5), $\text{pKa} = 20.58$, I, II, III, IV. grup, yüzey oksitleri nötralize eder.

Aynı zamanda inert atmosfer veya vakum altında ısıtma işlemiyle bu gruplar karbondan uzaklaştırılabilir [4].

2. 2. 3. 2. Aktif Karbonun Mineral Madde İçeriği

Aktif karbonda mineral madde içeriğini silikatlar, alüminatlar, eser miktarda bulunabilecek kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, çinko, kurşun, bakır ve vanadyum gibi inorganik maddeler oluşturabilmektedir. Aktif karbonda bu oran % 1 – 12 arasında değişmektedir.

Çözeltilerden ve gazlardan elektrolitlerin ve non-elektrolitlerin adsorbsiyonunda aktif karbonun adsorbsiyon karakteristiği önemli oranda, aktif karbonda çok azda bulursa bu içeriklerden etkilenir. Ayrıca demir, kalsiyum ve alkali bileşikler gibi spesifik mineral madde bileşenleri, buharla aktivasyonda bir katalizör etkisi gösterir. Potasyum ve sodyumun karbonatları ve hidroksitleri gibi alkali bileşiklerin, araya sokma yolu ile dar ve uzun şekilli mikroporların oluşumunu

ilerlettikleri diğer yandan toprak alkali bileşiklerin ise metalik partiküllerin kanallaşması özellikleri ile mezopor oluşumunu zenginleştirdiği bilinmektedir. Pratik uygulamalarda ise, aktif karbonun hidrofilikliğini arttırdığından, atık su arıtımında olduğu gibi mineral madde içeriği bir avantaj olmaktadır [1].

2. 3. AKTİF KARBON ÖZELLİKLERİ

2. 3. 1. Aktif Karbonun Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

Aktif karbonun fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 2.1’de görülmektedir.

Tablo 2.1 Aktif Karbon Fiziksel ve Mekanik Özellikleri [1].

Fiziksel ve Mekanik Özellikler	Uygunluk		
	Uygulama	Üretim	Gözenek Yapısı
Partikül Boyutu (T,G)	Filtre Edilebilirliği (T) İçine Girilebilirlik	İçine Girilebilir Dış Yüzey Alanı	Uygun Heterojenlik
Tane Uzunluğu ve Çapı (G)	Akış direnci Görünen Yoğunluk, İçine Girilebilirlik	Aktivasyon Hızı	-
Geri Akışta Davranış (G)	Sıvı Gaz Uygulamalarında Filtrelerin Sınıflandırılmasında	-	-
Sürtünme ve Aşınma Özelliği (G)	Çarpışmalardan Dolayı Filtrelerde Basınç Düşüşü, Tozlama Oluşumu	Mezoporosite Derecesinin Ölçümü	Dış Yüzeylerde Sürtünmeden Dolayı Aktivasyon Derecesinin Azalması
Görünen ve Gerçek Yoğunluk (T,G)	Birim Hacim Başına Adsorbsiyon Kapasitesi	Tesisin Kontrolü	Aktivasyon Derecesinin Kontrolü

T = Toz aktif karbon

G=Granül aktif karbon

2. 3. 2. Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri

Aktif karbonun en önemli özellikleri; su içeriği, mineral madde içeriği, ekstrakte edilebilir katyonlar, ekstrakte edilebilir anyonlar, pH ve nötralizasyon, kükürt içeriği, uçucu madde içeriği, yüzey gruplarının karakteri ve bunların miktarı, tutuşma sıcaklığıdır.

2. 3. 3. Aktif Karbonun Adsorbsiyon Özellikleri

Aktif karbonun adsorbsiyon özelliklerinin tanımlamasının iki önemli amacı vardır.

1. Spesifik Uygulamalar İçin Uygunluğunun Saptanması:

- Örneğin Melas' tan renk giderimi; şeker ve glikoz endüstrisinde doğrudan kullanılan bir uygulamadır.
- Metilen mavisi adsorbsiyonu; geniş (büyük) moleküllerin adsorbsiyonu sözkonusu olduğunda ve tıbbi alanlarda kullanım için uygunluğu göstermektedir.
- Fenol sayısı; aktif karbonun, içme suyu tesislerinde kullanılabilirliğinin bir göstergesidir.
- İyot sayısı; BET yüzey alan ölçümünde göstergedir.
- Suda klor bozunması, içme suyu hazırlamadaki spesifik bir uygulamadır.
- Gaz fazdan bütan ve karbontetraklorür adsorbsiyonu; bu da çözücülerin geri kazanımı, koku giderme (gaz fazda) işlemleri için kullanılan uygulamalardır.

Her alıcı kendi amaçlarına uygun özellikteki aktif karbonu temelinde adsorbsiyon olan bu analizlerin sonuçlarına göre seçer.

2. Gözenek Büyüklüğü ve Efektif Yüzey Alan Yapısının Anlaşılabilmesi:

Gözenek büyüklüğü ve efektif yüzey alan yapısının anlaşılabilmesi için pek çok nümerik metodlar bulunmaktadır. Bunlar arasında bilinenleri Kelvin Denklemi, T - Metodu, Potansiyel Teori ve BET Eşitliği (Denklemi). Bu yöntemler, izotermal şartlarda, çeşitli kısmi basınçlarda dengede alınan veriler ile kurulacak bağlantıları temel alır [1].

Yüzey alan ölçümünde kullanılan BET (Brunauer-Emmett-Teller) Eşitliği'nde adsorbsiyonun tabakalar arasında gerçekleştiği temel alınarak yüzey alan hesaplamaları yapılmaktadır.

Adsorbsiyon için BET Eşitliği:

$$\frac{P}{n(P^{\circ} - P)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \frac{(c-1)}{n_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P^{\circ}}$$

Bu eşitlikte;

n : Adsorblanmış madde miktarını,

P° : Relatif buhar basıncını,

n_m : Tek bir tabakanın yüzeyini kaplayacak adsorbanın miktarını,

c : Boyutsuz sabitini, ifade etmektedir.

Bu eşitliğe göre; $\frac{P}{n(P^{\circ} - P)}$ ile $\frac{P}{P^{\circ}}$ arasında çizilecek bir grafikte, eğim

$\frac{c-1}{n_m \cdot c}$; kayım $\frac{1}{n_m \cdot c}$ olacaktır.

Eğim ve kayımdan, n_m ve c hesaplanabilir.

Spesifik yüzey alanı (A_s):

$A_s = n_m \cdot L \cdot a_m$ eşitliğinden bulunur.

Bu eşitlikte;

L : Avagadro sayısı

a_m = Bir tabakanın yüzey alanıdır.

2. 4. AKTİF KARBONUN FİZİKSEL FORMLARI

Aktif karbon, toz ve granül haldeki formlarda üretilir. Toz aktif karbonun partikül büyüklüğü 5-150 μm ' dir. Granül aktif karbon, düzensiz partiküller halindedir. En genel görünüm, çapı 0.8 – 4 mm arasında olan silindirik formdur. Granül kömür temel alınarak elde edilen aktif karbonlar, aktivasyon için kullanılan kimyasalın hammaddenin içine kolaylıkla girebilmesini sağlamak için ezme, biriktirme, kırma gibi ardışık işlemlerin uygulanmasına gerek duyduğundan düzensiz formdadır.

Toz ve granül aktif karbonların kullanımları tamamen farklıdır. Toz aktif karbon, sıvı faz adsorbsiyon işlemlerinde sıvıyı saflaştırma amacıyla kullanılır. Safsızlıklar toz aktif karbon tarafından adsorban ve çözeltiden filtrasyon veya sedimantasyon ile uzaklaştırılır. Partikül büyüklüğü, adsorbsiyon hızının, filtrasyonun ve sedimantasyonun verimi için önemlidir. Toz aktif karbon tozlaşır ve bu yüzden dozajı sürekli değişebilir. Bu da işletmelerde maliyeti arttırabilmektedir [1].

Granül aktif karbon, sıvı veya gaz akımının saflaştırılmasının sözkonusu olduğu durumlarda adsorban olarak kullanılmaktadır. Özellikle gaz faz adsorbsiyonunda, karbon yatağı boyunca basınç düştüğü için granül aktif karbon kullanılır. Genel olarak, granül aktif karbon sürekli ve büyük miktarda üretimin yapıldığı veya tek bir çeşit ürünün çıktığı sistemlerde kullanılır. Pratik anlamda adsorbanın hacmi sabittir. Granül aktif karbonun tatbik edilebilirliği birim hacim başına adsorbsiyon kapasitesi ile saptanır. Rejenerasyonu, yıkanarak veya safsızlıklarının yakılıp daha sonra gözenek yapısının yeniden düzenlenmesi ile sağlanabilmektedir. Termal rejenerasyon düşünüldüğünde sistemde ısı yalıtım problemini de hesaba katmak gerekmektedir.

Sıvı faz uygulamalarında toz ve granül aktif karbon seçimi zorlaşır. İçme suyu arıtma tesislerinde genellikle granül aktif karbon kullanılırsa da toz aktif karbon da kullanılabilir. Şeker ve glikoz endüstrisinde renk giderimi amacıyla granül ve toz

aktif karbonun her ikisinde kullanılmaktadır [1]. Tablo 2.2’de granül aktif karbonun fiziksel özellikleri yer almaktadır.

Tablo 2.2. Tipik Granül Aktif Karbon Özellikleri[5].

Fiziksel Özellikler	
Yüzey alan, m ² /g (BET)	600-1050
Yoğunluk g/cm ³	2.1
Efektif boyut/Çapı, mm	0.8-1.5
Gözenek hacmi, cm ³ /g	0.6-1.7
İyot Sayısı	650-1000
Mineral Madde İçeriği (%)	0.5-8
Nem İçeriği (%)	1-2

2. 5. AKTİF KARBON ÜRETİMİ

Aktif karbon, karbon içeren hammaddenin yüzeyinde bulunan hidrokarbonların uzaklaştırılmasıyla, yani aktivasyon işlemiyle hazırlanan gözenekli bir maddedir [5]. Genel olarak üretim; ZnCl₂, H₃ PO₄ , KOH gibi kimyasal bir madde varlığıyla yürütülen kimyasal aktivasyonla veya aktivasyon maddesi olarak su buharı, CO₂ veya bunların belirli oranlarda karışımının kullanılmasıyla kısmi gazlaştırmayı içeren termal aktivasyonla gerçekleştirilir. Elde edilen aktif karbonun verimi ve kalitesi üretildiği hammaddeye, aktivasyon sıcaklığına, zamana ve seçilen aktivasyon işlemine bağlıdır [1].

Aktif karbon üretimi için kullanılan başlıca hammaddeler Tablo 2.3. de gösterilmiştir. Aktifleşme farklılıklarının yanında, kullanılan hammaddenin doğal yapısı, oluşan ürünlerin fiziksel özelliklerini etkileyebilmektedir. Aktifleştirme için pek çok proses geliştirilmişse de yalnızca birkaçı endüstriyel boyutta uygulanabilmektedir.

Tablo 2.3. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılabilen Başlıca Hammaddeler [6].

Tahıllar	Talaş
Kahve	Odun
Kömür	Petrol Koku
Hindistan Cevizi Kabukları	Meyva Suyu Fabrika Atıkları
Meyva Çekirdekleri	Balık
Kurum	Mısır Koçanı
Fındık Kabukları	

2. 5. 1. Piroliz

Organik maddeler termal olarak kararsız olduklarından, oksijenin bulunmadığı bir atmosferde yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında, ısıl parçalanma ile gaz, sıvı ve katı ürünlere ayrılırlar. Piroliz, bu prosesi tanımlamak için kullanılan terimdir. Ekzotermik olan yanma prosesine karşılık, piroliz prosesi endotermiktir.

Piroliz işlemi 370 ile 870° C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilebilir. Yakmada olduğu gibi pirolizde de katı atığın hacminde azalma oluşturur. Yakma işlemine kıyasla hava kirletici ürünler daha azdır.

Piroliz sonucu elde edilen üç ana fraksiyonunun karakteristikleri şöyledir:

1. Piroliz edilen malzemenin organik yapısına bağlı olarak öncelikle hidrojen, metan, karbon monoksit ve diğer bileşenleri içeren bir gaz akımı,
2. Oda sıcaklığında sıvı olan katran ve asetik asit, aseton, metanol gibi kimyasalları içeren sıvı ürün,
3. Saf karbon ile prosese giren inert malzemeleri içeren yarı kok haldeki katı fraksiyon.

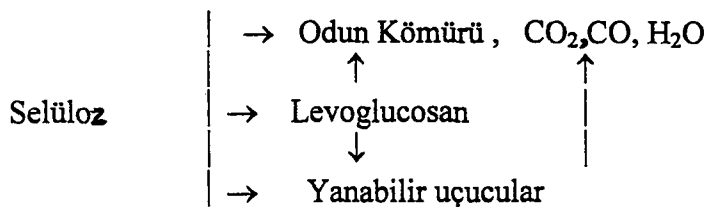
Katı ürünler aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Sıvı faz su ve katran fazına ayrılabilir. Su kirli olduğundan arıtılmalıdır. Katran fazı kompleks bir karışımdır ve

fuel oil veya kimyasal madde hammaddesi olarak kullanılabilir. Gaz faz ise piroliz işlemi için gerekli sıcaklığın temini için kullanılabilir.

Piroliz prosesinde sıvı ürünün en yüksek verimi düşük sıcaklıklarda (500 °C) katı ve gazın en yüksek verimi 900°C da alınır. Sıvı ve gaz bileşimleri sıcaklığa bağlıdır. Piroliz sıcaklığının artması, gaz ürünü artırırken katı ve sıvı verimini düşürür. Çabuk ısıtma hızı gaz ürünü artırır [7].

Piroliz esnasında başlıca parçalanma ürünleri yanına yüksek sıcaklıklarda alıkonma süresine bağlı kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan ürünler de katılır. Sıcak katı ürünün (aktif karbon) çok ekzotermik ikincil piroliz reaksiyonlarında katalizör görevi yaptığı bilinmektedir. Böylece büyük ve reaktif uçucu moleküller parçalanmaya uğrar. Bunun sonucunda daha küçük uçucu moleküller ve aktif karbon oluşur. Partikül boyutu arttıkça katının gaz ürünlerine karşı iç direnci daha büyük olacak bunun sonucunda ikincil piroliz oluşumları daha fazla olacaktır. Katı yapı içinde gaz ürünlerin alıkonma süresi yalnızca piroliz edilen maddenin partikül boyutuna ve gözenek yapısına bağlı değildir. Moleküller difüzyon ile iç basınç gradientlerinin oluşumu katı yapıda iç konvektif kuvvetleri oluşturmaktadır. Piroliz esnasında katı içinde uçucuların uzaklaşma miktarları göz önüne alınmayacak kadar küçüktür. Katı içindeki uçucuların alıkonması süresini hesaplamak için katı içinde oluşan reaksiyon kinetikleri, ısı ve kütle transferlerini tanımlayarak oluşturulan eşitliklerin ortak çözümü gerekir [8].

Selülozik maddelerin ısı bozunumu, kütle ve ısı transfer proseslerini birlikte içeren kompleks kimyasal reaksiyonlar şeklinde oluşur. Piroliz kimyası tam olarak anlaşılamamıştır ve maddelerin heterojen yapısı da bu işi daha da zorlaştırmaktadır. Shafizadeh [8] tarafından selülozun pirolizinde oluşan reaksiyonlar aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Selülozik maddeleri direkt olarak etkileyen bu reaksiyonlar birincil piroliz reaksiyonları olarak isimlendirilir. Bunun yanında, ikincil piroliz reaksiyonları ara parçalanma ürünlerini içermektedir (Örneğin uçucular ve levoglucosan'ın parçalanması gibi). Literatürde iki genel piroliz yöntemi tanımlanmıştır. Birincisi su giderilmesi ve karbonlaşma reaksiyonlarını içermektedir. Bunun sonucunda aktif karbon, CO₂, ve H₂O oluşur. İkincisi, polimer yapının bozulması ve gazlaştırma kademelerini içermekte ve sonuçta yanabilen maddelerin oluşumu gerçekleşmektedir. Bu piroliz yöntemleri, proses koşulları ve hammaddenin cinsine bağlı olan piroliz ürün dağılımlarının genel olarak açıklanmasına yardım eder.

Odun ve karbonca zengin katı ürünlerin düşük ısı iletkenliklere sahip olmasından dolayı piroliz katısı içinde oluşan sıcaklık değişimi maddenin kalınlığı ile belirgin şekilde artar. Bu nedenle büyük partikül boyutundaki (20 cm'den daha büyük çaptaki) yüzeylerin karbonlaşmasında, iç bölgeler tamamen kurumadan önce katranın sıcak dış yüzeyi içinden su buharı hızlı bir şekilde ayrılır. Aktif karbonun dış yüzey yapısının bozulması sonucunda daha gözenekli bir yapı oluşumu gerçekleşir [8].

Biyokütle ve atıklarda piroliz işlemi genelde 575- 600 K de başlar. Karbonca zengin katı madde, organik sıvılar, gazlar ve su; biyokütlenin bileşimine, ısıtma hızına, piroliz sıcaklığına ve reaktörde kalış süresine bağlı olarak farklı miktarlarda elde edilir. Sıcaklığın yüksek olması ve reaktörde kalış süresinin uzun olması gaz verimini arttırır. Sıvı ürün veriminin artması için ise daha düşük sıcaklık ve kısa alıkonma süresi gereklidir. Reaktörde kalış süresi 30-60 dakika olarak seçilir.

