

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**H₃PO₄ AKTİVASYONU İLE ZEYTİN
ÇEKİRDEĞİNDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Hanife AKYILDIZ**

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2007

**H₃PO₄ AKTİVASYONU İLE ZEYTİN ÇEKİRDEĞİNDEN
AKTİF KARBON ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Hanife AKYILDIZ
506021017**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Mayıs 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2007**

**Tez Danışmanı : Doç.Dr. Reha YAVUZ
Diğer Jüri Üyeleri: Prof.Dr. Ferhat YARDIM (İ.T.Ü.)
Doç.Dr. Behire Filiz ŞENKAL (İ.T.Ü.)**

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimi hazırlama çalışmalarımnda her türlü fedakarlık ve yardımlarını esirgemeyen, fikir ve tavsiyelerinden yararlandığım saygıdeğer hocam Sayın Doç.Dr. Reha YAVUZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneyisel çalışmalarım sırasında bana her türlü imkanı sağlayan değerli hocalarım Sayın Prof.Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK ve Prof.Dr. Ayşegül MERİÇBOYU teşekkür ederim.

Çalışmalarımnda bana her konuda yardımcı olan özellikle Doç. Dr. Nilgün YAVUZ'a ve Ar.Gör. Dr. Ayşe ARİFOĞLU'na içtenlikle teşekkür ederim.

Son olarak tezimin hazırlanmasında maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Haziran 2007

Hanife AKYIDIZ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	xi
ÖZET	xiii
SUMMARY	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. AKTİF KARBON	3
2.1 Tanımı	3
2.2 Aktif Karbonun Tarihçesi	4
2.3 Molekül ve Kristal Yapı	6
2.4 Kimyasal Yapı	7
2.5 Oksijen Yüzey Kompleksleri	8
2.6 Fonksiyonel Gruplar	9
2.7 Aktif Karbonun Sınıflandırılması	10
2.7.1 PAC (Toz aktif karbon)	10
2.7.2 GAC (Granüler aktif karbon)	11
2.7.3 Pellet AC (Pellet aktif karbon)	11
2.7.4 Küresel aktif karbon	11
2.7.5 Emprenye karbonlar	11
2.7.6 Polimer kaplanmış aktif karbon	11
2.7.7 Karbon moleküler elek (KME)	12
2.7.8 Aktif karbon lifi	12
2.8 Aktif Karbon Kullanım Alanları	13
2.8.1 Buhar faz uygulamaları	13
2.8.2 Sıvı faz uygulamaları	14
2.9. Aktif Karbon Hazırlanması	18
2.9.1 Aktif karbon üretiminde hammadde seçimi ve ön işlem	18
2.9.2 Fiziksel aktivasyon	19
2.9.2.1 Karbonizasyon	19
2.9.2.2 Aktivasyon	20
2.9.3 Kimyasal aktivasyon	22
2.9.3.1 H ₃ PO ₄ aktivasyonu	24

3.	GÖZENEKLİ MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU	32
3.1	Giriş	32
3.2	Gözenek Yapılarını Kantitatif Olarak Belirlenmesi	34
3.3	Gaz Adsorpsiyon Yöntemiyle Karakterizasyon	36
3.3.1	Adsorpsiyon izotermi	36
3.3.2	Langmuir izotermi	38
3.3.3	Brunauer, Emmett ve Teller veya B.E.T. izotermi	39
3.3.4	Gözenek yapısının belirlenmesi amacıyla uygulanan yöntemler	40
3.3.4.1	t-plot yöntemi	40
3.3.4.2	Dubinin Radushkevich (DR) denklemi	41
3.3.4.3	Dubinin Astakhov (DA) denklemi	44
3.3.4.4	Horvath-Kawazoe (HK) denklemi	44
3.3.4.5	Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) yöntemi	45
3.3.4.6	DFT yöntemi	45
4.	AKTİF KARBON ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU İLE İLGİLİ DENEYSEL ÇALIŞMALAR	
4.1	Giriş	46
4.2	Aktif Karbon Üretimi İçin Seçilen Hammaddenin Özellikleri	47
4.3	Aktif Karbon Üretimi Amacıyla Gerçekleştirilen Deneyler	47
4.3.1	Aktif karbonun hazırlanışı	47
4.3.2	Numunelerin yüzey alanlarının belirlenmesi	49
4.3.3	Yüzey fonksiyonel grupların FTIR ile belirlenmesi	50
4.3.4	Gözenek yapısının SEM yöntemi ile incelenmesi	50
5.	SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	52
5.1.	H ₃ PO ₄ Derişiminin Aktivasyon İşlemine Etkisi	54
5.1.1	DR yöntemi ile mikro gözenek analizi	57
5.1.2	t-plot yöntemi ile mikro gözenek analizi	58
5.1.3	DA yöntemi ile mikro gözenek analizi	59
5.1.4	DFT veya Monte Carlo (MC)yöntemi	60
5.1.5	BJH yöntemi	62
5.2.	Aktivasyon Sıcaklığının Etkisi	63
5.2.1	DR yöntemi ile mikro gözenek analizi	66
5.2.2	HK yöntemi ile mikro gözenek analizi	68
5.2.3	t-plot yöntemi ile mikro gözenek analizi	70
5.2.4	DA yöntemi ile mikro gözenek analizi	71
5.2.5	DFT veya Monte Carlo (MC)yöntemi	72
5.2.6	BJH yöntemi	74
5.3.	Aktivasyon Süresinin Etkisi	75
5.3.1	DR yöntemi ile mikro gözenek analizi	78
5.3.2	HK yöntemi ile mikro gözenek analizi	79
5.3.3	t-plot yöntemi ile mikro gözenek analizi	80

5.3.4 DA yöntemi ile mikro gözenek analizi	81
5.3.5 DFT veya Monte Carlo (MC)yöntemi	82
5.3.6 BJH yöntemi	84
5.4. Gaz Debisinin Etkisi	87
5.4.1 DR yöntemi ile mikro gözenek analizi	89
5.4.2 HK yöntemi ile mikro gözenek analizi	90
5.4.3 t-plot yöntemi ile mikro gözenek analizi	91
5.4.4 DA yöntemi ile mikro gözenek analizi	91
5.4.5 DFT veya Monte Carlo (MC)yöntemi	92
5.4.6 BJH yöntemi	94
5.5 FTIR Sonuçlarının Değerlendirilmesi	95
6. GENEL SONUÇLAR	101
7. ÖNERİLER	108
KAYNAKLAR	110
ÖZGEÇMİŞ	115

KISALTMALAR

Z	: Orijinal zeytin çekirdeği numunesi
Z50	: % 50 derişime sahip H ₃ PO ₄ çözeltilisi ile impregne edilmiş numune
Z50_500_5_60	: % 50 derişime sahip H ₃ PO ₄ çözeltilisi ile impregne edilmiş, 5 °C/dk ısıtma hızı ile 500 °C'de 60 dakika aktivasyon uygulanan numune
Z50_500_10_60	: % 50 derişime sahip H ₃ PO ₄ çözeltilisi ile impregne edilmiş, 10 °C/dk ısıtma hızı ile 500 °C'de 60 dakika aktivasyon uygulanan numune
Z50_500_30_60	: % 50 derişime sahip H ₃ PO ₄ çözeltilisi ile impregne edilmiş, 30 °C/dk ısıtma hızı ile 500 °C'de 60 dakika aktivasyon uygulanan numune
Z35_400_5_120	: % 35 derişime sahip H ₃ PO ₄ çözeltilisi ile impregne edilmiş, 5 °C/dk ısıtma hızı ile 400 °C'de 120 dakika aktivasyon uygulanan numune
Z50_400_5_120	: % 50 derişime sahip H ₃ PO ₄ çözeltilisi ile impregne edilmiş, 5 °C/dk ısıtma hızı ile 400 °C'de 120 dakika aktivasyon uygulanan numune
Z65_400_5_120	: % 65 derişime sahip H ₃ PO ₄ çözeltilisi ile impregne edilmiş, 5 °C/dk ısıtma hızı ile 400 °C'de 120 dakika aktivasyon uygulanan numune
Z50_200_5_60	: % 50 derişime sahip H ₃ PO ₄ çözeltilisi ile impregne edilmiş, 5 °C/dk ısıtma hızı ile 200 °C'de 60 dakika aktivasyon uygulanan numune
Z50_250_5_60	: % 50 derişime sahip H ₃ PO ₄ çözeltilisi ile impregne edilmiş, 5 °C/dk ısıtma hızı ile 250 °C'de 60 dakika aktivasyon uygulanan numune
Z50_300_5_60	: % 50 derişime sahip H ₃ PO ₄ çözeltilisi ile impregne edilmiş, 5 °C/dk ısıtma hızı ile 300 °C'de 60 dakika aktivasyon uygulanan numune
Z50_400_5_60	: % 50 derişime sahip H ₃ PO ₄ çözeltilisi ile impregne edilmiş, 5 °C/dk ısıtma hızı ile 400 °C'de 60 dakika aktivasyon uygulanan numune
Z50_500_5_60	: % 50 derişime sahip H ₃ PO ₄ çözeltilisi ile impregne edilmiş, 5 °C/dk ısıtma hızı ile 500 °C'de 60 dakika aktivasyon uygulanan numune
Z50_600_5_60	: % 50 derişime sahip H ₃ PO ₄ çözeltilisi ile impregne edilmiş, 5 °C/dk ısıtma hızı ile 600 °C'de 60 dakika aktivasyon uygulanan numune

- Z50_700_5_60** :% 50 derişime sahip H₃PO₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 5 °C/dk ısıtma hızı ile 700 °C’de 60 dakika aktivasyon uygulanan numune
- Z50_500_5_30** :% 50 derişime sahip H₃PO₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 5 °C/dk ısıtma hızı ile 200 °C’de 30 dakika aktivasyon uygulanan numune
- Z50_500_5_120** :% 50 derişime sahip H₃PO₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 5 °C/dk ısıtma hızı ile 200 °C’de 120 dakika aktivasyon uygulanan numune
- Z50_500_5_180** :% 50 derişime sahip H₃PO₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 5 °C/dk ısıtma hızı ile 200 °C’de 180 dakika aktivasyon uygulanan numune
- Z50_200_5_150** :% 50 derişime sahip H₃PO₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 150 cc/dk N₂ debisinde 5 °C/dk ısıtma hızı ile 500 °C’de 60 dakika aktivasyon uygulanan numune
- Z50_200_5_300** :% 50 derişime sahip H₃PO₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 300 cc/dk N₂ debisinde 5 °C/dk ısıtma hızı ile 500 °C’de 60 dakika aktivasyon uygulanan numune
- Z50_200_5_450** :% 50 derişime sahip H₃PO₄ çöztisi ile impregne edilmiş, 450 cc/dk N₂ debisinde 5 °C/dk ısıtma hızı ile 500 °C’de 60 dakika aktivasyon uygulanan numune

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1	Aktif karbonun buhar faz uygulamaları15
Tablo 2.2	Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları.....17
Tablo 4.1	Zeytin çekirdeği tane boyut dağılımı.....48
Tablo 5.1	Başlangıç niteliğindeki numunelerin BET yüzey alan sonuçları53
Tablo 5.2	H ₃ PO ₄ derişiminin aktif karbon numunesi yüzey alan ve gözenek gelişimine etkisi.....54
Tablo 5.3	DR yöntemine göre N ₂ ve CO ₂ izoterm verilerinden elde edilen mikro gözeneklilik sonuçları.....58
Tablo 5.4	t-plot yöntemine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar..59
Tablo 5.5	DA yöntemine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar....60
Tablo 5.6	DFT ve MC yöntemine göre elde edilen sonuçlar.....61
Tablo 5.7	Aktivasyon ortam sıcaklığının yüzey alan ve gözenek gelişimine etkisi.....63
Tablo 5.8	DR yöntemine göre N ₂ ve CO ₂ izoterm verilerinden elde edilen mikro gözeneklilik sonuçları.....67
Tablo 5.9	HK yöntemiyle N ₂ adsorpsiyon izotermi verilerinden elde edilen mikro gözenek hacim değerleri70
Tablo 5.10	t-plot yöntemine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar..70
Tablo 5.11	DA yöntemine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar....71
Tablo 5.12	DFT ve MC yöntemine göre elde edilen sonuçlar.....73
Tablo 5.13	Aktivasyon ortam sıcaklığında kalma süresinin yüzey alan ve gözenek gelişimine etkisi.....77
Tablo 5.14	DR yöntemine göre N ₂ ve CO ₂ izoterm verilerinden elde edilen mikro gözeneklilik sonuçları.....78
Tablo 5.15	HK yöntemiyle N ₂ adsorpsiyon izotermi verilerinden elde edilen mikro gözenek hacim değerleri.....80
Tablo 5.16	t-plot yöntemine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar..81
Tablo 5.17	DA yöntemine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar....82
Tablo 5.18	DFT ve MC yöntemine göre elde edilen sonuçlar.....83
Tablo 5.19	Aktivasyon ortamındaki gaz debisinin yüzey alan ve gözenek gelişimine etkisi.....88
Tablo 5.20	DR yöntemine göre N ₂ ve CO ₂ izoterm verilerinden elde edilen mikro gözeneklilik sonuçları.....89
Tablo 5.21	HK yöntemiyle N ₂ adsorpsiyon izotermi verilerinden elde edilen mikro gözenek hacim değerleri91
Tablo 5.22	t-plot yöntemine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar..91
Tablo 5.23	DA yöntemine göre N ₂ izoterm verilerinden elde edilen sonuçlar....92
Tablo 5.24	DFT ve MC yöntemine göre elde edilen sonuçlar.....93

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1	: Grafit kristallerinin yapısı6
Şekil 2.2	: Başlıca fonksiyonel gruplar10
Şekil 2.3	: Lignoselülozik maddelerin bileşenleri.....28
Şekil 2.4	: H ₃ PO ₄ selüloz reaksiyonu ile levoglukosan oluşumu29
Şekil 2.5	: Selülozun 450 C'nin altındaki sıcaklıklarda H ₃ PO ₄ ile fosfat ve polifosfat esterleri oluşturması.....30
Şekil 2.6	: 450 C'nin üzerinde H ₃ PO ₄ 'ün yapıdan uzaklaşması.....31
Şekil 3.1	: Gözenekli bir katının kesitinin şematik gösterimi.....33
Şekil 3.2	: İzoterm tipleri37
Şekil 3.3	: Örnek bir t eğrisi çizimi.....41
Şekil 3.4	: DR denkleminin uygulanmasında karşılaşılabilecek adsorpsiyon durumları43
Şekil 4.1	: Yüzey alanı cihazının ölçüm şeması.....50
Şekil 5.1	: Z50 ve Z50_500_5_60 numunelerinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri53
Şekil 5.2	: Farklı H ₃ PO ₄ derişimleri için N ₂ ve CO ₂ izotermi.....55
Şekil 5.3	: Farklı derişimlere sahip H ₃ PO ₄ çözeltisi ile impregne edilmiş numunelerin aktivasyon işlemi sonrasındaki SEM görüntüleri.....56
Şekil 5.4	: Farklı derişimlere sahip H ₃ PO ₄ çözeltisi ile impregne edilmiş numunelerin DA yöntemine göre gözenek boyut dağılımı.....59
Şekil 5.5	: Farklı derişimlere sahip H ₃ PO ₄ çözeltisi ile impregne edilmiş numunelerin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi gelişimi.....60
Şekil 5.6	: Farklı derişimlere sahip H ₃ PO ₄ çözeltisi ile impregne edilmiş numunelerin Monte Carlo Simülasyon yöntemine göre mikro gözenek boyut dağılımı gelişimi.....61
Şekil 5.7	: Farklı derişimlere sahip H ₃ PO ₄ çözeltisi ile impregne edilmiş numunelerin BJH yöntemine göre belirlenmiş gözenek boyut dağılımı gelişimi.....62
Şekil 5.8	: Farklı aktivasyon ortam sıcaklıklarından elde edilen aktif karbon numunelerinin N ₂ ve CO ₂ izotermi.....64
Şekil 5.9	: Aktivasyon sıcaklığı ile gözenek hacim değişimleri67
Şekil 5.10	: HK yöntemine göre elde edilen mikro gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacimlerinin ortam sıcaklığı ile değişimi.....68
Şekil 5.11	: HK yöntemiyle elde edilen mikro gözenek hacim değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....69
Şekil 5.12	: Farklı aktivasyon ortam sıcaklıkları uygulanarak üretilen aktif karbon numunelerinin DA yöntemine göre gözenek boyut dağılımı..71
Şekil 5.13	: Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elde edilmiş olan numunelerin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi gelişimi.....72

Şekil 5.14	: Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elde edilmiş olan numunelerin Monte Carlo Simülasyon yöntemine göre mikro gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	73
Şekil 5.15	: Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elde edilmiş olan numunelerin BJH yöntemine göre belirlenmiş gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	74
Şekil 5.16	: Farklı aktivasyon süreleri uygulanarak elde edilen aktif karbon numunelerinin N ₂ ve CO ₂ izotermeleri.....	75
Şekil 5.17	: HK yöntemine göre elde edilen mikro gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacimlerinin aktivasyon süresi ile değişimi.....	79
Şekil 5.18	: Farklı aktivasyon sürelerinde tutularak üretilen aktif karbon numunelerinin DA yöntemine göre gözenek boyut dağılımı.....	81
Şekil 5.19	: Farklı aktivasyon süreleriyle elde edilmiş olan numunelerin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi gelişimi.....	82
Şekil 5.20	: Farklı aktivasyon süreleriyle elde edilmiş olan numunelerin Monte Carlo Simülasyon yöntemine göre mikro gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	84
Şekil 5.21	: Farklı aktivasyon sürelerinde elde edilmiş olan numunelerin BJH yöntemine göre belirlenmiş gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	85
Şekil 5.22	: Farklı gaz debileri uygulanarak elde edilen aktif karbon numunelerinin N ₂ ve CO ₂ izotermeleri.....	87
Şekil 5.23	: HK yöntemine göre elde edilen mikro gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacimlerinin aktivasyondaki gaz debisi ile değişimi.....	90
Şekil 5.24	: Farklı gaz debilerine maruz bırakılarak üretilen aktif karbon numunelerinin DA yöntemine göre gözenek boyut dağılımı.....	92
Şekil 5.25	: Farklı gaz debileriyle aktive edilmiş olan numunelerin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi gelişimi.....	93
Şekil 5.26	: Farklı gaz debileriyle aktive edilmiş olan numunelerin Monte Carlo Simülasyon yöntemine göre mikro gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	93
Şekil 5.27	: Farklı aktivasyon sürelerinde elde edilmiş olan numunelerin BJH yöntemine göre belirlenmiş gözenek boyut dağılımı gelişimi.....	94
Şekil 5.28	: Farklı sıcaklıklarda kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbon numunelerinin FTIR grafikleri.....	96
Şekil 5.29	: Farklı fosforik asit derişimleri kullanılarak kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbon numunelerinin FTIR grafikleri.....	97
Şekil 5.30	: Farklı kimyasal aktivasyon sürelerinde elde edilen aktif karbon numunelerinin FTIR grafikleri.....	99
Şekil 5.31	: Farklı gaz debisinde kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbon numunelerinin FTIR grafikleri.....	100

SEMBOL LİSTESİ

- n^a : Relatif basınç değerinde adsorplanan gaz miktarı;
 n_m^a : Tek tabaka kaplanma kapasitesi
 C : BET sabiti
 b : Ampirik sabit
 β : Adsorban etki katsayısı
 E : Adsorpsiyon ısısı
 n : Gaz miktarı
 t : Gözenek kalınlığı
 W_0 : Toplam mikro gözenek hacmi
 W : Relatif basınç P/P^0 'da gözenekte adsorplanan hacim
 E_0 : Adsorpsiyonda karakteristik enerji
 β : Adsorban etki katsayısı
 K : Avagadro sayısı
 N_a : Adsorplayıcı katı malzemenin birim alan başına atom sayısı;
 N_A : Adsorplanan gazın birim alanı başına molekül sayısı;
 A_a, A : Adsorplayıcı malzeme ve adsorplanan gazın Lennard-Jones potansiyel sabitleri
 σ : Bir gaz atomu ve sıfır etkileşim enerjisindeki yüzeyin nüklei arasındaki mesafe
 d : Adsorplanan gaz molekülünün çapı

H₃PO₄ AKTİVASYONU İLE ZEYTİN ÇEKİRDEĞİNDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ

ÖZET

Aktif karbon geçmişte çok eskilere dayanan ve kullanımı gittikçe artan bir adsorpsiyon maddesidir. Aktif karbon; yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon prosesi ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş adsorbent malzeme olarak tanımlanabilmektedir. Büyük yüzey alanı, yüksek yüzey reaktivitesi, büyük gözenek hacmi, uygun gözenek dağılımı, mekanik dayanıklılık aktif karbonda aranan özelliklerdir.

Aktif karbon, laboratuvar ölçekli olarak karbon içeriğine sahip birçok malzemeden üretilmektedir. Kullanılacak hammadde için bir sınırlama olmamasına rağmen, düşük inorganik içerikli, yüksek karbon içeriğine sahip ucuz hammaddeler, aktif karbon üretimi için tercih edilmektedir. Ancak, ticari amaçlı aktif karbonlar genellikle turba, linyit, kömür, ağaç ve hindistan cevizi gibi hammaddelerin kullanılması ile üretilmektedir. Hammadde, hazırlanması düşünülen aktif karbon özelliklerini belirleyen en önemli etkenlerden birisidir. Ülkemiz aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılacak birçok kaynağa sahiptir. Bu kaynaklar arasında karbon içeriği yüksek linyitler, biyokütle (odun talaşı, çeşitli meyve çekirdekleri ve kabukları vb.) ve endüstri atıkları yer almaktadır.

Aktif karbon üretimi iki adımda gerçekleştirilmektedir: karbonizasyon ve aktivasyon. Karbonizasyon işlemi hammadde içeriğine bağlı olarak 400 - 800 °C arasındaki bir sıcaklıkta havasız ortamda gerçekleştirilmektedir. Karbonizasyon işlemi, hammaddedeki nem ve uçucu maddenin inert ortamda ısı yardımıyla uzaklaştırılmasıyla temel gözenek yapısının oluştuğu bir işlemdir. Karbonizasyon işleminde meydana gelen gözenek yapısı aktivasyon işlemi sırasında da gelişmektedir.

Aktivasyon, bir oksidasyon işlemidir. Aktivasyon işlemi, üründen istenilen aktive derecesine bağlı olarak 15 dakika ile birkaç saat süre arasında değişen bir zaman diliminde gerçekleştirilmektedir. Aktivasyonun, karbon kaybına neden olmasından dolayı, ekonomik olmaktan çıktığı bir zaman dilimi vardır. Aktivasyon işlemi fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilmektedir. Genellikle karbondioksit veya su buharı gibi gazlar ile fiziksel aktivasyon gerçekleştirilmektedir. Bazı durumlarda aktivasyon ve karbonizasyon adımları fosforik asit, çinko klorür, sülfürik asit gibi kimyasal aktivasyon maddeleri kullanılarak eş zamanlı olarak da yapılabilmektedir.

Üretilen aktif karbonun özellikleri kullanılan hammaddeye bağlıdır. Karbonizasyon işlemindeki ısıtma hızı, sonuç sıcaklığı, aktivasyon işleminin uzunluğu üretilen aktif karbonun gözenek çapını, gözenek boyut dağılımını, yüzey alanını ve gözenek hacmini etkilemektedir.

Zeytin ve zeytinyağı üretiminin fazla olduğu ülkemizde yan ürün olarak ortaya çıkan pirininin (zeytin çekirdeği ve zeytinin etli kısmı) aktif karbon üretiminde hammadde olarak değerlendirilmesi gerek çevresel gerekse de ekonomik açıdan avantaj sağlayacaktır. Bu çalışmanın amacı, Edremit Bölgesinden temin edilen pirina numunesinin aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılabilme özelliğinin araştırılmasıdır. Bu amaçla öncelikle pirina ön işlemden geçirilerek çekirdek parçaları ayrılmış ve elde edilen çekirdek parçaları farklı koşullarda aktive edilmiştir. Özellikle fosforik asidin aktive edici madde olarak kullanılmasının aktif karbon hazırlama süreçlerinde ne derece etkili olduğu ve aktif karbonun bu süreçlerde ne gibi değişikliklere uğradığı deneysel sistematik araştırma çerçevesinde incelenmiştir. Farklı çalışma koşullarında aktive edilen numunelerin $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de N_2 gaz adsorpsiyonu ve $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de CO_2 gaz adsorpsiyon izotermi belirlenmiş ve bu verilerden yararlanılarak, numunelerin gözenek boyut ve dağılımı, yüzey alanı belirlenmiştir. Farklı aktivasyon koşullarındaki yüzey fonksiyonel grupların değişimleri FTIR yöntemiyle belirlenmiştir. Ayrıca, elde edilen aktif karbonların yüzey gözenekliliğini görsel olarak ortaya çıkarmak için, elektron mikroskobu yönteminden yararlanılmıştır. Sonuçta, seçilmiş olan hammaddeye azot gazı ortamında H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyon uygulanması neticesinde elde edilebilecek en uygun aktif karbon üretim koşulları ve aktif karbon özelliklerini incelenen parametrelerin ne şekilde etkilediği açık bir şekilde ortaya konulmuştur.

PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM OLIVE STONES WITH H₃PO₄ ACTIVATION

SUMMARY

Activated carbon is an adsorption material which has an old history and its usage is continuously increasing. Activated carbon, can be defined as adsorbent material that its internal surface area and pore volume are improved by activation process of raw materials which have high carbon content. Wide surface area, high surface reactivity, high pore volume, effective pore size distribution and mechanical strength are desired properties of activated carbon.

Activated carbons can be prepared in the laboratory from a large number of materials. However there is any restriction for raw materials, low inorganic, high carbon content cheap materials are preferred. But those most commonly used in commercial practice are peat, coal, lignite, wood, and coconut shell. Raw material one of the most important parameter is affected end product properties. Our country has a lot of source, can be used as raw material to produce activated carbon. Some of these sources are high carbon content lignite, biomass (wood sawdust, any kind of fruit stones and shells, ect) and industrial wastes.

The manufacture of activated carbons involves two main steps: carbonization and activation. The first stage in the preparation of active carbon involves the carbonization of the raw material. This is usually conducted in the absence of air at temperatures 800 °C. During carbonization the raw material is heated under a time schedule with a certain rate of heating in order to eliminate the volatiles and form a fixed carbon mass with a rudimentary pore structure. This pore structure can be developed during activation.

The activation process is carried on from 15 minutes to several hours depending upon the activity desired. Since the activation process involves a loss of carbon, there is a point beyond which it is no longer economical to conduct the activation. Activation is an oxidation reaction at elevated temperatures where the oxidizing agent is usually steam and carbon dioxide and only sometimes air. Activation and carbonization steps are sometimes carried out simultaneously using chemical activating agents such as phosphoric acid, zinc chloride, and sulfuric acid. These activating agents act as dehydrating agents as well as oxidant so that carbonization and activation take place simultaneously.

The type of the activated carbon produced depends on the type of the raw material. The rate of heating during carbonization, the final temperature, and the length of the activation period are some of the other factors that change the pore volume, surface area, and mean pore diameter of the final product.

Since the production of olive and olive oil is high in our country, pirina (olive stone and its residue after press) is a byproduct, and its usage as a raw material for production of activated carbon will make certain advantage both environmental and economically. The aim of this study is to investigate the properties of pirina which is obtained from Edremit region, as raw material for production of activated carbon. For this aim firstly olive stones are separated from pirina with pretreatment process and activated at different conditions. Especially, effect of using phosphoric acid as an activating agent for production process of activated carbon and its effect on produced activated carbon in this process are systematically investigated. To determine pore size distribution and surface area N_2 (-196 °C) and CO_2 (0 °C) gas adsorption isotherms data of the samples are activated at different activating conditions, is used. FTIR method is used for determining surface functional groups to effect of different activation conditions. And electron microscope is used to find out surface porosity. As a result, optimum conditions for production of activated carbon from selected raw material is activated in nitrogen atmosphere with H_3PO_4 chemical activation and effect of investigated parameters.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Aktif karbon gemişi ok eskilere dayanan, kullanımı gittike artan ve adsorpsiyon amacıyla kullanılan bir maddedir. Aktif karbon; yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon prosesi ile i yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş adsorbent malzeme olarak tanımlanabilmektedir.

Aktif karbon, laboratuvar ölçekli olarak karbon içeriğine sahip bir çok malzemeden retilenmektedir. Kullanılacak hammadde için bir sınırlama olmamasına rağmen, düşük inorganik içerikli, yüksek karbon içeriğine sahip ucuz hammaddeler, aktif karbon üretimi için tercih edilmektedir. Ancak, ticari amaçlı aktif karbonlar genellikle turba, linyit, kömür, ağaç ve hindistan cevizi gibi hammaddelerin kullanılması ile üretilmektedir. Hammadde, hazırlanması düşünülen aktif karbon özelliklerini belirleyen en önemli etkenlerden birisidir.

Sahip olduğu yüksek i yüzey alan, bu maddenin iyi bir adsorbent olarak endüstride kullanımını cazip hale getirmektedir. Gıda, eczacılık, kimya, petrol, maden, nükleer, otomobil, atık gaz ve suların temizlenmesi gibi oldukça geniş bir aralıkta uygulama alanına sahiptir. Geniş iç yüzey alanı, yüksek yüzey reaktivitesi, uygun gözenek dağılımı ve mekanik dayanıklılık aktif karbondaki aranılan özelliklerdir.

Ülkemizde aktif karbon kullanımı gerek endüstriyel uygulamalarda gerekse günlük yaşamda sık sık karşımıza çıkmasına rağmen endüstriyel anlamda aktif karbon üretimi gerçekleştiren bir tesis mevcut değildir. Bu nedenle aktif karbon çeşitli ticari isimlerle ithal edilerek kullanıma sunulmaktadır. Ancak aktif karbon üretimi ve kullanımıyla ilgili alanlarda birçok araştırma ve geliştirme çalışması mevcuttur. Çünkü lkemiz aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılabilen bir çok kaynağa sahiptir. Bu kaynaklar arasında karbon içeriği yüksek, rezervi bol linyit, biyokütle (odun talaşı, çeşitli meyve çekirdekleri ve kabukları vb.) ve endüstri atıkları yer almaktadır.

Zeytin ve zeytin yağı üretiminin fazla olduğu ülkemizde yan ürün olarak ortaya çıkan pirininin aktif karbon üretiminde hammadde olarak değerlendirilmesi, gerek çevresel gerekse de ekonomik açıdan avantaj sağlayacaktır. Bu çalışmanın amacı, Edremit

Bölgesinden temin edilen pirina numunesinin aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılabilme özelliğinin araştırılmasıdır. Bu amaçla öncelikle pirina ön işlemden geçirilerek çekirdek parçaları ayrılmış ve elde edilen çekirdek parçaları farklı koşullarda fosforik kullanılarak kimyasal aktivasyona tabii tutulmuştur. Yapılan çalışmada aktive edici madde konsantrasyonunun, aktivasyon sıcaklığının, aktivasyon süresinin ve aktivasyon sırasında ortama beslenen gaz debisinin elde edilen aktif karbon üzerine etkileri deneysel sistematik araştırma çerçevesinde incelenmiştir.

2. AKTİF KARBON

2.1. Tanımı

Aktif karbon yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon prosesi ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş adsorbent malzeme olarak tanımlanabilmektedir. Bu yapıyı ifade eden herhangi bir kimyasal formül bulunmamaktadır. Aktif karbonun genişletilmiş yüzey alanı, mikro gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi eşsiz bir adsorbent olarak kullanılmasını sağlar. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0.2 ml/g'dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise 400 m²'den (azot gazı kullanılarak BET yöntemine göre ölçülen yüzey alanı) daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç bin angstrom arasında değişmektedir.

Organik esaslı aktif karbon; bileşim olarak % 87-97 oranlarında karbon içermekte olup geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilir. Öte yandan kullanılan hammaddeye ve proseste katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir [1].

Aktif karbon bulunan ilk adsorbent olarak dikkati çekmesine ve hala endüstride geniş bir kullanım alanına sahip olmasına rağmen hazırlanması için uygun yöntemin geliştirilmesi ve gözenek yapısının anlaşılması yolundaki gelişmeler halen devam etmektedir [2].

Aktif karbonu diğer adsorbentlerden ayıran özellikler arasında;

- Ayırma ve saflaştırma gibi endüstriyel prosesler öncesinde nem giderme işlemine gereksinim duymaması,
- Geniş ve girilebilir iç yüzey alanı sayesinde polar olmayan veya çok az polar olan molekülleri adsorplama özelliğine sahip olması,
- Adsorpsiyon temelinin Vander Wals bağlarına dayanması ve bunun sonucu olarak da rejenerasyon için gerekli olan enerji ihtiyacının diğer adsorbentlere oranla düşük olması yer almaktadır [3].

2.2 Aktif Karbonun Tarihçesi

Eski çağlarda karbon sadece yakıt olarak değil farklı amaçlar için de kullanılmıştır. Mısır papirüslerinde karbonun tıbbi amaçlarla kullanıldığına rastlanmıştır (MÖ 1500). Hipokrates zamanında, odun “char”ları çeşitli hastalıklar için kullanılmıştır. Eski Hintliler içme sularını kok kömüründen geçirip filtre etmişlerdir [4].

Japonya’da MS 13. yüzyılda Kashiwara Jingu, Nara’da inşa edilmiş eski bir türbenin içerisinde kok kömürü filtresi kullanılan bir kuyu bulunmuştur [5].

1773’te, Scheele tarafından aktif karbonun gaz adsorpsiyon özelliği keşfedilmiştir. 1785’te Lowitz, odun kömürünün bir çok sıvıları renk giderme özelliği olduğunu gözlemlemiştir. 1808’de, şeker pancarı ve şeker kamışı endüstrilerinde hammaddesi kemik olan aktif karbon kullanılarak ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir.

İlk uygulamalarda, toz halindeki kemik charları bir kullanımdan sonra atılmaktaydı, fakat daha sonra bu kullanılan karbonların rejenere edilerek tekrar kullanılabilceği saptanmıştır. 1828 yılında granül halindeki kemik charları geliştirilmiş ve o zamana kadar kullanılan proseslere adapte edilmiştir. Sonraki yıllarda bu prosesler geliştirilmiştir. Günümüzde şeker kamışı endüstrisinde renk giderme işleminde halen aktif karbon kullanılmaktadır.

19. yüzyılda, farklı hammaddelerden, ağartma özelliğine sahip aktif karbonların üretimi konusunda çalışmalar yapılmıştır. 1822’de, Bussy, kemik charlarının kandaki potas ile birlikte ısıtılması durumunda ağartma gücünün 30 kat arttığını tespit etmiştir. Laboratuvarda hazırlanan kan charları modern anlamdaki aktif karbonun ilk örnekleridir [6].

Eski Avrupa’da odun kömürü ve daha sonra kok kömürü, şeker pancarını rafine etmek için kullanılmıştır. Bu işlem Napolyon zamanında kıtaya karşı ambargo nedeni ile Fransa’da başlatılmıştır [5].

Klorür çözeltilisinden altının adsorplanmasında aktif karbon kullanımı ilk olarak 1847 yılında gerçekleşmiştir. Davis bu fikirden yola çıkarak 1880 yılında klörlü boğma liköründen altının alınması işleminde odun kok kömürünü kullanmıştır. Bu yöntem, Avustralya’da yaygın olarak kullanılmaktadır [4].

1865'te Hunter, hindistan cevizi charlarının gaz adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu saptamıştır. Hindistan cevizi charlarının o zamana kadar geliştirilen charlara göre daha iyi özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.

Stenhouse 1856'da, un, katran ve magnezyum karbonat karışımını ısıtarak ağartıcı char; Lee 1863'te, turbayı, hava ve buhar ile ısıtarak, koku giderici özelliğe sahip aktif karbon hazırlamışlardır. Fakat bu ürünlerin ticari boyutta üretimleri olmamıştır [6]. 1894 yılında Johnson, siyanat çözeltilerinden altın eldesinde odun kok kömürünün kullanılması patentini almıştır [4].

1900 ve 1901'de Ostrejko, modern ticari aktif karbonun patentini almıştır. Bu proste, bitkisel kaynaklı maddeler metal klorürlerle karıştırılıp uygun sıcaklıkta karbonize edilmiştir. Yapılan bir diğer çalışmada, bitkisel odun CO₂ gaz atmosferinde yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak aktive edilmiştir.

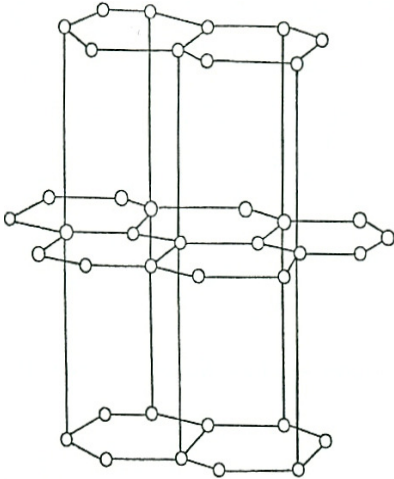
İlk ticari toz aktif karbon, Eponit, 1909'da Ostrejko'un patenti kullanılarak odun ile hazırlanmıştır. Norit, 1911 yılında şeker endüstrisinde kullanılan aktif karbonu Hollanda'da üretmiştir. Amerika'da ilk aktif karbon üretimi soda hamuru (pulp) üretiminde açığa çıkan atık ürün olan siyah külün değerlendirilmesi amacıyla yapılan çalışmalarla gerçekleştirilmiştir. Siyah kül fabrikalarda pigment olarak kullanılmaktaydı. Fabrikadaki bir çalışan tesadüfen siyah külün ağartma özelliğini farketmiştir. Günümüzde bu ürün "Filtchar" olarak bilinmektedir. Bu ürünün özelliklerinin her parti üretimi esnasında değişiklik göstermesi, istikrarlı bir ürün kalitesi göstermemesi nedeniyle bu ürünün pazarlanmasında güçlüklerle karşılaşmıştır. Geliştirilen Sudan III metodu ile filtchar'ın özellikleri eskiye göre daha iyi karakterize edilmeye ve tüketim için daha üniform özellikler gösteren aktif karbonlar üretilmeye başlanmıştır.

1915'te I. Dünya Savaşı sırasında Almanlar klor gazını silah olarak kullanmışlardır. Bu gaz insanların nefes almalarını engelleyip, boğulmalarına sebep olmaktadır. Rüzgarla dağılan bu gaza karşı her iki taraf da korunma yolunu bilmiyordu. Bu durum, zaman zaman Alman askerlerinin de ölmesine neden olmaktadır. Almanların bu gaza karşı korunmak için aktif karbon içeren gaz maskeleri kullanmaya başlaması, aktif karbonun ilk olarak savunma amaçlı kullanımını gündeme getirmiştir.

Aktif karbonun en önemli uygulama alanı sudan tat, koku, renk verici ve istenmeyen organik kirliliklerin uzaklaştırılması işlemidir. Bir çok ecza ve kimya ürünlerinin saflaştırılmasında gaz faz uygulaması olarak karşımıza çıkmaktadır. Son yıllarda aktif karbonun hidrometalurji alanında altın, gümüş ve molibdenin geri kazanımındaki uygulamaları giderek artmaktadır. Günümüzde aktif karbonlar doğrudan veya dolaylı yollarla da olsa gündelik hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir [6].

2.3 Molekül ve Kristal Yapı

Aktif karbonun molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Aktif karbonla, karbon siyahı arasındaki fark karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından elde edilmektedir. Karbon siyahı ve aktif karbonun temel birim yapısı saf grafitin yapısına benzemektedir. Karbon siyahı, boyama amacıyla kullanılan bir çeşit renk pigmentidir. Grafit kristalleri (Şekil 2.1) birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3.354 Å uzaklıkta zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır.



Şekil 2.1: Grafit Kristallerinin Yapısı [7].

Karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık 1.415 Å'dır. Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron bağ ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çifte bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu, grafit için baskın yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, bir çok aromatik çekirdek (grafitteki

benzer) oluşmaktadır. X-ışını ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristalin yapısında olduğunu göstermektedir. Düzlemlerin yarıçapı 150 Å'dır. Mikrokristaller arasındaki uzaklık 20-50 Å'dır [7].

Hazırlama metodundan ve safsızlıkların olmasından dolayı mikrokristalin yapıda bazı boşluklar oluşmaktadır. Garten ve Weiss'a [8] göre, hazırlama işlemi veya hammaddenin doğasından dolayı, düzlemin kenarındaki halka yapılar heterosiklidir. Heterosiklik gruplar, adsorpsiyon, desorpsiyon özelliklerini ve komşu düzlemin uzaklığını etkilemektedir [7].

Aktif karbonun yapısı, grafitte göre düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonudur. Hegzagonal karbon halkaları, bazı molekül kırılmasına uğramış, rastgele sıralanmış, biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla 'turbo ince tabakalı' olarak belirtilebilmektedir. Aktif karbonlardaki yüksek mertebeden yapısal bozukluklar nedeniyle, düzlemsel katmanların köşelerindeki karbon atomları için birçok reaksiyon olasılığı vardır. Sonuç olarak, genellikle kırık grafitik halka sistemlerinin kenarlarında mevzilenmiş oksijen içeren organik fonksiyonel gruplar karbonun yüzeyinde bulunmaktadır [4].

2.4 Kimyasal Yapı

Serbest elektronların (özellikle polar veya polarize olabilen maddeler) varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini etkilemektedir. Aktif karbon, oksijen ve hidrojenle kimyasal bağ yapmış elementleri içermektedir. Bu elementler hammaddeden gelebilmekte veya ideal olarak gerçekleştirilemeyen karbonizasyon sonucunda ortaya çıkmakta ve aktivasyon süresince yüzeyle kimyasal bağ yapmaktadır. Mineral madde, oksijen ve hidrojen aktif karbonun özelliklerini etkilemektedir. Mineral madde yapısı, aktif karbonun cinsine göre bileşimini değiştirmektedir. Elektrolit ve elektrolit olmayan çözeltilerin adsorpsiyonunda mineral maddenin küçük miktarları bile önem taşımaktadır [7].

2.5 Oksijen Yüzey Kompleksleri

Karbon yüzeyini oksidasyona uğratmanın temel amacı, daha çok oksijen içeren hidrofilik yüzeye sahip olmasını sağlamaktır. Yüzey fonksiyonel grupları oluşumu, karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri süresince aktive edici veya ortamda bulunan bazı safsızlıkların hammadde ile olan doğrudan teması sonucu meydana gelmektedir [9].

Oksijen, karbon ile C_xO_y gibi çeşitli kompleksler yapmaktadır. Bu kompleksler yeterince yüksek sıcaklığa ısıtıldıklarında, CO ve CO_2 gazını verecek şekilde bozunmaktadır. Oksijen içeren yüzey komplekslerini oluşturmanın çeşitli yöntemleri vardır; oksitleyici gazların kullanımı, oksitleyici çözeltilerin kullanımı. Kullanılan oksitleyici gazlar; su buharı, CO_2 ve azot oksitlerdir. Oksitleyici çözeltiler; asidik potasyum permanganat, nitrik asit, sülfirik asit, sodyum hipoklorit, amonyum persülfat gibi kimyasal maddelerdir.

Yüzey oksitler ikiye ayrılır; asidik ve bazik. Asidik yüzey oksitler, 473-773 K arasında karbonun oksijen ile yanmasıyla veya sulu oksidasyon çözeltileri ile elde edilmektedir. Bazik yüzey oksitler, vakumda veya inert atmosferde ısıtma yapıldıktan sonra, oksijen ile temas ettirilmek ve daha sonra düşük sıcaklıklara soğutulularak elde edilmektedir. Asidik yüzey oksitlerin baskın olduğu karbonlara L-karbonlar, bazik grupların baskın olduğu karbonlara H-karbonlar adı verilmektedir. Elektrokinetik çalışmalara göre, H-karbonlar pozitif yüzey potansiyeli, L-karbonlar negatif yüzey potansiyeli göstermektedir [7].

