



Çeşitli Kimyasal Reaktifler Kullanılarak Koyun Gübresinden Süper Aktif Karbon Üretimi

Mehmet Fatih DİLEKOĞLU* Mazlum YAPICI

Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Müh. Bölümü, Osmanbey Kampüsü, Haliliye, Şanlıurfa, TÜRKİYE

Geliş Tarihi: 06.04.2023

Kabul Tarihi: 29.07.2023

Basım Tarihi: 30.09.2023

Atıf yapmak için: Dilekoğlu, M.F. & Yapıcı, M. (2023). Çeşitli Kimyasal Reaktifler Kullanılarak Koyun Gübresinden Süper Aktif Karbon Üretimi. *Anadolu Çev. ve Hay. Dergisi*, 8(3), 402-410. <https://doi.org/10.35229/jaes.1278300>

How to cite: Dilekoğlu M.F. & Yapıcı, M. (2023). Production of Super Activated Carbon from Sheep Manure Using Various Chemical Reagents. *J. Anatolian Env. and Anim. Sciences*, 8(3), 402-410. <https://doi.org/10.35229/jaes.1278300>

*ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7407-1635>
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0642-3613>

***Sorumlu yazarın:**

Mehmet Fatih DİLEKOĞLU
Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Çevre Müh. Bölümü, Osmanbey Kampüsü,
Haliliye, Şanlıurfa, Türkiye
✉: dilekoglu@harran.edu.tr

Öz: Yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon elde etmek amacıyla, koyun gübresinin çinko klorür ($ZnCl_2$), potasyum hidroksit (KOH) ve fosforik asit (H_3PO_4) kimyasal ajanı kullanılarak kimyasal aktivasyonu uygulanmıştır. Ham materyalin farklı partikül boyutları (-900+550, -550+350 ve -350+250 μm), kimyasal aktivasyon ajanının farklı emdirme oranlarında (1/1, 2/1, 3/1 ve 4/1), farklı karbonizasyon sıcaklığı (400-900 °C), ve karbonizasyon süresi gibi aktivasyon parametrelerinin nihai ürünlerin özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Üretilen aktif karbonlar 77 K'de azot adsorpsiyon izotermi ile karakterize edilmiştir. 3/1 emprenye oranında $ZnCl_2$ kullanılarak 400 °C de karbonizasyon sıcaklığı ve 45 dakika karbonizasyon süresi ile elde edilen süper aktif karbonun yüzey alanı 2170 m^2/g olarak ölçülmüştür. Bu aktif karbonun SEM, FTIR analizleri yardımıyla yüzey morfolojisi ve karakterizasyonu yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Aktif karbon, karbonizasyon, kimyasal aktivasyon, yüzey alanı.

Production of Super Activated Carbon from Sheep Manure Using Various Chemical Reagents

Abstract: In order to obtain activated carbon with a high surface area, chemical activation was applied to sheep manure using the chemical agent zinc chloride ($ZnCl_2$), potassium hydroxide (KOH) and phosphoric acid (H_3PO_4). The effect of activation parameters such as different particle sizes of the raw material (-900+550, -550+350 and -350+250 μm), different impregnation rates of the chemical activation agent (1/1, 2/1, 3/1 and 4/1), different carbonization temperature (400-900 °C), and carbonization time on the properties of the final products was investigated. The activated carbons produced are characterized by nitrogen adsorption isotherms at 77 K. Using $ZnCl_2$ at an impregnation ratio of 3/1, the surface area of the superactivated carbon obtained with a carbonization temperature at 400 °C and a carbonization time of 45 minutes was measured as 2170 m^2/g . Surface morphology and characterization of this activated carbon were performed with the help of SEM, FTIR analyzes.

Keywords: Activated carbon, carbonisation, chemical activation, surface area.

GİRİŞ

Sulu çözeltilerden ve gazlardan kirletici giderme ve değerli element geri kazanma metodlarının başında, düşük maliyeti, işletim kolaylığı ve yüksek arıtma verimi gibi nedenlerle adsorpsiyon prosesi gelmektedir. Bu proseste kullanılan en yaygın adsorban madde aktif karbondur. Aktif karbon, organik veya inorganik maddelerin inert atmosfer

koşullarında, yüksek sıcaklıklarda fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri ile üretilen yüzey alanı geniş ve yüksek gözenekliliğe sahip olan karbon olarak tanımlanmaktadır. Aktif karbonlar yapıca % 72-90 oranında karbon atomu içermekle beraber kalan kısımları kükürt, hidrojen, oksijen ve azot elementleri oluşturur (Danish & Ahmad, 2018). Aktif karbonların element içerikleri kullanılan hammadde ve üretim için kullanılan

[¹] Bu çalışma Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yapılan Yüksek Lisans Tezinden üretilmiştir. Tez No: 713264

aktifleştiricilere bağlı olarak değişim göstermektedir. Aktif karbon yüzeyi, altıgen şeklinde bağlanmış karbon atomu ihtiva eden mikro kristallerin meydana getirdiği düzlemlerden oluşmaktadır. Aktivasyon işleminden sonra materyallerdeki düzenli karbon bağları kopar, bazı mikro kristaller uzaklaşır ve grafit düzlemlerin içinde çatlaklar oluşarak gözenekli bir yapı meydana gelir (Balçık ve ark. 2020). Aktif karbon üretiminde kullanılan ham materyaller çok geniş bir yelpazeye sahiptir. Genellikle aktif karbon üretiminde atık durumunda olan organik veya inorganik materyaller tercih edilmektedir. Bu amaçla literatürde Hindistan cevizi kabuğu, ağaç kabuğu, fındikkabuğu, ceviz kabuğu, kaysı çekirdeği kabuğu, badem kabuğu gibi birçok materyal denenmiştir. Çalışmamızda fazla denenmemiş bir materyal olarak koyun gübresinden aktif karbon üretimi hedeflenmiştir. Her ne kadar hem diğer organik materyallerin hem de koyun gübresinin yaygın farklı kullanım alanları olsa da bu materyallerden katma değeri yüksek ürün eldesi ülkemiz ekonomisi açısından son derece önemlidir. Çevre kirliliğindeki artışın yanı sıra değerli element geri kazanımının öneminin her geçen gün artması, aktif karbona olan talebe artırmaktadır. Son zamanlarda enerji depolama amaçlı kapasitör kullanımında da yaygın olarak çalışılmaktadır (Zhang vd., 2016). Bu nedenle yerli ve kaliteli aktif karbon üretimi gittikçe önem kazanmaktadır. Aktif karbon üretiminde fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki metod kullanılmaktadır. Kimyasal aktivasyonla üretilen aktif karbonların verimi, fiziksel aktivasyonla üretilen aktif karbonlara göre daha yüksektir (Shi vd., 2010). Fiziksel aktivasyon prosesinde aktif karbonların gözenek yapısının oluşumu, karbon atomlarının gazlaştırılarak uzaklaştırılması ile gerçekleşir. Kimyasal aktivasyon prosesinde ise kimyasal ajanlar ham materyali dehidrojene eder ve karbonlar arasında çapraz bağların oluşmasıyla gözenek yapısı oluşturulur (Malik vd., 2007). Fiziksel aktivasyondan farklı olarak kimyasal aktivasyon genellikle tek aşamada (karbonizasyon ve aktivasyon) gerçekleşir (Kwiatkowski, 2011). Kimyasal aktivasyon prosesleri fiziksel aktivasyon proseslerinden daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir (Lillo vd., 2007). Kimyasal aktivasyonla üretilen aktif karbon yüzey alanı ve gözenek hacmi, fiziksel aktivasyonla üretilen aktif karbonlara nazaran daha yüksektir (Liu vd., 2010). Kimyasal aktivasyon temas süresi, fiziksel aktivasyona göre daha düşüktür (Karacan, 2007). Kimyasal aktivasyon ajanları skalası, fiziksel aktivasyona göre daha geniştir (Kwiatkowski, 2011). Kimyasal aktivasyon, hammaddenin KOH, ZnCl₂ ve H₃PO₄ gibi kimyasal maddelerle emdirilmesi ve emdirilmiş biyokütlenin inert bir gaz atmosferinde eşzamanlı olarak karbonlaştırılmasından (piroliz) oluşur; burada aktive edici bileşiğin ana rolü, selülozik malzemenin bozunmasıdır (Yahya vd., 2015; Cha vd., 2016).