Pirolizde ısı temel olarak iki yolla aktarılabilir. Bunlar; doğrudan ısıtma (hammaddenin ya dıştan ısıtılmış gaz döngüsü ile yada yüksek sıcaklıklardaki yanma gazlarının direk teması ile yapılır) ve dolaylı ısıtma (hammaddeye katı yüzeyden kondüksiyon ile ısı aktarılması) dır. Bunun yanında pirolizde, kesikli çalışma, sürekli çalışma ve yarı kesikli çalışma yöntemleri kullanılabilir [9].

2. 5. 2. Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon hazırlamanın ilk aşaması, hammaddenin karbonizasyonudur. Daha yüksek sıcaklıklarda daha başarılı olunacağı gösterilmiş olmasına rağmen bu adım genellikle 600°C' nin altında havasız ortamda yürütülür. Karbonizasyon sonucu ele geçen ürün oldukça düşük adsorbsiyon kapasitesine sahiptir. Bu kapasite, bazı kimyasalların ilavesiyle, uçucu fraksiyon ve düşük molekül ağırlıklı maddelerin uzaklaştırılması ile artırılabilir. Ancak yapıdaki diğer maddelerin daha etkili olarak alınması için inorganik kimyasallar kullanılır. Böylelikle inorganik tuzların kristalleri etrafında meydana gelen karbonizasyonla mikroporlar oluşur. Bu kimyasalların en çok bilinenleri CaCl_2 , MgCl_2 ve ZnCl_2 'dir. Özellikle de en çok ZnCl_2 kullanılmaktadır. Kullanılan kimyasallar aşağıdaki Tablo 2.4.'te gösterilmiştir [2].

Bu amaçla ilk önce hammaddenin bir kısmı ile bu kimyasalların derişik çözeltileri belirli oranlarda karıştırılır. Havasız ortamda birkaç saat, 600 – 700°C gibi sıcaklıklarda aktifleştirilir ve kullanılan kimyasalın son üründen uzaklaştırılması için yıkanır [2].

Tablo 2.4. Aktivasyon Kimyasalları [2]

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

2. 5. 3. Termal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi

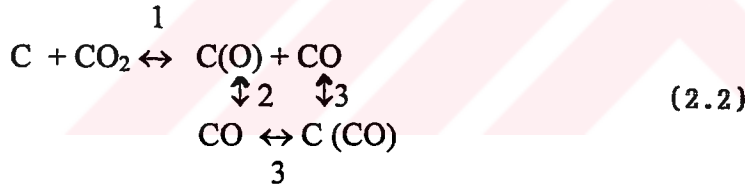
Hammadde ilk önce piroliz işlemine tabi tutulur ve karbonizasyon 600°C nin altında gerçekleştirilir. Bu proses esnasında uçucu fraksiyon ve düşük molekül ağırlıklı maddeler uzaklaştırılır, sonra 800°C üzerinde su buharı veya daha yüksek sıcaklıkta CO₂ gazıyla aktivasyon prosesine tabi tutulur. Su buharı ve CO₂ gazı meydana gelebilecek hidrokarbonları ve onların sebep olduğu yüzeydeki erozyonu uzaklaştırmak içindir. Bu aşama 1-2 saat sürdürülebilir [2].

Gazlaştırma Reaksiyonları ve Mekanizmaları :

C-CO₂ arasındaki reaksiyon :



C- CO₂ arasındaki reaksiyon mekanizması :



Yukarıdaki mekanizma için geliştirilen hız ifadesi:

$$r = \frac{k P_{CO_2}}{1 + K_1 P_{CO} + K_2 P_{CO_2}} \quad (2.3)$$

Bu ifadede ; r = Reaksiyon hızı

k = Hız sabiti

K_1 ve K_2 = Adsorbsiyon sabitleri

P_{CO_2} ve P_{CO} = CO₂ ve CO 'in kısmi basınçlarıdır.

Bu ifade için 2 türlü limit alınabilir:

A- 1 ve 2. adımlardaki geri reaksiyonların ihmal edilmesi durumudur. Böyle bir yaklaşım sonunda;

$$K=i_1; K_1 = i_3 / j_3 = K_{co}; K_2 = i_1 / i_2 \quad \text{kabülü yapılabilir.}$$

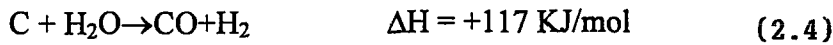
i_n ve j_n , n. denge adımıdaki ileri ve geri reaksiyonların hız sabitleridir, K_{co} 'da CO'nin adsorbsiyon sabitidir. Bu mekanizma kararlı halde CO'nin kimyasal adsorbsiyonu ile yüzeydeki oksijen atomlarının fraksiyonların azalması yani CO'nin inhibisyonu temeline dayanır.

B- 2. adımdaki geri reaksiyonun ve 3 adımdaki ileri yönlü reaksiyonun ihmal edilmesi durumudur. Böyle bir yaklaşım sonunda;

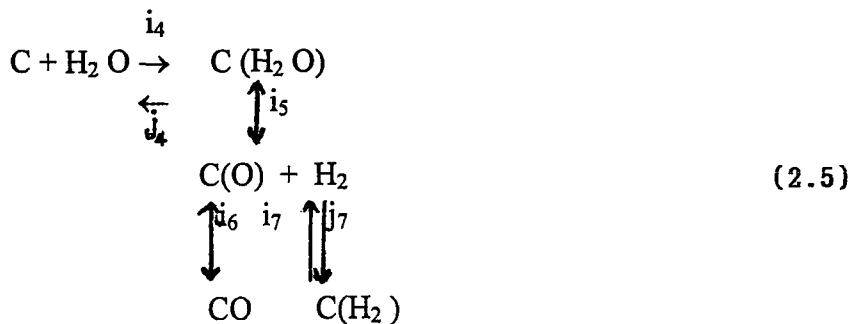
$$K=i_1; K_1 = j_1/j_2; K_2 = i_1 / j_2 \quad \text{kabulleri yapılabilir.}$$

Bu mekanizma ise, karbon yüzeyindeki atomların CO ve CO₂ ile reaksiyonu ile yüzeydeki oksijen atomlarının fraksiyonunun düzenlenmesi yönündedir. Pekçok deneysel çalışmada A ve B mekanizmaları arasında farkı ayırt etmenin mümkün olmadığı görülmüştür.

C – H₂O arasındaki reaksiyon :



C-H₂O arasındaki reaksiyonun mekanizması:

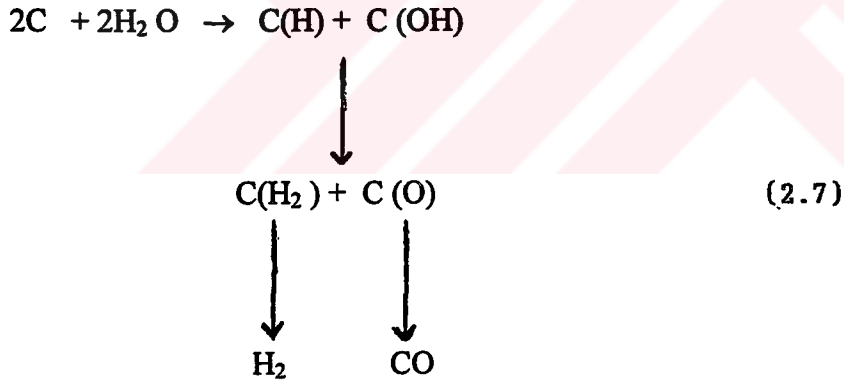


Yukarıdaki mekanizma için geliştirilen hız ifadesi;

$$r = \frac{kP_{H_2O}}{1 + K_3P_{H_2} + K_4P_{H_2O}} \text{ 'dür.} \quad (2.6)$$

Bu ifade, C-CO₂ arasındaki reaksiyonun hız ifadesine çok benzemekle beraber, CO'nin inhibisyonun olup olmadığına dair en ufak gösterim söz konusu değildir. Yine benzer şekilde C-CO₂ arasındaki mekanizma için geliştirilen A ve B yaklaşımları bu mekanizma ve hız ifadesi içinde yapılabilir ancak en iyi sonucu A yaklaşımının verdiği görülmüştür.

C-H₂O arasında Long ve Syllies [1] tarafında da başka bir mekanizma geliştirilmiştir.



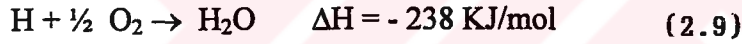
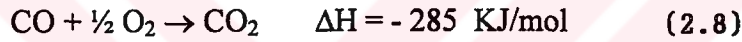
Bu mekanizmanın da hız ifadesi (6) da gösterildiği gibidir.

Her iki gazlaşma reaksiyonu çok güçlü ürün inhibisyonu gösterir. Ancak C-O₂ ve C-H₂O reaksiyonları arasında farklar şu şekilde özetlenebilir.

1) CO₂ molekülü, H₂O molekülüne göre daha büyüktür. Bu yüzden, gazlaştırma reaksiyonunda CO₂, karbonun gözenek yapısına daha yavaş bir difüzyona sebep olur.

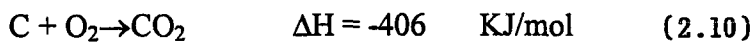
2) (1) reaksiyonun hızı (4) reaksiyonun hızına kıyasla düşük olduğudur.

Gazlaştırma reaksiyonları endotermiktir. Isı öncelikle, izotermal şartları sağlamak için gereklidir. Bu durum CO ve H₂ gibi yanıcı gazların, hava ile yanmasıyla sağlanabilir.



Aktivasyon kimyasalının kısmi basıncının artması ve inhibe olan gaz ürünlerin kısmi basınçlarının azalması ile gazlaştırma reaksiyonlarının ısı dengesi sağlanır.

Gazlaştırma reaksiyonları sırasında, kullanılan aktivasyon kimyasalının tipinden bağımsız olarak aşağıda gösterilen reaksiyon da sözkonusudur. Bu reaksiyondan, aktivasyon prosesi boyunca CO₂ ve H₂O'nun etkili olarak kullanılmaması durumunda söz edilebilir.



800 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda O₂, buhar veya CO₂ 'e kıyasla 200 kat daha hızlı olarak karbonla reaksiyona girer. Bu da kaçınılmaz bir şekilde tamamen difüzyon kontrollü bir reaksiyona bu da yanan çekirdek yapının büzüşmesine neden olur, bunun karbonun gözenek yapısının gelişmesine hiç bir katkısı yoktur. Bundan çıkarılan sonuç; aktivasyon şartları altında, kesinlikle O₂ ve C'nin direkt teması olmamalıdır. Çünkü aktivasyon prosesi tamamıyla karbonun etrafındaki gaz filmde geçen dinamik bir porsedir. Bu yüzden de aktivasyon, kütle transfer limitleri altında mümkündür, inhibisyon şartlarının sağlanması gerekir [1].

Su buharı ve/veya CO₂ gazlarıyla aktivasyon laboratuvarlarda kolaylıkla yürütülebilir fakat endüstriyel boyutlarda uygulanması esnasında pekçok zorluklarla karşılaşmaktadır. Dış yüzeylerin ısıtılmasına gerek vardır. Bunun için, aktivasyon ünitesinin dış yüzeyi alev ile doğrudan ısıtılabilir. Ancak karbonun düşük termal kondüktiviteye sahip olması yüzünden bu yöntem bir takım özel cihazlara ve düzenlemelere ihtiyaç duyar. Ancak o zaman karbon yatağı boyunca üniform bir ısı dağılımı söz konusudur[2].

Bir diğer proses karbonun bir direnç gibi davranmasını sağlayarak karbon yatağı boyunca elektriksel akım geçirilerek ısının iletilmesidir [2].

Bir başka proses, yeterli miktarda hava ile karıştırılan buhar ya da CO₂ 'nin ekzotermik bir reaksiyon oluşumunun sağlanmasıdır. Aktivasyon için CO₂ ve/veya su buharının kullanılmasının bir zorluğu, karbon partiküllerinin yüzeyinde kimyasal reaksiyon meydana gelebilmesi riskidir [3].

Aktivasyon gazlarının hızlarının da kontrollü olması gerekir. Aksi takdirde çok küçük partiküller bu gazlarla sürüklenebilir. Bu gibi zorlukları giderebilmek için pek çok cihaz geliştirilmiştir [10].

2. 6. AKTİF KARBONUN UYGULAMA ALANLARI

2. 6. 1. Sıvı Faz Uygulama Alanları

Şeker kamışından, şeker üretiminde kamışın sap kısımlarından aktif karbon üretilmiş, üretilen şurubun safsızlıklarının ve renk gideriminin gerçekleştirilmesi amacıyla adsorban olarak kullanılmıştır. Bu konudaki ilk çalışma Amerika Şeker Rafinerileri şirketi tarafından gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 3.7 m. çapında bir renk giderme kolonunda, şekerli çözeltinin aşağıya doğru, aktif karbonun ise yukarıya doğru hareketi sağlanarak çapraz akışlı bir sistemde adsorbsiyonla safsızlıklar oldukça etkin bir şekilde uzaklaştırılabilmiştir [10].

Pek çok gıda maddesinin tat ve renk veren maddelerinin giderilmesinde aktif karbonun kullanımı yaygındır. Pek çok gıda ürünü kristalizasyon veya distilasyon gibi yöntemlerle saflaştırılamaz. Aktif karbonun kullanılmasıyla gıda maddelerinde sadece safsızlıkların giderilmesine çalışılır, böylece ürünün başka değerlerine zarar verilmez [2].

Viski, ilk distillendiği zaman hiç de hoş olmayan bir tada sahiptir. Aktif karbon ile hoş olmayan tadı veren maddelerin çoğu uzaklaştırılır ve sonuçta elde edilen içkinin depolanmasına da olanak sağlanır. Şarap, bira, konyak gibi diğer alkollü içeceklerde de kullanılmaktadır [2].

Yenilebilir yağın rafinasyonunda karşılaşılan problemlerin giderilmesinde aktif karbon özellikle renk ve koku giderme işlemlerinde kullanılır. Hindistan cevizi, palm çekirdeği yağı ve diğer hayvansal yağlardan kırmızı, mavi ve yeşil pigmentlerin uzaklaştırılmasında ağartma toprağı ve aktif karbon kullanılır [11]. Bu iki adsorbanın kıyaslanması yapılacak olursa, aktif karbon, ağırlığının % 70'ı kadar pigment uzaklaştırır, ağartma toprağında ise bu durum % 30' dur. Ancak aktif karbon ağartma toprağına kıyasla daha pahalıdır. Bu nedenlerden ötürü bu iki adsorbanın çeşitli oranlarda karışımlarının kullanımı tercih edilmektedir [12]. Aktif karbon daha önce de belirtildiği gibi sadece renk gidermede değil, yağlardan koku veren maddelerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Yağlarda koku oluşmasına

neden olan maddelere PAH (polisiklik aromatik hidrokarbon) denilmektedir. Hafif PAH olarak adlandırılabilenleri buharla koku giderim yöntemi ile yağdan uzaklaştırılabilir ancak ağır PAH (5,6 ve 7 aromatik halka içeren) olarak adlandırılabilenler için bu yöntem başarılı olamamakta ve bu yüzden de bu maddelerin aktif karbonla adsorbsiyonuna gidilmektedir [2].

Pek çok kimyasal ve ilaç üretim proseslerinde kullanılan aktif karbon onların hem kolay depolanmalarına hem de düşük maliyetle üretilmelerine olanak vermektedir. Kimyasal madde üretiminde örneğin kristalizasyon öncesi çözeltiden renk veren safsızlıkların uzaklaştırılmasında aktif karbon kullanımı daha tekdüze kristal oluşumuna olanak verir. Bazı organik bileşiklerin erime noktaları da yine aktif karbonla saflaştırma işlemiyle iyileştirilmektedir. Bu bileşiklere ait örnekler Tablo 2.5’de gösterilmiştir.

Tablo 2.5. Aktif Karbon Kullanımıyla Erime Noktaları İyileştirilen Bazı Organik Bileşikler [2].

Sitrik Asit	Laktik Asit	Sodyum Asetat
Glutamik Asit	Monosodyum Glutamat	Sodyum Benzoat
Gliserin	Penisilin	Streptomisin
Kafein	Ftalik Anhidrit	Asetanilin

Çözücü kullanılan pek çok prosesde operasyon boyunca bir takım kirlenmeler meydana gelir. Bu kirliliklerin aktif karbon adsorbsiyonuyla uzaklaştırılması oldukça basittir ve düşük maliyetlidir. Kuru temizlemede kullanılan çözeltilerin yeniden kazanılması gibi [2].

Kaynak sularında çözünmüş halde bulunan inorganik tuzların konsantrasyonu suyun tadında kabul edilmeyecek bir etki yaratmaz. Ancak katı partiküller, organizmalar (plankton, bakteri, mantar), çeşitli inorganik tuzlar (sodyum, kalsiyum, demir ve mangan sülfürleri ve klorürleri) organik kimyasallar, pestisitler, endüstriyel çözücüler hem yeraltı sularında hem de yüzey sularında bulunabilir ve suda tat değişikliğine neden olurlar. 20. yy ilk yarılarında, içme suyu temininde koku ve tat

probleminin fazla olması dezenfeksiyon için kullanılan klorun daha fazla kullanılmasını gerektirmiş, ancak bu fazla kullanım suyun özelliklerini daha da kötüleştirmiştir [13]. Su, 1 mg/l'den daha az konsantrasyona sahip doğal ya da olmayan organik bileşikler içerebilir. Bu bileşikler dezenfeksiyon aşamasında klorla reaksiyona girerek oldukça kompleks ve tehlikeli bileşikler oluşturur. Örneğin, amonyak ve hümik asitlerin sebep olduğu sudaki kahverengi rengi uzaklaştırmak için yapılan klorla dezenfeksiyonda; fenol klorla reaksiyona girer ve klorofenollere dönüşür, bu da suda ayrı bir tat problemi yaratır. Fazla klor beslemesinde, yüksek sıcaklık ve pH'da THM (Trihalometan) oluşumu artacaktır ki bunlar oldukça tehlikeli kompleks bileşiklerdir [14].

