



**MİKROLDAGA DESTEKLİ PİROLİZ YÖNTEMİ
İLE MANDALİNA KABUĞU VE ATIK ÇAY
POSASINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ**

Hilal ERKUŞ

**2021
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Rahman ÇALHAN**

**MİKROLDAGA DESTEKLİ PİROLİZ YÖNTEMİ İLE MANDALİNA
KABUĞU VE ATIK ÇAY POSASINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ**

Hilal ERKUŞ

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Rahman ÇALHAN**

**KARABÜK
Ağustos 2021**

Hilal ERKUŞ tarafından hazırlanan “MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ YÖNTEMİ İLE MANDALİNA KABUĞU VE ATIK SİYAH ÇAY POSASINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Dr. Öğr. Üyesi Rahman ÇALHAN

.....

Tez Danışmanı, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu Çalışma, Jürimiz Tarafından Oy Birliği İle Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi Olarak Kabul Edilmiştir. 10/08/2021

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Muharrem EYİDOĞAN (KOÜ)

.....

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Rahman ÇALHAN (KBÜ)

.....

Üye : Dr. Öğr. Üyesi M. Kazım YETİK (KBÜ)

.....

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Hilal ERKUŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ YÖNTEMİ İLE MANDALİNA KABUĞU VE ATIK ÇAY POSASINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ

Hilal ERKUŞ

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Dr. Öğr. Üyesi Rahman ÇALHAN

Ağustos 2021, 63 sayfa

Aktif karbonlar geniş yüzey alanı, gözenek hacmi ve adsorptif özellikleri nedeniyle, tıp, gıda endüstrisi, eczacılık, kimya sanayi, petrol sanayi, maden ve otomobil endüstrisi, atık gaz ve suların arıtılması gibi oldukça geniş bir aralıkta uygulama alanına sahiptir. Bu sebeple aktif karbona duyulan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Aktif karbonlar düşük inorganik madde ve yüksek karbon içeriğine sahip materyallerden elde edilebilmektedir. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon işlemleriyle elde edilebilen aktif karbonların fiziksel ve kimyasal özellikleri; kullanılmakta olan ham madde ve aktivasyon şartlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Aktif karbon üretimi için birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden bir tanesi de mikrodalga pirolizi yöntemidir. Son zamanlarda, mikrodalga aktivasyonu; aktivasyon süresinin hızlı olması, hammadde üzerinde homojen ısıtma sağlaması, ısıtma kaynağı ile doğrudan temas etmeme gibi benzersiz özellikleri nedeniyle aktif

karbon hazırlanmasında geleneksel yöntemlerden farklı olarak uygun bir alternatif haline gelmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada kullanılan hammaddenin co-pirolizi sonucu oluşan karbona belirli fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri uygulanarak, büyük yüzey alanına ve hedeflenen adsorbsiyon özelliklerine uyacak şekilde gözenek boyutlarına sahip aktif karbonun üretilmesi ve karakteristik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmaktadır.

Bu çalışmada; maliyeti düşük ve bol miktarda bulunabilir ham maddeler olan atık siyah çay posası ve mandalina kabuğunun mikrodalga destekli pirolizi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda bir mikrodalga destekli piroliz düzeneği kurulmuş ve hammaddeye çeşitli fiziksel ve kimyasal aktivasyon işlemleri uygulanmıştır. Aktivasyon ajanı olarak H_3PO_4 , $ZnCl_2$ ve KOH kullanılmıştır. Hammadde belirlenen şartlarda mikrodalga pirolizine tabi tutulduktan sonra ortaya çıkan kömür yukarıda belirtilmiş olan aktivasyon ajanları ile aktive edilmiştir. Üretilen aktif karbon için elementel analiz, BET yüzey alanı, FT-IR, SEM, SEM-EDX, XRD ve TGA analizleri gerçekleştirilmiştir.

Üretilen aktif karbonun analiz sonuçları incelendiğinde kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından mikrodalga destekli piroliz sisteminin aktif karbon üretiminde umut verici bir çalışma olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Sözcükler : Mikrodalga, piroliz, aktif karbon, biyokömür, aktivasyon

Bilim Kodu : 90322

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM TANGERINE SHELLS AND WASTE TEA RESIDUE BY MICROWAVE- ASSISTED PYROLYSIS METHOD

Hilal ERKUŞ

**Karabük University
Institute of Graduate Programs
Department of Environmental Engineering**

Thesis Advisor:

Assist. Prof. Dr. Rahman ÇALHAN

August 2021, 63 pages

Due to its large surface area, pore volume and adsorptive properties, activated carbons have a wide range of applications such as medicine, food industry, pharmacy, chemical industry, petroleum industry, mining and automobile industry, waste gas and water treatment. For this reason, the need for activated carbon is increasing day by day. Activated carbons can be obtained from materials with low inorganic matter and high carbon content. Physical and chemical properties of activated carbons obtained by physical and chemical activation processes; It varies depending on the raw material used and the activation conditions. Many different methods are used for the production of activated carbon. One of these methods is microwave pyrolysis method. Recently, microwave activation; Due to its unique features such as fast activation time, homogeneous heating on the raw material, and no direct contact with the heating source, it has become a suitable alternative in the preparation of activated carbon, unlike traditional methods. In the study carried out, it is aimed to produce activated carbon with large surface area and pore sizes in accordance with the targeted adsorption properties and to examine its characteristic

properties by applying certain physical and chemical activation methods to the carbon formed as a result of the co-pyrolysis of the raw material used.

In this study; Microwave assisted pyrolysis of waste black tea pulp and tangerine peel, which are low cost and abundant raw materials, was carried out. In this context, a microwave assisted pyrolysis device was established and various physical and chemical activation processes were applied to the raw material. H_3PO_4 , $ZnCl_2$ and KOH were used as activation agents. After the raw material was subjected to microwave pyrolysis under specified conditions, the resulting coal was activated with the activation agents mentioned above. Elemental analysis, BET surface area, FT-IR, SEM, SEM-EDX, XRD and TGA analyzes were performed for the produced activated carbon.

When the analysis results of the produced activated carbon were examined, it was observed that the microwave assisted pyrolysis system was a promising study in the production of activated carbon in terms of its chemical and physical properties.

Key Word : Microwave, Pyrolysis, activated carbon, biochar, activation

Science Code : 9032

TEŞEKKÜR

Bu tez alıőmasının planlanmasında, araőtırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle alıőmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Rahman ÇALHAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Sevgili aileme maddi manevi hiçbir yardımı esirgemedен yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu alıőma Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje Numarası: FYL-2020-2380

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	4
PİROLİZ SÜRECİNE GENEL BAKIŞ.....	4
2.1. PİROLİZ SONUCU ÇIKAN ÜRÜNLER	5
2.1.1. Katı Ürün.....	5
2.1.2. Sıvı Ürün	6
2.1.3. Gaz Ürün	7
2.2. PİROLİZ YÖNTEMLERİ	7
2.2.1. Yavaş Piroliz	8
2.2.2. Torrefikasyon	9
2.2.3. Orta Piroliz	9
2.2.4. Hızlı Piroliz	10
2.2.5. Flash Piroliz.....	10
BÖLÜM 3	11
MİKRODALGA.....	11
3.1. TANIM VE TARİHÇE.....	11

Sayfa

3.2. MİKRODALGA ÇALIŞMA PRENSİBİ VE ANA UYGULAMALARI	12
3.3. MİKRODALGA PİROLİZİ.....	13
3.4. MİKRODALGA PİROLİZİ AVANTAJLARI VE DEZAVANTAJLARI	14
BÖLÜM 4	17
4.1. AKTİF KARBON TANIMI VE TARİHÇESİ	17
4.2. AKTİF KARBONUN ÜRETİLDİĞİ HAMMADDELER.....	19
4.3. AKTİF KARBON ÖZELLİKLERİ.....	21
4.3.1. Fiziksel Özellikler.....	21
4.3.1.1. Molekül Ve Kristal Yapı	21
4.3.1.2. Gözenek Büyüklüğü.....	23
4.3.1.3. Yüzey Alanı	23
4.3.2. Kimyasal Özellikler	24
4.4. AKTİF KARBONLARIN SINIFLANDIRILMASI	24
4.4.1. Toz Aktif Karbonlar.....	25
4.4.2. Granül Aktif Karbon.....	26
4.4.3. Polimer Kaplı Aktif Karbonlar.....	26
4.4.4. Emprenye Aktif Karbonlar.....	26
4.4.5. Küresel Aktif Karbonlar.....	27
4.4.6. Aktif Karbon Lifi.....	27
4.5. AKTİF KARBON ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	27
4.5.1. Fiziksel Aktivasyon	28
4.5.2. Kimyasal Aktivasyon.....	29
BÖLÜM 5	31
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
5.1. KULLANILAN HAMMADDELER.....	31
5.2. ÖN İŞLEMLER.....	31

	<u>Sayfa</u>
5.2.1. Fiziksel Ön İşlemler.....	31
5.2.2. Kimyasal Ön İşlemler	32
5.3. KİMYASAL AKTİVASYONLU MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ SİSTEMİ.....	33
5.4. ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	37
5.4.1. Elementel Analiz	37
5.4.2. BET Yüzey Alanı Analizi	37
5.4.3. FT-IR (Fourier Transform Infrared Spektrum) Analizi	37
5.4.4. SEM-EDX Analizi.....	37
5.4.5. XRD Analizi.....	38
5.4.6. TGA Analizi	38
 BÖLÜM 6	 39
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	39
6.1. BET YÜZEY ALANI VE MİKROGÖZENEKLİLİK ANALİZ SONUÇLARI.....	39
6.2. DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZ (DTA)-TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) SONUÇLARI.....	40
6.3. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) ANALİZ SONUÇLARI.....	43
6.4. X-Işını Kırınım (XRD) Analiz Sonuçları	49
6.5. Fourier-Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) Analiz Sonuçları.....	52
 BÖLÜM 7	 55
SONUÇLAR.....	55
KAYNAKLAR.....	56
 ÖZGEÇMİŞ.....	 63

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Piroliz yöntemleri.....	8
Şekil 3.1. İletken, yalıtkan ve soğurucu için mikrodalga soğurma özellikleri (32).	12
Şekil 4.1. Aktif Karbonun Molekül ve Kristal Yapısı	22
Şekil 5.1. Kurutulmuş mandalina kabuğu ve çay posası.....	32
Şekil 5.2. Emprenye Edilmiş Mandalina Kabuğu ve Siyah Çay Posası Atığı Karışımı.....	32
Şekil 5.3. Mikrodalga Destekli Piroliz Düzenegi.	33
Şekil 5.4. Mikrodalga Destekli Piroliz Düzenegi.	34
Şekil 5.5. Aktif Karbon Üretim Şeması	35
Şekil 6.1. N1 TGA sonuçları.	42
Şekil 6.2. N2 TGA sonuçları.	42
Şekil 6.3. N3 TGA sonuçları.	43
Şekil 6.4. N1 SEM görüntüsü.....	44
Şekil 6.5. N2 EDX görüntüsü.....	44
Şekil 6.6. N2 SEM görüntüsü.....	45
Şekil 6.7. N2 EDX sonuçları.	46
Şekil 6.8. N3 SEM görüntüsü.....	47
Şekil 6.9. N3 EDX sonuçları.	48
Şekil 6.10. N1 XRD sonuçları.....	49
Şekil 6.11. N2 XRD sonuçları.....	50
Şekil 6.12. N3 XRD sonuçları.....	51
Şekil 6.13. N1 FT-IR analiz sonucu.....	52
Şekil 6.14. N2 FT-IR analiz sonucu.....	53
Şekil 6.15. N3 FT-IR analiz sonucu	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Piroliz türleri.	8
Çizelge 4.1. Aktif karbonun üretildiği hammadde çeşitleri.	21
Çizelge 4.2. Aktif karbon fiziksel özellikleri.	24
Çizelge 5.1. Atık çay posası ve mandalina kabuğu elementel analiz sonuçları.	31
Çizelge 5.2. Deneysel çalışma şartları.	36
Çizelge 6.1. Üretilen aktif karbonlara ait BET analiz sonuçları.	40
Çizelge 6.2. N1 SEM-EDX sonuçları.	45
Çizelge 6.3. N2 SEM-EDX sonuçları.	46
Çizelge 6.4. N3 EDX sonuçları.	48

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

CO	: Karbonmonoksit
CO ₂	: Karbondioksit
C ₂ H ₂	: Asetilen
CH ₄	: Metan
C ₂ H ₆	: Etan
C ₂ H ₄	: Etilen
SO ₂	: Kükürtdioksit
NO _x	: Azot Oksit
H ₃ PO ₄	: Fosforik Asit
ZnCl ₂	: Çinko Klorür
KOH	: Potasyum Hidroksit
NaOH	: Sodyum Hidroksit
HCl	: Hidroklorik Asit
Na	: Sodyum
Si	: Silisyum
Cl	: Klor
N ₂	: Azot
F	: Flor
Mg	: Magnezyum
K	: Potasyum
S	: Kükürt

KISALTMALAR

AWWA : American Water Works Association

AC : Aktif Karbon

GAC : Granül Aktif Karbon

PAC : Toz Aktif Karbon

MW : Mikrowave

MHz : Megahertz

GHz : Gigahertz

N1 : Numune 1

N2 : Numune 2

N3 : Numune 3

N4 : Numune 4

N5 : Numune 5

N6 : Numune 6

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Bilim teknoloji ve sanayi alanındaki gelişmeler nedeniyle, tüketici ürünlerinin yanı sıra insanların günlük yaşam kalitesini arttırmak için çeşitli kimyasallar ve farklı malzemeler kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu tür kimyasalların su kaynaklarında kirliliğe sebep olması ve kontrolsüz bir şekilde deşarj edilmesi, çoğu zaman sucul yaşam ve insan sağlığı üzerinde uzun vadeli olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Bu durum, endüstriyel işlemlerden kaynaklanan kirleticilerin çoğunun, su kaynaklarında kalıcı olan metal iyonları veya kirletici organik moleküller olması nedeniyle daha da kötüleşir [1].

Ağır metal içeren atık suların arıtılması üzerine yapılan çalışmalar, ağır metallerin atıklardan çıkarılmasında oldukça etkili bir teknik olduğunu ve aktif karbonun adsorban olarak yaygın bir şekilde kullanıldığını ortaya koymuştur [2]. Aktif karbon geçmişi çok eskilere dayanmaktadır ve kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Aktif karbon; iç yüzey alanı ve gözenek hacmi karbon içeriği yüksek maddelere uygulanan aktivasyon süreci ile geliştirilmiş adsorbent malzeme olarak tanımlanmaktadır. Aktif karbondaki geniş yüzey alanı, yüksek yüzey reaktivitesi, oldukça geniş gözenek hacmi, uygun gözenek dağılımı, gibi özellikler aranmaktadır [3]. Aktif karbonun sulu fazda veya gaz ortamından çok çeşitli organik ve inorganik kirleticileri, polar ve polar olmayan bileşikleri uzaklaştırmak için etkili bir adsorban olduğu kanıtlanmıştır [4]. Su ve endüstriyel atık sulardan ağır metal giderimi için mükemmel ve iyi bilinen bir adsorban haline gelen aktif karbon, su kirliliğini gidermek için iyi bir potansiyele sahiptir [5].

Aktif karbonun geniş yüzey alanı, yapısının mikro gözenekli olması, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesine sahip olması, aktif karbonun oldukça fazla alanda adsorbent olarak kullanılmasını sağlayan özellikleridir. 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 [3].

Aktif karbonlar biyokütle, linyit ve taş kömürü, sentetik malzemeler ve hindistan cevizi kabuğu, zeytin çekirdeği, kayısı çekirdeği, atık çay posası gibi diğer birçok malzemeden üretilir.

Adsorban üretimi için malzeme seçimi fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra kolay bulunabilmesi ve maliyetinin düşük olmasına dayanmaktadır. Tarımsal ve orman kaynaklı biyokütlenin kullanımı, yaygın olarak bulunan, değersiz atıkların çevreyi korumak için de kullanılabilir değerli ürünlere dönüştürülmesine olanak sağlamaktadır [4].

Adsorpsiyon işlemleri, ağır metallerin atıklardan aktif karbon ile uzaklaştırılmasında çeşitli araştırmacılar tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. Su ve atık su arıtma endüstrilerindeki yoğun kullanımına rağmen, aktif karbon hala maliyeti yüksek bir malzemedir. Özellikle son yıllarda, ağır metallerin kirli sulardan uzaklaştırılması için daha güvenli ve daha ekonomik yöntemlerle aktif karbon üretilmesi ihtiyacını ortaya çıkarmış, ticari olarak daha düşük maliyetli alternatiflerin üretilmesine yönelik araştırma yapılması gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Bu nedenle, tüm olası tarımsal kaynaklı ucuz adsorban kaynaklarının araştırılması ve ağır metallerin giderilmesi için uygulanabilirliklerinin detaylı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir [2].

Aktif karbon üretiminin karbonizasyon işlemi sırasında organik madde ayrıştırılır ve uçucu kısımlar uzaklaştırılır. Bu işlem genellikle karbonizat olarak bilinen adsorpsiyon-inaktif bir ürün verir ve yan ürünleri arasında katran ve gazlar bulunur. Biyokütlenin karbonizasyonu, karbonize malzemenin yapısında meydana gelen dehidrasyon, kraking, izomerizasyon, dehidrojenasyon, aromatisasyon, koklaşma ve yoğunlaşma reaksiyonları gibi lignin ve selüloz bazlı materyallerin çeşitlendirilmiş yapısı tarafından tetiklenen bir dizi karmaşık reaksiyonu içerir.

