

AKÜ FEMÜBİD 16 (2016) 025805(409-419)
DOI: 10.5578/fmbd.28129

AKU J. Sci. Eng. 16 (2016) 025805(409-419)

Araştırma Makalesi / Research Article

Fındık Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi

Zehra Ebru Sayın¹, Cavit Kumaş², Burcu Ergül¹

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.

²Gümüşhane Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Gümüşhane

e-posta: zerkan@aku.edu.tr

Geliş Tarihi: 22.04.2016; Kabul Tarihi: 31.08.2016

Özet

Fındık kabuğundan aktif karbon üretiminde kimyasal aktivasyon yöntemi seçilmiştir. Uygulamada K_2CO_3 ve $K_2CO_3 + borik asit$ kimyasalları fındık kabuğu ile muamele edilerek aktivasyon sağlanmıştır. Optimum aktif karbon üretim şartlarını bulmak amacıyla farklı K_2CO_3 konsantrasyonlarında (% 15, 30, 45), farklı sıcaklıklarda (500, 600, 750, 900°C), farklı karbonizasyon süresi (30, 60, 120 dk) ve farklı borik asit konsantrasyonlarında (% 3, 5, 10) çalışılmıştır. Üretilen aktif karbon numunelerinin nem oranı, kül oranı, karbonizasyon verimi, iyot sayısı, sertlik analizi, yüzey alanı, civa porozimetresi, sem görüntüsü ve adsorpsiyon kapasitesi ölçülerek optimum uygulama şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum aktif karbon numunesinin %5 borik asit, %30 potasyum karbonat konsantrasyonunda, 900°C karbonizasyon sıcaklığında ve 60 dk karbonizasyon süresinde elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonunun iyot sayısı 1009,71 mg/l₂, yüzey alanı 780,31 m²/g olarak tespit edilmiştir. Ayrıca yapılan sertlik ve adsorpsiyon deneyleri sonucu üretilen aktif karbonun yüksek sertlik (%93,33) ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Düşük nem ve kül içeriğiyle birlikte yüksek yüzey alanı ve sertlik oranına sahip olması sebebiyle fındık kabuğu aktif karbon üretiminde potansiyel bir hammadde olduğu düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler

Fındık kabuğu; Aktif karbon; Potasyum karbonat; Borik asit

Activated Carbon Production From Hazelnut Shells

Abstract

Activated carbon was prepared from hazelnut shell by chemical activation. In practice, activation was provided K_2CO_3 and $K_2CO_3 + H_3BO_3$ treatment with hazelnut shell. In order to find the optimum activated carbon, different K_2CO_3 (15 %, 30 % and 45 %) and H_3BO_3 (3%, 5% and 10%) concentration, activation temperature (500, 600, 750, 900°C) and carbonization time (30, 60 and 120 minute) was employed. The produced activated carbon samples, moisture content, ash content, carbonization yield, iodine number, hardness, surface area, mercury porosimetry, SEM and adsorption capacity were studied to determine the optimum sample. As a result of studies, optimum activated carbon was obtained at 5% boric acid and 30 % potassium carbonate acid concentration, 900°C carbonization temperature and 60 minute carbonization time. The obtained iodine number of activated carbon 1009.71 mg/l₂, surface area 780.31 m²/g was determined. Also made hardness and adsorption tests produced results of high hardness of the active carbon (93.33 %) and was found to have high adsorption capacity. Due to having low moisture and ash content with high surface area, hardness, of hazelnut shell is considered to be a potential raw material for producing activated carbon.

Keywords

Hazelnut Shells;
Activated carbon;
Potassium carbonate;
Boric acid

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Aktif karbon, çok geniş kullanım alanına sahip, genellikle yapısal formül ya da kimyasal analiz yolu ile karakterize edilemeyen, çok gözenekli karbonlu

malzemelere verilen terminolojik bir isimdir. Aktif karbonlar, genellikle gözeneklerinin hacmi 0,2 ml/g ve yüzey alanı 400 m²/g'dan daha fazla olan malzemelerdir (Mc Dougall and Handcock, 1980). Gözeneklerin boyutu 3A° ile birkaç bin A° arasında

değişmektedir. Aktif karbona yüksek adsorplama özelliği veren küçük boyutlu mikro gözeneklerdir. Aktif karbon, kullanım amaçlarına göre toz halde, çeşitli boyut ve şekilde granüle olarak ya da preslenmiş ince çubuklar halinde bulunabilmektedir (Yalçın ve Arol 1993). Kullanım alanları arasında; gıda, kimya sektörü olduğu gibi, atık maddelerin veya metallerin sudan/çözültiden ayrılması/temizlenmesi gibi alanlar da bulunmaktadır.

Aktif karbon, karbon içeriğine sahip kömürden hindistan cevizi kabuğuna, meyve çekirdeğinden fındık kabuğuna kadar çeşitli malzemelerden üretilebilmektedir. Kullanılacak hammadde için bir sınırlama olmamasına rağmen, düşük inorganik, yüksek karbon içeriğine sahip ucuz hammaddeler, aktif karbon üretimi için tercih edilmektedir.

Aktif karbon üretimi iki aşamada gerçekleştirilmektedir. Karbonizasyon ve aktivasyon. Aktivasyon işlemi fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Fiziksel aktivasyonda büyük boyutlu endüstriyel uygulamalarda kullanılan daha düşük yüzey alanına sahip ucuz aktif karbon üretilmektedir. Kimyasal aktivasyon yönteminde ise daha spesifik uygulama alanı bulan yüksek yüzey alanlı aktif karbon elde edilmektedir (Newcombe and Dixon 2006, Sezer 2010).