Karbonlu bileşiklerin adsorban olarak kullanımı oldukça yaygındır. Gözenek yapılarının ve yüzey alanlarının öneminin yanında yüzeylerinin kimyası, çeşitli maddeleri adsorplamada önemli rol oynamaktadır. Karbonun yüzey kimyası, karbon yüzeyinin heteroatomları ile ilgili olup asidik veya bazik yüzey fonksiyonel grupları ile belirlenir. Fakat şimdiye kadar karbon yüzeyinin temel karakteri tam olarak anlaşılamamıştır. Karbon-oksijen yüzey bileşikleri su adsorpsiyonu, sıcaklık programlı desorpsiyon veya Boehm metodu gibi teknikler ile belirlenebilmektedir [10].

2.6 Fonksiyonel Gruplar

Aktif karbondaki fonksiyonel gruplar yardımıyla sıvı çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması, söz konusu iyonların fonksiyonel gruplarla kararlı yüzey bileşikleri oluşturması şartına bağlıdır. Bu iyonları tutabilme derecesi yüzey fonksiyonel grupların özelliklerine bağlıdır. Adsorplama özelliği ve aktif karbonun seçiciliği bu durumda önem kazanmaktadır.

Aktif karbonu modifiye etmek için gerekli oksidasyon koşulları, yüzey fonksiyonel gruplarının oksijen içeren yapısına önemli ölçüde bağlıdır. Bu grupların, karbonlu malzemenin asitleri ve bazları çekme kabiliyetine, sıvılardan ve gazlardan organik maddeleri tutmasına, katalitik özelliklerin elektron ve proton değiştirme reaksiyonunu göstermede ve özellikle sıvı çözeltilerden ağır metalleri uzaklaştırmasında seçici olmasında çok büyük etkisi vardır. Okside olmuş karbondaki fonksiyonel grup dağılımı yüzey oksidasyonuna ve onun derecesine bağlıdır.

Yüzey fonksiyonel gruplar, titrasyon, nötralizasyon, metilasyon ve çeşitli spektrometrik yöntemler ile belirlenmektedir. Aktif karbonun yüzey grupları şu şekilde sınıflandırabilmektedir:

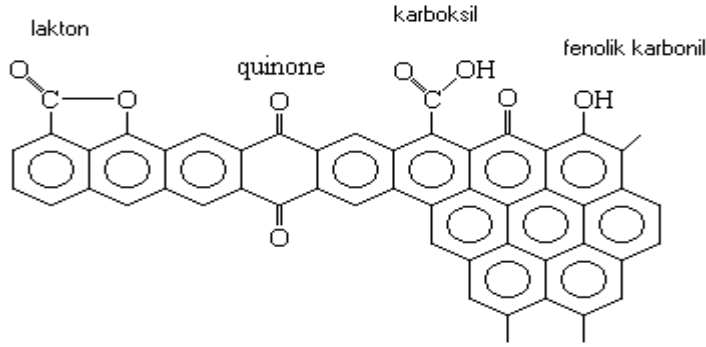
- Karboksilik gruplar
- Fenolik hidroksilik gruplar
- “Kuion” tipi karbonil gruplar
- Normal laktonlar
- “Fluoresceintype” laktanlar
- Karboksilik asit anhidritler
- Siklik peroksitler

Aktif karbonun yapısı içerisinde bulunabilecek başlıca önemli fonksiyonel gruplar Şekil 2.2’de görülmektedir.

Karboksilik gruplar, laktanlar ve fenolik gruplar “asidik” yüzey oksitlerdir. Boehm ve Ç.A. [11], bu asidik grupları farklı bazlarla nötralize ederek tespit etmişlerdir. NaHCO_3 , NaCO_3 , NaOH ve sodyum etoksit, karboksilik grupları nötralize etmektedir. NaCO_3 , karboksilik, f-laktanlar ve fenolik grupları nötralize etmektedir.

Bu yöntem, bazik yüzey oksitlerin yapısının belirlenmesi için çok uygulanabilir bir yöntem değildir.

Aktif karbondaki karboksilik grupların varlığı kalsiyum asetat, sodyum bikarbonat, diazometan gibi tuz çözeltileri ile iyon değiştirici işlemin yapılmasıyla veya infrared analiz ile karakterize edilebilmektedir [7].



Şekil 2.2: Başlıca Fonksiyonel Gruplar [12].

2.7 Aktif Karbonun Sınıflandırılması

Aktif karbon özellikleri, yüzey karakteristikleri ve davranışları göz önünde bulundurularak sınıflandırılması karmaşık bir işlemdir. Zira sadece örneğin yüzey alan gibi tek bir özelliğe göre sınıflandırma yapmak aktif karbonun kalitesi hakkında yeterli fikir vermez. Çünkü, adsorplanan molekülün büyüklüğü değiştikçe, kullanılır yüzey alanı da değişmektedir. Buna rağmen, yüzey alan ve gözenek yapısı ile ilgili bilgiler, karşılaştırma amacıyla kullanılabilir. Aslında adsorpsiyon kapasitesi, aktif karbonun kalitesi hakkında fikir verebilecek tek parametre olarak değerlendirilebilmektedir.

2.7.1 PAC (Toz aktif karbon)

Baskın olarak 0.18 mm (US. 45 mesh)' den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Başlıca sıvı faz uygulamalarda ve baca gazı arıtımında kullanılır. Bu tip aktif karbonun geniş yüzey alanı ve küçük difüzyon mesafesi vardır. Çözelti fazı adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. Kullanımı oldukça kolaydır. Karbon, çözeltilere eklenir, karıştırılır, kısa bir süre temas ettirilir (5-30 dak.) ve filtrasyonla ayrılır. Bu gruba giren aktif karbonlar, tıbbi amaçlar ve renk giderme için kullanılmaktadır.

2.7.2 GAC (Granüler aktif karbon)

0.2-5 mm aralığındaki boyutlardaki düzensiz şekillerdeki partiküller halindedir. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılır. Toz aktif karbona göre daha büyük tanecik boyutu ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptir. Gaz ve sıvı adsorpsiyonu uygulamalarında tercih edilmektedir. Granül boyutu uygulama prosesine göre değişir.

2.7.3 Pellet AC (Pellet aktif karbon)

Basınçla sıkıştırılmış ve 0.8-5 mm çapında silindirik yapıdadır. Düşük basınç sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır [1].

2.7.4 Küresel aktif karbon

Katori ve Ç.A. [13], Nagai ve Ç.A. [14] katrandan küresel aktif karbon üretmişlerdir. Katran, naftalin ve tetralin içerisinde eritilerek küreler elde edilmektedir. Bu küreler nafta çözücüsü ile temas ettirilmekte ve naftalin ekstrakte edilmektedir. Bu şekilde gözenek yapısı oluşturulmaktadır. Bu gözenekli küreler ağırlıkça % 30 oksijen içeren oksidasyon gazlarının varlığında 373-673 K arasındaki bir sıcaklığa ısıtılmaktadır. Katran küreler, oksijenin % 10'unu kimyasal olarak adsorblar. Okside küreler, amonyak ile 423-973 K sıcaklıkları arasında ısıtılır. Daha sonra CO₂ veya buharla aktive edilir. Bu karbonların yüksek mekanik dayanıklılığı vardır ve SO₂, NO₂ adsorpsiyon kapasitesi çok yüksektir.

2.7.5 Emprenye karbonlar

İyot [15], gümüş [16], alüminyum, magnezyum, çinko, demir, lityum, kalsiyum [17], ketonlar [18], tersiyer aminler [19] içeren karbonlar kullanılarak hazırlanırlar. Örneğin; iyotla emprenye edilmiş aktif karbonlar, gazlardan SO₂ ve H₂S'in uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılmaktadır.

2.7.6 Polimer kaplanmış aktif karbon

Fennimore ve Ç.A. [20] nın, pürüzsüz ve geçirgen bir "biocompatible" polimeri, gözenekli karbonların etrafına ince tabaka halinde kaplayarak elde ettikleri aktif karbondur.

2.7.7 Karbon moleküler elek (KME)

Aktif karbon düzgün ve dar bir mikrogözenek yapısında üretildiğinde karbon moleküler elek etkisine sahip olmaktadır. Bu tür aktif karbon üretiminde hammadde ve aktivasyon koşullarının seçimi büyük önem kazanmaktadır. En yaygın uygulama alanı ayırma işlemleridir. Özellikle havadaki oksijen ve azot gazının ayrılması küçük mikro gözenekler üzerinde farklı hızlarla difüzyonundan faydalanılarak sağlanabilmektedir [21]. KME gözenekleri birkaç argstrom çapındaki gözeneklerden oluşur. Zeolitlerle karşılaştırıldığında KME birkaç avantajlı özellik gösterir.

- Düzlemsel moleküller için mükemmel şekil seçiciliğe sahiptir.
- Yüksek hidrofobik özellik gösterir.
- Yüksek sıcaklık ve korozyon dayanıma sahiptir.

Bu nedenle zeolit kullanılmayan yerlerde KME kullanılabileceği düşünülmektedir. Önemli olan nokta istenen gözenek boyutunda KME hazırlanabilmesidir. KME'in gözenek oluşumu tamamıyla anlaşılamadığından ve günümüzdeki KME üretim teknolojisi kesin gözenek kontrolü sağlayamadığından KME kullanımı zeolit kullanımı kadar yaygın değildir [22].

2.7.8 Aktif karbon lifi

Aktif karbon lifleri; fenolik reçine, poliakrilik reçine, viskon, rayon gibi sentetik liflerin yüksek sıcaklık ve inert atmosferde karbonizasyonu ve ardından dikkatlice aktivasyonu ile elde edilen yapılardır. Elde edilen bu yapının diğer aktif karbonlara göre başlıca üstünlükleri;

- Dar ve düzgün mikrogözenek yapısı ile adsorbe edilecek faz ile daha kolay etkileşim sağlaması,
- Küçük ve düzgün lif yarıçapı ile daha hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyon sağlaması,
- Grafitik yapısı sayesinde daha yüksek elektrik iletkenliğine ve daha yüksek sıcaklık dayanımına sahip olması,
- Daha kuvvetli ve elastik yapısıyla kağıt ve giysi gibi farklı uygulama alanlarında kullanılabilmesi [3].

Tüm bu özellikleriyle aktif karbon liflerin gelecekte çok geniş kullanım alanlarına sahip olacakları düşünülmektedir.

2.8 Aktif Karbon Kullanım Alanları

2.8.1 Buhar faz uygulamaları

Bir çok çözücü buharı, hava ile karıştırıldığında yanıcı özellik göstermektedir. Kimyasalın cinsine bağlı olarak değişen hava/kimyasal buharı oranı, kritik miktarın üstüne çıktığında yanıcılık görülmektedir. Bu durumda buhar konsantrasyonu belli bir değerin altında tutulmalıdır. Bu, çalışılan sistemin güvenliği ve ekonomisi için de gereklidir. Aktif karbonla çözücünün geri kazanıldığı sistemler hızlı ve etkili çalışmaktadır. Çözücünün kazanımı %85-95 oranında sağlanmaktadır. Bu işlemin maliyeti de düşüktür. Aseton, izopropanol, tetra kloretilen, benzen, metanol, trikloretilen, etanol, metil asetat, toluen, etil asetat, petrol naftası, ksilen, etil eter, çözücü naftası gibi çözücülerin günümüzde aktif karbonla geri kazanımı mümkündür.

Fermentasyon işlemlerinde de aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon mikroorganizmalar için zehirli olan maddeleri adsorplayarak fermentasyonu hızlandırmaktadır. Fakat, enzimleri ve mikroorganizma besinlerini de adsorplamakta ve işlemin yavaşlamasına da neden olabilmektedir [6].

Aktif karbon, sigara ağızlıklarında filtre olarak, kötü kokuyu ve duman içinde bulunan bazı zararlı maddelerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Benzer amaçlarla aktif karbon başka yerlerde de karşımıza çıkmaktadır. Örneğin; evsel ve endüstriyel atıkların imhasındaki baca gazı filtreleri, endüstriyel işlemlerden kaynaklanan gazların uzaklaştırılması, buzdolabı filtreleri gibi.

Havanın temizlenmesinde kullanılan iki sistem vardır. Birincisi; ofisler, hastaneler, laboratuvarlar, restoranlar gibi yerlerin havasının temizlenmesinde kullanılmaktadır. İkincisi ise; barut, plastik endüstrileri, boya ve vernik endüstrileri, suni deri endüstrileri gazları gibi, atmosfer için kirlilik yaratan gazların tutulmasında kullanılmaktadır.

Havanın temizlenmesi için, 10 ppm altındaki kirlilik konsantrasyonlarında (genellikle 2-3 ppm) levha şeklinde karbon fiberler kullanılabilir. Bu filtrelerle uzun süre çalışılabilir. Fakat, rejenerasyonu pahalıdır. Hava kirlilik

kontrolü, kirlilik konsantrasyonu arttıkça farklı adımlarla gerçekleştirilir. Etkinliğini kaybeden karbonlar buhar; hava veya toksik olmayan gazlarla rejenere edilebilmektedir. Bu iki uygulama farklı gözenekli yapıya sahip karbonları gerektirmektedir. Mikro gözenekliliği yüksek karbonlar, yaşam alanlarındaki düşük kirlilik konsantrasyonuna sahip havanın temizlenmesi için uygundur. Atmosferdeki kirliliği kontrol için kullanılan aktif karbonlarda 10 - 500 ppm arasında değişen konsantrasyonlarda yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip karbonlar kullanılmalıdır. Bu karbonların gözenek yarıçaplarını belirlemek zordur. Fakat, mezo ve süpermikro gözenek dağılımı tercih edilmektedir.

Aktif karbon filtreler, iyot, organik iyotlar (daha çok metil iyot), kripton, ksenon gibi asal gazların ve radyoaktif buharın uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Kaza olması durumunda, nükleer reaktörlerde en çok ilgilenilen metil iyot ve asal gazlardır. Helyumu soğutmak için kullanılan ağır suyun temizlenmesinde aktif karbon kullanılmaktadır.

Doğal gaz, aktif karbon adsorpsiyonu ile uzaklaştırılabilen % 3 propan ve % 4-5 yüksek hidrokarbonları içermektedir. Propanın % 35'i, pentanın % 98-99'u ve yüksek hidrokarbonlar aktif karbon tarafından uzaklaştırılabilmektedir [23].

Tablo 2.1'de aktif karbonun buhar fazdaki kullanım alanları görülmektedir.

2.8.2 Sıvı faz uygulamaları

Yeryüzündeki su kaynakları kısıtlı olduğundan, suyun insan hayatındaki önemi çok büyüktür. Bu nedenle, kullanılmış suların tekrar kullanımı söz konusu olmaktadır. Su arıtmanın temel amacı, insanların kullanması için kimyasal ve bakteriyolojik açıdan temiz suyun elde edilmesidir. Eğer atık suların verildikleri kaynaklardan, daha sonraları endüstriyel ve içme suları sağlanıyor ise, son derece dikkatli ve hassas olmak gerekmektedir. Başta ilaç ve gıda sanayileri olmak üzere, tüm sanayi suları ve özellikle de içme suları berrak, kokusuz, lezzetli olmalı ve sağlığa zarar verecek organizmalardan, metal iyonlarından arındırılmış olmalıdır.

Tablo 2.1: Aktif Karbonun Buhar Faz Uygulamaları [23].

ENDÜSTRİ	TANIMI	TİPİK KULLANIMI
ÇÖZÜCÜ GERİ KAZANIMI	İşlemin ekonomisini optimize etmek ve buhar emisyonlarının kontrolü için organik çözeltilerin geri kazanımı	Asetat fiberler (aseton), eczacılıkla ilgili uygulamalar (metilen klor), film kaplama ve boya (etil asetal), manyetik bant (MEK)
KARBONDİOKSİT	Fermentasyon işlemlerinde karbondioksit saflaştırılması	Aminlerin, merkaptanların ve alkollerin adsorpsiyonu
ENDÜSTRİYEL HAVALANDIRMA	Organik buharların adsorpsiyonu	
ATIK İMHA	Evsel, kimyasal ve klinik atıkların yüksek sıcaklıkta yakarak imhası	Baca gazlarından dioksitlerin ve ağır metallerin uzaklaştırılması
SİGARA	Ağızlıkta toz ve granül filtreler	Tadının ve kokusunun kontrolü veya sigara dumanındaki zararlı elementlerin bazılarının ekstraksiyonu
ŞARTLANDIRMA	Isıtma ve havalandırma	Havaalanları, ofisler
KOMPOZİT FİBERLER	Köpük/lifli bileşenler içinde toz aktif karbonun empenyesi	Gaz maskeleri, suyun işlenmesi, ayakkabı içi koku gidericileri
KOKU GİDERİCİSİ	İstenmeyen kokuların giderilmesi	Filtre birimleri

Suya istenilen özellikleri verebilmek amacıyla, atık suların en ileri yöntemlerle arıtılarak doğaya verilmesi gerekmektedir. Atık sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtmaya tabi tutulmaktadır. Bu işlemlerden biri, birkaçı veya hepsi birden uygulanabilmektedir.

Atık sular, arıtma teknolojisi açısından;

- Ön arıtma,
- Birincil arıtma,
- İkincil arıtma,
- İleri arıtma aşamalarından geçirilmelidir.

Ön arıtma, birincil ve ikincil arıtma aşamalarından geçmiş, ancak yine de istenilen özelliklere sahip olmayan suların arıtımında tersiyer arıtma ünitelerine gerek duyulur. Bu aşamada karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, azot, fosfat giderilmesi, dezenfeksiyon işlemleri ve membran prosesleri kullanılır.

Endüstriyel atıkların pek çoğu bugün için bilinen ve uygulanan biyolojik arıtma yöntemleri ile giderilemeyecek kadar düşük konsantrasyonlarda organik madde içermektedir. Suda erimiş, görünmeyen ve değişik kökenli organik veya inorganik

atık maddelerin giderilmesi için en uygun yöntemlerden bir tanesi, bu maddelerin dssaktif katı yüzeylerinde adsorpsiyonudur.

Su ve atık suda ergimiş halde bulunan ve biyolojik çürüme olasılığı az olan çeşitli kokulu, doğal veya yapay organik hidrokarbonlu maddeler, adsorban ve adsorplanan arasındaki elektrostatik ve yüzey aktif güçlerin sayesinde, adsorban ara yüzeyinde birirmektedir. Adsorban madde olarak en yaygın olarak kullanılan madde, aktif karbondur. Toz veya granül halinde, kesikli veya sürekli-dinamik sistemlerde aktif karbon, yüzeye tutunma açısından en yüksek arıtma performansı sağlamaktadır.

Adsorpsiyon işlemi, su arıtımında; çözülmüş halde, tat ve kokuya sebep veren klorlu-hidrokarbon bileşikleri ve bazı ağır metallerin giderimi ve son zamanlarda, atık su arıtımında çürümeyen biyolojik atıkların, yüzey aktif maddelerin, tarım ilaçları ve bazı zehirli metal iyonları gibi atıkların giderimi için uygulanmaktadır [24].

Adsorpsiyonun pratik uygulama alanları; içme suyu arıtımı, sanayi ve evsel atık su arıtımı, deterjan, gıda, meşrubat, fenol, petrokimya, hidroksil türevleri ve klorlu hidrokarbonlu atık sular olarak verilebilir.

Şeker endüstrisinde aktif karbon şeker şurubundan renk veren maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Bu, şekerin görünüşünü iyileştirmek için yapılan bir işlemdir. Aynı zamanda aktif karbonla muamele, koloidal maddeleri ve yüzey aktif maddeleri uzaklaştırmakta, yüzey gerilimini arttırmakta ve vizkozitesini azaltmaya yardımcı olmaktadır. Bu da şekerin kristalizasyonunu hızlandırmaktadır. Zamanla kullanılan aktif karbonun etkinliği azalmaktadır. Bu durumda aktif karbon suyla yıkanıp, ısıtılarak yeniden kullanıma hazır hale getirilmektedir.

Şarap ve alkollü içecekler, granül aktif karbon yatağından geçirilerek, fuzel yağının eser miktarı uzaklaştırılmaktadır. Kanyak depolanırken ve üretilirken istenmeyen tatlar oluşur bunların giderilmesi için aktif karbon kullanılmaktadır. Birada meydana gelen renk maddeleri ve fenolü gidermek için de kullanılmaktadır.

Trigliseritler, bitkisel ve hayvansal kaynaklardan elde edilen yağ ve gliseritlerin başlıca içeriğidir. Ham yağ, az miktarlarda serbest yağ asidi ve diğer bileşenleri içermektedir. Yağın içerdiği kirlilikler üç aşamada giderilmektedir; nötralizasyon, ağartma ve koku giderme. Aktif karbonun renk veren ve koku veren maddeleri uzaklaştırma özelliği vardır. Burada dikkat edilmesi gereken konu, kullanılan aktif

karbonun pH'ının 5-8 arasında olmasıdır. Aktif karbonun küçük miktarlardaki ilavesi bile istenilen etkiyi yaratmaktadır [6]. Tablo 2.2'de aktif karbonun sıvı fazdaki kullanım alanları görülmektedir.

Tablo 2.2: Aktif Karbonun Sıvı Faz Uygulamaları [6].

<u>ENDÜSTRİ</u>	<u>TANIMI</u>	<u>TİPİK KULLANIMI</u>
İÇİLEBİLİR SU İŞLEMLERİ	Granül aktif karbon filtreler kullanılır	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması, kötü koku ve tadın giderilmesi
ALKOLSÜZ İÇECEKLER	İçilebilir su işlemleri, klor ile sterilizasyon	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve klorun giderilmesi
ALTININ GERİ KAZANIMI	Leaching işlemleri	Sodyum siyanitte çözülmüş altının geri kazanımı
PETROKİMYA	Kullanılan buharın temizlenmesi	Yağ ve hidrokarbonların uzaklaştırılması
YER ALTI SULARI	Yeraltı sularındaki istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması	Kloroform, tetrakloroetilen ve trikloreten içeren adsorblanabilir organik halojenlerin ve toplam organik halojenlerin azaltılması
ENDÜSTRİYEL ATIK SULAR	İşlemler sırasında açığa çıkan suların çevre için uygun hale getirilmesi	Biyolojik oksijen içeriğinin, kimyasal oksijen içeriğinin ve toplam organik halojenlerin azaltılması
YÜZME HAVUZLARI	Organik içeriklerin uzaklaştırılması için ozon enjektisi	Kloramin seviyesinin kontrolü ve kalan ozonun uzaklaştırılması
YARI İLETKENLER	Yüksek saflıkta su	Toplam organik karbonun azaltılması
ALKOLLER	İçilebilir su işlemleri	Fenol ve trihalometanların uzaklaştırılması

Aktif karbonun, dünyadaki çevresel uygulama ve su temizleme alanlarındaki kullanımı, yıllık 300 milyon kg olup, bu değer her yıl %7 oranında artış göstermektedir [25].

2.9. Aktif Karbon Hazırlanması

Aktif karbon hazırlanması fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere başlıca iki yöntem ile gerçekleştirilmektedir. Hammadde, başlangıç özelliklerine bağlı olarak aktivasyon öncesi çeşitli işlemlere de tabi tutulabilmektedir.

2.9.1 Aktif karbon üretiminde hammadde seçimi ve ön işlem

Günümüzde aktif karbon yüksek karbon ve düşük inorganik madde içeriğine sahip birçok bol ve ucuz maddeden üretilebilmektedir. Bunlar arasında kömür, petrol kalıntısı, ağaç, hindistan cevizi kabuğu, küspe çamuru, talaş ve fosil yakıtların pirolizinden elde edilen zift kullanılmaktadır. Ayrıca laboratuvar ortamında aktif karbon üretimi şeftali çekirdeği, vişne çekirdeği, zeytin çekirdeği, ceviz kabuğu gibi birçok atıl biyokütleden de gerçekleştirilmektedir.

Kullanılan hammaddeye göre elde edilen aktif karbonun özellikleri değişmektedir. Hammaddenin uçucu madde içeriği ve yoğunluğu elde edilen aktif karbonun özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Odun ve lignin gibi düşük yoğunluklu maddeler yüksek uçucu madde içermektedir. Bunlardan üretilen aktif karbon, düşük yoğunluklu ve büyük gözenek hacimli olması nedeniyle, gaz adsorpsiyonu için uygun olmamaktadır.

Hammadde, gerekli olduğu durumlarda asit çözeltisiyle, çözücülerle veya sadece saf su ile yıkanarak aktivasyon prosesini etkilemesi muhtemel safsızlıklardan arındırılır. Yıkama işlemleri ardından hammadde üzerindeki nemin giderilmesi amacıyla kurutma yapılır. Hammaddenin aktivasyon öncesi geçirdiği adımlardan biri de boyutlandırma dır. Bu işlem istenen boyutta ve gözenek yapısında aktif karbon üretilmesi için gereklidir. Hammaddenin tanecik boyutununun üretilen aktif karbonun yüzey alanı, mikro gözenek hacmi gibi önemli özellikleri üzerine etkisi olabilmektedir.

2.9.2 Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon işlemi iki aşamada gerçekleştirilmektedir: karbonizasyon ve aktivasyon.

2.9.2.1 Karbonizasyon

Karbonizasyon, hammadde içerisindeki nemin ve uçucu maddenin inert ortamda giderilmesi sonucunda temel gözenek yapısının oluştuğu bir işlemdir. Karbonizasyon sonucunda, ürünün karbon içeriği ve mineral maddenin özelliğine göre kül içeriği göreceli olarak artmaktadır.

Kaliteli ve verimli karbonize ürün elde etmek için önemli parametreler; ısıtma hızı, sonuç sıcaklık, sonuç sıcaklıkta kalma süresi, hammaddenin doğal ve fiziksel durumudur. Düşük ısıtma hızı ile piroliz sonucunda, düşük uçucu madde giderme ve yüksek katı ürün (char) verimi elde edilebilmektedir. Çünkü dehidrasyon artmakta ve polimerik bileşenler daha kararlı olmaktadır. Char'ın mikro gözenekliliğinin, piroliz işlemindeki ısıtma hızından ve hammaddenin bileşiminden bağımsız olduğu görülmüştür [26]. Temel mikro yapı 500 °C'de oluşmaktadır. Bu gözeneklerin bazıları oluşan piroliz ürünleri yüzünden başlangıçta kullanılamaz hale gelmekte, ancak yüksek sıcaklık uygulanarak tekrar kullanılabilir hale getirilebilmektedir. Yukarıda bahsedilen faktörler sonuç ürünün kalitesini ve aktivasyonunu etkilemektedir.

Karbonizasyon prosesi şu özellikleriyle dikkate alınır [27];

- a) Hetero atomların ve uçucu bileşenlerin giderimi ile karbonla zenginleşmesi,
- b) İç alanın genişletilmesi veya uçucu maddenin uzaklaştırılması ile alan açılması ,
- c) Karbonca zenginleşen maddede çapraz bağların oluşarak maddenin rijitliğinin gelişmesi
- d) Sınırlı iki boyutlu grafit yapısının artan sıcaklıkla birlikte gözenek gelişimine son vermesi.

2.9.2.2 Aktivasyon

Aktivasyon işleminde, karbonizasyon süresinde oluşmuş olan gözeneklerin hacmi ve yarıçapı artar ve yeni gözenekler oluşur. Gözeneklerin yapısını ve gözeneklerin boyut dağılımını karbonizasyonun koşulları ve hammaddenin yapısı belirler.

Aktivasyon amacıyla kullanılan maddenin aktif oksijen içeriği, karbon iskeletin reaktif kısmını etkilemektedir. Aktivasyon işleminde sağlanan aktivasyon derecesi, aktivasyon sıcaklığına ve kullanılan gazın yapısına bağlıdır. Karbon iskeletin bozunması, söz konusu yüzeyin farklı bölümlerinde farklı hızlarda meydana gelmektedir.

Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktive edici maddeler genellikle buhar, CO₂ veya yanma gazı ürünleri olmakla beraber klor, kükürt buharları, SO₂, amonyak ve diğer bazı gazlar da nadiren de olsa aktivasyon amacıyla kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalarda buhar ve CO₂ en çok karşılaşılan fiziksel aktive edici maddelerdir.

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



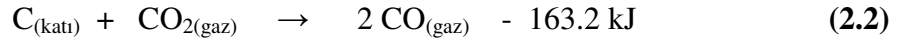
Bu tepkime, sadece aktivasyon açısından değil, su gazı üretimini de kapsamı nedeniyle oldukça geniş ölçüde incelenmiştir. Ancak, mekanizma tam olarak aydınlatılamamıştır. Karbonlu maddenin önemli ölçüde farklılıklar gösterebilmesi ve karbonlu malzeme içerisindeki safsızlıkların katalitik etkiler yapması, maddenin gözenekliliğinin farklı olması gibi sebeplerden ötürü, bu konu ile ilgili elde edilen sonuçlar önemli ölçüde farklılıklar göstermektedir.

Karbon ile su buharı reaksiyonu, H₂ gazının mevcudiyetinden olumsuz yönde etkilenmektedir. Bununla birlikte CO gazının ortamdaki varlığının önemli olmadığı belirtilmektedir [23]. Buharla gerçekleştirilen reaksiyonda ürün olarak açığa çıkan H₂ gazı karbon yüzeylerin aktif merkezleri tarafından adsorblanması nedeniyle, reaksiyon hızını yavaşlatmaktadır.

Buhar ile aktivasyon, oksijensiz ortamda 750-950 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Ortamda oksijen olmasının istenmemesinin nedeni, bu sıcaklıklarda oksijenin karbon yüzeyine şiddetle hücum etmesi ve yüzey kütle

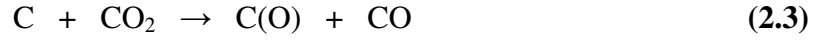
azalımı ile ürün miktarını azaltmasıdır. Karbonun buhar ile reaksiyonu, alkali metal oksit ve karbonatlar ile katalizlenebilmektedir.

Karbondioksit ile gerçekleştirilen aktivasyonda ise, karbonun CO₂ ile olan en temel tepkimesi endotermiktir ve stokiometrik tepkime denklemi şu şekilde yazılabilmektedir [28]:



Bu reaksiyonun, aşağıda belirtilen reaksiyon mekanizmalarına göre gerçekleştiği belirtilmektedir [29].

Mekanizma-I



Mekanizma-II



Bu iki mekanizmanın arasındaki temel farklılık, CO'in olumsuz etkisinin açıklanmasından kaynaklanmaktadır. CO, hem aktif merkezler tarafından kimyasal olarak adsorplanmakta, hem de geri reaksiyonun hızını artırmaktadır. Reaksiyon hızı, serbest aktif kısımların sayısına bağlıdır.

Birinci mekanizmada (2.3) nolu denklemini geri reaksiyon hızının ihmal edilebilir düzeyde olduğu ve CO'in olumsuz etkisinin, aktif kısımların denklem (2.5)'de gösterildiği şekilde, adsorplanmış CO ile bloke edilmesinden kaynaklandığı ileri sürülmektedir. 2. mekanizmaya göre, (2.3) reaksiyonunun geri tepkime hızının önemli olduğu ve CO'in etkisinin (2.6) nolu denkleme göre reaksiyonun denge durumu ile açıklanmaktadır. (2.4) nolu reaksiyonun çok yavaş ilerlediği hemen hemen konu ile ilgili araştırma yapan bütün çalışmacılar tarafından kabul edilen bir durumdur.

CO₂ ile aktivasyon, buhar ile gerçekleştirilen aktivasyondan daha yüksek sıcaklık gerektirmektedir (850-1100 °C). CO₂ ile reaksiyon için kullanılacak katalizörler alkali metal karbonatlardır. CO₂ ile aktivasyonun endüstriyel uygulamalarında, aktivasyonda kullanılan gaz, içerisine bir miktar buhar ilave edilmiş baca gazı karışımıdır.

2.9.3 Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işlemi, genel olarak, kimyasal aktifleyici bir madde ile hammaddenin belirli bir sıcaklıkta bozundurulması esasına dayanmaktadır.

Kimyasal aktivasyon prosesinde hammadde dehidrasyon maddesi ve oksitleyici ortam olarak fonksiyon gösteren bir aktive edici madde ile karıştırılır. Kimyasal aktivasyon prosesinde çinko klorür, fosforik asit, alüminyum klorür, magnezyum klorür, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit gibi birçok madde aktivasyon maddesi olarak kullanılabilir, fakat bunlardan en sık kullanılanları çinko klorür, potasyum hidroksit ve fosforik asittir [30].

Lignoselülozik yapıların karbonizasyonu sırasında yapıda büzülme meydana gelmektedir. Karbonizasyon sırasında meydana gelen bu boyut değişimi kimyasal aktivasyon prosesinde daha büyük önem kazanmaktadır. Çünkü aktivasyon maddesi yapıların içerisine nüfuz ederek artan sıcaklıkla birlikte beklenen büzüşmenin olmasını engeller. Yani aktivasyon maddesi mikrogözeneklilik oluşumu sırasında bir kalıp gibi davranım gösterir [30].

Kimyasal aktivasyon prosesinde oldukça düşük proses sıcaklığının bir sonucu olarak grafitik bazal yüzeyler bulunmaz. Onun yerine her tanecik, kısmen aromatik, kısmen alifatik organik molekül yada neredeyse sonsuz sayıda farklı monomerlerden oluşan çapraz bağlı polimerler olarak bulunabilir. Böylece mikro gözeneklerdeki duvarlar bile düzgün olmayıp pürüzlü bir durum gösterir ve çok miktarda farklı cinsten atomlar (en çok oksijen) içerir [1].

Kimyasal aktivasyon prosesinin mekanizması kullanılan aktivasyon maddesine göre farklılık göstermektedir. Dolayısıyla kimyasal aktivasyon prosesine etki eden parametreler de kullanılan aktivasyon maddesine bağlı olmaktadır. Örneğin lignin ile yapılan çalışmada ZnCl₂ ve H₃PO₄ için en uygun aktivasyon sıcaklığının 500-600 °C arasında belirlenirken; NaOH, KOH, K₂CO₃ ve Na₂CO₃ gibi alkali metal içeren aktivasyon maddeleri için bu değerin 500-800 °C arasında olduğu belirlenmiştir.

Alkali metal içeren bileşiklerle yapılan aktivasyon işlemlerinde elde edilen aktif karbonların yüzey alanı 2000 m²/g civarındadır ve bu değerler ticari aktif karbondan oldukça yüksektir [31].

Kimyasal aktivasyon yöntemin üstünlükleri:

- Aktivasyon genel olarak tek adımda gerçekleştirilmektedir,
- Fiziksel aktivasyona oranla daha düşük aktivasyon sıcaklığı gerektirmektedir,
- Fiziksel aktivasyona oranla daha düşük aktivasyon süresi gerektirmektedir,
- Daha yüksek katı ürün verimi,
- Gelişmiş mikro gözenek hacmi,
- Daha büyük yüzey alan oluşturabilmektedir.

Olumsuz yönleri ise;

- Kullanılan aktivasyon maddesinin çevreye etkisi,
- Aktif karbon içerisinde kullanılan aktivasyon maddesinden kaynaklanan safsızlıklar oluşması,
- Aktivasyon işlemi sonrasında yıkama prosesine gerek duyulmasıdır.

Kimyasal aktivasyon işleminde önemli bir faktör susuz aktivasyon maddesinin, başlangıç kuru maddeye ağırlıkça oranı şeklinde tanımlanan impregnasyon derecesidir. Hammadde ile aktive edici madde, karbonizasyon sürecinden önce aşağıdaki şekillerde muamele edilebilmektedir.

- Hammadde ile aktive edici maddenin fiziksel olarak doğrudan karıştırılması
- Hammadde ile aktive edici maddenin belirli bir derişimdeki çözeltisinin karıştırılması
- Hammadde ile aktive edici maddenin birlikte yoğurularak hamur haline getirilmesinden sonra 110 °C'de kurutulması.

Hammadde ve aktive edici maddenin doğrudan olarak karıştırılması, daha ziyade toz aktif karbon üretimi prosesinde uygulanır. Tanecik aktif karbon üretiminde genellikle çözeltiden impregnasyon yöntemi tercih edilir. Zira bu tür aktif karbon üretiminde

aktive edici madde ve tanecik teması daha büyük önem kazanmaktadır. Örneğin yapılan bir çalışmada [30] hammadde tanecikleri aktive edici madde çözeltisi ile 85 °C'de buharlaşma olmadan karıştırılmış ve böylece taneciklerin hidrasyonu sağlanmıştır. Bu sayede aktive edici maddenin hammaddenin iç kanallarına girişi daha etkin şekilde sağlanmıştır. Bu işlemin ardından çözeltinin kısmi veya tam buharlaştırılması ile aktive edici maddenin taneciklerin iç yüzeyini kaplanması sağlanmıştır.

Aktive edici madde çözeltisi ve hammadde taneciklerinin oda sıcaklığında karıştırılarak bir süre bekletildikten sonra ısı işleme tabi tutulması da uygulanan impregnasyon yöntemleri arasındadır [32].

2.9.3.1 H₃PO₄ aktivasyonu

H₃PO₄ aktivasyonunun diğer aktivasyon yöntemlerinden ayrılan önemli özellikleri düşük sıcaklıkta ve tek adımda gerçekleşmesidir. Ayrıca H₃PO₄'ün tamamına yakını çok adımlı ekstraksiyon ile geri kazanılabilmektedir [33].

H₃PO₄ aktivasyonu kütle kaybını azaltmaktadır. Bunu öncelikle dehidrasyonu arttırarak katının yapısal olarak tekrar düzenlenmesine katkı sağlaması, ikinci olarak da hava atmosferinde yanmayı önleyerek gerçekleştirmektedir [34]. Bu özellikleriyle H₃PO₄ aktivasyonunu diğer aktivasyon proseslerine oranla daha ekonomik bir yöntem olarak tanımlanabilmektedir.

Literatürde fosforik asit kullanılarak çeşitli biyokütlelerden aktif karbon üretimi ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Odun talaşı [32,35-39], şeftali çekirdeği [30,33,40,41], zeytin çekirdeği [39,42], fındık kabuğu [43] zeytin fabrikası atık suyu [44], kahve çekirdeği [45], asma filizi[46] ve kraft [31, 34] bu çalışmalarda kullanılan hammaddelerden bazılarıdır. Yapılan çalışmalarda genellikle impregnasyon oran, aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi, gaz atmosferi ve hammadde tane boyutu etkisi gibi değişkenler incelenmiştir. Fosforik asit aktivasyonunun mekanizmasını tanımlamaya yönelik en kapsamlı ve kabul gören çalışma Jactoyen ve arkadaşları tarafından gerçekleştirmiştir [38].

Dog Su Kim [41] tarafından şeftali çekirdeği kullanılarak H₃PO₄ gerçekleştirilen çalışma sonucunda en uygun aktivasyon koşullarının 3,06 M H₃PO₄ çözelti derişimi(1,02-5,10 M arası denenmiştir), 1,5 saat aktivasyon süresi(0,5-5 saat aktivasyon süresi denenmiştir) ve 500 °C (200-650 C arası denenmiştir) aktivasyon

sıcaklığı olduğu ifade edilmiştir. Yapılan incelemede gözenek hacmi gelişiminin 500C'ye kadar arttığı, bu sıcaklıktan sonra ise azaldığı belirlenmiştir. Benzer durum, aktivasyon süresi için de gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak da 500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ve 1,5 saatlik aktivasyon süresinden itibaren meydana gelen ısı parçalanma gösterilmiştir.

Benaddi ve çalışma arkadaşları [35] odun talaşı ile yaptıkları çalışmada H₃PO₄ aktivasyonunda farklı ortam koşullarının etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada 480 °C ve 1 saatlik aktivasyon işlem süresi sonucunda elde edilen sonuçlara göre, hava ve N₂ gazı ortam koşullarında gerçekleştirilen aktivasyon sonucunda 2200 ve 2150 m²/g BET yüzey alanı, 0,73 ve 0,72 cm³/g mikrogözenek hacmi, 0,43 ve 0,34 cm³/g mezo gözenek hacimlerine sahip aktif karbon numuneleri elde etmişlerdir. CO₂ ve H₂O ortamında benzer koşullarda gerçekleştirdikleri deneylerde ise 1500 ve 1700 m²/g BET yüzey alanı, 0,5 ve 0,57 cm³/g mikrogözenek hacmi, 0,49 ve 0,47 cm³/g mezogözenek hacmine sahip aktif karbon numuneleri elde etmişlerdir. Hava ortamında gerçekleştirilen deneysel çalışmada % 32'lik bir katı verimi elde edilmiş ve bu düşük katı verimi dezavantaj olarak görülmüştür. Katı verimi, yüzey alan ve gözenek hacimleri esas alındığında N₂ ortamının H₃PO₄ ile gerçekleştirilen aktivasyon işleminde uygun olduğu ifade edilmiştir.

Girgis ve çalışma arkadaşları [33] şeftali çekirdeği ile yaptıkları çalışmada farklı gaz atmosferlerinin aktivasyona olan etkisini incelemişlerdir. 500 °C'de 2 saat süre ile aktive edilmiş numunelerde 1000-1500 m²/g BET yüzey alan ve 0,58-0,69 cm³/g gözenek hacmi değerlerine ulaşılmıştır. BET yüzey alanları; hava>gaz akımı olmayan ortam>CO₂>N₂>H₂O gaz atmosferi şeklinde bulunmuştur.

Budinova ve arkadaşları [32] huş ağacından H₃PO₄ ile N₂ ve buhar olmak üzere iki farklı gaz atmosferinde aktivasyon gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca bir numunede hem H₃PO₄ hemde buhar aktivasyonu uygulanmıştır. Buhar aktivasyonu ve fosforik asit aktivasyonunun kombinasyonu yüksek yüzey alan ve iyi gelişmiş porozite oluşumunu sağlamıştır.

Serrano ve çalışma arkadaşları [36] kestane ağacı kullanarak H₃PO₄ ile farklı aktivasyon sıcaklığı, H₃PO₄ derişimi ve impregnasyon süresinin yüzey özellikleri ve gözenek boyut dağılımına etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda, H₃PO₄ işlemi ile gerçekleştirilen aktivasyon işleminde katı ürün veriminde, hiç

impregne edilmeyen numuneye göre çok az miktarda düşüş görülmüştür. 500 °C'ye kadar BET yüzey alan artar iken (735-783 m²/g) 600 °C'de BET yüzey alan (551-658 m²/g) azalmıştır.

Diaz ve çalışma arkadaşları [37], kestane, ceviz ve sedir ağacının hammadde olarak kullanıldığı, H₃PO₄ ile 5 °C /dk ısıtma hızı, 450 °C'de 4 saat süre ile N₂ atmosferinde gerçekleştirilen aktivasyon işlemi sonucunda, düşük (%36) impregnasyon oranı ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen aktif karbon numunelerinde daha yüksek yüzey alan ve mikro gözenek yapının elde edildiğini belirlemişlerdir. % 85'lik H₃PO₄ gerçekleştirilen impregnasyon işleminde ise heterojen bir gözenek boyut dağılımı tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak geniş boyutlu gözenek yapısını oluşturma yeteneğine sahip polifosforik asitlerin varlığını gösterilmişlerdir.