Karbonizasyon işleminin seyri koşulları, yani sıcaklık, ısıtma hızı, basınç, atmosfer ve ham maddenin yapısı, temel bileşimi, nemi, mineral maddenin içeriği ve bileşimi gibi özellikleri ile belirlenir. tahılların bileşimi ve boyutu. Yüksek ısıtma hızı ve kısa karbonizasyon süreleri çoğunlukla sıvı ve gazlı ürünler verirken, düşük ısıtma hızı karbonizat verimini artırır. Sonuç olarak, karbonizasyon sırasında uygulanan düşük ısıtma hızları, aktif karbon üretimi için daha uygundur.

Karbonizasyon ürünü, zayıf şekilde geliştirilmiş gözenekli bir yapıya ve küçük adsorptif kapasiteye sahiptir, bu da onu adsorpsiyon işlemlerinin çoğunda işe yaramaz hale getirir. Bu nedenle karbonizat , gözenekli yapının arzu edilen gelişme derecesini elde etmek için fiziksel veya kimyasal aktivasyona uğrar .

Kimyasal aktivasyon sırasında gözenekli yapının oluşumunu etkileyen faktörler arasında hammaddenin türü, proses sıcaklığı, aktivasyon prosesinin atmosferi ve empenye oranı, yani aktifleştirici maddenin hammaddeye oranı vardır [6].

Aktivasyon işlemi genellikle iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Aktif karbon hazırlamak için en yaygın teknikler fiziksel ve kimyasal aktivasyondur. Yapılacak olan işlemin basitliği, aktivasyonun kısa sürede gerçekleşmesi, daha verimli olması, daha düşük sıcaklık gerektirmesi ve gözenek yapısının daha iyi gelişmesi nedeniyle genellikle kimyasal aktivasyon tercih edilmektedir.

Son zamanlarda, mikrodalga (MW) aktivasyonu, aktif karbon hazırlanmasındaki geleneksel yöntemlere, hızlı, seçici, tek tip ve hacimsel ısıtma, hızlı ve doğru kontrol, ısıtma kaynağı ile doğrudan olmayan temas gibi benzersiz özelliklerinden dolayı uygulanabilir bir alternatif haline gelmiştir [7]. MW ısıtma, karbon verimini arttırmakla birlikte, aktif karbon kalitesini yükseltir, yüksek enerji verimliliği sağlar, oluşabilecek zararlı maddeleri ve emisyonlarını minimuma indirir, böylece aktifleştirme tekniğini çevre dostu yapar [8].

BÖLÜM 2

PIROLİZ SÜRECİNE GENEL BAKIŞ

Piroliz, organik bir hammaddenin oksijensiz bir ortamda, yüksek sıcaklık (400- 600 °C) ve atmosferik basınçta, katalizör kullanılarak ya da kullanılmadan katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. Piroliz, yakma veya gazlaştırma proseslerinde ilk adım olarak kabul edilir [9]. Bu işlem sırasında polimeri oluşturan zincirler kırılmakta ve farklı büyüklüklerde yeni moleküller ortaya çıkmaktadır. Üretim veriminin yüksek olması, esnek atık kontrolü sağlamaya olanak tanınması, emsiyonların kontrol altına alınmasını sağlaması, alan gereksiniminin düşük olması, modüler bir yapıya sahip olması, esnetilebilir kapasitelerde çalıştırılabilmesi ve bakım-onarım işlemlerinin kolay olması piroliz işleminin tercih edilmesinin nedenleri arasında sıralanabilmektedir [10].

İşlemdeki oksijen içeriğine göre termokimyasal dönüşüm yolu 3 kategoriye ayrılır:

- Tam oksidasyon (yanma)
- Kısmi oksidasyon (gazlaştırma)
- Oksijensiz termal bozunma (piroliz)

Bunlar arasında yanma (yakma olarak da adlandırılmaktadır) endüstride en çok tercih edilen yoldur ancak bu aynı zamanda karbon oksitler, kükürt, nitrojen, klor ürünleri (dioksinler ve furanlar), uçucu organik bileşikler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, toz oluşumuna neden olmaktadır. İkinci seçenek olarak yanmanın aksine, gazlaştırma ve piroliz; kullanıcılara enerji üretiminde daha yüksek verimlilik ve daha az kirlilik potansiyeli sunar. Piroliz atık endüstrisinde hala geliştirilme aşamasında olmasına rağmen, bu proses, yalnızca birincil bir yanma ve gazlaştırma süreci olarak değil, aynı zamanda çeşitli kullanımlara sahip enerji yoğun ürünlerin üretilmesine yol açan bağımsız bir süreç olarak ilgi görmektedir

Biyokütle atıklarının değerlendirilmesinde piroliz işlemi sıkça kullanılan bir yöntemdir [11]. Hem kömür ve biyokütle gibi hammaddelerin hem de çeşitli atıkların pirolizi sonucu, katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç tür ürün elde edilir. Bu ürünler sonraki süreçlerde, istenirse çeşitli işlemlerle ikincil ürünlere dönüştürülebileceğinden birincil ürünler olarak da nitelendirilebilir. Katı ürüne 'char', sıvı ürüne 'katran (tar)' da denir [12].

Biyokütlenin pirolizi sonucu ortaya çıkan katı ürünler karbon siyahı veya aktif karbon olarak kullanılabilir veya direkt olarak yakılabilir. Ortaya çıkan sıvı ürünler ise alternatif yakıt olarak kullanılabilir. Sıvı ürünler daha ileri rafinasyon işlemleri sonucunda petrol endüstrisinde kullanılabilir. Oluşan gaz ürünler de çeşitli amaçlar için kullanılabilir [11]. Her bir ürünün konsantrasyonları ve özellikleri, besleme özelliklerine ve piroliz işleminin çalışma koşullarına göre önemli ölçüde değişebilir [13].

2.1. PİROLİZ SONUCU ÇIKAN ÜRÜNLER

2.1.1. KATI ÜRÜN

Karbonca zengin Biyoçar piroliz sonucu üretilen en ağır üründür [11]. Reaktörün en alt kısmında oluşur, kül ve dönüşüme uğramayan organik maddelerden oluşmaktadır. [14].

Piroliz sonucu ortaya çıkan katı ürünün çok farklı kullanım alanları bulunmaktadır. Üretilen katı ürün doğrudan toprak ıslahında gübre olarak kullanılabilirken, yakıt olarak kullanılabilir, elektromanganez dökme plaka, zırlı plaka vb. üretimlerde ve kimya sanayinde aktif karbon, karbon siyahı, karbon disülfür gibi kimyasalların üretilmesinde de kullanılabilir. Ayrıca su saflaştırma işlemlerinde de tercih edilmektedir. Katı ürünün verimi düşük ısıtma hızlarında ve sıcaklıklarda artmaktadır [15].

Piroliz kömürü, esas olarak organik bileşenlerin, dönüştürülmemiş organik bileşiklerin, ör. katı katkı maddeleri ve hatta gaz fazındaki ikincil reaksiyonlarda üretilen karbon nanopartiküllerin spesifik katalitik işlemlerle ilgili olarak orijinal besleme malzemesinin mineral içeriğini içerdiğinden piroliz işleminde önemli bir rol oynar [16].

2.1.2. Sıvı Ürün

Açık ve koyu kahverengi tonları arasında bir görünüme sahip olan sıvı ürün piroliz sonucunda elde edilir. Ortaya çıkan sıvı ürünler suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı veya suda çözünebilen düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir. Sıvı ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri karbon, oksijen ve hidrojen atomlarının oranlarına ve piroliz sürecinde oluşan yapı taşlarının hidrojen ile birleşimlerine bağlı olarak değişmektedir [17].

Piroliz işlemi sonucu elde edilen sıvı ürün kimyasallar için ham madde olarak kullanılabilmesi gibi, doğrudan yakıt olarak rafinasyon gibi ileri işlemlere tabi tutularak daha değerli yakıtlara da dönüştürülebilir [18].

Pirolizden elde edilen yağ, aşağıdaki endüstriyel kullanımlara sahip olabilir:

- Yanma yakıtı,
- Enerji üretimi için kullanım,
- Kimyasallar ve reçinelerin üretimi,
- Nakliye yakıtı,
- Benzeri anhidro-şekerlerin üretimi levoglukozan,
- Yanıcı organik atık malzemeleri peletleme ve briketleme için bağlayıcı olarak
- Biyo-yağ koruyucu olarak kullanılabilir, dizel motor yakıtları olarakta kullanılabilir,
- Biyo-yağlar yapıştırıcı yapımında vb. kullanılabilir. Ayrıca, yağ depolanabilir ve taşınabilir ve bu nedenle üretim yerinde kullanılmasına gerek yoktur [13]

2.1.3. Gaz Ürün

Bir piroliz işleminde üretilen gaz esas olarak H_2 , CO , C_2H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 vb. gibi yanıcı gazlardan oluşur. CO_2 ve kirleticiler (SO_2 , NO_x) gibi diğer gazlar daha düşük konsantrasyonlarda da olsa ortaya çıkar. Pirolizden üretilen gaz, çeşitli enerji uygulamalarında doğrudan yakıt olarak kullanılabilir, örneğin: (i) baca gazı arıtmasına gerek kalmadan kazanlarda doğrudan ateşleme ve (ii) elektrik üretimi ile ilişkili gaz türbinlerinde / motorlarında. Sentez gazı uygulamalarında önemli miktarlarda hidrojen ve karbon monoksit içeren piroliz gazı kullanılabilir. Farklı H_2 / CO molar oranlarına sahip sentez gazının ($H_2 + CO$) farklı uygulamalar için uygun olduğu bilinmektedir. Örneğin, yüksek bir H_2 / CO molar oranına sahip sentez gazı, amonyak sentezi için hidrojen üretmek için arzu edilir. Bu oran, CO 'nun giderilmesi için su-gaz kaydırma reaksiyonu sırasında daha da artar [13].

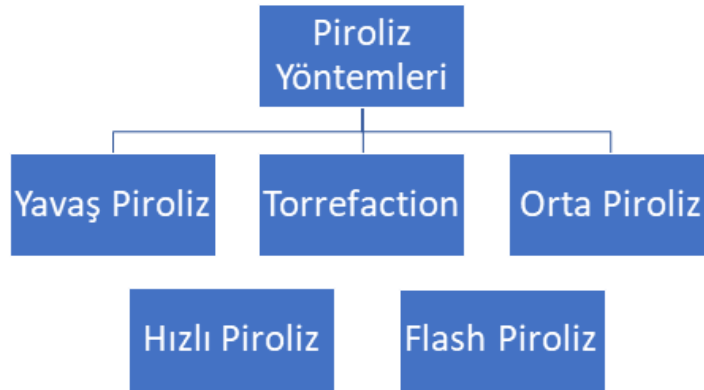
Gaz ürün hammaddenin ısı parçalanma reaksiyonlarından elde edilmektedir. İçeriğinde H_2 , CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , CO , gibi bileşikler bulunur. Gaz ürün yakıt olarak kullanılabilir. Gaz ürün aynı zamanda H_2 kaynağı olarak değerlendirilebilir. Sentez gazı ($CO+H_2$) ayrıştırılarak bu karışımdan başka ürünler elde etmek de mümkündür [12].

2.2. PİROLİZ YÖNTEMLERİ

Çizelge 2.1.'de piroliz türleri ve piroliz türlerine bağlı ısıtma hızı, zaman ve sıcaklık değerleri gösterilmiştir. Şekil 2.1.'de ise literatürde belirtilmiş olan piroliz yöntemlerinin şemtaik hali gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Piroliz türleri.

Piroliz Türü	Zaman	Isıtma Hızı	Sıcaklık (°C)
Yavaş Piroliz	Saat-Gün	Çok Düşük	200-600
Torrefikasyon	20-60 dk	Düşük	230-300
Orta Piroliz	5-30 dk	Orta	500
Hızlı Piroliz	< 2 s	Yüksek	500-590
Flash Piroliz	ms	Çok Yüksek	1050-1300



Şekil 2.1. Piroliz yöntemleri.

2.2.1. Yavaş Piroliz

Odun, turba ve maden kömürü gibi organik maddeler, oksijensiz bir ortamda ve sabit yataklı reaktörlerde 200-600 °C civarındaki sıcaklıklarda, uzun ısıtma sürelerinde katı ve sıvı ürünlere dönüştürülürler. Elde edilen katı son ürün karbon bakımından zengindir. Gaz ürün ise yanabilen hidrojen, karbonmonoksit, metan ve düşük molekül ağırlığa sahip hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Yavaş pirolizde, hızlı pirolize göre katı ürün verimi daha yüksektir (verim yaklaşık % 40). Fakat elde edilen gaz ve sıvı ürün verimi, daha az ve düşük enerjili olmaktadır. Ayrıca yavaş

pirolizin ilk yatırım maliyeti hızlı pirolize göre daha düşük olmaktadır [19]. Yavaş pirolizde ısıtma hızı saat/gün cinsinde iken hızlı pirolizde ısıtma hızı 102 °C/s'nin üzerindedir [18].

Geleneksel olarak uygulanan en eski piroliz tekniği yavaş pirolizdir. Yavaş pirolize genellikle demir-çelik sanayinde ve metalurjide ihtiyaç duyulan kok üretiminde kullanılan karbonizasyon işlemi örnek verilebilir [20].

2.2.2. Torrefikasyon

Torrefaksiyon ılımlı piroliz anlamında kullanılmaktadır. Torrefaksiyon düşük ısıtma hızı ile 20-60 dk arasındaki reaksiyon sürelerinde yapılan piroliz işlemidir. Örneğin odunun pirolizi dört bölgeye ayrılmaktadır. Birinci bölge 200 °C' ye kadar olan sıcaklık bölgesidir; bu bölgede karbondioksit, su, formik asit ve asetik asit açığa çıkmaktadır. İkinci bölge 200-280 °C sıcaklık bölgesi olup; su buharı, asetik asit, formik asit, glikoz ve az miktarda karbonmonoksit açığa çıkmaktadır. Üçüncü bölge 280-500 °C arasında olup yoğun bir ekzotermik reaksiyon başlamaktadır. Dördüncü bölge 500 °C'nin üstü olup burada reaksiyonlar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Torrefaksiyon bölgesi ikinci bölgedir ve sadece uçucu organik maddelerin uzaklaştırılmasını ve reaktif hemiselüloz fraksiyonunun bozunmasını içermektedir [21].

Biyokütlenin karbon içeriği ve ısıl değeri torrefaksiyon işlemi sonucunda artarken, kuruma işlemi gerçekleşmektedir. Bu işlem, gazlaştırma öncesinde biyokütlenin enerji yoğunluğunu arttırmada önemli bir basamaktır [22].

2.2.3. Orta Piroliz

Orta piroliz 5-60 dk reaksiyon sürelerinde orta düzeyde ısıtma ile yapılan piroliz işlemidir. Orta pirolizde yaklaşık olarak aynı oranlarda katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilir. Orta piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünler fenol ve furfural türevlerince zengindir [23].

2.2.4. Hızlı Piroliz

Hızlı piroliz, yüksek ısıtma hızı ile düşük reaksiyon sürelerinde yapılan piroliz işlemidir. Hızlı pirolizi etkileyen değişkenler ise maddenin çeşidi, ısıtma hızı, sıcaklık, işletme basıncı, hammde partikül büyüklüğü ve ortam gibi parametrelerdir. Yavaş piroliz ile hızlı piroliz arasındaki en belirgin fark uçucu ürün veriminden kaynaklanmaktadır. Yavaş piroliz uçucu ürün verimi hızlı pirolize göre daha yüksek oranlardadır. Düşük ısıtma hızı ve uzun bekletme sürelerinden dolayı yavaş pirolizde oluşan birincil uçucu ürünler reaksiyon ortamından uzaklaşmak için vakit bulamadan ikincil, üçüncül parçalanma ürünleri ortaya çıkmakta ve tekrar birleşerek daha yüksek moleküllü yapılara dönüşmektedir. Bu dönüşüm olayları ise uçucu verimini azaltmaktadır [24]. Hızlı pirolizde bekletme süresi ne kadar kısa olursa sıvı ürün verimi de bir o kadar yüksek olmaktadır

2.2.5. Flash Piroliz

1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ve milisaniye gibi reaksiyon sürelerinde gerçekleşen bir pirolize flash piroliz adı verilmektedir. Flash piroliz yeni gelişen bir teknolojidir [24].

BÖLÜM 3

MİKRODALGA

3.1. TANIM VE TARİHÇE

Mikrodalgalar, uygulanan enerjinin ortam (dalganın malzemede yüklü parçacıklarla elektrik alan bileşeni) arasındaki karşılıklı etkileşimle ısıya dönüştürüldüğü bir elektromanyetik enerji biçimidir. Genel anlamda, mikrodalga radyasyonu, kızılötesi ve radyo arasındaki segmentte yer alan 300 MHz ila 300 GHz ($\lambda = 1$ mm ila 100 cm) arasındaki mikrodalga frekansı aralığındaki herhangi bir elektromanyetik radyasyonla ilişkili terimdir [25].

Tarihsel olarak, elektromanyetik dalgalar ilk olarak 1864'te Maxwell denklemleri tarafından tahmin edilmiş ve burada onların varlığı 1888'de Heinrich Hertz tarafından gösterilmiştir [26]. 1951 yılında Raytheon Company of North America tarafından mikrodalga fırının ilk icadıyla, mikrodalgalar hızlı ve enerji verimli ısıtma uygulamaları sağlama potansiyelini kanıtlamışlardır [25].

1970'lerde, mikrodalga jeneratörü Japonlar tarafından ev tipi bir mikrodalga fırına (basit, güvenilir ve ucuz bir magnetron) dönüştürülerek basit gıda ve toplu işlemeye olanak sağladı [27].