Aktif karbon, altın-siyanür hidrometalurjisinde çözültiye geçmiş bulunan altın komplekslerini yüzeyine adsorplayarak altının çözültiden kazanılmasını sağlar (Mc Dougall ve Fleming, 1980; Briggs, 1983; Simmons, Blakeman, Trimble ve Banning, 1985; Laxen, Backer ve Rubin, 1979). Aktif karbon daha sonra desorpsiyon işlemine tabi tutulur. Burada, altın, aktif karbon yüzeyinden çeşitli kimyasal maddeler; seyreltik NaCN, NaOH ve/veya etanol, kullanılarak tekrar çözültiye alınıp elektrolitik kazanıma gönderilir. Aktif karbon ise tekrar aktifleştirildikten sonra prosese geri döndürülür (Yalçın ve Arol 1993). Siyanür ile çözüldürülen altının çözültiden geri kazanılmasında aktif karbon üzerine adsorpsiyon prosesi dünyada

genel kabul görmüş bir sistemdir ve bu yöntem bir çok siyanür liçi tesisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu döngü sürekli olduğundan büyük miktarlarda aktif karbona ihtiyaç duyulmaktadır. Genelde uygulamada özellikleri nedeniyle yurtdışından ithal edilen hindistan cevizi menşeli aktif karbonlar tercih edilmektedir.

Aktif karbonun özellikle altın kazanımı için siyanür tanklarında kullanılabilirliğinde araştırılan özellikleri iyot sayısı, BET özgül yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı, % kül ve sertlik değeridir.

Ülkemizin önemli tarım ürünlerinden birisi de fındıktır. Fındık hasadı sonunda atık olarak kalan fındık kabuğu herhangi önemli bir amaçla değerlendirilememektedir. Fındık kabuğundan aktif karbon üretimi amaçlı çeşitli araştırmalar yapılmış istenen yüzey alanına erişilse dahi stenilen sertliğe ulaşamamıştır. (Yalçın ve Arol 1993). Özellikle liç tankında kullanılması planlanan aktif karbonun sürekli sirkülasyon içinde bulunmasından dolayı mukavemetini korunması istenmektedir. Bu çalışmada, bitkisel bir atık olan fındık kabuğundan kimyasal aktivasyon yöntemiyle sertliği borik asit ile artırılmış aktif karbon üretimi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Fındık Kabuklarının Temini ve Hazırlanması

Trabzon ilinden temin edilen fındık kabukları, merdaneli kırıcıda 4 mm tane boyutu altına indirildikten sonra yıkanarak tozundan uzaklaştırılmış ve kurutulmuştur. Malzeme tane boyutu 4 mm altında 1 mm'nin üstünde olmak üzere hazırlanmıştır. Aktifleştirilmek ve karbonizasyon işlemlerinde kullanılmak üzere ağzı kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir.

2.2. Fındık kabuklarının aktifleştirilmesi

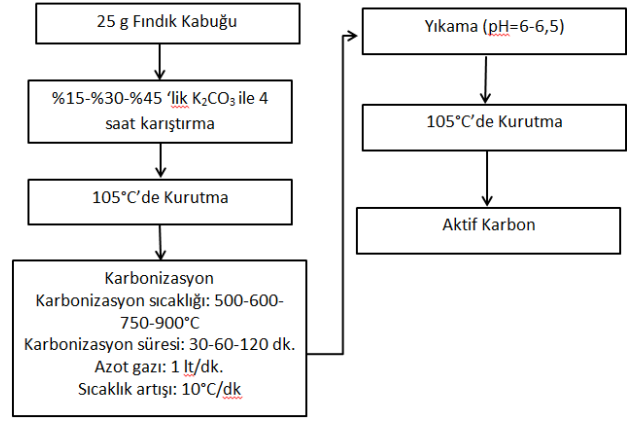
Aktifleştirme işlemi değişik şartlarda farklı kimyasallarla gerçekleştirilebilmektedir, çalışma kapsamında; birinci aşamada K₂CO₃ kullanılmış, ikinci aşamada ise elde edilen en iyi sonuçlara ait parametrelere borik asit (H₃BO₃) de dahil edilmiştir.

Aktifleştirme işlemi için, fındık kabukları %15, %30 ve %45'lik potasyum karbonat çözeltileri içinde 4 saat boyunca çalkalanmış, ardından kurutulmuştur. Numuneler tüp fırın içerisinde azot gazı atmosferinde çeşitli sıcaklık ve sürede karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur (Tablo 1). Elde edilen aktif karbon numunelerinin uygulama akım şeması Şekil 1'de verilmiştir.

Potasyum karbonat ile yapılan deneyler sonucu elde edilen verilerden en uygun sonucu veren parametreler kullanılarak potasyum karbonat + borik asit aktivasyon işlemi yapılmıştır (Tablo 2). Potasyum karbonat ile aktive edilen numuneler kurutulduktan sonra %3, %5 ve %10 borik asit çözeltilerinde, 80°C sıcaklıkta su banyolu çalkalayıcı da 2 saat boyunca çalkalanmıştır. Kurutulan numuneler tüp fırında karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 2).