İçme suyundaki koku ve tat problemi üç yöntemle önlenabilir [13].

1. Aktif karbonla fiziksel adsorbsiyon veya doğal humik bileşiklerinin bir biyofilm tabakası olarak kullanılmasıyla yani biyolojik adsorbsiyon,
2. Aerasyon (Havalandırma),
3. Ozon, potasyum permanganat, klor veya klordioksitle koku veren bileşiklerin koku vermeyen forma dönüştürüldüğü kimyasal oksidasyon.

En etkili yöntem aktif karbonla adsorbsiyondur. Öncelikle iki cins koku probleminin önüne geçilir. Bunlar *actinomyces* tarafından üretilen ve küf kokusuna sebep olan geosmin ve 2 *methoylisorborneol*'dur. Bu amaçla toz aktif karbon, sedimentasyon ve/veya hızlı filtrasyon öncesi su akımına beslenir. Toz aktif karbon, kısa dönem çalışmaları için granül aktif karbondan daha etkilidir. Çünkü granül aktif karbon gibi rejenerasyonu için pahalı bir yatağa veya filtreye ihtiyaç yoktur. Aynı zamanda organik bileşiklerin konsantrasyonu fazla değilse, çözelti içerisinde koagülant işlevide göreceğinden toz aktif karbon tercih edilebilmektedir. Eğer koku problemi sürekli ve baskınsa o zaman granül aktif karbon içeren sistemlere ihtiyaç duyulur. Ancak A.B.D.'de aktif karbon kullanımında rejenerasyonu boyunca dioksin oluşumu gözlemlendiğinden bir kısıtlama getirilmiştir. Filtrasyonunun kolay olması bir başka avantajlı yanıdır. Koku veren bileşiklerin uzaklaştırılmasında aktif karbonun verimi, mevcut ortamda varolan organik bileşiklerin miktarından etkilenebilir ve böyle bir durumda operasyonun maliyeti artar [13].

İçme suyu proseslerinde suyun aktif karbonla herbir filtrasyon adımımda 15 dakikalık teması sağlanır. Ancak karbon klor adsorblayacağı için, dezenfeksiyon amaçlı klorlama ünitesiyle, aktif karbonla adsorbsiyon aynı anda uygulanmaz. Tablo 2.6 suda muhtemel çeşitli fiziksel ve kimyasal problemler için uygulanan yöntemler ve bu yöntemlerin başarıları gösterilmiştir [14].

Tablo 2.6. Suda Karşılaşılan Fiziksel ve Kimyasal Problemler ve Uygulanan Yöntemlerin Başarıları [14].

Problem	Aktif Karbon Filtresi	Revers Ozmos	Deiyonizasyon	Distilasyon	Ultraviyole Radyasyon
Sodyum	-	++	++	++	-
Arsenik	-	++	++	++	-
Kurşun	-	++	++	++	-
Kalsiyum	-	++	++	++	-
Potasyum	-	++	++	++	-
Sülfat	-	++	++	++	-
Sertlik (Ca)	-	++	++	++	-
Sertlik (Mg)	-	++	++	++	-
Nitrat	-	++	++	++	-
Klorat	-	++	++	++	-
Bakteri	-	++	-	++	++
Virüs	-	++	-	++	++
Protozon Cyst	-	++	-	++	+
Organikler	-	++	-	+	-
THM, TCH	++	++	-	+	-
Dioksin	+	++	-	+	-
Klor	++	++	-	+	-
Pestisit	++	++	-	++	-
Çökelti (tortu)	+ -	+	-	++	-
Koku/Tat	++	++	-	-	-
Asbest	-	++	-	++	-

++ Mükemmel bir azaltma (giderme)

+ İyi bir azaltma (giderme)

- Etkin değil

THM = Trihalometan

TCE = Trikloretilen

+ / - = Bazen etkili

Bir başka yöntem olan kimyasal oksidasyonda klordioksit, sodyum klorür ve klor çözeltilerinin karışımıyla üretilir ve THM oluşumuna izin verilmeksizin iyi bir oksidasyon sağlanır. Potasyum permanganat da oldukça etkili bir oksidasyon maddesidir. Ancak içme suyu temini için kullanılan sistemlerde filtrasyon ünitesinden sonra tatbik edilmelidir [13].

İçme suyu arıtımından farklı olarak, atık su arıtımında esas olan ağır metallerin, organik kimyasalların, virüslerin ve inorganik tuzların uzaklaştırılmasıdır. Biyolojik arıtma, kimyasal ve fiziksel prosesler sonrası kullanılmaktadır. Arıtma işleminde, granül aktif karbon içeren filtrelerden apolar organik bileşikler uzaklaştırılır [14].

Cevherlerden altın veya gümüşün siyanür ile çözündürülmesinden sonra, siyanürlü faza geçen altın ve gümüşün geri kazanılmasında aktif karbonla adsorbsiyon ve elektrolitik kazanım bilinen bir yöntemdir. Siyanürlü çözeltiyle temas ettirilen aktif karbonun bir tonu yaklaşık 715 kg. altın adsorblar. Aktif karbondan altının zenginleştirilmiş bir halde tekrar sıvıya alınması için endüstriyel boyutta çeşitli yöntemler uygulanmaktadır [15].

Aktif karbon katalizör görevi de görmektedir. Örneğin kükürt dioksit ve klordan sülfürklorür oluşumu gibi. Ancak esas kullanımı diğer katalizörler için taşıyıcı olarak kullanılmasıdır. Böylelikle geniş bir yüzey alan sağlama özelliğinden ve reaksiyon hızını bir promotör gibi etkilemesinden yararlanılır [2].

2. 6. 2. Gaz Faz Uygulama Alanları

Aktif karbonun gaz ve buhar adsorbanı olarak ilk kullanımı, Birinci Dünya Savaşı'nda askeri alanda toksik gazlara karşı insan sağlığını koruma ve savunma amacıyla. Bu tip aktif karbon özellikle hindistan cevizi, kömür, fıstık kabukları ve meyva çekirdeklerinden üretilmektedir. Bazı özel kullanım alanları için bazı özel tipleri geliştirilmiştir ve hepsi de yüksek adsorbsiyon kapasitesine sahiptir. Adsorblanan buharlar, aktif karbonun ısıtılması ya da basıncın azaltılmasıyla uzaklaştırılır. Aynı zamanda buhar ve termal vakumda kullanılmaktadır.

En yaygın kullanımı, atmosferden çözücü buharlarının uzaklaştırılması yani geri kazanılmasıdır. Bu amaçla partikül boyutu büyük olan aktif karbonlar tercih edilir. Adsorblanmış gazlar karbon tarafından tutulur ve düşük basınçlı su buharı ile kolaylıkla geri kazanılabilir. Aynı zamanda partikül boyutu büyük olan granül aktif karbonlar sıvılardan çözünmemiş maddelerin uzaklaştırılmasında da kullanılırlar. Diğer kullanım alanları; hava temizlemesi, ilaç üretimi, katalizör (fosgenin üretilmesi), gaz ayırımı ve saflaştırılması (doğal gazdan propan ve diğer ağır bileşenlerin ayrılması, hidrojen, azot, helyum, amonyak, CO₂ ve CO gibi gazlardan safsızlıkların uzaklaştırılması, sentez gazlarından H₂S, organik sülfür bileşikleri ve diğer safsızlıkların uzaklaştırılması) dır.

2. 7. KULLANILAN TARIM ATIKLARI HAKKINDA BİLGİ

2. 7.1. Yer Fıstığı (Peanut = Arachic Hypogaea)

Yer fıstığı dünyada genel olarak sıcak iklime sahip yerlerde yetişir. En kurağından, en nemlisine kadar çeşitli iklimlere uyum sağlamış çok sayıda çeşidi vardır. Yer fıstığı küçük sarı çiçekli 20-70 cm yüksekliğinde bir yıllık bir bitkidir. Çiçek sapları döllenmeden sonra yere doğru eğilerek meyveyı toprağı gömer ve fıstık denen tohumunun toprak altında gelişmesini sağlar.

Dünya yer fıstığı yıllık üretimi ortalama 18.54 milyon tondur. Dünya üretiminin % 33'ünü Hindistan tek başına karşılar, Çin % 26'sını, Afrika % 24'ünü, Kuzey Amerika % 10'unu ve Güney Amerika % 7'sini karşılamaktadır. Türkiye'de %95'i Akdeniz bölgesinde olmak üzere 25,9.10³ hektar kadar alanda yaklaşık 60.10³ ton ürün elde edilmektedir.

Dünya üretiminin çoğı, yer fıstığından yağ üretmek için kullanılmaktadır. Yer fıstığının fıstık denen tohumundan yemeklik olarak ve sabunculukta kullanılan sıvı yağ çıkarılmaktadır. Kabuğı çıkarılmış yer fıstığının toplam üretiminin % 50'sinden fıstık yağı, % 21'inden tuzlu fıstık, % 16.5'undan fıstık şekeri, % 10'undan kavrulmuş fıstık elde edilir. % 2.5'i ise diğer şekillerde değerlendirilir. Yer fıstığı % 50 oranında yüksek yağ içeriğıne sahiptir. Buna ilaveten % 25-30

protein içerir, fosfor ve B vitaminlerince zengin, karbonhidratça fakirdir. Bitkinin kuru yaprakları ve yağ çıkarıldıktan sonra kalan küspesi hayvan beslenmesinde kullanılır [16].

2. 7. 2. Ceviz (Walnut)

Ceviz ağacının meyvasıdır. Bancou cevizi (Aleurites moluccanann) meyvasının tazesinden yağ çıkarılır. Kola cevizi, cola acummatanın meyvesi sakız olarak çiğnenir, ayrıca kafein, teobromin, kolatin elde edilmesine yarar. Cevizin iki parçalı kabuğunun içinde ikişer loplu iki çenekten meydana gelmiş bir tohum bulunur. Her lop, birbirinden ince ve dayanıklı bir zarla ayrılmış bir yarım bölmenin içindedir. Embriyonunda kısa bir kök fıstığı ve karşılıklı iki yaprak taşıyan bir tomurcuk taslağı bulunur. Ceviz içinden iyi kaliteli yağ elde edilir. Ceviz yağı kış gelmeden yapılır. Cevizler kırılır, kabukları ve bölümleri ayklanır. İçleri kuruduktan sonra, dibekte dövülür. Elde edilen ceviz hamuru ısıtılır, kalın bez torbalara doldurularak preste sıkılır. İlk sıkışta elde edilen yağ temiz yağdır, sonra ceviz hamuru torbalarından çıkarılır, kaynar sulu kazanlara konur. Sonra gene torbalara doldurularak ikinci defa sıkılır. Bu sefer elde edilen yağ, sabun yapımında ve boyacılıkta kullanılır. Küspesi hayvanlara yem olarak verilir veya yakılır. Katı ceviz yağı kösele tabaklamada kullanılır. Türkiye’de ceviz Bursa (en iyi), İnegöl ve Karamürsel’de yetişir. Cevizde ortalama % 65-70 yağ bulunur. İnegöl cevizinde % 70.2 yağ, % 15.7 azotlu madde, Karamürsel cevizinde % 69.9 yağ, % 17.8 azotlu madde bulunur [17].

2. 7. 3. Çöven Kökü (Gypsophila Bicolor Roots)

Halk arasında çöven kökü (Gypsophila bicolor roots) olarak bilinen bitki genellikle 20 – 30 cm uzunlukta, 3 –5 cm kalınlıkta, silindirik parçalar halinde bulunan, kolayca kırılabilen, kırıldığında düzgün bir kırılma yüzeyine sahip olan ve karakteristik bir tadı olmamasına rağmen acı, lezzetli bir bitki köküdür[18]. Çövenden elde edilen saponinin geniş kullanım alanı bitkinin önemini arttırmaktadır. Saponin, deterjan yapımında, yangın söndürücü sıvılarda, ilaç sanayiinde yaygın olarak kullanılmaktadır [19].

BÖLÜM 3

AKTİF KARBON ÜRETİMİ ÜZERİNE DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

3.1. TARIMSAL ATIKLARDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALARDAN BAZI ÖRNEKLER

Bir grup araştırmacı, hindistan cevizi kabuklarından akışkan yataklı reaktörde aktif karbon üretimi üzerine çalışmışlar ve üretimi etkileyen parametreleri incelemişlerdir. Çalışmalarında kimyasal madde olarak $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kullanmışlar ve her ikisinin de hem akışkan yatak hem de sabit yatakta üretimi ne denli etkilediklerini fenol ve iyot sayılarını tespit ederek incelemişlerdir. Sonuç olarak en verimli üretimin akışkan yatakta 2 saat süreyle ve $ZnCl_2$ varlığında olduğunu tespit etmişlerdir [20].

Diğer bir grup araştırmacı yine hindistan cevizi kabuklarıyla aktif karbon üretimi için kimyasal madde olarak KOH'u seçmişler ve diğer yandan da mukayese edebilmek için buharla termal aktivasyonla aktif karbon üretmişlerdir. Sonuçta gerek BET yüzey alan ölçümleri sonuçlarına, gerekse metan adsorbsiyon kapasitesine bakılarak en iyi sonucun KOH ile kimyasal aktivasyon sonucu üretilen aktif karbon olduğu tespit edilmiştir. Bu yöntemde kabuklar $600^{\circ}C$ 'ye kadar N_2 ortamında ısıtılmış ve sonra KOH veya buhar kullanılarak aktifleştirilmiştir [21].

Badem kabuklarından aktif karbon üretiminde aktivasyon maddesinin seçimi üzerine yapılan çalışmada iyot sayısı, fenol sayısı, mineral madde içeriği ve spesifik yüzey alan ölçümleri incelenerek en iyi aktivasyon maddesinin badem kabukları için $ZnCl_2$ olduğu gözlemlenmiştir. Deneyler için kimyasal madde olarak H_3PO_4 , $ZnCl_2$, K_2CO_3 ve Na_2CO_3 kullanılmış, aktivasyon $600 - 700^{\circ}C$ arasında ve 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir [22].

Diğer bir çalışmada aktif karbon üretimi için beyaz çam yongaları, çıralı çam yongaları ve çam kozalakları hammadde, ZnCl_2 ve NH_4Cl de kimyasal madde olarak kullanılmıştır. Öncelikle hammaddeler 375°C 'de, kömürleştirilmiş, 675°C de aktifleştirilmişlerdir. Metilen mavisi adsorbsiyonu neticelerine de bakılarak en iyi aktifleştiricinin ZnCl_2 olduğu görülmüştür [23].

Badem kabukları ve fındık kabuklarından aktif karbon üretimi üzerine yapılan çalışmada kimyasal madde olarak NH_4Cl kullanılmıştır. Karbonizasyon sıcaklığı $270\text{--}850^\circ\text{C}$ arasında tutulmuştur ve sonuçta 450°C 'de NH_4Cl kullanılarak iyi kalitede aktif karbon üretilebileceği sonucuna varılmıştır [24].

Kayısı çekirdeklerinden aktif karbon üretimi üzerine yapılan bir çalışmada, aktivasyon kimyasalı olarak ZnCl_2 seçilmiş ve $550\text{--}900^\circ\text{C}$ arasındaki aktivasyon sıcaklığında, 150 dakikalık aktivasyon süresinde (Fenol ve Anilin Adsorbsiyon %'sine bakılarak) çok iyi bir kalitede aktif karbon elde edilebileceği görülmüştür [25].

Şeker kamışından aktif karbon üretimi üzerine yapılan bir çalışmada, değişik inorganik asitler aktivasyon kimyasalı olarak denenmiş ve karbonizasyon $300\text{--}500^\circ\text{C}$ arasında ve 3 saat boyunca yürütülmüştür. Gözenek yapısı düşük sıcaklıkta azot adsorbsiyonu (BET ve alfa metodu) ile saptanmıştır. Yapılan sıralamaya göre en iyi aktivasyon kimyasalları, $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$ bulunmuştur. Düşük sıcaklıklarda mezopor yapısının, yüksek sıcaklıklarda ise mikropor yapısının arttığı gözlenmiştir [26].

Ceviz kabuklarından, aktif karbon üretimi üzerine yapılan bir başka çalışmada, aktivasyon kimyasalı olarak KOH seçilmiştir. Aktivasyon sıcaklığının, aktivasyon zamanının ve KOH/char oranının oluşan aktif karbonun mikropor yapısı üzerindeki etkileri incelenmeye çalışılmıştır. Yüksek sıcaklık ve KOH/char oranının yüksekliğinin aktif karbonun adsorbsiyon kapasitesinin artmasına ve gözeneklerin genişlemesine neden olduğu tespit edilmiştir [27].

Mısır koçanından aktif karbon üretimi üzerine yapılan çalışmada, aktivasyon kimyasalı olarak ZnCl_2 seçilmiştir. Aktivasyon sıcaklığı ise $400\text{--}800^\circ\text{C}$ arasında

tutulmuş azot ortamında aktivasyon işlemi yürütülmüştür. Sonuçta, piroliz sıcaklığının artması ile BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacminin arttığı, ancak 500 °C sonraki sıcaklıklarda ise bu eğilimin azalmaya yönelik olduğu ifade edilmiştir [28].