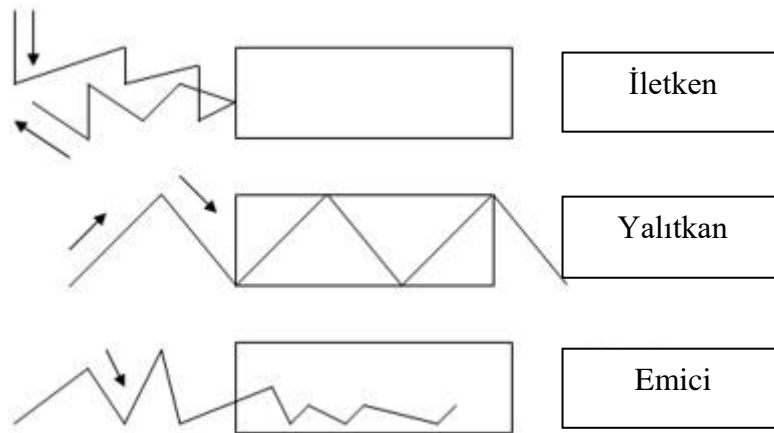
O zamandan beri, mikrodalga kimyası çok sayıda araştırma, endüstri ve uygulama alanlarında hızla gelişen bir dal haline gelmiştir [28] [29].

3.2. MİKRODALGALGA ÇALIŞMA PRENSİBİ VE ANA UYGULAMALARI

Son birkaç yılda, mikrodalga ekipmanında hızlı bir gelişme meydana gelmiş ve fırınların modifikasyonuna tanık olunmuştur. Mikrodalga ısıtma günümüzde malzeme bilimi, gıda işleme, telekomünikasyon, bilgi teknolojisi, organik sentez, polimer sentezi alanlarında geniş uygulama alanı bulan bir tekniktir. Kanalizasyon çamurunda metal fraksiyonlama, tıbbi atıkların yakılması, kömürün desülfürizasyonu, radyoaktif atıkların camlaştırılması, analitik kimya, ahşap kurutma, plastik ve kauçuk işlemenin yanı sıra seramiklerin kürlenmesi ve ön ısıtılması gibi alanlarda mikrodalga teknolojisinden yararlanılmaktadır [25].

Mikrodalga ile etkileşime göre malzemeler üç ana grupta sınıflandırılabilir: iletkenler (metaller ve alaşımlar), yalıtkanlar (kaynaşmış kuvars, camlar, seramikler, Teflon ve polipropilen) ve emiciler (sulu çözelti ve polar çözücü) [30].

Bu perspektiften, yalıtkanlar, mikrodalgalara büyük ölçüde saydam olan ve malzeme içinde hareket eden olay dalgalarını kısmen yansıtma ve iletme özelliğine sahip olan düşük kayıplı malzemelerdir; iletkenler, mikrodalgaların yansıdığı ve nüfuz edemediği malzemelerdir; ve soğurucular, mikrodalga radyasyonunu, doğrudan enerji transferini emen ve dolayısıyla oda sıcaklığında etkili bir şekilde ısıtılan yüksek kayıplı malzemelerdir [31]. Şekil 3.1.'de İletken, yalıtkan ve soğurucu için mikrodalga soğurma özellikleri gösterilmiştir.



Şekil 3.2. İletken, yalıtkan ve soğurucu için mikrodalga soğurma özellikleri [32].

3.3. MİKRODALGA PİROLİZİ

Toplumda ısıtma için yaygın olarak kullanılan sistemlerden bir tanesi de mikrodalga sistemidir. Isıtmanın yanı sıra evsel ve bazı endüstriyel işlemlerde de mikrodalga sistemleri kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu teknolojinin, geleneksel ısıtma ile elde edilemeyen emsalsiz avantajlar sunan diğer birçok endüstriyel ısıtma işlemine tanıtılması ve uygulanması potansiyeli mevcuttur. Bu anlamda mikrodalga teknolojisi, atık yönetimine yardımcı olacak bir yöntem olarak araştırılmaktadır [33].

Mikrodalga teknolojilerine olan son ilgi, atık yönetimi için en iyi çözümü sunuyor gibi görünmektedir; bu sayede, birçok atık ürünü işlemek için çeşitli mikrodalga sistemleri tasarlanabilir, geliştirilebilir ve uyarlanabilir. Mikrodalga teknolojilerinin şunları sağlaması mümkündür:

- Atık hacminde azalma,
 - Hızlı ısıtma,
 - Seçici ısıtma,
 - Gelişmiş kimyasal reaktivite,
 - Atıkları yerinde işleme yeteneği,
 - Uzaktan da kontrol edilebilen hızlı ve esnek süreçler,
 - Kontrol kolaylığı,
 - Enerji tasarrufu,
 - Genel maliyet etkinliği,
 - Ekipman ve süreçlerin taşınabilirliği,
 - Bazı daha geleneksel sistemlere kıyasla daha temiz enerji kaynağı, vb.
- [13].

Kısa sürede yüksek sıcaklıklara ulaşabildiği için enerji ve zaman tasarrufu açısından mikrodalga, başta gıda endüstrisi olmak üzere birçok alanda kullanılmakta ve gün geçtikçe kullanım alanı yaygınlaşmaktadır. Bir elektromagnetik enerji formu olan mikrodalga ile gerçekleştirilen ısıtma işlemi, mikrodalga radyasyonunun, ısıtılacak materyalin yapısında bulunan su ve çeşitli iyonlar tarafından emilimi ile gerçekleşmektedir.

Mikrodalga radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilen piroliz, geleneksel yöntemle kıyasla çeşitli avantajlara sahiptir; Bu durum, verimli olmanın ve geleneksel piroliz çevrelerine muhtemelen çekici bir başka seçenek sunmanın dışında, daha az ısıtma süresi, daha dikkate değer proses kontrolü, yüksek ısıtma oranı ve daha düşük enerji ve gaz kullanımını içerir [25].

Bu nedenle mikrodalga ile ısıtma, mikrodalga fırının özelliklerinden daha çok, içerisine konulan materyalin özelliklerine (başlangıç sıcaklığı, miktarı, şekli, içeriği, yoğunluğu ve içine konulduğu kabın yapıma malzemesi gibi) bağlıdır [34].

3.4. MİKRODALGA PİROLİZİ AVANTAJLARI VE DEZAVANTAJLARI

Bugüne kadar, mikrodalga enerjisi geniş ölçüde geliştirilmiştir ve hemen hemen her alanda uygulanmıştır. Çoğu durumda, mikrodalga teknolojisinin maliyetleri önemli ölçüde düşürdüğü, reaksiyon hızlarını hızlandırdığı, verimi artırdığı ve seçici olarak etkinleştirdiği kanıtlanmıştır [25].

Mikrodalga destekli piroliz, ısı kaynağı olarak geleneksel fırın veya fırın kullanılarak pirolizin gösterdiği sınırlamaların üstesinden gelmek için bir alternatif olarak geliştirilmiştir. Mikrodalğanın bir ısı kaynağı olarak kullanımı, hızlı ve seçici ısıtma mekanizması sağlama kabiliyeti ile iyi bilinmektedir [35] [36].

Mikrodalga radyasyonu ısıtılmakta olan bir malzemeye uygulandığında, ortaya çıkan mikrodalga enerjisi saniyede bir milyon kez atomik ölçekte dipol dönüşüne neden olabilir [37].

Bu malzeme içindeki atomlar ve moleküller arasında bir sürtünme kuvveti oluşturur, ve dolayısıyla malzemenin tüm hacmi içinde hızla ısı üretir, dolayısıyla malzemeyi toplu olarak ısıtmak için hızlı ve hacimsel bir ısıtma üretme yeteneği gösterir. [38] [39].

Ayrıca, mikrodalga enerjisi, ısıtma odası veya odanın kendisindeki gazları değil, yalnızca mikrodalgaya alıcı materyalleri (örneğin, karbon bazlı materyali) hedeflemektedir [40].

Bu, ısıtılan malzeme boyunca mikro plazma noktaları oluşturabilir [41] ve reaktanları seçici olarak ısıtarak ve önemli ölçüde daha düşük bir işlemde kapsamlı piroliz çatlama başlatarak geleneksel işlemede mümkün olmayan bir şekilde belirli kimyasal reaksiyonları teşvik edebilir [35].

Geleneksel elektrik ısıtmalı piroliz tekniklerine kıyasla mikrodalga destekli pirolizin gösterdiği diğer avantajlar arasında hızlı başlatma ve kapatma açısından daha iyi proses kontrolü, daha homojen bir ısı dağıtımı, artan üretim hızları ve azalan üretim maliyetleri yer alır [43].

Bu nedenle, aktif karbon üretiminde mikrodalga destekli piroliz uygulamasının, enerji açısından verimli bir ısıtma işlemine, işlem süresinde tasarrufa ve arzu edilen ürünlerin daha iyi verimine yol açabilecek uygun özellikler gösterebileceği düşünülmektedir [43].

Mikrodalga pirolizinin gösterdiği avantajlara rağmen, endüstriyel mikrodalga piroliz uygulamalarının büyümesi, mikrodalga sistemlerinin anlaşılmasındaki eksiklik, temel işlem parametrelerinin istenen ürün üzerindeki etkisi ve piroliz için ticari ekipmanı tasarlamak için teknik bilgiler nedeniyle engellenmektedir. Buna ek olarak, mikrodalga radyasyonu, uygun bir Faraday kafesi içinde kolayca bulunmasına rağmen, geleneksel ısıtma yöntemlerine göre ek bir tehlike arz eder. Ayrıca, mikrodalgaların kullanılması, bir reaktörün yapımında ve tasarımında hangi malzemelerin kullanılabileceği konusunda sınırlamalar getirir. Bu sınırlamalar, mikrodalga piroliz işlemlerinin büyütülmesi ve optimize edilmesi için zorluklar ortaya çıkarmaktadır [43].

Mikrodalga ısıtma prosesleri şu anda mikrodalga enerjisinin avantajlarının enerji tüketiminde, proses süresinde ve çevresel iyileştirmede önemli tasarruflara yol açabileceği bir dizi alanda uygulama için araştırılmaktadır [44].

Geleneksel ısıtma teknikleriyle karşılaştırıldığında, mikrodalga ısıtmanın aşağıdaki ek avantajları vardır

- Daha yüksek ısıtma oranı;
- Isıtma veya kurutma işleminin daha fazla kontrolü;
- Isıtma kaynağı ile ısıtılmış malzeme arasında doğrudan temas yoktur;
- Seçici ısıtma elde edilebilir.

Geleneksel yöntemlere göre mikrodalga enerjisinin uygulanmasındaki önemli ilerleme vurgulanmıştır. Ayrıca, büyük dezavantajlar, gelecekteki beklentiler ile ilgili zorluklar sunulmakta ve tartışılmaktadır [25].

BÖLÜM 4

AKTİF KARBON

4.1. AKTİF KARBON TANIMI VE TARİHÇESİ

Aktif karbon, geniş iç yüzey alanı ve büyük gözenek yapısına sahip karbon içeriği çok fazla olan herhangi bir yapısal formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen bir adsorbenttir. Aktif karbonların en eski kullanımları M.Ö 3750 senelerine kadar dayanmaktadır. Mısırlılar ve Sümerliler bronz üretimi için çinko, kalay ve bakırın indirgenmesinde odun kömürü kullanmışlardır. Odun kömürünün tıp alanında kullanıldığına dair bilgiler M.Ö 1550 yıllarına ait Mısır papirüslerinde daha sonrasında ise Hipokrates ve Pliny kayıtlarında görülmüştür. Hipokrates ve Pliny kayıtlarına göre odun kömürü tedavi amaçlı olarak kullanılmıştır [45].

Aktif karbon, endüstri de ilk olarak 1811 yılında İngiltere de çok az miktarda karbon içeriği olan kemik külü ile şeker çözeltilsinin renksizleştirilmesi işlemlerinde kullanılmıştır. Bitkisel hammaddelerden odun kömürü eldesi ile renk giderici olarak kullanımı 1856-1863 yılları arasında İngiliz patenti olarak yayımlanmıştır. Günümüzde ise şeker kamışı endüstrisinde ağartma işlemlerinde aktif karbon halen kullanılmaktadır [45].

1900'lü yıllarda aktif karbon üretimi ve geliştirilmesi adına çok önemli iki prosesin patenti alınmıştır. Bunlardan ilki ticari aktif karbonlar, 1909 yılında Avusturya da Fanto Works tarafından satışa sunulan Eponit isimli ve ağaç esaslı başlangıç malzemesi olarak kullanılan aktif karbon ile 1911 yılında turba esaslı başlangıç malzemesi kullanılarak üretilen aktif karbonlardır [46].

1915 yılında, Birinci Dünya savaşında koruyucu gaz maskelerinde hindistan cevizi kabuğundan üretilen granüler aktif karbonlar kullanılmıştır. Savaş sonrasında aktif

karbon, şeker pancarının rafineri edilmesi ve şebeke suyunun saflaştırılması gibi ticari alanlar da uygulanmıştır. İkinci dünya savaşıyla beraber Filipinler ve Hindistanda, hindistan cevizi ticareti zayıflamış ve yerel hammadde kullanımı zorunlu hale gelmiştir. 1940 yılından itibaren ise kömürden aktif karbon üretimine yoğunlaşmıştır. Günümüzde aktif karbonun kullanımına yönelik gelişmeler geri dönüşümü yapılabilir ürün ihtiyacına ve çevre kirliliğini engelleme amacına uygun bir şekilde ilerlemiştir [46].

Gözenekli Malzemeler , yüksek özgül yüzey alanı sayesinde yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olduğu için atık su ve gaz emisyonunun arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır . Bu amaçla, gözenekli karbon malzemeler hem ev içi faaliyette hem de endüstriyel faaliyette her zaman baskın bir rol oynamıştır. Bunlar arasında yüksek adsorban kapasiteye sahip gözenekli karbon malzemeler suyun arıtılmasında, şekerlerin renklerinin giderilmesinde, uçucu çözücülerin geri kazanılmasında, boyaların sabitlenmesinde ve gazların arıtılmasında ayrıcalıklı bir yere sahiptir [47].

Aktif karbon, büyük kristal yapılı ve geniş iç gözenek yapısına sahip karbon içerikli adsorbanları tanımlarken kullanılan bir terimdir. Aktif karbonlar insan sağlığı açısından zararsız, oldukça kullanışlı olup büyük bir gözenek yapısına ve yüzey alanına sahiptir. Gözenekleri ile çözeltideki iyonları ve molekülleri yüzeylerine doğru çekerler ve bu yüzden adsorban olarak adlandırılırlar [48].

Çevrenin korunmasıyla ilgili endişeler, yıllar geçtikçe artmıştır. Günümüzde hızla değişen teknolojiler, endüstriyel ürünler ve uygulamalar, yanlış yönetilirse halk sağlığını ve çevreyi tehdit edebilecek atık üretmektedir. Bu amaçla, aktif karbonun (AC) sulu ortamda veya gazlı ortamda çözünmüş çok çeşitli organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olduğu kanıtlanmıştır [49].

Bununla birlikte, bazı durumlarda, ısıl işlem uzun işlem süresi alabilir, yüksek enerji tüketimi gerektirebilir, daha büyük ekipman boyutu gerektirebilir ve uygun olmayan ısıtma oranı oluşturarak hazırlanan aktif karbonların kalitesi üzerinde zararlı bir etkiye neden olabilir [50].

Dahası, dünya pazarında ham petrol fiyatlarının birçok petrol ihraç eden ülkedeki siyasi istikrarsızlıklar ve dünyadaki petrol rezervlerinin azalması nedeniyle eş görülmemiş bir yükselişte olması, ekonomik ve çevreye uygun alternatif teknolojiler kullanılarak aktif karbonların yenilenmesi arayışı kaçınılmazdır. Bu, geniş çapta geliştirilmemiş ve dünya çapında pek denenmemiş olan mikrodalga enerjisinin uygulanmasına neden olmuştur [25].

Aktif karbonların endüstriyel süreçlerde kullanılması, diğer teknolojilere ve malzemelere karşı rekabet edebilirliklerini sağlamak ve sürdürmek için üretim maliyetlerini sürekli olarak düşürme talebini ifade eder. Üretim maliyetlerinde bir azalma ve etkinliğinde bir artış, hammaddelerin daha ucuz muadillerle, yani genellikle atık malzemelerle değiştirilmesiyle ve bunların üretim koşullarının optimize edilmesiyle mümkündür [51].

4.2. AKTİF KARBONUN ÜRETİLDİĞİ HAMMADDELER

Aktif karbonların özellikleri, üretim yöntemlerine ve koşullarına ve ayrıca hammadde türüne bağlıdır. Yüksek kaliteli karbonlu adsorbanların üretiminde kullanılan hammaddeler, bu bağlamda oldukça popüler olan biyokütleyi ve özellikle yüksek miktarda elemental karbon ve düşük kül içeriği ile karakterize edilen tarım ve ormancılık atıklarıdır [52].

Aktif karbon üretimi için biyokütle atığının kullanılması, üretim maliyetlerini düşürmenin yanı sıra atık bertaraf maliyetini en aza indirmeyi ve çevre üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmayı mümkün kılar. Biyokütlenin karmaşık bileşimi ve karmaşık mekanizmalar nedeniyle nihai ürünün, yani aktif karbonun beklenen gözenekli yapısına ve fiziksel ve kimyasal özelliklerine ulaşmak için kapsamlı deneysel araştırma ve analizlerin yapılması gerektiği belirtilmelidir. karbonizasyon ve aktivasyon süreçleri sırasında o son ürünün özelliklerini etkiler. Son yıllarda gözenekli malzemelere olan taleple bağlantılı olarak biyokütle atıklarından aktif karbon üretimi ile ilgili dinamik bir araştırma gelişimi gözlemlenmiştir.geniş

özgöl yüzey alanına ve yüksek mekanik dayanıma sahip, çevre koruma ve enerji endüstrisi için tasarlanmıştır [6].