Tablo 1. Aktif karbon üretimi deney parametreleri

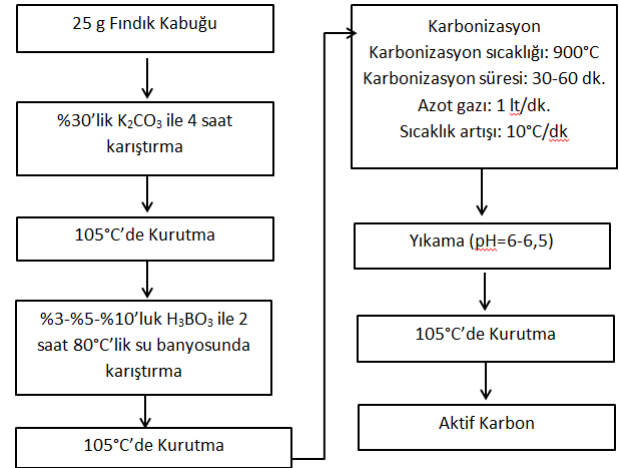
K ₂ CO ₃ Kons. (%)	Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	Karbonizasyon Süresi (dk)
15	500	30
		60
		120
	600	30
		60
		120
	750	30
		60
		120
900	30	
	60	
	120	
30	500	30
		60
		120
	600	30
		60
		120
	750	30
		60
		120
900	30	
	60	
	120	
45	500	30
		60
		120
	600	30
		60
		120
	750	30
		60
		120
900	30	
	60	
	120	



Şekil 1. Aktif karbon üretim akım şeması.

Tablo 2. Potasyum karbonat + borik asit deney parametreleri.

K ₂ CO ₃ Kons. (%)	H ₃ BO ₃ Kons. (%)	Karbonizasyon	
		Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
30	3	900	30
	5		
	10		
30	3	900	60
	5		
	10		



Şekil 2. Potasyum karbonat + borik asit akım şeması.

2.3 Aktif Karbon Örneklerinin Bazı Karakteristik Özelliklerinin Belirlenmesi

Değişik şartlarda elde edilen aktif karbon örneklerinin kül içeriği tayini ASTM D2866-94 standardına göre, nem tayini 105±5°C sıcaklıktaki

etüve konularak 24 saat bekletilmek suretiyle tespit edilmiştir.

İyot sayısı (IS) tayini, adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsüdür. İyot sayısı tayini, başta aktif karbon örnekleri olmak üzere katı adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerini belirlemede kullanılan önemli testlerden biridir. Aktif karbonların küçük molekülleri adsorplama yeteneği ve gözenekliliğin göstergesi olması sebebiyle yüzey alanı hakkında bilgi vermektedir. Çalışmada farklı şartlarda elde edilen aktif karbon örneklerinin iyot sayısı (IS) belirlenmiştir.

Aktif karbon örneklerinin spesifik yüzey alanı tayini N₂-BET yöntemi kullanılarak ve porların görüntüleri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile, toz veya yığınsal numunelerde por boyutu, dağılımı ve yüzey alanı ölçümleri ile kütleli yoğunluk tayininde kullanılmakta olan veriler civa porozimetresi cihazı ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi (TUAM) laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Ball Pan sertlik analizi ise ASTM D3802-79 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonların adsorpsiyon kapasitelerini değerlendirmek amacıyla Cr(VI) kullanılarak UV cihazında adsorpsiyon kapasiteleri ölçülmüştür.

3. Bulgular ve Değerlendirme

3.1 Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu

Aktifleştirme ve karbonizasyon işlemlerinden elde edilen aktif karbon numunelerine tanımlanmaları için verilen kodlarda; *K-30-900-30*: 'K' kalın kabuk fındık kabuğunu, '30' potasyum karbonat konsantrasyonunu, '900' karbonizasyon sıcaklığını, '30' ise karbonizasyon süresini ifade etmektedir. *B3-30-900-30*: 'B' potasyum karbonat aktivasyonu sonrası kullanılan borik asidi, '3' kullanılan borik asit konsantrasyonunu, '30' potasyum karbonat konsantrasyonunu, '900' karbonizasyon sıcaklığını, '30' ise karbonizasyon süresini ifade etmektedir.

3.1.1 Kül ve Nem Analizleri

Fındık kabuğunun düşük kül oranı (%1) karbonizasyon işlemiyle birlikte değişmektedir. Karbonizasyon sıcaklığının artırılmasıyla elde edilen aktif karbon örneklerinin genelinde, kül oranında artış gözlenmiştir (Tablo 3). Bunun nedeni ısı işlem sırasında uçucu maddelerin kütlede ayrılması ve kalan üründe uçucu olmayan mineral maddenin artmasıdır. Sıcaklığın artırılması ile fındık kabuklarından uzaklaşamayan bileşenlerin artması, külün karbonizasyon ürünü içerisindeki ağırlık fraksiyonunu arttırmaktadır. Karbonizasyon sonucu ortamdan uzaklaştırılmayan asit miktarı da aktif karbonun kül miktarını artırdığı belirtilmektedir (Laine et. al. 1989, Şen 2009). Tablo 3'de verilen değerlerdeki dalgalanmalar iyot sayısı değerleri ile de örtüşmektedir. Malzemeye uygulanan ısı işlemin derecesi arttıkça gözenek değerini de arttırmaktadır, dolayısıyla işlem sonrası malzeme kısa sürede ortam neminden etkilenmektedir. Bu nedenle ölçümlerin daha seri ve kontrollü yapılması gerektiğine dikkat çekmektedir bununla birlikte kimyasalın, sürenin ve sıcaklığın bir aradaki etkisinden de kaynaklanabilmektedir. Kullanım alanları açısından bakıldığında özellikle siyanür tanklarında kullanımında maksimum %3 kül ve maksimum %8 nem içermesi istenmektedir (Sayiner, 2012). Borik asit uygulamaları için numune seçiminde bu değerlerde göz önüne alınmıştır.