Bir grup araştırmacı kayısı çekirdeğinden aktif karbon üretimi üzerine çalışmışlar ve 1.3 mm partikül çaplı çekirdekleri öncelikle 2-4 saat süreyle 750 – 800°C arasında karbonizasyona ve sonra 750 – 950°C arasında 2-4 saat süreyle buharla aktivasyona tabi tutmuşlardır. Ayrıca tek kademeli yani 600- 800°C 'de 2-3 saat boyunca su buharıyla aktivasyonu denemişlerdir. Yüksek yüzey alana sahip aktif karbonun ancak düşük sıcaklık ve uzun süreli bir aktivasyonla yani tek kademeli üretimle ya da yüksek sıcaklık ve kısa süreli iki kademeli üretimle gerçekleştirilebileceği sonucuna varmışlardır [29].

Diğer bir çalışmada da tarımsal atıklardan aktif karbon üretimi üzerine çalışılmıştır. Bu amaçla badem kabukları, kiraz çekirdeği ve kayısı çekirdeği incelenmiştir. 2 saat süreyle, 700°C de buharla aktivasyon uygulanmıştır. Kayısı çekirdeğinin diğerlerine nazaran çok iyi bir mikropor yapısına ve adsorbsiyon karakteristiğine sahip olduğu ve bununla selüloz içeriğinin yüksek, kültür içeriğinin düşük yani mineral madde içeriğinin az olmasından kaynaklanabileceği ifade edilmiştir [30].

Kiraz çekirdeğinden aktif karbon üretimi üzerine yapılan bir çalışmada, 700-900°C arasında N₂ varlığında 0.5 –12 saat süreyle aktivasyon uygulanmıştır. Bu çalışmada aktivasyon gazları olarak CO₂ ve su buharı kullanılmıştır. Adsorbsiyon kapasitesi buhar kullanıldığında CO₂'e, nazaran daha fazladır. Bu çalışmada adsorbsiyon kapasitesi CCl₄ numarası olarak karakterize edilmiştir [31].

Diğer bir çalışmada granül aktif karbon üretiminde tarımsal kökenli maddelerin uygunluğu incelenmiştir. Azot gazı varlığında, karbonizasyon işlemi 750 – 950° C aralığında aktivasyon işlemi ise 750 –950° C aralığında su buharı ile 30 – 250 dakika gibi bir zaman aralığında gerçekleştirilmiştir. Hammadde olarak hindistan cevizi kabuğu, ceviz kabuğu, fındık kabuğu, şeftali çekirdeği, erik

çekirdeği ve kiraz çekirdeği kullanılmıştır. Hammadde uygunluğunu tayin etmek için O/C önemli bir özellik değildir, ancak hücre yapısı aktif karbonun kalitesinde önemli bir rol oynar. Hammadedeki selülozik yapının % 35'den fazla olmasının poroziteye (bu da piroliz aşamasında dezavantaja) neden olduğu, çünkü piroliz aşamasında porozite, yoğunluk ve sertliğin, aktivasyon aşamasında ise sıcaklığın önemli parametreler olduğu ifade edilmiştir [32].

3.2.KÖMÜRDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALARDAN BAZI ÖRNEKLER

Bir grup araştırmacı, Avustralya bitümlü kömüründen aktif karbon üretimi üzerine çalışmışlar ve kimyasal madde olarak $ZnCl_2$ kullanmışlardır. Karbonizasyon sıcaklığı 400- 700 °C arasında seçilmiştir. Yüzey alan gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapının, karbonizasyon sıcaklığının 500 °C ye kadar yükselmesiyle arttığı, ancak daha yüksek sıcaklıklarda ise düştüğü gözlenmiştir. Maksimum yüzey alanın ve gözenek hacminin O/C atomik oranı fazla olan örneklerde elde edildiği tespit edilmiştir [33].

Avustralya bitümlü kömüründen aktif karbon üretimi üzerine yapılan bir diğer çalışmada CO_2 gazı ile aktivasyon işlemi yürütülmüştür. Aktivasyon sıcaklığı 800–900°C arasında seçilmiştir. Kömürde O/C oranının artmasıyla, elde edilen aktif karbonun yüzey alanın ve gözenek hacminin arttığı ifade edilmiştir [34].

Pakistan'da (Lakhra bölgesinden) çıkarılan düşük kaliteli kömürden, aktif karbon üretimi üzerine yapılan bir çalışmada, aktivasyon kimyasalı olarak $ZnCl_2$ seçilmiş ve toz halde ürün elde edilmiştir. Aktivasyon sıcaklığı 650° C ve aktivasyon süresi 1 saat tutulmuştur. Ele geçen aktif karbonun iyot ve metilen mavisi sayıları sırasıyla 990 ve 205 olarak bulunmuştur [35].

Rusya'nın Kamsky-Achinsky kömüründen aktif karbon üretimi üzerine yapılan bir çalışmada, su buharı aktivasyon gazı olarak seçilmiş karbonizasyon sıcaklığı 500°C, aktivasyon sıcaklığı ise 800 –850°C arasında tutulmuştur. Sonuçta,

düşük mineral madde (3.0 – 4.5 %) ve geniş mikropor hacmine (0.11- 0.16 cm³/gr) sahip aktif karbon üretilmiştir [36].

Bir diğer çalışmada da Avustralya bitümlü kömüründen aktif karbon üretilmiştir. Kömürün oksidasyonunun karbonizasyon ve aktivasyon prosesleri üzerindeki etkisi ve oluşan aktif karbonların yapısı incelenmiştir. Oksidasyon 200°C 6 saatte gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon esnasında oksijen miktarı, ham kömürde O/C atom oranının artmasıyla azalma göstermiştir. Oksitlenmiş kömürün karbonizasyonu, sıcaklık açısından daha geniş bir uçucu fraksiyonunun eldesine sebep olmuş ve de geniş yüzey alanlarına sahip karbon elde edilmiştir. Kömürlerin oksidasyonu, oluşan aktif karbonların spesifik yüzey alanında ve gözenek hacminde artışa yol açmıştır. Aktivasyon aşamasında CO₂ kullanılmıştır [37].

Illinois Basın bitümlü kömüründen, aktif karbon üretimi üzerine yapılan bir çalışmada proses üç aşamada yürütülmüştür. Birincisi, kömürün 150 – 250°C hava bulunan ortamda 2–40 saat arasında sürelerle oksitlenmesi, ikincisi oksitlenmiş kömürün azot ortamında 500- 730 °C’de 1 saat süreyle karbonizasyonu ve üçüncüsü % 45 buhar içeren azot beslemesinde 730 – 880°C de 35 – 96 saat süreyle aktivasyon işlemidir. Oksidasyonla yapılan ön işlemin kömürün mikroyapısını koruduğu ve yüzey alanı yüksek değerlerde aktif karbon üretilmesini sağladığı ifade edilmiştir. Elde edilen aktif karbonların yüzey alanları 1000 m²/ gr’dan daha fazladır. Bu çalışmada m² yüzey alanının en düşük maliyetle üretildiği proseslerin, maksimum yüzey alanına sahip aktif karbon üretim proseslerine tercih edilmesi gereğinden bahsedilmektedir [38].

A.B.D’de Washington Eyaleti linyitlerinden H₃PO₄ kullanılarak kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi üzerine yapılan bir çalışmada, örnekler öncelikle 170 °C `de 0.5 saat boyunca ısıtılmış daha sonra 250 – 650°C arasındaki aktivasyon sıcaklığına çıkarılmıştır. FTIR ile yapılan analizlerde H₃PO₄ kullanımıyla alifatik gruplarda azalma, aromatik gruplarda ve fonksiyonel karbonil grupların kararlılığında artış görülmektedir. Bu çalışmada maksimum yüzey alan; 1266 m²/gr (450° C) olarak ölçülmüştür [39].

İstanbul'da Ağaçlı linyit kömüründen hem H_3PO_4 kullanılarak kimyasal aktivasyonla hem de subuharı kullanılarak termal aktivasyonla aktif karbon üretimi üzerine yapılan çalışmada örnekler öncelikle 170 °C'de , 0.5 saat boyunca karbonizasyona daha sonra 500 °C kimyasal aktivasyona ve 850 °C'de subuharı ile termal aktivasyona tabii tutulmuşlardır. Yapılan kıyaslama sonucunda en iyi sonucun H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyonla alındığı ifade edilmiştir [40].

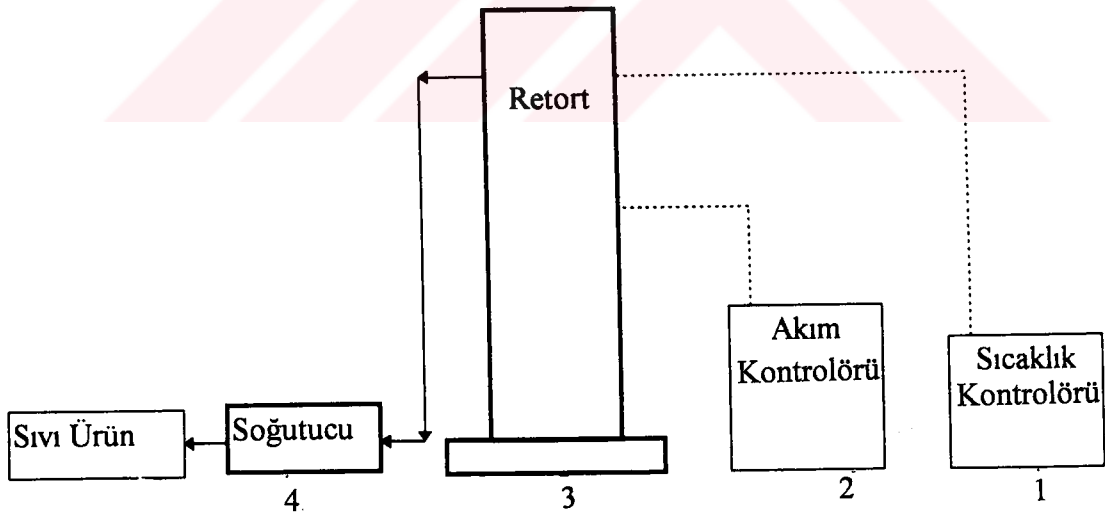


BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada aktif karbon eldesi için ülkemizin önemli tarım atıklarından olan yer fıstığı ve ceviz kabukları ile daha önce denenmemiş olan çöven kökü kullanılmıştır.

Deneylerde Şekil 4.1'de gösterilmiş olan Modifiye Heinze Retortu kullanılmıştır. Paslanmaz çelikten yapılmış olan retort 40 mm iç çapa 300 mm uzunluğuna sahiptir. Sıcaklık retort içine yerleştirilen ısı çifti ile ölçülmüş ve çıkan gazların sıvılaştırılmasında kullanılan tuzaklar buz ile soğutulmuştur.



Şekil 4. 1. Modifiye Heinze Retortu

1. Sıcaklık Kontrolörü,
2. Akım Kontrolörü,
3. Modifiye Heinze Retortu,
4. Soğutucu

4.1. KULLANILAN HAMMADDELER

- Fıstık Kabuğu : Piyasadan satın alınarak ayıklanmış olan (yer fıstığı) fıstıkların kabukları.
- Ceviz Kabuğu : Piyasadan satın alınarak ayıklanmış olan cevizlerin kabukları.
- Çöven Kökü : Piyasadan temin edilen kökler.

4. 2. KULLANILAN KİMYASALLAR

H_3PO_4 , KI, KBr, $Na_2 S_2 O_3$, $Na_2 CO_3$: Analitik saflıkta

4. 3. DENEYLERDE KULLANILAN CİHAZLAR

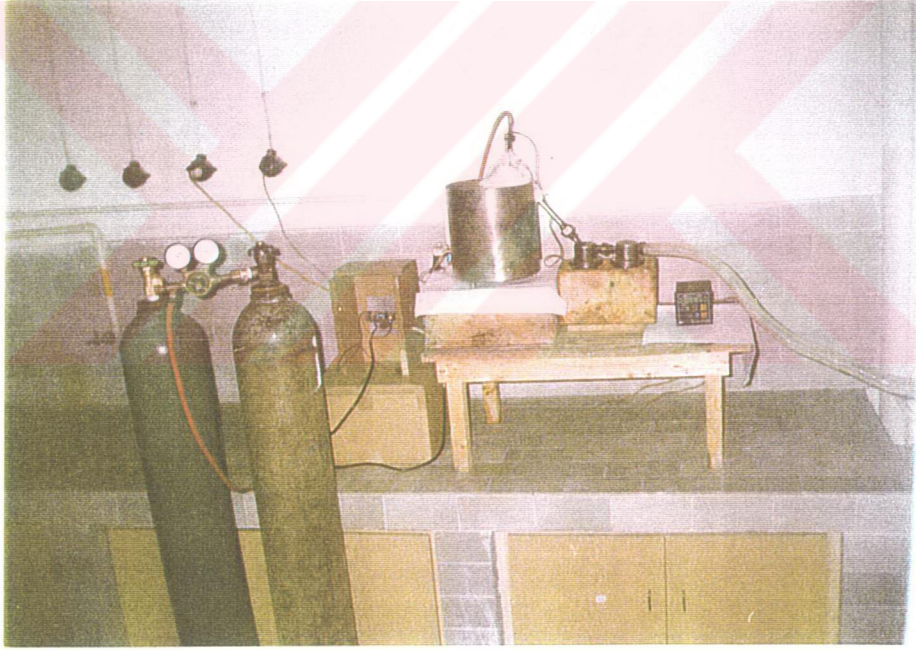
- Değirmen : Laboratuvar ölçekli tahıl öğütme değirmeni
- Etüv : HERAEUS T-6030
- Analitik Terazı : LİBROR AEG-220
- PH Metre : NEL ELEKTRONİK , pH 890
- UV Spektrometre : HEWLET - PACKARD
- BET Cihazı : QUANTUCHROME AUTOSORB 1 SPECİFİC SURFACE AREA, m_2/g
- Tarama Elektron Mikroskopu : JEOL JSM-5410
- Fourier Transform-Infrared Spektrometre : MATTSON 1000 SPECTROMETRE

4. 4. HAMMADDE HAZIRLANMASI

Hammadde olarak kullanılan fıstık, ceviz kabukları ve çöven otu kökü tahıl değirmeninde öğütülmüştür. Hammaddeler değirmenden alınan şekliyle kullanılmışlardır. Daha sonra aktivasyon işlemi için % 85'lik H_3PO_4 ile H_3PO_4 / hammadde oranı 0.15 olacak şekilde 24 saat süreyle 110 °C'lik etüvde bekletilmişlerdir.

4. 5. MODİFİYE HEINZE RETORTUNDA YAPILAN DENEYLER

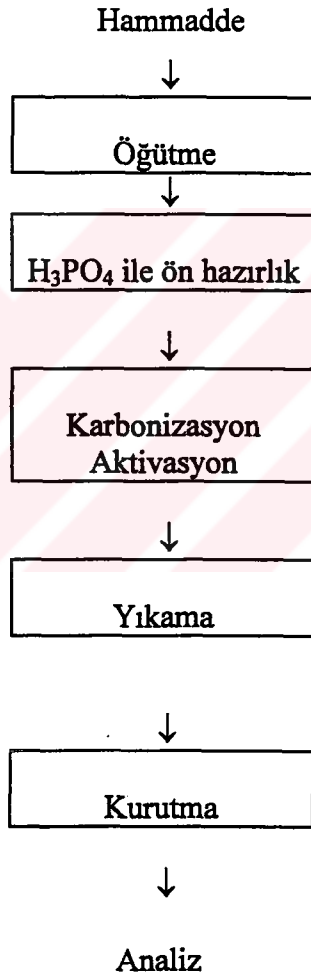
Kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi amacıyla etüvden alınan ön hazırlık geçirmiş örnekler 100 cm³ lik tüpler içinde Şekil 4.2'de gösterilen sabit yataklı ısıtma sistemine yerleştirilmiştir.



Şekil 4. 2. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Sabit Yataklı Isıtma Sistemi

Modifiye Heinze Retort sisteminde, paslanmaz çelikten yapılmış olan retord yaklaşık bir saat içinde, 200°C 'a ulaşabilmektedir. Deneyler sırasında sistem 200 °C'de 20 dakika tutulmuş, daha sonra 4°C/dak ısıtma hızıyla istenilen sıcaklığa yükseltilmiştir. Tüm bu işlemler sırasında sisteme atmosfer basıncında 3 l/dak debi ile azot gazı beslenmiştir.

İstenilen aktivasyon sıcaklığına ulaşan örnekler belirlenen aktivasyon süresinde (30,60,90 dak.,) sabit sıcaklıkta tutulmuş, sonra soğutulmuş ve pH 7 oluncaya kadar destile su ile yıkanmıştır. Elde edilen aktif karbon 110°C'da kurutulmuş, öğütülmüş ve analizler için depolanmıştır. Aktif karbon üretilmesi amacıyla gerçekleştirilen tüm işlemler Şekil 4.3.'deki akım şemasında özetlenmiştir.



Şekil 4.3. H₃PO₄ ün Aktivasyon Maddesi Olarak Kullanıldığı Deneylere Ait Akım Şeması.