Aktif karbonlar biyokütle, linyit ve taş kömürü, sentetik malzemeler ve diğer birçok malzemeden üretilir. Adsorbanların üretimi için malzeme seçimi, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra kullanılabilirlik ve edinme maliyetlerine bağlıdır. Tarımsal ve orman kökenli biyokütlenin kullanımı, yaygın olarak bulunan, değersiz ve genellikle külfetli atıkların çevreyi korumak için de kullanılabilen değerli ürünlere dönüştürülmesine izin verir [6].

Aktif karbon üretiminde hammaddenin seçimi, kolay temin edilebilmesine, safiyetine ve ucuzluğuna bağlıdır. Kullanılacak olan hammaddenin:

- İnorganik madde içeriğinin düşük olması,
- Üretilecek aktif karbon veriminin iyi olması,
- Depolama esnasında bozulmaması,
- Maliyetinin düşük ve kolay temin edilebilmesi,
- Kolay aktive edilebilmesi gibi kriterleri sağlaması gerekir.

Çizelge 4.1.'de aktif karbonun üretildiği hammadde çeşitleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Aktif karbonun üretildiği hammadde çeşitleri.

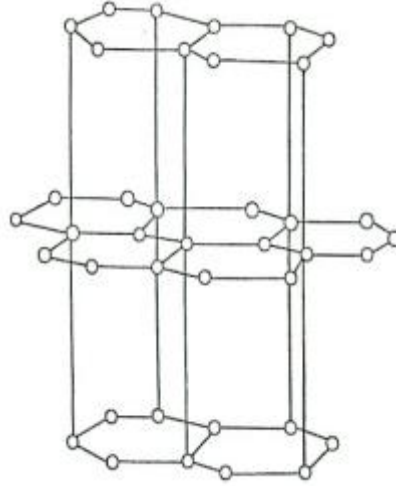
Ceviz Kabuğu	Odun
Üzüm Sapı	Yapraklar
Hindistan Cevizi Kabuğu	Lastik Atığı
Atık Çay	Kemik
Mandalina Kabuğu	Kanalizasyon Çamuru
Portakal Kabuğu	Tekstil Atıkları
Şeftali Çekirdeği	Tarımsal Atıklar
Zeytin Çekirdeği	Deri Atıkları
Ay Çekirdeği Kabuğu	Mısır Koçanı
Kahve Çekirdeği	Mısır Sapı
Şeker Kamışı	Hurma Çekirdeği
Badem Kabuğu	Palmiye Ağacı
Lignin	Deniz Yosunu
Vişne Çekirdeği	Petrol
Kiraz Çekirdeği	Turba
Yer Fıstığı Kabuğu	Tahıl
Kömür	Linyit

4.3. AKTİF KARBON ÖZELLİKLERİ

4.3.1. Fiziksel Özellikler

4.3.1.1. Molekül ve Kristal Yapı

Aktif karbonun molekül ve kristal yapısını çözümlenebilmek için aktif karbonun yüzey kimyasının iyi bir şekilde anlaşılması gerekmektedir. Aktif karbonla, karbon siyahı arasındaki en belirgin fark karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Karbon siyahı ve aktif karbonun temel yapısı incelendiğinde saf grafitin yapısına oldukça benzediği görülmektedir. Grafit kristalleri birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3.354 Å uzaklıkta zayıf van der waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır. Şekil 4.1.'de aktif karbonun molekül ve kristal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Aktif Karbonun Molekül ve Kristal Yapısı.

Aktif karbonun yapısı grafitte göre farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, birçok aromatik çekirdek oluşmaktadır. X-ışını ile yapılan incelemelerde, bu yapıların altıgen olarak bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristalin yapısında olduğunu görülmektedir. Düzlemlerin yarıçapı 150 Å'dır. [6].

Aktif karbonun hazırlanma metodu ve içerisinde bulunan safsızlıklar nedeniyle mikrokristalin yapısında bazı boşluklar oluşmaktadır. Hazırlama işlemi veya hammaddenin yapısından kaynaklı olarak, düzlemin kenarındaki halka yapılar heterosiklidir. Heterosiklik gruplar, aktif karbonun adsorpsiyon, desorpsiyon özelliklerini ve komşu düzlemin uzaklığını etkilemektedir [53].

Aktif karbonun yapısı, grafitin yapısına göre daha düzensizdir. Aktivasyon işlemi boyunca kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır. Hegzagonal karbon halkaları, molekül kırılımına uğramış, rastgele sıralanmış, biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bundan dolayı yapı düzensizdir ve çoğunlukla 'turbo ince tabakalı' olarak adlandırılmaktadır. 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 [54].

4.3.1.2. Gözenek Büyüklüğü

Aktif karbon karakterizasyonunda incelenen en önemli özelliklerden biri gözenek yapısıdır. Yapılarında lignin ve selüloz bulunan bitkisel yapılar, odun, meyve kabuğu veya çekirdekleri ve kömür gibi çeşitlilik gösteren hammaddeler üç boyutlu polimerik veya makro moleküler ağ yapısına sahiptir. Aktif karbonun porozitesinin belirlenmesinde civalı porozimetre ve gaz adsorpsiyonu yöntemleri kullanılmaktadır. Aktif karbon oluşumu esnasında hammaddenin polimerik ağ yapısı bozulmaya başlar. Karbonizasyon sırasında öncelikle karboniller, alkollerle birlikte kül, alifatik asitler, CO₂ ve H₂O gibi küçük moleküller uzaklaşır [55].

Aktif karbon da gözenek boyutu aralığı; moleküler boyutundan, büyük tanecik boyutuna kadar değişebilmektedir. Mikro gözenekler (50 nm) adsorpsiyon için daha önemsiz olduğu düşünülür. Makro gözeneklerin asıl görevleri adsorplanan molekül geçişini sağlayan ana yollar olarak hizmet etmektedir [55].

4.3.1.3. Yüzey Alanı

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliklerinden birisi de yüzey alanıdır. Aktif karbon iç yüzeyi genellikle bet yüzeyi (m²/g) olarak adlandırılır. Yüzey alanı (N₂) azot gazı kullanılarak tespit edilir. Suların arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin yüzey alanının 1000 m²/g olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddelerin aktif karbon yüzeyinde tutulmasından dolayı, yüzey alanının büyüklüğü bu kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkilidir. Genel olarak, yüzey alanı ne kadar genişse adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür. Literatür de bulunan aktif karbon yüzey alanı ve gözenek yapısı ile ilgili sayısal veriler Çizelge 4.2’de verilmiştir [56].

Çizelge 4.2. Aktif karbon fiziksel özellikleri.

Yüzey alanı	400-1600 m ² /g (BET N ₂)
Gözenek hacmi	>30 m ³ /100 g
Gözenek çapı	0.3 nm-1000 nm

4.3.2. Kimyasal Özellikler

Aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini etkileyen bir diğer özellik serbest elektronların varlığıdır. Aktif karbon, hidrojen ve oksijen ile kimyasal bağı olan elementleri bulundurmaktadırlar. Bu elementler hammaddeden kaynaklı olabilmekte veya karbonizasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilememesi sonucunda ortaya çıkmakta ve aktivasyon süresince yüzeyle kimyasal bağ yapmaktadır. Mineral madde, oksijen ve hidrojen üretilen aktif karbonun özelliklerini etkilemektedir. Mineral madde yapısı, aktif karbonun cinsine göre bileşimini değiştirmektedir. Elektrolit ve elektrolit olmayan çözeltilerin adsorpsiyonunda çok küçük miktarlarda mineral madde bulunması bile oldukça büyük önem taşımaktadır [56].

4.4. AKTİF KARBONLARIN SINIFLANDIRILMASI

Günümüzde atık su işlemlerinde kullanılan en iyi özellikte aktif karbonlar çeşitli maddelerden üretilmektedir. Bunlar; mangal kömürü, odun, linyit, taş kömürü, turba(torf), fındık, hindistan cevizi, pirinç kabuğu, meyve çekirdekleri, yağ ürünleri ve kemiklerdir. Bu maddelerden üretilen aktif karbonlar genellikle sert ve yoğundur. Sularda bozulmadan uzun süre kullanılabilirler. Aktif karbonlar farklı özelliklere sahip şekiller de üretilmektedirler [57].

Aktif karbonlar, davranışlarına, yüzey özelliklerine ve hazırlama yöntemlerine göre sınıflandırılması zor olan karmaşık ürünlerdir. Bununla birlikte, fiziksel özelliklerine göre genel amaçlı bazı geniş sınıflandırmalar yapılır.

Bunlar:

- Toz halindeki aktif karbonlar
- Granüler aktif karbonlar
- Polimer kaplanmış aktif karbonlar
- Emprenye aktif karbonlar
- Küresel aktif karbonlar
- Aktif karbon lifi

4.4.1. Toz Aktif Karbonlar

Geleneksel olarak, aktif karbonlar, özellikle 0.15 ile 0.25 mm arasında bir ortalama çapa sahip, 1.0 mm'den küçük boyutta tozlar veya ince granüller halinde yapılıdır. Bu nedenle, küçük bir difüzyon mesafesi ile büyük bir yüzey-hacim oranına sahiptirler. Toz aktif karbonlar, % 95 ila % 100'ü belirlenmiş bir ağ elekten veya elekten geçecek olan ezilmiş veya öğütülmüş karbon parçacıklarından oluşur.

Aktif karbonların toz haline getirilmiş aktif karbon (PAC) ve granül aktif karbon (GAC) olmak üzere iki ana formu bulunmaktadır. PAC, çapı yaklaşık 0,2 mm'den küçük olan ince partiküllerden oluşur ve bu nedenle geniş dış yüzey alanına sahiptir. Öte yandan GAC, PAC ile karşılaştırıldığında daha küçük dış yüzey alanlarına sahip, çapı yaklaşık 5 mm olan büyük karbon parçacıklarından oluşmaktadır. Toz haline getirilmiş karbonlara, toplu temas denilen bir işlem uygulanmaktadır; bu işlem ile belirlenen miktarlarda karbon ve muamele edilecek madde karıştırılır ve ardından filtrasyon ile ayrılır. Granül karbonlarla, saflaştırılacak gaz veya sıvı, bir karbon yatağından sürekli olarak geçirilir. Önceki yıllarda, granül aktif karbonlar genel olarak buhar fazı adsorpsiyonunda kullanılmaktaydı, ancak son yıllarda kullanımları sıvı faz uygulamalarına genişletildi. GAC yeniden oluşturulabilirken, bu durum PAC için genellikle imkansızdır [58].

4.4.2. Granül Aktif Karbon

Granül aktif karbonlar, toz aktif karbonlar ile karşılaştırıldığında nispeten daha büyük bir partikül boyutuna ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptir. Granül aktif karbonlar su arıtma, koku giderme ve arıtma sistemi bileşenlerinin ayrılması için kullanılmaktadır.

GAC, granüler formda veya pellet formda olabilmektedir. GAC, sıvı faz uygulamaları için 8×20 , 20×40 veya 8×3 ve buhar fazı uygulamaları için 4×6 , 4×8 veya 4×10 gibi boyutlarda üretilmektedir. American Water Works Association (AWWA), minimum GAC boyutu olarak 50 gözlü eleği (0,297 mm) kullanmaktadır. GAC, hindistan cevizi kabukları gibi sert malzemelerden üretilebilirken yaygın olarak gaz veya sıvı uygulamalar için kolon dolgusu olarak kullanılır ve kullanımdan sonra yenilenebilmektedir.

4.4.3. Polimer Kaplı Aktif Karbonlar

Bu, gözenekleri tıkamadan pürüzsüz ve geçirgen bir kaplama elde etmek için gözenekli bir karbonun biyoyumlu bir polimer ile kaplanabildiği bir işlemdir. Elde edilen karbon, hemoperfüzyon için faydalıdır (kandan toksik maddelerin uzaklaştırılması için hastanın kanının büyük miktarlarda adsorban bir madde üzerinden geçirildiği bir tedavi tekniği) [59].

4.4.4. Emprenye Aktif Karbonlar

Emprenye aktif karbonlar, iyot, gümüş, aliminyum, magnezyum, çinko, demir, lityum, kalsiyum, ketonlar, tersiyer aminler içeren karbonlar kullanılarak hazırlanmaktadır. Örneğin; iyot ile emprenye edilen aktif karbonlar, gazlardan SO_2 ve H_2S 'in uzaklaştırılmasında soğurgan olarak kullanılmaktadır.

4.4.5. Küresel Aktif Karbonlar

Küresel aktif karbonlar katran, naftalin ve tetralin içerisinde eritilerek elde edilmektedir. Küresel aktif karbonların gözenek yapısı nafta çözücüsü ile temas ettirilerek ve naftalin ekstrakte edilerek oluşturulmaktadır. Katran küreler, oksijenin %10'unu kimyasal olarak adsorplamaktadırlar. Okside küreler amonyak ile 423-973 K sıcaklıkları arasında ısıtılmaktadır. Daha sonra CO₂ veya buharla aktive edilmektedir. Bu karbonların yüksek mekanik dayanıklılığı bulunkatadır ve SO₂, NO₂ adsorpsiyon kapasiteleri çok fazladır [60].

4.4.6. Aktif Karbon Lifi

Aktif karbon lifi fenolik reçine, poliakrilik reçine ve viskoz suni ipekli kumaş gibi sentetik lifler, yüksek sıcaklıkta inert atmosferde karbonize edilip, uygun bir aktivasyon süreci ile hazırlanmaktadır. Bu lifler 7-15 mikrometre çapında olup toz aktif karbondan daha küçük boyuttadır. Aktif karbon lifi, lifli hasır ve kumaş formunda sağlanmakta ve çeşitli boyutlarda kesilmektedir. Bu şekilde hazırlanan aktif karbon lifleri, çözücülerin geri kazanımı, hava temizleme gibi işlemlerde kullanılmaktadır [61].

4.5. AKTİF KARBON ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Temel olarak, aktif karbonların hazırlanması ve üretiminde iki ana adım yer almaktadır:

- Karbonlu ham maddenin oksijen yokluğunda 800°C'nin altında karbonizasyonu
- Karbonize ürünün fiziksel veya kimyasal aktivasyonu

4.5.1. Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon iki aşamalı bir süreçtir. Bu süreç, karbonlu bir malzemenin karbonizasyonunu, ardından ortaya çıkan kömürün, karbondioksit, buhar, hava veya bunların karışımları gibi uygun oksitleyici gazların varlığında yüksek sıcaklıkta aktivasyonunu içerir; Aktivasyon gazı olarak; temiz, kullanımı ve 800°C civarındaki sıcaklıklarda yavaş reaksiyon hızı nedeniyle aktivasyon sürecinin kontrolünü kolaylaştırdığı için CO₂ tercih edilmektedir [62].

Karbonlu bir malzemenin fiziksel aktivasyonu, aktif karbonun istenen fiziksel özelliklere erişebilmesi için, genellikle iki aşamalı bir şekilde gerçekleştirilir. İlk olarak, karbonlu malzeme, kömür üretmek için inert bir atmosferde (genellikle nitrojen) 400 ila 800 °C arasında değişen sıcaklıklarda karbonize edilir.

Karbonizasyon işleminde, karbonlu malzeme yapısı içindeki en az kararlı bağlar (örneğin, aromatik tabakalar arasındaki metilen ve oksijen köprüleri) kırılır ve hidrojen ilaveleri ile stabilizasyon üzerine uçucu bileşiklerin üretimine yol açan radikal bileşenler oluşur. Elde edilen kömürünün nihai yapısı, bu nedenle, uçucu ve uçucu olmayan bileşenler arasında meydana gelen polimerizasyon ve yoğunlaşma reaksiyonlarının bir sonucudur [63].

Uçucu bileşikler ve karbon olmayan elementler (heteroatomlar) dönüşüme uğrayan karbondan uzaklaştırmaktadır. Selülozik malzemelerin karbonlaştırılmasıyla üretilen kömür yeterli miktarda mikro gözenekli değildir ve iyi gelişmiş bir mikro gözenekli yapıya sahip nihai bir ürün elde etmek için, 600 ila 1000 °C arasında değişen sıcaklıklarda 'gazlaştırma maddeleri' yardımıyla ikinci bir ısıl işlem gereklidir.

Bu ikinci adım aktif karbon hazırlama işleminin "aktivasyon" basamağı olarak adlandırılır ve odun kömürü yapısında gerekli değişiklikleri oluşturabilmek için kullanılan en yaygın gazlaştırma ajanları karbondioksit CO₂, buhar veya bunların bir karışımıdır.

4.5.2. Kimyasal Aktivasyon

Kömürün kimyasal aktivasyonu, karbon yapının bir aktivasyon ajanı ile emprenye edilmesi ve emprenye işleminin ardından ısıl işleme muamele edilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Kimyasal aktivasyon işleminde, hem karbonizasyon hem de aktivasyon aşamaları aynı anda gerçekleştirildiğinden ve genellikle fiziksel aktivasyona göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden ve aynı zamanda daha yüksek karbon verimi sağladığından, mikro gözeneklilik gelişiminin daha iyi kontrolüne izin verdiğinden, fiziksel aktivasyon açısından oldukça avantajlı kabul edilir [64].

Kimyasal aktivasyon, sadece odun kömürü matrisindeki kimyasal değişiklikleri desteklemekle kalmaz, aynı zamanda gözeneklerin oluşumunu (organik maddenin buharlaşmasıyla) ve kimyasal etkene bağlı olarak mevcut gözeneklerin daha da genişlemesini destekleyerek fiziksel değişikliklere de sebep olur; dolayısıyla, üretilen kömürün iç yüzey alanını ve gözenek hacimlerini artırır.

Bu işlem kömür yüzeyinin kimyasal yapısını değiştirirken, kimyasal madde, aktif karbon yüzeyinin nihai kimyasal işlevselliğini değiştirmektedir. Aktif karbonun son gözenek yapısı, yalnızca kullanılan aktive edici ajanın özelliğinden değil, aynı zamanda kullanılan gazın (karbonlaştırıcı atmosfer) özelliği ve akış hızından ve genellikle kütle arasındaki oran olarak tanımlanan emprenye derecesinden de etkilenir.