Guo ve çalışma arkadaşları [43], H₃PO₄ ile gerçekleştirdikleri aktivasyon işlemi sonucunda, H₃PO₄ impregnasyon oranının artması ile gözenek genişliğinin arttığını belirlemişlerdir. Buna göre, impregnasyon oranı, üretilen aktif karbonun fiziksel özelliklerini kontrol etmek amacıyla kullanılabilirliğini belirtmişlerdir. Aktivasyon sıcaklık etkisi ile ilgili olarak, artan sıcaklık ile BET yüzey alanın ve mikro gözenekli yapının arttığı sonucuna varmışlardır. Bunun nedeni olarak, artan sıcaklıkla birlikte aktivasyon maddesi ve hammadde arasındaki etkileşimin artması şeklinde yorumlamışlardır. 350 °C'nin üzerindeki aktivasyon sıcaklığında ise mezo gözenek yapısında önemli bir değişim gözlememişlerdir. Bu durumun, hammaddenin ısı aktivasyonu esnasında parçalanma veya buharlaşması sonucu oluşan gözenek gelişiminin, 350 °C'den sonra bu tip reaksiyonların oluşmaması nedeniyle mezo gözenek hacminde artışın meydana gelmemesinden kaynaklandığı sonucuna varmışlardır.

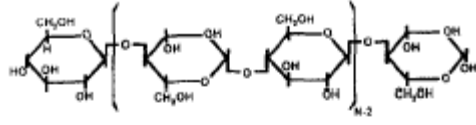
Baquero ve arkadaşlarının (45) yaptıkları çalışmada, kahve çakırdeğinden üretilen aktif karbonlarda impregnasyon oranı etkisi incelenmiştir. Düşük impregnasyon oranlarında mikro gözenek yapısının daha fazla geliştiği belirlenmiştir. Orta impregnasyon oranlarında mikro gözenek yapısının mezo gözenek yapısına doğru genişlediği, yüksek impregnasyon oranlarında ise bu yapının yüksek hacime sahip mezo gözeneklere dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu durum kullanılan H₃PO₄ miktarı arttıkça farklı polifosfat türleriyle dolan hacim miktarının da artması ve bunun sonucu olarak da daha yüksek gözenek hacmi ve daha geniş gözenek boyutu elde edilmesi ile açıklanmıştır.

Corcho-Corral ve arkadaşlarının [46] asma filizini hammadde olarak kullandıkları çalışmada, impregnasyon sıcaklığının yüzey alan ve gözenek boyut dağılımına etkisi incelenmiştir. BET yüzey alan değerleri $50\text{ }^{\circ}\text{C} > 25\text{ }^{\circ}\text{C} > 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak sıralanmış ve impregnasyon sıcaklığının arttırılmasıyla gözenek yapısındaki gelişiminin azaldığı belirlenmiştir. Gözenek boyut dağılımı dikkate alındığında ise $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de impregne edilenlerin daha dar bir gözenek yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. İmpregnasyon sıcaklığının gözenek yapısına etkisi; kullanılan H_3PO_4 çözeltilisinin derişimine ve viskozitesine bağlıdır.

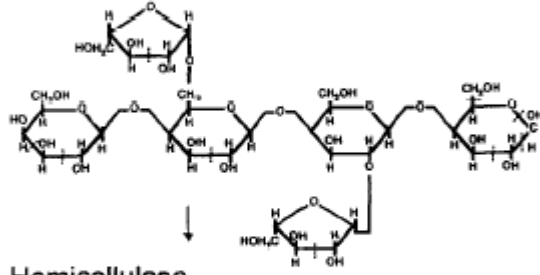
Fierro ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [34] ise aktivasyon sıcaklığının $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkartıldığında ultra mikro gözeneklilik azalırken toplam mikro gözenekliliğin arttığı belirlenmiştir. Aktivasyon için en uygun sıcaklık değeri $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak tespit edilirken $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeki aktivasyon sıcaklığında hem mikro gözenek hacminde hem de BET yüzey alanında azalma meydana gelmiştir. Bu azalma malzemenin büzülmesinden ve oksidasyonundan dolayı meydana geldiği şeklinde açıklanmıştır. Aktivasyon sıcaklığı arttıkça verim değerinde düşüş meydana geldiği belirlenmiştir. Verim değerlerinde keskin düşüşler $400\text{-}450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $550\text{-}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında iki farklı aralıkta meydana geldiği görülmüştür. İki farklı noktadaki bu keskin düşüşlerin nedeni olarak $400\text{-}450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de uçucu maddelerin çoğunun uzaklaşması, $550\text{-}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ için ise H_3PO_4 fazlasından meydana gelen P_2O_5 'in kaybedilmesi ile bu yapının bağlarıyla korunan karbonun yanması olarak açıklanmıştır. Ayrıca yapılan çalışmada ortofosforik asit/ lignin oranının (P/L) gözenek yapısını etkilediği belirlenmiştir. P/L oranını toplam gözenek hacmini etkileyen bir parametre olarak tanımlanmış ve en uygun değerler $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de uygulanan işlem için 1,2-1,4 arasında belirlenmiştir. İmpregnasyon süresi incelendiğinde ise süre arttıkça BET yüzey alan ve toplam gözeneklilikte düşüş meydana geldiği belirlenmiştir. İmpregnasyon süresinin ayrıca aktif karbonun gözenek boyut dağılımını da etkilediği sonucuna varılmıştır.

H_3PO_4 aktivasyonunun mekanizması tam olarak anlaşılacakla birlikte literatürde bu konuda birçok çalışma mevcuttur [35,38]. Jagtoyen ve arkadaşları [38] iki farklı ağaç türünde H_3PO_4 aktivasyon mekanizmasını incelemişlerdir.

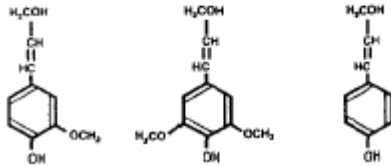
Kullanılan hammadde olan odun kompleks lif matrisine sahiptir ve bu matrisin ana iskeleti kristalin selüloz mikro liflerdir diğer bileşenler ise Şekil 2.3'de görülen hemiseloloz ve lignindir.



Cellulose



Hemicellulose



Lignin

Şekil 2.3: Lignoselülozik Maddelerin Bileşenleri [38]

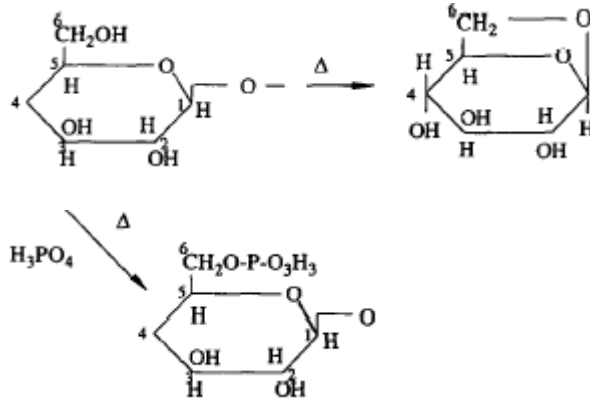
Bu yapılarla H_3PO_4 reaksiyonunu tanımlamaya yönelik olan çalışmada üç sıcaklık bölgesindeki reaksiyonlar için aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

Düşük sıcaklık;

- Fosforik asit ile hammadde arasındaki reaksiyon bileşenler karıştırıldıktan hemen sonra başlar, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaştıktan sonra fiziksel ve kimyasal değişim fark edilebilir hal alır .
- Asit öncelikle lignin ve hemiselülozik yapıya girmektedir. Çünkü bu amorf biyopolimerlere girmek kristal selüloza girmekten daha kolaydır. Ayrıca selüloz en zor hidrolize olan en dayanıklı polisakkarittir.
- H_3PO_4 polisakkaritler içindeki (hemiselüloz ve selüloz) glikosidik bağları hidrolize etmekte ve lignindeki aril eter bağlarını bölmektedir. Bu reaksiyonlar daha sonraki dehidrasyon, parçalanma ve kondensasyon reaksiyonları ile devam etmekte ve reaksiyonlar biyopolimerlerin molekül ağırlıklarını düşürmektedir.

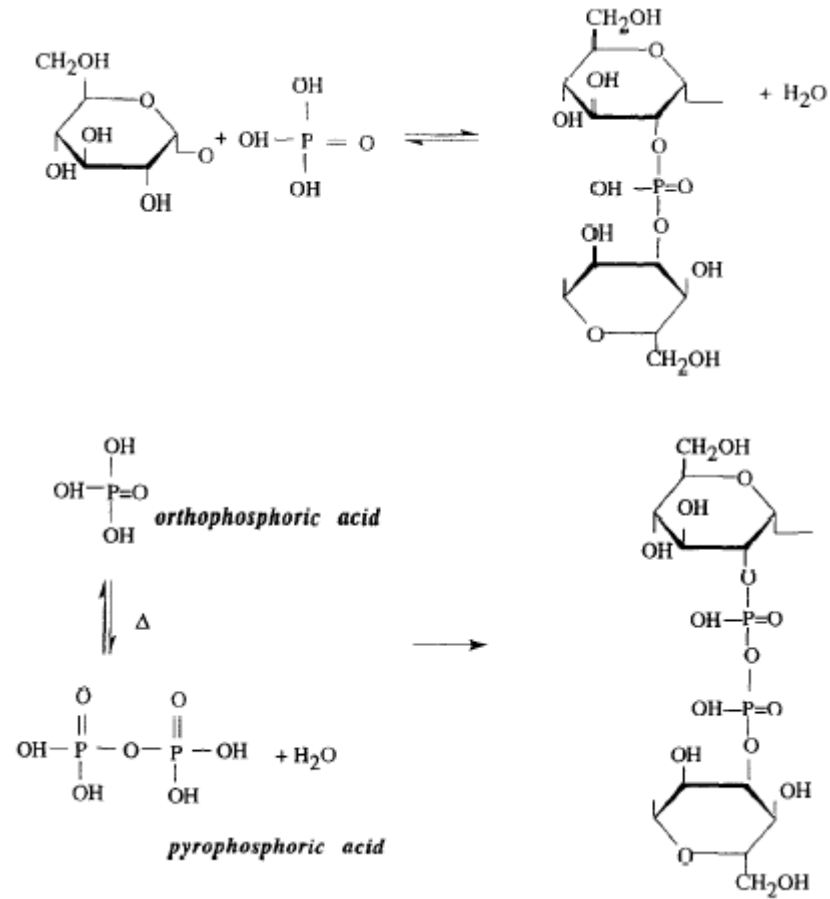
Orta Sıcaklık;

- Reaksiyonlar sırasında gazların ve uçucu ürünlerin serbest kalması ve depolimerizasyon ile suda çözünür bileşenlerin oluşması kütle kaybını hızlandırmaktadır.
- 150 °C'nin üzerinde suda çözünmeyen hacimsel olarak küçülmüş char meydana gelmekte, daha yüksek sıcaklıklarla birlikte kütle kaybı yavaşlamakta ve yapı genişlemeye başlamaktadır.
- Fosforik asit, 200 °C'nin altında uçucu bir madde olan levoglukosan oluşumunu engelleyerek selüloz yapısının bozulmasını önlemektedir ve kütle kaybını azaltmaktadır. (Şekil 2.4)



Şekil 2.4: H_3PO_4 Selüloz Reaksiyonu ile Levoglukosan Oluşumu [47,48]

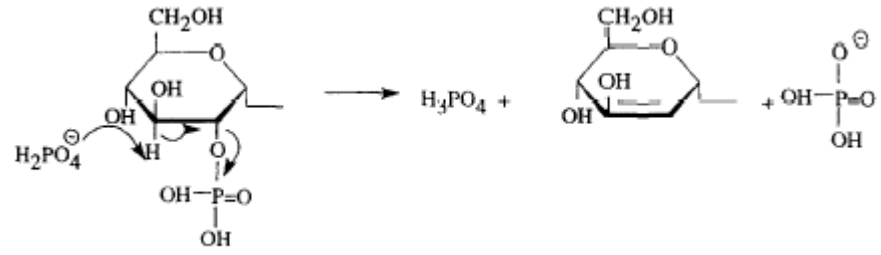
- 450 °C'nin altında H_3PO_4 hammadde içerisinde hacim kaplayarak termal işlem sırasında büzüşmeyi engellemekte; bunu biopolimer fragmenti ile fosfat ve polifosfat köprüleri oluşturup çapraz bağlanmalar yaparak sağlamaktadır. (Şekil 2.5)



Şekil 2.5 Selülozun 450 °C'nin Altındaki Sıcaklıklarda H₃PO₄ ile Fosfat ve Polifosfat Esterleri Oluşturması [38]

Yüksek Sıcaklık;

- Karbon yapısı 450 °C'den sonra H₃PO₄'ün uzaklaşması ile sıkılaşmaya başlamaktadır. (Şekil 2.6)
- Yapıda meydana gelen bu küçülme hacim kaplayan fosfat bağlarının 450 °C civarında termal stabilitelerini kaybetmelerinden kaynaklanmaktadır.
- 350 °C'den sonra mikro gözenek hacmi azalmaya başlarken 550 °C'ye kadar meso gözenek hacminde görünür bir değişim olmamaktadır
- 550 °C'den sonra hücre duvarındaki küçülme ile birlikte mikro gözenek hacminde keskin bir azalma olmaktadır.
- 450 – 650 °C arasında hücre duvarı kalınlığında orijinal boyuta oranla %30'a yakın azalma meydana gelirken çap yönünde toplam daralma % 11 civarındadır.



Şekil 2.6: 450 °C'nin Üzerinde H_3PO_4 'ün Yapıdan Uzaklaşması

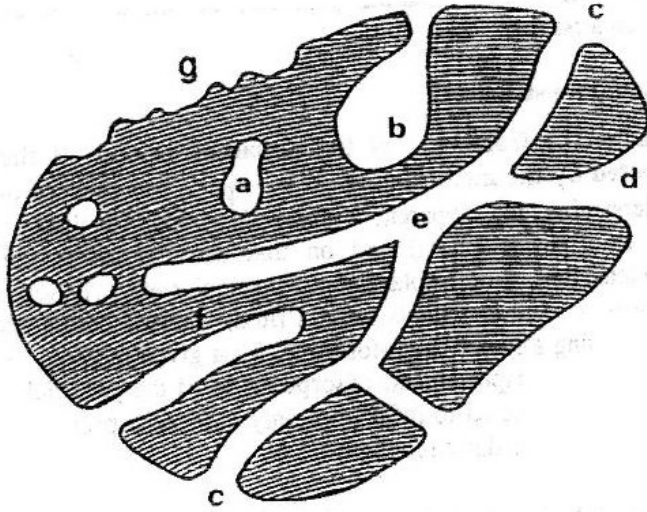
Benaddi ve çalışma arkadaşları [35] da H_3PO_4 aktivasyon mekanizmasını incelemişler ve aktivasyon prosesi sırasında H_3PO_4 'in katalizör görevi olarak selülozun depolimerizasyonunu, lignoselülozik maddenin dehidrasyonunu, aromatik halkaların oluşumunu ve fosfat gruplarının eliminasyonunu sağladığını açıklamışlardır.

3. GÖZENEKLİ MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU

3.1. Giriş

Gözenekli bir malzemenin kalitatif tanımı IUPAC [49] tarafından aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir. Yapısında oyuklar, kanallar veya boşluklar bulunan herhangi bir katı malzeme, gözenekli olarak değerlendirilebilir. Şekil 3.1'e göre, gözenekler dış ortam akışkanına olanak verip vermemesine göre sınıflandırılabilir. Buna göre, gözenek komşularından tamamen izole olmuş bir şekilde konumlanmış ise, kapalı gözenek adı verilir (şekil 3.1a). Bu tip gözenekler yığın yoğunluğu, mekanik dayanıklılık ve ısı iletkenlik gibi makroskopik özellikleri etkiler. Bunlar akışkan akışı ve gazların adsorpsiyonu gibi süreçlerde rol oynamazlar. b, c, d, e ve f gibi dış ortam ile iletişim kurabilecek sürekli kanallara sahip gözenekler, açık gözenekler olarak adlandırılır. Bu tip gözeneklerden bir kısmı sadece 1 uçtan açık olabilir (b ve f gibi); bu tip gözeneklere kör (veya ölü uçlu) gözenekler adı verilir. Gözenekler her iki uçtan da açık olabilir (e gibi). Gözenekler şekillerine göre sınıflandırılabilir: silindirik, mürekkep şişesi şeklinde, huni veya oluklu (slit) şekillerinde olabilmektedir. Malzemenin gözenekliliği gibi gözüken bir durumda dış yüzeyin pürüzlülüğüdür (g gibi).

Gözenekli yapılar çok farklı şekillerde olabilmektedir. Birinci grup gözenekler, zeolit ve bazı kil minerallerinde olduğu gibi, kristal yapısının sonucu bünyesel özellik taşırlar. Bu gibi kristaller arası gözenekler genellikle moleküler boyuta sahiptir ve oldukça düzenli bir iç şebeke yapısına sahiptir. 2. grup gözenekli malzemeler, zayıf dolgulu yapı (aggregasyon) ve sonrasında küçük taneciklerin birleşmesi (agglomerasyon) ile oluşurlar (bazı inorganik jeller ve seramiklerde gözlenen durum). 3. grup subtractive olarak tanımlanabilir. Burada orijinal yapıdaki belirli unsurlar seçici olarak uzaklaştırılır ve gözenekler oluşur. Birçok gözenekli organik polimer membranlar bu yöntemle oluşturulur. Aynı mekanizma olsa da çok daha karmaşık bir proses, karbonun aktivasyonudur.



Şekil 3.1: Gözenekli bir katının kesitinin şematik gösterimi

Gözenek yapısı, yani adsorbanın gözenekleri başlıca üç sınıfa ayrılır; makro gözenek, mezo gözenek (geçiş gözenekleri) ve mikro gözenek [50].

Mikro gözenek	$r < 20 \text{ \AA}$
Mezo gözenek	$20 \text{ \AA} < r < 500 \text{ \AA}$
Makro gözenek	$r > 500 \text{ \AA}$

Dubinin ve Ç.A. [51] yüksek sıcaklıklarda oksidasyon gazları ile gerçekleştirilen aktivasyon sürecinde iki aşama gözlemlemiştir. Birincisi, makro gözenekler, mikrokristalitin kenar gruplarının kütle azalımı (burn off) ile oluşmaktadır. İkincisi, mikro gözenekler, mikrokristalit düzlemin kütle azalımı ile oluşmaktadır.

Dubinin, etkili yarıçapı 500-1000 Å'dan büyük olan gözenekleri makro gözenek olarak sınıflandırmaktadır. Aktif karbonda genellikle etkili yarıçap 5000-20000 Å arasında olan makro gözeneklerdir. Bunların yüzey alanları 0.5-2 m²/g ve özgül hacimler 0.2-0.8 ml/g arasındadır. Aktif karbondaki makro gözeneklerin, büyük moleküllerin adsorpsiyonu dışında önemli bir görevi yoktur. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için karbon tanelerinin içlerine doğru moleküllerin ilerleyebileceği arterlerdir.

Dubinin'e göre geçiş gözeneklerinin yarıçapı 16-2000 Å arasındadır. Bunlar, orta büyüklükteki moleküllerin adsorpsiyonunda rol oynamaktadırlar. Özgül hacimleri 0.02-0.1 ml/g, özgül yüzey alanları 20-70 m²/g arasındadır. Ağırlıklı olarak geçiş

gözenegi içeren aktif karbonun, özgül hacmi 0.7 ml/g, özgül yüzey alanları 200-450 m²/g arasında ve etkin yarıçapları 40-200 Å arasında olabilmektedir.

Mikro gözeneklerin etkin yarıçapları 20 Å'dan daha azdır. Yaklaşık olarak özgül hacimleri 0.15-0.5 ml/g ve özgül yüzey alanları genellikle toplam yüzey alanının en az %95'ini oluşturmaktadır.

Genellikle aktif karbonlarda her üç tip gözenek yapısı bulunmaktadır. Bu bir kuraldır. Makro gözenekler dış yüzeye doğrudan açılmaktadır. Mezo gözenekler, makro gözeneklerin; mikro gözenekler de mezo gözeneklerin birer dalıdır [7].

3.2 Gözenek Yapılarını Kantitatif Olarak Belirlenmesi

Gözeneklilik, $\varepsilon = V_p / V$ oranı ile ifade edilebilen oransal bir büyüklüktür. Bu oranın değeri görünür hacmin, V , (tanecikler arası boşlukları dışarıda bırakan) belirlenmesinde ve gözenek hacminin, V_p , hesaplanmasında kullanılan yöntemlere bağlıdır. Bazı yöntemler sadece açık olan gözeneklere girmek (bir akışkanın kullanıldığı yöntem) bazıları ise kapalı gözeneklere de (radyasyon yönteminin kullanılmasında olduğu gibi) girmek esasına göre ölçüm almaktadır. Ayrıca uygulanan yöntem yanında, yöntemde kullanılan moleküler probun boyutu da sonucu etkilemektedir. Sonuç olarak, gözeneklilik, sadece maddenin fiziksel bir özelliğini vermez, aynı zamanda bu değer belirlenmesinde kullanılan deneysel yöntemi de yansıtmaktadır.

Gözenek boyutu, gözenekli malzemelerin pratik uygulamalarında majör öneme sahip bir özelliktir. Bu büyüklüğün belirlenmesindeki sorunlar, spesifik yüzey alan için söylenenlerden daha karmaşıktır. Gözenek boyutunda, gözenek şekli oldukça düzensiz ve değişkendir, bu durum da boyut tanımını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, gözenek yapısının kantitatif belirlenmesi genellikle model sistemler esasına göre yapılır. Hesaplama kolaylığı olması bakımından, gözenek şekli (bilinir veya tahmin edilir) silindir (alumina veya magnezyum gibi aktive edilmiş oksit bileşikler), prizma (bazlı lifli zeolitler), oyuklar ve pencereler (diğer zeolitler), oluklu (killer ve aktif karbonlar) veya küresel (silika jel gibi) olabilmektedir.

Birçok gözenekli katının gerçek tanımlanması şu sebeplerden ötürü karmaşıktır:

- Aynı malzemede farklı şekillerle sahip gözenekler bulunması,

- Boyutu, şekli ve konumu değişebilen gözenekler arası bağlantılar,
- Gözeneklerin boyut dağılımı.

Bu karmaşıklığı tanımlamak için “connectivity”, “percolation”, “tortuosity” ve son zamanlarda “fractal geometry” gibi kavramlara dayanan tanımlayıcı unsurlara gereksinim duyulmaktadır.

Gözenek boyutu, gözeneklerin geometrik şeklinin iyi tanımlanması durumunda kesin bir bilgi vermektedir. Bunun yanında, bir gözeneğin sınırlayıcı boyutu, “width of the pore” olarak tanımlanan en küçük boyuttur. Silindir ve oluklu şekilli gözeneklerin karşılaştırılmasında ölçeğin sorun yaratmaması için, silindir gözeneğin çapının “pore width” olarak kullanılması gerekmektedir.

Gözenekli bir katı malzemenin karakterize edilmesi için mevcut temel yöntemler aşağıda yer almaktadır:

- Steroloji : Kesit alınmış numunenin çeşitli şekillerde görüntü analizi esasına dayanan bir yöntemdir.
- Radyasyon Scattering : X-ışını gibi yöntemler ile belirlenen yapısal özellikler bu gruba girmektedir. Kapalı ve açık gözenekler içeren malzemeler için bunların gözenekliliğe katkısı ile ilgili önemli bilgiler ortaya çıkarmaktadır.
- Piknometre : Gözenekliliğin bir akışkan yer değiştirmesi esasına göre belirlendiği bir yöntemdir. Cıva porozimetresi, helyum piknometresi gibi cihazlar ile yapılan ölçümler, bu esas göre ölçüm yapmaktadır.
- Gaz adsorpsiyonu : Çeşitli gözenekli katı malzemelerin karakterizasyonunda gaz adsorpsiyon yöntemi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntem, yüzey alan ve gözenek boyut dağılımı belirlenmesi işlemlerinde fiziksel adsorpsiyon esasına dayanmaktadır. Azot gazı (-196 °C’de) yüzey alan ve mezo gözenek boyut dağılımı için önerilen adsorplanacak gaz olmakla birlikte, mikro gözenek boyut dağılımının belirlenmesi için belirli aralıkta probe moleküllerin kullanılması gerekmektedir.

3.4 Gaz Adsorpsiyon Yöntemiyle Karakterizasyon

Katı yüzeylerde ve gözenekler içerisinde gaz adsorpsiyonu, kütle ve enerji etkileşimlerini ve faz değişimlerini içeren karmaşık bir olaydır. Bu yöntemin uygulanmasında adsorplanan gazın miktarının belirlenmesi amacıyla çeşitli prosedürler geliştirilmiştir. Hacimsel yöntemler, -196 °C'de azot ve kripton izotermelerinin belirlenmesinde uygulanmaktadır. Bununla birlikte, ortam sıcaklığında buhar adsorpsiyonu uygulamalarında gravimetrik yöntem tercih edilmektedir. İzoterm, ölçüm alınan her bir nokta için belirli miktarda gaz ilave edilmesi veya çekilmesi esasına göre yapılmakta ve her noktada denge durumunun meydana gelmesi esasına göre ilerlenerek oluşturulmaktadır. İzotermin belirlenmesi aşamasından önce, belirlenecek numunenin olası fiziksel olarak adsorpladığı unsurların uzaklaştırılması gerekmektedir. Gazların numuneden uzaklaştırılması işlemi, sıcaklık uygulanarak ve vakum altında gerçekleştirilmektedir. Azot adsorpsiyonu ile yüzey alan ve mezo gözenek boyut dağılımı belirlenmesi işleminde, yaklaşık 10^{-4} toor'luk bir vakum altında fiziksel olarak adsorplanmış olan gazların uzaklaştırılması işlemi önerilmektedir.

3.3.1 Adsorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri, aktif karbonun bir maddeyi ne kadar adsorplayabileceği konusunda bir fikir vermektedir. Adsorplanan maddenin miktarı, adsorplanacak maddenin özelliklerine, derişimine ve sıcaklığına bağlıdır. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilmektedir.

Belirli basınçtaki gaz veya buhar odun kömürü gibi bir katıyla aynı ortamda bulunursa, gaz katı tarafından adsorplanmaya başlar ve katının ağırlığı artarken, gazın basıncının azaldığı görülür. Adsorpsiyon miktarı, gazın basıncındaki düşüş veya katının ağırlığındaki artıştan hesaplanabilmektedir. Adsorplanan gazın miktarı, katının kütlesi, ortamdaki sıcaklık, gazın basıncı ve katı ile gazın yapısına bağlı olarak değişmektedir. Eğer gaz miktarını n ile gösterirsek;

$$n = f(P,T,gaz,katı) \quad (3.1)$$

elde edilir.

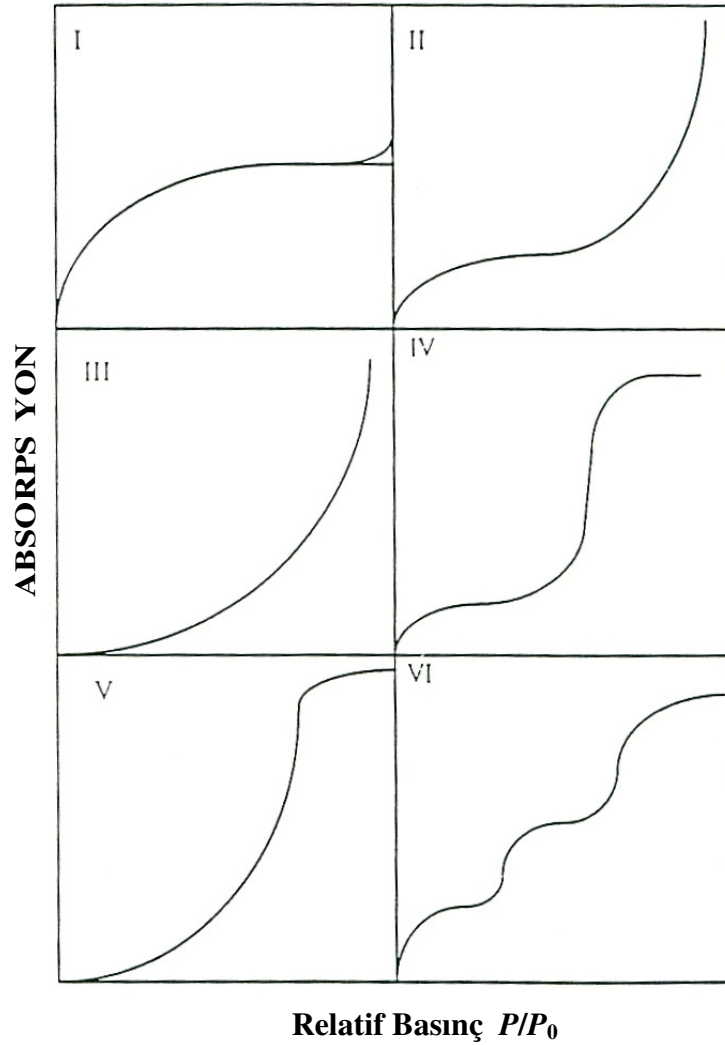
Sabit sıcaklıkta

$$n = f(P)_{T, \text{ gaz, katı}} \quad \text{veya} \quad n = f(P/P_0)_{T, \text{ gaz, katı}} \quad (3.2)$$

Eğer gazın sıcaklığı kritik sıcaklığın üzerinde ise (3.1) veya (3.2) eşitlikleri kullanılarak P veya P/P_0 'a karşı adsorplanan gazın miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren adsorpsiyon izotermi çizilmektedir.

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonuna ait altı genel izoterm mevcuttur. Bunlar Şekil 3.2'de görülmektedir [52].

Tip I olarak adlandırılan izoterm, en sık karşılaşılan izotermdir. Oksijen veya azot gazının aktif kömürdeki adsorpsiyonu bu tip bir adsorpsiyon izotermi göstermektedir. Tip I, oldukça fazla miktarda küçük gözeneklere sahip adsorbentler için karakteristik bir durumdur.



Şekil 3.2: İzoterm Tipleri [50].

Tip II olarak adlandırılan izoterm, S biçimindedir. Genellikle 200 Å dan büyük gözenekli katılarla böyle bir izoterm görülmektedir. Örneğin, azot gazının makro gözenekli silis jelinde adsorpsiyonunda bu tip bir durum gözlenmektedir.

Tip III olarak adlandırılan izoterm, daha az rastlanan bir adsorpsiyon tipidir. Bu tip adsorpsiyona örnek olarak, bromun 790 °C sıcaklığında silis jelinde, suyun grafit üzerinde adsorpsiyonu verilebilir.

Tip IV olarak adlandırılan izoterm, Tip II izotermi eğrisine benzer bir davranım göstermektedir. Bu tip adsorpsiyona örnek olarak, azot gazının birçok sentetik silis jeli üzerinde ve benzenin 50 °C sıcaklığında Fe₂O₃ jeli üzerinde adsorpsiyonu verilebilir. Tip II ve Tip IV, gözenekli olmayan veya görece çok büyük gözeneklere sahip adsorbentler için gözlenen izotermelerdir.

Tip V olarak adlandırılan izoterm örnek olarak su buharının kömür üzerinde adsorpsiyonu verilebilir.

Tip VI izotermi, hemen hemen tekdüze bir yüzeye sahip gözenekli olmayan bir katının davranımını göstermektedir ve oldukça nadir olarak rastlanan bir durumdur.

Söz konusu bu adsorpsiyon izotermeleri matematiksel olarak ifade edilebilmekte ve bu eşitlikler yardımıyla da adsorpsiyon ile ilgili doğrudan ve dolaylı bazı hesaplamalar yapılabilmektedir.

3.3.2 Langmuir izotermi

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılmaktadır. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, yüzeydeki kimyasal adsorplanmanın tek moleküllü tabaka halinde olduğunu ve yüzeydeki dinamik denge halini göz önüne alarak, Langmuir izotermi türetmiştir.

Langmuir şu kabulleri yapmıştır;

- Adsorplanan gaz, monomolekülerdir,
- Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, yani bir dt zamanı içinde adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyden ayrılan gaz miktarına eşittir,
- Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülememiş yüzeyi ile; desorpsiyon hızı da, daha önce bir monomoleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzey ile orantılıdır,

- Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildir.

Gaz molekülleri katıyla elastik olarak çarpışmaz, bu yüzden tekrar gaz faza dönmeden önce katı yüzeyi ile temas eder ve doğal adsorpsiyon gerçekleşir ve (3.4) eşitliği elde edilir:

$$\Phi = \frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad (3.3)$$

Bu eşitlik şu şekilde yazılabilir:

$$V = V_m \left[\frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P} \right] \quad (3.4)$$

Burada V_m , katının bütün yüzeyini kaplayan monomoleküler gaz tabakasının 0°C ve 760 mmHg basıncındaki hacmi; V , P basıncında dengeye ulaşılması durumundaki adsorplanmış gazın hacmi; b , ampirik bir sabittir.

(3.5) eşitliği yeniden düzenlenecek olursa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{b \cdot V_m} \quad (3.5)$$

3.3.3 Brunauer, Emmett ve Teller veya B.E.T. izotermi

Brunauer, Emmett ve Teller aşağıdaki varsayımları yapmışlardır [52]:

- 1- Katının yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım multimoleküler tabakalar oluşur,
- 2- Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelmektedir,
- 3- Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri, gazın sıvılaşmasındaki kuvvetlerin aynıdır.

Brunauer, Emmett ve Teller (BET) bu varsayımlardan hareket ederek II ve IV izotermi için şu bağıntıyı bulmuşlardır:

$$\frac{p}{n^a (p^o - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C-1)}{n_m^a C} \cdot \frac{p}{p^o} \quad (3.6)$$

Burada n^a , p/p^0 relatif basınç değerinde adsorplanan gaz miktarı; n_m^a , tek tabaka kaplanma kapasitesi ; C, BET sabitidir ve değeri izotermin şekline bağlıdır.

3.6 nolu eşitliğe göre, p/p^0 a karşılık $p/n^a(p^0-p)$ değerinin çizimi (BET çizimi) lineer olacaktır. Böylece n_m^a ve C değerleri kolaylıkla belirlenir; ancak, BET çiziminin lineer aralığı $p/p_0 \approx 0.30$ değerine kadar olan bölge ile sınırlıdır. BET eşitliği, $0.05 < p/p_0 < 0.30$ aralığında uygulanmalıdır.

BET yöntemi, fiziksel adsorpsiyon izoterm verilerinden yüzey alan belirlenmesi işlemlerinde pratik uygulamalarda standart bir hal almıştır. n_m^a değeri belirlendikten sonra BET yöntemine göre yüzey alan, A (BET), aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$A (BET) = n_m^a \cdot L \cdot a_m \quad (3.7)$$

Burada L, Avagadro sayısı ; a_m , adsorplanan gazın moleküler kesit alanıdır (-196 °C de azot için bu değer 0.162 nm^2 dir) .

Tek tabaka kaplanma değerinin (n_m^a) güvenilebilirliği ile ilgili olarak, izotermin diz büküm bölgesinin yeterince keskin olup olmamasına bağlı olduğu ifade edilmektedir (C değerinin ≈ 100 değerinden düşük olmaması). Çok düşük C değerleri için (<20) tek tabaka ve çoklu tabaka kaplanmasının üst üste binme durumu göstereceği ve bunun da BET analizinin uygulanmasını şüpheli hale getireceği ifade edilmektedir [51].

3.3.4 Gözenek yapısının belirlenmesi amacıyla uygulanan yöntemler

Gözenekli malzemelerin farklı gözenek yapılarına sahip olmaları ve çoğunlukla tekdüze bir gözenek yapısı göstermemeleri, mikro, mezo ve makro gözeneklerin mevcudiyeti vs. nedenlerle, katı gözenekli malzemelerin gözenek yapılarının belirlenmesinde çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlere ait ayrıntılı bilgi literatürde verilmektedir [49,53,54] Burada bu yöntemler ayrıntısına girilmeden incelenecektir.

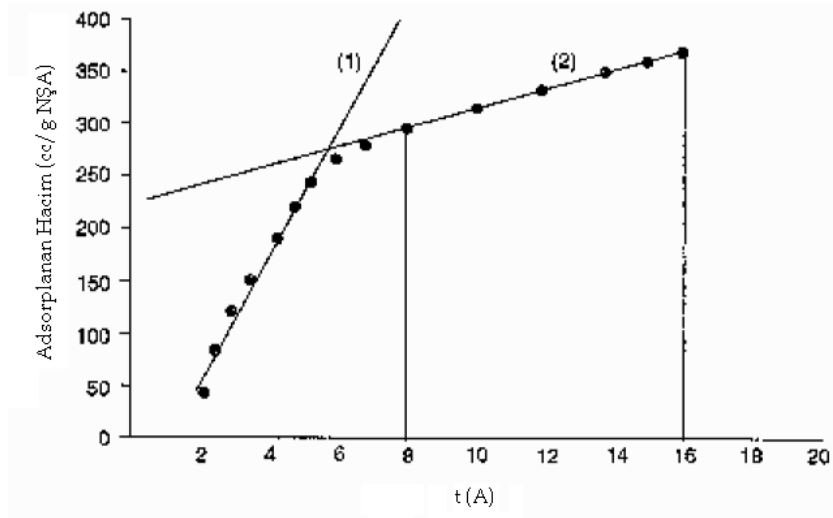
3.3.4.1 t-plot yöntemi

t-plot yöntemi, mikro ve mezo gözeneklerin bile birlikte bulunduğu katıların mikro gözenek kapasitesini (hacmini) belirlemek için kullanılacak yöntemlerden birisidir. Adsorpsiyon olayı, öncelikle mikro gözeneklerin dolduğu, sonrasında ise

daha yüksek relatif basınçlarda mezo gözeneklerin dolmaya başladığı bir olaydır. Böylece tip I ve IV izotermi elde edilir.

t-plot eğrisi, her bir relatif basınç değerine karşılık gelen t istatistiksel kalınlık değerine karşılık, bu relatif basınçtaki adsorplanan gaz miktarının (cm^3/g) grafik gösterimidir.

t-plot yönteminde minimum ve maksimum t kalınlık değerlerinin seçilerek gerekli analizin yapılması, elde edilen sonucun güvenilirliği bakımından oldukça önemlidir. t istatistiksel kalınlık de Boer, Halsey, Harkins ve Jura gibi yöntemlerden birisi kullanılarak hesaplanabilmektedir. Örnek bir t-plot eğrisi Şekil 3.3 de görülmektedir. Bu eğrideki 1 ile gösterilen nokta, mikro gözenekliliğin tamamen dolduğu ve mezo gözenegın dolmaya başladığı noktayı göstermektedir. t eğrisinin düz (plato) kısmındaki doğrunun Y eksenini kestiği nokta, mikro gözenek hacminin belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Şekil 3.2’de, mikro gözenek hacim hesabı için minimum ve maksimum t değerleri olarak 8 ve 16 A değerlerinin alınmış olduğu görülmektedir.



Şekil 3.3: Örnek Bir t Eğrisi Çizimi

3.3.4.2 Dubinin Radushkevich (DR) denklemi

Mikro gözenek içeriğinin değerlendirilmesi, genellikle düşük basınç izoterm verilerinin uygulandığı DR eşitliği ile yapılmaktadır. Gözenek boyut dağılımı ve mikro gözenek hacminin hesaplanmasında DR eşitliğinden yararlanılmaktadır. Genel DR eşitliği şu şekilde matematiksel olarak ifade edilebilmektedir:

$$\ln W = \ln W_0 - \left(\frac{RT}{\beta E_o} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (3.7)$$

W_0 : toplam mikro gözenek hacmi

W : relatif basınç P/P_0 'da gözenekte adsorplanan hacim

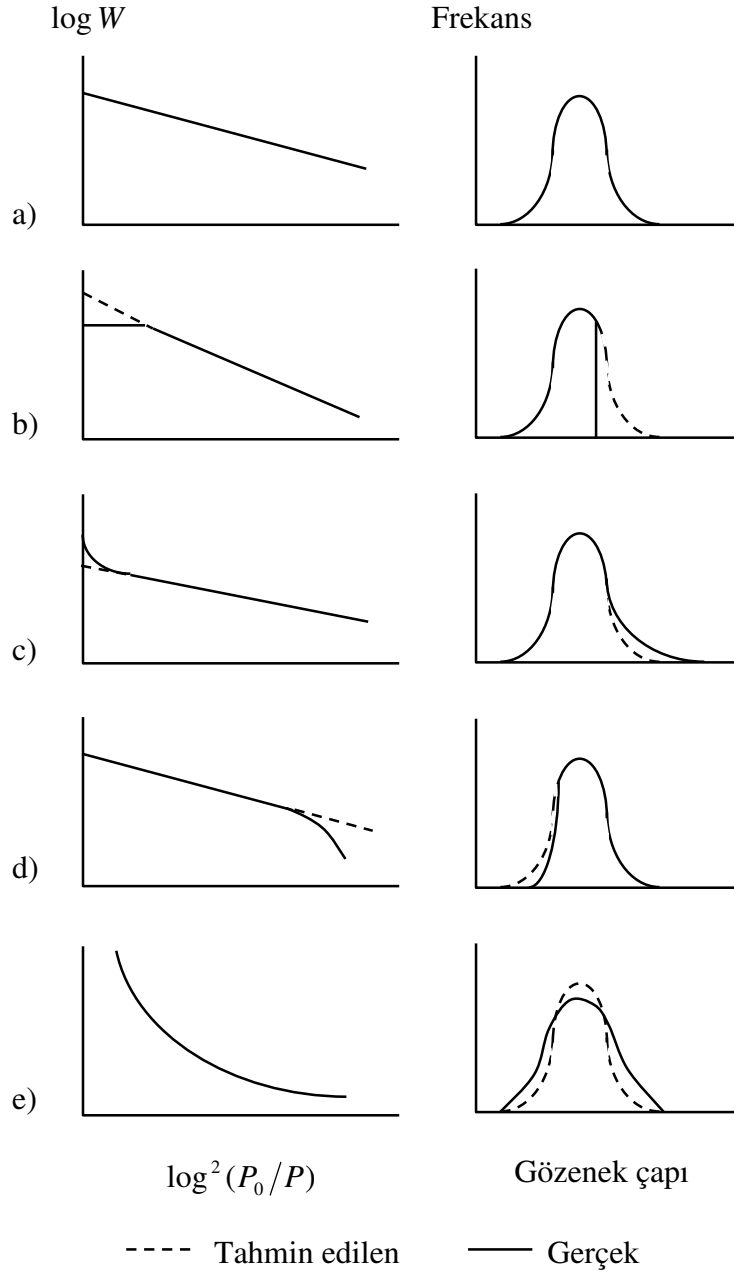
E_o : Adsorpsiyonda karakteristik enerji

β : adsorban etki katsayısı

$\ln W - \ln^2(P_0/P)$ çizimindeki düşük P/P_0 değerlerindeki doğru bölgenin eğiminden $-(RT/E_0\beta)$ değerini y eksenin kestiği nokta ise $\ln W_0$ değerini verecektir. Böylece mikro gözenek hacmi bulunmuş olur.