Tablo 3. Aktif karbon numunelerinin kül ve nem analizi sonuçları.

Numune Kodu	Kül (%)	Nem (%)	Numune Kodu	Kül (%)	Nem (%)
K-15-500-30	1,72	4,84	K-15-750-30	1,65	5,66
K-30-500-30	2,96	10,31	K-30-750-30	3,02	7,33
K-45-500-30	1,73	9,88	K-45-750-30	3,66	8,62
K-15-500-60	3,56	5,14	K-15-750-60	4,55	4,82
K-30-500-60	3,85	4,93	K-30-750-60	4,36	6,21
K-45-500-60	2,07	7,29	K-45-750-60	3,31	8,58
K-15-500-120	2,35	6,02	K-15-750-120	0,57	12,46
K-30-500-120	2,88	5,81	K-30-750-120	3,47	12,75
K-45-500-120	1,13	5,83	K-45-750-120	4,02	7,23
K-15-600-30	3,63	5,10	K-15-900-30	7,72	10,44
K-30-600-30	4,46	6,34	K-30-900-30	4,12	11,49
K-45-600-30	2,53	5,93	K-45-900-30	4,79	10,94
K-15-600-60	2,74	6,78	K-15-900-60	5,85	6,49
K-30-600-60	4,94	5,96	K-30-900-60	2,92	7,41
K-45-600-60	3,08	8,39	K-45-900-60	2,94	9,05
K-15-600-120	3,84	4,34	K-15-900-120	2,55	8,54
K-30-600-120	6,47	5,26	K-30-900-120	1,54	9,30
K-45-600-120	2,40	4,22	K-45-900-120	1,13	9,78

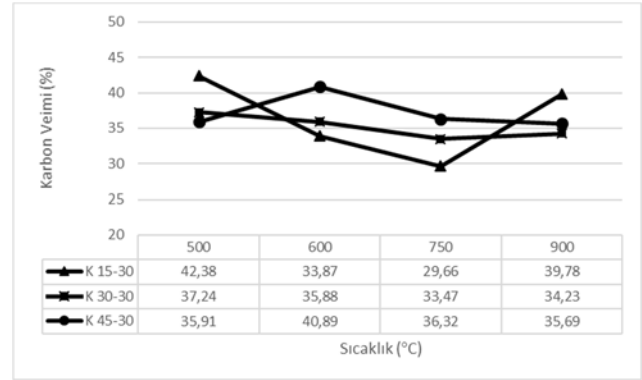
3.1.2 Aktif karbon numunelerinin karbonizasyon verimi

Elde edilen aktif karbon numunelerinin karbonizasyon öncesi ve sonrası ağırlıkları ölçülerek verimleri hesaplanmıştır. Aktif karbon numunelerinin karbonizasyon süresi ve K_2CO_3 konsantrasyonu sabit tutularak karbonizasyon sıcaklığı değişimine göre karbonizasyon verimlerini incelediğinde (Şekil 3, Şekil 4, Şekil 5) K_2CO_3 konsantrasyonunun karbonizasyon verimi üzerinde karbonizasyon sıcaklığı kadar etkili olmadığı, sıcaklık artışına bağlı olarak karbonizasyon veriminin ise düştüğü tespit edilmiştir. K_2CO_3 konsantrasyonunun, karbonizasyon sıcaklığına göre karbon verimi üzerinde daha az etkili olduğu görülmüştür. Sıcaklık artışına bağlı olarak fındık kabuğunda bulunan lignoselülozik maddenin yapısının bozunması bunun yanında daha fazla uçucu maddenin uzaklaşmasının bu durumun oluşmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Karbon verimi ile BET yüzey alanı arasında ters orantılı etkileşim mevcut olup sıcaklık arttıkça karbon verimindeki azalma, yüzey alanının artmasına neden olduğu da tespit edilmiştir. Uçucu madde çıkışı karbon verimin azalmasına neden olurken, açılan gözenekler aktif karbonun yüzey alanını artırmaktadır. Çalışma parametrelerinde öyle bir denge sıcaklığı vardır ki bu sıcaklıkta karbon verimi birbirine yakın sonuçlar vermektedir. Çalışmanın denge sıcaklığı $900^\circ C$ olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklıkta verim değerlerine baktığımızda birbirine yakın sonuçlar vermiştir.

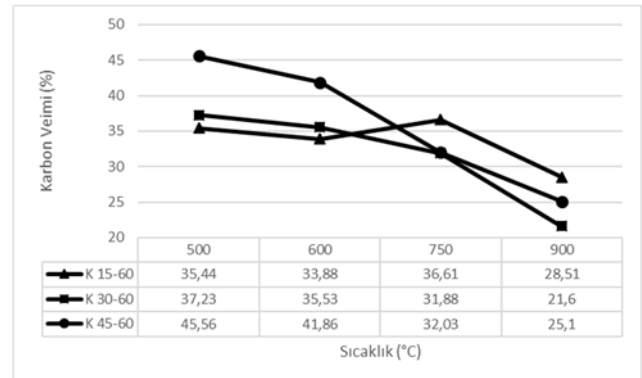
Şentorun - Shalaby vd. (2006), yaptıkları çalışmada, farklı aktivasyon sıcaklıklarının aktif karbon katı ürün verimini etkilediğini ve sıcaklık arttıkça aktif karbon veriminin azaldığını gözlemlemişlerdir. Sudaryanto vd. (2006), yaptıkları çalışmada benzer sonuçlar elde etmişler ve 923 K'in üzerindeki sıcaklıklarda, katı ürün veriminin, hammaddenin sabit karbon değerinin de altına düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Haimour and Emeish (2006), hurma çekirdeklerinden aktif karbon ürettikleri çalışmalarında, aktivasyon süresinin (15-120 dk)