4. 6. AKTİF KARBONDA YAPILAN ANALİZLER

4. 6. 1. Aktif Karbona İyot Sayısı Tayini [40]

% 95'i veya daha fazlası 325 mesh'lik elekten geçmiş aktif karbon 1-1.5 gr tartılır ve temiz, kuru 250 ml'lik erlenmeye alınır. % 5'lik HCl çözeltisinden 10 ml bu erlene aktarılır ve katının ıslanması sağlanır. Bir sıcak yüzey üzerinde 30 ± 2 sn kaynatılır (Test sonuçlarına sülfürün etkisini azaltmak ve uzaklaştırmak için). Oda sıcaklığında soğutulur. 0.1 ± 0.001 N standart iyot çözeltisinden 100 ml pipetle alınır, erlene ilave edilir. Yaklaşık 30 sn çalkalanır ve karışım filtreden geçirilir. Süzüntünün 50 ml'si erlene alınır ve 0.1 ± 0.001 N standart $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisine karşı titre edilir. Renk donuk sarı olduğu zaman nişasta indikatöründen 1-2 damla ilave edilir ve renksiz oluncaya kadar titrasyona devam edilir, yapılan sarfiyat kaydedilir, daha sonra aşağıdaki formüle göre iyot sayısı hesaplanır.

$$\frac{X}{M} = \frac{N_2 \times 12693 - 2.2 \times N_1 \times 126.93 \times S}{M}$$

N_1 = $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ çözeltisinin normalitesi (N)

N_2 = İyot çözeltisinin normalitesi (N)

S = $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ çözeltisinin sarfiyatı (ml)

M = Kullanılan aktif karbon (gr)

F = Süzüntü (50 ml)

X/M = Her bir gram aktif karbonun adsorbladığı iyot miktarı (mg/gr)

C = İyot konsantrasyonu (N)

$0.08 \leq C \leq 0.04$ olmalıdır.

İyot sayısı $C = 0.02$ N'ye karşı bulunan X/M değeridir.

4. 6. 2. Aktif Karbonda Mineral Madde Tayini [23]

0.5 gr aktif karbon tartılır ve 800 °C'de 2 saat bekletilir, desikatörde soğuduktan sonra yeniden tartılır.

$$\text{Mineral Madde İçeriği} = \frac{\text{Deney öncesi tartım} - \text{Deney sonrası tartım}}{\text{Deney öncesi tartım}} \times 100$$

4. 6. 3. Aktif Karbonda Fenol Sayısı Tayini [22]

Fenol sayısı, 1 gr kuru aktif karbon başına adsorblanan mg fenol miktarıdır. Yaklaşık 0.3 gr kurutulmuş aktif karbon tartılır ve 0.1 gr/l' lik fenol çözeltisinden 100 ml eklenir. 24 saat boyunca 25°C'de karıştırılır ve filtre edilir. Süzüntüdeki fenol miktarı U.V. spektrofotometresinde ölçülür.

4. 6. 4. Fourier Transform-Infrared Spectrometry (FTIR)

Fourier Transform-Infrared (FTIR) Spectrometre yüksek kalite infrared spektra ölçmek için en çok kabul gören yöntemdir. Bu spektrometreler, tek ışın (single beam) spektrasını doğrudan ölçerler. Ancak en yaygın uygulamalarda ölçülecek numunenin geçirgenlik (transmittence) veya emme (absorbance) spektrumu gereklidir. Geçirgenlik tek ışın spektrasının oranı olarak hesaplanır. FTIR, kömür ve kömürden elde edilen bileşikler ve mineral maddelerin karakterizasyonunda büyük gelişmelere yol açmıştır [40].

Tarımsal kaynaklı atıklardan aktif karbon üretimi üzerine yapılan çalışmaların FTIR analizleri için Mattson 1000 spectrometre cihazı kullanılmıştır. Bu amaçla üretilen aktif karbondan alınan numuneler, kuru ve spektroskopik saflıkta KBr ile 1:200 oranında karıştırılıp, yüksek basınçta ve vakumlu kurutucu'da pellet haline getirilmiştir. İnfrared tarayıcı 4000-400 cm⁻¹ dalga boyu ayarlanarak analizler yapılmıştır.

4.6. 5. Elektron Mikroskobu

Aktif karbonların elektron mikroskopla incelenmesi yapısal çalışmalara, örnek hazırlamadaki problemlere ve oluşan görüntülerin yorumlanabilmesine çok iyi imkanlar sağlar. Elektron mikroskobu yüzey topografyasını karakterize etmek için kullanılmaktadır. Hedefin (Focus) derinliği geniştir ve x 200000'e kadar büyütme sağlanabilir. Elektron mikroskobu numunenin yüzeyindeki elektronların dağılımını ölçerek malzemenin topografyasını çıkartır. Elektron mikroskobu karbonlaşma ve gazlaşma gibi işlemlerdeki morfolojik değişiklikleri en iyi ölçme metodudur. Karbon numuneleri uygun parçanın üstüne monte edilir. Karbonun yüzeyi altın veya altın paladyum alaşımı ile kaplanarak, numunenin yüklenmesi önlenir [40].

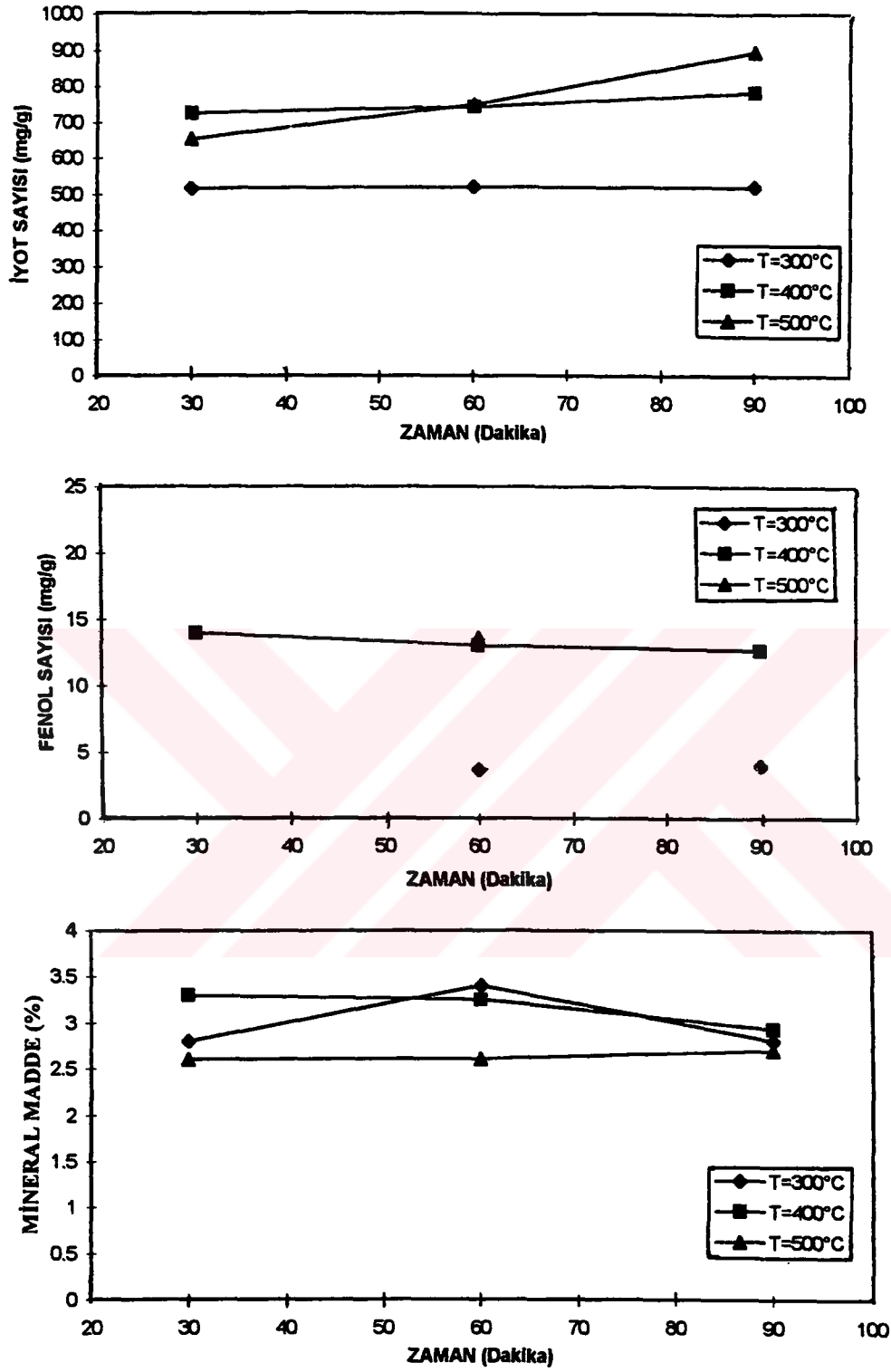
4.6.6. Yüzey Alanı Ölçümü (BET)

Deneylerden elde ettiğimiz aktif karbonların yüzey alanlarının ölçümü 77 K'de, azot adsorbsiyon metoduyla Quantachrome Autosorb1 Spesifik Surface Area cihazıyla yapılmıştır.

4. 7. FISTIK (YER FISTIĞI) KABUKLARI İLE YAPILAN DENEYLER

Piyasadan alınarak ayıklanmış olan fıstık kabukları Bölüm 4.4'de anlatıldığı gibi hazırlanmış, ön hazırlama işlemini takiben 300, 400 ve 500°C sıcaklıklarda 30, 60, 90 dakikalık sürelerle aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Elde edilen örneklerin iyot sayısı [40], fenol sayısı [22] ve mineral madde %'si [22] analizleri yapılmış, elde edilen sonuçlar söz konusu parametrelerin, zamana göre değişimi olarak Şekil 4.4'de gösterilmiştir.

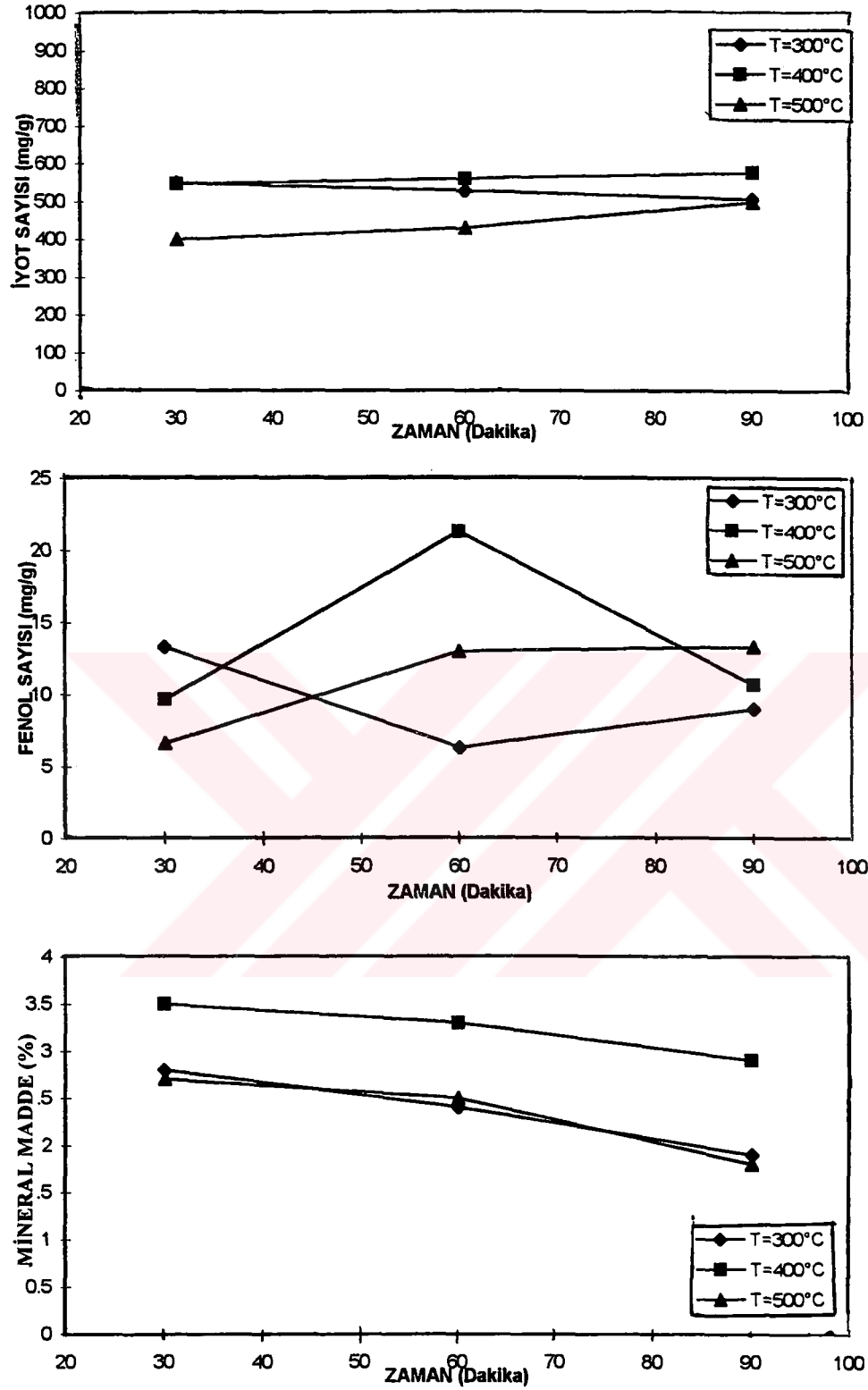


Şekil 4.4. Fıstık Kabuklarından Elde Edilen Aktif Karbonların İyot Sayısı, Fenol Sayısı ve Mineral Madde İçeriğinin Zamana Göre Değişimi.

Grafikten her üç sıcaklıkta 90 dak. aktivasyon süresi sonunda elde edilen aktif karbonların iyot sayılarının diğer sürelerle kıyasla yüksek olduğu, en yüksek değerin 500°C'da ve 90 dak aktivasyon ile elde edilen örnekte olduğu görülmektedir. Çünkü ısı bozunmaya uğratılan katıda, sıcaklığın artması ile beraber meydana gelen gaz ürünlerin, katının içerisinden süzülerek uzaklaştırılması aktivasyon işleminin bir özelliğidir. Belirlenen bir sıcaklıkta, aktivasyon süresinin arttırılmasıyla katının, gaz ürünlere uygulayacağı iç direnç daha kolay kırılabilir. Bu da gözenek yapısının gelişmesine neden olacak dolayısıyla yüzey alan değerinin bir ölçütü olarak kullandığımız iyot sayısı da artacaktır. Aktivasyon sıcaklığının arttırılmasıyla gaz faz ürün veriminin artacağı bilinmektedir. Sıcaklığın artmasıyla karbonun kristal yapısından uzaklaştırılmak istenen maddelerin gaz faza geçme eğilimi daha da artacak ve gözenek yapısı gelişecek dolayısıyla da yüzey alanı artacaktır. Bu bulgu kaynak [20]'deki çalışmadaki bulgular ile uygunluk sağlamaktadır. Bu çalışmada hindistan cevizi ile sabit yatakta aktif karbon üretilmiş, aktivasyon süresinin etkisi iyot ve fenol sayıları ile karakterize edilmiştir. Aktivasyon süresinin artmasıyla, iyot ve fenol sayılarının arttığı gözlenmiştir. Aynı çalışmada mineral madde %'sinin sıcaklığın artmasıyla azaldığı, 500° C ise sürenin etkisinin fazla olmadığı görülmüştür.

4. 8. ÇÖVEN KÖKLERİYLE YAPILAN DENEYLER

Piyasadan alınarak, değirmende öğütülen, çöven köklerine Bölüm 4.4.'de anlatılan ön hazırlama işlemini uygulamış, fıstık kabuklarıyla yapılan deney koşullarında aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonların iyot sayısı, fenol sayısı ve mineral madde %'si değerleri zamana karşıt olarak Şekil 4.5'de gösterilmiştir.



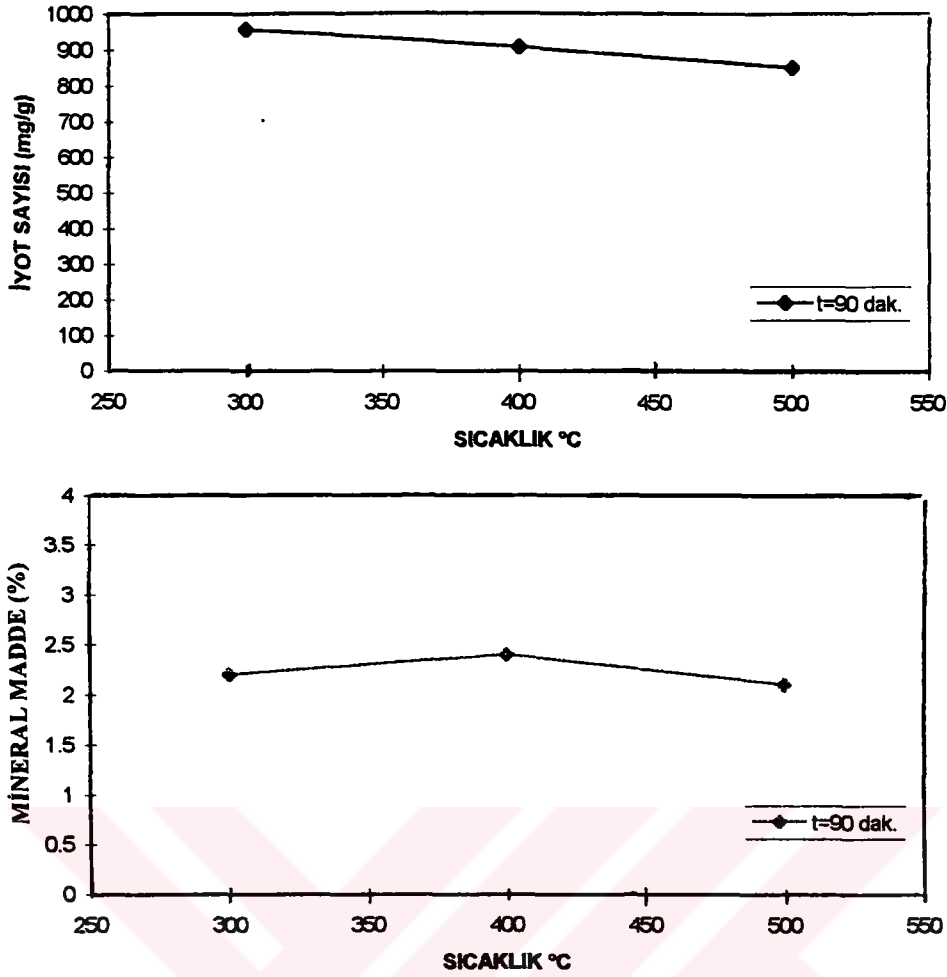
Şekil 4.5. Çöven Köklerinden Elde Edilen Aktif Karbonların İyot Sayısı, Fenol Sayısı ve Mineral Madde İçeriklerinin Zamana Göre Değişimi.