(3.7) eşitliği, kullanılan adsorban ve adsorplanan maddenin cinsine göre Şekil 3.4'de görülen türden grafikleri verebilmektedir. Bu grafikler şu anlamlara gelmektedir:

- (a) Adsorpsiyon, mikro gözeneklerde sürekli bir proses şeklinde gelişim göstermektedir; gözenekler, relatif basınç 1 oluncaya kadar ($\log^2(P_0/P)=0$) dolmaktadır. Bu süreçte, öncelikle küçük boyutlu gözenekler dolmaktadır.
- (b) Bu şekil, genellikle mikro gözenekli bir aktif karbon ile çalışması durumunda elde edilmektedir. DR çizimindeki başlangıçta görülen yatay düzlük ve daha sonra görülen lineer azalma durumu, ultra mikro gözeneklilik içermeyen türden karbonların mikro gözenek yapısını ifade etmektedir. Bu türden bir malzemenin gözenek boyut dağılımı incelendiğinde, basıncın ve buna karşılık gelen gözenek çapının artışına bağlı olarak, mikro gözeneklerin relatif basıncın 1 değerine ulaşmadan tamamen dolduğu görülmektedir. Gözenek boyut dağılımının genişliği kırılma noktasının konumuna bağlıdır. Kırılma noktası düşük relatif basınçlarda meydana gelir ise, gözenek boyut dağılımı buna bağlı olarak daha dar ve gözenek çapı daha küçük olacaktır. Mikro gözenek hacminin relatif basıncın 1 olması durumuna göre hesaplanması nedeniyle, bu tip malzeme ile çalışıldığında, bulunacak mikro gözenek hacminin gerçek değerden daha büyük olacağına dikkat edilmelidir.



Şekil 3.4: DR Denkleminin Uygulanmasında Karşılaşılabilecek Adsorpsiyon Durumları [54].

- (c) Bu şekil, mikro gözenekli karbonlarda yaygın olarak rastlanabilecek bir diğer durumu göstermektedir. DR çizimi, düşük relatif basınç değerlerinden yüksek relatif basınç değerlerine doğru bir lineerlik gösterirken belirli bir noktadan sonra sapma göstermektedir. Gözenek boyut dağılımı açısından, bu durumda, hesaplanan mikro gözenek hacmi, gerçek gözenek hacminden daha düşük olacaktır. Adsorpsiyon kapasitesini etkileyecek, gerçek ile hesaplanan gözenek hacmi arasındaki fark; (i) süper mikro gözenekliliğin dolmasından, (ii) mezo gözenekliliğin dolmasından veya (iii) gözenekli olmayan yüzeylerde çoklu tabaka oluşumundan kaynaklanabilmektedir.
- (d) Bu şekil, düşük relatif basınçlarda DR çizimindeki negatif sapmayı göstermektedir. Bu sapma, adsorbe olan molekülün, mikro gözenek yapısındaki en küçük gözenek boyutundan daha büyük olmasından kaynaklanan, aktiflenmiş difüzyon veya moleküler elek etkisinden dolayı olabilmektedir. İzotermdeki sıcaklık artışı düşük relatif basınçtaki adsorplanmayı arttırabilmekte ve DR çizimini lineer hale getirebilmektedir.
- (e) DR çizimindeki eğrisellik, mikro gözenekliliği oluşma veya kapanma sürecinde olan karbonların kullanılması durumunda meydana gelebilmektedir. Bu tip bir izoterm, denge durumunu yansıtmamaktadır ve DR denklemi tam olarak uygulanamaz.

3.3.4.3 Dubinin Astakhov (DA) denklemi

Bu yöntem, DR yönteminin daha genel bir durumunu göstermektedir. DR eşitliğinde üstel terim “2” yerine “n” değeri kullanılmaktadır. “n” değeri, ilgili izoterm verileri içerisinde doğruyu en iyi şekilde veren değer olarak seçilmektedir ve genellikle 1-3 arasında değerler almaktadır. Mikro gözenek hacmi, DR yöntemindekine benzer şekilde hesaplanır.

3.3.4.4 Horvath-Kawazoe (HK) denklemi

G.Horvath ve K. Kawazoe, adsorpsiyon izotermi verilerinden moleküler elek karbon veya aktif karbon gibi oluklu (slit) şekle sahip gözenekli malzemelerin etkin mikro gözenek boyut dağılımı belirlemek için bir yöntem geliştirmişlerdir [53] HK eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = K \left[\frac{(N_a A_a + N_A A_A)}{\sigma^4 (l-d)} \right] \left[\frac{\sigma^4}{3(l-d/2)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(l-d/2)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d/2)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(d/2)^9} \right] \quad (3.8)$$

Burada $RT \ln(P/P_0)$ serbest enerji değişimi; K , avagadro sayısı; N_a , adsorplayıcı katı malzemenin birim alan başına atom sayısı; N_A , adsorplanan gazın birim alanı başına molekül sayısı; A_a ve A_A , adsorplayıcı malzeme ve adsorplanan gazın Lennard-Jones potansiyel sabitleri; σ , bir gaz atomu ve sıfır etkileşim enerjisindeki yüzeyin nüklei arasındaki mesafesi; l , iki tabaka nüklei arasındaki (slit açıklığı) mesafe ve d , adsorplanan gaz molekülünün çapıdır.

3.3.4.5 Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) yöntemi

Bu yöntem genellikle mezo gözenek boyut dağılımı bilgilerinin elde edilmesi amacıyla desorpsiyon izoterm verileri uygulanmaktadır. Bu yöntemin uygulanması karmaşık olup, bilgisayar çözümlene ile günümüzde gözenek boyut dağılımı elde edilmektedir. Yöntemin uygulanmasına ait ayrıntılı bilgi çeşitli kaynaklarda verilmektedir [53].

3.3.4.6 DFT yöntemi

DFT (Density Functional Theory) yöntemi, diğer klasik yöntemlerin aksine, moleküler esaslı istatistiksel termodinamik teorisi ile adsorpsiyon izotermi sistemin mikroskopik özellikleri (akışkan-akışkan ve akışkan-katı etkileşim enerji parametreleri, gözenek boyutu, gözenek geometrisi ve sıcaklık) ile ilişkilendiren bir yöntemdir. Bu yöntem ile ilgili ayrıntılı hesaplama bilgileri [53] nolu kaynakta verilmiştir. Günümüzde bu yöntem için muhtelif katı malzemeler ve çeşitli gözenek geometrileri ve çeşitli gazlar için oluşturulmuş hesaplama modelleri kullanılarak, ilgili katı malzemenin gözenek boyut dağılımı bilgisayar yazılımlar yardımıyla hesaplanabilmektedir.

2. AKTİF KARBON ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU İLE İLGİLİ DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Giriş

Aktif karbon, ticari olarak çok geniş bir kullanım alanına sahip olan değerli bir üründür. Bu ürün, belirli kullanım amaçlarına bağlı olarak, fiziksel veya kimyasal yöntemlerde biriyle veya bunların birlikte uygulanması ile üretilebilmektedir. Aktif karbon üretimi konusunda yapılan çalışmaların temel amacı, seçilmiş olan hammaddeye çeşitli aktivasyon yöntemleri uygulanarak, yüzey alanı yüksek ve belirli bir adsorpsiyon özelliği gösteren uygun gözenek boyut dağılımına ve yüzey fonksiyonel gruplara sahip bir aktif karbonun üretilip üretilmeyeceğinin belirlenmesidir. Bu konuda ayrıca, mevcut bir aktif karbonun gerek yüzey kimyasal özelliklerinin, gerekse de fiziksel özelliklerinin değiştirilmesine yönelik çeşitli çalışmalar da yapılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, zeytin pirinasından ayrılan zeytin çekirdeklerinin hammadde olarak kullanılması durumunda, bu hammaddeye uygulanacak aktif karbon üretim yöntemleri ile aktif karbon özelliği taşıyan bir ürünün elde edilmesidir. Bu amaçla; aktivasyon sıcaklığına ısıtma hızının, aktivasyon süresinin, aktivasyon sıcaklığının, aktive edici madde konsantrasyonunun, aktivasyon atmosferine beslenen gaz debisinin çeşitli koşullarda ne şekilde etkilediği incelenmiştir. Farklı çalışma koşullarında aktive edilen numunelerin yüzey alanı, gözenek hacim ve boyut dağılımı ve yüzey fonksiyonel grupları belirlenmiştir. Sonuçta, incelenen parametrelere bağlı olarak, zeytin çekirdeğinden elde edilebilecek en uygun aktif karbon üretim koşulları ve belirli bir uygulama amacına yönelik aktif karbon üretilmesi amaçlandığında hangi parametreler üzerinde çalışılması gerektiği konusunda bilgiler elde edilmiştir.

4.2 Aktif Karbon Üretimi İçin Seçilen Hammaddenin Özellikleri

Pirina zeytinyağı fabrikalarının bir atığı olup, Akdeniz ülkelerinde görülen önemli bir biyokütle çeşididir. Pirina, mevsimsel olarak belirli dönemlerde irili ufaklı işletmeler tarafından oldukça büyük miktarlarda elde edilmektedir. Fakat pirina aslında bir atık madde olduğu için diğer atıklar gibi uygun ve kabul edilebilir bir kullanımı olmaması halinde problemler yaratabilmektedir.

Günümüzde pirinanın kullanım alanları; ekstraksiyon fabrikalarında, zeytinyağı üretim bölgelerindeki zeytinyağı ve pirina yağı fabrikalarında işletmeler için gerekli sıcak su ve buhar üretiminde, kireç ocaklarında, merkezi kalorifer sistemlerinde ve sanayii kuruluşlarında buhar ve kızgın yağ kazanlarında yakıt olarak kullanılmasıdır. Türkiyede pirina üretiminin zeytin üretimine bağlı olarak yıldan yıla değişmesine rağmen bu değer ortalama 200-250 bin ton/yıl olduğu bilinmektedir [53]. Zeytin pirinası kırılmış zeytin çekirdeği, zeytinin etli kısmı ve zeytin zarından oluşan bir yapıya sahiptir. Ayrıca açıkta depolamadan veya prosesden kaynaklanan kum, çakıl, yaprak, vb. safsızlıkları da içerebilmektedir.

Bu çalışmada aktif karbon üretmek amacıyla Edremit yöresinden temin edilen zeytin pirinası, öncelikle bir ön işleme tabi tutularak çekirdek kısmı ayrılmıştır. Bu işlem ile pirinanın destile su içerisinde 60°C'da 4 saat süre ile karıştırılarak etli kısmının su içerisinde dispers hale gelmesi sağlanmıştır. Ardından sulu faz süzülerek çekirdek kısmı ayrılmıştır. Çekirdekle birlikte ayrılan zeytin zarlarında yine su içerisinde yüzdürme yöntemi ile zeytin çekirdeklerinden ayrılmış ve elde edilen çekirdek parçaları 100°C'de 1 gece kurutulmuştur. Elde edilen zeytin çekirdeğinin elek analizi sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir.

4.3 Aktif Karbon Üretimi Amacıyla Gerçekleştirilen Deneyler

4.3.1 Aktif karbonun hazırlanışı

Aktivasyon işlemine tabi tutulacak numune öncelikle fosforik asit (H_3PO_4 , Merck Marka %85 orto-fosforik asit) ile muamele (impregne) edilmiştir. İmpregnasyon işlemi, belirli derişime sahip olacak şekilde seyreltilen H_3PO_4 çözeltisinin 1 g zeytin çekirdeği / 2 ml H_3PO_4 çözeltisi oranında karıştırılması ve elde edilen karışımın su banyosunda 85°C sıcaklıkta sabit bir çalkalama hızında 4 saat süre ile tutulmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu karışım, 110°C'da 12 saat süre ile

havalandırmalı etüvde kuruluk derecesine kadar kurutulduktan sonra aktivasyon işlemine tabi tutulmak üzere kapalı şişeye konulmuş ve şişe azot gazı ile süpürülerek kapatılmak suretiyle aktivasyon işlemine tabi tutuluncaya kadar bu ortamda saklanmıştır. İmpregnasyon işleminden kaynaklanabilecek farklılıkları ortadan kaldırmak amacıyla, impregnasyon aşaması belirli miktarda zeytin çekirdeği için başlangıçta bir defa için hazırlanmış ve impregne edilmiş aynı numune kullanılarak aktivasyon koşullarının etkisi incelenmiştir.

Tablo 4.1: Zeytin Çekirdeği Tane Boyut Dağılımı

Tane Boyutu (mm)	%
+ 4.00	2.97
— 4.00 + 3.15	18.73
— 3.15 + 2.00	54.98
— 2.00 + 1.40	14.78
— 1.40 + 1.00	4.36
— 1.00 + 0.85	1.04
— 0.85 + 0.60	1.69
— 0.60 + 0.425	0.91
— 0.425 + 0.25	0.45
— 0.25	0.17

Aktivasyon işlemi, sıcaklık artış hızı kontrollü bir şekilde ayarlanabilen yatay bir boru fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Aktivasyon işlemine etki eden ısıtma hızı, sıcaklık, süre, impregnasyon oranı ve gaz debisi gibi faktörlerin incelenmesi amacıyla aşağıda tanımlı özellikler esas alınarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

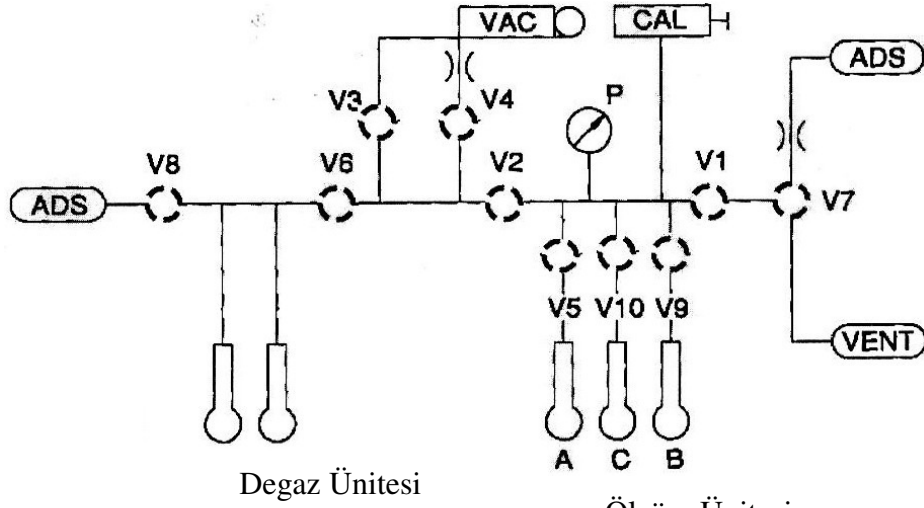
- Aktivasyon sıcaklığının etkisi : %50'lik H_3PO_4 çözeltisi ile impregne edilmiş numune, 300 cc/dak N_2 gazı akımında $5^\circ C/dak$ ısıtma hızı ile 200, 250, 300, 400, 500, 600 ve $700^\circ C$ sıcaklık değerlerine çıkılmak ve bu sıcaklıklarda 60 dakika süre ile aktivasyon işlemi gerçekleştirilmek suretiyle ayrı ayrı incelenmiştir.
- Aktivasyon süresinin etkisi : %50'lik H_3PO_4 çözeltisi ile impregne edilmiş numune, 300 cc/dak N_2 gazı akımında $5^\circ C/dak$ ısıtma hızı ile $500^\circ C$ aktivasyon sıcaklığına çıkıldıktan sonra bu sıcaklıkta 30, 60, 120 ve 180 dakika beklemek suretiyle dört farklı aktivasyon süresi için incelenmiştir.

- Aktivasyon maddesi derişimi etkisi : % 35, %50 ve %65'lik çözeltiler kullanılarak yukarıda bahsedilen impregnasyon işlemleri sonucu elde edilen numuneler, 300 cc/dak N₂ gazı akımında 5°C/dak ısıtma hızı ile 400°C aktivasyon sıcaklığına çıkılıp bu sıcaklıkta 120 dakika beklemek suretiyle gerçekleştirilen aktivasyon koşullarında incelenmiştir.
- Aktivasyon işlemi sırasında ortama beslenen N₂ gaz debisi etkisi : %50'lik H₃PO₄ çözeltisi ile impregne edilmiş numune 0, 150, 300 ve 450 cc/dak N₂ gazı debileri için 5 °C ısıtma hızı ile 500°C aktivasyon sıcaklığına çıkılıp bu sıcaklıkta 60 dakika süre ile beklendiği aktivasyon koşullarında incelenmiştir.

Farklı ortam ve koşullarda aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbon numuneleri, destile su ile yıkanarak bünyesinde kalan H₃PO₄ içeriği uzaklaştırılmıştır. Bu işlem için sıcak destile su kullanılmıştır. Boru fırından çıkarılan numune, 2 kez 250 ml sıcak su içerisinde 1'er saat süre ile bekletilmiştir. Yıkama işlemine, filtre kâğıdından süzölen numuneler üzerinden geçirilen sıcak destile su süzöntüsünün pH değeri 6 oluncaya kadar devam edilmiştir. Yıkanan aktif karbon numuneleri, 85°C'da 12 saat süre ile etüvde kurutularak karakterizasyon aşamalarında kullanılmak üzere kapalı şişelerde saklanmıştır.

4.3.2 Numunelerin yüzey alanlarının belirlenmesi

Granöl veya toz halindeki gözenekli katıların yüzey alanı, numunenin üzerinde tek tabaka moleküller halinde adsorplanan gaz miktarı ölçölerek bulunmaktadır. Elde edilen bütün numunelerin yüzey alanları, toplam gözenek ve mikro gözenek hacimleri, Quantachrome marka Nova 1200 model yüzey alan ölçüm cihazında azot ve karbondioksit gazları kullanılarak belirlenmiştir. Quantachrome marka Nova 1200 model yüzey alan ölçüm cihazına ait düzenek Şekil 4.1'de görölmektedir. Gazların adsorpsiyon işlemi şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Yaklaşık 0.1 - 0.2 gram numune, cam hücre içerisinde 200 °C sıcaklığında ve 10⁻³ mmHg vakum altında 2 saat süre ile degaz işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra, adsorplanacak gazın cinsine göre, ortam sıcaklığı ayarlanmıştır (azot gazı için -196 °C ve karbondioksit gazı için 0 °C). Ölçölecek gazın cinsine göre, uygun adsorpsiyon ve desorpsiyon kademelerini içeren ölçüm programı uygulanarak işlem tamamlanmıştır.



Şekil 4.1: Yüzey Alanı Cihazının Ölçüm Şeması

Adsorpsiyon sonucunda elde edilen P/P_0 değerlerine karşın, adsorplanan gazın miktarı n (mmol) değerlerinden yararlanılarak, Bölüm 3’de ayrıntılı bir şekilde anlatılan adsorpsiyon izotermi ve bunları ifade eden eşitlikler kullanılarak toplam yüzey alan (m^2/g), toplam gözenek hacmi, mikro ve mezo gözenek hacimleri (cm^3/g) ile gözenek boyut dağılımları, çeşitli yöntemlere göre hesaplanmıştır. Toplam yüzey alanı ve gözenek hacminin belirlenmesinde $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ’de azot gazı kullanılmış ve Tip I olarak adlandırılan adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir.

4.3.3 Yüzey fonksiyonel grupların FTIR ile belirlenmesi

Orijinal, impregne edilmiş ve aktive edilmiş numunelerin içerdikleri fonksiyonel grupların ve maruz kaldıkları süreçte değişimlerinin belirlenmesi amacıyla, FRIT çekimleri $650-400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında Perkin Elmer marka Spectrum One modelcihaz ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm işlemi, numuneler toz haline getirildikten sonra, neminin uzaklaştırılması için 5 saat süreyle $100\text{ }^\circ\text{C}$ ’daki etüvde kurutulması işlemini takiben, peletleme işlemi yapılmaksızın gerçekleştirilmiştir. Ölçümde scan sayısı 4 alınmış ve her ölçümden önce "background" çekimi yapılmıştır. Böylece, ölçüm ortamından gelebilecek olası hatalar engellenmiştir. $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında belirlenen absorpsiyon değerleri ve literatürde bunlara karşılık gelen gruplar tespit edilerek, numunelerin fonksiyonel grup ve değişimleri belirlenmiştir.

4.3.4 Gözenek yapısının SEM yöntemi ile incelenmesi

Aktive edilmeden önceki ve aktivasyon sonrasında elde edilen bazı numunelerin, SEM görüntüleri 35, 1000 ve 3500 büyütme oranları için Jeol marka JSM-T330

model cihaz kullanılarak belirlenmiş ve meydana gelen gözenek yapıları görüntülü olarak elde edilmiştir. Ayrıca numune üzerinde noktasal olarak EDS analizi yapılarak, yapının kimyasal analizi ile ilgili ayrıntılı olmayan görece fikir verebilecek veriler de elde edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

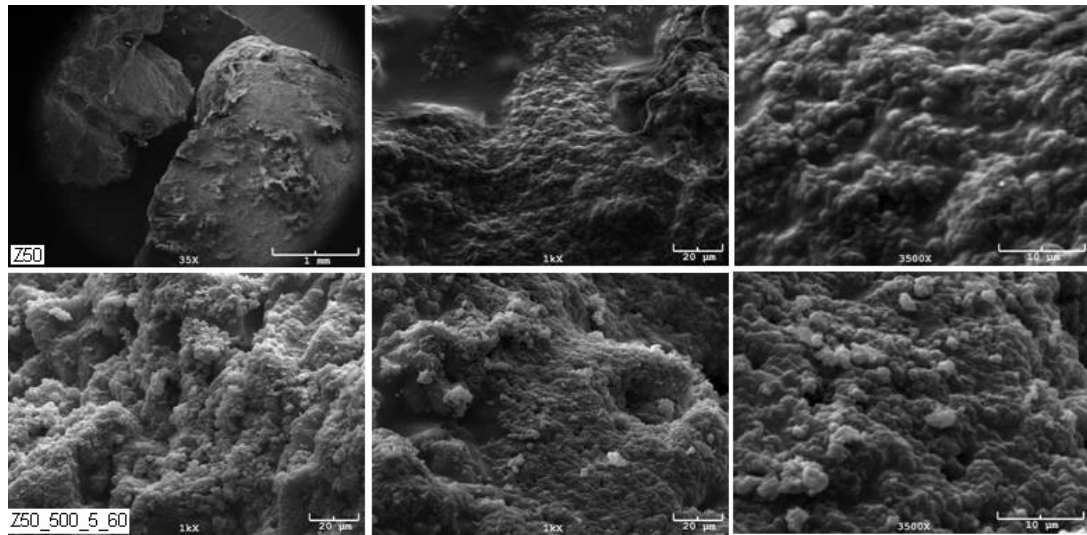
Hammadde olarak zeytin çekirdeği, aktive edici madde olarak H_3PO_4 kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretimi ile ilgili bu çalışmada, aktivasyon işlemine ortam sıcaklığının, aktivasyon süresinin, H_3PO_4 / hammadde impregnasyon oranının ve aktivasyon işleminde kullanılan gaz ortamın debisinin, oluşan aktif karbon numunesinin öncelikli olarak yüzey alan, gözenek hacim ve dağılımını ne şekilde etkilediği konusunda genel değerlendirmeler yapılmıştır. Bunun yanı sıra, ilgili aktivasyon süreçlerinde meydana gelen fonksiyonel grupların yapısal değişimleri, numunelerin FTIR sonuçları karşılaştırılmak suretiyle incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler, mevcut hammadde ve aktive edici kimyasal madde kullanılarak belirli özelliklere sahip ürün geliştirilmesi istendiğinde, hangi parametreler değiştirilerek sonuca varılabileceği konusunda bir yön gösterecektir.

H_3PO_4 ile impregne edilmiş numunelere Bölüm 4.3.1’de ifade edilen parametrelerin etkisine geçmeden önce, orijinal numune ve impregne işlemi sonucu elde edilen numuneler ile sıcaklık çıkış hızının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışma sonucu elde edilen numunelerin BET yüzey alan değerleri başlangıç karşılaştırma verileri olması bakımından Tablo 5.1’de verilmiştir. Numuneler karşılaştırma amacıyla kodlanmıştır. Kodlama Zaa_bb_cc_dd esasına göre yapılmış olup, şu anlama gelmektedir: aa, impregnasyon H_3PO_4 çözelti derişimi (%); bb, aktivasyon sıcaklığı ($^{\circ}C$); cc, ısıtma hızı ($^{\circ}C/dak$); dd, aktivasyon süresini (dakika). Gaz debisi, bu etkinin özellikle incelendiği durum haricindeki tüm çalışmalarda 300 cc/dak olarak kullanılmış olması nedeniyle, kodlamada bahsedilmemiştir ve aksi durum özellikle belirtilmediği sürece 300 cc/dak olarak algılanmalıdır. Tablo 5.1 verileri incelendiğinde, H_3PO_4 impregnasyon işleminin gözenek oluşumuna neden olmadığı, aksine başlangıçta azda olsa mevcut olan gözenek yapısını, numuneyi yapısal değişime uğratacak şekilde kapattığı açıkça görülmektedir. Z50 numunesinin gözenekli yapıya sahip olmadığı, numunenin SEM görüntüsünde de açıkça görülmektedir (Şekil 5.1). %50’lik H_3PO_4 çözeltisi ile impregne edilmiş olan

numunenin 5 °C/dak ısıtma hızı ile 500 °C'ye çıkıldığı ve bu sıcaklıkta 60 dakika süre ile gerçekleştirilen aktivasyon sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü de Şekil 1'de karşılaştırma amacıyla verilmektedir. Yüzey görüntüsü net bir şekilde gözenekliliği göstermese de, N₂ azot verisi ile elde edilen sonuçlar incelendiğinde numunenin gözenekliliğinin önemli ölçüde geliştiği açıkça görülmekte, bu da oluşan gözenekliliğin makro boyutlu olmaması nedeniyle, dış yüzeyde değil önemli ölçüde numunenin iç kısımlarında geliştiğini göstermektedir. Isıtma hızının yüzey alan gelişimine etkisi incelendiğinde, 5°C/dak ısıtma hızı ile söz konusu aktivasyon koşullarında en iyi sonucun elde edilmiş olması nedeniyle, bundan sonraki aktivasyon işlemleri aksi ifade edilmedikçe 5°C/dak ısıtma hızı esas alınarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5.1: Başlangıç Niteliğindeki Numunelerin BET Yüzey Alan Sonuçları

Numune	BET (N ₂) Yüzey Alan (m ² /g)
Z (orijinal)	16.60
Z50	1.62
Z50_500_5_60	1340
Z50_500_10_60	1050
Z50_500_30_60	1133



Şekil 5.1: Z50 ve Z50_500_5_60 Numunelerinin Farklı Büyütme Oranlarındaki SEM Görüntüleri

5.1. H₃PO₄ Derişiminin Aktivasyon İşlemine Etkisi

Lignoselülozik malzemelerin H₃PO₄ kullanılarak aktivasyonunda, kullanılan aktive edici maddenin derişiminin, oluşan aktif karbon malzemesinin yüzey gözenek boyut ve dağılımını, derişik H₃PO₄ çözeltisinde daha yoğun miktarda polifosfat yapıların olması ve bu yapıların gözenek genişliğini artırmak yönünde lignoselülozik malzemeler ile etkileşime girdikleri çeşitli çalışmacılar tarafından ifade edilmektedir [34, 43]. Ancak H₃PO₄ belli bir değerin üzerine çıktığında, gözenek gelişiminin değişmediği hatta azaldığı; yapının da mikro gözeneklilikten mezo gözenekliliğe doğru genişlediği tespit edilmiştir.

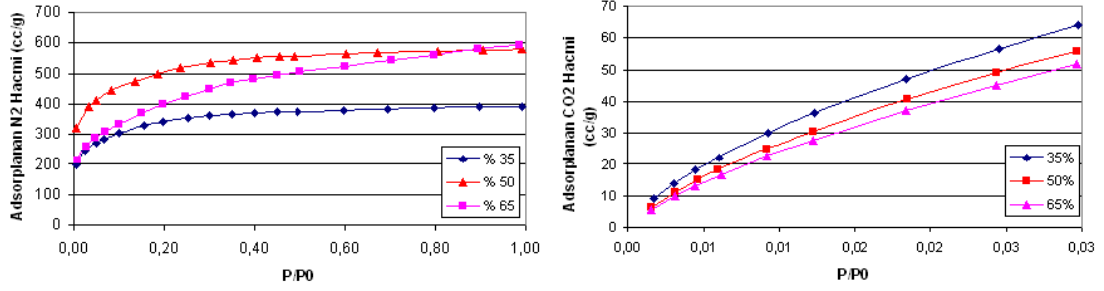
H₃PO₄ derişiminin zeytin çekirdeğine etkilerini ortaya koymak amacıyla, %35, %50 ve %65 derişime sahip çözeltiler hazırlanmış ve Bölüm 4.3.1’de anlatıldığı şekilde zeytin çekirdeği ile impregne edilmiştir. İmpregne edilen bu numuneler, 300 cc/dak N₂ gazı akımında 5°C/dak ısıtma hızı ile 400°C aktivasyon sıcaklığına çıkılıp bu sıcaklıkta 120 dakika beklenmesiyle gerçekleştirilen aktivasyon koşulları için incelenmiştir. Elde edilen ve karakterizasyon işlemi için hazır hale getirilen numunelerin yüzey alan ve gözenek boyut ve dağılımı gelişiminin belirlenmesi amacıyla azot ve CO₂ adsorpsiyon verileri elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 5.2’de verilmiştir. Bu adsorpsiyon verilerinden yararlanılarak ve Bölüm 3’de belirtilen yöntemler esas alınarak elde edilen değerlendirme sonuçları Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2: H₃PO₄ Derişiminin Aktif Karbon Numunesi Yüzey Alan ve Gözenek Gelişimine Etkisi

Numune	BET Yüzey Alan (m ² /g)	STSA (m ² /g)	V _{mikro} (t _{plot}) (cm ³ /g)	V _{mezo} * (cm ³ /g)	V _{mikro} (DR _{N2}) (cm ³ /g)	V _{toplam} (p/p0=0.95) (cm ³ /g)	Ortalama Gözenek Açıklığı** (A)	V _{mikro} (DR _{CO2}) (cm ³ /g)
Z35_400_5_120	1202	163.25	0.5768	0.0464	0.5570	0.6034	20.08	0.278
Z50_400_5_120	1740	299.23	0.8446	0.1612	0.7300	0.8912	20.49	0.253
Z65_400_5_120	1428	643.88	0.7309	0.2888	0.6200	0.9088	25.45	0.241

* : Azot gazı adsorpsiyon verilerinden elde edilen p/p0=0.95 deki toplam gözenek hacminden DR yöntemiyle belirlenen micro gözenek hacminin çıkarılması ile elde edilmiştir. (V_{mezo}=V_{toplam} (P/P0=0.95) – V_{mikro} (DR yöntemi))

** : 4 V_{Toplam} / S_{BET} ile hesaplanmıştır.

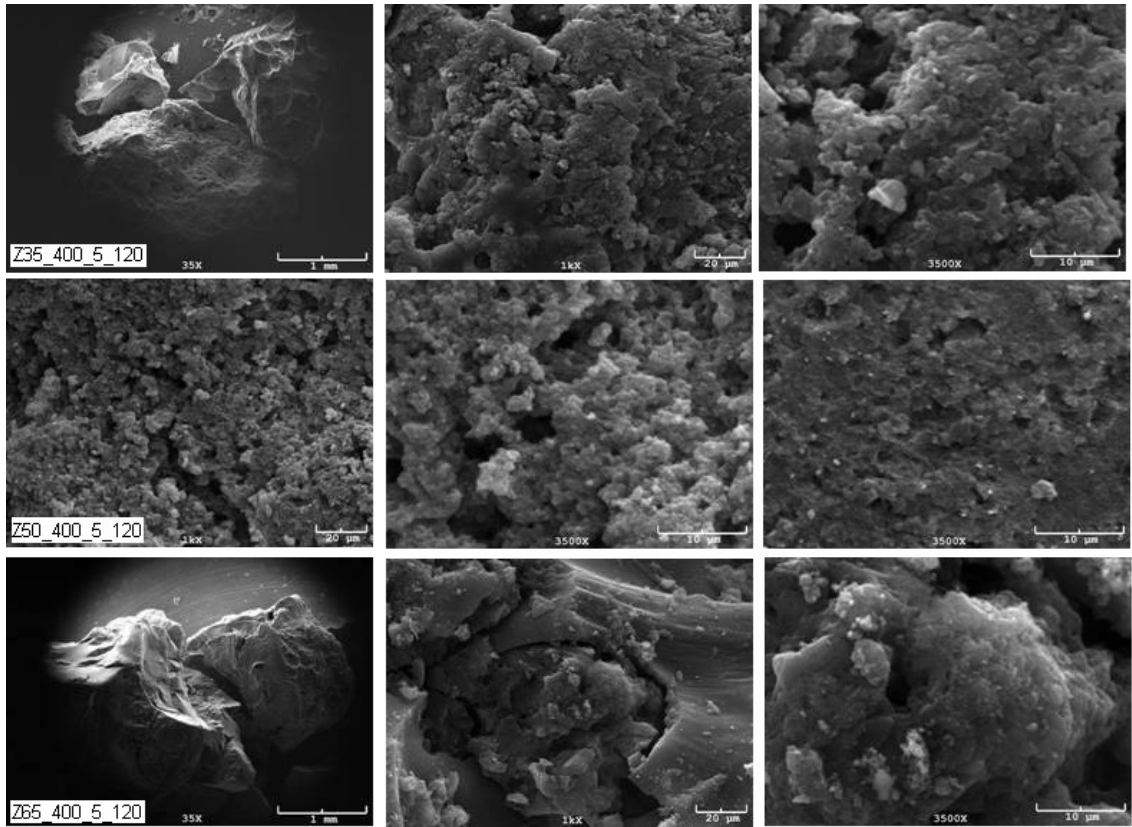


Şekil 5.2: Farklı H₃PO₄ Derişimleri İçin N₂ ve CO₂ İzotermi

Şekil 5.2'deki N₂ izotermi incelendiğinde, kimyasal aktivasyon için kullanılan H₃PO₄ çözeltisinin derişiminin adsorpsiyon izotermelerini etkilediği açıkça görülmektedir. İzoterm görüntülerinden anlaşılacağı üzere, numuneler Langmuir izotermi olarak da bilinen Tip I'e uygun davranım göstermektedir. Ancak, izotermin dönüm noktasının çok düşük P/P₀ değerinde olmaması nedeniyle, çok düşük mikro gözenekli yapı (ultra mikro gözenek) davranımı göstermeyip, gözeneklerin daha büyük mikro gözenek (süper mikro gözenek) ve/veya mezo gözenek davranımı göstermektedir. İzotermilerden anlaşılacağı üzere, %50'lik H₃PO₄ derişimi gerek yüksek gözenek hacmi gerekse de mikro gözenekli yapı olarak daha düşük boyutlu gözenek yapısına sahip olması nedeniyle, en uygun derişim olarak göze çarpmaktadır. %65'lik derişim ile üretilen aktif karbon, daha büyük gözenek boyut verecek şekilde bir davranım göstermektedir. İzoterm büküm aralığı (knee), çözelti derişimi arttıkça genişleme eğilimi göstermektedir; yani, gözenek boyutu genişlemektedir. Bu izotermelere göre, impregnasyon çözelti derişimi arttıkça mikro gözenek yapının azaldığı ve yapının daha çok mezo gözenek yapısına dönüştüğü açıkça görülmektedir.

Tablo 5.2'de yer alan genel sonuçlar incelendiğinde aktivasyon için kullanılan çözelti derişiminin %35'den %50'ye çıkartıldığında BET yüzey alanın önemli ölçüde arttığı, %65 derişim değerinde ise toplam gözenek hacimleri aynı olmasına rağmen önemli ölçüde azaldığı açıkça görülmektedir. BET yüzey alana en fazla katkı mikro gözenekler tarafından sağlanmaktadır. %35 çözelti ile impregne edilmiş numune ile hazırlanan aktif karbonun toplam gözenek ve mikro gözenek hacim değerleri karşılaştırıldığında, oluşan gözeneklerin hemen hemen tamamının mikro gözeneklerden oluştuğu, ancak oluşan mikro gözeneklerin ise daha büyük mikro gözenek aralığı olan mikro ve süper mikro gözeneklerce zengin olduğu görülmektedir. Adsorplanan gazın CO₂ olması durumunda elde edilen bilgiler daha ziyade çok düşük mikro gözenekli yapının hacmi ile ilgili bilgi vermektedir. Derişim

artışına bağlı olarak, çok küçük mikro gözenekli yapıların hacminin azaldığı (V_{mikro} (DR-CO₂) verilerinden hareketle) görülmektedir. Bu durum, derişim artışına bağlı olarak özellikle ultra mikro gözenekli yapının genişlemesine neden olduğunu veya derişim arttıkça çözelti içerisinde bulunan daha büyük boyutlu polifosfat yapıları nedeniyle ultra mikro gözenek yapı başlangıçtan itibaren oluşamayacak şekilde bir gelişim gösterdiğini ifade etmektedir. Mikro gözenek hacim hesabında uygulanan t-plot yöntemi ve DR yöntemi farklı sonuçlar vermekle birlikte benzer eğilim gösterecek şekilde sonuçlar vermiştir. %50'lik derişim ile impregne edilen numune, en yüksek mikro gözenek hacmini vermiş olmasına rağmen, oluşan mikro gözenekli yapıda daha büyük mikro gözenekler daha baskın hale gelmiştir. %65'lik çözelti derişiminde ortalama gözenek açıklığının 25.66 Å değerine ulaşması da yapıda meydana gelen genişlemeyi açıkça göstermektedir. Mikro olmayan gözeneklerden kaynaklanan yüzey alan etkisini gösteren STSA değerleri de çözelti derişimi arttıkça meydana gelen gözenek genişlemesini göstermektedir..



Şekil 5.3: Farklı Derişimlere Sahip H₃PO₄ Çözeltisi ile İmpregne Edilmiş Numunelerin Aktivasyon İşlemi Sonrasındaki SEM Görüntüleri

Farklı derişimlere sahip çözeltileri ile impregne edilen numuneler kullanılarak hazırlanan aktif karbon numunelerinin dış yüzey gözeneklilikleri Şekil 5.3'de

görülmektedir. H_3PO_4 çözelti derişiminin gözenek boyut ve dağılımına etkisini, elde edilen N_2 ve CO_2 izoterm verilerinden farklı yöntemler kullanılarak elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile yapmak daha uygun olacaktır.

5.1.1 DR yöntemi ile mikro gözenek analizi

DR yöntemi, Bölüm 3’de ayrıntısı anlatıldığı üzere, gözenekli yapıların özellikle mikro gözenek analizi için sıkça uygulandığı bir yöntemdir. Bu yöntemin N_2 verilerine uygulanması ile toplam mikro gözeneklilik hakkında bir sonuç elde edilebilir iken, CO_2 verilerine uygulanması ile daha küçük boyutlu (ultra mikro gözenek gibi) mikro gözenekler için bir veri elde edilebileceği çeşitli kaynaklarda ifade edilmektedir [56-59]. CO_2 ve N_2 verilerinden elde edilecek mikro gözenek hacim verileri arasındaki farkın, oluşan mikro gözenekli yapının dağılımının bir ölçüsü olduğu, bunların aynı olması durumunda daha belirgin bir aralığa sahip mikro gözenekli yapının elde edilebileceği ifade edilmektedir [56].

N_2 ve CO_2 izoterm verilerine DR yönteminin uygulanması ile elde edilmiş olana sonuçlar, Tablo 5.3’de verilmiştir. Bu veriler incelendiğinde ilk dikkati çeken, mikro gözenek hacimleri arasındaki farklılıktır. Bu da oluşan mikro gözenek yapısının belirgin bir aralıkta homojen bir mikro gözenek dağılım göstermediğini ifade etmektedir. N_2 verilerinden elde edilen mikro gözenek hacmi ile CO_2 verilerinden elde edilen mikro gözenek hacmi arasındaki fark, süper mikro gözenek hacmi olarak gösterilmektedir. CO_2 verilerinden elde edilen mikro gözenek hacimlerinin, çözelti derişimi arttıkça azalma göstermesi, derişim artışına bağlı olarak çok küçük mikro gözenek yapı gelişiminin gözenek genişlemesi yönünde davranım gösterdiğinin bir işaretidir. Derişim etkisi ile çok küçük mikro gözenekli yapı oluşumu engellenmiş olabilir veya oluşan çok küçük mikro gözenekli yapı ortamda daha fazla fosfor mevcudiyetiyle veya derişik çözeltilerde bulunan polifosfat yapısı nedeniyle başlangıçtan itibaren daha büyük mikro gözenek oluşturma sürecine maruz kalmışlardır. N_2 verilerinden elde edilen mikro gözenek hacmi değerleri, çözelti derişiminin %35’den %50’ye çıkarılması durumunda önemli ölçüde artış gösterdiğini, derişimin %65’e çıkması durumunda ise mikro gözenekli yapıların hacminin azaldığı açıkça görülmektedir. Mikro gözenek hacmindeki azalma, %65’lik çözelti ile hazırlanan aktif karbon numunesinde toplam gözenek hacmini de azaltacak şekilde davranım göstermediğinden, çözelti derişiminin artması gözne

oluşumunda yapısal çökme ve büzülme oluşturarak gözenekliliği azaltacak yönde davranım göstermediğini, aksine gözenek yapısının daha büyük gözenek boyutlarına kayması şeklinde (mezo gözenek oluşumunu destekleyecek yönde) etki yaptığını göstermektedir. Bu tür etki başka çalışmacılarca da tespit edilmiş ve bunun nedeni olarak da, aşırı asit kullanımının primer botanik gözenekliliği bloke ederek, mikro gözenekliliğin oluşumunu engellemesi sonucu olabileceğini ifade etmişlerdir [60]. Bu yaklaşıma göre, derişim etkisi ile gözlenen gözenek genişlemesinin, başlangıçta oluşan mikro gözeneklerin genişlemesi nedeni ile değil, oluşan gözeneklerin başlangıçtan itibaren büyük boyutlu olmasını gerektirir. CO₂ verileri ile elde edilen mikro gözenek hacim değerlerinin çok fazla değişmemesi bu durumu desteklese de, bu konuda daha net sonuçların elde edilmesi için ilave çalışmalar yapılması gerekliliği açıktır.

Tablo 5.3: DR Yöntemine Göre N₂ ve CO₂ İzoterm Verilerinden Elde Edilen Mikro Gözeneklilik Sonuçları

Numune	N ₂				CO ₂				Süper Mikro Gözenek* cm ³ /g
	V _{mikro} cm ³ /g	S _{mikro} m ² /g	Ortalama Gözenek Genişliği (A)	Ads. Enerjisi kJ/mol	V _{mikro} cm ³ /g	S _{mikro} m ² /g	Ortalama Gözenek Genişliği (A)	Ads. Enerjisi kJ/mol	
Z35_400_5_120	0.557	1563	27.44	9.48	0.278	834.8	14.58	17.83	0.279
Z50_400_5_120	0.730	2049	17.08	15.22	0.253	760.1	14.95	17.39	0.477
Z65_400_5_120	0.620	1740	29.06	8.95	0.241	723.6	15.17	17.13	0.379

* : Bu değer, DR yöntemiyle N₂ verilerinden elde edilen mikro gözenek hacmi ile CO₂ verilerinden elde edilen mikro gözenek hacmi arasındaki farkı göstermektedir.