Bu çalışma kapsamında, koyun gübresinden üstün nitelikli aktif karbon elde edilmesi amacıyla hammaddenin KOH, ZnCl₂ ve H₃PO₄ gibi kimyasal maddelerle emdirilmesi ve azot atmosferinde farklı karbonizasyon sıcaklıkları ve süresi ile kimyasal olarak aktivasyonu yapılmıştır. Bu amaçla koyun gübresinin partikül boyutu, kimyasal madde, karbonizasyon sıcaklığı ve süresinin etkileri incelenmiş ve literatürdeki sonuçlarla mukayese edilmiştir. Burada amaçlanan yaygın aktif karbon üretimleri ile elde edilen 700-1000 m²/g yüzey alanlarının çok üzerinde bir yüzey alanı elde etmeye yönelik metod geliştirmektir. Hedeflenen yüzey alanlarının yüksek oluşu sebebi ile elde edilecek olan aktif karbon süper aktif karbon olarak nitelendirilmiştir.

MATERYAL VE METOT

Materyal: Aktif karbon üretiminde kullanılan koyun gübresi Şanlıurfa hayvan pazarından temin edilmiştir. Ham koyun gübresi görseli Şekil 1’ de, yıkanıp kurutularak farklı partikül boyutlarına tasnif edilmiş koyun gübresi Şekil 2’de gösterilmiştir. Bu çalışmada seçilen fraksiyonlarda işlevselliğin vurgulanması önemli bulunmuş olup materyalden elde edilen % fraksiyon dağılımı dikkate alınmamıştır. Ancak literatürde hem %dağılım ve hemde seçilen fraksiyonda işlevselliğin dikkate alındığı araştırmalar mevcuttur (Malik vd., 2007; Şahin vd., 2016; Demirbaş vd., 2002).



Şekil 1. Koyun gübresi fiziksel görünümü.

Figure 1. Physical appearance of sheep manure.



Şekil 2. Başlangıç ham materyalinin boyutları.

Figure 2. Dimensions of the starting raw material.

Koyun gübresinin kül, nem, sabit karbon, pH, iyot sayısı ile elementel analiz sonuçları literatür çalışmalarında yer alan taze gübre içeriği verilerinden yararlanılmış olup deneylerde kullanılan numune ile yaklaşım yapılmış (Kandah, 2001; Abu Al-Rub vd., 2003; Demirtaş vd., 2005; López-Cano vd., 2016; Boostani vd., 2019; Awasthi vd., 2020; Li vd., 2020) ve Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Koyun gübresinin özellikleri.

Table 1. Characteristics of sheep manure.

Parametreler	Değerler
Kül (%)	31,6
Nem (%)	4,7
pH	6,98-9,1
İyot sayısı	948,2
C (%)	22,50-42,40
N (%)	2-3,67
C/N	8,1-19,96
H (%)	3,36-6,13
P (%)	0,002-0,38
K (%)	0,18-0,88
Ca (%)	0,19-1,2
Mg (%)	0,13-0,5
Fe (mg/kg)	2557-2921
Mn (mg/kg)	25-201
Zn (mg/kg)	11-70
Cu (mg/kg)	6-19

Metod: Koyun gübresi yıkandıktan sonra etüvde 110 °C’de kurutulurken nemi uzaklaştırılmıştır. Çalışmamızda aktif karbon üretimi için kimyasal aktivasyon işleminde ZnCl₂ (Çinko klorür), KOH (Potasyum hidroksit) ve H₃PO₄ (Fosforik asit) kimyasalları kullanılmıştır. Koyun gübresi numunelerinden 1’er gr alınarak, farklı oranlarda (1/1, 2/1, 3/1 ve 4/1) ZnCl₂, H₃PO₄ ve KOH kimyasal maddelerle, destile su kullanılarak empenye edildi. Emprenye edilen numuneler etüvde 200 °C de 30 dk bekletildi ve daha sonra akışkan yataklı termoreaktörde 100 ml/dk akış hızında N₂(azot gazı) eşliğinde 400-500-600-700-800 ve 900 °C de 30-45 ve 60 dk boyunca karbonizasyona tabi tutuldu. Elde edilen aktif karbonların safsızlıklarının giderilmesi amacıyla 0,2 M HCl asit ve akabinde sıcak distile su ile yıkanıp filtre edildikten sonra etüvde 110 °C kurutmaya bırakılarak aktif karbon üretim işlemi gerçekleştirilmiştir. Böylece partikül boyutu, farklı kimyasal madde, empenye oranı, karbonizasyon süresi ve sıcaklığın etkinliği incelenmiştir. Koyun gübresinin kimyasal aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlar yüzey alanları ölçülerek karakterize edilmiştir. Aktif karbon üretimi çalışmaları Şekil 3’ de gösterilen akışkan yataklı termoreaktörle gerçekleştirilmiştir.