Emprenye aşaması sırasında aktive edici kimyasal maddenin genel etkisi, ısı muamelesi sırasında yapının küçülmesini engellemesidir [65].

Ligno-selülozik malzemelerin kimyasal aktivasyonunda kullanılan en yaygın ajanlar, inorganik asitler (örn., H_3PO_4 ve H_2SO_4), metal klorürler (örn., $ZnCl_2$, $FeCl_3$ ve $CaCl_2$) ve metal hidroksitler (örn., KOH ve $NaOH$) gibi dehidrasyon ajanlarıdır.

Aralarında en popüler olanları H_3PO_4 , $ZnCl_2$ ve KOH 'dir. Karbonizasyon sırasında bu kimyasal ajanların her biri için farklı aktivasyon mekanizmaları geliştirilmiştir. Ajanların aktif karbon yapısı üzerinde birçok etkisi bulunmaktadır. KOH yalnızca öncünün karbonizasyonu ile üretilen mikro gözeneklerin genişlemesini teşvik ettiği için genelleştirilmiştir. Ayrıca $ZnCl_2$ küçük mezoporozite gelişimine. ve H_3PO_4 daha heterojen bir gözenek boyutu dağılımına yol açmaktadır [66].

Kimyasal aktivasyon işleminde, iki adım aynı anda gerçekleştirilmesi kimyasal aktivasyon için çeşitli avantajlar sunar; karbonizasyon ve aktivasyonu birleştiren tek bir aşama daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden, daha iyi gözenekli bir yapı oluşmaktadır. Ayrıca eklenen kimyasalların bir kısmı (çinko tuzları ve fosforik asit gibi) kolaylıkla geri kazanılabilmektedir [67].

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. KULLANILAN HAMMADDELER

Deneysel çalışmalarda mandalina kabuğu ve atık siyah çay posası kullanılmıştır. Mandalina kabuğu ve atık siyah çay posası, Karabük kentindeki yerel halktan toplanmıştır. Deneysel çalışmalarda mandalina kabuğu ve atık siyah çay posası ağırlıkça 1:1 oranında karıştırılarak kullanılmıştır. Çizelge 5.1.'de atık çay posası ve mandalina kabuğunun elementel analiz sonuçları gösterilmektedir.

Çizelge 5.1. Atık çay posası ve mandalina kabuğu elementel analiz sonuçları.

Parametre	Atık Siyah Çay Posası	Mandalina Kabuğu
C	63.3	42.5
N	0.97	0.5
O	29.23	51
H	6.45	6.0

5.2. ÖN İŞLEMLER

5.2.1. Fiziksel Ön İşlemler

Deneysel çalışmalarda kullanılan kabuklar ve çay posası musluk suyu ile 2 kere yıkanarak fırında 110 °C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan mandalina kabukları daha sonra numune çapı 3 cm'den küçük olacak şekilde öğütülmüş ve mikrodalga-kimyasal aktivasyona tabi tutulmadan önce cam şişelerde saklanmıştır. Şekil 5.1.'de 110 °C'de 24 saat boyunca kurutulmuş mandalina kabuğu ve atık siyah posası gösterilmektedir.



Şekil 5.1. Kurutulmuş mandalina kabuğu ve çay posası.

5.2.2. Kimyasal n İşlemler

Deneysel çalışmalarda kullanılan organik kökenli hammaddelerdeki kimyasal bağların koparılarak, aktif karbon üretim sürecinde yüzey alanının daha fazla artırılabilmesi için kimyasal ön işlem uygulanmıştır. Bu amaçla potasyum hidroksit ve sodyum hidroksit karışımından oluşan bir alkali metal hidroksit emrenye zeltisi hazırlanmıştır. Alkali metal diroksit emrenye zeltisini hazırlanamak amacıyla potasyum hidroksit ve sodyum hidroksit ağrılıka 1:1 oranında distile su içerisinde znmştr. Hazırlanan emrenye zeltisi ağrılıka 1:1 oranında karıştırılmış olan mandalina kabuğu ve atık siyah çay posasına emrenye ettirilmek üzere 24 saat boyunca bekletilmifitir. Şekil 5.2.'de KOH ve NaOH karışım zeltisi ile emrenye edilmiş mandalina kabuğu ve atık siyah çay posası karışımı gösterilmektedir.

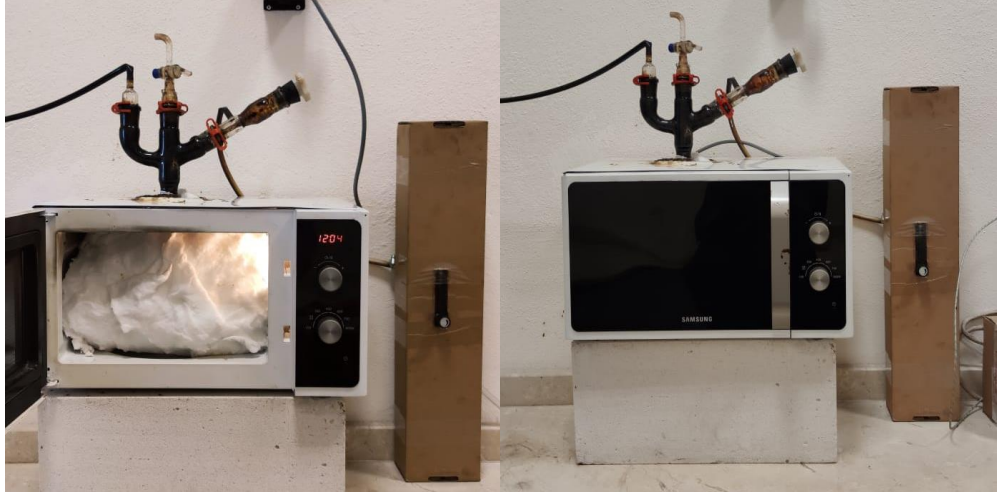


Şekil 5.2. Emrenye Edilmiş Mandalina Kabuğu ve Siyah ay Posası Atığı Karışımı.

5.3. KİMYASAL AKTİVASYONLU MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ SİSTEMİ

AC üretmek için mikrodalga destekli pirolizi içeren karbonizasyon ve kimyasal aktivasyonu içeren iki aşamalı bir yaklaşım gerçekleştirilmiştir. İki aşamalı yaklaşımın kullanılmasının, tek aşamalı yaklaşımın kullanımına kıyasla daha yüksek bir yüzey alanına sahip AC üretimi sağladığı bildirilmiştir (yani karbonizasyon ve aktivasyon aynı anda gerçekleştirilir) [68].

Şekil 5.3'te mikrodalga destekli piroliz düzeneği gösterilmiştir. Piroliz düzeneğinde kullanılan mikrodalga fırının iç kısmında sıcaklığı arttırmak amacıyla seramik yünü kullanılmıştır ve reaktör seramik yününün içine yerleştirilmiştir. Şekil 5.4'te mikrodalga destekli piroliz düzeneğinin genel görünümü gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Mikrodalga Destekli Piroliz Düzeneği.



Şekil 5.4. Mikrodalga Destekli Piroliz Düzeneği.

Şekil 5.5, mikrodalga destekli piroliz sisteminin şematik diyagramını göstermektedir. Piroliz işleminde ev tipi mikrodalga fırın kullanılmıştır. Bu amaçla maksimum 800 watt güç ve 2.45 GHz frekansa sahip bir mikrodalga fırın (model: Samsung) modifiye edilmiş ve piroliz işlemini gerçekleştirmek için bir ısıtma kaynağı olarak kullanılmıştır.

Reaktör içerisindeki sıcaklığı koruyabilmek için reaktör seramik yünü ile tamamen kaplanmıştır. Piroliz işlemi sırasında reaktör içerisindeki sıcaklığı sürekli ölçmek oldukça zor bir işlemdir. Bu nedenle piroliz işlemi sırasında reaktör içerisindeki sıcaklığı ölçmek amacıyla beslenen malzeme ile direkt temas halinde bulunan K tipi bir termokupl kullanılmıştır. Sıcaklık ölçümleri piroliz reaksiyonu tamamlandıktan hemen sonra ölçülmüştür.

Piroliz sisteminde oksijensiz ortamı sağlayabilmek amacıyla reaktör içerisinde 0,3 L/dk debi ile sürekli olarak N_2 gazı geçirilmiştir. Reaktör içerisine gönderilen N_2 gazının debisini ayarlayabilmek amacıyla ayarlı gaz debimetresi kullanılmıştır.



Şekil 5.5. Aktif Karbon Üretim Şeması

Alkali metal hidroksitler ile emprenye edilmiş olan mandalina kabuğu ve çay posası karışımını bir biyokömür ürününe dönüştürmek için mikrodalga destekli piroliz yoluyla karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Emprenye edilmiş toplam 100 g atık siyah çay posası ve mandalina kabuğu karışımı hassas terazide tartılmış ve piroliz reaktörüne ilave edilmiştir. Daha sonra, mikrodalga fırın, 0,3 L/dk N₂ gazı akış hızında, ve Çizelge 5.1’de verilen çalışma şartlarında çalıştırılmıştır.

Çizelge 5.2. Deneysel çalışma şartları.

Numune	Çay Atığı (gr)	Mandalına Kabuğu (gr)	Emprenye Kimyasalı	I. Piroliz Şartları		Emprenye Kimyasalı	II Piroliz Şartları	
				Süre	Watt		Süre	Watt
N1	50	50	NaOH+KOH	20	700	H ₃ PO ₄	10	500
N2	50	50	NaOH+KOH	20	700	ZnCl ₂	10	500
N3	50	50	NaOH+KOH	20	700	KOH	10	500
N4	50	50	NaOH+KOH	30	600	H ₃ PO ₄	10	500
N5	50	50	NaOH+KOH	30	600	ZnCl ₂	10	500
N6	50	50	NaOH+KOH	30	600	KOH	10	500

Mikrodalga destekli piroliz işleminden elde edilen biyokömürler daha sonra Çizelge 5.1’de belirtilen kimyasallar ile hazırlanmış olan emprenye çözeltileri ile 24 saat boyunca emprenye edilmiştir. Emprenye işlemi ağırlıkça 1:1 oranında gerçekleştirilmiştir.

Farklı kimyasal çözeltiler ile emprenye edilen biyokömürlerin yüzey alanlarını artırmak ve aktif karbona dönüştürebilmek amacıyla Çizelge 5.1’de belirtilen şartlarda mikrodalga pirolizine tabii tutulmuştur. Mikrodalga pirolizi sonucunda aktif karbona dönüştürülen biyokömürler daha sonra içerisinde bulunan boşluklardaki kimyasal kalıntıları gidermek amacıyla 1 M HCl ile 6 saat kaynatılmıştır. Kaynatma işlemi sonrasında HCl’yi gidermek amacıyla pH 7 seviyesine gelene kadar damıtılmış sıcak su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonrasında aktif karbonlar 0,45 µ gözenek çapına sahip filtre kağıtlarından süzülmüştür. Filtre kağıdına süzülen aktif karbonlar kurutulmak amacıyla 110 °C’de 24 saat boyunca etüvde bekletilerek daha sonraki analizler için numune kaplarında saklanmıştır. Verilerin iyi bir şekilde tekrarlanabilirliğini sağlamak için deneyler üç kez tekrarlanmıştır.

5.4. ANALİZ YÖNTEMLERİ

5.4.1. Elementel Analiz

LECO CHNS 932 elementel analiz cihazı kullanılarak daha önceden 24 saat süreyle kurutulmuş ve elementel analiz (C, H, N, O) yaptırılmıştır.

5.4.2. BET Yüzey Alanı Analizi

İkili hammadde karışımından elde edilen aktif karbonların özelliklerinin belirlenmesi için en önemli parametrelerden biri olan BET yüzey alanı toplam gözenek hacmi tayini, Micromeritics Tristar II *PLUS* model yüzey alanı tayin cihazında yapılmıştır.

Öncelikle numunelerin yüzeyinde ve açık gözeneklerinde bulunan nem ve gazlardan uzaklaştırılması için vakumda 120 °C'de gaz uzaklaştırma işlemi yapılmıştır. Adsorplama işleminde %99,999 saflık azot gazı kullanılabilmesi için adsorpsiyonun gerçekleşeceği dewar kabı sıvı azot (77 °K) ile doldurulmuştur. Veri girişinden sonra azot adsorpsiyon işlemi başlatılmış ve adsorpsiyon/desorpsiyon işlemi boyunca veriler bilgisayara kaydedilmiştir.

5.4.3. FT-IR (Fourier Transform Infrared Spektrum) Analizi

Elde edilen aktif karbonların yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FT-IR analiz cihazı ile analiz gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbon numuneleri toz haline getirilip 105 °C 'de 24 saat süre ile kurutulmuştur. Daha sonra FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir.

5.4.4. SEM-EDX Analizi

Aktif karbon numunelerinin yüzey morfolojisini ve gözenek yapısını belirlemek amacıyla SEM analizi CARL ZEISS ULTRA PLUS GEMINI FESEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

5.4.5. XRD Analizi

XRD analizleri Rigaku Ultima IV X-Ray Kırınım Spektrometresiyle gerçekleştirilmiştir.

5.4.6. TGA Analizi

Üretilen aktif karbonlar termal davranışlarının belirlenmesi amacıyla HITACHI DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETER DSC7000 SERIES analizöründe termal analize tabi tutulmuştur.

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. BET YÜZEY ALANI VE MİKROGÖZENEKLİLİK ANALİZ SONUÇLARI

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen aktif karbonların, tek nokta ve çok nokta yüzey alanları ve adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi BET metodu kullanılarak belirlenmiştir. BET analizlerinde adsorplanan madde olarak N₂ gazı kullanılmıştır.

600 watt ve 700 watt mikrodalga güçlerinde ve H₃PO₄, ZnCl₂, KOH ile aktifleştirilmiş olan 6 farklı aktif karbon yapısı elde edilmiş ve BET analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen BET analiz sonuçları Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Üretilen aktif karbonlara ait BET analiz sonuçları.

Numune	Hammadde	Karbonizasyon Gücü (Watt)	Aktivasyon Gücü (Watt)	Emprenye Kimyasalı	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
N1	Mandalina kabuğu+Atık siyah çay posası	700	500	ZnCl ₂	853,41
N2	Mandalina kabuğu+Atık siyah çay posası	700	500	H ₃ PO ₄	652,50
N3	Mandalina kabuğu+Atık siyah çay posası	700	500	KOH	286,64
N4	Mandalina kabuğu+Atık siyah çay posası	600	500	H ₃ PO ₄	264,84
N5	Mandalina kabuğu+Atık siyah çay posası	600	500	ZnCl ₂	243,30
N6	Mandalina kabuğu+Atık siyah çay posası	600	500	KOH	133,59

BET analiz sonuçlarına göre en yüksek yüzey alanına 853,41 m²/g ile H₃PO₄ ile aktifleştirilmiş ve 700 watt mikrodalga gücünde piroliz işlemine tabii tutulmuş olan örnekte ulaşıldığı görülmektedir. İkinci olarak en yüksek yüzey alanına ise 652,50 m²/g ile ZnCl₂ ile aktifleştirilmiş ve yine 700 watt gücünde piroliz işlemine tabii tutulmuş olan örnekte ulaşıldığı görülmektedir. BET analiz sonuçları genel olarak incelendiğinde 700 watt mikrodalga gücünde daha yüksek yüzey alanlarına ulaşıldığı görülmektedir. Daha yüksek mikrodalga gücünün aktif karbon oluşumunda gözeneklerin daha fazla olmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Deneysel sonuçlara göre her iki mikrodalga gücünde de kimyasal aktivasyon işlemi H₃PO₄'ün ZnCl₂ ve KOH'a göre daha yüksek yüzey alanı elde edilmesini sağladığı görülmektedir.