5.1.2 t-plot yöntemi ile mikro gözenek analizi

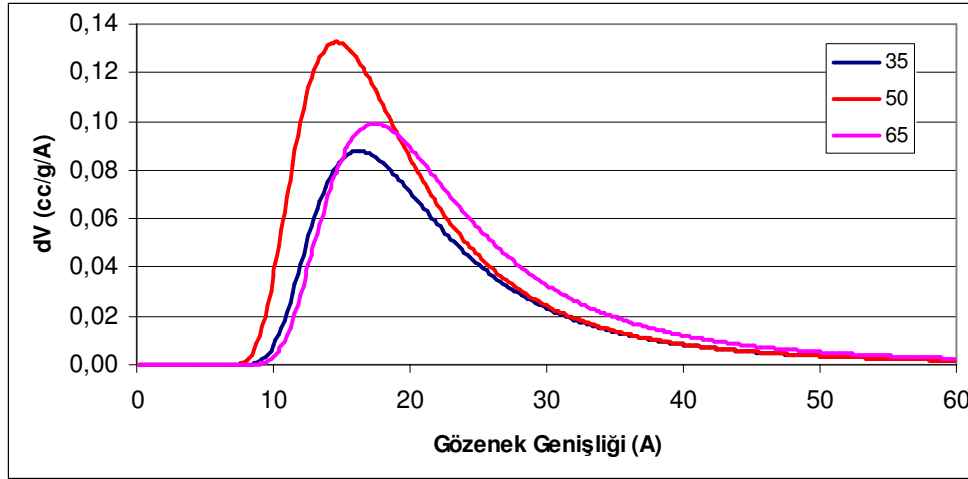
Bölüm 3’de belirtildiği üzere, bu yöntem ile özellikle mikro gözenek hacim değerleri elde edilmektedir. Bu yöntem, uygulanarak yapılan hesaplamalarda t değerleri Halsey yöntemi esas alınarak belirlenmiştir. Bu yöntem uygulanarak elde edilen sonuçlar, Tablo 5.4’de görülmektedir. t-plot yöntemi ile elde edilen mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek yüzey alanı değerleri incelendiğinde, %35 H₃PO₄ konsantrasyonuna sahip numunede başlayan gözeneklilik gelişimi çözelti derişimi %50 olduğunda artarak devam etmiştir. Fakat H₃PO₄ derişimi %65’e çıkartıldığında bu iki değerde düşme olduğu görülmektedir. Mikro gözenek yüzey alanında meydana gelen düşme ile bu değer %35 derişimde çözelti ile aktive edilen numunenin değerine yaklaşırken; mikro gözeneklilik hacmi değeri az miktarda düşüş göstermiştir. S_{ext} değerleri incelendiğinde ise aktivasyon maddesi derişimi ile artış

gösterdiği görülmektedir. Bu durum, aktivasyon maddesi derişimi arttıkça mikro olmayan gözeneklerin gelişiminin arttığını gösterirken, bu değerin önemli ölçüde artmaması mikro gözenekliliğin genişleme gösterse de devam ettiğini göstermektedir.

Tablo 5.4: t-plot Yöntemine Göre N₂ İzoterm Verilerinden Elde Edilen Sonuçlar

Numune	V _{mikro} cm ³ /g	S _{mikro} M ² /g	S _{ext} M ² /g	R ²
Z35_400_5_120	0.5768	1180.57	21.43	0,989
Z50_400_5_120	0.8446	1700.75	39.25	0,986
Z65_400_5_120	0.7309	1291.53	136.97	0,989

5.1.3 DA yöntemi ile mikro gözenek analizi



Şekil 5.4: Farklı Derişimlere Sahip H₃PO₄ Çözeltisi İle İmpregne Edilmiş Numunelerin DA Yöntemine Göre Gözenek Boyut Dağılımı

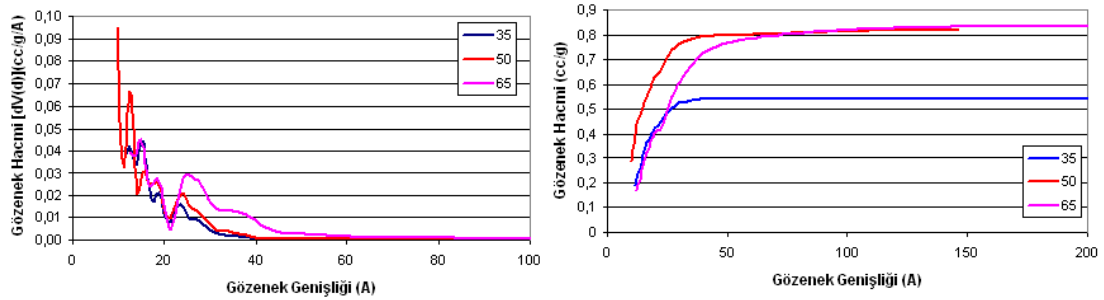
Bu yöntem ile elde edilen sonuçlar ve gözenek boyut dağılımı Tablo 5.5 ve Şekil 5.4'de görülmektedir. Tablo 5.5'de aktivasyon maddesi derişiminin %35'den %50 değerine çıkarılması durumunda mikro gözenek hacminin arttığı, %65'e çıkarılması durumunda ise mikro gözenek hacminin azaldığı açıkça görülmektedir. Tabloda verilen gözenek çapı (mode) değeri, gözenek boyut dağılımı grafiğindeki pik noktasının meydana geldiği gözenek açıklığını ifade etmektedir. Buna göre, %50 derişime sahip çözelti ile elde edilen aktif karbon numunesi daha düşük mikro gözenekli yapı verecek şekilde davranım göstermiş olup, meydana gelen pikin diğerlerine göre daha dar bir aralık göstermesi nedeniyle, daha az dağılmış (daha belirgin bir mikro gözenek aralığı verecek şekilde) bir davranım gösterdiği (Şekil 5.4) açıktır. %35 ve %65 H₃PO₄ derişimine sahip çözeltiler ile aktive edilen

numunelerin pikleri, daha geniş bir mikro gözenek dağılımı verecek şekilde yayvan bir davranım göstermiştir.

Tablo 5.5: DA Yöntemine Göre N₂ İzoterm Verilerinden Elde Edilen Sonuçlar

Numune	E kJ/mol	n üstel sabit	V _{mikro} Cm ³ /g	Gözenek Çapı (Mode) A
Z35_400_5_120	4.15	1	0.68	16.20
Z50_400_5_120	5.71	1	0.92	14.60
Z65_400_5_120	3.38	1	0.82	17.40

5.1.4 DFT veya Monte Carlo (MC) yöntemi



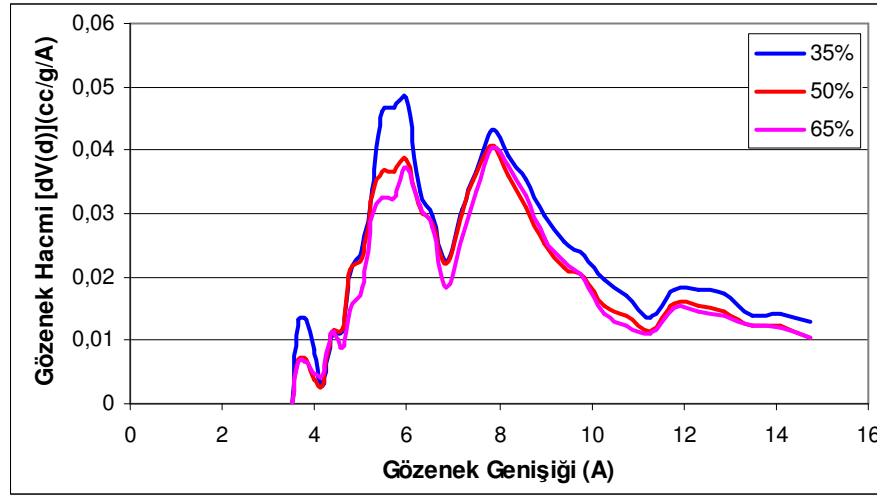
Şekil 5.5: Farklı Derişimlere Sahip H₃PO₄ Çözeltilisi İle İmpregne Edilmiş Numunelerin DFT Yöntemine Göre Gözenek Boyut Dağılımı ve Kümülatif Gözenek Hacmi Gelişimi

Azot verileri için -196 °C'de karbon üzerine oluklu (slit) gözenek yapısı için geliştirilmiş NLDFT denge modeli uygulanarak elde edilen DFT sonuçlarına göre çizilmiş olan gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi grafikleri Şekil 5.5 de görülmektedir. Aktivasyon maddesi derişimi artışıyla gözenek yapısında meydana gelen genişleme (özellikle %65 için) piklerden açıkça görülmektedir. %50'lik çözelti ile hazırlanan aktif karbon numunesinde 12.3 A gözenek açıklığında keskin bir pik, bu gözenek açıklığında gözenekliliğin olduğunu açık bir şekilde göstermektedir, ve daha büyük gözenek açıklıklarında da pikler vermesi, oluşan gözeneklerin sadece belirli bir bölgede ve aralıkta oluşmadığını daha geniş gözeneklere de sahip olduğunu göstermektedir. %65'lik çözeltisi ile aktive edilen numunede 25 A civarında görülen geniş pik, bu numunede baskın olan mezo yapıyı göstermektedir. Şekil incelendiğinde 200 A'a kadar olan gözenek boyutları için, 30-40 A gözenek açıklığından itibaren önemli bir gözenek genişliğine sahip olmadığı, gerek gözenek boyut dağılımı gerekse de kümülatif gözenek hacmi verilerinden açıkça görülmektedir.

DTF verilerinden elde edilen gözenek hacimleri Tablo 5.6'da verilmektedir. Sonuçlardan derişime bağlı olarak mezo gözenek yapısının arttığı (özellikle %65'lik çözelti derişimi için), mikro gözenekliliğin %50'lik çözelti derişiminde maksimum değer verdiği açıkça görölmektedir.

Tablo 5.6: DFT ve MC Yöntemine Göre Elde Edilen Sonuçlar

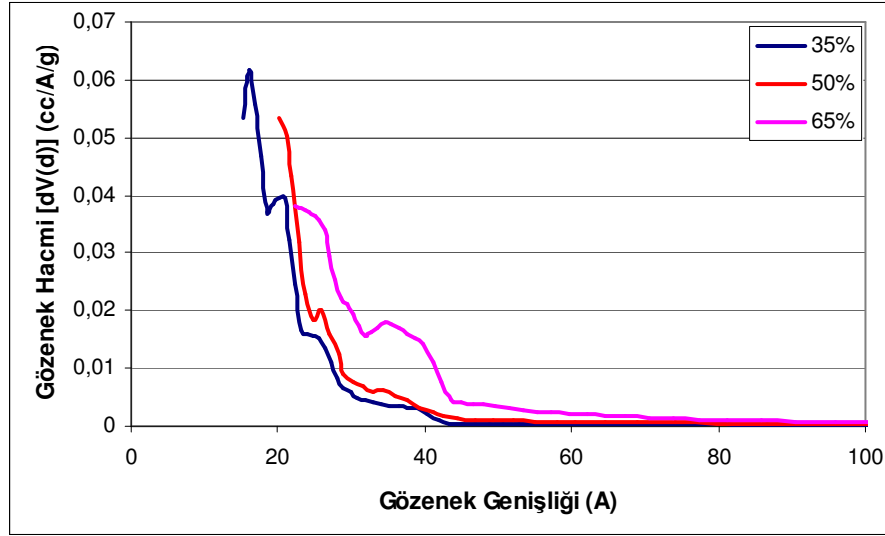
Numune	DFT			MC	
	V_{mikro} cm^3/g	V_{mezo} cm^3/g	V_{toplam} cm^3/g	$V_{\text{Ultra_mikro}}$ cm^3/g	$V_{\text{süper_mikro}}$ cm^3/g
Z35_400_5_120	0.430	0.124	0.544	0.141	0,116
Z50_400_5_120	0.633	0.195	0.817	0.126	0,098
Z65_400_5_120	0.408	0.440	0.836	0.117	0,097



Şekil 5.6: Farklı Derişimlere Sahip H_3PO_4 Çözeltisi ile İmpregne Edilmiş Numunelerin Monte Carlo Simülasyon Yöntemine Göre Mikro Gözenek Boyut Dağılımı Gelişimi

Şekil 5.6'da CO_2 izoterm verilerine Monte Carlo Simülasyon yönteminin uygulanması sonucu elde edilen gözenek boyut dağılımı grafiği görölmektedir. %35 aktivasyon maddesi derişimine sahip çözelti ile aktive edilmiş numunede 3,8 Å ve 5,7 Å değerinde oluşan piklerin diğer numunelerden daha keskin olduğu görölmektedir. 7,85 Å'da meydana gelen pikler üç numune için de birbirine yakındır. Derişim, mikro gözenek dağılımını 7 Å değerinden sonra önemli ölçüde etkilememiş, daha düşük (yani ultra mikro gözenek yapı) mikro gözenekliliği ise belirli ölçüde etkilemiştir. Tablo 5.6'da MC yöntemiyle CO_2 verilerinden elde edilen ultra mikro ve süper mikro gözenek hacim verileri de, süper mikro gözenek boyut hacimlerinin derişim ile önemli ölçüde değişmediğini, bununla birlikte ultra mikro gözenek boyutunda artan çözelti derişimi ile azalma olduğu görölmektedir.

5.1.5 BJH yöntemi



Şekil 5.7: Farklı Derişimlere Sahip H₃PO₄ Çözeltisi ile İmpregne Edilmiş Numunelerin BJH Yöntemine Göre Belirlenmiş Gözenek Boyut Dağılımı Gelişimi

BJH yöntemi genellikle mezo ve makro gözenekli malzemelerin gözenek yapısının belirlenmesi amacıyla uygulanması tercih edilen bir yöntemdir. N₂ desorpsiyon verilerine bu yöntemin uygulanması ile elde edilen gözenek boyut dağılımı grafiği Şekil 5.7’de görülmektedir. Grafik incelendiğinde, %50’lik çözelti ile hazırlanan aktif karbon numunesinde mezo gözenek yapının belirgin olmadığı, bununla birlikte %65’lik çözelti için mezo gözenek yapısının önemli ölçüde geliştiği görülmektedir.

Numune gözenek yapısını belirlemek amacıyla uygulanan yöntemler, gözenek genişliği özellikle %65’lik çözelti ile hazırlanan aktif karbonlarda önemli ölçüde mezo ve büyük mikro gözenekli bir yapı davranımı göstermekte, mikro gözeneklilik %50’lik çözelti derişiminde en yüksek değerleri almakta ve %35’lik çözelti için ise tam olarak gelişmemiş bir mikro gözenek davranımı söz konusu olmuştur. Lignoselülozik maddelerin H₃PO₄ yöntemi ile aktif karbon üretiminde geniş kabul gören bir teori, aktive edilen maddenin yıkandıktan sonra içerisinde impregne olmuş halde bulunan kimyasal maddenin uzaklaşması sonucu gözenekliliğin, özellikle de mikro gözenekliliğin oluştuğu şeklindedir. Bu durumun sonucu olarak kullanılan kimyasal maddenin aktivasyon öncesi hammadde içerisinde dağılımı sonuçta oluşan aktif karbonun gözenek boyut dağılımını belirlemektedir. Bununla birlikte aktivasyon maddesi ve hammadde arasındaki reaksiyon ve hammaddenin yapısı da gözenek gelişimini etkileyen parametreler arasındadır. Aktivasyon maddesi oranı arttıkça daha çok aktivasyon maddesi hammadde matriksi içerisine gireceğinden

gözenek gelişimini sağlayan reaksiyonlar daha şiddetli gerçekleşecektir [43]. Bu teori, elde ettiğimiz sonuçlar ile belirli bir uyumluluk göstermektedir. Mikro gözenekli malzeme üretimini çalışmamızda esas aldığımız için, bundan sonraki çalışmalarda %50'lik H₃PO₄ çözeltisi kullanılacaktır.

5.2. Aktivasyon Sıcaklığının Etkisi

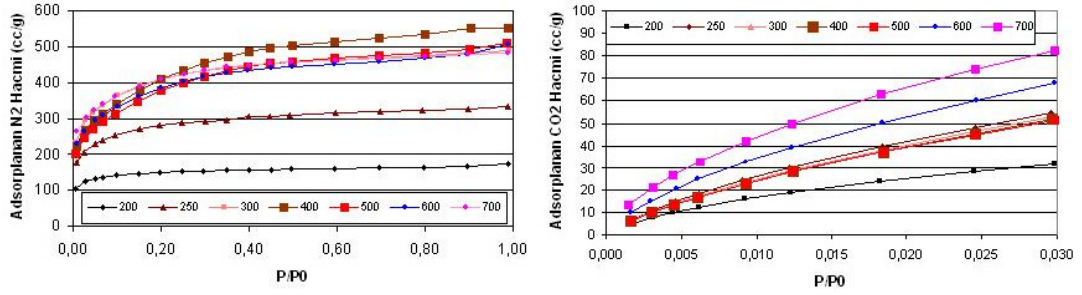
Aktive edilen ortam sıcaklığı, aktif karbon gözenek gelişimini etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Bu etkinin incelenmesi amacıyla, %50'lik H₃PO₄ çözeltisi ile impregne edilen zeytin çekirdeği numunesi, 5°C/dak ısıtma hızı ile 300 cc/dak N₂ gaz akımında 1 saat süre ile 200-700°C arasında farklı sıcaklıklar için aktive edilmiştir. Elde edilen ve karakterizasyon işlemi için hazır hale getirilen numunelerin yüzey alan ve gözenek boyut ve dağılımı gelişiminin belirlenmesi amacıyla azot ve CO₂ adsorpsiyon verileri elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 5.8'de verilmiştir. Bu adsorpsiyon verilerinden yararlanılarak ve Bölüm 3'de belirtilen yöntemler esas alınarak elde edilen değerlendirme sonuçları Tablo 5.7'de verilmiştir.

Tablo 5.7: Aktivasyon Ortam Sıcaklığının Yüzey Alan ve Gözenek Gelişimine Etkisi

Numune	BET Yüzey Alan (m ² /g)	STSA (m ² /g)	V _{mikro} (t _{plot}) (cm ³ /g)	V _{mezo} * (cm ³ /g)	V _{mikro} (DR _{N₂}) (cm ³ /g)	V _{toplam} (p/p ₀ =0.95) (cm ³ /g)	Ortalama Gözenek Açıklığı** (A)	V _{mikro} (DR _{CO₂}) (cm ³ /g)
Z50_200_5_60	525.20	63.37	0.2331	0.0230	0.2370	0.2600	20.14	0.129
Z50_250_5_60	1001.00	280.2	0.4625	0.0516	0.4630	0.5146	20.82	0.250
Z50_300_5_60	1463.40	253.2	0.6891	0.0825	0.6710	0.7535	20.72	0.245
Z50_400_5_60	1464.25	443.8	0.7247	0.2170	0.6370	0.8540	23.35	0.239
Z50_500_5_60	1316.12	551.3	0.6964	0.2044	0.5710	0.7754	23.98	0.236
Z50_600_5_60	1371.66	242.9	0.6400	0.1647	0.6010	0.7657	22.86	0.286
Z50_700_5_60	1431.00	199.8	0.6846	0.0910	0.6530	0.7440	20.30	0.329

* : Azot gazı adsorpsiyon verilerinden elde edilen p/p₀=0.95 deki toplam gözenek hacminden DR yöntemiyle belirlenen micro gözenek hacminin çıkarılması ile elde edilmiştir. (V_{mezo}=V_{toplam} (P/P₀=0.95) – V_{mikro} (DR yöntemi))

** : $4 V_{\text{Toplam}} / S_{\text{BET}}$ ile hesaplanmıştır.



Şekil 5.8: Farklı Aktivasyon Ortam Sıcaklıklarından Elde Edilen Aktif Karbon Numunelerinin N₂ ve CO₂ İzotermi

Şekil 5.8'deki N₂ izotermi incelendiğinde, aktivasyon işleminde uygulanan ortam sıcaklığının özellikle 250°C'den itibaren gözeneklilik oluşumunu önemli ölçüde geliştirdiği görülmektedir. İzoterm görüntülerinden anlaşılacağı üzere, numuneler Langmuir izotermi olarak da bilinen Tip I'e uygun davranım göstermektedir. 200°C'daki düşük aktivasyon sıcaklığında oluşan gözenekli yapı, henüz gelişme başlangıcında olsa da oluşan gözeneklerin tipik Tip I Langmuir davranım gösterdiği, bu da mikro gözenekli malzemeleri karakterize eden bir davranım şekli olması nedeniyle, sıcaklık artışına bağlı olarak öncelikle mikro gözenekli yapının geliştiği ifade edilebilir. Sonrasında sıcaklık arttıkça izoterm büküm noktası daha yüksek P/P₀ değerlerine kayarak Tip I davranımı göstermeye devam etmektedir. Bu da sıcaklığın artışına paralel olarak gözeneklerin genişlediğini göstermektedir. Gözenek gelişimi 400°C'a kadar artış, daha sonraki sıcaklıklarda ise azalma göstermiştir. 400°C'da aktive edilen numunenin N₂ izotermi incelendiğinde, adsorpsiyon olayı neredeyse P/P₀ 1 oluncaya kadar azalan bir eğimle de olsa devam etmektedir. Bu durum, gözeneklerin daha büyük kısımlara doğru kaydığını gösterir. 0 °C'de gerçekleştirilen CO₂ adsorpsiyon verilerine ait izotermi incelendiğinde, aktivasyon sıcaklığının 200°C'dan 250°C'a çıkarılması durumunda mikro gözenek yapısında gelişme meydana geldiği, bu gelişmenin 600°C'a kadar benzer gelişim gösterdiği, bu sıcaklıktan sonra ise, çok düşük mikro gözenekli yapının tekrar gelişim gösterdiği görülmektedir. Bu durum, aktivasyon sıcaklığının mikro gözeneklilik dağılımını etkilediğini açıkça göstermektedir.

Aktivasyon sıcaklığı ile BET yüzey alan ve gözenek yapısına ilişkin veriler Tablo 5.7'de yer almaktadır. Aktivasyon sıcaklığı ile numunenin BET yüzey alan gelişimi, 300 ve 400°C'da benzer sonuçlar vererek en yüksek değere ulaşmıştır, daha sonra sıcaklık artışı ile azalmış ve 700°C'da yine yükselmiştir. BET yüzey alanındaki bu

dalgalanma, sıcaklığa bağı olarak gelişen mikro gözeneklilik ile ilişkilidir. Düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen aktivasyon işleminde mikro gözenekli yapı öncelikli olarak gelişmektedir ve veriler incelendiğinde 300°C’da en yüksek mikro gözenek hacminin meydana geldiğini sonrasında artan sıcaklık ile meydana gelen gözenek açılması nedeniyle mikro gözenek hacmi azalırken toplam gözenek hacmi artmakta ve gözenek genişlemesi 600°C’ye kadar sürmektedir. 700°C’da muhtemelen malzeme yapısı için yüksek gelen sıcaklık etkisi nedeniyle, gözenekler büzülme ve/veya gözenek çökmeleri nedeniyle gözenek boyutunda küçülme meydana gelmektedir. Bu aşamada yüzey alan artışı, gözeneklerde çökme ile kapanmalar olmayıp, yüksek sıcaklık etkisi ile meydana gelen reaksiyonlar sonucu yeni mikro gözenekli yapıların meydana gelmiş olabileceğini göstermektedir. 500°C’nin üzerinde gözenek genişlemesinin durduğu, bu sıcaklığın üzerinde mikro gözenekli yapı gelişiminin tekrar başladığı verilerden açık bir şekilde görülmektedir. Gözeneklerde sıcaklık etkisi ile meydana gelen daralma ve genişlemeler, ortalama gözenek genişliği ile de takip edilebilir. 500°C’da, ortalama gözenek açıklığı maksimum değeri almıştır. Lignin ile gerçekleştirilen benzer bir çalışmada [34] aktivasyon sıcaklığının 400°C’den 600°C’a çıkarılması durumunda, ultra mikro gözeneklilik azalırken toplam mikro gözeneklilik artmıştır. Aynı çalışmada, aktivasyon için en uygun sıcaklık değeri olarak 600°C tespit edilmiştir. 600°C’nin üzerindeki aktivasyon sıcaklığında hem mikro gözenek hacminde hem de BET yüzey alanında malzemenin büzülmesinden ve oksidasyonundan dolayı azalma meydana gelmiştir.

Tablo 5.7’de yer alan değerler incelendiğinde, 400°C sıcaklık değerinden daha yüksek aktivasyon sıcaklıklarında toplam gözeneklilik değeri düşmüş, mikro gözeneklilik değeri önce bir miktar düşmüş sonra tekrar artış göstermiş, mezo gözeneklilik değeri ise düzenli olarak düşmüştür. Ayrıca ortalama gözenek açıklığı 700°C aktivasyon sıcaklığı için 20.30 A değeriyle 300°C’daki değerine geri dönmüştür. Gözeneklilik yapısındaki bu değişimler 400°C değerinden sonra yapıda bir büzülme meydana geldiğini açıkça göstermektedir. Bu yapısal büzülme mikro olmayan gözenek yapısını temsil eden STSA değerindeki düzenli düşüşten de açıkça gözlenmektedir. Aktivasyon ortam sıcaklığının gözenek boyut ve dağılımına etkisi, elde edilen N₂ ve CO₂ izoterm verilerinden farklı yöntemler kullanılarak elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile daha iyi anlaşılacaktır.

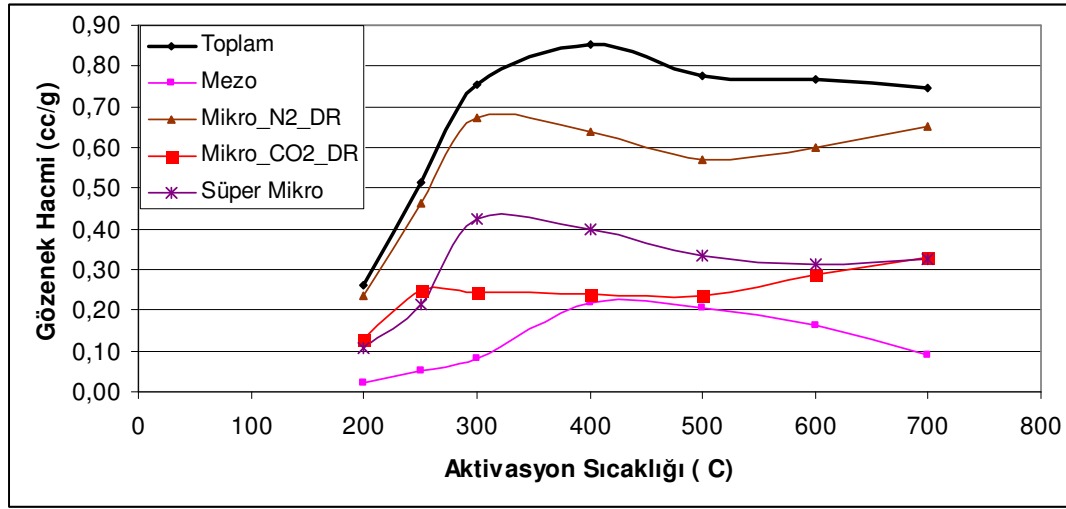
5.2.1 DR yöntemi ile mikro gözenek analizi

Gerek N₂ gerekse de CO₂ izoterm verilerine DR yönteminin uygulanması ile elde edilen sonuçlar Tablo 5.8'de verilmiştir. Sonuçlardan görüleceği üzere, gözenek gelişiminin 200°C'da mikro gözenek gelişimi ile başladığı ve sıcaklığın 250°C'ye çıkarılması ile oluşan mikro gözenek hacminin 2 katına çıktığı (hem toplam mikro gözeneklilik hem de daha düşük boyutlu mikro gözenek hacimleri), buna bağlı olarak da gözeneklerin genişlediği (ortalama gözenek çapı artmış) açıkça görülmektedir. Sıcaklığın bu noktadan sonra 300°C'a çıkarılması, toplam mikro gözenek hacim değerini önemli ölçüde artırsa da, bu sıcaklıkta daha küçük boyutlu gözenek oluşumu gerçekleşmemiştir. Bu artış daha ziyade daha büyük boyutlu (süper mikro gözenek) gözeneklerin oluşması ve/veya düşük sıcaklıklarda oluşan gözeneklerin genişlemesi ile gerçekleşmiş olabilir. Sonuçlardan daha büyük boyutlu yeni gözeneklerin oluşmuş olma ihtimali daha yüksek gibi gözükmektedir. 300°C'da ulaşılan mikro gözenek hacmi 500°C sıcaklığa kadar azalma sonrasında ise 700°C'a kadar artma şeklinde genel bir eğilim göstermiştir. 300°C'dan sonraki sıcaklığa bağlı mikro gözenek hacmindeki azalma, 500°C'a kadar bu gözeneklerin özellikle genişlemesi (mezo gözenek hacmi önemli ölçüde artmıştır) nedeniyle olduğu, bu sıcaklık aralığında bu genişlemenin daha ziyade büyük boyutlu mikro gözeneklerden kaynaklandığı (süper mikro gözenek hacmi azalmış, daha küçük boyutlu mikro gözenek hacim değerlerinde önemli bir değişim olmamıştır) açıkça görülmektedir. 500°C'ın üzerindeki sıcaklıklarda ise numunenin aktive edici maddeler ile olan olası reaksiyonları ve/veya bu sıcaklıklardaki daha önce oluşmuş olan gözeneklerin yapısal olarak büzülme, çökme gibi etkilere maruz kalarak mikro gözenek hacim gelişimini, çok küçük boyutlu mikro gözeneklerin hacminin de artış göstermesi ile sürdürdüğü, gerek CO₂ verilerinden gerekse de toplam ve mezo gözenek hacimlerindeki azalıştan açıkça görülmektedir.

Tablo 5.8: DR Yöntemine Göre N₂ ve CO₂ İzoterm Verilerinden Elde Edilen Mikro Gözeneklilik Sonuçları

Numune	N ₂				CO ₂				Süper Mikro Gözenek* cm ³ /g
	V _{mikro} cm ³ /g	S _{mikro} m ² /g	Ortalama Gözenek Genişliği (A)	Ads. Enerjisi kJ/mol	V _{mikro} cm ³ /g	S _{mikro} m ² /g	Ortalama Gözenek Genişliği (A)	Ads. Enerjisi kJ/mol	
Z50_200_5_60	0.2370	663.95	19.96	13.03	0.129	387.53	13.99	18.58	0.108
Z50_250_5_60	0.4630	1298.60	26.51	9.81	0.250	749.46	14.99	17.35	0.213
Z50_300_5_60	0.6710	1883.07	28.38	9.16	0.245	735.37	15.09	17.23	0.426
Z50_400_5_60	0.6370	1786.90	29.62	8.78	0.239	717.55	15.11	17.21	0.398
Z50_500_5_60	0.5710	1601.69	27.52	9.45	0.236	707.10	15.06	17.26	0.335
Z50_600_5_60	0.6010	1687.37	27.06	9.61	0.286	857.83	14.31	18.17	0.315
Z50_700_5_60	0.6530	1833.47	26.12	9.96	0.329	986.73	13.79	18.85	0.324

* : Bu değer, DR yöntemiyle N₂ verilerinden elde edilen mikro gözenek hacmi ile CO₂ verilerinden elde edilen mikro gözenek hacmi arasındaki farkı göstermektedir

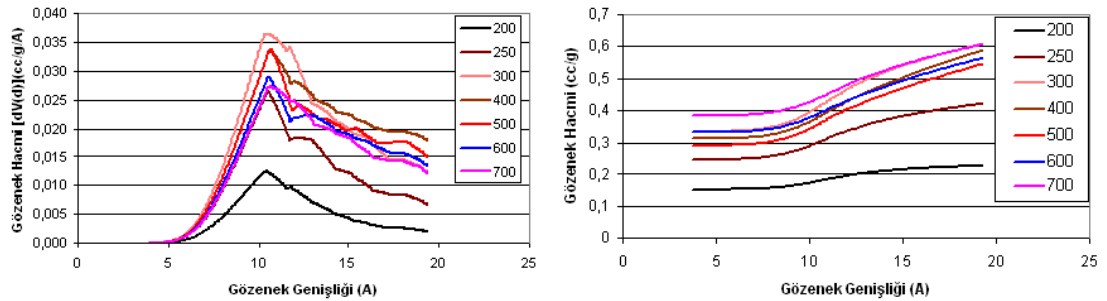


Şekil 5.9: Aktivasyon Sıcaklığı ile Gözenek Hacim Değişimleri

Aktivasyon ortam sıcaklığı ile elde edilen aktif karbon numunelerinin toplam, mezo ve DR yöntemiyle hesaplanan mikro ve süper mikro gözenek hacimlerinin ne şekilde değişim gösterdikleri Şekil 5.9'da görülmektedir. Buradan da görüleceği üzere, mikro gözenek hacmi 2 sıcaklıkta (300°C ve 700°C) maksimum yapmakta, yüksek sıcaklıklar daha küçük boyutlu mikro gözenek hacmini artırmakta, toplam gözenek hacmi de 400°C'da maksimum yaptıktan sonra artan sıcaklık ile azalmakta, 500°C'dan itibaren ise önemli değişim göstermemektedir. Özellikle 400°C'dan itibaren oluşan aktif karbondaki mikro gözenek hacim, daha küçük boyutlu gözeneklerin miktarının artması daha büyük boyutlu gözeneklerin ise azalması (mezo ve süper mikro gözenekleri azalıyor) şeklinde bir gelişim göstermektedir

Fındık kabuğu ile yapılan fosforik asit aktivasyonu çalışmasında [43], aktivasyon sıcaklığının etkisi incelendiğinde artan sıcaklıkla birlikte BET yüzey alanı ve mikro gözeneklilik değerlerinde artış olduğu tespit edilmiştir. Buna neden olarak da artan sıcaklıkla birlikte aktivasyon maddesi ve hammadde arasındaki etkileşimin de artması gösterilmiştir. Mezo gözenek yapısında ise 350°C'nin üzerindeki aktivasyon sıcaklığında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bu durumu, hammaddenin ısıl aktivasyonu sırasında parçalanma veya buharlaşması ile oluşan gözenek gelişiminin mezo gözenek oluşumuna 350°C'den sonra katkısı olmadığı yönünde yorumlamışlardır. Aksi takdirde özellikle yüksek sıcaklıklarda mezo gözenek hacminde artış olması beklenir. Bu reaksiyonların 350°C'in üzerinde neredeyse durmuş olduğunu ifade etmişlerdir. Bu yaklaşımın bizim çalışmamıza uyarlanması durumunda, söz konusu olası reaksiyonların 400°C'in üzerinde ısıl parçalanma ve buharlaşma olayına sebep olmadığı söylenebilir. Aksine, 400°'dan sonra meydana gelen mezo gözenek hacim azalışı ve mikro gözenek hacim artışı yapıdaki sıcaklık etkisi ile meydana gelen büzülmenin bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

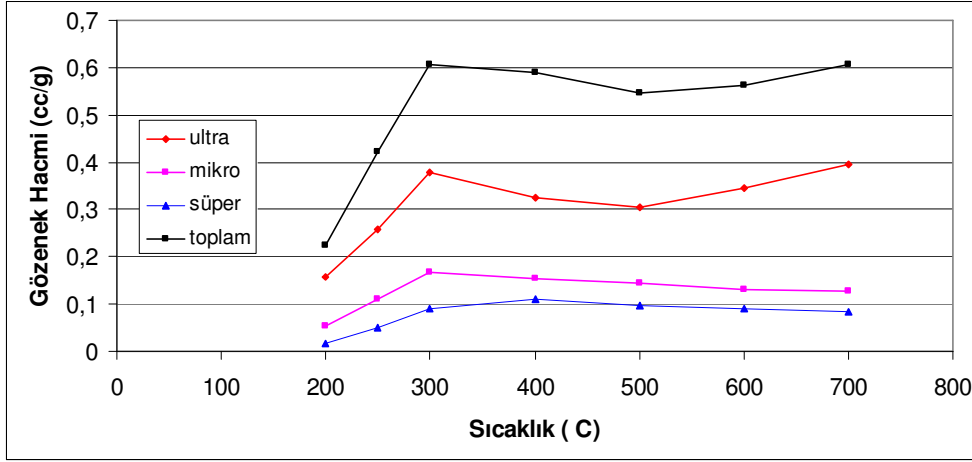
5.2.2 HK yöntemi ile mikro gözenek analizi



Şekil 5.10: HK Yöntemine Göre Elde Edilen Mikro Gözenek Boyut Dağılımı ve Kümülatif Gözenek Hacimlerinin Ortam Sıcaklığı ile Değişimi

HK yöntemi özellikle aktif karbon gibi oluklu (slit) yapıya sahip gözenekler içeren malzemelerin mikro gözenek yapısının belirlenmesi için uygulanan bir yöntemdir. Bu yöntem uygulanarak elde edilen aktivasyon ortam sıcaklığına bağlı gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacim değişimleri Şekil 5.10'da görülmektedir. Buradan, 20 Å'a kadar olan toplam mikro gözenek hacminin 200°C'dan 300°C'a kadar önemli ölçüde arttığı, sonra 500°C'a kadar azaldığı ve bu sıcaklıktan sonra tekrar arttığı açıkça görülmektedir. Gözenek boyut dağılımı grafiğinden, incelenen bütün aktif karbon numuneleri için mevcut aktivasyon parametreleri (sıcaklık hariç) sabit tutulması durumunda, 10.5 Å ile 10.9 Å arasında kaymalar gösteren önemli bir

pikin oluştuğu, bazı sıcaklıklarda 13 A ve 18 A değerleri için de belli belirsiz piklerin oluştuğu görülmektedir. Özellikle 300°C’da 12 A civarında bir pik oluştuğu ve bu pikin artan sıcaklık ile ortadan kalktığı görülmektedir.



Şekil 5.11: HK Yöntemiyle Elde Edilen Mikro Gözenek Hacim Değerlerinin Sıcaklık ile Değişimi

Mikro gözeneklilik kendi içerisinde ultra mikro gözenek (< 8 A), mikro gözenek (8 – 14 A) ve süper mikro gözenek (14 – 20 A) bölgelerine ayrılmış olmaları nedeniyle, HK yöntemine göre belirlenen kümülatif gözenek hacmi verilerinden bu bilgiler elde edilmiş ve sonuçlar Tablo 5.9 ve Şekil 5.11’de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere toplam mikro gözenek hacmi ile en küçük mikro gözenek hacmini ifade eden ultra mikro gözenek hacmi benzer davranım göstermekte ve 300°C’da başlanıp sıcaklıktan itibaren en yüksek değere çıkmakta, bu sıcaklıktan sonra 500°C’a kadar artan sıcaklık ile meydana gelen etkileşimler sonucu, yapıda meydana gelen genişleme nedeniyle azalmakta, bu sıcaklıktan sonra ise yüksek sıcaklık etkisi ile yapıda meydana gelen çökme ve büzölmeler nedeniyle tekrar artmaktadır. 8-20 A aralığındaki mikro gözeneklilik ise 300°C’den itibaren azalmaktadır. Mikro gözeneklilik açısından 300°C ile 700°C’da gerçekleştirilen aktivasyon işlemleri hemen hemen benzer bir yapı oluşturmuştur.

Tablo 5.9: HK Yöntemiyle N₂ Adsorpsiyon İzotermi Verilerinden Elde Edilen Mikro Gözenek Hacim Değerleri

Numune	V _{ultra_mikro} Cm ³ /g	V _{mikro} cm ³ /g	V _{süper_mikro} cm ³ /g	V _{toplam_mikro} cm ³ /g
Z50_200_5_60	0.1561	0.0522	0.0171	0.2254
Z50_250_5_60	0.2585	0.1118	0.0514	0.4217
Z50_300_5_60	0.3797	0.1683	0.0896	0.6076
Z50_400_5_60	0.3261	0.1535	0.1089	0.5885
Z50_500_5_60	0.3044	0.1442	0.0973	0.5459
Z50_600_5_60	0.3441	0.1296	0.0900	0.5637
Z50_700_5_60	0.3953	0.1281	0.0833	0.6067

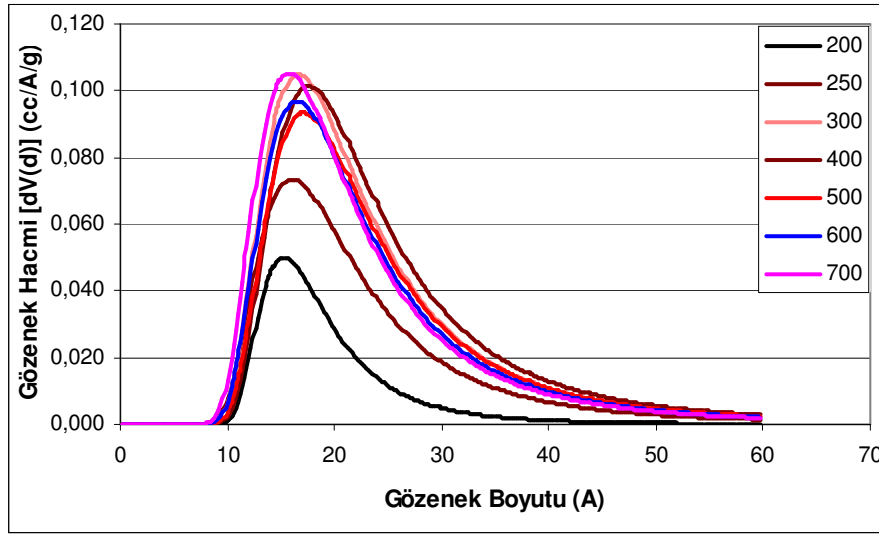
5.2.3 t-plot yöntemi ile mikro gözenek analizi

Bölüm 3’de belirtildiği üzere, bu yöntem ile özellikle mikro gözenek hacim değerleri elde edilmektedir. Bu yöntem, uygulanarak yapılan hesaplamalarda t değerleri Halsey yöntemi esas alınarak belirlenmiştir. Bu yöntem uygulanarak elde edilen sonuçlar, Tablo 5.10’da görülmektedir. t-plot yöntemi ile elde edilen mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek yüzey alanı değerleri incelendiğinde, diğer yöntemlerde olduğu gibi 300°C ve 700°C sıcaklıklarda elde edilen numuneler gözeneklilik bakımından benzer özellikler göstermektedir. 400°C’a kadar mikro gözenek hacminde artış olduğu, bu sıcaklıkta buna bağlı olarak mikro olmayan gözenekler tarafından meydana gelen yüzey alan bilgisini veren S_{ext} değerinin en yüksek değere ulaştığı (gözenek genişlemesini gösterir), daha sonraki sıcaklıklarda 600°C’a kadar mikro gözenek hacim gelişiminin olumsuz yönde hareket ettiği, 700°C’da ise yapının daha mikro gözenek özellik gösterecek şekilde bir davranım gösterdiği açıkça görülmektedir.

Tablo 5.10: t-plot Yöntemine Göre N₂ İzoterm Verilerinden Elde Edilen Sonuçlar

Numune	V _{mikro} cm ³ /g	S _{mikro} m ² /g	S _{ext} M ² /g	R ²
Z50_200_5_60	0.2331	507.12	18.08	0.981
Z50_250_5_60	0.4625	962.62	38.38	0.989
Z50_300_5_60	0.6891	1416.63	46.77	0.989
Z50_400_5_60	0.7247	1364.20	100.04	0.994
Z50_500_5_60	0.6964	1265.27	50.85	0.988
Z50_600_5_60	0.6400	1289.66	82.01	0.993
Z50_700_5_60	0.6846	1385.63	45.37	0.993

5.2.4 DA yöntemi ile mikro gözenek analizi



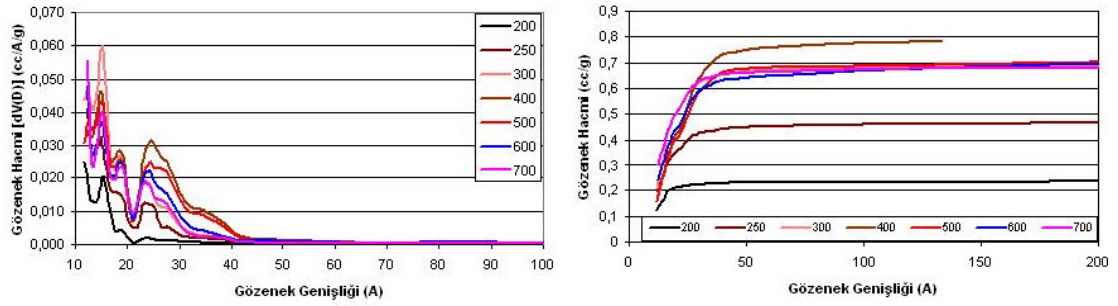
Şekil 5.12: Farklı Aktivasyon Ortam Sıcaklıkları Uygulanarak Üretilen Aktif Karbon Numunelerinin DA Yöntemine Göre Gözenek Boyut Dağılımı

Bu yöntem ile elde edilen sonuçlar ve gözenek boyut dağılımı Tablo 5.11 ve Şekil 5.12'de görülmektedir. Tabloda verilen gözenek çapı (mode) değeri, gözenek boyut dağılımı grafiğindeki pik noktasının meydana geldiği gözenek açıklığını ifade etmektedir. Buna göre, 400 – 500°C'a kadar, başlangıç sıcaklıktan itibaren gelişen özellikle mikro gözenekli yapının gözenek genişlemesi doğrultusunda davranım gösterdiği, 500°C'dan sonra ise özellikle 700°C'da oluşan aktif karbon numunesinin hem gözenek hacmi olarak hem de içerdiği mikro gözeneklerin boyutu olarak daha mikro bir yapı davranımı göstermektedir. 300°C ve 700°C'daki numune özellikleri karşılaştırıldığında, 700°C'da daha küçük gözenekli bir ürünün oluştuğu açıkça görülmektedir.