İyot sayısının 400°C'de ve 90 dak. en fazla, fenol sayısının ise 400°C 'de 60 dak. en yüksek değere sahip olduğu, mineral madde içeriğinin sıcaklık ve zaman artımı ile azaldığı görülmektedir.

Aktivasyon sıcaklığının artması ile aktif karbonun gözenek yapısının geliştiği bilinmektedir. Ancak artan yüksek sıcaklarda gözenek yapısının gelişmeye devam etmediği [1] bilinmektedir. Çünkü hammaddeden gelen özelliklerle ve sıcaklığın artmasıyla çekirdek yapı büzüşebilmektedir.

4.9.CEVİZ KABUKLARI İLE YAPILAN DENEYLER

Kaynaklarda ceviz kabukları ile yapılmış çok sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Bu çalışmaların sonuçlarını bizim koşullarımızda yapılan deney sonuçlarıyla kıyaslayabilmek için piyasadan alınan, ayıklanan ceviz kabuklarıyla da deneyler yapılmış, elde edilen aktif karbonların iyot sayıları ile mineral madde %'si ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar sıcaklığa karşı Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Ceviz Kabuğuyla Yapılan Deneylerden Elde Edilen Aktif Karbonun İyot Sayısı ve Mineral Madde İçeriğinin Sıcaklığa Göre Değişimi.

Bu çalışmada en yüksek iyot sayılarının 90'ar dakikalık aktivasyon süresinde olduğu, sıcaklığın artmasıyla iyot sayılarının çok fazla olmamakla beraber bir düşüş gösterdiği gözlenmiştir.

Tüm deneylerimizde, boyut analizi yapılmaksızın hammaddeler değirmenden alındıkları şekliyle kullanılmışlardır. Katı partikül büyüklüğünün ve sıcaklığın artmasıyla oluşacak gaz faz ürünlerin uzaklaşması zor olacağından bu da deneysel sonuçlara yansıyabilecek ve deneylerde aktif karbonun yüzey alanının değeri hakkında bir tahmin yapmamızı sağlayan iyot sayısı da bundan etkilenecektir.

4.10. ÇÖVEN KÖKÜ İLE $ZnCl_2$ KULLANILARAK YAPILAN DENEY

Kaynaklarda $ZnCl_2$ aktivasyon kimyasalı olarak kullandığı pek çok çalışmaya rastlanılmaktadır. Deneylerimizde kullandığımız H_3PO_4 ile kıyaslama yapabilmek amacıyla $ZnCl_2$ /çöven kökü 0.15 olacak şekilde tek bir deney yapılmış, bu deneyde en iyi sonuçların elde edildiği 90 dakika aktivasyon süresi olarak seçilmiş, deneyi kısa sürede gerçekleştirme ve retort arızası nedeniyle aktivasyon sıcaklığı olarak 300^0 C 'de çalışılmıştır. Bu deneyde elde edilen aktif karbon iyot sayısı 515 mg/gr, fenol sayısı 4.3 mg/gr ve mineral madde %'si 2.4 olarak bulunmuştur. Bu sonuçların fenol sayısı açısından kıyaslandığında çöven kökü ile bizim deney koşullarımızda yapılan tüm çalışmalarda elde edilen deneylerden daha düşük olduğu, iyot sayısı açısından da 300^0 C 'de 90 dakikalık aktivasyon süresinde elde edilen ürünün iyot sayısı ile kıyaslanabileceği söylenebilir.

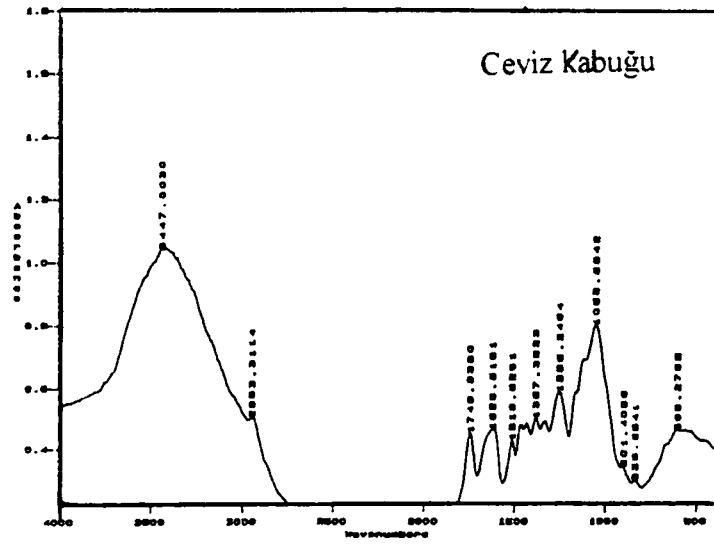
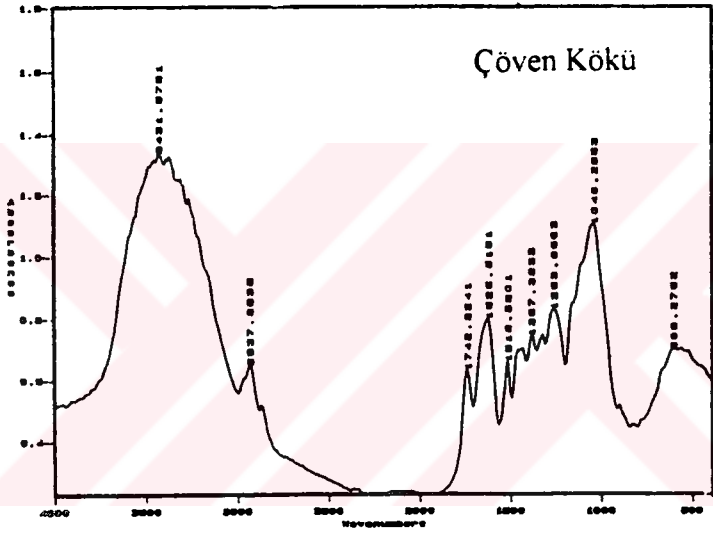
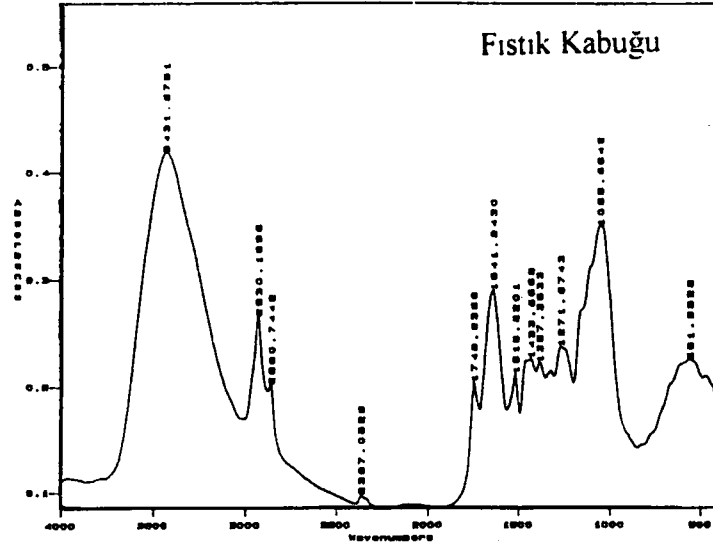
Tüm deneyler sonunda elde edilen aktif kabuklardan sadece 3 adedinin BET (m^2/gr) olarak yüzey alanları ölçülebilmiş ve tüm deneylere ait toplu sonuçlar Tablo 4.1. de gösterilmiştir.

4.11. FTIR GRAFİKLERİ

Deneylerde kullanılan hammaddelerin alınan FTIR grafiklerinden yapılarının benzer olduğu, özellikle de çöven kökü ile ceviz kabuklarının hemen hemen aynı olduğu görülmektedir.

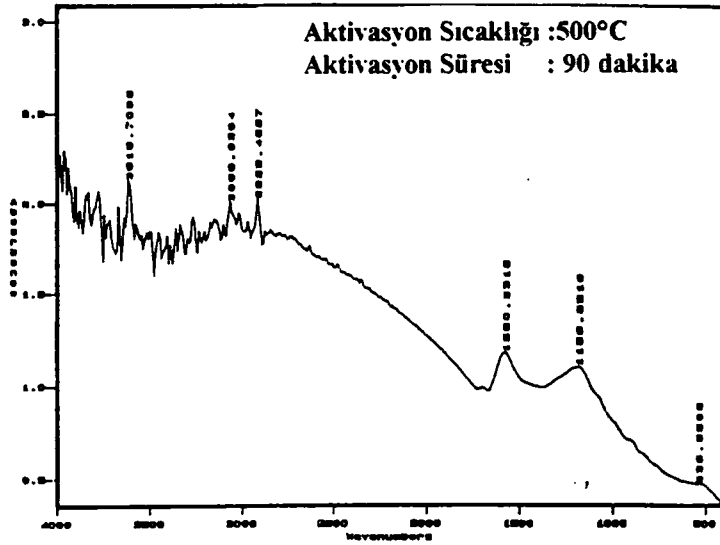
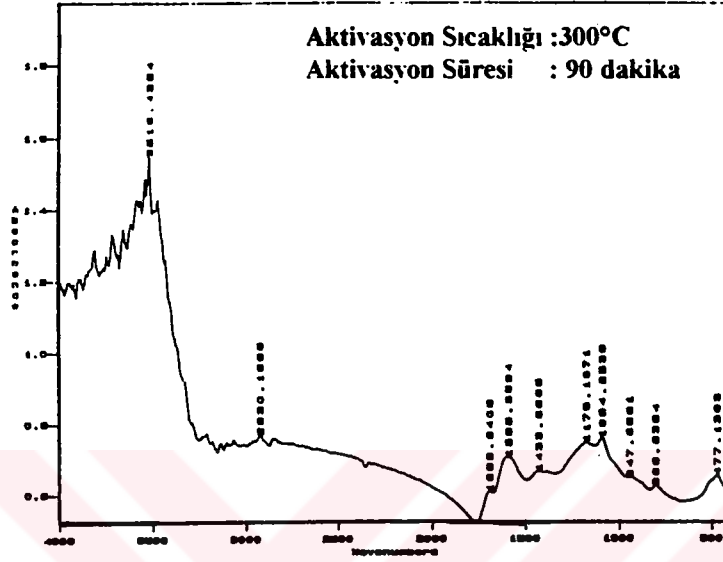
Tablo 4.1. Tüm Deneylere Ait Toplu Sonuçlar.

Aktivasyon Sıcaklığı °C	Aktivasyon Süresi (dak.)	İyot Sayısı (mg/g)			Fenol Sayısı (mg/g)			MINERAL MADDE (%)			BET(m ² /g)
		Fıstık Kabuğu	Çöven Kökü	Ceviz Kabuğu	Fıstık Kabuğu	Çöven Kökü	Çöven Kökü	Fıstık Kabuğu	Çöven Kökü	Ceviz Kabuğu	
300	30	517	550			13.3	2.8				284.2
	60	522	528		3.67	6.33	3.4				
	90	524	507	958	4.00	9.00	2.8		1.9	2.2	
400	30	726	547		14.0	9.67	3.3		3.5		
	60	743	560		13.0	21.3	3.2		3.3		
	90	785	577	910	12.6	10.6	2.9		2.9	2.4	382.0
500	30	653	400			6.66	2.6		2.7		
	60	750	430		13.6	13.0	2.6		2.5		
	90	898	500	854		13.3	2.7		1.8	2.1	497.6

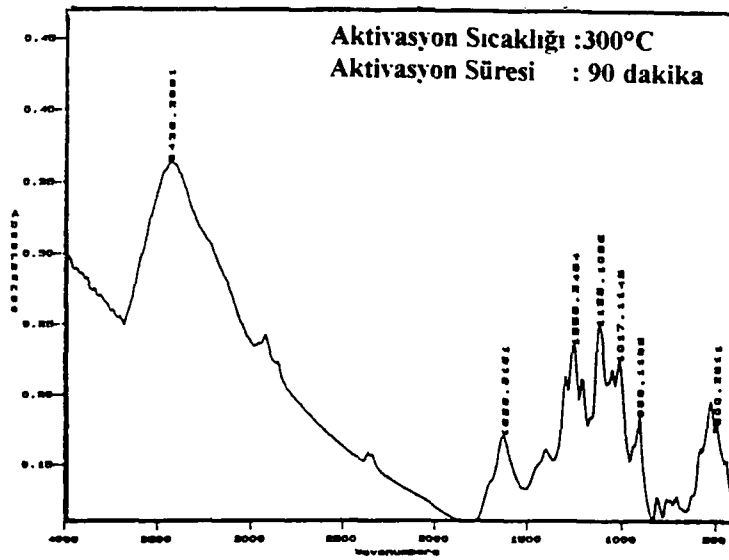
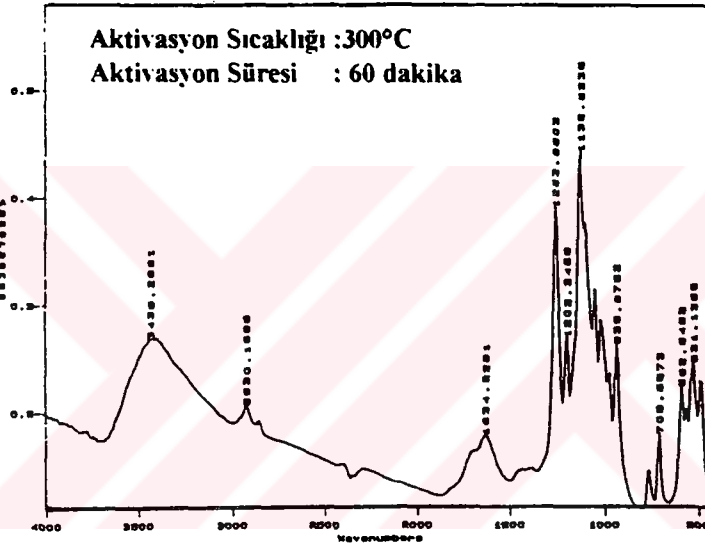
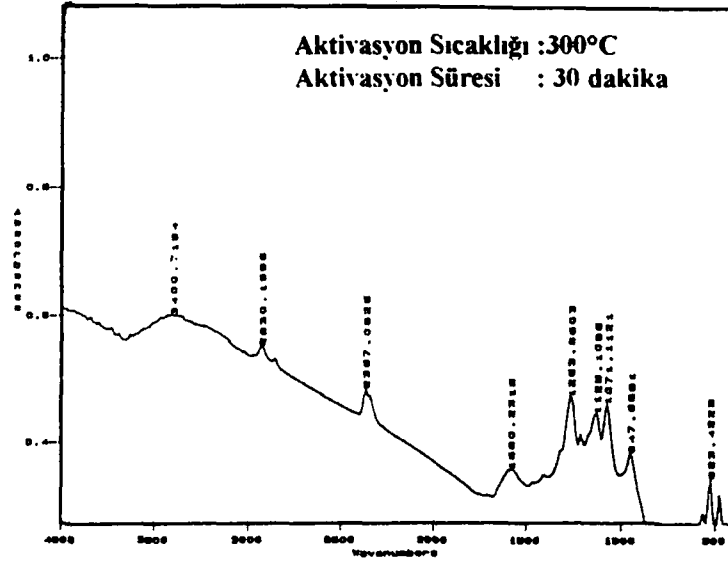


Şekil 4. 7. Deneylerde Kullanılan Hammaddelerin FTIR Grafikleri.