Aktif karbon verimi hesabı Eşitlik 1 yardımı ile yapılmıştır:

$$Verim(\%) = \frac{\text{Ham materyal miktarı (g)} - \text{Elde edilen aktif karbon miktarı (g)}}{\text{Ham materyal miktarı (g)}} \times 100 \quad (1)$$

Aktif karbon karakterizasyonu: Üretimi gerçekleştirilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanı analizleri Quantachrome marka Nova 2200e BET (Brunauer, Emmett ve Teller) yüzey alanı cihazı ile belirlenmiştir. Elde edilen en iyi yüzey alanlı aktif karbon için Scanning Electron Microscope (SEM), Energy

Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) ve Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analizleri Harran Üniversitesi Bilim ve Teknoloji uygulama ve Araştırma merkezinde yapılmıştır.



Şekil 3. Aktif karbon üretimi çalışmalarında kullanılan akışkan yataklı termoreaktör.

Figure 3. Fluidized bed thermoreactor used in activated carbon production studies.

BULGULAR

Ham Materyal Boyutunun Etkisi: Üç farklı kimyasal (ZnCl₂, H₃PO₄ ve KOH) ile aynı empenye oranı (2/1), karbonizasyon sıcaklığı (400 °C) ve karbonizasyon süresi (45 dk) koşulları altında yıkanmış ve sınıflandırılmış ham materyal boyutunun (-900+550, -550+350 ve -350+250 µm) aktif karbon yüzey alanı ve verimi üzerine etkileri incelenmiş ve analiz sonuçları Şekil 4 ve Şekil 5’de verilmiştir. Şekil 4 ve 5’de materyal boyutunun -950+350 µm’den -350+250 µm’ye düşüşüyle aktif karbonun yüzey alanı ve veriminde azalma olduğu görülmüştür. ZnCl₂ ile empenye edilerek üretilen aktif karbonun yüzey alanı 1510 m²/g’den 1167 m²/g’a, aktif karbon verimi %49,32’den %40,12’ye kadar düşmüştür. H₃PO₄ ile empenye edilerek üretilen aktif karbonun yüzey alanı 712 m²/g’den 571 m²/g’a, aktif karbon verimi %41,85’ten %35,11’e kadar düşmüştür. KOH ile empenye edilerek üretilen aktif karbonun yüzey alanı 617 m²/g’den 405 m²/g’a, aktif karbon verimi %16,74’ten %11,58’e kadar düşmüştür.

Sonuç olarak ham materyal boyutu küçüldükçe farklı kimyasallar (ZnCl₂, H₃PO₄ ve KOH) kullanılarak yapılan çalışmaların tümünde aktif karbon yüzey alanı ve veriminde azalma oluşmuştur. Ham materyal boyutunun düşmesiyle aktif karbon yüzey alanının azalması, kullanılan kimyasalların (ZnCl₂, H₃PO₄ ve KOH) sıcaklığın etkisiyle materyal içerisine daha fazla nüfuz ederek mikro gözenek duvarlarının yıkılmasıyla makro gözeneklerin oluşması ile açıklanabilir. Ayrıca, boyutu düşük olan materyalin, yüksek boyutlu olana nazaran içeriğindeki uçucu organiklerin fazla olması nedeniyle kimyasallarla (ZnCl₂, H₃PO₄ ve KOH) gerçekleştirilen aktivasyon işleminden sonra verimin

düşmesiyle sonuçlanmaktadır. Bunun yanısıra tahıllar ve tahl atıkları, odun ve lignin gibi düşük yoğunluklu maddeler yüksek uçucu madde içermektedir. Bunlardan üretilen aktif karbon, düşük yoğunluklu ve büyük gözenek hacimli olmaktadır.

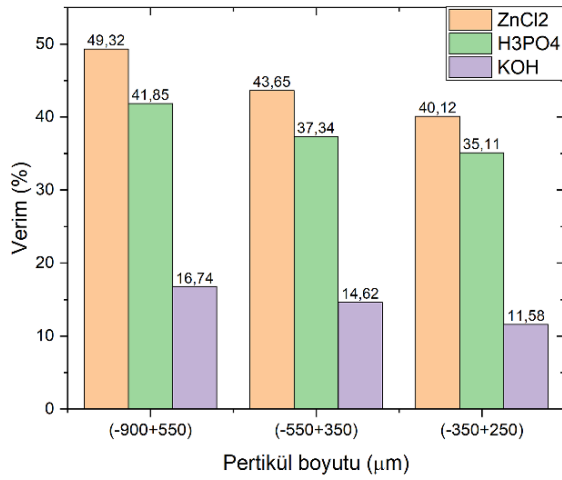
Emprenye Oranının Etkisi: Yıkılarak sınıflandırılmış -900+550 μm fraksiyonundaki malzeme, 1/1, 2/1, 3/1 ve 4/1 ZnCl_2 /numune oranlarında karıştırılarak 200°C 'ye ayarlı etüvde 30 dk bekletilmek suretiyle kimyasal aktivasyonları sağlanmıştır. Aktive edilmiş numuneler 400°C sıcaklık ve 45 dk süre ile karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen aktif karbonların tane boyutuna bağlı yüzey alanı ve verim değişimleri incelenerek empernye oranının etkileri değerlendirilmiştir. Analiz sonuçları Şekil 6 ve 7'de verilmiştir.

Şekil 6 ve 7' den görüldüğü gibi ZnCl_2 kimyasal reaktifi ile empernye edilen numunelerde kimyasal reaktifin empernye oranının 1/1'den 3/1'e artırılmasıyla aktif

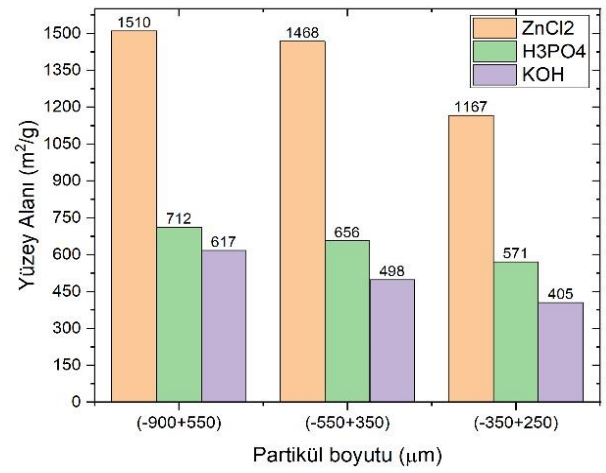
karbonun yüzey alanı $1275 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $2170 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar artmış, aktif karbon verimi %56,17'den %45,09'a kadar azalmıştır.

H_3PO_4 kimyasal reaktifi ile empernye edilen numunelerde kimyasal reaktifin empernye oranının 1/1'den 3/1'e artırılması neticesinde aktif karbonun yüzey alanı $592 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $733 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar artmış, aktif karbon verimi ise %49,05'den %38,31'a kadar azalmıştır.