Tablo 5.11: DA Yöntemine Göre N₂ İzoterm Verilerinden Elde Edilen Sonuçlar

Numune	E kJ/mol	n üstel sabit	V _{mikro} Cm ³ /g	Gözenek Çapı (Mode) Å
Z50_200_5_60	5.67	1.4	0.25	15.40
Z50_250_5_60	4.30	1.0	0.56	16.00
Z50_300_5_60	3.86	1.0	0.83	16.60
Z50_400_5_60	3.27	1.0	0.85	17.60
Z50_500_5_60	3.54	1.0	0.76	17.20
Z50_600_5_60	3.95	1.0	0.76	16.60
Z50_700_5_60	4.52	1.0	0.79	15.80

5.2.5 DFT veya Monte Carlo (MC) yöntemi



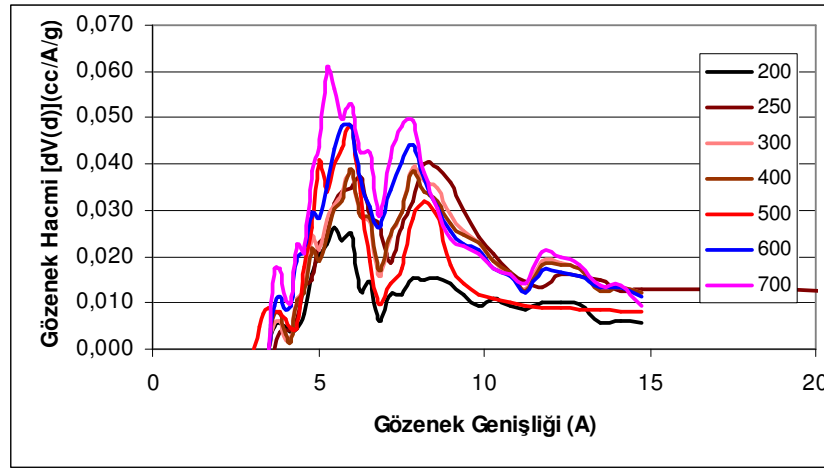
Şekil 5.13: 7 Farklı Aktivasyon Sıcaklıklarında Elde Edilmiş Olan Numunelerin DFT Yöntemine Göre Gözenek Boyut Dağılımı ve Kümülatif Gözenek Hacmi Gelişimi

Azot verileri için -196°C 'de karbon üzerine oluklu (slit) gözenek yapısı için geliştirilmiş NLDFT denge modeli uygulanarak elde edilen DFT sonuçlarına göre çizilmiş olan gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi grafikleri Şekil 5.13 de görülmektedir. Şekil incelendiğinde, numunelerin 200 Å'a kadar olan gözenek boyutları için, 30-40 Å gözenek açıklığından itibaren önemli bir gözenek genişliğine sahip olmadıkları, gerek gözenek boyut dağılımı gerekse de kümülatif gözenek hacmi verilerinden açıkça görülmektedir. Grafik incelendiğinde, 300 ve 700°C 'da elde edilen numunelerin gözenek boyut dağılımlarının çok büyük benzerlik gösterdiği, arada kalan sıcaklıklarda ise daha büyük gözenek dağılımı verecek şekilde sıcaklığın gözenek dağılımını etkilediği görülmektedir.

DTF verilerinden elde edilen gözenek hacimleri Tablo 5.12'da verilmektedir. Sonuçlardan düşük sıcaklıkta öncelikle mikro gözenek gelişiminin meydana geldiği (mezo gözenek yok denecek kadar az) sonrasında 400°C 'a kadar mikro gözenek gelişimi ile birlikte mezo gözenekli yapıların en yüksek değere ulaştığı (özellikle 300- 400°C aralığında), bu sıcaklıktan sonra ise mezo gözenekli yapının artan sıcaklık ile azaldığı açık bir şekilde görülmektedir. 500°C 'ın üzerindeki sıcaklıklarda özellikle çok küçük mikro gözenekli yapının oluştuğu veya böyle bir yapı oluşturacak şekilde daha önce oluşmuş olan gözeneklerin daraldığı görülmektedir. Toplam hacim azalışı (yüksek sıcaklıkta) yeni gözeneklerin oluşmasından ziyade daralmanın gerçekleştiği ifade ediyor olabilir.

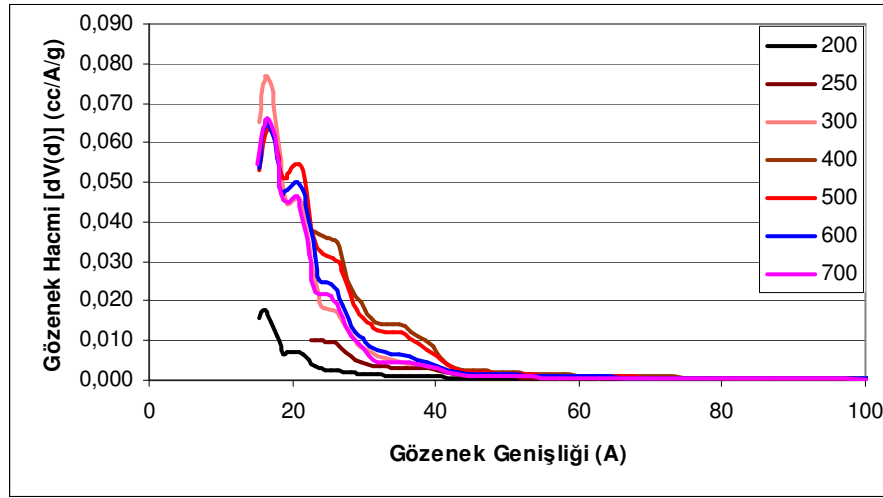
Tablo 5.12: DFT ve MC Yöntemine Göre Elde Edilen Sonuçlar

Numune	DFT			MC	
	V _{mikro} cm ³ /g	V _{mezo} cm ³ /g	V _{toplam} cm ³ /g	V _{Ultra_mikro} cm ³ /g	V _{süper_mikro} cm ³ /g
Z50_200_5_60	0.2109	0.0267	0.2376	0.0664	0.0575
Z50_250_5_60	0.3623	0.1113	0.4691	0.1219	0.1066
Z50_300_5_60	0.5106	0.1752	0.6857	0.1151	0.1141
Z50_400_5_60	0.4269	0.3560	0.7829	0.1122	0.1109
Z50_500_5_60	0.4153	0.3011	0.7099	0.1172	0.0677
Z50_600_5_60	0.4542	0.2615	0.7086	0.1522	0.1046
Z50_700_5_60	0.5088	0.1717	0.6805	0.1858	0.1104

**Şekil 5.14:** Farklı Aktivasyon Sıcaklıklarında Elde Edilmiş Olan Numunelerin Monte Carlo Simülasyon Yöntemine Göre Mikro Gözenek Boyut Dağılımı Gelişimi

Şekil 5.14'de CO₂ izoterm verilerine Monte Carlo Simülasyon yönteminin uygulanması sonucu elde edilen gözenek boyut dağılımı grafiği görülmektedir. Şekil incelendiğinde artan aktivasyon sıcaklığıyla birlikte piklerin daha belirginleştiği görülmektedir. Düşük aktivasyon sıcaklıklarında 3 A, 5-6 A , 8 A ve 12 A değerlerinde yayvan pikler görülürken aktivasyon sıcaklığı arttırıldıkça benzer gözenek genişliklerinde daha belirgin piklerin oluştuğu belirlenmiştir. 300°C ve 700°C'da üretilen aktif karbon numunelerinin 10 A değerinin altında çok farklı bir gözenek boyut dağılımı verdikleri açıkça görülmektedir. Daha önceki bölümlerde ortaya çıkan bu iki numunenin gözenek boyut dağılımdaki benzerlik, özellikle ultra mikro gözenek bölgesi için doğru değildir ve 700°C'da üretilen aktif karbon daha küçük mikro gözenekli yapı dağılımı bakımından daha zengindir. Tablo 5.12'da MC yöntemiyle CO₂ verilerinden elde edilen ultra mikro gözenek hacim verilerinin 300-500°C aralığında önemli ölçüde değişmediğini 500°C'ın üzerinde ise önemli bir artışa neden olduğunu göstermektedir. Bu da yapının daha küçük mikro gözeneklerden oluştuğunun bir göstergesidir.

5.2.6 BJH yöntemi



Şekil 5.15: Farklı Aktivasyon Sıcaklıklarında Elde Edilmiş Olan Numunelerin BJH Yöntemine Göre Belirlenmiş Gözenek Boyut Dağılımı Gelişimi

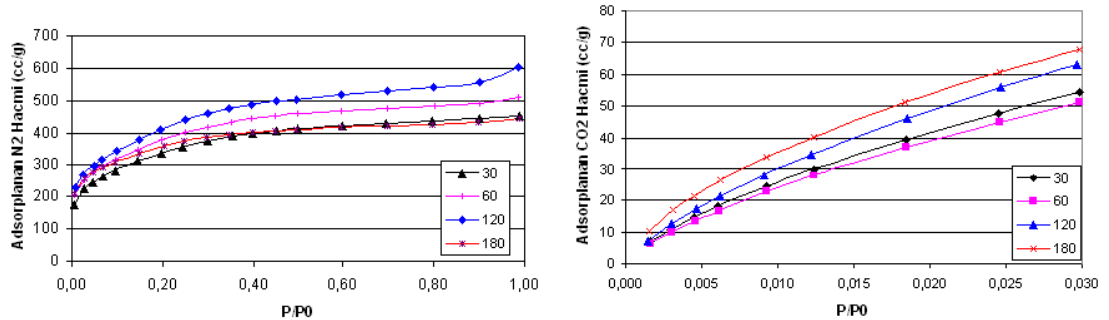
BJH yöntemi genellikle mezo ve makro gözenekli malzemelerin gözenek yapısının belirlenmesi amacıyla uygulanması tercih edilen bir yöntemdir. N₂ desorpsiyon verilerine bu yöntemin uygulanması ile elde edilen gözenek boyut dağılımı grafiği Şekil 5.15’de görülmektedir. Grafikin incelendiğinde, özellikle 400°C ve 500°C’da üretilen aktif karbon numunelerinin 25 Å üzerinde geniş sayılabilecek pik aralığı gösterdiği, bu da bu numunelerde mezo gözenekli yapıların mevcudiyetinin göreceli olarak diğerlerine göre daha fazla olduğunu göstermektedir. 300°C ve 700°C’deki numunelerin BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımları karşılaştırıldığında, her iki numunenin de aynı davranımı gösterdikleri açıkça görülmektedir.

Sıcaklık etkisi ile ilgili olarak farklı yöntemler ile gerçekleştirilen değerlendirme ve karşılaştırmalar sonucunda, gözenek gelişiminin 200°C’den itibaren mikro gözenek boyutunda meydana geldiği söylenebilir. Daha sonra sıcaklık artışının 250°C’a çıkarılması mikro gözenek gelişimini yaklaşık 2 kat artırmış ve bu aşamada daha büyük gözenekli yapılar da (mezo ve büyük boyutlu mikro gözenekler) oluşmuştur. 300°C’da mikro gözenek gelişimi neredeyse en üst seviyeye çıkmış ve bu sıcaklıkta gözeneklilik ve yüzey alan önemli ölçüde gelişmiştir. Daha sonra sıcaklığın 500°C’a kadar artırılması mikro gözenekliliği olumsuz yönde etkilerken, özellikle gözenek genişlemesine neden olacak şekilde mezo gözenek yapı gelişimini ve daha büyük mikro gözenek oluşumunu destekleyen yönde bir davranım göstermiştir. Azalan mikro gözenek ve/veya daha fazla büyüyen gözeneklilik sonucu olarak yüzey alanda

azalma olmuştur. 500°C'ın üzerindeki sıcaklıklarda (özellikle 700°C'de), yüksek sıcaklık nedeniyle malzemede meydana gelen büzülme ile mikro gözeneklilik gelişmiş ve mezo gözenek yapı önemli ölçüde azalmıştır. Ultra mikro gözenek aralığı hariç 300°C ve 700°C'da üretilen aktif karbon numuneleri gözenek boyut hacim ve dağılımı olarak çok benzer davranım göstermiştir. Ancak aynı durum, ultra mikro gözenek boyut dağılımı için gözlenmemiştir. 700°C'da daha fazla miktarda ve daha düşük ultra mikro gözenekli yapı oluşumu söz konusudur. Ağaç odunu ile yapılan bir çalışmada [38]; sıcaklığın karbon yapısındaki etkileri incelenmiştir. Odun yapısındaki amorf bölgenin mikro gözenek oluşturduğu, kristalin bölgenin ise karışık gözenek yapısı oluşturdu ifade edilmektedir. Kristalin bölgede sıcaklık ve asit oranı ile değişim gösterebilen yapı büyük oranda mezo yapıdadır. Farklı sıcaklıklarda gözlenen bu gözenek boyut hacim ve dağılım değişimleri, fosforik asit ile muamele edilmiş zeytin çekirdeğinin, farklı sıcaklıklarda gösterdikleri amorf ve kristalin yapı davranımından kaynaklanmış olabilir. Bu durum daha ayrıntılı bir şekilde incelenmelidir.

5.3. Aktivasyon Süresinin Etkisi

Aktive edilen ortam sıcaklığında kalma süresi, aktif karbon gözenek gelişimini etkileyen önemli faktörlerden birisidir. Bu etkinin incelenmesi amacıyla, %50'lik H_3PO_4 çözeltisi ile impregne edilen zeytin çekirdeği numunesi, 5°C/dak ısıtma hızı ile 300 cc/dak N_2 gaz akımında 500°C'da 30, 60, 120 ve 180 dakika kalma sürelerinde aktive edilmiştir. Elde edilen ve karakterizasyon işlemi için hazır hale getirilen numunelerin yüzey alan ve gözenek boyut ve dağılımı gelişiminin belirlenmesi amacıyla azot ve CO_2 adsorpsiyon verileri elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 5.16'da verilmiştir.



Şekil 5.16: Farklı Aktivasyon Süreleri Uygulanarak Elde Edilen Aktif Karbon Numunelerinin N_2 ve CO_2 İzotermi

Şekil 5.16'deki N_2 izotermi incelendiğinde, aktivasyon işleminde belirli bir sıcaklık ortamında kalma süresi olarak ilk 30 dakika içerisinde önemli bir gözenek gelişimi gösterdiği, sonraki 30 dakika içerisinde gözenek gelişimi yapıda az da olsa gözenek genişlemesine neden olduğu, sonraki 60 dakikalık sürede gözenek hacminin gözeneklerin belirgin bir şekilde genişlemesi ile daha büyük boyutlu gözeneklerin oluşmasına neden olduğu görülmektedir. 120 dakika sonunda yeterince genişleyen ve gözenek hacmi artarak belirli bir değere ulaşan numunede, bu süreden sonra gözeneklerin ilave kalma süresi ve yüksek sıcaklığa daha uzun süre maruz kalması nedeniyle meydana gelen büzülme ve/veya yapısal olarak çökmeler (belki de ölü gözenek oluşturacak şekilde gözenek kapanmaları) sonucu önemli ölçüde azaldığı açıkça görülmektedir. Bu azalma ile birlikte yapı daha mikro gözenekçe zengin bir izoterm davranımı göstermiştir. İzoterm görüntüleri, Langmuir izotermi olarak da bilinen Tip I ile uymakla birlikte izoterm dönüm noktası çok düşük p/p_0 değerinde olmadığından çok düşük mikro gözenekli yapı (ultra mikro gözenek) davranımı göstermeyip, gözeneklerin daha büyük mikro gözenek (süper mikro gözenek) ve/veya mezo gözenek davranımı gösterdiği görülmektedir. Platonun nispeten daha yüksek p/p_0 değerlerinde oluşması, malzemenin mikro gözenekli olmadığı anlamına gelmez, ancak oluşan mikro gözenek yapının daha büyük mikro ve mezo gözenekten ibaret olduğunu gösterir. Benzer izoterm literatürde farklı çalışmacılar tarafından da gözlenmiş ve yapı süper mikro ve mezo olarak tanımlanmıştır [59]. CO_2 adsorpsiyon verilerinin çok daha düşük gözenek hacimlerine ait (özellikle ultra mikro ve mikro gözenek hacimleri hakkında) bilgileri açığa çıkarmak amacıyla uygulandığı dikkate alınarak [61] bu izotermi incelendiğinde, başlangıç 30 dakika içerisinde bu tip yapıların öncelikli olarak oluştuğu görülmektedir. Sonraki 30 dakikada muhtemelen oluşan mikro gözeneklerin genişlemesi sonucu az da olsa mikro gözenekli yapı miktarı azalmıştır. 60 dakikalık kalma süresinden sonraki 60 dakikada yeniden bir mikro yapı gelişimi görülmüş ve bu gelişim sonraki 60 dakikalık sürede gözeneklerde meydana gelen çökme ve büzülmeler ile geniş gözeneklerin muhtemelen daralmaları sonucu artmaya devam etmiş gibi bir görüntü vermektedir. Bu durum, belirli bir aktivasyon sıcaklığında kalma süresinin gözenek boyut ve dağılımını önemli ölçüde etkilediğini açık bir şekilde göstermektedir.

Süre artışına bağlı olarak meydana gelen gözenek hacim artışı, zamana bağlı olarak gözenek miktarının ve gözenek yapısının genişlemesi ve daha sonrada oluşan

gözeneklerin belirli bir süreden sonra bu gelişimini tamamlayıp, ilave süre ile gözeneklerde çökmeler olması ve/veya ölü gözenekler oluşacak şekilde bağlantı kanallarının kapanması nedeniyle gözlenebilmektedir. Gözenek gelişimleri ile ilgili ayrıntılı bulguların elde edilebilmesi için ilgili izoterm Bölüm 3’de belirtilen yöntemlere göre incelenmiş ve yapısal değişimler belirlenmiştir. Yapılan inceleme ve hesaplamalardan sonra elde edilen genel sonuçlar Tablo 5.13’de görülmektedir.

Tablo 5.13: Aktivasyon Ortam Sıcaklığında Kalma Süresinin Yüzey Alan ve Gözenek Gelişimine Etkisi

Numune	BET Yüzey Alan (m ² /g)	STSA (m ² /g)	V _{mikro} (t _{plot}) (cm ³ /g)	V _{mezo} * (cm ³ /g)	V _{mikro} (DR _{N₂}) (cm ³ /g)	V _{toplam} (p/p ₀ =0.95) (cm ³ /g)	Ortalama Gözenek Açıklığı** (Å)	V _{mikro} (DR _{CO₂}) (cm ³ /g)
Z50_500_5_30	1202.27	391.33	0.6246	0.171	0.523	0.6940	23.34	0.246
Z50_500_5_60	1316.12	551.32	0.6964	0.204	0.571	0.7754	23.98	0.236
Z50_500_5_120	1456.30	429.66	0.7172	0.278	0.624	0.9019	25.68	0.283
Z50_500_5_180	1272.21	257.58	0.6185	0.116	0.566	0.6820	21.72	0.278

* : Azot gazı adsorpsiyon verilerinden elde edilen p/p₀=0.95 deki toplam gözenek hacminden DR yöntemiyle belirlenen mikro gözenek hacminin çıkarılması ile elde edilmiştir. (V_{mezo}=V_{toplam} (P/P₀=0.95) – V_{mikro} (DR yöntemi))

** : $4 V_{Toplam} / S_{BET}$ ile hesaplanmıştır.

Tablo 5.13’deki genel sonuçlar incelendiğinde, sürenin 30 dakikadan başlayıp 120 dakikaya kadar olan gelişimi içerisinde yüzey alanının 1202 m²/g değerinden 1456 m²/g değerine çıktığı, bu süreçte toplam, mikro ve mezo gözenek gelişiminin devam ettiği açıkça görülmektedir. 120. dakikaya kadar gözenek gelişimini genişlemeye neden olacak şekilde geliştiği, ortalama gözenek genişliği verisinden açıkça görülmektedir. Ancak bu süreden sonra gözeneklerde kapanma, çökme veya daralma olayları nedeniyle önemli bir gözenek hacim (özellikle mezo gözenek yapısında) ve yüzey alan azalması meydana geldiği açıkça görülmektedir. Bütün numuneler için V_{mikro}/V_{toplam} oranı incelendiğinde, 30 dakika süre sonunda bu oranın 30 dakikada %75 iken; 120 dakikada %69’a düşmüştür. Bu oranın aktivasyon süresinin 180 dakikaya çıkarılması durumunda %82 gibi en yüksek değere sahip olması dikkat çekicidir. 180 dakikalık aktivasyon süresine çıkılması durumunda, mikro ve toplam gözenek hacmi azalırken, V_{mikro}/V_{toplam} oranı artmıştır. Bu da aktivasyon süresince 120 ile 180 dakika arasında gözenek gelişiminin azaldığı fakat bu azalmanın daha ziyade mezo yapıda gerçekleştiğini göstermektedir.

Süreye bağlı olarak gelişim gösteren toplam yüzey alan ve gözenek hacmi kadar, gözeneklerde meydana gelen olası gözenek boyut değişikliklerinin, varsa gözlenen

mikro, mezo ve makro gözenek gelişimlerinin ortaya çıkarılması büyük önem arz etmektedir. Bunun için elde edilen N₂ ve CO₂ izotermeleri, Bölüm 3 de anlatılan çeşitli yöntemler uygulanarak irdelenmiş ve uygulanan yöntemlere bağlı olarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

5.3.1 DR yöntemi ile mikro gözenek analizi

Mikro gözenek yapısının aydınlatılması ve sürenin mikro gözenek yapısı üzerinde ne gibi etkiler meydana getirdiğini ortaya koymak amacıyla, izoterm verilerine DR yöntemi N₂ verileri için $P/P_0 < 0.20$ (lineer olduğu bölge alınmıştır, lineerliğin bozulduğu yüksek P/P_0 değerleri gerektiğinde analizde kullanılmamıştır) ve CO₂ verileri için ise $P/P_0 < 0.03$ veri aralığında uygulanmıştır. Bu yöntemin uygulanması ile elde edilen sonuçlar Tablo 5.14’de verilmiştir.

Tablo 5.14: DR Yöntemine Göre N₂ ve CO₂ İzoterm Verilerinden Elde Edilen Mikro Gözeneklilik Sonuçları

Numune	N ₂				CO ₂				Süper Mikro Gözenek* cm ³ /g
	V _{mikro} cm ³ /g	S _{mikro} m ² /g	Ortalama Gözenek Genişliği (A)	Ads. Enerjisi kJ/mol	V _{mikro} cm ³ /g	S _{mikro} m ² /g	Ortalama Gözenek Genişliği (A)	Ads. Enerjisi kJ/mol	
Z50_500_5_30	0.523	1467.35	28.92	8.99	0.246	738.60	14.93	17.42	0.277
Z50_500_5_60	0.571	1601.69	27.52	9.45	0.236	707.10	15.06	17.26	0.335
Z50_500_5_120	0.624	1750.86	28.04	9.28	0.283	849.90	14.86	17.49	0.341
Z50_500_5_180	0.566	1588.80	27.04	9.62	0.278	834.54	14.02	18.55	0.288

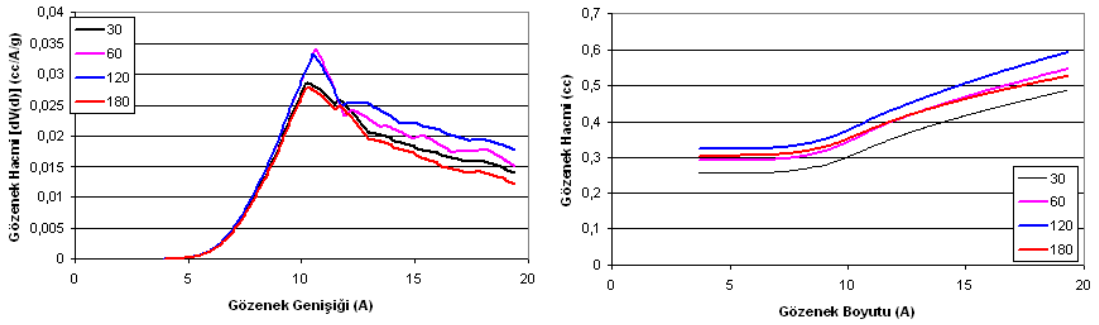
* : Bu değer, DR yöntemiyle N₂ verilerinden elde edilen mikro gözenek hacmi ile CO₂ verilerinden elde edilen mikro gözenek hacmi arasındaki farkı göstermektedir.

Tablo 5.14’deki veriler incelendiğinde, N₂ verilerinden elde edilen mikro gözenek hacmi ile CO₂ verileri ile elde edilen sonuçlar önemli ölçüde farklılıklar göstermektedir. Bu durum, aktivasyon işlemi ile elde edilmiş olan numunelerin belirli bir mikro gözenek aralığına sahip olmayıp, ultra mikro, mikro ve süper mikro olarak adlandırılan mikro gözenek yapılarının mevcudiyetini göstermektedir [59]. Literatürde süper mikro gözenek hacminin DR yöntemiyle N₂ ve CO₂ verilerinden elde edilen V_{mikro} değerleri arasındaki farka eşit olduğu ifade edilmektedir [61]. Buna göre, mevcut numunelerin önemli ölçüde süper mikro gözenek içerdiği görülmektedir. Toplam mikro gözenek içerisinde süper mikro gözenek yapı %50’den daha fazlasını teşkil etmektedir. Bu yapının varlığı, mezo gözenek yapısının da

muhtemel bir işaretçisi olarak algılanabilir. N₂ verilerinin CO₂ verilerinden daha yüksek değerlere sahip olması, elde edilen gözenek yapısının tüm numuneler için geniş ve heterojen olduğunu göstermektedir [56].

N₂ izoterminden DR yöntemiyle hesaplanan mikro gözenek hacmi, ilk 30 dakikada önemli ölçüde gelişmiştir. Daha sonra 120 dakikaya kadar da toplam mikro gözenek hacminde artış olmuş, sonraki 60 dakika içerisinde ise mikro gözenek yapı gelişimi olumsuz yönde etkilenmiştir. CO₂ verileri ile hesaplanan düşük gözenek açıklığına sahip gözeneklerin de ilk 30 dakikada geliştiği, sonraki 30 dakikada önemli bir değişiklik göstermediği, 120. dakikada ise artış gösterdiği görülmektedir. 60. dakikadan sonra meydana gelen gözenek gelişimi yeni mikro gözeneklerin oluşması şeklinde bir davranım gösterdiğini ifade etmektedir. 120 dakikadan sonra ise yeni bir oluşum olmadığı görülür.

5.3.2 HK yöntemi ile mikro gözenek analizi



Şekil 5.17: HK Yöntemine Göre Elde Edilen Mikro Gözenek Boyut Dağılımı ve Kümülatif Gözenek Hacimlerinin Aktivasyon Süresi ile Değişimi

HK yöntemi özellikle aktif karbon gibi oluklu (slit) yapıya sahip gözenekler içeren malzemelerin mikro gözenek yapısının belirlenmesi için uygulanan bir yöntemdir. Bu yöntem uygulanarak elde edilen aktivasyon ortam sıcaklığına bağlı gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacim değişimleri Şekil 5.17’de görülmektedir. Buradan, 20 A’a kadar olan toplam mikro gözenek hacminin 120. dakikaya kadar arttığı, bu kalma süresinden sonra azaldığı açıkça görülmektedir. 30 ve 180 dakika aktivasyona tabi tutulan numunelerde gözenek genişliği, 10.375 A değerinde pik yaparken; 60 ve 120 dakika aktivasyon süresinde 10.625 A değerinde pik yapmıştır. Bu durum, 30 dakikadan itibaren başlayan gözenek genişlemesinin 60 dakikaya kadar devam ettiğini gösterir.

Mikro gözeneklilik kendi içerisinde ultra mikro gözenek (< 8 Å), mikro gözenek (8 – 14 Å) ve süper mikro gözenek (14 – 20 Å) bölgelerine ayrılmış olmaları nedeniyle, HK yöntemine göre belirlenen kümülatif gözenek hacmi verilerinden bu bilgiler elde edilmiş ve sonuçlar Tablo 5.15’de gösterilmiştir. Ultra mikro gözenek gelişiminin 30. dakikada önemli ölçüde geliştiği, 120. dakikaya kadar gelişmeye devam ettiği, 120. dakikadan sonra az da olsa azaldığı görülmektedir. Buna göre aktivasyon süre artışı ultra mikro gözenek gelişimini olumsuz etkilememektedir. Süper mikro ve mikro gözenek hacmi aralıklarında ise süreye bağlı olarak çok önemli bir değişim olmadığı, 120. dakikadan sonra azalma eğilimi gösterdiği görülür. Bu değerler incelendiğinde, ultra mikro gözenek hacminin toplam mikro gözenek hacmine oranının en yüksek; süper mikro gözenek hacminin ise toplam gözenek hacmine oranının en düşük olduğu değerler 180 dakika olduğu görülür. Bu durum, 180 dakikalık aktivasyon süresine sahip numunenin en dar mikro gözenek hac

mine sahip olduğunun bir göstergesidir. 60 ve 120 dakikalık aktivasyon sürelerinde süper mikro gözenek hacminin toplam mikro gözenek hacmine oranı en yüksek değerlere sahiptir. Bu durum da, yine bu aktivasyon sürelerindeki gözenek genişlemesini açıkça göstermektedir.

Tablo 5.15: HK Yöntemiyle N₂ Adsorpsiyon İzotermi Verilerinden Elde Edilen Mikro Gözenek Hacim Değerleri

Numune	V _{ultra_mikro} cm ³ /g	V _{mikro} Cm ³ /g	V _{süper_mikro} cm ³ /g	V _{toplam_mikro} cm ³ /g
Z50_500_5_30	0.2653	0.1335	0.0886	0.4874
Z50_500_5_60	0.3044	0.1442	0.0973	0.5459
Z50_500_5_120	0.3366	0.1481	0.1077	0.5924
Z50_500_5_180	0.3169	0.1288	0.0802	0.5259

5.3.3 t-plot yöntemi ile mikro gözenek analizi

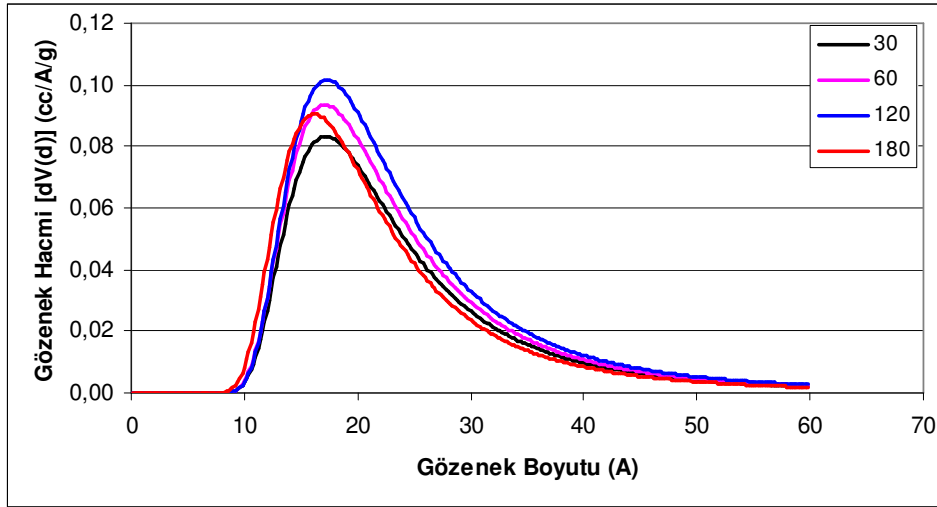
Bölüm 3’de belirtildiği üzere, bu yöntem ile özellikle mikro gözenek hacim değerleri elde edilmektedir. Bu yöntem, uygulanarak yapılan hesaplamalarda t değerleri Halsey yöntemi esas alınarak belirlenmiştir. Bu yöntem uygulanarak elde edilen sonuçlar, Tablo 5.16’de görülmektedir. t-plot yöntemi ile elde edilen mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek yüzey alanı değerleri incelendiğinde, mikro gözenekli yapının 60. dakikada önemli ölçüde geliştiği, bundan sonra 120. dakikaya kadar oluşan bu gözeneklerin genişlediği ve çok az miktara belki de yeni mikro

gözeneklerin oluştuğu, 120. dakikadan itibaren ise mikro gözenek hacminin azaldığı görülür. 120. dakikadan sonra meydana gelen STSA değerindeki azalma, bu süreden sonra genişlemenin yerini gözeneklerin daralması veya olası çökmeler nedeniyle büyük gözeneklerin yerine daha küçük gözeneklerin meydana geldiğini gösterir. Bu zaman aralığında, mikro gözenek hacminin de azalmış olması, burada meydana gelen olayın sadece büyük gözeneklerin daralması şeklinde gerçekleşmeyip, uzun süreyle yüksek sıcaklığa maruz kalan numunenin gözeneklerinin çökme gibi unsurlar ile kapalı gözenekler oluşturması veya bu gözeneklerin yanarak ortadan kaybolması ile izah edilebilir.

Tablo 5.16: t-plot Yöntemine Göre N₂ İzoterm Verilerinden Elde Edilen Sonuçlar

Numune	V _{mikro} Cm ³ /g	S _{mikro} m ² /g	S _{ext} m ² /g	R ²
Z50_500_5_30	0.6246	1153.46	48.81	0.9900
Z50_500_5_60	0.6964	1265.27	50.85	0.9887
Z50_500_5_120	0.7172	1341.71	114.59	0.9900
Z50_500_5_180	0.6185	1230.45	41.77	0.9921

5.3.4 DA yöntemi ile mikro gözenek analizi



Şekil 5.18: Farklı Aktivasyon Sürelerinde Tutularak Üretilen Aktif Karbon Numunelerinin DA Yöntemine Göre Gözenek Boyut Dağılımı

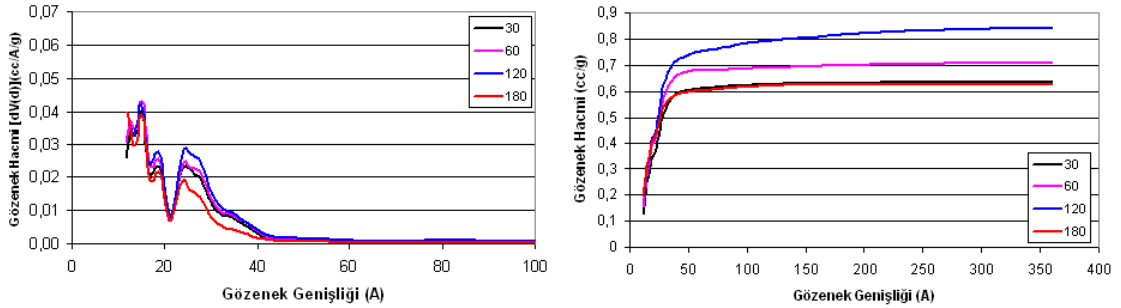
Bu yöntem ile elde edilen sonuçlar ve gözenek boyut dağılımı Tablo 5.17 ve Şekil 5.18'de görülmektedir. Tabloda verilen gözenek çapı (mode) değeri, gözenek boyut dağılımı grafiğindeki pik noktasının meydana geldiği gözenek açıklığını ifade etmektedir. Bu sonuçlara göre, 60 A gözenek boyutuna kadar olan ortalama gözenekliliğin 120. dakikaya kadar 17.2 A değerinde pik verdiği, süre ile gözenek

hacminin, daha büyük bir gözenek boyut dağılımı verecek şekilde genişlediği ve bu genişlemenin de özellikle 60. ve 120. dakikalar için 17 A'un üzerindeki boyutlarda gerçekleştiği, şekil 5.17 de açık bir şekilde görülmektedir. Artan süre ile gözenek hacminin arttığı Tablo 5.16'da teyit edilmektedir. 180. dakika süre ile gerçekleştirilen aktivasyon sonucunda, gözeneklerdeki daralma gerek pik noktasının daha düşük değerleri kayması ile gerekse de mevcut pikin genişliğinin daralması ile gözlenebilir. Gözenek boyutundaki bu daralma ile birlikte toplam gözenek hacmi de azalmıştır.

Tablo 5.17: DA Yöntemine Göre N₂ İzoterm Verilerinden Elde Edilen Sonuçlar

Numune	E kJ/mol	n üstel sabit	V _{mikro} Cm ³ /g	Gözenek Çapı (Mode) A
Z50_500_5_30	3.51	1.0	0.678	17.20
Z50_500_5_60	3.54	1.0	0.759	17.20
Z50_500_5_120	3.43	1.1	0.834	17.20
Z50_500_5_180	4.20	1.0	0.694	16.20

5.3.5 DFT veya Monte Carlo (MC) yöntemi



Şekil 5.19 Farklı Aktivasyon Süreleriyle Elde Edilmiş Olan Numunelerin DFT Yöntemine Göre Gözenek Boyut Dağılımı ve Kümülatif Gözenek Hacmi Gelişimi

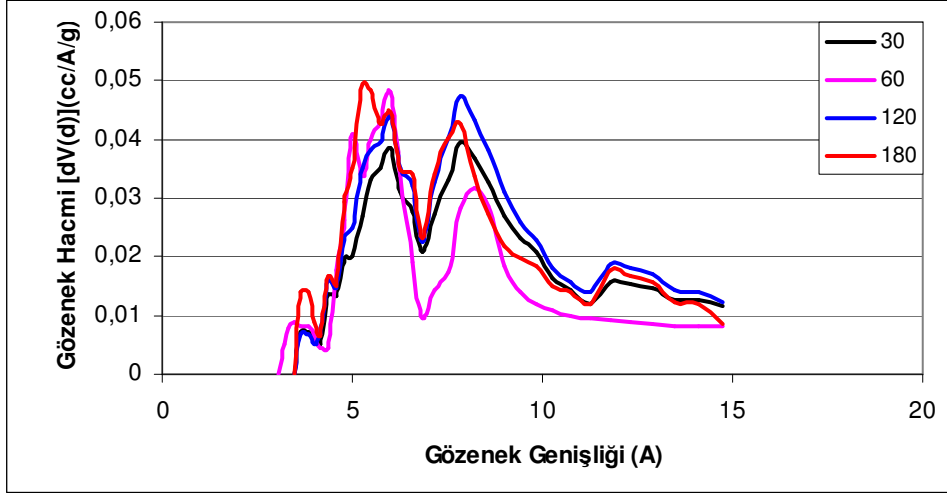
Azot verileri için -196 °C'de karbon üzerine oluklu (slit) gözenek yapısı için geliştirilmiş NLDFT denge modeli uygulanarak elde edilen DFT sonuçlarına göre çizilmiş olan gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi grafikleri Şekil 5.19'da görülmektedir. Şekil incelendiğinde, numunelerin 100 A'a kadar olan gözenek boyutları için, 40 A gözenek açıklığından itibaren önemli bir gözenek genişliğine sahip olmadıkları (120 dakika hariç), gerek gözenek boyut dağılımı gerekse de kümülatif gözenek hacmi verilerinden açıkça görülmektedir. 120 dakika aktivasyon süresi için özellikle kümülatif gözenek hacmi grafiğinden gözenek hacminin 250 A değerine kadar belirli bir eğimle gözenek hacmi artışı olduğu görülmektedir. Bu da yapıdaki gözenek genişlemesinin ne boyutlara vardığının bir

göstergesidir. 180 dakika süre ile gerçekleştirilen numunedeki gözenek daralmasının özellikle 25 A bölgesinde gerçekleştiği açık bir şekilde belli olmaktadır.

DTF verilerinden elde edilen gözenek hacimleri Tablo 5.18’de verilmektedir. Sonuçlardan ilk 30 dakika içerisinde tamamlanamamış bir mikro gözenek oluşumu olduğu, sonraki 30 dakikalık süre içerisinde gerek mikro gerekse de mezo gözenekliliğin arttığı, 120. dakikada özellikle mezo gözenek yapısının gözenek genişlemesini gösterecek şekilde arttığı, bununla birlikte mikro gözenek hacim değerinin de artış gösterdiği görülmektedir. Bu durum 120. dakikaya kadar gözenek oluşumunun devam ettiğinin bir göstergesidir. Yani 60. dakikadan itibaren sadece bir gözenek genişlemesi değil, süreye bağlı olarak devam eden olası reaksiyonlar nedeniyle yeni gözeneklerin oluşumu da söz konusudur (mezo gözenek hacmiyle birlikte mikro gözenek hacmi de artmıştır). 180. dakikada mikro gözenek hacmi hemen hemen değişmez iken, mezo ve toplam gözenek hacminde önemli bir azalma meydana gelmiştir. Bu da 180. dakikada yeni gözenek oluşumu meydana gelmediği, bilakis mevcut oluşmuş olan büyük boyutlu gözeneklerin önemli ölçüde ortadan kaybolduğunu göstermektedir. Bu yok oluş, tam olarak gözenek daralması ile ifade edilememektedir zira o şekilde meydana gelmiş olsaydı mikro gözenek hacimlerinde artış beklenirdi. Fakat yapıda meydana gelen az miktardaki daralma ultra mikro gözenekliliğin artışından söylenebilir. Büyük gözenekliliğin ortadan kaybolması, bu gözeneklerin yüksek sıcaklıkta uzun süre kalması sonucu daha önce oluşan fosfat bağlarının stabiliteelerini kaybetmesi sonucu parçalanmasından kaynaklanabilecek yapısal çökmeler ile veya bu gözenekleri oluşturan organik yapının buharlaşarak ortadan kaybolması ile izah edilebilir.