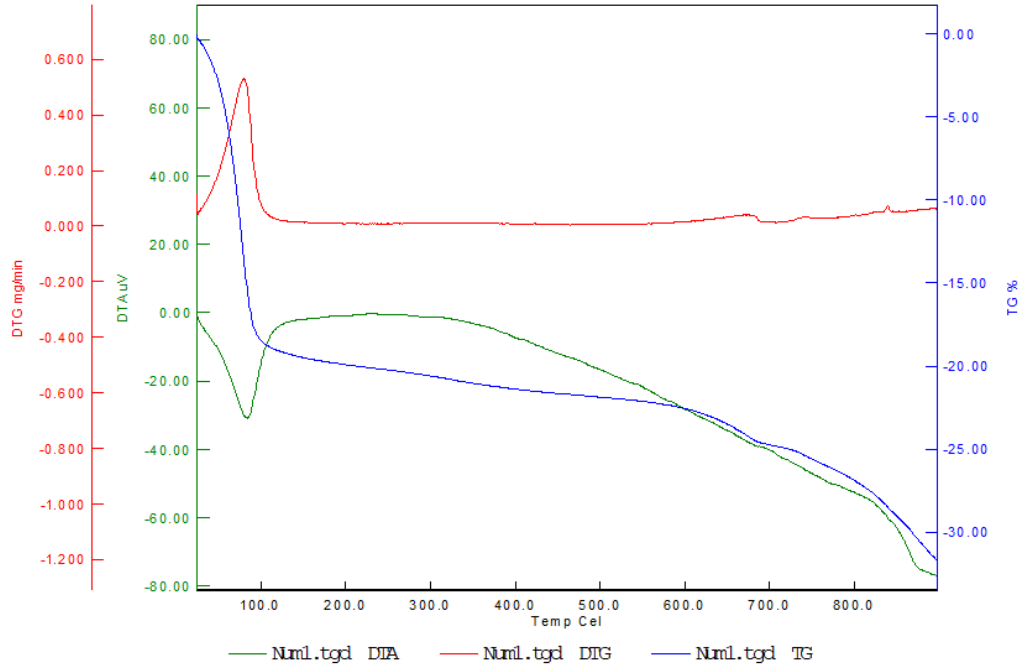
6.2. DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZ (DTA)-TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) SONUÇLARI

Farklı kimyasal aktivasyonlarla üretilen AC'lerde adsorbe edilen su ve kül içerikleri hakkında bilgi edinmek amacıyla aktivasyon işleminden sonra malzemelerin termal

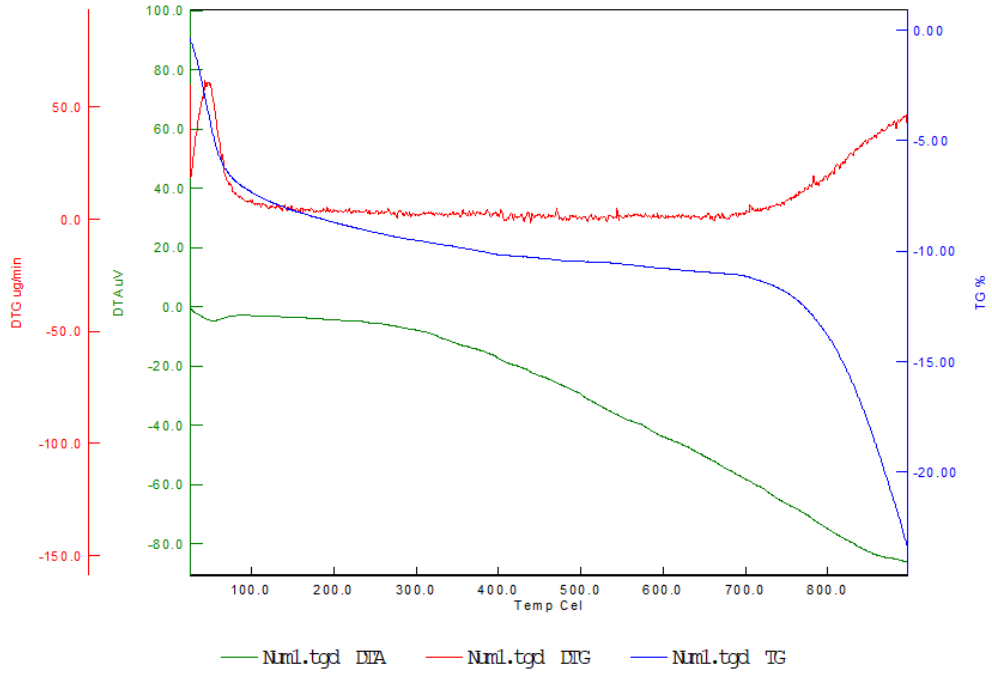
stabilitesini incelemek için kuru havanın oksitleyici atmosferinde gerçekleştirilen TGA-DTA termal analizi kullanılmıştır.

Şekil 6.1, Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'te verilen DTA eğrilerine karşılık olarak TG eğrileri, termal bozunma sonucunda meydana gelen kütle kayıplarını göstermektedir. Genel olarak grafikler incelendiğinde bütün aktivasyon yöntemlerinde temel olarak üç kütle kaybı adımı olduğu görülmektedir. 100 °C'ye kadar olan kayıplar muhtemelen aktif karbonlar tarafından depolanan nemin uzaklaşması sonucunda meydana gelmektedir. 100 °C'ye kadar N1'de yaklaşık olarak %20, N2'de %7 ve N3'te ise %5'lik bir kayıp yaşandığı görülmektedir.

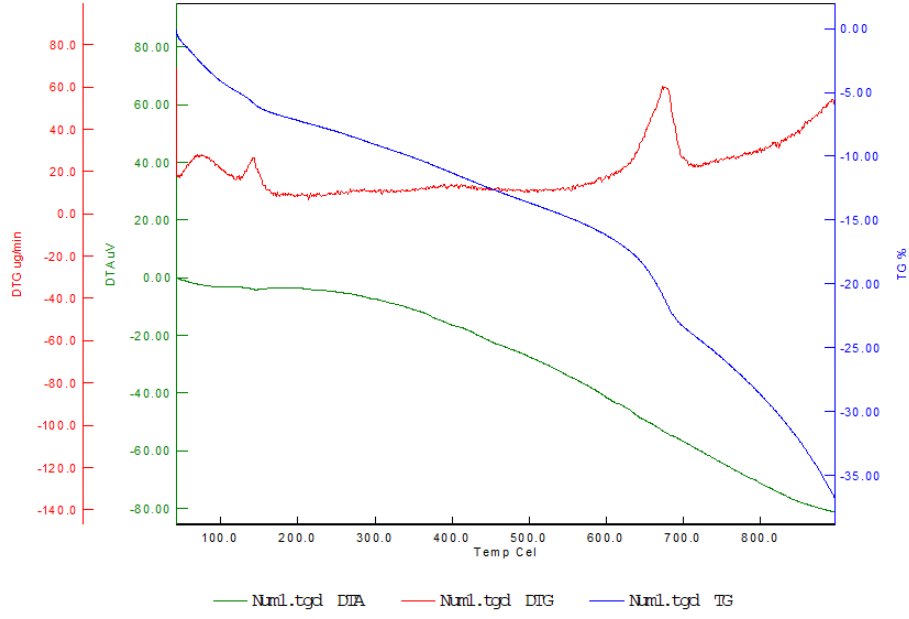
İkinci ve üçüncü kütle kayıplarının aktivasyon işlemi sırasında yüzeyde tutunan ve burada kalan yüzey gruplarının ve karbon yapısının bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aktif karbon yüzeyinde tutunan yüzey grupları ile ilgili daha fazla bilgi edinebilmek için literatürdeki bilgileri ile karşılaştırma yapılmıştır. Literatürde yapılan çalışmalara göre termal olarak daha az kararlı olan karboksilik asitlerin, karboksilik anhidritlerin ve laktonların 300-400 °C arasında yanması sonucunda CO₂ oluşturarak ortamdan uzaklaştığını söylemek mümkündür. 400 °C'nin üzerinde ise fenol, karbonilik, kinonlar, hidrokinon, eterler, piron yapılarının ayrışması beklenmektedir [70]. Son kütle kaybının yaşandığı 700-900 °C arasında ise karbon yapılarının bozunması ile gerçekleştiği düşünülmektedir. Üçüncü kütle kaybının yaşandığı 700-900 °C arasında N1'de yaklaşık olarak %7, N2'de %12 ve N3'te ise %14'lük bir kayıp olduğu görülmektedir. DTA eğrileri incelendiğinde N1'de 100 °C'de endotermik reaksiyonların gerçekleştiği N2 ve N3'te gerçekleşen değişimim çok az olduğu görülmektedir.



Şekil 6.1. N1 TGA sonuçları.



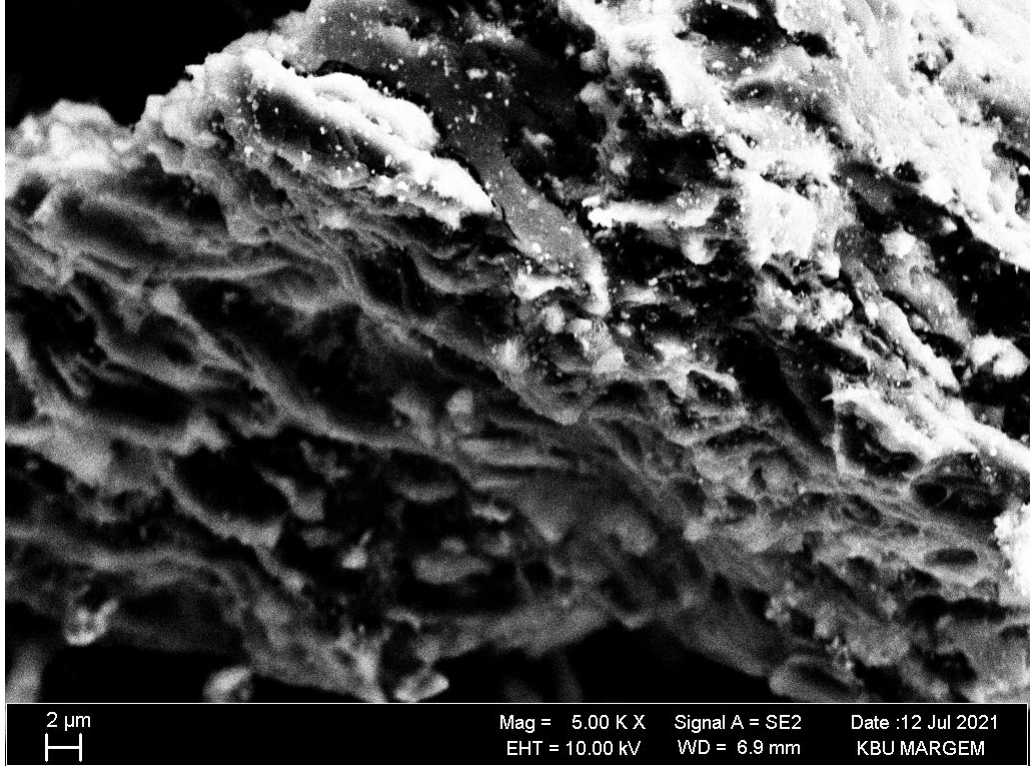
Şekil 6.2. N2 TGA sonuçları.



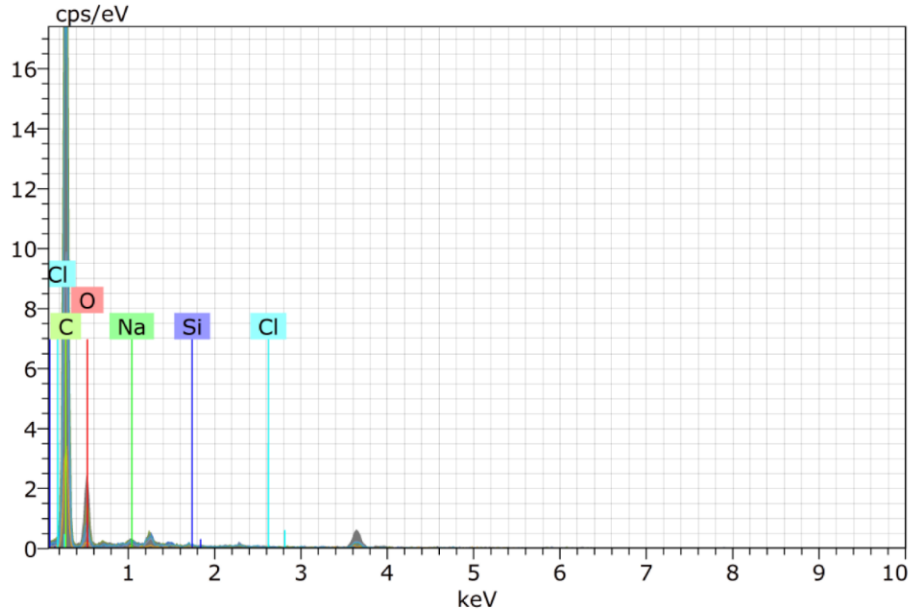
Şekil 6.3. N3 TGA sonuçları.

6.3. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) ANALİZ SONUÇLARI

Aktivasyon işlemleri sonucunda elde edilen aktif karbonların morfolojik yapıları SEM analizi ile incelenmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 6.4) N1'deki yüzey yapısının N2 (Şekil 6.6) ve N3'teki (Şekil 6.8) yüzeysel yapıya göre daha gözenekli olduğu görülmektedir. Bütün numunelerdeki gözenek yapılarının düzensiz olduğu, düzenli halkalı bir yapıdan ziyade düzensiz ve bloklar halinde bir boşluk yapısına sahip olduğu görülmektedir. BET analiz sonuçları ile kıyaslandığında N1'de daha fazla gözenek hacminin ve mikrogözenek yapısının olduğu söylenebilmektedir. N1 EDX sonuçları incelendiğinde (Çizelge 6.2, Şekil 6.5) aktif karbonun %89,74 oranında karbondan ve %9,81 oranında oksijenden oluştuğu görülmektedir. Az miktarda ise Na, Si ve Cl bulunmaktadır. N2'ye ait EDX sonuçları Çizelge 6.3'te (Şekil 6.7) verilmiştir. N3'e ait EDX sonuçları Çizelge 6.4'te (Şekil 6.9) verilmiştir. EDX sonuçlarına göre N2 %82,94 oranında karbon ve %13,47 oranında oksijenden oluşmaktadır. N3 EDX sonuçları incelendiğinde karbon oranının N1 ve N2'ye göre oldukça düşük (%56,42) olduğu görülmektedir. Bu durum mikrodalga pirolizi aşamasında karbonizasyon işleminin tam olarak gerçekleşmediğini göstermektedir.



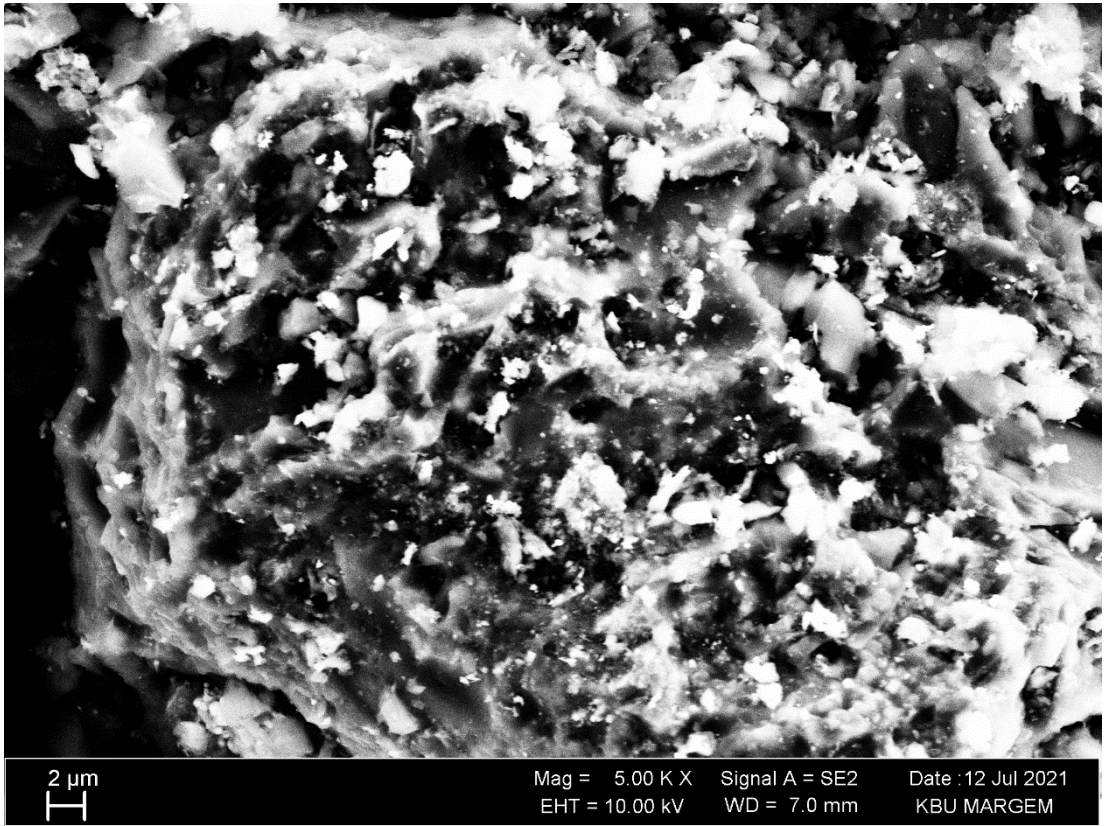
Şekil 6.4. N1 SEM görüntüsü.



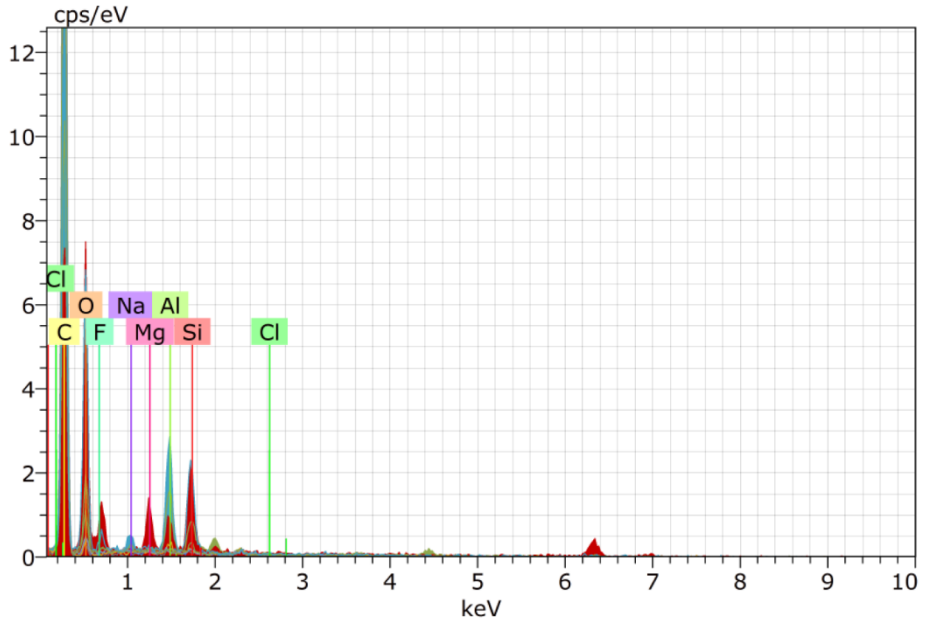
Şekil 6.5. N2 EDX görüntüsü.

Çizelge 6.2. N1 SEM-EDX sonuçları.