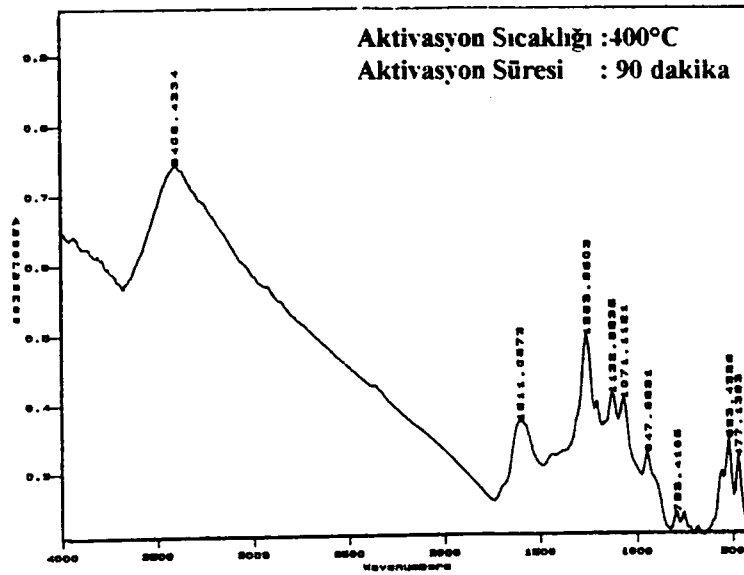
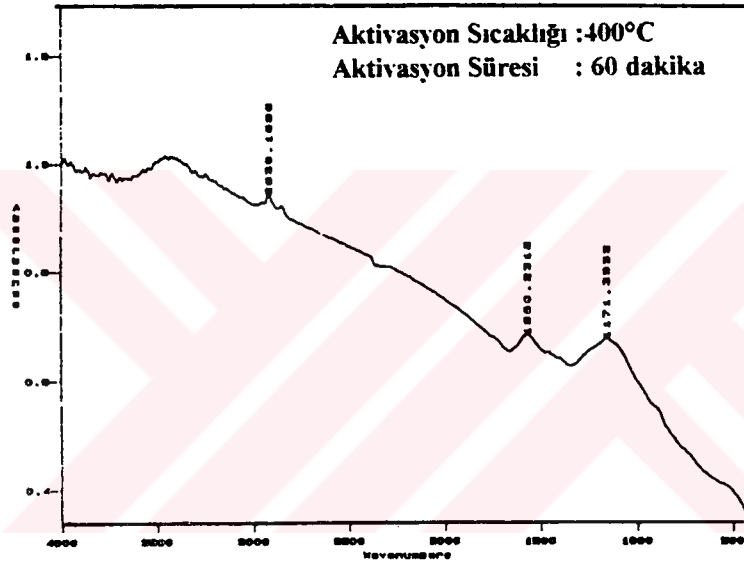
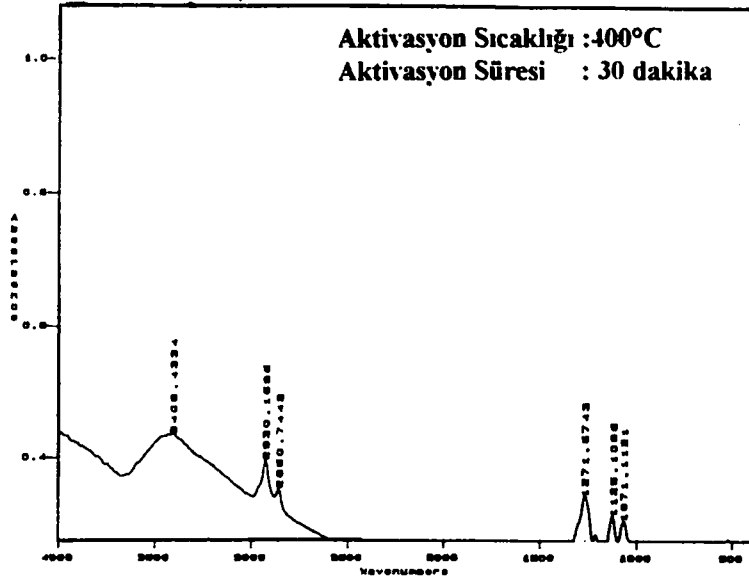
Deneyler sonunda elde edilen aktif karbonlarında FTIR grafikleri alınmış, Şekil 4.8-4.12’de bazı örnek grafikler, Şekil 4.13.’ de ise $ZnCl_2$ /çöven köküyle yapılan deneyden elde edilen aktif karbonun FTIR grafiği görülmektedir.



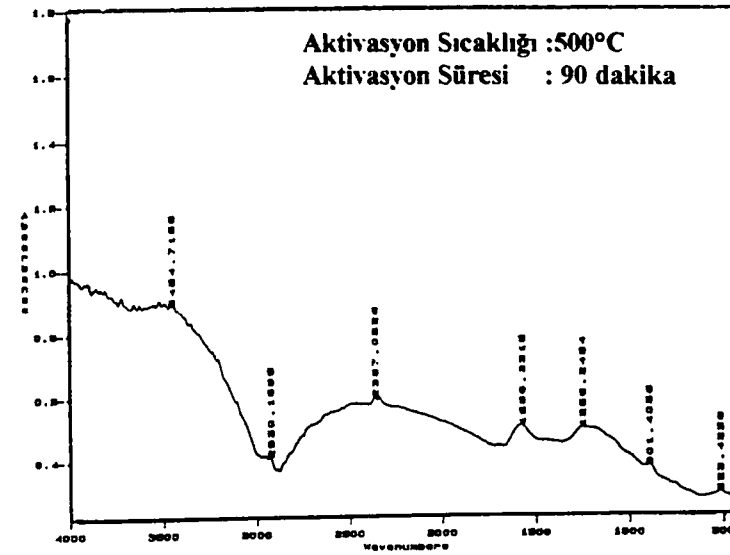
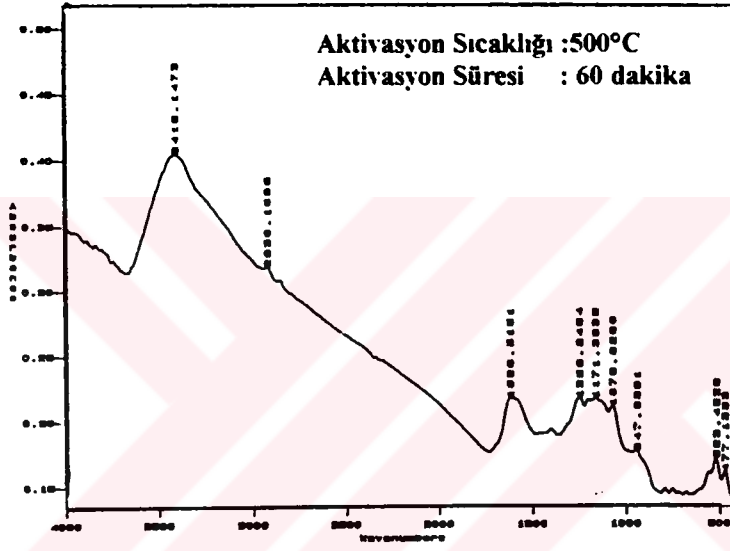
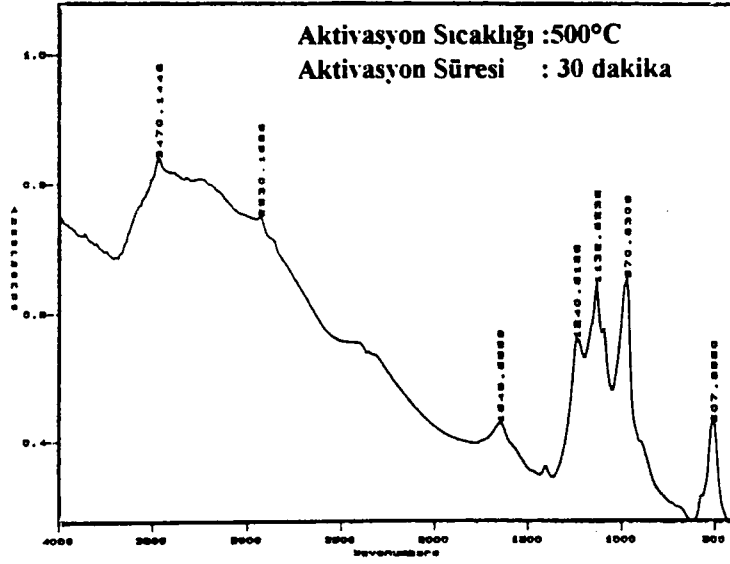
Şekil 4. 8. Fıstık Kabuklarından Elde Edilen Aktif Karbonlara Ait FTIR Grafikleri



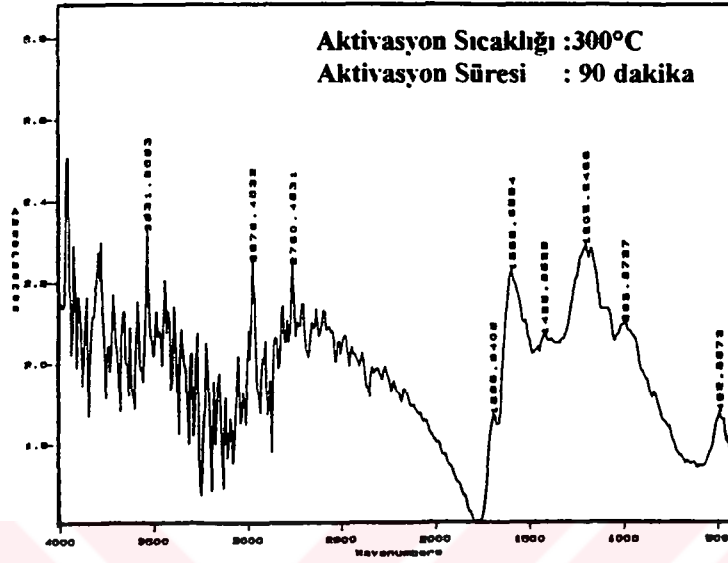
Şekil 4. 9. Çöven Kökünden Elde Edilen Aktif Karbonlara Ait FTIR Grafikleri.



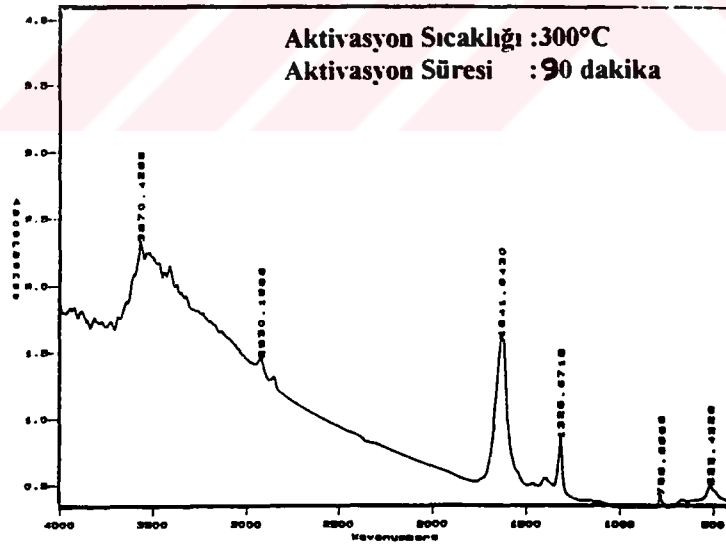
Şekil 4.10. Çöven Kökünden Elde Edilen Aktif Karbonlara Ait FTIR Grafikleri.



Şekil 4. 11. Çöven Kökünden Elde Edilen Aktif Karbonlara Ait FTIR Grafikleri.



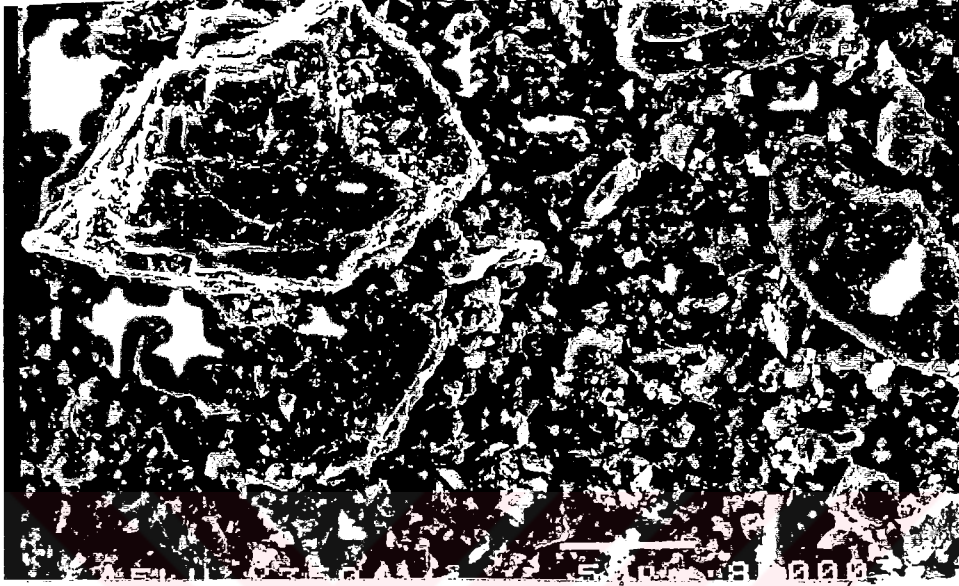
Şekil 4.12. Ceviz Kabuklarından Elde Edilen Aktif Karbona Ait FTIR Grafiği.



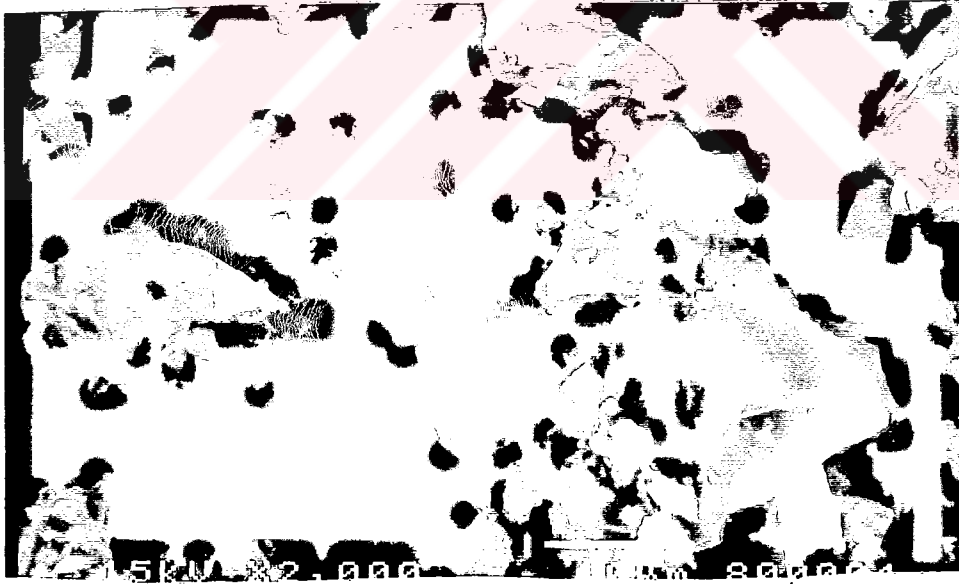
Şekil 4.13. Aktivasyon Kimyasal Olarak $ZnCl_2$ Seçilerek Çöven Kökünden Elde Edilen Aktif Karbona Ait FTIR Grafiği.

4.12. ELEKTRON MİKROSKOP RESİMLERİ

Yapının tanımlanmasına yardımcı olur düşüncesi ile kısıtlı sayıdaki örneklerin elektron mikroskop resimleri alınabilmiş ve Şekil 4.14 – 4.18’de gösterilmiştir.



a) 350 Büyültme



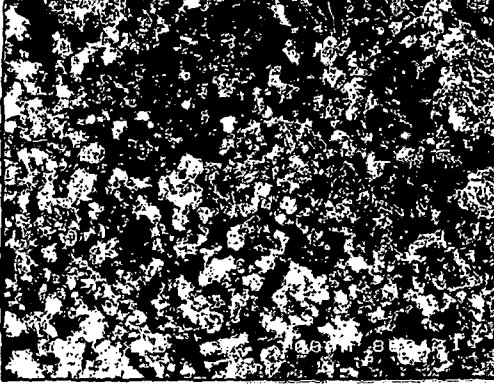
b) 2000 Büyültme

Şekil 4.14. Fıstık Kabuklarından 500°C Aktivasyon Sıcaklığında ve 90 Dakikalık Aktivasyon Süresinde Elde Edilen Aktif Karbona Ait Elektron Mikroskop Resimleri.

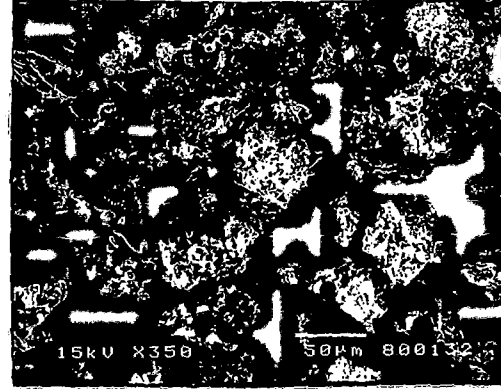
Fıstık kabuklarından 500°C aktivasyon sıcaklığında ve 90 dakikalık aktivasyon süresinde elde edilen aktif karbonun gözenekli bir yapıya sahip olduğu Şekil 4.14a 'da görülebilmektedir. Şekil 4.14b ' de ise bu gözenek yapının düzgün olmayan iğnemsî formda olduğu anlaşılmaktadır. Böylesine bir yapı yüzey alan değerinin yüksek değerde olduğunun bir göstergesidir.

Şekil 4.15'deki elektron mikroskop resimlerinin incelenmesinden, 300°C aktivasyon sıcaklığında 30 dakikalık aktivasyon süresinde çöven kökünden elde edilen aktif karbonun daha yuvarlak, biçimli gözeneklere sahip olduğu görülmektedir. Oysa 4.16 ve 4.17' deki elektron mikroskop resimleri incelendiğinde verilen şartlar için, çöven kökünden elde edilen aktif karbonların gözenek yapıları biçimsiz ve iğnemsîdir. Bu da göstermektedir ki aktivasyon sıcaklığının artmasıyla daha büyük yüzey alana ve daha çok gözeneğe sahip aktif karbon üretimi yapılmaktadır. BET yüzey alan ölçümleri bunu doğrulamaktadır. Çünkü sıcaklığın artmasıyla karbonizasyon ve aktivasyona tabi tutulan çöven kökünden uçucu komponentler ve diğer bileşikler daha rahat ayrılmakta ve bu da gözenek yapısını geliştirmektedir.