Tablo 5.18: DFT ve MC Yöntemine Göre Elde Edilen Sonuçlar

Numune	DFT			MC	
	V_{mikro} cm^3/g	V_{mezo} cm^3/g	V_{toplam} cm^3/g	$V_{\text{Ultra_mikro}}$ Cm^3/g	$V_{\text{süper_mikro}}$ Cm^3/g
Z50_500_5_30	0.3585	0.2764	0.6349	0.1213	0.1015
Z50_500_5_60	0.4088	0.3011	0.7099	0.1172	0.0677
Z50_500_5_120	0.4310	0.4116	0.8426	0.1423	0.1161
Z50_500_5_180	0.4204	0.2061	0.6265	0.1532	0.0962

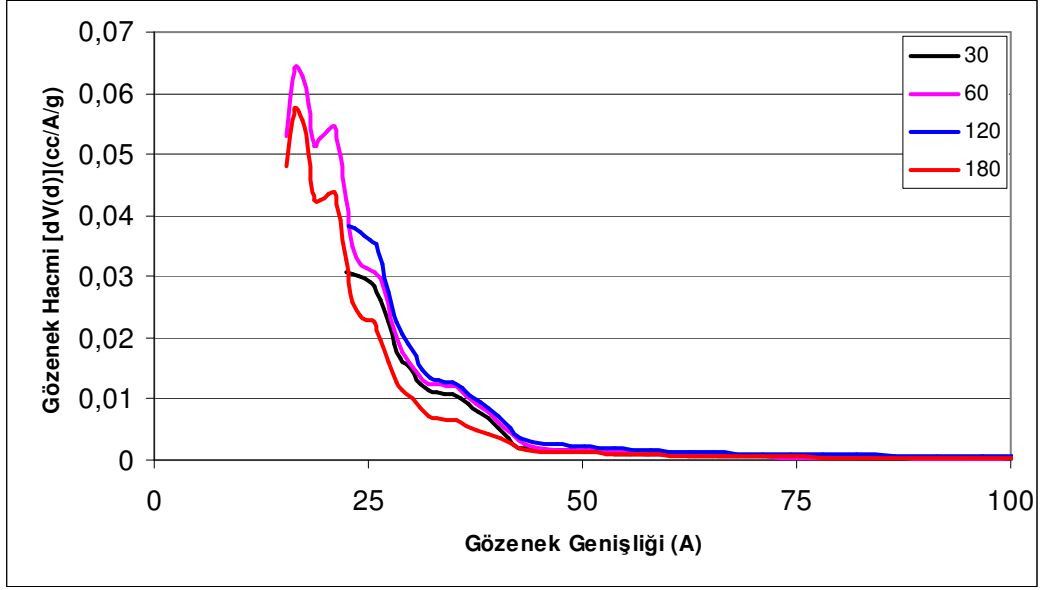


Şekil 5.20: Farklı Aktivasyon Süreleriyle Elde Edilmiş Olan Numunelerin Monte Carlo Simülasyon Yöntemine Göre Mikro Gözenek Boyut Dağılımı Gelişimi

Şekil 5.20’de CO₂ izoterm verilerine Monte Carlo Simülasyon yönteminin uygulanması sonucu elde edilen gözenek boyut dağılımı grafiği görülmektedir. Şekil incelendiğinde ilk 30 dakikalık süre içerisinde 6 Å ve 7.8 Å bölgesinde 2 belirgin keskin pik oluştuğu görülür. Sonraki 30 dakikada, 7.8 Å pikinin o bölgede daha düzgün bir dağılım verecek şekilde 8.2 Å değerine kaydığı ve bu bölgedeki gözenek hacminin azaldığı, 6 Å pik şiddetinin arttığı ve ilaveten 5 Å’da yeni bir pik oluşumu meydana geldiği açıkça görülür. Daha sonra artan süre ile (120 dakika) gözenek yapısının 60. dakika meydana gelen oluşumu 30. dakikada elde edilen gözenek boyut dağılımına benzer hale getirdiği (gözenek hacimleri artarak) görülmektedir. 180. dakikada ise, belirgin bir şekilde 3.8 Å, 5.2 Å ve 7.8 Å pikleri görülmektedir. 7.8 Å’daki pik bölgesindeki gözeneklerde azalma görülürken, 3.8 Å ve özellikle 5.2 Å bölgesindeki gözeneklerde artış görülmüştür.

5.3.6 BJH yöntemi

BJH yöntemi genellikle mezo ve makro gözenekli malzemelerin gözenek yapısının belirlenmesi amacıyla uygulanması tercih edilen bir yöntemdir. N₂ desorpsiyon verilerine bu yöntemin uygulanması ile elde edilen gözenek boyut dağılımı grafiği Şekil 5.21’de görülmektedir. Grafik incelendiğinde, 120. dakikaya kadar geniş gözenek aralığında pikler mevcut iken, 180. dakikada 25 Å üzerinde önemli bir gözenek hacmi olmadığı ve büyük gözenek aralığına sahip bölgelerde gözenek hacminde önemli ölçüde azalım meydana geldiği açıkça görülmektedir.



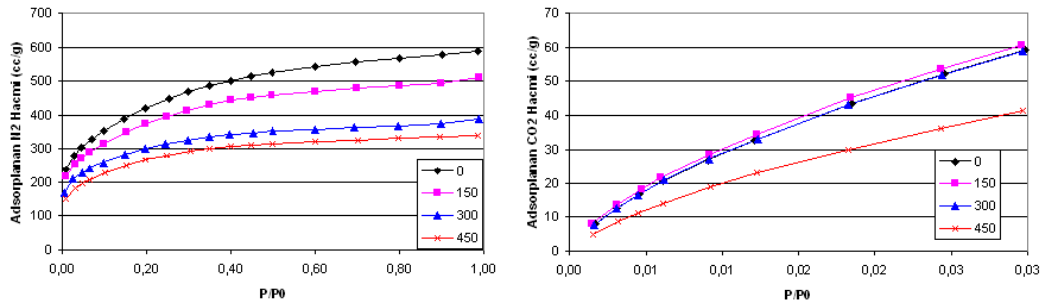
Şekil 5.21: Farklı Aktivasyon Sürelerinde Elde Edilmiş Olan Numunelerin BJH Yöntemine Göre Belirlenmiş Bözenek Boyut Dağılımı Gelişimi

N_2 ve CO_2 izotermelerine farklı yöntemler uygulanarak gerçekleştirilen, aktivasyon süresinin yüzey alan, gözenek boyut ve dağılımına etkileri ile ilgili çalışma sonucunda, süre etkisinin aktivasyon sıcaklığına bağlı olarak yapıda meydana gelebilecek farklı gözenek hacmi gelişimleri nedeniyle farklılık göstereceği, bununla birlikte $500^\circ C$ aktivasyon sıcaklığı için, şu genel bulguların ifade edilebileceği belirlenmiştir. İlk 30 dakikalık aktivasyon süresinde gözeneklilik önemli bir gelişim göstermekte ve bu aşamada tamamlanamamış bir mikro gözenek hacim oluşumu meydana geldiği belirlenmiştir. Başlangıç 30 dakika içerisinde ultra ve mikro gözenek yapıları öncelikli olarak oluşmuş ve ultra mikro gözenek yapı gelişimi, bu süreçte önemli miktarda gelişmiştir. Bu süreden sonraki 30 dakika içerisinde, yüzey alan ve mikro, mezo ve toplam gözenek hacimleri artmış olup, 60. dakikada toplam mikro gözenek gelişimi önemli ölçüde tamamlanmıştır. Bu süreden sonraki 60 dakikalık periyot içerisinde, yüzey alan ve gözenek hacimleri artış yönünde gelişmiş ve gelişen gözenek yapısı daha ziyade daha büyük gözenek boyutlarına kayacak şekilde bir gelişim göstermiştir. Toplam mikro gözenek gelişimi, 120 dakikaya kadar (miktarı azalan, boyut gelişlik aralığı artan bir şekilde) devam etmiştir. Ultra mikro gözenek gelişimi, 120 dakikaya kadar devam etmiş ve maksimum değerine ulaşmıştır. 60 ve 120. dakikalarda önemli bir gözenek genişlemesi söz konusudur. Genel olarak 40 Å üzerinde önemli bir gözenek hacmi gelişimine rastlanmamış olup, 120. dakika için 250 Å değerine kadar gözenek hacmi gelişimine rastlanmıştır. Bu da

120. dakikadaki gözenek genişlemesinin bir göstergesidir. 120. dakikada özellikle mezo gözenek yapısında artış belirgin olmakla birlikte bu süreye kadar her boyutta gözenek gelişiminin devam ettiği görülmüştür. 120. dakikadan sonraki 60 dakika içerisinde, yüzey alan ve gözenek hacimleri azalmıştır. Azalma, gözeneklerde kapanma, çökme ve/veya daralma gibi olaylar nedeniyle özellikle mezo gözeneklerin önemli ölçüde azalması (diğer gözenek yapıları da azalmıştır) şeklinde gerçekleşmiştir. 180. dakikada toplam ve mikro gözenek hacimleri azalır iken, $V_{\text{mikro}}/V_{\text{toplam}}$ oranı en yüksek değere ulaşmıştır. Bu da gözeneklerdeki daralmanın ve daha küçük boyutlu gözeneklerin meydana geldiğinin bir göstergesidir. 180 dakikalık aktivasyon sürecinde, ultra mikro gözenek yapısı çok büyük bir değişim göstermemiştir. 180. dakikada gözeneklilik, en dar gözeneklerin daha ağırlıklı olduğu bir yapıya bürünmüştür (toplam gözenek hacmi azalsa da). 180. dakikada 25 A üzerinde önemli bir gözenek hacmi olmadığı belirlenmiştir. 180. dakikada meydana gelen özellikle geniş gözeneklerdeki azalmanın sadece gözeneklerin daralması ile izah edilemeyeceği, bu gözeneklerin yüksek sıcaklıkta uzun süre kalması sonucu dayanıklılıklarının azalarak çökmeleri (ölü gözenekler verecek şekilde) veya bu gözenekleri oluşturan organik yapının buharlaşarak ortadan kaybolması ile izah edilebileceği sonucuna varılmıştır. Mevcut veriler ışığında, mikro ve mezo gözenek ağırlıklı bir malzeme üretilmesi isteniyor ise, zeytin çekirdeğinin incelenen bu deneysel koşullar altında 1 saat süre ile sıcaklığa maruz bırakılması en iyi sonucu verecekmiş gibi gözükmektedir. Fındık kabuğu ile gerçekleştirilen H_3PO_4 aktivasyonu ile ilgili bir çalışmada [43] mezo gözeneklilik ve BET yüzey alanının 10 dakikalık aktivasyon süresinde, mikro gözenekliliğinin ise 20 dakikada maksimum seviyeye ulaştığı gözlenmiştir. Aktivasyon süresinde gözenek yapısındaki gelişimin başlıca oluşum ve genişleme olmak üzere iki dönüşümlü prosesin sonucu olduğu sonucuna varmışlardır. Bu çalışmada, mikro gözeneklerin ısı genişlemesi mezo gözenek oluşumunun tek kaynağı olmadığı, mikro gözenekler mevcut iken de mezo gözeneklerin maksimum seviyeye ulaşmasının söz konusu olduğunu göstermişlerdir. Şeftali çekirdeği ile yapılan bir başka çalışmada ise [41] 90 dakikalık bir süreye kadar adsorpsiyon kapasitesi artarken bu süreden sonra azalma meydana geldiği ifade edilmiştir. Bu azalmanın nedeni olarak da, 1.5 saatin üzerindeki sürelerde meydana gelen ısı parçalanma gösterilmiştir.

5.4. Gaz Debinin Etkisi

Aktive edilen ortamdaki N_2 gaz debisinin aktif karbon gözenek gelişimine etkisi, %50'lik H_3PO_4 çözeltisi ile impregne edilen zeytin çekirdeği numunesinin $5^\circ C/dak$ ısıtma hızı ile 60 dak süreyle, $500^\circ C$ 'da, ortamda hiç gaz akımı olmaması (0 cc/dak), 150 cc/dak, 300 cc/dak ve 450 cc/dak gaz akım debileri için incelenmiştir. Elde edilen ve karakterizasyon işlemi için hazır hale getirilen numunelerin yüzey alan ve gözenek boyut ve dağılımı gelişiminin belirlenmesi amacıyla azot ve CO_2 adsorpsiyon verileri elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 5.22'de verilmiştir. Bu adsorpsiyon verilerinden yararlanılarak ve Bölüm 3'de belirtilen yöntemler esas alınarak elde edilen değerlendirme sonuçları Tablo 5.19'de verilmiştir.



Şekil 5.22: Farklı Gaz Debileri Uygulanarak Elde Edilen Aktif Karbon Numunelerinin N_2 ve CO_2 İzotermi

Şekil 5.22'deki N_2 izotermi incelendiğinde, en iyi gözenek hacim değerlerinin hiç gaz akımı olmaması durumunda elde edildiği açıkça görülmektedir. N_2 gaz akımı debisi arttıkça, N_2 izotermi, N_2 gaz akım hızı arttıkça aktif karbondaki meydana gelen gözenek gelişiminin daha büyük gözenekli yapılarca zengin bir hal aldığı gibi bir izlenim edinilmektedir. Gaz akım hızı arttıkça, gözenek hacmi azalmasına rağmen, elde edilen numunenin mikro gözenek yapısının görece daha zengin hale geldiği anlaşılmaktadır. 300 cc/dak azot gazı akım hızına kadar, küçük boyutlu gözeneklerde önemli bir değişim olmadığı, CO_2 adsorpsiyon verilerinden anlaşılmaktadır. 450 cc/dak gaz akım hızı için, küçük boyutlu mikro gözenek hacmi önemli ölçüde azalmıştır.

Tablo 5.19'daki genel sonuçlar incelendiğinde, en iyi yüzey alan gelişiminin hiç gaz akımı olmaması durumunda elde edildiği, artan gaz akım debisi ile hızlı bir şekilde azaldığı açıkça görülmektedir. Gaz akım debisi olmaması durumunda STSA değeri oldukça yüksek bir değere sahiptir; bu da, bu ortamda oluşan gözenek yapısının

genişliğinin yani mikro olmayan gözeneklere sahip olan gözeneklerden kaynaklanan yüzey alanın yüksekliğini dolayısıyla da bu tip gözeneklerin yapıda diğer numunelere göre fazla olduğunu gösterir. Gözenek hacim değerleri karşılaştırıldığında, toplam gözenek hacminin gaz akımı olmaması durumunda önemli ölçüde yüksek olduğu, bununla birlikte bu ortamda üretilen aktif karbon numunesinde mikro gözenek hacminin de önemli ölçüde mevcut olmakla birlikte mezo gözenek yapısında önemli ölçüde geliştiği açıkça görülmektedir. N₂ gaz debisi arttıkça, toplam gözenek hacmi azalmakta, bununla birlikte diğer gözeneklerde de (mikro ve mezo gözeneklerde) belirgin azalmalar görülmektedir. Gözenek yapılarına bağlı olarak meydana gelen azalma, 450 cc/dak debiye kadar, belirli bir gözenekğin özellikle azalması şeklinde değil de mikro ve mezo gözeneklerde orantılı azalma meydana geldiği şeklinde bir durumun ortaya çıktığı, V_{mikro}/V_{toplam} ve V_{mezo}/V_{toplam} oranlarının karşılaştırılması ile (mikro gözenek hacmi oransal değişim 0.72-0.74 aralığında) açıkça görülmektedir. Yüksek gaz akım hızında ise, azalma özellikle mezo gözenek hacminde meydana gelmiştir ($V_{mikro}/V_{toplam}=0.806$). Gaz debisine bağlı olarak, numunelerde meydana gelen gözenek yapı gelişimindeki azalma, aktivasyon ortamında buharlaşan yapıların ortamdaki süpürülmesinin gözenek gelişimini oldukça olumsuz yönde etkilediğini açık bir şekilde göstermektedir. Aktivasyon işleminde açığa çıkan uçucu madde ürünleri, ilave bir aktivasyon ortamı yaratmış gibi (fiziksel aktivasyon) gözükmektedir.

Tablo 5.19: Aktivasyon Ortamındaki Gaz Debisinin Yüzey Alan ve Gözenek Gelişimine Etkisi

Numune	BET Yüzey Alan (m ² /g)	STSA (m ² /g)	V _{mikro} (t _{plot}) (cm ³ /g)	V _{mezo} * (cm ³ /g)	V _{mikro} (DR N ₂) (cm ³ /g)	V _{toplam} (p/p ₀ =0.95) (cm ³ /g)	Ortalama Gözenek Açıklığı** (Å)	V _{mikro} (DR CO ₂) (cm ³ /g)
Z50_500_5_0	1497	670	0.804	0.250	0.652	0.902	24.31	0.259
Z50_500_5_150	1337	396	0.690	0.198	0.582	0.780	23.73	0.258
Z50_500_5_300	1068	287	0.525	0.163	0.426	0.589	22.47	0.259
Z50_500_5_450	938	264	0.473	0.101	0.421	0.522	22.10	0.186

* : Azot gazı adsorpsiyon verilerinden elde edilen p/p₀=0.95 deki toplam gözenek hacminden DR yöntemiyle belirlenen mikro gözenek hacminin çıkarılması ile elde edilmiştir. ($V_{mezo}=V_{toplam} (P/P_0=0.95) - V_{mikro} (DR \text{ yöntemi})$)

** : $4 V_{Toplam} / S_{BET}$ ile hesaplanmıştır

Gaz akım hızına bağlı olarak, sadece kimyasal aktivasyon veya kimyasal ve fiziksel aktivasyon aynı ortamda gerçekleşiyormuş gibi bir etki meydana gelmektedir. Çok yüksek gaz akım debisi, gözenek gelişimini oldukça olumsuz yönde etkilemiştir.

N_2 gaz debisine bağı olarak gelişim gösteren toplam yüzey alan ve gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılıma etkisini daha ayrıntılı bir şekilde belirlemek amacıyla, edilen N_2 ve CO_2 izotermi, Bölüm 3’de anlatılan çeşitli yöntemler uygulanarak irdelenmiş ve uygulanan yöntemlere bağı olarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

5.4.1 DR yöntemi ile mikro gözenek analizi

Mikro gözenek yapısının aydınlatılması ve N_2 gaz debisinin mikro gözenek yapısı üzerinde ne gibi etkiler meydana getirdiğini ortaya koymak amacıyla, izoterm verilerine DR yöntemi N_2 verileri için $P/P_0 < 0.20$ (lineer olduğu bölge alınmıştır, lineerliğin bozulduğu yüksek P/P_0 değerleri gerektiğinde analizde kullanılmamıştır) ve CO_2 verileri için ise $P/P_0 < 0.03$ veri aralığında uygulanmıştır. Bu yöntemin uygulanması ile elde edilen sonuçlar Tablo 5.20’de verilmiştir.

Tablo 5.20’deki veriler incelendiğinde, N_2 verilerinden elde edilen mikro gözenek hacmi ile CO_2 verileri ile elde edilen sonuçlar önemli ölçüde farklılıklar göstermektedir. CO_2 izoterminden elde edilen mikro gözenek hacmi değerleri, 300 cc/dak N_2 gaz debisine kadar aynı kalmıştır. Bu da, N_2 gaz akım hızının çok küçük boyutlu gözenek yapı gelişimini etkilemediğini açıkça göstermektedir. 450 cc/dak gaz akış hızında ise, bu değer önemli ölçüde azalmıştır; bu da, yüksek gaz akış hızının aktivasyondaki gözenek yapı gelişimini engellediğini açıkça göstermektedir. Aktivasyon ortamında N_2 gaz akımının olmayışı, özellikle daha büyük mikro gözenekli yapının (süper mikro gözenek gibi) gelişmesine yardımcı olduğu açıkça görülmektedir. Ortama N_2 gaz akımı ilavesi, düşük besleme hızından başlayarak süper gözenek yapı gelişimini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu da toplam gözenek hacmini ve yüzey alanı olumsuz etkilemektedir.

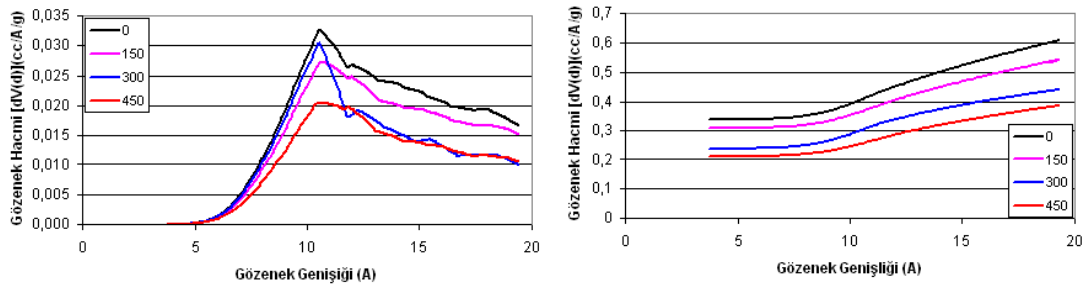
Tablo 5.20: DR Yöntemine Göre N_2 ve CO_2 İzoterm Verilerinden Elde Edilen Mikro Gözeneklilik Sonuçları

Numune	N_2				CO_2				Süper Mikro Gözenek* cm^3/g
	V_{mikro} cm^3/g	S_{mikro} m^2/g	Ortalama Gözenek Genişliği (A)	Ads. Enerjisi kJ/mol	V_{mikro} cm^3/g	S_{mikro} m^2/g	Ortalama Gözenek Genişliği (A)	Ads. Enerjisi kJ/mol	
Z50_500_5_0	0.652	1829	28.61	9.09	0,258	777	14.66	17.73	0.393
Z50_500_5_150	0.582	1634	28.43	9.15	0,258	773	14.38	18.07	0.324
Z50_500_5_300	0.426	1196	21.85	11.89	0,259	776	14.64	17.75	0.167
Z50_500_5_450	0.421	1183	29.20	8.90	0,186	557	14.84	17.52	0.235

5.4.2 HK yöntemi ile mikro gözenek analizi

HK yöntemi özellikle aktif karbon gibi oluklu (slit) yapıya sahip gözenekler içeren malzemelerin mikro gözenek yapısının belirlenmesi için uygulanan bir yöntemdir. Bu yöntem uygulanarak elde edilen aktivasyondaki N₂ gaz akım debisinin gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacimlerini ne şekilde değiştirdiği, Şekil 5.23'de görülmektedir.

Buradan, 20 A'a kadar olan toplam mikro gözenek hacminin, gaz akım hızından olumsuz etkilendiği açıkça görülmektedir. N₂ gaz akım debisinin mikro gözenek boyut dağılımına etkisi ile ilgili olarak, hiç gaz olmaması durumu ile düşük gaz debisi (150 cc/dak) olması durumlarının aynı gözenek dağılımını verdikleri (hacimleri azalsa da), 300 cc/dak gaz debisi için ise, gözenek boyut dağılımının daha küçük boyutlu yapının gözenek genişliğinin daralma gösterdiği, 10 A civarındaki pikten açıkça görülmektedir.



Şekil 5.23: HK Yöntemine Göre Elde Edilen Mikro Gözenek Boyut Dağılımı ve Kümülatif Gözenek Hacimlerinin Aktivasyondaki Gaz debisi ile Değişimi

HK yöntemine göre belirlenen kümülatif gözenek hacmi verilerinden ultra, mikro ve süper mikro gözenek hacimlerinin elde edildiği sonuçlar Tablo 5.21'de gösterilmiştir. Hiç N₂ gaz akımının olmadığı veya düşük gaz akış hızı için, ultra gözenek hacimler, toplam gözenek hacim artışında olduğu gibi daha yüksek değerler vermiştir. Ancak bu ayrı gözenek gruplarının toplam gözenek hacmine oranları karşılaştırıldığında, oransallığın özellikle 150 cc/dak gaz debisinde sonra önemli bir değişime neden olmadığı görülmüştür. Hiç gaz olmaması durumunda $V_{ultra_mikro}/V_{toplam_mikro}$ oranı 0.51 iken, bu oran 150 cc/dak N₂ gaz debisi için 0.59 olmuştur. Bu durum, özellikle çok düşük gözenek yapılı malzeme üretilmesi hedeflenmesi durumunda, toplam gözenek hacmini olumsuz etkilese de çok düşük bir akım hızı ile N₂ gazının ortama beslenmesinin bu amacı gerçekleştirilmede yardımcı olacağını göstermektedir. N₂

gazının ortamda olmaması veya belirli debilerle ortamda olması ise $V_{\text{süper_mikro}}/V_{\text{toplam_mikro}}$ oranında önemli ve belirgin bir değişime neden olmamıştır.

Tablo 5.21: HK Yöntemiyle N₂ Adsorpsiyon İzotermi Verilerinden Elde Edilen Mikro Gözenek Hacim Değerleri

Numune	$V_{\text{ultra_mikro}}$ cm ³ /g	V_{mikro} cm ³ /g	$V_{\text{süper_mikro}}$ cm ³ /g	$V_{\text{toplam_mikro}}$ cm ³ /g
Z50_500_5_0	0.3118	0.1876	0.1073	0.6067
Z50_500_5_150	0.3208	0.1283	0.0919	0.5410
Z50_500_5_300	0.2515	0.1216	0.0672	0.4403
Z50_500_5_450	0.2214	0.0980	0.0663	0.3857

5.4.3 t-plot yöntemi ile mikro gözenek analizi

Bölüm 3’de belirtildiği üzere, bu yöntem ile özellikle mikro gözenek hacim değerleri elde edilmektedir. Bu yöntem, uygulanarak yapılan hesaplamalarda t değerleri Halsey yöntemi esas alınarak belirlenmiştir. Bu yöntem uygulanarak elde edilen sonuçlar, Tablo 5.22’de görülmektedir. t-plot yöntemi ile elde edilen mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek yüzey alanı değerleri incelendiğinde, toplam mikro gözenekliliğin artan N₂ gaz akım hızı ile belirgin bir şekilde azaldığı açıkça görülmektedir. Ancak bu yöntemin uygulanmasında elde edilen korelasyon katsayılarının düşük kalmış olması, bu numunelerin t-plot yöntemiyle değerlendirilmesini şüpheli hale getirmiştir.

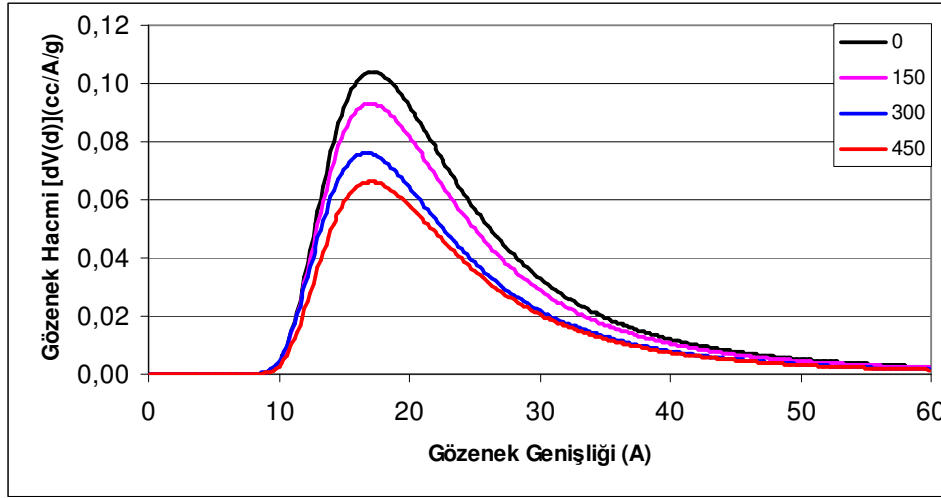
Tablo 5.22: t-plot Yöntemine Göre N₂ İzoterm Verilerinden Elde Edilen Sonuçlar

Numune	V_{mikro} Cm ³ /g	S_{mikro} m ² /g	S_{ext} m ² /g	R ²
Z50_500_5_0	0,8037	1425	71.60	0.9884
Z50_500_5_150	0,6900	1276	60.53	0.9870
Z50_500_5_300	0,5251	1026	41.64	0.9768
Z50_500_5_450	0,4730	900	38.98	0.9750

5.4.4 DA yöntemi ile mikro gözenek analizi

Bu yöntem ile elde edilen sonuçlar ve gözenek boyut dağılımı Tablo 5.23 ve Şekil 5.24’de görülmektedir. Tabloda verilen gözenek çapı (mode) değeri, gözenek boyut dağılımı grafiğindeki pik noktasının meydana geldiği gözenek açıklığını ifade etmektedir. Bu sonuçlara göre, ortamda N₂ gaz akışının olması veya olmaması meydana gelen gözenek hacmini etkilerken, gözeneklerin pik noktalarında önemli bir değişime neden olmamıştır. 450 cc/dak N₂ gaz akımında göreceli olarak daha dar bir

aralıkta gözenek yapı gelişimi görülmüş olsa da bunun nedeni gelişemeyen gözenek yapısı olduğu açıkça görülmektedir.



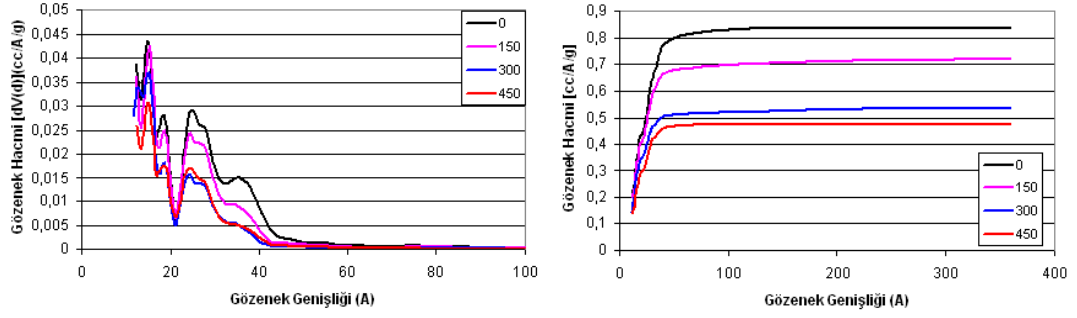
Şekil 5.24: Farklı Gaz Debilerine Maruz Bırakılarak Üretilen Aktif Karbon Numunelerinin DA Yöntemine Göre Gözenek Boyut Dağılımı

Tablo 5.23: DA Yöntemine Göre N₂ İzoterm Verilerinden Elde Edilen Sonuçlar

Numune	E kJ/mol	n üstel sabit	V _{mikro} cm ³ /g	Gözenek Çapı (Mode) A
Z50_500_5_0	3.51	1	0,848	17.20
Z50_500_5_150	3.59	1	0,752	17.00
Z50_500_5_300	3.83	1	0,601	16.60
Z50_500_5_450	3.56	1	0,535	17.00

5.4.5 DFT veya Monte Carlo (MC) yöntemi

Azot verileri için -196 °C'de karbon üzerine oluklu (slit) gözenek yapısı için geliştirilmiş NLDFT denge modeli uygulanarak elde edilen DFT sonuçlarına göre çizilmiş olan gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi grafikleri Şekil 5.25'de görülmektedir. Şekil incelendiğinde, numunelerin 100 Å'a kadar olan gözenek boyutları için, 40 Å gözenek açıklığından itibaren önemli bir gözenek genişliğine sahip olmadıkları, gerek gözenek boyut dağılımı gerekse de kümülatif gözenek hacmi verilerinden açıkça görülmektedir. Bu yöntem ile elde edilen gözenek boyut dağılımı grafiğinden, 12-40 Å gözenek genişliği aralığında ortamda N₂ gaz akım varlığının gözenek boyut dağılımını hemen hemen hiç değiştirmedeği, değişimin daha ziyade gözenek hacim artışı şeklinde ve bu aralıktaki gözeneklilik artışının da, ortamda N₂ gaz akımının azalmasına bağlı olarak artış yönünde değişim gösterdiği açıkça görülmektedir.

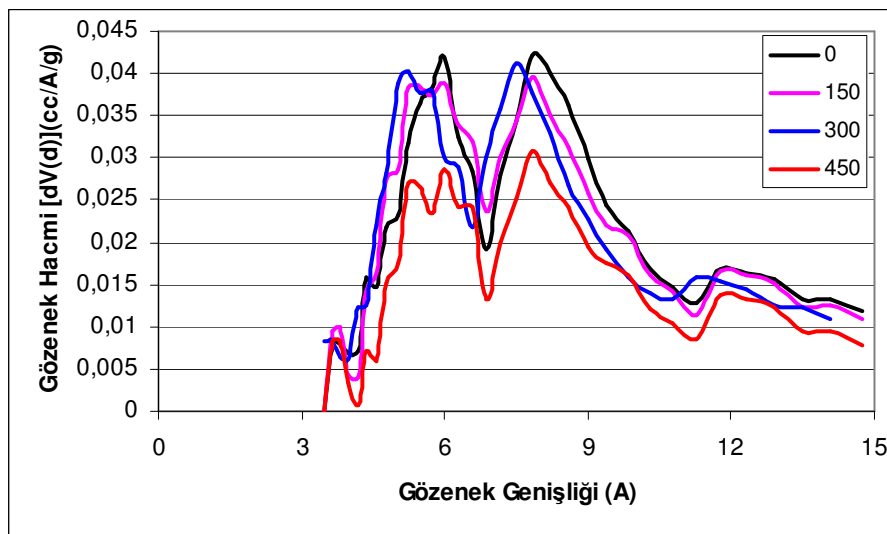


Şekil 5.25: Farklı Gaz debileriyle Aktive Edilmiş Olan Numunelerin DFT Yöntemine Göre Gözenek Boyut Dağılımı ve Kümülatif Gözenek Hacmi Gelişimi

DTF verilerinden elde edilen gözenek hacimleri Tablo 5.24’de verilmektedir. Aktivasyon ortamında N₂ gaz akımının mevcudiyet hızına bağlı olarak, toplam gözenek hacmi ve mikro ile mezo gözenek hacimlerinde azalma yönünde bir değişime neden olmuştur. Bununla birlikte CO₂ verileri ile elde edilen ultra ve süper mikro gözenek hacimlerinde ise önemli bir değişim olmamıştır (450 cc/dak gaz debisi hariç).

Tablo 5.24: DFT ve MC Yöntemine Göre Elde Edilen Sonuçlar

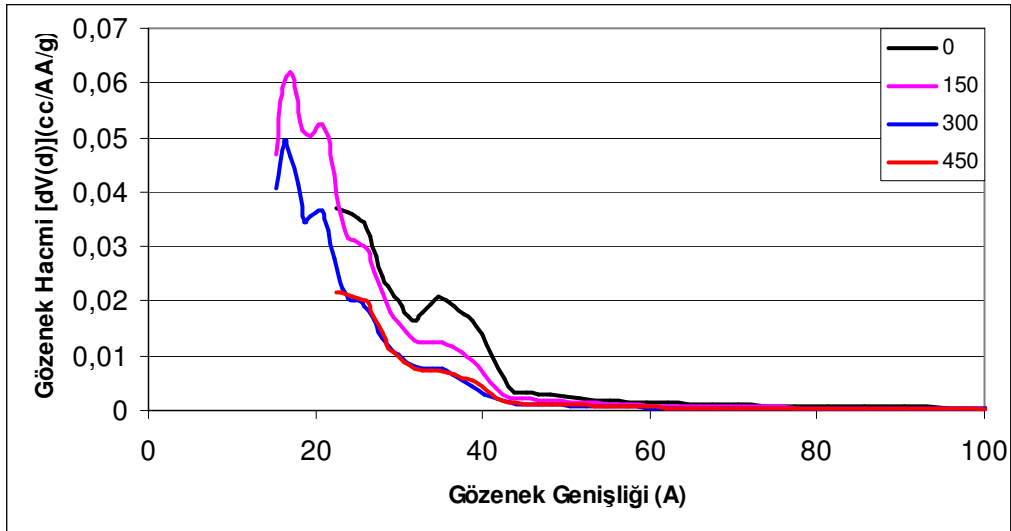
Numune	DFT			MC	
	V _{mikro} cm ³ /g	V _{mezo} cm ³ /g	V _{toplam} cm ³ /g	V _{Ultra_mikro} cm ³ /g	V _{süper_mikro} cm ³ /g
Z50_500_5_0	0.4398	0.3938	0.8336	0.1345	0.0764
Z50_500_5_150	0.4108	0.3085	0.7193	0.1380	0.0758
Z50_500_5_300	0.3503	0.1874	0.5378	0.1339	0.0775
Z50_500_5_450	0.2938	0.1817	0.4754	0.0941	0.0581



Şekil 5.26: Farklı Gaz Debileriyle Aktive Edilmiş Olan Numunelerin Monte Carlo Simülasyon Yöntemine Göre Mikro Gözenek Boyut Dağılımı Gelişimi

Şekil 5.26'da CO₂ izoterm verilerine Monte Carlo Simülasyon yönteminin uygulanması sonucu elde edilen gözenek boyut dağılımı grafiği görülmektedir. Şekil incelendiğinde, ortamda N₂ gaz akışının olmayışı ile 150 cc/dak gaz akışı bulunmasının, 10 A'nun altındaki gözenekler için az da olsa gözenek yapısını daha küçük boyutlu yapıya doğru kaydırıldığını, bu kaymanın 300 cc/dak gaz akış hızında daha belirgin olduğu açıkça görülmektedir. 450 cc/dak gaz akış hızında ise, gözenek boyutunda gelişim sürecinin devam ettiğini gösterecek şekilde farklı bir davranım söz konusudur. Böylece, özellikle 10 A'nun altında gözenekli yapının daha düşük gözenek yapısını verecek şekilde (hacim azalsa da) üretilmesi hedeflenmesi durumunda 300 cc/dak'lık bir N₂ gaz akışının ortama beslenmesi önerilebilir.

5.4.6 BJH yöntemi



Şekil 5.27: Farklı Aktivasyon Sürelerinde Elde Edilmiş Olan Numunelerin BJH Yöntemine Göre Belirlenmiş Gözenek Boyut Dağılımı Gelişimi

BJH yöntemi genellikle mezo ve makro gözenekli malzemelerin gözenek yapısının belirlenmesi amacıyla uygulanması tercih edilen bir yöntemdir. N₂ desorpsiyon verilerine bu yöntemin uygulanması ile elde edilen gözenek boyut dağılımı grafiği Şekil 5.27'de görülmektedir. Grafik incelendiğinde, N₂ gaz akımı olmayışının 35 A gözenek genişliğinde belirgin bir pik verdiği görülmektedir. Bu bölgedeki pik, artan N₂ akış debisine bağlı olarak ortadan kalkmıştır.

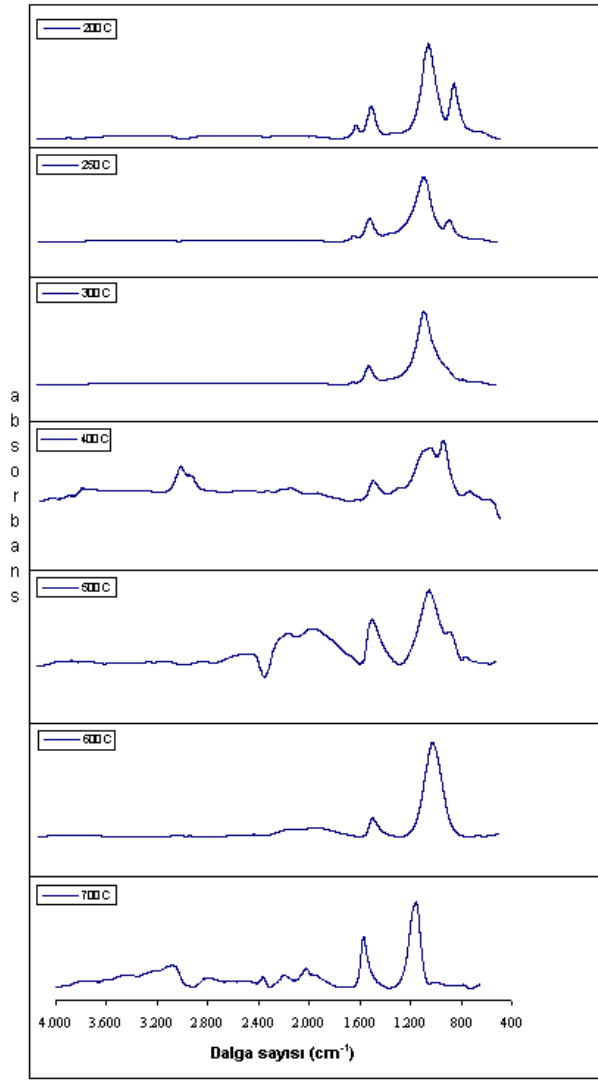
5.5 FTIR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Infrared spektroskopik yöntem, kömür, karbon siyahı ve aktif karbon gibi malzemelerin kimyasal yapısının belirlenmesinde sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu nedenle, bizim çalışmamızda da aktivasyon işleminde gerçekleştirilen yonteme ve sürece bağılı olarak, aktif karbon numunelerinin yüzeyinde oluşan bazı fonksiyonel grupların bu süreçte nasıl değiştiklerini belirlemek amacıyla söz konusu yöntem kullanılmıştır

Aktif karbon üretmek amacıyla belirli aşamalardan ve süreçlerden geçirilen numunelerin, bu aşama ve süreçlerde meydana gelen yapısal değişimlerini belirlemek amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem ile kalitatif olarak fonksiyonel gruplardaki değişimler belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 5.28'de farklı aktivasyon sıcaklıklarında hazırlanan aktif karbonların FTIR grafikleri görülmektedir. Bu grafik incelendiğinde aşağıdaki bulgular elde edilmiştir.

3200-3600 cm^{-1} bant aralığında gözlenen piklerin hidroksil (O-H) gruplarını ifade ettiği bilinmektedir. Hidroksil içeren yapılar; fenoller, alkoller ve karboksilik yapılarıdır. Hemen hemen tüm aktivasyon sıcaklıklarında 3200-3600 cm^{-1} bant aralığında küçük pikler görülmektedir. Ayrıca 1400 cm^{-1} bantında gözlenen pik ise bu yapılardan fenolün varlığını göstermektedir [62]. 1400 cm^{-1} pikleri ise 200 °C, 250 °C, 300 °C, 400 °C'de görülürken daha yüksek sıcaklıklarda aktive edilen numunelerde ortadan kaybolmuştur.

2960-3060 cm^{-1} bant aralığında görülen pikler ise alifatik yapıların varlığını göstermektedir [62]. Bu bant aralığında yer alan pikler şiddetleri farklı olmakla birlikte; 200 C'de 3007 cm^{-1} , 250 C'de 3010 cm^{-1} , 300 C'de 3020 cm^{-1} , 400 C'de 2964 cm^{-1} , 500 C'de 3006 cm^{-1} , 600 °C'de 2970 cm^{-1} ve 700 °C'de 3040 cm^{-1} bantlarına yer aldığı görülmektedir.



Şekil 5.28: Farklı Sıcaklıklarda Kimyasal Aktivasyon Sonucu Elde Edilen Aktif Karbon Numunelerinin FTIR Grafikleri

2500-2225 cm^{-1} bant aralığında bulunan pikler fosfor (P-H) gruplarını göstermektedir [62]. 200 °C, 250 °C ve 300 °C’de aktive edilen numunelerde, bu bant aralığında pik gözlenmemiştir; 400 °C’de ise 2527 cm^{-1} , 2478 cm^{-1} , 2413 cm^{-1} ve 2323 cm^{-1} bantlarında düşük şiddetlerde görülmektedir. 500 °C aktivasyon sıcaklığında 2409 cm^{-1} , 600 °C’de 2400 cm^{-1} , 700 °C’de 2482 cm^{-1} ve 2346 cm^{-1} bantlarında bu pik yer almaktadır.

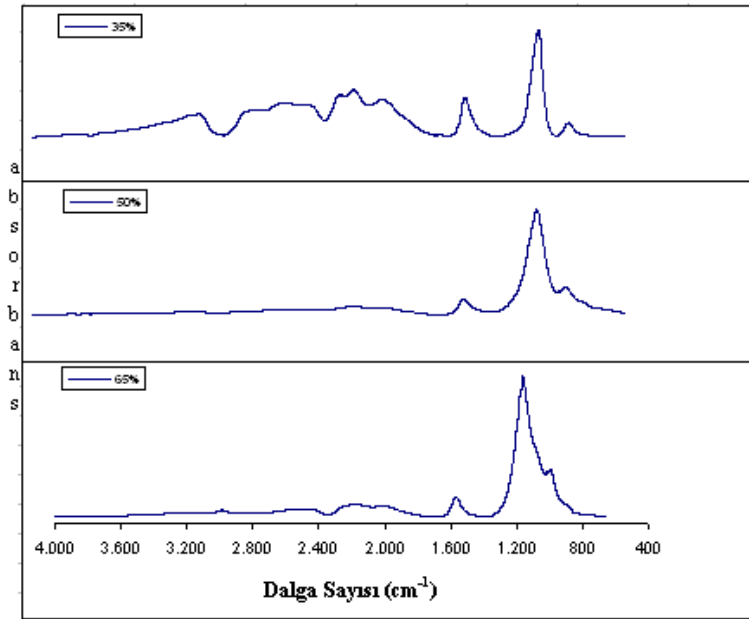
1700 cm^{-1} bantında görülen pikler C=O bağ yapısını ifade etmektedir; keton, aldehit, ester ve karboksilik asitler bu tip bağ yapısına sahip organik gruplardır. Aktivasyon sıcaklığı 400 °C’e kadar olan numunelerde bu pik gözlenirken bu sıcaklığın üzerinde aktive edilmiş numunelerde bu pikin kaybolduğu ve 1600 cm^{-1} bandındaki pikin

genişlediği tespit edilmiştir. 1600 cm^{-1} bandında görülen pik aromatik yapıların (C=C) varlığını göstermektedir ve en belirgin olarak $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de görülmektedir.