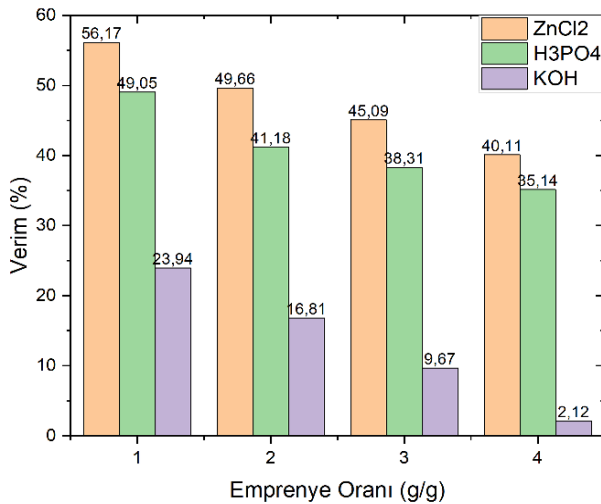
KOH kimyasalı ile empernye edilen numunelerde kimyasalın empernye oranının 1/1'den 3/1'e artırılmasıyla aktif karbonun yüzey alanı $433 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $1216 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar artmış, aktif karbon verimi %23,94'den %9,67'a kadar azalmıştır. Kimyasal maddelerin (ZnCl_2 , H_3PO_4 ve KOH) tümünde empernye oranının 4/1'e artırılması tüm aktif karbon numunelerinin yüzey alanlarının azalmasını netice vermiştir.. Aktivasyon verimi oksijen (O) ve hidrojen (H) atomları ile birleşerek uzaklaşan karbon miktarına bağlıdır (Qian vd., 2007).



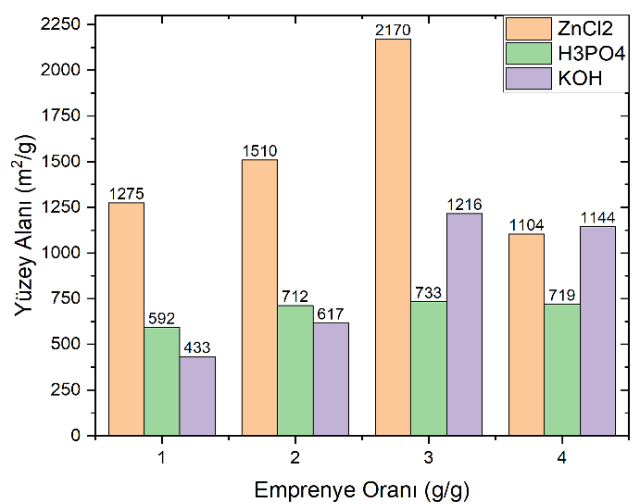
Şekil 4. Partikül boyutu-verim ilişkisi.
Figure 4. Particle size-yield relationship.



Şekil 5. Partikül boyutu-yüzey alanı ilişkisi.
Figure 5. Particle size-surface area relationship.



Şekil 6. Emprenye oranı-verim ilişkisi.
Figure 6. Impregnation ratio-yield relationship.



Şekil 7. Emprenye oranı-yüzey alanı ilişkisi.
Figure 7. Impregnation ratio-surface area relationship.

Kimyasal maddelerin ($ZnCl_2$, H_3PO_4 ve KOH) emprenye oranlarının artması koyun gübresinin yapısındaki karbon (C) atomlarının, oksijen (O) ve hidrojen (H) atomları ile birleşerek CO , CO_2 ve CH_4 olarak uzaklaşması sonucu aktif karbon veriminin azalmasını netice vermiştir. Ayrıca kimyasal maddelerin ($ZnCl_2$, H_3PO_4 ve KOH) emprenye oranının artmasıyla en düşük aktif karbon verimi KOH ile emprenye edilen numunelerde gerçekleşmiş, $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 ile emprenye edilen numunelerde ise birbirine yakın aktif karbon verimleri elde edilmiştir.

Elde edilen bu sonuçlara paralel olarak literatürde (Teng vd. 2000; Qian vd. 2007; Aydın Şamdan, 2013) benzer sonuçlar bildirilmiştir. Kimyasal reaktiflerin ($ZnCl_2$, H_3PO_4 ve KOH) tümünde emprenye oranının 1/1'den 3/1'e artırılmasıyla aktif karbonun yüzey alanının artması emprenye oranının artışıyla kapalı olan gözeneklerin reaktif tarafından açılarak mikro gözeneklerin meydana gelmesi, 4/1'e artırılmasıyla kimyasal reaktifin mikro gözenek duvarlarının tahrip olması sonucu mikro gözeneklerin birleşerek mezo gözeneklerin oluşturmasından ileri gelmektedir (Aydın Şamdan, 2013).

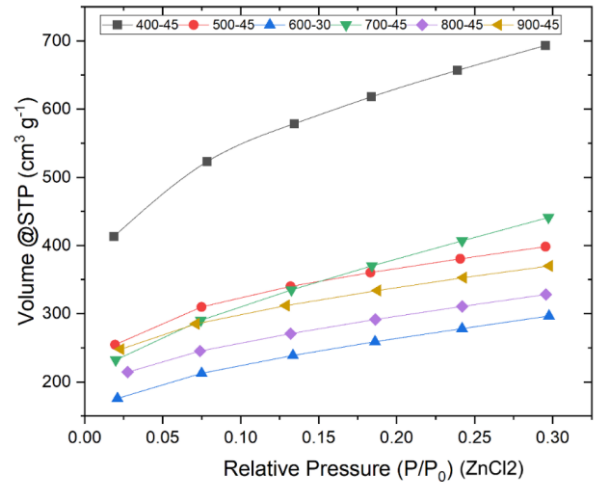
Sıcaklık ve Karbonizasyon Süresinin Etkisi: - 900 + 550 μm boyutundaki ham materyallerin ($ZnCl_2$ ve KOH) kimyasal reaktifleri ile 3/1 oranında, H_3PO_4 kimyasal reaktifi ile 2/1 oranında emprenye edilmesiyle elde edilen numuneler farklı sıcaklık (500-600-700-800-900 $^{\circ}C$ sıcaklıklarda ve 10 $^{\circ}C/dk$ ısıtma hızında) ve farklı karbonizasyon süreleri (30-45-60 dk) koşulları altında aktif karbon yüzey alanı ve verimi üzerine etkileri incelenmiş ve analiz sonuçları sırasıyla Tablo 2, Tablo 3 ve Tablo 4' de verilmiştir.