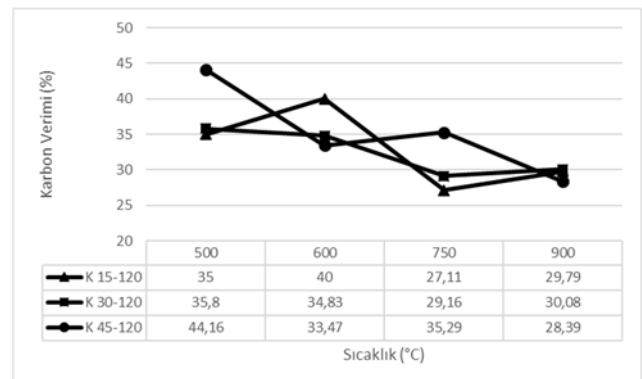
katı ürün verimi üzerine etkisini incelemişler ve süre arttıkça katı ürün veriminin azaldığını tespit etmişlerdir. Bunun nedenini de uçucu maddelerin ortamdan hızla uzaklaşarak, kararlı bileşikleri oluşturma eğilimi ile açıklamışlardır. Kim (2004), ceviz kabuklarından aktif karbon ürettikleri çalışmalarında, aktivasyon süresinin aktif karbon verimine etkisini incelemiş ve artan aktivasyon süresiyle verimin azaldığını tespit etmiştir.



Şekil 3. 30 dk karbonizasyon süresinde verim grafiği.



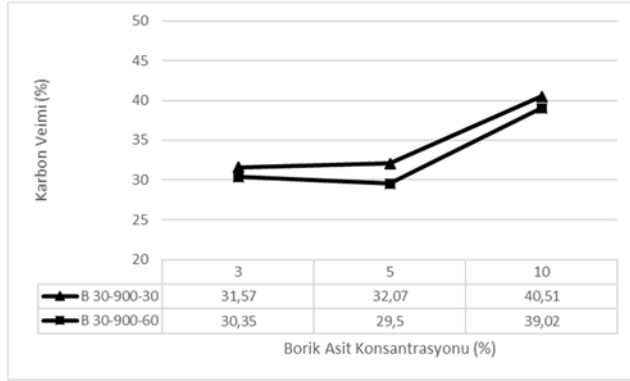
Şekil 4. 60 dk karbonizasyon süresinde verim grafiği.



Şekil 5. 120 dk karbonizasyon süresinde verim grafiği.

K30-900-30, K30-900-60 kodlu numuneler ile bu numunelerin borik asit ile aktivasyonu sonucu elde edilen B3 30-900-30, B5 30-900-30, B10 30-900-30,

B3 30-900-60, B5 30-900-60, B10 30-900-60 kodlu numunelerin grafikleri incelendiğinde (Şekil 6) borik asit konsantrasyonu artışına bağlı olarak karbonizasyon veriminde pozitif etki yaptığı tespit edilmiştir.



Şekil 6. Borik asit konsantrasyonuna bağlı karbon verimleri.

3.1.3 Aktif karbon numunelerinin iyot sayısı ve BET analizi sonuçları

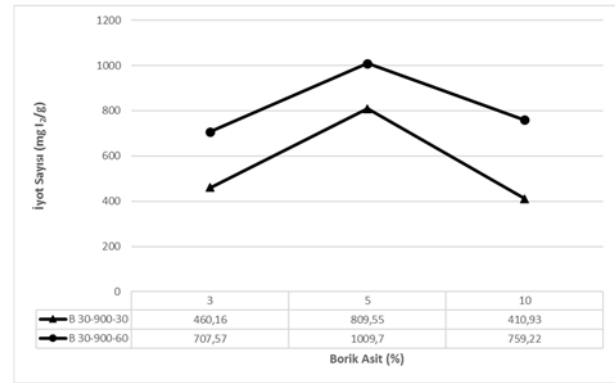
Özçimen (2007), fındık kabuğu, kestane kabuğu, kayısı ve üzüm çekirdeği kullanarak ürettiği aktif karbonların iyot sayısı ölçümlerini gerçekleştirmiş ve iyot sayısı değerlerinin, BET yüzey alanı ölçümleriyle paralellik gösterdiğini bulmuştur. En yüksek iyot sayısı değerine (785 mg/g), yüzey alanı (1319 m²/g) en büyük olan kestane kabuğundan üretilen hammadde ile ulaşıldığını bildirmiştir. Köseoğlu (2005) da, portakal kabuğundan farklı kimyasallar kullanarak aktif karbon üretimi yaptığı çalışmasında, BET yüzey alanının artışı ile iyot sayısı değerlerinin arttığını tespit etmiştir. Döşemen (2009), kestane kabuğundan üretilen aktif karbon numunesinin iyot sayısı ve BET yüzey alanı ölçümlerini gerçekleştirmiş. İyot sayısını 917 mg/g ve yüzey alanını 1823 m²/g olarak hesaplanmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında K₂CO₃ kullanılmış ve elde edilen aktif karbon örneklerinin iyot sayıları tespit edilmiştir (Tablo 4). İyot sayısı en yüksek çıkan K-30-900-30 (603,86 mg I₂/g) ve K-30-900-60 (585,83 mg I₂/g) numuneler ikinci aşamada değerlendirilmiştir. İkinci aşamada parametrelere borik asit (H₃BO₃) de dahil edilmiştir. Borik asit ilaveli deney sonuçları da Tablo 4 de verilmiştir.