$900\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ bant aralığında gözlenen pikler C-O, P=O, C-O-P, P=O-OH gruplarının varlığını ifade etmektedir [63]. Hemen hemen tüm aktivasyon sıcaklıklarında bu bant aralığında pikler mevcuttur ancak bu piklerin hangi gruba ait olduğunun tespiti oldukça zordur. Literatürde; $1216\text{-}1196\text{ cm}^{-1}$ bant aralığının C-O, $1085\text{-}1240\text{ cm}^{-1}$ bant aralığının P=O, 1180 cm^{-1} bantının ise P=O-OH gruplarına karşılık geldiği belirtilmiştir [62, 63]. Bu bant aralığında yer alan pikler $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1169 cm^{-1} , 990 cm^{-1} ve $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1178 cm^{-1} ve 992 cm^{-1} olmak üzere iki ayrı bantta görülmekte iken; $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1164 cm^{-1} bandında tek bir pik mevcuttur. $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ise 1352 cm^{-1} , 1142 cm^{-1} ve 1055 cm^{-1} bantlarında olmak üzere üç pik, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1123 cm^{-1} bantında tek bir pik, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1149 cm^{-1} ve 960 cm^{-1} bantlarında olmak üzere çift pik mevcuttur.

$900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ bant aralığında gözlenen pikler genellikle inorganik yapıların varlığını göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda bu piklerin belirginliği artmaktadır; bu durum yüksek sıcaklıklarda organik numunenin kül içeriğindeki artış ile açıklanabilir.

Kullanılan fosforik asit derişimine bağlı olarak yüzey fonksiyonel gruplarda meydana gelen değişim şekil 5.29'de görülmektedir.



Şekil 5.29: Farklı Fosforik Asit Derişimleri Kullanılarak Kimyasal Aktivasyon Sonucu Elde Edilen Aktif Karbon Numunelerinin FTIR Grafikleri

3200-3600 cm^{-1} bant aralığında hidroksil (O-H) gruplarının varlığını gösteren pikler her üç derişim değeri için de mevcuttur. Ancak, 1400 cm^{-1} bandında da pik veren fenol yapısı gözlenmemektedir.

2960-3060 cm^{-1} bant aralığında görülen ve alifatik yapıların varlığını gösteren pikler; % 35 derişimde aktive edilen numune için 3060 cm^{-1} bantında, %50 derişimde aktive edilen numune için 3040 cm^{-1} bantında, %65 derişimde aktive edilen numune için ise 3010 cm^{-1} bantında gözlenmiştir.

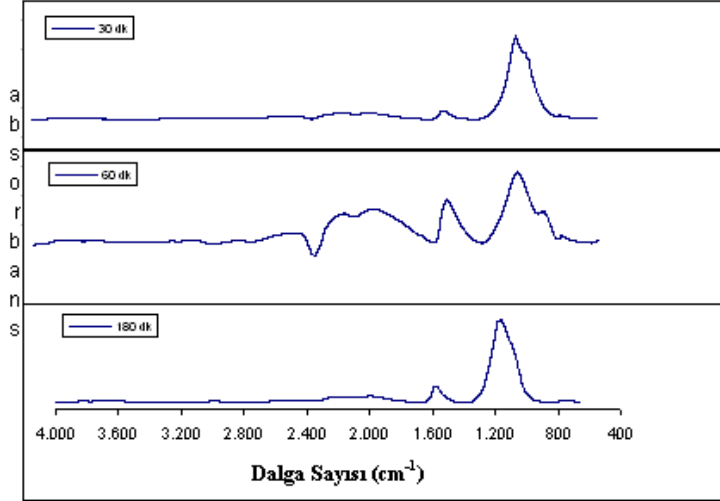
2500-2225 cm^{-1} bant aralığında bulunan pikler fosfor (P-H) gruplarını göstermektedir. Bu bant aralığında farklı şiddetlerde olmakla birlikte her üç numunede de pikler gözlenmektedir.

1700 cm^{-1} bantında görülen pikler C=O bağ yapısını ifade etmektedir; keton, aldehit, ester ve karboksilik asitler bu tip bağ yapısına sahip organik gruplardır ve bu bant aralığında sadece %50 derişimde aktive edilen numunede görülmektedir. 1600 cm^{-1} bandında görülen pik ise aromatik yapıların (C=C) varlığını göstermektedir ve her üç derişimde de keskin bir pik olarak gözlenmektedir .

900-1300 cm^{-1} bant aralığında C-O, P=O, C-O-P, P=O-OH gruplarının varlığını ifade eden pikler her üç derişimde de farklı şiddetlerde olmak üzere görülmektedir. Genellikle iki farklı bantta gözlenen bu pikler; %35 derişim için 1145 cm^{-1} ve 955 cm^{-1} , % 50 için 1144 cm^{-1} ve 977 cm^{-1} , %65 için ise 1156 cm^{-1} ve 984 cm^{-1} olarak tespit edilmiştir. Aktivasyon için kullanılan derişim değeri arttıkça piklerin gözlendiği iki bantın birbirine yaklaştığı görülmektedir.

900-700 cm^{-1} bant aralığında gözlenen ve genellikle inorganik yapıların varlığını gösteren pikler her üç derişimde aktive edilen numunede de görülmektedir.

Farklı kimyasal aktivasyon sürelerinde (30, 60 ve 180 dakika) elde edilmiş aktif karbon numunelerinin FTIR grafikleri şekil 5.30'da görülmektedir. 3200-3600 cm^{-1} bant aralığında hidroksil (O-H) gruplarının varlığını gösteren pikler her üç aktivasyon süresinde elde edilen numunede de mevcuttur. Ancak, aktivasyon süresinin etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneyler 500 C'de gerçekleştiği için, 1400 cm^{-1} bandında fenolün varlığını gösteren pik gözlenmemektedir.



Şekil 5.30: Farklı Kimyasal Aktivasyon Sürelerinde Elde Edilen Aktif Karbon Numunelerinin FTIR Grafikleri

2960-3060 cm^{-1} bant aralığında alifatik yapıların varlığını gösteren pikler her üç aktivasyon süresinde de farklı şiddetlerde olmak üzere mevcuttur.

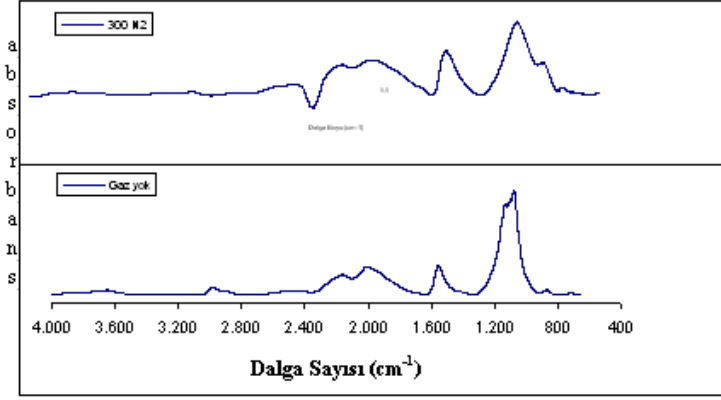
2500-2225 cm^{-1} bant aralığında bulunan pikler fosfor (P-H) gruplarını göstermektedir. Bu bant aralığında farklı şiddetlerde olmakla birlikte her üç aktivasyon süresinde de pikler görülmektedir.

1600 cm^{-1} bandında görülen pik aromatik yapıların (C=C) varlığını göstermektedir. 1550 cm^{-1} bantında üç aktivasyon süresinde de pik görülmektedir.

900-1300 cm^{-1} bant aralığında C-O, P=O, C-O-P, P=O-OH gruplarının varlığını ifade eden pikler üç aktivasyon süresinde de görülmektedir. Bu aralıkta yer alan pikler; 30 dakika aktivasyon süresi için 1137 cm^{-1} ve 1081 cm^{-1} bantlarında olmak üzere iki pik şeklinde, 60 dakika aktive edilen numune için 1125 cm^{-1} ve 969 cm^{-1} bantlarında birbirine geçmiş halde ve 180 dakika aktive edilen numune için ise 1147 cm^{-1} bantında tek bir pik şeklindedir.

900-700 cm^{-1} bant aralığında gözlenen ve genellikle inorganik yapıların varlığını gösteren pikler her üç aktivasyon süresinde de görülmektedir.

300 cc/dak N_2 debisinde kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen numune ile ortama gaz beslenmeden aktivasyon sonucu elde edilen numunenin FTIR sonuçları da karşılaştırılmıştır.(şekil 5.31) 3200-3600 cm^{-1} bant aralığında hidroksil (O-H) gruplarını ifade eden pikler her iki aktivasyon atmosferinde de mevcuttur.



Şekil 5.31: Farklı N₂ Debisinde Kimyasal Aktivasyon Sonucu Elde Edilen Aktif Karbon Numunelerinin FTIR Grafikleri

2960-3060 cm⁻¹ bant aralığında görülen ve alifatik yapıların varlığını gösteren pikler her iki aktivasyon atmosferinde de farklı şiddetlerde olmak üzere mevcuttur. Bu bant aralığında yer alan pikler; 300 cc/dak N₂ debisinde aktive edilen numunede 3006 cm⁻¹ bantında, gaz olmayan ortamda aktive edilen numunede ise 2956cm⁻¹ ve 2885 cm⁻¹ olmak üzere iki farklı bantta görülmektedir.

2500-2225 cm⁻¹ bant aralığında fosfor (P-H) gruplarının, 1600 cm⁻¹ bandında aromatik yapıların (C=C) varlığını gösteren pikler farklı şiddetlerde olmakla birlikte iki aktivasyon atmosferinde de görülmektedir.

900-700 cm⁻¹ bant aralığında gözlenen ve genellikle inorganik yapıların varlığını gösteren pikler her iki aktivasyon atmosferinde hazırlanan numunede de görülmektedir.

6. GENEL SONUÇLAR

Zeytin çekirdeğinden H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyon uygulanarak aktif karbon üretiminin gerçekleştirildiği çalışmada edilen genel sonuçlar aşağıdaki gibidir.

- Isıtma hızının kimyasal aktivasyon işlemine etkisi ile ilgili gerçekleştirilen aktivasyon işlemleri sonucunda en iyi yüzey alan gelişiminin $5^\circ C/dak$ ısıtma hızında ulaşıldığı belirlenmiştir.
- Derişim etkisinin incelendiği çalışma sonucunda, %50'lik H_3PO_4 derişim ile impregne edilen zeytin çekirdeğinden, gerek yüksek gözenek hacmi gerekse de mikro gözenekli yapı olarak daha düşük boyutlu gözenek yapısına sahip aktif karbon üretilebilmektedir. %65'lik derişim ile üretilen aktif karbon, daha büyük gözenek boyut verecek şekilde bir davranım göstermiştir. İmpregnasyon çözelti derişimi arttıkça mikro gözenek yapının azaldığı ve yapının daha çok mezo gözenek yapısına dönüştüğü belirlenmiştir.
- İmpregnasyon çözelti derişiminin incelendiği çalışmada, BET yüzey alanın %50'lik çözelti derişimine kadar artış gösterdiği, daha sonra %65'lik çözelti derişimi için ise azaldığı belirlenmiştir.
- Çözelti derişim artışına bağlı olarak, çok küçük mikro gözenek hacmi azalmıştır. Bu durum, derişim artışının özellikle ultra mikro gözenekli yapının genişlemesine neden olduğu veya derişim arttıkça çözelti içerisinde bulunan daha büyük boyutlu polifosfat yapıları nedeniyle ultra mikro gözenek yapı başlangıçtan itibaren oluşamayacak şekilde bir gelişim gösterdiğini şeklinde yorumlanmıştır.
- Çözelti derişiminin belirli bir değerin üzerine çıkması, üretilen aktif karbon numunelerinde gözenek genişlemesine ve daha büyük gözenek boyut dağılımına sahip aktif karbon üretilmesine neden olmaktadır. Bunun nedeni olarak, derişim etkisi ile çözeltilerde bulunan polifosfat yapısının çok küçük mikro gözenekli yapıların oluşumunun başlangıç oluşumdan itibaren engellenmiş olması veya oluşan küçük mikro gözenekli yapıların, ortamda

daha fazla fosfor mevcudiyetinden kaynaklanan ilave reaksiyonlar gösterilmiştir.

- Mikro olmayan gözenekli yapıların yüzey alanını ifade eden Sext değeri, aktivasyon madde derişimi ile artış göstermiştir. Bu durum, aktivasyon maddesi derişimi arttıkça mikro olmayan gözeneklerin gelişiminin arttığını göstermiştir. Bu değer önemli ölçüde artmaması, mikro gözenekliliğin genişleme gösterse de devam ettiğinin bir kanıtı olarak düşünülmüştür.
- %50 derişime sahip çözelti ile elde edilen aktif karbon numunesi, daha düşük mikro gözenekli yapı verecek şekilde davranım göstermiş olmasına rağmen, meydana gelen gözenek boyut dağılımı daha dar bir aralık göstermiş ve daha az dağılmış (daha belirgin bir mikro gözenek aralığı verecek şekilde) bir davranım göstermiştir. Bu durum, bazı belirgin maddelerin tutulması hedeflendiğinde önem arz etmektedir. %35 ve %65 H₃PO₄ derişimine sahip çözeltiler ile aktive edilen numuneler, daha geniş bir mikro gözenek dağılımı verecek şekilde bir davranım göstermiştir.
- %50'lik çözelti ile hazırlanan aktif karbon numunesinde 12.3 A gözenek açıklığında keskin bir pik, bu gözenek açıklığında gözenekliliğın olduğunu açık bir şekilde göstermiş olup, daha büyük gözenek açıklıklarında da pik vermesi, oluşan gözenekli yapının sadece belirgin bir bölgede ve aralıkta oluşmayıp daha geniş gözeneklere de sahip olduğunun bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir. %65'lik çözeltisi ile aktive edilen numunede 25 A civarında görülen geniş pik, bu numunede baskın olan mezo yapının bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir.
- Üretilen aktif karbon numunelerinin 200 A'a kadar olan gözenek boyutları için, 30-40 A gözenek açıklığından itibaren önemli bir gözenek genişliğine sahip olmadıkları belirlenmiştir.
- %50'lik çözelti ile hazırlanan aktif karbon numunesinde mezo gözenek yapının belirgin olmadığı, bununla birlikte %65'lik çözelti için mezo gözenek yapısının önemli ölçüde geliştiğı görülmüştür.
- Aktivasyon işleminde uygulanan ortam sıcaklığının etkisi ile ilgili gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda, özellikle 250°C'den itibaren gözeneklilik oluşumunun önemli ölçüde geliştirdiğı görülmüştür. Düşük

sıcaklıklarda öncelikle mikro gözenekli yapının geliştiği açık bir şekilde belirlenmiştir. Daha sonra sıcaklık artışına bağlı olarak gözenekliliğin 400°C'a kadar artış yönünde geliştiği ve daha yüksek sıcaklıklarda ise azaldığı belirlenmiştir. Aktivasyon sıcaklığı, mikro gözeneklilik dağılımını etkilemiştir.

- Sıcaklık artışına bağlı olarak BET yüzey alan 400°C'a kadar artış göstermiş, sonraki sıcaklıklarda azalmış ve 700°C'da tekrar artmıştır. BET yüzey alanındaki bu dalgalanmanın, sıcaklığa bağlı olarak gelişen mikro gözeneklilik ile ilişkili olduğu belirlenmiştir.
- 300°C'a kadar mikro gözeneklilik en yüksek değerine ulaşmış, artan sıcaklık ile meydana gelen gözenek genişlemesi nedeniyle mikro gözenek hacmi azalmış, ancak toplam gözenek hacmi artmıştır. Gözenek genişlemesi 500°C'a kadar devam etmiştir. 300°C'dan sonraki sıcaklığa bağlı mikro gözenek hacmindeki azalma, 500°C'a kadar bu gözeneklerin özellikle genişlemesi (mezo gözenek hacmi önemli ölçüde artmıştır) nedeniyle meydana gelmiştir. Bu sıcaklık aralığında bu genişlemenin daha ziyade büyük boyutlu mikro gözeneklerden kaynaklandığı (süper mikro gözenek hacmi azalmış, daha küçük boyutlu mikro gözenek hacim değerlerinde önemli bir değişim olmamıştır) açıkça görülmüştür. 500°C'ın üzerindeki sıcaklıklarda ise numunenin aktive edici maddeler ile olan olası reaksiyonları ve/veya bu sıcaklıklardaki daha önce oluşmuş olan gözeneklerin yapısal olarak büzülme, çökme gibi etkilere maruz kalarak mikro gözenek hacim gelişimini, çok küçük boyutlu mikro gözeneklerin hacminin de artış göstermesi ile sürdürdüğü toplam ve mezo gözenek hacimlerindeki azalıştan açıkça görülmüştür. 700°C'da muhtemelen malzeme yapısı için yüksek gelen sıcaklık etkisi nedeniyle, gözenekler büzülmüş ve/veya gözenek çökmeleri nedeniyle gözenek boyutunda küçülme meydana gelmiştir. Bu sıcaklıkta yüzey alan artışı, gözeneklerde çökme ile kapanmalar olmadığı, yüksek sıcaklık etkisi ile meydana gelen reaksiyonlar sonucu yeni mikro gözenekli yapıların meydana gelmiş olabileceğini şeklinde yorumlanmıştır.

- Mikro gözeneklilik açısından 300°C ile 700°C’da gerçekleştirilen aktivasyon işlemleri hemen hemen benzer bir yapı oluşturmuş olmakla birlikte, 700°C’da daha küçük gözenekli bir ürünün oluştuğu açıkça görülmüştür. 300°C ve 700°C’da üretilen aktif karbon numunelerinin, büyük gözenek boyutları için benzer gözenek boyut dağılımı verirken, 10 A değerinin altında çok farklı bir gözenek boyut dağılımı verdikleri açıkça görülmüştür. 700°C’da üretilen aktif karbon daha küçük mikro gözenekli yapı dağılımı bakımından daha zengindir.
- 400 – 500°C’a aralığında, başlangıç sıcaklıktan itibaren gelişen özellikle mikro gözenekli yapının gözenek genişlemesi doğrultusunda davranım gösterdiği, 500°C’dan sonra ise özellikle 700°C’da oluşan aktif karbon numunesinin hem gözenek hacmi olarak hem de içerdiği mikro gözeneklerin boyutu olarak daha mikro bir yapı davranımı gösterdiği belirlenmiştir. 400°C ve 500°C’da üretilen aktif karbon numunelerinin 25 A üzerinde geniş sayılabilecek pik aralığı gösterdiği, bunun da bu numunelerde mezo gözenekli yapıların mevcudiyetinin diğerlerine göre göreceli olarak daha fazla olduğunu göstermektedir.
- Sıcaklık etkisi ile ilgili sonuçlardan, düşük sıcaklıkta öncelikle mikro gözenek gelişiminin meydana geldiği (mezo gözenek yok denecek kadar az) sonrasında 400°C’a kadar mikro gözenek gelişimi ile birlikte mezo gözenekli yapıların en yüksek değere ulaştığı (özellikle 300-400°C aralığında), bu sıcaklıktan sonra ise mezo gözenekli yapının artan sıcaklık ile azaldığı açık bir şekilde görülmüştür.
- Aktivasyon süresinin yüzey alan, gözenek boyut ve dağılımına etkileri ile ilgili çalışma sonucunda, süre etkisinin aktivasyon sıcaklığına bağlı olarak yapıda meydana gelebilecek farklı gözenek hacmi gelişimleri nedeniyle farklılık göstereceği, bununla birlikte 500°C aktivasyon sıcaklığı için, ilk 30 dakikalık aktivasyon süresinde gözeneklilikte önemli bir gelişim görüldüğü ve tamamlanamamış bir mikro gözenek hacim oluşumu meydana geldiği belirlenmiştir.

- Başlangıç 30 dakika içerisinde ultra ve mikro gözenek yapıları öncelikli olarak oluşmuş ve ultra mikro gözenek yapı gelişimi, bu süreçte önemli miktarda gelişmiştir.
- 60. dakikada toplam mikro gözenek gelişimi önemli ölçüde tamamlanmıştır. Bu süreden sonraki 60 dakikalık periyot içerisinde, yüzey alan ve gözenek hacimleri artış yönünde gelişmiş ve gelişen gözenek yapısı daha ziyade daha büyük gözenek boyutlarına kayacak şekilde bir gelişim göstermiştir.
- Toplam mikro gözenek gelişimi, 120 dakikaya kadar (miktarı azalan, boyut gelişlik aralığı artan bir şekilde) devam etmiştir. Ultra mikro gözenek gelişimi, 120 dakikaya kadar devam etmiş ve maksimum değerine ulaşmıştır.
- Genel olarak 40 A üzerinde önemli bir gözenek hacmi gelişimine rastlanmamış olup, 120. dakika için 250 A değerine kadar gözenek hacmi gelişimine rastlanmıştır. Bu da 120. dakikadaki gözenek genişlemesinin bir göstergesidir. 120. dakikada özellikle mezo gözenek yapısında artış belirgin olmakla birlikte bu süreye kadar her boyutta gözenek gelişiminin devam ettiği görülmüştür.
- 120. dakikadan sonraki 60 dakika içerisinde, yüzey alan ve gözenek hacimleri azalmıştır. Azalma, gözeneklerde kapanma, çökme ve/veya daralma gibi olaylar nedeniyle özellikle mezo gözeneklerin önemli ölçüde azalması (diğer gözenek yapıları da azalmıştır) şeklinde gerçekleşmiştir. 180. dakikada gözeneklerdeki daralma ve daha küçük boyutlu gözeneklerin meydana gelmiştir. 180. dakikada gözeneklilik, en dar gözeneklerin daha ağırlıklı olduğu bir yapıya bürünmüştür. 180. dakikada 25 A üzerinde önemli bir gözenek hacmi olmadığı belirlenmiştir. 180. dakikada meydana gelen özellikle geniş gözeneklerdeki azalmanın sadece gözeneklerin daralması ile izah edilemeyeceği, bu gözeneklerin yüksek sıcaklıkta uzun süre kalması sonucu dayanıklılıklarının azalarak çökmeleri (ölü gözenekler verecek şekilde) veya bu gözenekleri oluşturan organik yapının buharlaşarak ortadan kaybolması ile izah edilebileceği sonucuna varılmıştır.
- Ortamdaki N₂ gaz akımının mevcudiyeti ve hızının etkisinin incelendiği çalışmalar sonucunda, en iyi gözenek hacim değerlerinin hiç gaz akımı olmaması durumunda elde edildiği açıkça görülmüştür. Gaz akım debisi

olmaması durumunda STSA değeri oldukça yüksek bir değere sahip olmuştur; bu da, bu ortamda oluşan gözenek yapısının genişliğinin yani mikro olmayan gözeneklere sahip olan gözeneklerden kaynaklanan yüzey alanının yüksekliğini dolayısıyla da bu tip gözeneklerin yapıda diğer numunelere göre fazla olduğunu göstermiştir. Aktivasyon ortamında N₂ gaz akımının olmayışı, özellikle daha büyük mikro gözenekli yapının (süper mikro gözenek gibi) gelişmesine yardımcı olduğu açıkça belirlenmiştir. N₂ gaz akımı olmayışının 35 A gözenek genişliğinde belirgin bir pik verdiği görülmüştür olup bu da mevcut ortamda gözenek genişliğini göstermesi açısından önemlidir.

- Gözenek hacim değerleri karşılaştırıldığında, toplam gözenek hacminin gaz akımı olmaması durumunda önemli ölçüde yüksek olduğu, bununla birlikte bu ortamda üretilen aktif karbon numunesinde mikro gözenek hacminin de önemli ölçüde mevcut olmakla birlikte mezo gözenek yapısının da önemli ölçüde geliştiği açıkça görülmüştür.
- N₂ gaz debisi arttıkça, toplam gözenek hacmi azalmış, bununla birlikte diğer gözeneklerde de (mikro ve mezo gözeneklerde) belirgin azalmalar görülmüştür. Gözenek yapılarına bağlı olarak meydana gelen azalma, 450 cc/dak debiye kadar, belirli bir gözenek özelliğiyle azalması şeklinde değil de mikro ve mezo gözeneklerde orantılı bir şekilde azalma meydana geldiği belirlenmiştir. Yüksek gaz akım hızında ise, azalma özellikle mezo gözenek hacminde meydana gelmiştir. N₂ gaz akım hızı arttıkça, gözenek hacmi azalmasına rağmen, elde edilen numunenin mikro gözenek yapısının görece daha zengin hale geldiği belirlenmiştir.
- Gaz debisine bağlı olarak, numunelerde meydana gelen gözenek yapı gelişimindeki azalma, aktivasyon ortamında buharlaşan yapıların ortamdan süpürülmesinin gözenek gelişimini oldukça olumsuz yönde etkilediğini açık bir şekilde göstermiştir. Aktivasyon işleminde açığa çıkan uçucu madde ürünleri, ilave bir aktivasyon ortamı yaratmış gibi (fiziksel aktivasyon) gözükmektedir.
- N₂ gaz akım hızının çok küçük boyutlu gözenek yapı gelişimini etkilemediği açıkça görülmüştür. 450 cc/dak gaz akış hızında ise, bu değer önemli ölçüde azalmıştır; bu da, yüksek gaz akış hızının aktivasyondaki gözenek yapı

gelişimini engellediğini açıkça göstermektedir. Ortama N₂ gaz akımı ilavesi, düşük besleme hızından başlayarak süper gözenek yapı gelişimini olumsuz yönde etkilemiştir. Bu da toplam gözenek hacmini ve yüzey alanı olumsuz etkilemiştir.

- Özellikle çok düşük gözenek yapıları malzeme üretilmesi hedeflenmesi durumunda, toplam gözenek hacmini olumsuz etkilese de çok düşük bir akım hızı ile N₂ gazının ortama beslenmesinin önemli olacağı belirlenmiştir.
- Özellikle 10 A'nun altında gözenekli yapının daha düşük gözenek yapısını verecek şekilde (hacim azalsa da) üretilmesi hedeflenmesi durumunda 300 cc/dak'lık bir N₂ gaz akışının ortama beslenmesi önerilmiştir.
- 3200-3600 cm⁻¹ bant aralığında gözlenen piklerin hidroksil (O-H) gruplarını ifade eden pikler bütün numunelerde gözlenmiştir. 1400 cm⁻¹ pikleri ise 200 °C, 250 °C, 300 °C, 400 °C'de görülürken daha yüksek sıcaklıklarda aktive edilen numunelerde ortadan kaybolmuştur. 2960-3060 cm⁻¹ bant aralığında görülen pikler ise alifatik yapıların varlığını göstermektedir ve bütün sıcaklık değerleri için mevcuttur. 1700 cm⁻¹ bantında görülen pikler C=O bağ yapısını ifade eden pikler aktivasyon sıcaklığı 400 °C'e kadar olan numunelerde gözlenirken bu sıcaklığın üzerinde aktive edilmiş numunelerde bu pikin kaybolduğu ve 1600 cm⁻¹ bandındaki pikin genişlediği tespit edilmiştir. 1600 cm⁻¹ bandında görülen pik aromatik yapıların (C=C) varlığını göstermektedir ve en belirgin olarak 700 °C'de görülmektedir.
- 900-1300 cm⁻¹ bant aralığında gözlenen pikler C-O, P=O, C-O-P, P=O-OH gruplarının varlığını ifade etmektedir. Hemen hemen tüm aktivasyon koşullarında bu bant aralığında pikler mevcuttur ancak bu piklerin hangi gruba ait olduğunun tespiti oldukça zordur.
- 900-700 cm⁻¹ bant aralığında gözlenen pikler bütün numunelerde gözlenmekle birlikte genellikle inorganik yapıların varlığını göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda bu piklerin belirginliği artmaktadır; bu durum yüksek sıcaklıklarda organik numunenin kül içeriğindeki artış ile açıklanabilir.

7. ÖNERİLER

1. Isıtma hızının etkisi farklı sıcaklıklar ve gaz debileri için ayrıca incelenebilir.
2. Derişim etkisinde gözlenen gözenek genişlemesi olayının başlangıçtan itibaren mi geniş gözenek oluşturduğu, yoksa mikro gözenek oluşumunu takip eden gözenek genişlemesinin mi gerçekleştiği daha kısa sürede gerçekleştirilecek aktivasyon ile aydınlatılabilir.
3. Gözeneklilik aralığını ayarlamak için %35-65 arasındaki daha küçük derişim değişim aralıkları için deneyler yapıp, mikro gözenekliliğin en iyi değeri verdiği daha iyi belirlenebilir.
4. Yıkama işleminin sonucundaki çözelti fosfat bileşikleri, organik olası yapılar vb. incelenebilir ve farklı ortam koşullarındaki aktivasyon ile olası yapısal değişimler aydınlatılmaya çalışılabilir.
5. Derişime bağlı olarak üretilen aktif karbon numunelerinde incelenen gözenek boyut aralıkları için 200 A gözenek açıklığına kadar olan değere kadar 40 A'un üzerinde önemli bir gözenek açıklığına sahip olmadığı belirlenmiştir. Daha büyük gözeneklerin durumu ilave deneyler ile belirlenmeli ve özellikle makro gözenek yapı gelişimi de incelenmelidir.
6. Sıcaklık etkisi ile ilgili olarak 200°C'in altında aktivasyon işleminin yapılması, gözenek gelişiminin ilk başlangıç sıcaklığının belirlenmesi ve gelişen ilk gözeneklerin yapısı hakkında bir fikir verecek olması nedeniyle önerilmektedir.
7. Yüksek sıcaklıklarda meydana gelen gözenek daralması ile ilgili daha ayrıntılı çalışmalar gerçekleştirilmeli ve olası gözenek daralma nedenleri ortaya çıkarılmalıdır.
8. lignoselülozik malzemeler için amorf bölgenin mikro gözenekli, kristalin bölgenin ise karışık gözenek yapısı oluşturduğu ifade edilmiş olması nedeniyle, sıcaklık etkisi ile gözenek yapısında meydana gelen değişimlerin bu yapılardan kaynaklanabileceği düşünülerek, bu yapıların sıcaklık ile

impregne edilmiş numunelerde ne şekilde bir etki yaptıkları konusunda ayrıntılı bir çalışma yapılmalıdır.

9. Aktivasyon işleminde uygulanan süre etkisi, gözenek yapı gelişiminin sıcaklık ile değişmesi nedeniyle, aktivasyon işleminde uygulanan sıcaklık ile değişim göstereceğinden, bu etkilerin farklı aktivasyon sıcaklıkları için de uygulanması önerilmektedir. Ayrıca süre etkisini daha belirgin bir hale getirmek için, başlangıçtan itibaren daha düşük zaman aralıkları için gerçekleştirilmesi, gözenek gelişiminin başlangıçtan itibaren hangi gözenek ağırlıklı geliştiğini ortaya çıkaracak olması nedeniyle büyük önem arz edecektir.
10. Aktivasyon işlemi sırasında çıkış gazlarının analizi yapılarak aktivasyon sırasında meydana gelen değişim yapıdan ayrılan moleküllerin belirlenmesi ile aydınlatılmaya çalışılabilir.
11. Yüzey fonksiyonel grupları farklı analiz yöntemleri ile analiz edilerek daha net sonuçlar ortaya konabilir. (Bohem)
12. Farklı gaz atmosferlerinin aktivasyon etkileri incelenebilir. (Buhar, CO₂, hava)
13. Aktivasyon işleminde ortamdaki N₂ gaz debisi ile ilgili daha ayrıntılı bir çalışma gerçekleştirilmelidir. Kimyasal aktivasyon sürecinde ortamdaki gaz akımının etkisi, kimyasal işleme tabi tutulmamış hammadde ile de aynı koşullarda gerçekleştirilmeli ve sonuçlar bunlara bağlı olarak ilişkilendirilmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Küçükgül, E.Y.**, 2004. Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, **6**, 41-56
- [2] **Martinez, M. L., Torres M. M., Guzman C. A., Maestri D.M.**, 2006 Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells, *Industrial Crops and Products*, **23**, 23–28
- [3] **Yang, T. Y.**, 2003, **Adsorbents: Fundamentals And Applications**, A John Wiley&Sons Inc Publications, New Jersey
- [4] **McDouGall, G.J.**, 1991. The physical nature and manufacture of activated carbon, *Journal of The Sounth African Institute of Mining and Metallurgy*, pp 109-120.
- [5] **Stavitskaya, S.S.**, 2000. Catalytical properties of active carbon and the mean factors determining them, 1st *Carbon Confeence on Carbon, Vol II*, Berlin-Germany.
- [6] **Hassler J.**, 1967. Actived Carbon, Chemical Publishing Co. Inc., Leonard Hill-London.
- [7] **Cheremisinoff P.N. and Ellerbusch F.**, 1978. Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science Publishers, Inc., New York.
- [8] **Garten, N.A. and Weiss D.E.**, 1957. The ion and electron-exchange properties of activated carbon in relation to its behavior as a catalyst and adsorbent, *Rev. Pure Appl. Chem.*, **7**, 69-75.
- [9] **Skim, J.W., Ryu, S.K. and Park, S.J.**, 2000. Metal adsorption properties of pitch-based activated carbon fibers modified by HNO₃ and NaOH, 1st *Carbon Confeence on Carbon, Vol II*, Berlin-Germany.
- [10] **Valsamakis, S. And Simitzis, J.**, 2000. Characterization of surface functional groups of carbonaceous materials obtained from precursors of olive stones with novalac resin, 1st *Carbon Confeence on Carbon, Vol II*, Berlin-Germany.
- [11] **Boehm, H.P. and Voll, M.** 1970. *Carbon*, **7**, 227-238
- [12] **Mattson, J.S. and Mark, H.B.** 1971. *Activated Carbon*, Marcel Dekker, New York.

- [13] **Katori, K., Nagai, H. and Shüki, Z.**, 1977. *U.S. Patent*, No: 4045368 dated 30.8.1977.
- [14] **Nagai, H., Katori, K., Shüki, Z. and Amagi, Y.**, 1975. *U.S. Patent*, No:3909449 dated 30.11.1975.
- [15] **Sterp, K., Wirth, H., Rottinger, G. and Hohmann, V.**, 1978. *U. S. Patent 4*, No: 07528221 dated 2.1978 (9. kaynaktan).
- [16] **Piccione, S. and Urbanic, J.E.**, 1966. *U.S. Patent*, No: 329457227 dated 12.1966 .
- [17] **Zall, D.M.**, 1975. *U.S. Patent*, No: 387 4518 dated 4.1975
- [18] **Urbanic, J.E. and Sutt, R.F.**, 1973. *U.S. Patent*, No: 396244111 dated 1973.
- [19] **Dietz, V.R. and Blachly, C.H.**, 1977. *U.S. Patent*, No: 40408029 dated 1977.
- [20] **Fennimore, J., Ruder, G. and Simmonite, D.**, 1978. *U.S. Paten*, No: 4076892 dated 28.2.1978.
- [21] **Suzuki, M.**, 1990, Adsorption Engineering, *Elsevier*, Tokyo
- [22] **Kyonati T.**, 1999. Control of pore structure in carbon, *Carbon*, **38**, 269-286
- [23] **Bansal R.C., Donnet J.B. and Stoeckli F.**, 1988. Active Carbon, Marcel Dekker, Inc. New York.
- [24] **Gür, N.**, 1994, Pestisitlerin bentonitle adsorpsiyonu, *Bitirme Ödevi*, İTÜ Kimya-Metalurji Fak., İstanbul
- [25] **Lussier, M.G., Shull, J.C. and Miller, D.J.**, 1994. Activated carbon from cherry stones, *Carbon*, **32**, 1493-1498.
- [26] **Mackay, D.M. and Roberts, P.V.**, 1982. *Carbon*, **20**, 95-98.
- [27] **Girgis B. S., Khalil L. B., Tawfik T.A.M.**, 2002, Porosity development in carbons derived from olive oil mill residue under steam pyrolysis, *Journal of Porous Materials*, **9**, 105–113.
- [28] **Merameri N., Aiouche F., Belhocine D., Grib H., Lounici H., Piron D.L., Yahiat Y.**, 2000. Preparation of activated carbon from olive mill solid residue, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **75**, 625-631,
- [29] **Smisek, M. and Cerny, S.**, 1970. Active Carbon Manufacture, Properties and Application, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York.

- [30] **Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F.**, 2004. Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **241**, 15–25.
- [31] **Hayashi J. I., Kazehaya A., Muroyama K. , Watkinson A.P.**, 2000. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, *Carbon*, **38**, 1873–1878.
- [32] **Budinova T., Ekinici E., Yardim F., Grimm A., Björnbom E., Minkova V., Goranova M.**, 2006. Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation, *Fuel Processing Technology*.
- [33] **Girgis B. S., Attia A.A., Fathy N. A.**, 2007. Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H₃PO₄ under flowing gases, *Colloids and Surfaces*
- [34] **Fierro V., Torne-Fernandez V., Celzard A.**, 2006. Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterisation, *Microporous and Mesoporous Materials*, **92**, 243-250.
- [35] **Bennaddi H., Legras D., Rouzaud J. N., Begun F.**, 1998. Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood by phosphoric acid.
- [36] **Gomez-Serrano V., Cuerda-Correa E.M., Fernandez-Gonzalez M.C., Alexandre-Franco M.F., Macias-Garcia A.**, 2005. Preparation of activated carbons from chestnut wood by phosphoric acid-chemical activation. Study of microporosity and fractal dimension, *Materials Letters*, **59** , 846– 853.
- [37] **Diaz-Diaz M.A., Gomez-Serrano V., Fernandez Gonzalez C., Cuerda-Correa E.M., Marcias-Garcia A.**, 2004, Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of woods, *Applied Surface Science*, **238**, 309-313.
- [38] **Jagtoyen M, Derbyshire F**, 1998. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ Activation, , *Carbon*, **36**, 1085-1097.
- [39] **Lafi W. K.**, 2001. Production of activated carbon from acorns and olive seeds, *Biomass and Bioenergy* , **20**, 57-62.
- [40] **Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., Carturla F., Selles M.J.**, 1995. Development of porosity in phosphoric acid - carbon dioxide Activation, *Carbon*, **34**, 457-462.

- [41] **Kim D. S.**, 2004. Activated carbon from peach stones using phosphoric acid activation at medium temperatures, *Journal of Environmental Science And Health*, **39**, 1301-1318.
- [42] **Khalil L. B., Girgis, B. S., Tawfik T. A. M.**, 2001. Decomposition of H₂O₂ on activated carbon obtained from olive stones, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **76**, 1132-1140.
- [43] **Guo Y., Rockstrow D. A.**, 2007. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation, *Bioresource Technology*, **98**, 1513-1521.
- [44] **Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., Lopez-Ramon M. V., Alvarez-Merino M.A.**, 2001. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons, *Carbon*, **39**, 1415–1420.
- [45] **Baquero M.C., Giraldo L., Moreno J. C., Suarez-Garcia F., Martinez-Alonso A., Tascon J. M. D.**, 2003. Activated carbons pyrolysis of bean husks in presence of phosphoric acid, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **70**, 779-784.
- [46] **Corcho-Corral B., Olivares-Martin M., Fernandez-Gonzalez C., Gomez-Serrano V., Marcias-Garcia A.**, 2005. Preparation and characterisation of activated carbon from vine shoots by H₃PO₄ chemical activation, *Applied Surface Science*, **252**, 5961-5966.
- [47] **Berker, R. H., Hendrix, J. E.**, 1979. Cotton and other cellulosic polymers, *Flame Retardancy of Polymeric Materials*, **5**, 35-65
- [48] **Lyons, J. W.**, 1970, Mechanism of fire retardation with phosphorus compounds: some speculation, *J.Fire and Flammability*, **1**, 302
- [49] **Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D. H., Haynes J. H., Pernicone, N., Ramsey, J. D. F., Sing, K. S., Unger, K. K.**, 1994. Recommendations for the Characterization of Porous Solids, technical paper, *Pure & Applied Chemistry*, **66**, 1739-1758.
- [50] **Sing, K.S.W., Everett, D.H.** 1987. *T. Pure Appl. Chem.*, **57**, 603
- [51] **Dubin, M.M., Plavnik G.M. and Zaverina E.F.**, 1964. Integrated Study of the Porous Structure of Activated Carbons from Carbonized Sucrose, *Carbon*, **2**, 261-265.
- [52] **Berkem, A.R., Baykut, S. and Berkem, M.L.**, 1994. Fizikokimya, *İ.Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi*, İstanbul.

- [53] **Webb, P.A. Orr, C.** 1997, Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Ins. Corp., USA.
- [54] **Marsh, H.**, 1987. Adsorption methods to study microporosity in coals and carbons- a critique, *Carbon*, **32**, 49-58.
- [55] **2001**, Aydın İli Araştırma Raporu
- [56] **Lozano-Castello D., Cazorla-Amoros D., Linares- Solano A.**, 2002. Can highly activated carbons be prepared with a homogeneous micropore size distribution?, *Fuel Processing Technology*, **77-78**, 325-330
- [57] **Ariyadejwanich P., Tanthapanichakoon W., Nakagawa K., Mukai S.R., Tamon H.**, 2003. Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires, *Carbon*, **41**, 157-164
- [58] **Hsisheng T., Lin H. C.**, 1998. Activated carbon production from low ash subbituminous coal with CO₂ activation, *AIChE Journal*, **44**, 1170-1176
- [59] **Lodriguez-Reinoso F., Pastor A.C., Marsh H., Huidobro A.**, 2000. Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part III Effect of carbonization on CO₂ activation, *Carbon*, **38**, 397-406
- [60] **Girgis B. S., Yunis S. S., Soliman A. M.**, 2002. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation, *Materials Letters*, **57**, 164-172.
- [61] **Cherkashinin C.Y., Korili S.A.**, 2004. Fractal dimension of a pillared montmorillonite from nitrogen adsorption at 77 K, *Journal of Chemical and Engineerin Data*, **49**, 639-641
- [62] **Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A., Suarez Garcia F., Tascon J. M. D.**, 2005. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin, *Carbon*, **43**, 2857-2868
- [63] **Guo Y., Rockstraw D.A.**, 2007. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation, *Microporous and Mesoporous Materials*, **100**, 12-19

ÖZGEÇMİŞ

1981'de Çanakkalede'de doğan Hanife AKYILDIZ, 1997 yılında Cibali Lisesi'nden mezun olmuştur. Aynı yıl Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde başladığı yüksek öğrenimini 1999 yılında aynı üniversitenin Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünde devam ettirmiş ve 2002 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun olmuştur. Çalışma yaşamına 2003-2005 yılları arasında Alfa Kimya San.Tic.A.Ş.'de Arge ve Kalite Mühendisi olarak görev alarak başlamıştır. 2006 yılında başladığı Gemsan Genel Endüstri Maddeleri San. Tic. A.Ş.'de Arge ve Teknik Servis Sorumlusu görevine halen devam etmektedir.