Tablo 2' de görüldüğü gibi -900+550 μm boyutundaki materyalin $ZnCl_2$ kimyasal maddesinin 3/1 oranında emprenye edilerek numunelerin aynı karbonizasyon süresinde karbonizasyon sıcaklıklarının 400 $^{\circ}C$ 'den 900 $^{\circ}C$ 'ye artırılmasıyla aktif karbon yüzey alanları 2170 m^2/g 'dan 1027 m^2/g 'a düşerken, verimin de %45,9'dan %7,3'e düştüğü tespit edilmiştir.

Aynı karbonizasyon sıcaklığına maruz kalan numunelerde karbonizasyon sürelerinin 30 dk'dan 60 dk'ya artırılmasıyla aktif karbon verimleri azalmıştır. En iyi yüzey alanına 400 $^{\circ}C$ 'de 45 dk'da ulaşılmıştır.

Aktif karbon üretiminde karbonizasyon sıcaklığının artırılması aktif karbondaki mikro gözenek gelişiminin artmasıyla sonuçlanmaktadır. Mikro gözenek gelişiminin artmasına paralel olarak yüzey alanında artış oluşur. Ham materyalin yapısı ve kimyasal maddeye bağlı olarak çok yüksek sıcaklıklarda mikro gözenek duvarlarının tahrip olması sonucu makro gözeneklere dönüşmesi ile yüzey alanı azalır (Kwiatkowski, 2011).

Buradan hareketle çalışmamızda, $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlarda 400 $^{\circ}C$ 'de aktif karbon yüzey alanı en yüksek değere ulaşmış daha yüksek sıcaklıklarda mikro gözeneklerin duvarlarının tahrip olması sonucu mikro gözeneklerin birleşerek makro gözeneklere dönüşmesiyle yüzey alanı azalmıştır. Qian vd. (2007), sığır gübresinin $ZnCl_2$ kimyasalı ile aktif karbon üretimi çalışmalarında, karbonizasyon sıcaklığının artması ile aktif karbon yüzey alanı ve veriminin düştüğü ve en yüksek aktif karbon yüzey alanının 400 $^{\circ}C$ 'de gerçekleştiğini bildirmiştir. Bu durum, sıcaklığın artışına paralel olarak ham materyal içeriğinde bulunan uçucu bileşenlerin yapıdan ayrılmasına bağlanmıştır. Farklı sıcaklıklarla yapılan çalışmanın N_2 adsorpsiyonu Şekil 8' de verilmiştir.

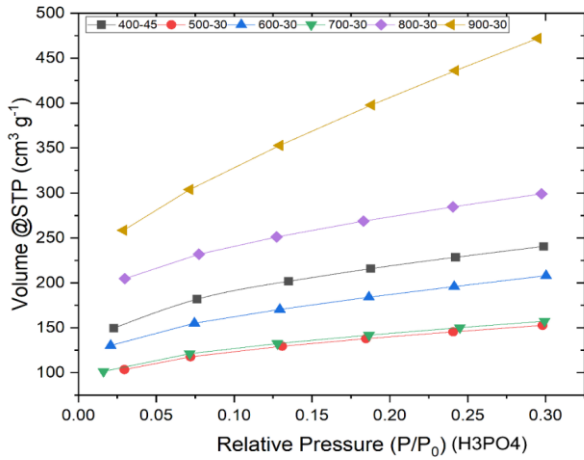


Şekil 8. $ZnCl_2$ kimyasal ajanı ile üretilen aktif karbonun farklı karbonizasyon sıcaklıklarında N_2 adsorpsiyon izotermi. Figure 8. N_2 adsorption isotherms of activated carbon produced with $ZnCl_2$ chemical agent at different carbonization temperatures.

Tablo 3'te görüldüğü gibi -900+550 μm boyutundaki ham materyalin KOH kimyasal reaktifinin 3/1 oranında emprenye edilen numunelerin aynı karbonizasyon süresinde karbonizasyon sıcaklıklarının 400 $^{\circ}C$ 'den 700 $^{\circ}C$ 'ye artırılmasıyla aktif karbon yüzey alanları 1246 m^2/g 'dan 1716 m^2/g 'a yükselmiş ve verimin ise %9,67'den %1'e düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca aynı karbonizasyon sıcaklığına maruz bırakılan numunelerde karbonizasyon sürelerinin 30 dk'dan 60 dk'ya artırılmasıyla aktif karbon verimleri azalmıştır. En iyi yüzey alanına 700 $^{\circ}C$ 'de 45 dk'da ulaşılmıştır.

Yüksek sıcaklıklarda KOH ile emprenye edilen aktif karbon yüzey alanının artışı kimyasal reaktif bünyesindeki potasyum iyonunun kaynama noktasının 758,8 $^{\circ}C$ olması nedeniyle potasyumun yüksek sıcaklıkta reaktivitesinin artmasından ileri gelmektedir. Çalışmamızda 800 ve 900 $^{\circ}C$ karbonizasyon sıcaklıkları denenmiş ancak KOH 'ın materyalin tümünü uçurması

sonucu aktif karbon elde edilememiştir. Farklı sıcaklıklarla yapılan çalışmanın N_2 adsorpsiyonu Şekil 9' da verilmiştir.



Şekil 9. H_3PO_4 kimyasal ajanı ile üretilen aktif karbonun farklı karbonizasyon sıcaklıklarında N_2 adsorpsiyon izotermi.

Figure 9. N_2 adsorption isotherms of activated carbon produced with H_3PO_4 chemical agent at different carbonization temperatures.

Table 2. Sıcaklık ve karbonizasyon süresinin, $ZnCl_2$ kimyasal reaktifile empenye edilen aktif karbonların yüzey alanı ve verimleri üzerine etkisi.

Table 2. Effect of temperature and carbonisation time on the surface area and yields of activated carbons impregnated with $ZnCl_2$ chemical reagent.

	Sıcaklık																	
	400 °C			500 °C			600 °C			700 °C			800 °C			900 °C		
Yakma Süresi(dk)	30	45	60	30	45	60	30	45	60	30	45	60	30	45	60	30	45	60
Yüzey Alanı(m^2/g)	1580	2170	1750	1484	1243	1216	926	877	798	934	1012	1024	1101	991	876	876	1145	1027
Verim(%)	46,10	45,09	43	31,5	31	30	31	28	26,5	23	21	18	20	14	11	8,75	7,6	7,3

Table 3. Sıcaklık ve karbonizasyon süresinin, KOH kimyasal reaktifile empenye edilen aktif karbonların yüzey alanı ve verimleri üzerine etkisi.

Table 3. Effect of temperature and carbonisation time on the surface area and yield of activated carbons impregnated with KOH chemical reagent.