Element	Atomik Ağırlık (%)
C	89,72
O	9,80
Na	0,30
Si	0,1
Cl	0,05



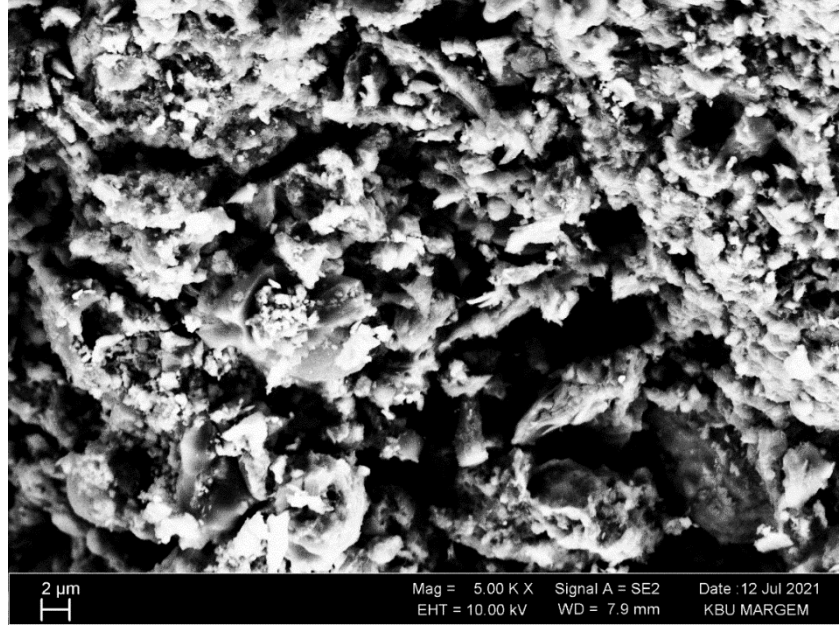
Şekil 6.6. N2 SEM görüntüsü.



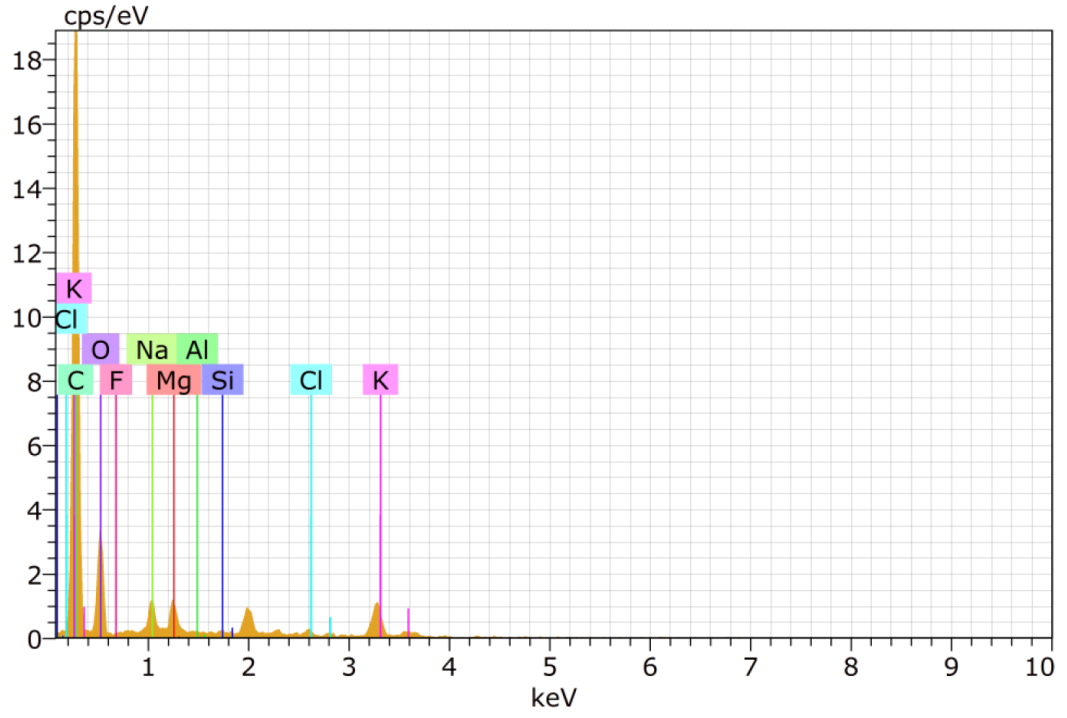
Şekil 6.7. N2 EDX sonuçları.

Çizelge 6. 3. N2 SEM-EDX sonuçları.

Element	Atomik Ağırlık (%)
C	83,94
O	13,66
F	1,05
Na	0,12
Si	1,23



Şekil 6.8. N3 SEM görüntüsü.



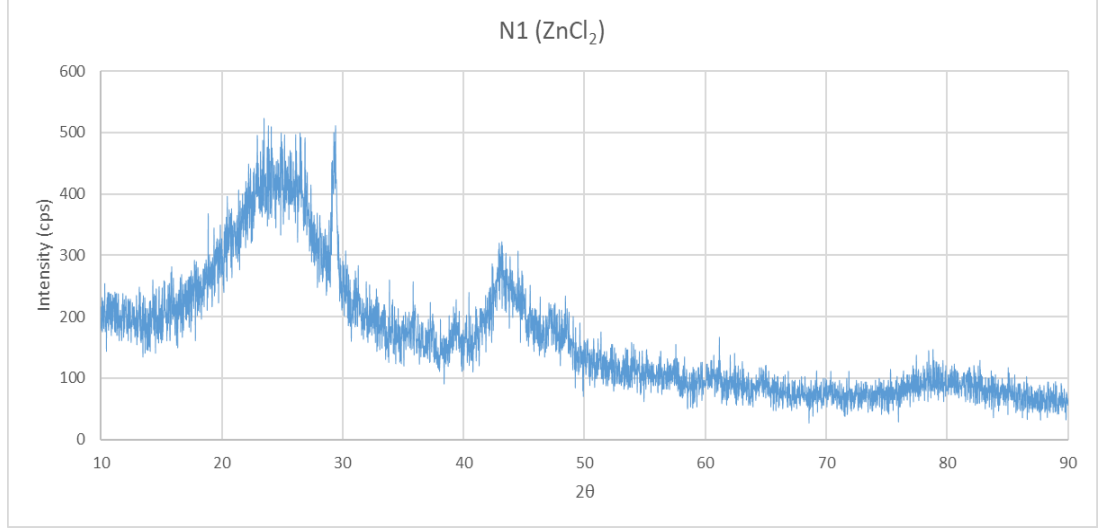
Şekil 6.9. N3 EDX sonuçları.

Çizelge 6.4. N3 EDX sonuçları.

Element	Atomik Ağırlık (%)
C	58,23
O	20,83
K	16,28
Mg	1,17
Cl	3,49

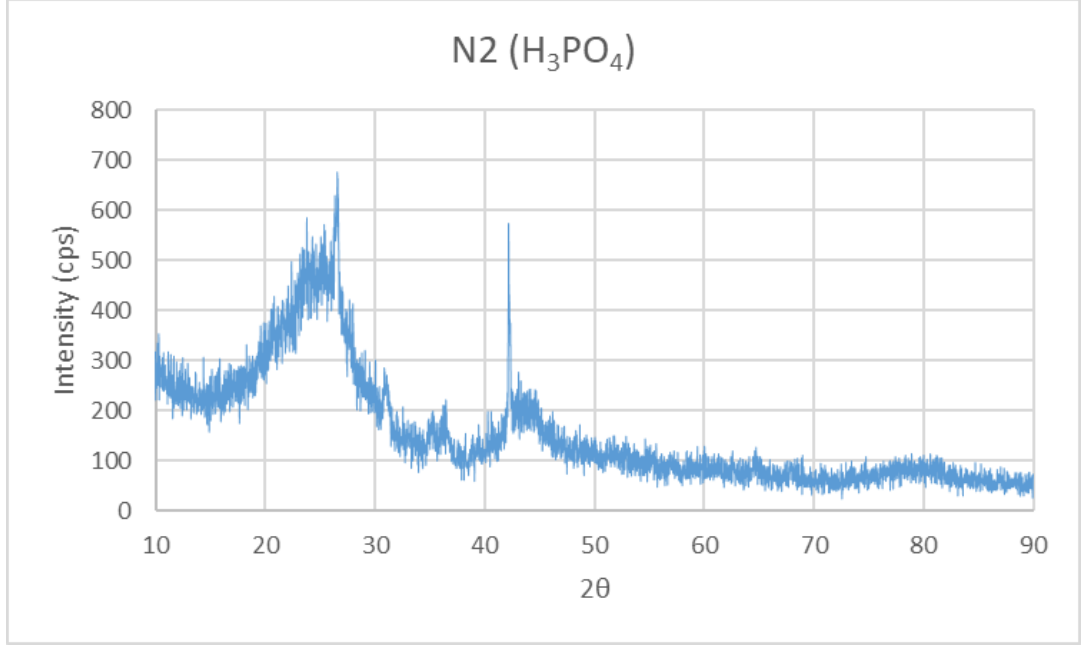
6.4. X-Işını Kırınım (XRD) Analiz Sonuçları

Farklı kimyasallar ile aktive edilmiş olan örneklerin XRD analiz sonuçları Şekil 6.10, Şekil 6.11 ve Şekil 6.12’de verilmiştir.



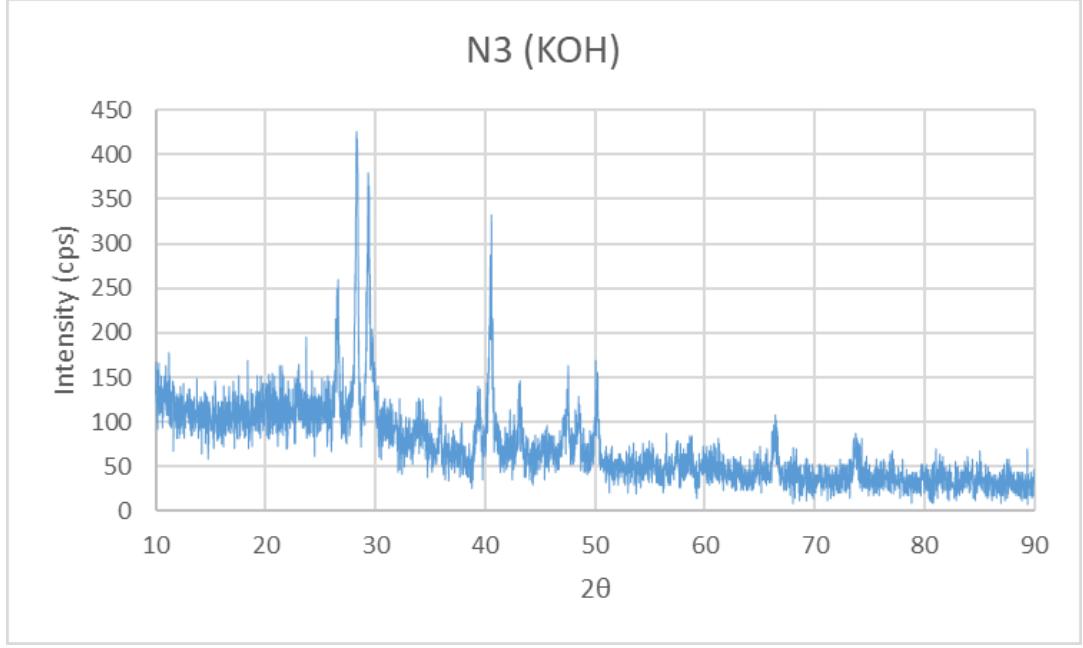
Şekil 6.10. N1 XRD sonuçları

Çinko klorür ile aktive edilmiş aktif karbon çok geniş kırınım pikleri sergiler ve keskin bir pikin olmaması baskın olarak amorf yapı olduğunu göstermektedir [71]. Spektrumda sırasıyla (0 0 2) ve (1 0 0) kırınımına karşılık gelen $2\theta = 24^\circ$ ve 43° civarında iki geniş kırınım tepe noktası vardır.



Şekil 6.11. N2 XRD sonuçları

Fosforik asit ile aktive edilmiş aktif arbon 2θ aralığında 24,9 ve 42,9°'de esas olarak iki kırılma tepe noktası gösterir, bu da farklı kristalit grafit tiplerine karşılık gelir, ancak AC-P'nin fosforik asitten safsızlıklar veya bu kırılma zirvelerinin çoğu kaybolduğundan eksik aktivasyon gibi görünmektedir.

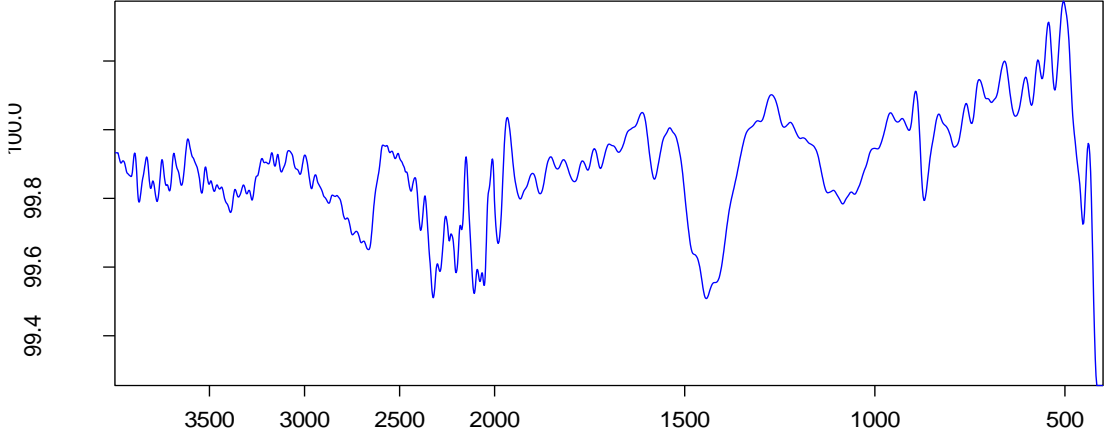


Şekil 6.12. N3 XRD sonuçları

Saf aktif karbonun, keskin tepe noktaları olmaksızın geniş tepe noktaları sergilediği gözlemlenmiştir. Bu durum aktif karbon gibi bir adsorbent için avantajlı olan malzemenin amorf yapıda olduğunu göstermektedir. 26° ve 43° civarında geniş tepe noktalarının meydana gelmesi, aktif karbonu oluşturan karbon tabakalarının düzgün hizalandığını göstermektedir [72][73]. KOH aile aktive edilmiş aktif karbon için $2\theta = 30^\circ, 32^\circ, 34^\circ, 38^\circ, 39^\circ$ ve 41° 'de kırınım piklerinin varlığı potasyum hidroksit fazını belirtir. Bu sonuçlar aktif karbonun içinde temizlenmemiş KOH içerdiğini göstermektedir. Buda yüzey alanı geniş olan aktif karbonun KOH aktivasyonunda KOH'u tuttuğunu göstermektedir. Aynı zamanda, KOH fazının oluşumu, aktif karbona kıyasla transesterifikasyon reaksiyonu için daha yüksek bazikliğe ve katalitik aktiviteye katkıda bulunmaktadır.

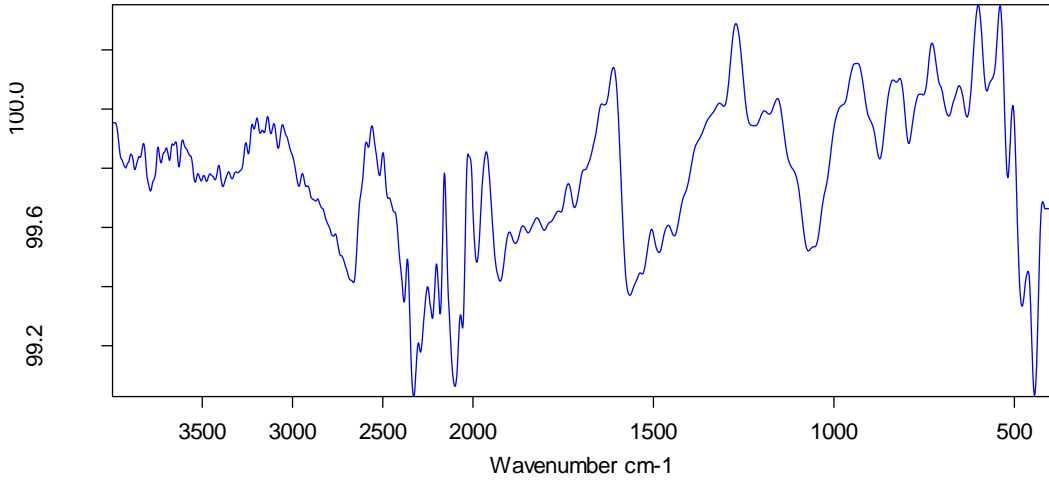
6.5. Fourier-Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) Analiz Sonuçları

Deneysel çalışmalar sonucunda aktifleştirilen aktif karbonların yüzeyine bağlanmış olan fonksiyonel grupların belirlenebilmesi için FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. FT-IR analizlerine ait eğriler Şekil 6.13, Şekil 6.14 ve Şekil 6.15'te verilmiştir.