Görüldüğü gibi en yüksek iyot sayısı ve yüzey alanı B5-30-900-60 kodlu numunede elde edilmiştir. Tablo 5'deki por çapı ve por hacmi değerleri de bu sonuçları desteklemektedir.

Tablo 4. Aktif karbon numunelerinin iyot sayıları.

Numune Kodu	İyot Sayıları (mg I ₂ /g)	Numune Kodu	İyot Sayıları (mg I ₂ /g)
K-15-500-30	456,81	K-15-750-30	243,74
K-30-500-30	409,26	K-30-750-30	254,53
K-45-500-30	251,75	K-45-750-30	181,72
K-15-500-60	159,25	K-15-750-60	304,15
K-30-500-60	122,56	K-30-750-60	303,61
K-45-500-60	205,24	K-45-750-60	143,96
K-15-500-120	177,34	K-15-750-120	365,64
K-30-500-120	241,42	K-30-750-120	358,63
K-45-500-120	168,04	K-45-750-120	396,75
K-15-600-30	164,42	K-15-900-30	313,91
K-30-600-30	276,35	K-30-900-30	603,86
K-45-600-30	240,75	K-45-900-30	333,49
K-15-600-60	146,90	K-15-900-60	364,594
K-30-600-60	120,47	K-30-900-60	585,83
K-45-600-60	484,00	K-45-900-60	400,65
K-15-600-120	307,54	K-15-900-120	494,74
K-30-600-120	164,16	K-30-900-120	346,16
K-45-600-120	354,12	K-45-900-120	296,45
B3-30-900-30	460,16	B3-30-900-60	707,57
B5-30-900-30	809,55	B5-30-900-60	1009,70
B10-30-900-30	410,93	B10-30-900-60	759,22



Şekil 7. Borik asit konsantrasyonuna bağlı iyot sayısı grafiği.

İyot sayısının yüzey alanıyla paralellik göstermesi nedeniyle önce iyot sayıları deneylerle tespit edilmiştir. Deneyler sonucu elde edilen numunelerden yüksek iyot sayısına sahip numunelerin yüzey alanı ölçümleri BET analiz yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanı sonuçlarının yanı sıra aktif karbon numunelerinin por çapı, por hacmi ve por yüzey alanı gibi değerleri de hesaplanmıştır (Tablo 5).

Tablo 5. Aktif karbon numunelerinin yüzey alanı, por yüzey alanı, por hacmi ve por çapları.

Numune Kodu	Kümülatif Por Yüzey Alanı (m ² /g)	Kümülatif Por Hacmi (cm ³ /g)	Ortalama Por Çapı (nm)	Yüzey Alanı (m ² /g)
K-15-900-60	21.764	0.017114	3.1455	272.1630
K-15-900-30	15.553	0.017698	4.5518	152.7075
K-30-900-30	34.502	0.033677	3.9043	417.6641
K-45-900-30	32.987	0.034673	4.2045	294.2395
K-45-900-60	6.981	0.009516	5.4523	276.7165
K-45-750-120	64.705	0.043379	2.6817	216.9931
K-15-900-120	13.835	0.015849	4.5824	371.8391
K-30-900-60	69.484	0.052834	3.0415	509.3928
K-15-500-30	14.220	0.013600	3.8255	9.3330
K-45-600-60	47.193	0.051269	4.3456	134.0541
K-30-500-30	63.950	0.048278	3.0197	218.2705
K-45-600-120	32.850	0.023707	2.8868	343.0584
B5-30-900-30	107.375	0.080292	2.9911	651.9127
B5-30-900-60	137.057	0.113481	3.3119	780.3144

Borik asidin aktif karbon numuneleri üzerine etkilerini incelediğimizde K30-900-30 ve K30-900-60 aktif karbon numunelerinin yüzey alanları sırasıyla 417.6641 m²/g ve 509.3928 m²/g iken aynı numunelerin %30 potasyum karbonat konsantrasyonlarından sonra %5 borik asitle aktivasyonu sonucu elde edilen B5-30-900-30 ve B5-30-900-60 kodlu numunelerde yüzey alanlarının sırasıyla 651.9127 m²/g, 780.3144 m²/g olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre %5 borik asidin potasyum karbonatı takiben kullanılması ile aktif karbonlarda yüzey alanını yükseltici etki yaptığı görülmüştür.

3.1.4 Civa porozimetre analizleri

Civa porozimetresi analizi ile B5-30-900-30 ve B5-30-900-60 kodlu numunelerin gözeneklilik değerleri %49,38 ile %49,07 olarak belirlenmiştir. Gözeneklilik değerlerinin yaklaşık olarak aynı olmasına karşın ortalama gözenek çapının B5-30-900-60 kodlu numunede daha düşük olduğu görülmektedir. Numunelerin iyot sayısı ve yüzey alanı değerleri de bu sonuçları desteklemektedir.

Tablo 6. B5-30-900-30 kodlu numunenin civa porozimetresi analiz sonuçları.