	Sıcaklık											
	400 °C			500 °C			600 °C			700 °C		
Yakma Süresi(dk)	30	45	60	30	45	60	30	45	60	30	45	60
Yüzey Alanı(m^2/g)	1028	1216	1100	932	1263	677	1275	1552	1134	1357	1746	1205
Verim(%)	11,25	9,67	9,22	2,6	2,3	2,2	1,84	1,36	0,63	1,5	1	0,25

Table 4. Sıcaklık ve karbonizasyon süresinin, H_3PO_4 kimyasal reaktifile empenye edilen aktif karbonların yüzey alanı ve verimleri üzerine etkisi.

Table 4. Effect of temperature and carbonisation time on the surface area and yield of activated carbons impregnated with H_3PO_4 chemical reagent.

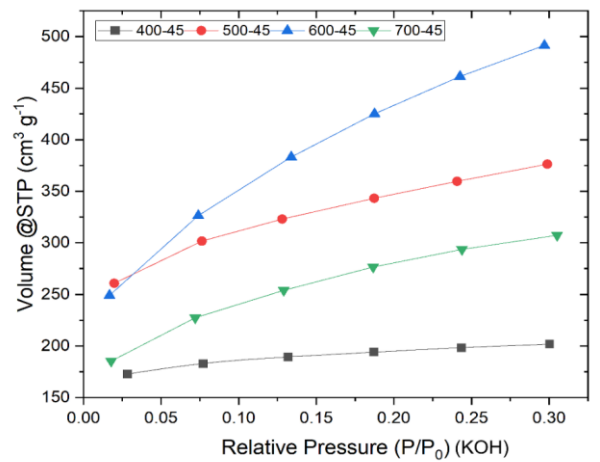
	Sıcaklık																	
	400 °C			500 °C			600 °C			700 °C			800 °C			900 °C		
Yakma Süresi(dk)	30	45	60	30	45	60	30	45	60	30	45	60	30	45	60	30	45	60
Yüzey Alanı(m^2/g)	680	712	690	557	468	474	860	591	645	633	488	573	928	856	908	1497	1055	1206
Verim(%)	43,2	41,18	40	47	43	41	45	40	39	42	39,5	35	22	18	16	12	10	7

Sıcaklık artışının sebep olduğu yüzey alanlarındaki düşüş, karbon matrisindeki çapraz bağların parçalanmasına, bunun sonucunda karbonlu agregaların yeniden düzenlenmesine ve gözeneklerin çökmesine neden olan şiddetli ısı işleminin bir sonucu olarak mevcut gözeneklerin genişlemesine bağlanabilir. Yüksek sıcaklıklarda yoğun gazlaşmaya bağlı olarak gözenek yapılarının tahrip olması da olasıdır (Teng vd., 2000). Farklı sıcaklıklarla yapılan çalışmanın N_2 adsorpsiyonu Şekil 10' da verilmiştir.

H_3PO_4 kimyasalı ile empenye edilerek elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının $ZnCl_2$ ve KOH kimyasal reaktifleri ile empenye edilen aktif karbonların yüzey alanlarına göre nispeten düşük olmasının nedeni aktivasyondan sonra oluşan fosfat tuzlarının gözenekleri doldurmasına bağlanabilir (Karapınar, 2018).

Tablo 4'te görüldüğü gibi -900+550 μm boyutundaki materyalin H_3PO_4 kimyasal maddesi ile 2/1 oranında empenye edilen numunelerin aynı karbonizasyon süresinde karbonizasyon sıcaklıklarının 400 °C'den 900 °C'ye artırılmasıyla aktif karbon yüzey alanları $712 m^2/g$ 'dan $1497 m^2/g$ 'a yükselmiş ve verimin ise %41,18'den %7'e düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca aynı karbonizasyon sıcaklığına maruz bırakılan numunelerde karbonizasyon sürelerinin 30 dk'dan 60 dk'ya artırılmasıyla aktif karbon verimleri azalmıştır. En iyi yüzey alanına 900 °C'de 30 dk'da ulaşılmıştır.

400 °C'de gözenek yapısının oluşumunun henüz yeni başlayan ve artan karbonizasyon sıcaklığına paralel olarak gözenek gelişiminin artmasıyla yüzey alanında artış meydana gelmiştir. Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla yüzey alanında meydana gelen dalgalanmalar koyun gübresinin yapısının homojen olmamasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 10. KOH kimyasal ajanı ile üretilen aktif karbonun farklı karbonizasyon sıcaklıklarında N_2 adsorpsiyon izotermi.

Figure 10. N_2 adsorption isotherms of activated carbon produced with KOH chemical agent at different carbonization temperatures.

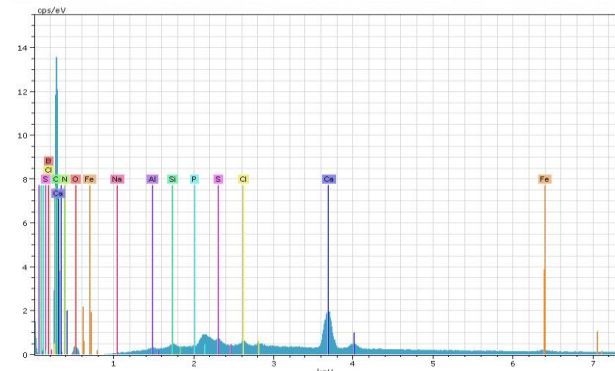
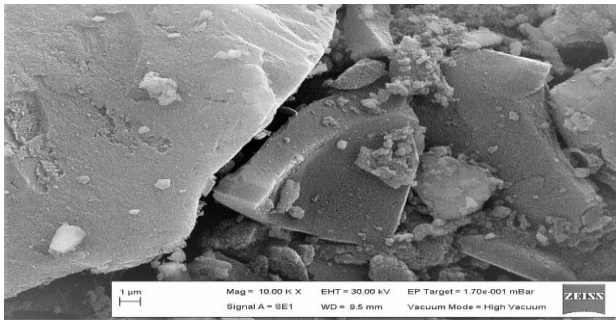
Şekil 8, 9 ve 10’ da farklı sıcaklıklarda hazırlanan karbonlar için yapılan N_2 adsorpsiyonu izotermi verilmiştir. Bu grafiklerden de görülebileceği gibi, düşük bağıl basınçlarda adsorbe edilen N_2 miktarındaki hızlı artıştan sonra yüksek bağıl basınçlarda neredeyse yatay bir plato vardır. Bu izoterm karakteristikleri, düşük ve yüksek karbonizasyon sıcaklıkları için BDDT (Brunauer, Deming, Deming ve Teller) sınıflandırmasına dayanan Tip I izotermine işaret etmektedir (IUPAC, 1985).