Şekil 4.18 incelendiğinde, ceviz kabuklarından elde edilen aktif karbonların gözeneklerinin çöven kökünde ve fıstık kabuklarında olduğu gibi daha keskin hatları olan, düzensiz şekilli olduğu anlaşılmaktadır.



a) 75 Büyütlme



b)350 Büyütlme



c)1000 Büyütlme

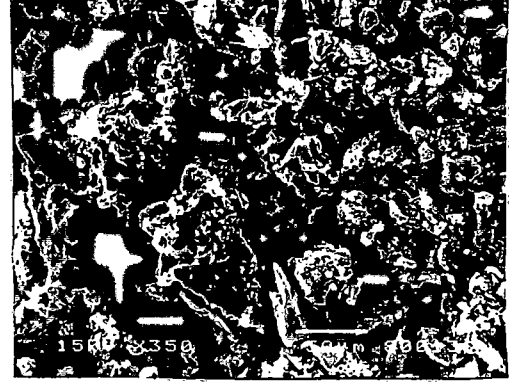


d)2000 Büyütlme

Şekil 4.15. Çöven Kökünden 300°C Aktivasyon Sıcaklığında ve 30 Dakikalık Aktivasyon Süresinde Elde Edilen Aktif Karbona Ait Elektron Mikroskop Resimleri.



a) 75 Büyütlme



b) 350 Büyütlme



c) 1000 Büyütlme

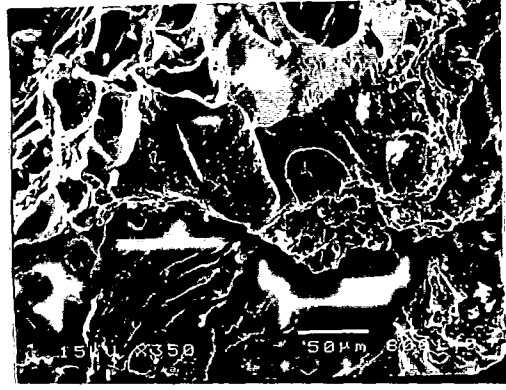


d) 2000 Büyütlme

Şekil 4.16. Çöven Kökünden 400°C Aktivasyon Sıcaklığında ve 90 Dakikalık Aktivasyon Süresinde Elde Edilen Aktif Karbona Ait Elektron Mikroskop Resimleri.



a) 75 Büyütlme



b) 350 Büyütlme



d) 1000 Büyütlme



d) 2000 Büyütlme

Şekil 4.17. Çöven Kökünden 500°C Aktivasyon Sıcaklığında ve 90 Dakikalık Aktivasyon Süresinde Elde Edilen Aktif Karbona Ait Elektron Mikroskop Resimleri.



a) 350 Büyültme



b) 1000 Büyültme

Şekil 4.18. Ceviz Kabuklarından 300°C Aktivasyon Sıcaklığında ve 90 Dakikalık Aktivasyon Süresinde Elde Edilen Aktif Karbona Ait Elektron Mikroskop Resimleri

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

1. Çöven kökleri kimyasal aktivasyon yoluyla aktif karbon eldesi için potansiyel kaynaktır.
2. Deneylerimizde kullandığımız H_3PO_4 / hammadde 0.15 oranında, kaynaklarda rastlanan bazı ticari aktif karbonun özelliklerine yakın özelliklerde aktif karbon elde edilmektedir. Kullandığımız bu oran kaynaklarda rastlanımlara göre oldukça düşüktür. Örneğin; hindistan cevizi kabuklarından aktif karbon üretimi üzerine yapılan bir çalışmada [20] aktifleştirici madde / hammadde oranının elde edilen aktif karbonun iyot ve fenol sayılarına etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada 0< aktifleştirici madde / hammadde<200 arasında seçilmiştir. Aktivasyon süresi iki saat ve aktivasyon sıcaklığı 500 °C 'de çalışılmıştır. En iyi sonuçların % 25- 50 oranında olduğu $ZnCl_2$ ile yapılan deneyler için iyot sayısının 900 mg/gr, fenol sayısının 27 mg/gr olduğu, H_3PO_4 ile yapılan deneyler için iyot sayısının 500 mg/gr, fenol sayısının 20 mg/gr olduğu, kimyasal madde / hammadde oranının artmasıyla her iki değer içinde kayda değer artışların gözlenmediği ifade edilmektedir. Bizim deneylerimizde iyot sayısı sadece çöven için 500 °C'de elde edilen değerler hariç olmak üzere tüm hammaddeler ve tüm aktivasyon sıcaklıkları için 500 mg/gr'ın üstündedir. Fenol sayısı açısından kıyaslandığında genel olarak altındadır. Ancak deneysel şartlarımızın yukarıdaki örneklere nazaran oldukça düşük olduğu unutulmamalıdır. Badem kabuklarında aktif karbon üretimi üzerine yapılan bir başka çalışmada [23] elde edilen sonuçlar Tablo 5.1' de gösterilmiştir.

Tablo 5.1. ZnCl_2 / Badem Kabukları = 0.25, Aktivasyon Süresi = 2 Saat İçin Sıcaklığın Etkisi[23].

Aktivasyon Sıcaklığı (%)	Mineral Madde İçeriği (%)	İyot Sayısı (mg/gr)	Fenol Sayısı (mg/gr)	BET Yüzey Alan (m^2/gr)
300	1.4	256	7.6	112
400	1.7	514	10.2	507
500	1.3	589	14.8	570
600	1.0	469	13.0	520
700	0.8	536	15.0	526

Deneylerimizde çöven kökleri ile elde ettiğimiz sonuçlar Tablo 5.2’de gösterilmiştir.

Tablo 5.2. H_3PO_4 / Çöven Kökü = 0.15, Aktivasyon Süresi = 90 Dakika İçin Sıcaklığın Etkisi.

Aktivasyon Sıcaklığı (%)	Mineral Madde İçeriği (%)	İyot Sayısı (mg/gr)	Fenol Sayısı (mg/gr)	BET Yüzey Alan (m^2/gr)
400	2.9	577	10.6	382
500	1.8	500	13.3	497.6

Bu iki tablo kıyaslandığında her iki çeşit aktif karbonun fenol ve iyot sayılarının birbirine çok yakın olduğu görülür. Yüzey alan değerlerinin de benzer olduğu görülmektedir. Ancak bizim deneylerimizde aktivasyon süresi daha kısa , kimyasal madde / hammadde oranı daha düşüktür.

3. Hindistan cevizi kabuklarından yapılan çalışmada [20] aktivasyon sıcaklığının üretilen aktif karbona etkisi incelenmiş ve bu amaçla iyot ve fenol sayıları bulunmuştur. ZnCl_2 ’ nin aktivasyon kimyasalı olarak kullanıldığı deneylerde fenol sayısı açısından en yüksek değerin 800°C ’ de 28 mg/gr olarak tespit edilmiştir. H_3PO_4 ’ ün aktivasyon kimyasalı olarak kullanıldığı deneylerde ise fenol sayısı açısından en yüksek değerin 800°C ’ de 26 mg/gr iyot sayısı

açısından en yüksek değer 550 mg/gr bulunmuştur. Bizim deneylerimizde ise çöven kökleri için bu değere 300⁰ C aktivasyon sıcaklığında ve 30 dakikalık aktivasyon süresinde ulaşılmakta, fıstık kabukları için ise 400⁰ C' de 700 – 785 mg/gr arası değerler elde edilmektedir. Tüm deneylerimizde elde edilen fenol sayıları söz konusu çalışmanın 300 - 500⁰ C aktivasyon sıcaklıklarında elde edilen fenol sayılarının değerleriyle uygunluk göstermektedir.

4. Tablo 5.3'de bazı ticari aktif karbonların [22] özellikleri bir kıyaslama yapılabilmesi amacıyla aşağıda sunulmuştur.

Tablo 5.3. Bazı Ticari Aktif Karbonların Özellikleri [22].

Ticari İsim	Mineral Madde (%)	İyot Sayısı (mg/gr)	Fenol Sayısı (mg/gr)	BET Yüzey Alanı (m ² /gr)
Hidrafyn-LS	4.2	561	17.5	920
Hidrafyn-LS-Extra	2.5	547	18.4	955
Hidrafyn-LS-Supra	2.8	761	0.3	980
Panreac Palao	1.3	901	29.9	1915
Panreac Granulado 2	6.6	461	12.3	870
Panreac Granulado 3	7.4	706	17.1	1163

Deneylerimizde gerek fıstık kabuklarından gerek ceviz kabuklarından ve gerekse çöven köklerinden elde edilen aktif karbonların iyot sayıları açısından Tablo 5.3.'deki değerlere yakın hatta daha iyi olduğu söylenebilir.

Fıstık kabukları için en yüksek iyot sayısı	898 mg/gr
Çöven kökü için en yüksek iyot sayısı	577 mg/gr
Ceviz kabukları için en yüksek iyot sayısı	958 mg/gr

Fenol sayıları açısından incelendiğinde benzer değerler arasında olduğu görülmektedir.

5. Aktif karbondaki iyot sayısı, karbondaki mikropor dağılımı ve yüzey alan hakkında bilgi verir. Fenol sayısı ise suda koku ve gazları absorblama özelliğini belirler. Bu

yönden bakıldığında, bugüne kadar aktif karbon üretimi üzerine hiçbir çalışma yapılmamış olan çöven kökünden elde edilen aktif karbonlar fenol sayısı bakımından suda koku ve tat probleminin giderilmesinde kullanılabileceği düşünülmektedir. Ancak aktifleştirici oranı değiştirilerek, aktivasyon süresi uzatılarak deneyler yapılmalı ve üretim için optimum şartlar belirlenmelidir. Böylece çok iyi kalitede aktif karbon üretimine gidilebilir.

6. Elektron mikroskop resimleri aktif karbonların yapısal analizleri yapılarak desteklenmelidir.

7. Bu çalışmada ele geçen sıvı, miktarının azlığından dolayı değerlendirilmeye alınmamıştır.



KAYNAKLAR

- [1] FGUEIREDO, J., MOULOJIN, A.J., Carbon and Coal Gasification Science and Technology, NATO ASI Series, Martinus Nijhoff Publishers, pp 559-585, (1986).
- [2] KIRK, O., Encyclopedia of Chemical Technology, Mercel Decker Inc., Vol 2, pp 880-920.
- [3] MATTSON, J., MARK, H., Activated Carbon, Mercel Decker Inc., pp 143, (1971).
- [4] SUZUKI, M., Adsorption Engineering, N.J. Prientice Hall, pp 6-11, (1985).
- [5] RUTHUEN, D., Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley and Sons, pp 121-122, (1984).
- [6] PEWY, H., RAVE, D., Environmental Engineering, Mc. Graw-Hill Company, pp 197-198, (1980).
- [7] SARI, N., Aktif ve Kimyasal Çamurların Pirolizi, İTÜ Yüksek Lisans Tezi, pp 47-48, (1990).
- [8] ARABACIOĞLU, B., Linyit ve Asfaltit Karışımlarının Düşük Sıcaklık Pirolizi, İTÜ Yüksek Lisans Tezi, pp 23-25, (1991).
- [9] YORGUN, S., Ayçiçek Yağ Endüstrisinin Yan Ürününden Piroliz Yöntemi ile Sentetik Yakıt Üretiminin İncelenmesi, İTÜ Doktora Tezi, pp 43-46, (1993).
- [10] SHREVE, N., Chemical Process Industries, Mc Graw-Hill Book Company, pp 133-135-577, (1967).
- [11] BAILEY, H., Industrial Oil and Fat Products, Mercel Decker Inc. Volume 2, pp 294-295, (1990).
- [12] PATTERSON, H.B.W., Bleaching and Purifying Fats and Oils Theory and Practice, American Oil Chemists Society, pp 44-46, (1992).
- [13] GRAY, N.F., Drinking Water Quality, John-Wiley & Sons Ltd, pp 100-101-196, (1994).
- [14] HAMMER, M., Water and Waste Water Technology, N.J. Prientice Hall, Third Edition, pp 239, 481-485, (1996).

- [15] YÜCE, A.E, Altın Madenciliği ve Çevre, Yurt Madenciliği Geliştirme Vakfı, pp 46-76, (1996).
- [16] ALPAGUT, M., Atık Sulardan Fenol Giderimi, İTÜ Yüksek Lisans Tezi, pp 38-39, (1995).
- [17] BÜYÜK LAROUSSE, Sözlük ve Ansiklopedi, Cilt 20, Interpress Basın ve Yayıncılık A.Ş., İstanbul, (1986).
- [18] SEZİK, E., Türk Çöveni'nin Menşei ve Kalitesi, Ankara Üniv. Ecz. Mec., pp 12-41 , Ankara, (1993).
- [19] BAYTOP, T., Farmasotik Botanik, İstanbul Üniv. Yay., 3158, (1993).
- [20] KIRUBAKARAN, C., KROSHNAIAH K., SESHADRI, S.K.,
Experimental Study of the Production of Activated Carbon from Coconut Shells In A Fluidized Bed Reactor, Ind. Eng. Chem. Res., 30, pp 2411-2416, (1991).
- [21] PONDOLFO, A.G., KILINGLEY, J., Activated Carbons Prepared from Shells of Different Coconut Varieties, Carbon, Vol 32, pp 1015-1025, (1994).
- [22] BEVLA, R., RICO, P, Activated Carbon from Almond Shells,
Chemical Activation 1. Activating Reagent Selection and Variables Influence, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol 23, pp 266-269, (1984).
- [23] BEVLA, R., RICO, P, Activated Carbon from Almond Shells,
Chemical Activation 2. ZnCl₂ Activating Temperature Influence, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol 23, pp 269-271, (1984).
- [24] BALCI, S., DOĞU, T., Characterization of Activated Carbon Produced From Almond Shell and Hazelnut Shell, J. Chem. Tech. Biotechnol, Vol 60, pp 419-426, (1994).
- [25] SAYILKAN, H., ÇETİNKAYA, B., Investigation on The Adsorption Characteristics of Activated Carbon From Different Fruit Seed Hulls, Chimica Acta Turcica 19, pp 257-260, (1991).
- [26] GIRGIS, B.S., KHALIL, L.B., Activated Carbon From Sugar-Cane Bagasse By Carbonization In The Presence of Inorganic Acids, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol 61, pp 87-92, (1994).

- [27] HU, Z.H., VANSANT, E.F., Synthesis and Characterization of a Controlled Micropore-Size Carbonaceous Adsorbent Produced From Walnut Shell, *Microporous Materials*, Vol 3, pp 603-612, (1995).
- [28] CHANG, C.Y., LEE, S.L., Preparation and Characterization of Activated Carbons From Corn Cob, *Carbon*, Vol 35, pp 1198-1200, (1997).
- [29] GERGOVA, K., ESER, S., Effects of Activation Method on the Pore Structure of Activated Carbons From Apricot Stones, *Carbon*, Vol 34, pp 879-888, (1996).
- [30] GERGOVA, K., PETROV, N., ESER, S., Adsorption Properties and Microstructure of Activated Carbons Produced From Agricultural By-Products by Steam Pyrolysis, *Carbon*, Vol 32, pp 693-702, (1994).
- [31] LUSSIER, M., SHULL, J., MILLER, D., Activated Carbon From Chery Stones, *Carbon*, Vol 32, pp 1493-1498 , (1994).
- [32] HESCHEL, W., KLOSE, E., On the Suitability of Agricultural By-Products for the Manufacture of Granular Activated Carbon, *Fuel*, Vol. 74, pp 1786-1791, (1995).
- [33] TENG, H., YEH, T.S., Preparation of Activated Carbons From Bituminous Coals With Zinc Chloride Activation, *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol 37, pp 58-68, (1998).
- [34] TENG, H., HO, J.A., Preparation of Activated Carbons From Bituminous Coals With CO₂ Activation 1. Effects of Oxygen Content in Raw Coals, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 35, pp 4043-4046, (1996).
- [35] USMANI, T., AHMED, T., Preparation and Characterization of Activated Carbon From a Low Rank Coal, *Carbon*, Vol 34, pp 77-82, (1996).
- [36] POKONOVA, Y-V., Production of Carbon Adsorbents From Brown Coal, *Carbon*, Vol. 34, pp 411-415, (1996).
- [37] TENY, H., HO, J-A, Preparation of Activated Carbons From Bituminous Coals With CO₂ Activation-Influence of Coal Oxidation, *Carbon*, Vol 35 pp, 275-283, (1997).

- [38] SUN, J., HIPPO, E.J., Activated Carbon Produced From An Illinois Basin Coal, Carbon, Vol. 35, pp 341-352, (1997).
- [39] TOLES, C., RIMMER, S., Production of Activated Carbons From A Washington Lignite Using Phosphoric Acid Activation, Carbon, Vol 34, pp 1419-1426, (1996).
- [40] APAK, E, Manufacturing of Activated Carbon From Ağaçlı Coal, İTÜ Yüksek Lisans Tezi , (1994).
- [41] ASTM Standart Methods, D 4607-86, Standart Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon.



ÖZGEÇMİŞ

İlknur ÇİÇEK, 1973 yılında İstanbul, Üsküdar'da doğdu. İlköğrenimini İnönü İlkokulu Göztepe-İstanbul, Orta ve Lise öğrenimini ise Göztepe Mehmed Bayazıd Lisesi'nde 1990 yılında tamamladı. İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1994 yılında Bölüm Birincisi olarak mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. ÇİÇEK, 1997 yılından beri T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı İstanbul Maden ve Metaller İhracatçı Birlikleri'nde Raportör Yardımcısı olarak görev yapmaktadır.