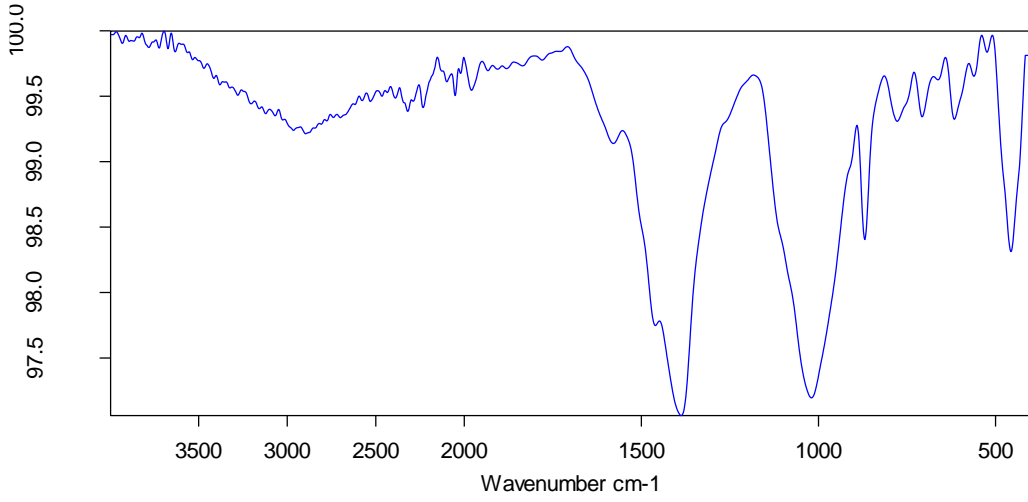
Şekil 6. 13. N1 FT-IR analiz sonucu.

ZnCl₂ ile aktive edilmiş aktif karbonun FT-IR spektrumları Şekil 6.14'te gösterilmiştir. 2300-2350 cm⁻¹'deki bant, alkin gruplarındaki C-C titreşimleridir. 1740-1750 cm⁻¹'deki bant, karbonil/karboksil gruplarının varlığını göstermektedir. 1600–1500 cm⁻¹ bandı, aromatik bir CC halka gerilmesinin varlığını göstermektedir. 1140-1150 cm⁻¹'deki bant, alkoller, fenoller veya eter veya ester gruplarındaki CO germe titreşimlerini göstermektedir.



Şekil 6. 14. N2 FT-IR analiz sonucu.

Şekil 6.14. H_3PO_4 aktivasyonu ile hazırlanmış aktif karbona ait FT-IR analizini göstermektedir. 2300-2350 cm^{-1} 'deki bant, alkin gruplarındaki C-C titreşimleridir. 1590–1500 cm^{-1} civarındaki bant, genellikle aktif karbon gibi karbonlu materyalde bulunan büyük bir aromatik halka titreşiminde gözlenmektedir. H_3PO_4 aktivasyonu ile hazırlanan karbon için, 1420-1350 cm^{-1} 'deki pikler fosfor içeren gruplardan da kaynaklanabilir. H_3PO_4 ile aktivasyon aktif karbonun fonksiyonel gruplarında bulunan oksijen miktarının artmasını sağlamıştır. Bu durum, O-H grubuna ait 2800–3000 cm^{-1} 'de ve C-O ve C=O gruplarına ait 1650–1700 cm^{-1} 'de H_3PO_4 aktivasyonundan sonra oluşan gözlemlenen bantlarla kanıtlanmıştır.



Şekil 6. 15 . N3 FT-IR analiz sonucu

KOH emdirme işleminden sonra aktif karbon üzerinde oluşan yeni fonksiyonel grupları tespit etmek için yapılan FT-IR analizleri Şekil 6.15'te verilmiştir 2900-3000 cm^{-1} 'de gözlenen bant bir karboksil -OH monomer grubu içerir. Emprenye öncesi aktif karbon genellikle 2000-2300 cm^{-1} dalga boyunda bir ester -CO grubuna sahiptir. KOH aktivasyonundan sonra gözlenen en önemli pik ise, aktif karbon üzerinde 1450 cm^{-1} dalga boyunda karboksil-karbonat gruplarının ortaya çıkmasıyla gözlenmiştir. 1000-1100 bant aralığında gözlenen dalgalar sikloheksan halkası gerilmesini veya halkalı eterlerin pik aralığını göstermektedir.

BÖLÜM 7

SONUÇLAR

Gerçekleştirilen çalışmada farklı mikrodalga güçlerinde piroliz işlemine tabi tutulan mandalina kabuğu ve atık siyah çay posasından üretilen biyokömürlerin farklı kimyasallar ile aktifleştirilmesi sonucunda aktif karbonlar üretilmiş ve üretilen aktif karbonlar detaylı olarak incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda mandalina kabuğu ile atık siyah çay posası karışımı, mikrodalga destekli piroliz sistemi ile 600 watt ve 700 watt güçlerinde piroliz işlemine tabii tutulmuşlardır. Üretilen biyokömürler üç farklı kimyasal madde ($ZnCl_2$, H_3PO_4 ve KOH) ve yine mikrodalga ile aktifleştirilmiş ve aktif karbon üretimi tamamlanmıştır. Üretilen aktif karbonların BET yüzey alanı, FT-IR, SEM, SEM-EDX ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre:

1. BET analiz sonuçlarına göre en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonların 700 watt mikrodalga gücünde elde edildiği tespit edilmiştir.
2. En yüksek yüzey alanı $853,41 \text{ m}^2/\text{g}$ ile 700 watt mikrodalga gücünde ve $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş olan numunede elde edilmiştir.
3. Elde edilen SEM görüntülerine göre mikrodalga pirolizi ile üretilen aktif karbonların dağınık ve düzensiz gözenek yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir.
4. FT-IR sonuçlarına göre, üretilen aktif karbonların çok farklı fonksiyonel gruplardan oluştuğu görülmüştür.
5. XRD sonuçlarına göre KOH ile aktivasyon işleminin diğer kimyasallara göre daha düşük verimde gerçekleştiği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Wong, Syieluing, et al. "Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: a short review." *Journal of Cleaner Production* 175 (2018): 361-375.
2. Hegazi, Hala Ahmed. "Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents." *HBRC journal* 9.3 (2013): 276-282.
3. Akyıldız, H., "H₃PO₄ Aktivasyonu İle Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 115 (2007).
4. Ahmed, Muthanna J. "Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4.1 (2016): 89-99.
5. Nejadshafiee, Vajihe, and Mohammad Reza Islami. "Adsorption capacity of heavy metal ions using sultone-modified magnetic activated carbon as a bio-adsorbent." *Materials Science and Engineering: C* 101 (2019): 42-52.
6. Kwiatkowski, Mirosław, and Elżbieta Broniek. "An analysis of the porous structure of activated carbons obtained from hazelnut shells by various physical and chemical methods of activation." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 529 (2017): 443-453.
7. Xie, Qinglong, et al. "Fast microwave-assisted catalytic pyrolysis of sewage sludge for bio-oil production." *Bioresource technology* 172 (2014): 162-168
8. Zhu, Lei, et al. "Biochar of corn stover: Microwave-assisted pyrolysis condition induced changes in surface functional groups and characteristics." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 115 (2015): 149-156.
9. Laouge, Z., "Biyokütlenin Hızlı Piroliz Parametrelerinin Optimizasyonu Ve Katalizörün Ürünlere Etkileri", Doktora Tezi, *Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Antalya, 176, (2020)
10. Kutlu N., "Göynük Bitümlü Şistin Polipropilen Ve Katalizör Varlığında Pirolizi", Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2010).

11. Doğan, S., “Kamışın (Phragmites Australis) Pirolizi Ve Piroliz Ürünlerinin Değerlendirilebilirliğinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, **Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Afyon, (2017).
12. Akkuş, H., “Bazı Katıların Pirolizi Ve Ortak Pirolizinden Elde Edilen Katı Ürünlerin Karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, **Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Eskişehir (2009)
13. Fernández, Yolanda Arenillas, Ana Menéndez, J. Ángel - Microwave Heating Applied to Pyrolysis, **Intech**, İndia 723-752 (2011)
14. McKendry, Peter. "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass." **Bioresource technology** 83.1 (2002): 37-46.
15. Selçuk Doğan, Kamışın (phragmites australis) pirolizi ve piroliz ürünlerinin değerlendirilebilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, **Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Afyon, (2017).
16. Raveendran, Karuppiah, Anuradda Ganesh, and Kartic C. Khilar. "Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics." **Fuel** 74.12 (1995): 1812-1822.
17. Pınar Acar Bozkurt, Atık lastik-kömür karışımlarının piroliz ve kritik üstü ekstraksiyonla değerli ürünlere dönüştürülmesi, Doktora Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, (2011).
18. Hatice Berat Akkuş, Bazı katıların pirolizi ve ortak pirolizinden elde edilen katı ürünlerin karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, **Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Eskişehir, (2009).
19. T.R. Brown, M.M. Wright, R.C. Brown, Estimating Profitably of Two Biochar Production Scenarios: **Slow Pyrolysis vs Fast Pyrolysis**, (2010) 1- 2.
20. Hürriyet Erşahan, Beypazarı linyitlerinin çabuk (flash) pirolizi, Doktora Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, (1988)
21. Üçğül, İbrahim, and Gökçen Akgül. "Biyokütle teknolojisi." **SDÜ Yekarum e-Dergi** 1.1 (2010).
22. Sibel Barışçı, Tekstil atıklarından piroliz yöntemi ile enerji elde edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, **Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü**, Gebze, (2011).
23. Gökçen AKGÜL, Biyokömür: üretimi ve kullanım alanları, **S.Ü. Müh. Bilim ve Tekn. Derg.**, ISSN: 2147-9364, 5:4, (2017) 485-499.
24. S. Yaman, Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, **Energy Conversion & Management**, 45, (2004) 651–671.

25. Yuen, Foo Keng, and B. H. Hameed. "Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves." *Advances in colloid and interface science* 149.1-2 (2009): 19-27.
26. Cherbański, Robert, and Eugeniusz Molga. "Intensification of desorption processes by use of microwaves—an overview of possible applications and industrial perspectives." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 48.1 (2009): 48-58.
27. Cherbański, Robert, and Leszek Rudniak. "Modelling of microwave heating of water in a monomode applicator—Influence of operating conditions." *International Journal of Thermal Sciences* 74 (2013): 214-229.
28. Doğan, Mehmet, et al. "Activated carbon synthesis from tangerine peel and its use in hydrogen storage." *Journal of the Energy Institute* 93.6 (2020): 2176-2185.
29. Yoshimura, Yayoi, et al. "A novel glycosylation concept; microwave-assisted acetal-exchange type glycosylations from methyl glycosides as donors." *Tetrahedron letters* 46.28 (2005): 4701-4705.
30. Li, Yanshuo ve Weishen Yang. "Zeolit membranların mikrodalga sentezi: Bir inceleme." *Membran Bilimi Dergisi* 316.1-2 (2008): 3-17.
31. Basak, Tanmay, Sujoy Kumar Samanta, and Avinash Jindamwar. "A novel concept on discrete samples for efficient microwave processing of materials." *Chemical engineering science* 63.12 (2008): 3292-3308.
32. Jones, Dafydd A., et al. "Microwave heating applications in environmental engineering a review." *Resources, conservation and recycling* 34.2 (2002): 75-90.
33. Olam, M., "Atık Plastiklerin Mikrodalga Ve Termal Yöntemlerle Pirolyzi", Yüksek Lisans Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya, 89 (2019).
34. R.M. Adams, Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, *John Wiley and Sons*, New York, (1964).
35. Lam, Su Shiung, et al. "Catalytic microwave pyrolysis of waste engine oil using metallic pyrolysis char." *Applied Catalysis B: Environmental* 176 (2015): 601-617.
36. Wan Mahari, Wan Adibah, et al. "Pyrolysis recovery of waste shipping oil using microwave heating." *Energies* 9.10 (2016): 780.
37. Njoku, V. O., et al. "Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid

- yellow 17 dye adsorption." *Chemical Engineering Journal* 250 (2014): 198-204.
38. Lei, Hanwu, Shoujie Ren, and James Julson. "The effects of reaction temperature and time and particle size of corn stover on microwave pyrolysis." *Energy & Fuels* 23.6 (2009): 3254-3261.
39. Russell, Alan D., et al. "Microwave-assisted pyrolysis of HDPE using an activated carbon bed." *RSC advances* 2.17 (2012): 6756-6760.
40. Lam, Su Shiung, et al. "Progress in waste oil to sustainable energy, with emphasis on pyrolysis techniques." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 53 (2016): 741-753.
41. Aswie, Viqhi, Lailatul Qadariyah, and Mahfud Mahfud. "Pyrolysis of Microalgae Chlorella sp. using Activated Carbon as Catalyst for Biofuel Production." *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* 16.1 (2021): 205-213.
42. Kundu, Anirban, et al. "Taguchi optimization approach for production of activated carbon from phosphoric acid impregnated palm kernel shell by microwave heating." *Journal of cleaner production* 105 (2015): 420-427.
43. Lam, Su Shiung, et al. "Microwave-assisted pyrolysis with chemical activation, an innovative method to convert orange peel into activated carbon with improved properties as dye adsorbent." *Journal of cleaner production* 162 (2017): 1376-1387.
44. Jones, Dafydd A., et al. "Microwave heating applications in environmental engineering—a review." *Resources, conservation and recycling* 34.2 (2002): 75-90.
45. Büyükkıdan, B . (2017).” Bazi Bitkisel Ve Endüstriyel Atıkların Karbonizasyon Yolu İle Aktif Karbon Eldesi Ve Kurşun Adsorbsiyon Etkisinin İncelenmesi” *Journal of Science and Technology of Dumlupınar University* , (037) , 21-34.
46. Akçakal, Ö., “Badem Kabuğu İle Kayısı Ve Şeftali Çekirdeğinden Hazırlanan Ligno-Selülozik Karışımdan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Eldesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ, 103 (2007).
47. Zbair, Mohamed, et al. "Toward new benchmark adsorbents: preparation and characterization of activated carbon from argan nutshell for bisphenol A removal." *Environmental Science and Pollution Research* 25.2 (2018): 1869-1882.

48. Avcı, Ö., 2011. Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon İle Sulu Çözeltilerden Krom (VI) Giderimi, *Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
49. Chingombe, P., B. Saha, and R. J. Wakeman. "Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon." *Carbon* 43.15 (2005): 3132-3143.
50. Li, Wei, et al. "Crystal structures, magnetic and photoluminescent properties of one-dimensional lanthanide complexes with picolinate ligand." *Journal of Molecular Structure* 885.1-3 (2008): 1-6.
51. Ahmed, Mohammad Boshir, et al. "Biyokömür özelliklerine ve maliyet analizine ilişkin içgörü." *Biyokütle ve Biyoenerji* 84 (2016): 76-86.
52. Basta, A. H., et al. "2-Steps KOH activation of rice straw: an efficient method for preparing high-performance activated carbons." *Bioresource technology* 100.17 (2009): 3941-3947.
53. Cheremisinoff P.N. and Ellerbusch F., 1978. Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science Publishers, Inc., New York.
54. 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.
55. Patrick, J.W., 1995. Porosity in Carbons, Edward Arnold, London.
56. Bansal, R.C., Goyal, M., Activated carbon adsorption, *CRC Press Taylor & Francis Group*, USA (2005)
57. Altın, M., 2010. Aktif Karbonlu Filtre İle EN779 Standardına Ait F8 Sınıfı Malzemenin Toz Tutma Kapasitesinin Karşılaştırılması, *Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü* Makine Mühendisliği ABD, Yüksek Lisans Tezi, Hatay.
58. Kwiatkowski, J.F., "Activated Carbon Classifications, Properties And Applications", *James F. Kwiatkowski*, Nova Science Publishers Inc, New York, 278- 292 (1942).
59. Kwiatkowski J., "Activated Carbon Classifications, Properties And Applications", New York, 239-267 (2012).
60. Uzun, I., 2008, 'Kavak Ağacı Artıklarından Aktif Karbon Üretimi', *Eskisehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 99 s.

61. Stavitskaya, S.S., 2000. Catalytical Properties of active carbon and the mean factors determining them, *1st carbon confence on carbon*, Vol 2, Berlin-Germany.
62. Zhang T, Walawender WP, Fan LT, Fan M, Daugaard D, Brown RC. (2004). Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation. *Chemical Engineering Journal* 105, 53–59.
63. Demirbaş, A. (2001) Carbonization ranking of selected biomass for charcoal, liquid, and gaseous products, *Energy Conversion and Management* 42, 1229-1238.
64. Lillo-Ródenas, M.A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. (2003) Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH. An insight into the chemical activation mechanism, *Carbon* 41, 267–275.
65. Mohamed, A.R., Mohammadi, M., Darzi, G.N. (2010) Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 1591-1599.
66. Molina-Sabio, M. and Rodriguez-Reinoso, F. (2004) Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 241, 15-25.
67. Zhang T, Walawender WP, Fan LT, Fan M, Daugaard D, Brown RC. (2004). Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation. *Chemical Engineering Journal* 105, 53–59.
68. Nasri, Noor Shawal, et al. "Synthesis and characterization of green porous carbons with large surface area by two step chemical activation with KOH." *Jurnal Teknologi* 67.4 (2014).
69. Szymański, G. S.; Karpiński, Z.; Biniak, S.; Świątkowski, A.; *Carbon* (2002), 40, 2627.
70. Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Freitas, M. M. A.; Órfão, J. J. M.; *Carbon* (1999), 37, 1379.
71. Guo, Y., & Rockstraw, D. A. (2007). Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 100(1-3), 12-19).
72. Tongpoothorn, W.; Sriuttha, M.; Homchan, P.; Chanthai, S.; Ruangviriyachai, C. Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. *Chem. Eng. Res. Des.* (2011), 89, 335–340

73. Pechyen, C.; Atong, D.; Ahtong, D.; Sricharoenchaikul, V. Investigation of pyrolyzed chars from physic nut waste for the preparation of activated carbon. *J. Solid Mech. Mater. Eng.* 2007, 1, 498–507.).

ÖZGEÇMİŞ

Hilal ERKUŞ, ilk ve orta öğrenimini Karabük'te tamamladı. Safranbolu Anadolu Lisesi'nden 2015 yılında mezun oldu. 2015 yılında Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde öğrenime başlayıp 2019 yılında onur öğrencisi olarak mezun oldu. 2019 yılında Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Bilimi Anabilim Dalı'nda yüksek lisans programına başladı.