Tip I izotermi mikro gözenekli yapıya sahip bir malzemeyi temsil eder. Ana alım, tüm karbonizasyon sıcaklıkları için oldukça gözenekli malzemelerin oluşumunu gösteren düşük bağıl basınçlarda meydana gelir. Bununla birlikte, orta-düşük karbonizasyon sıcaklıklarında, izoterm şekilleri karbonların esas olarak mikro gözenekli olduğunu, ancak önemli bir mezoporöz karaktere sahip olduğunu göstermektedir.

Yapılan fiziksel analizler sonucunda en iyi özelliklere sahip olan aktif karbon $ZnCl_2$ kimyasal reaktifi kullanılarak elde edilen aktif karbon olduğu tespit edilmiştir.

SEM ve EDX Analizi: Elde edilen en iyi aktif karbonun 10.000 kat büyütülerek SEM görüntüleri çekilmiş ve EDX analizi yapılmıştır ve Şekil 11’ de gösterilmiştir. SEM görüntüleri çekiminde yüzey altın ile kaplanmış olup kaplama EMS-550 cihazı ile yapılmıştır.

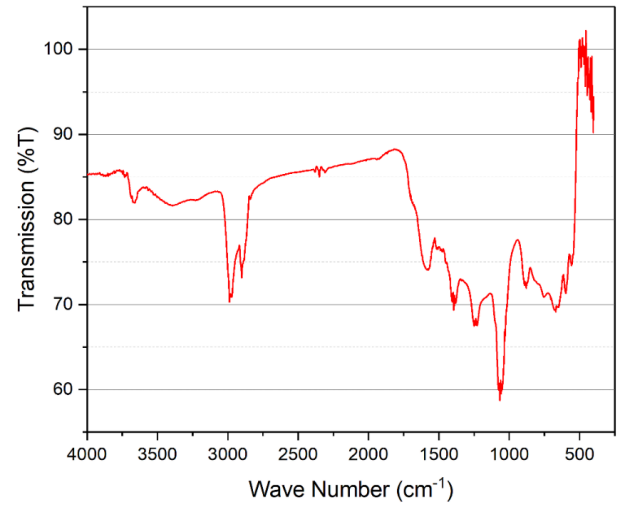
FTIR Analizi: Koyun gübresinden elde edilen aktif karbonun FTIR analizleri yapılarak incelenmiştir, aktif karbon numunesinin FTIR spektrumları Şekil 12’ de gösterilmiştir.



Şekil 11. Koyun gübresinden elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü ve EDX analizi.

Figure 11. SEM image and EDX analyse of activated carbon obtained from sheep manure.

Şekil 12’ de görüldüğü gibi aktif karbon yapısında birden fazla fonksiyonel grubun olduğu görülmektedir. 3660 cm^{-1} dalga sayısındaki pik hidrojen bağlarıyla bağlı OH fonksiyonel grubun varlığını göstermektedir. 2985 cm^{-1} dalga sayısındaki pik alkil gruplardan kaynaklanan C-H ve 2900 cm^{-1} dalga sayısındaki pik metil gruplarından kaynaklanan C-H fonksiyonel grubun varlığını göstermektedir. 2349 cm^{-1} dalga sayısındaki pik alken grupların varlığından kaynaklanmaktadır. 1581 cm^{-1} dalga sayısındaki pik olefenik gruplardan kaynaklanan C-C bağlarının varlığını göstermektedir. 1394 cm^{-1} dalga sayısındaki pik fenol gruplarından kaynaklanmaktadır. 1250 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise C-C ve C-O fonksiyonel grupların varlığını göstermektedir. 1066 cm^{-1} dalga sayısındaki pik C-O fonksiyonel grupların varlığını göstermektedir. 879 ve 756 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler yapıda aromatik halkanın varlığını göstermektedir. 677 ve 597 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler O-H titreşimlerden kaynaklanmaktadır (Matos vd., 2011; Lua & Yang, 2004).



Şekil 12. Koyun gübresinden elde edilen aktif karbonun FTIR analizi sonuçları.

Figure 12. FTIR analysis results of activated carbon obtained from sheep manure.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Dünyada ticari olarak üretilen aktif karbon üretim metodları patentlidir. Bu nedenle, aktif karbon gibi yüksek katma değeri olan ürünlerin üretim metodlarının araştırılması son derece değerlidir. Özellikle yüksek yüzey alanına sahip olan aktif karbon üretimi, kullanım alanının stratejik önemi nedeni ile daha da önem kazanmaktadır. Bu amaçla yürütülen bu çalışmamızda, ham materyal olarak koyun gübresi kullanılarak farklı üretim yöntemi araştırılmıştır. Üç aşamalı olarak uyguladığımız yöntemde, emprenye zamanını kısaltmak için emdirilen kimyasal maddeler $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ de etüvde 30 dakika bekletilmiştir. $ZnCl_2$, KOH ve H_3PO_4 kimyasallarının kullanıldığı çalışmamızın neticesinde, materyalin farklı boyutları ile yaptığımız

deneylerde en yüksek yüzey alanının -900+550 µm boyutundaki numunelerle elde edildiği belirlenmiştir. Ayrıca, emprenye oranının aktif karbon yüzey alanı ve verimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen işlemler sonucunda en uygun emprenye oranının Çinko Klorür (ZnCl₂) ve Potasyum Hidroksit (KOH) için 3/1, Fosforik Asit (H₃PO₄) için 2/1 olduğu tespit edilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı ve süresinin aktif karbon yüzey alanı ve verimi üzerindeki etkisini belirlemek için yapılan işlemler sonucunda, en uygun karbonizasyon sıcaklığı ve süresinin çinko klorür (ZnCl₂) için (400 °C-45 dk), potasyum hidroksit (KOH) için (700 °C-45 dk) ve fosforik asit (H₃PO₄) için (900 °C-30 dk) olduğu tespit edilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı yükseldikçe, ZnCl₂ ile üretilen aktif karbonların yüzey alanının azaldığı, KOH ve H₃PO₄ ile üretilen aktif karbonların yüzey alanlarının arttığı gözlenmiştir. Yüzey alanı sonuçlarındaki dalgalanmaların, ham materyalin homojen olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca karbonizasyon sıcaklığı ve süresinin artışıyla aktif karbon veriminin azaldığı tespit edilmiştir. -900+550 µm boyutundaki materyalin ZnCl₂ ile 3/1 oranında emprenye edildiği 400 °C karbonizasyon sıcaklığında 45 dakikalık bekletme süresi sonucunda üretilen en iyi aktif karbonun yüzey alanının 2170 m²/g olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen aktif karbonun yüksek nitelikli olduğu, yüzey alanı dikkate alındığında bu hammadde ile üretilen aktif karbonun potansiyelinin olduğu anlaşılmaktadır. Üretilen bu aktif karbon ile mikrokirletici gideriminde son derece etkili olduğu görülmüş olup (Dilekoğlu & Yapıcı, 2023) süper kapasitör üretimi gibi yüksek katma değerli kullanım alanları da araştırılmalıdır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Harran Üniversitesi BAP biriminin 19253 nolu projesi tarafından desteklenmiştir. Bu çalışmanın yapılmasında verdiği destekten dolayı Harran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Abu Al-Rub, F.A., Kandah, M. & Al-Dabaybeh, N. (2003).** Competitive adsorption of nickel and cadmium on sheep manure wastes: experimental and prediction studies. *Separation Science and Technology*, **38**(2), 483-497.
- Awasthi, M.K., Duan, Y., Awasthi, S.K., Liu, T., Zhang, Z., Kim, S. H. & Pandey, A. (2020).** Effect of biochar on emission, maturity and bacterial dynamics during sheep manure composting. *Renewable Energy*, **152**, 421-429.