Parametre	Değerler
Toplam hacme sızma	0.8671 mL/g
Toplam gözenek alanı	30.175 m ² /g
Orta değer gözenek çapı (birim)	17949.9 nm
Orta değer gözenek çapı (alan)	4.7 nm
Ortalama gözenek çapı (4V/A)	114.9 nm

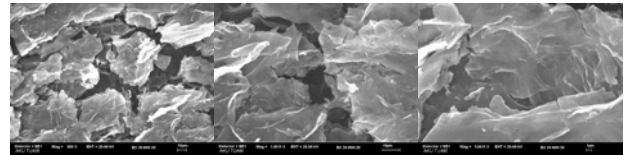
Yığın yoğunluğu 0,52 psia	0.5694 g/mL
Belirgin (iskelet)yoğunluğu	1.1248 g/mL
Porozite	49.3768 %

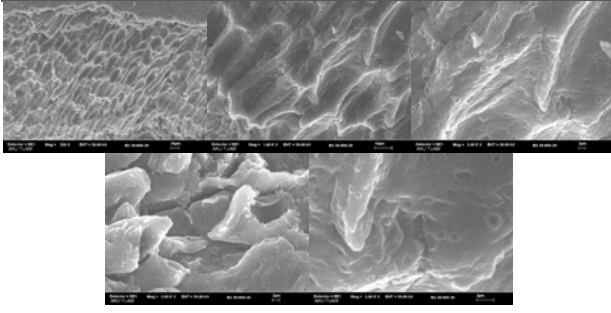
Tablo 7. B5-30-900-60 kodlu numunenin civa porozimetresi analiz sonuçları.

Parametre	Değerler
Toplam hacme sızma	0.9039 mL/g
Toplam gözenek alanı	41.672 m ² /g
Orta değer gözenek çapı (birim)	15607.8 nm
Orta değer gözenek çapı (alan)	4.4 nm
Ortalama gözenek çapı (4V/A)	86.8 nm
Yığın yoğunluğu 0,52 psia	0.5429 g/mL
Belirgin (iskelet)yoğunluğu	1.0661 g/mL
Porozite	49.0738 %

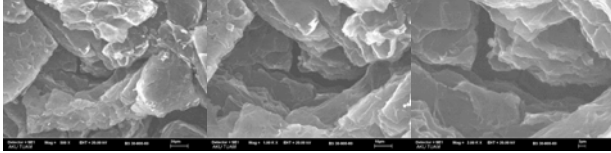
3.1.5 SEM analizi

Kimyasal aktivasyon yöntemi ile hazırlanan B5-30-900-30 (Şekil 8, Şekil 9) ve B5-30-900-60 (Şekil 10, Şekil 11) kodlu aktif karbon numunelerinin SEM görüntüleri ile farklı büyütme oranlarında gözenek yapıları incelenmiştir. B5-30-900-30, B5-30-900-60 kodlu aktif karbon numunelerinin yüzeylerinde önemli bir gözeneklilik gözlemlenmezken içyapıları incelendiğinde gözeneklerin varlığı tespit edilmiştir. Görüntüler gözenekliliğin makro boyutlu olmadığını, dış yüzeyden ziyade önemli ölçüde iç kısımlarda geliştiğini göstermiştir. Oluşan yapı, makro gözenekten ziyade mezo ve mikro gözeneklerin varlığını göstermektedir. İşlem görmemiş fındık kabuğunun yüzeyi cilalı, pürüzsüz ve parlak bir görünüme sahiptir ancak kırılmış kısmından bakılırsa mat, lifli bir yapı görülmektedir. O nedenle aktif karbon numunelerinin SEM çalışmasında her iki yüzeyin görüntüleri incelenmiştir (Şekil 8, 9, 10, 11).

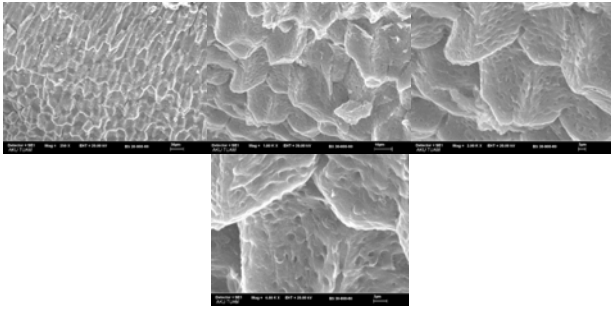
**Şekil 8.** B5-30-900-30 kodlu numune yüzeyinin SEM görüntüleri.



Şekil 9. B5-30-900-30 kodlu numunenin SEM görüntüleri.



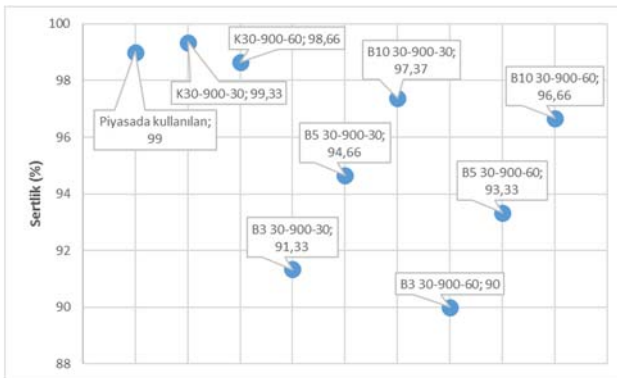
Şekil 10. B5-30-900-60 kodlu numune yüzeyinin SEM görüntüleri.



Şekil 11. B5-30-900-60 kodlu numunenin SEM görüntüleri.

3.1.6 Sertlik analizi

Elde edilen aktif karbon numuneleri incelenerek en iyi sonuç verenlere ASTM D3802-79 standardına uygun olarak sertlik analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 12’de verilmiştir.