- Aydin Şamdan, C. (2013).** *Kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi. Boya ve ağır metal gideriminde değerlendirilmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 174s.
- Balçık, E. Ü., Torun, M., & Nadeem, H. Ş. (2020).** Gıda Atıklarından Aktif Karbon Üretimi ve Aktif Karbonun Gıda Endüstrisinde Uygulamaları. *Gıda*, **45**(2), 217-229.
- Boostani, H.R., Najafi-Ghiri, M., Hardie, A.G. & Khalili, D. (2019).** Comparison of Pb stabilization in a contaminated calcareous soil by application of vermicompost and sheep manure and their biochars produced at two temperatures. *Applied Geochemistry*, **102**, 121-128.
- Cha, J.S., Park, S.H., Jung, S.C., Ryu, C., Jeon, J.K., Shin, M.C. & Park, Y.K. (2016).** Production and utilization of biochar: A review. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, **40**, 1-15.
- Danish, M. & Ahmad, T. (2018).** A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **87**, 1-21.
- Demirbaş, E., Kobya, M., Öncel, S. & Şencan, S. (2002).** Removal of Ni (II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies. *Bioresource Technology*, **84**(3), 291-293.
- Demirtaş, E.I., Nuri, A.R.I., Arpacioğlu, A., Harun, K.A.Y.A. & Özkan, C.F. (2005).** Değişik organik kökenli gübrelerin kimyasal özellikleri. *Derim*, **22**(2), 47-52.
- Dilekoğlu, M.F. & Yapıcı, M. (2023).** Adsorption of naproxen pharmaceutical micropollutant from aqueous solutions on superior activated carbon synthesized from sheep manure: Kinetics, thermodynamics, and mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, **381**, 121839.
- Iupac. (1985).** IUPAC recommendations. *Pure Appl. Chem*, **57**, 603-619.
- Kandah, M. (2001).** Zinc adsorption from aqueous solutions using disposal sheep manure waste (SMW). *Chemical Engineering Journal*, **84**(3), 543-549.
- Karacan, F., Ozden, U. & Karacan, S. (2007).** Optimization of manufacturing conditions for activated carbon from Turkish lignite by chemical activation using response surface methodology. *Applied Thermal Engineering*, **27**(7), 1212-1218.

- Karapınar, H.S. (2018).** *Yenidünya (Eriobotrya Japonica) Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin İncelenmesi.* Doktora Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 196 s.
- Kwiatkowski, J.F. (2011).** *Activated carbon: classifications, properties and applications.* Nova Science Publishers, Incorporated.
- Li, Y., Achinas, S., Zhao, J., Geurkink, B., Krooneman, J. & Euverink, G.J.W. (2020).** Co-digestion of cow and sheep manure: Performance evaluation and relative microbial activity. *Renewable Energy*, **153**, 553-563.
- Lillo-Ródenas, M.A., Marco-Lozar, J.P., Cazorla-Amorós, D. & Linares-Solano, A. (2007).** Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide. *Journal of Analytical And Applied Pyrolysis*, **80**(1), 166-174.
- Liu, Q.S., Zheng, T., Wang, P. & Guo, L. (2010).** Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation. *Industrial Crops And Products*, **31**(2), 233-238.
- López-Cano, I., Roig, A., Cayuela, M.L., Alburquerque, J.A. & Sánchez-Monedero, M.A. (2016).** Biochar improves N cycling during composting of olive mill wastes and sheep manure. *Waste Management*, **49**, 553-559.
- Lu, Q., Wang, Z., Dong, C.Q., Zhang, Z.F., Zhang, Y., Yang, Y.P. & Zhu, X.F. (2011).** Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl₂: Furfural production together with acetic acid and activated carbon as by-products. *Journal of Analytical And Applied Pyrolysis*, **91**(1), 273-279.
- Lua, A.C. & Yang, T. (2004).** Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. *Journal of Colloid And Interface Science*, **274**(2), 594-601.
- Malik, R., Ramteke, D.S. & Wate, S.R. (2007).** Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, **27**(9), 1129-1138.
- Matos, J., Nahas, C., Rojas, L. & Rosales, M. (2011).** Synthesis and characterization of activated carbon from sawdust of Algarroba wood. 1. Physical activation and pyrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, **196**, 360-369.
- Qian, Q., Machida, M. & Tatsumoto, H. (2007).** Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation. *Bioresource Technology*, **98**(2), 353-360.
- Şahin, Ö., Saka, C., Ceyhan, A.A. & Baytar, O. (2016).** The pyrolysis process of biomass by two-stage chemical activation with different methodology and iodine adsorption. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, And Environmental Effects*, **38**(12), 1756-1762.
- Shi, Q., Zhang, J., Zhang, C., Li, C., Zhang, B., Hu, W., ... & Zhao, R. (2010).** Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal. *Journal of Environmental Sciences*, **22**(1), 91-97.
- Teng, H., Lin, Y.C. & Hsu, L.Y. (2000).** Production of activated carbons from pyrolysis of waste tires impregnated with potassium hydroxide. *Journal of the Air & Waste Management Association*, **50**(11), 1940-1946.
- Yahya, M.A., Al-Qodah, Z. & Ngah, C.Z. (2015).** Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **46**, 218-235.
- Zhang, C., Zhu, X., Cao, M., Li, M., Li, N., Lai, L., ... & Wei, D. (2016).** Hierarchical Porous Carbon Materials Derived from Sheep Manure for High-Capacity Supercapacitors. *ChemSusChem*, **9**(9), 932-937.