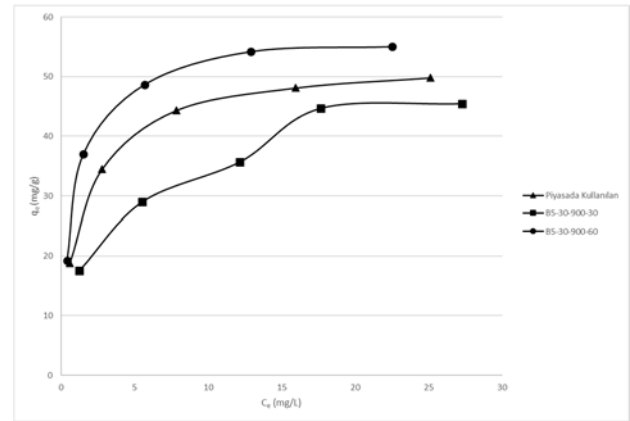


Şekil 12. Aktif karbon numunelerinin sertliği.

Aktif karbon örneklerinin sertliğine bakıldığında, potasyum karbonat aktivasyonu sonucu elde edilen numunelerin sertliğinin potasyum karbonat + borik asit aktivasyonuna göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Sonuçlar borik asidin sertlik üzerine olumsuz etkisi olduğunu göstermektedir. Ancak borik asit konsantrasyonu artışının sertlik üzerine olumlu etkisi olduğu söylenebilmekle birlikte borik asit miktarının artışıyla gözeneklere yerleşmesi ve dayanımı göreceli olarak arttırdığı düşünülmektedir.

3.1.7 Adsorpsiyon Sonuçları

Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen veriler incelendiğinde Cr(VI) iyonu artışına bağlı olarak 3 numunenin de giderim oranının düştüğü görülmektedir. Üretilen aktif karbonlar incelendiğinde daha yüksek yüzey alanına sahip B5 30-900-60 kodlu numunenin Cr(VI) giderim oranının piyasadaki kullanılan aktif karbondan daha yüksek olduğu B5 30-900-30’un ise daha düşük kaldığı görülmektedir. Burada yüksek yüzey alanı ve borik asidin Cr(VI) iyonu gidermede olumlu etki yaptığı söylenebilir (Şekil 13).



Şekil 13. Aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon kapasiteleri.

4. Tartışma ve Sonuç

Fındık kabuğunun düşük kül (%1), yüksek uçucu madde (%70,64) ve sabit karbon (%23,04) içeriği (Kumaş, 2015) daha önce yapılan çalışmalar ile tespit edilmiştir. Aktif karbon üretimi için uygun bir hammadde olduğu çeşitli çalışmalar ile ortaya konmuştur. Ancak üretim esnasında ortaya çıkan

en büyük problem sertliğin düşük olmasıdır. Bu durum sürekli hareket halinde olduğu kullanım alanlarında özellikle siyanür tanklarında çabuk parçalanma, tane boyutu incilmesi gibi sorunları da beraberinde getirmektedir. Çalışmada bu durum borik asit kullanımı ile aşmaya çalışılmıştır. Fındık kabuğundan farklı süre, sıcaklık ve konsantrasyonlarda aktif karbon üretiminin gerçekleştirildiği çalışmada, aşağıda özetlenen sonuçlar elde edilmiştir:

1) Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen (500°C, 600°C, 750°C ve 900°C) kimyasal aktivasyon deneylerinin sonucunda; sıcaklığın artması ile karbonizasyon veriminin düştüğü saptanmıştır. Bu durum sıcaklığın artmasıyla birlikte bünyede bulunan uçucu bileşenlerin ortamdan ayrıldığına işaret etmektedir ki bu durum yüzey alanı değerlerinin artışıyla da desteklenmektedir.

2) Karbonizasyon sıcaklığının, K_2CO_3 konsantrasyonuna göre karbon verimi üzerinde daha etkili olduğu görülmüştür. Bu durum farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış numunelerin 900°C'de yaklaşık aynı karbon verimini elde etmesinden de anlaşılmaktadır (Şekil 5).

3) Aktif karbon numunelerine yapılan iyot sayısı deneyi sonucunda en yüksek iyot sayılarına sahip numunelerin sırasıyla 809,55 mg I_2/g ile 1009,70 mg I_2/g olan B5-30-900-30 ve B5-30-900-60 kodlu numuneler olduğu tespit edilmiştir. Bu değerlere paralel olarak en yüksek yüzey alanına sahip olan numuneler yine 651.91m²/g ile 780.31m²/g olan B5-30-900-30 ve B5-30-900-60 kodlu numuneler olduğu tespit edilmiştir. Bu durum borik asidin yüzey alanını artırıcı bir etkisinin olduğunu göstermektedir.

4) Belirlenen aktif karbon numunelerine yapılan sertlik analizi deneyi sonucunda en iyi sonucu %99,33'lük sertlik değeri ile K30-900-30 kodlu numune olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte B5-30-900-30 ve B5-30-900-60 kodlu numunelerin sertlik değerleri sırası ile %94,66 ile % 93,33 olduğu tespit edilmiştir. Değerlerden de anlaşıldığı gibi borik asit ile muamele edilen numunelerin sertlik değerlerinde bir miktar düşme söz konusu olmuştur. Bununla birlikte karbonizasyon süresi

artışı da sertlik değerinde azalma meydana getirmiştir. Borik asidin malzemeye daha kırılğan bir özellik kattığı tespit edilmiştir.

5) Yapılan deneyler sonucunda elde edilen aktif karbonlar içerisinde, en yüksek BET yüzey alanına ve uygun sertliğe sahip aktif karbonun hazırlanması için K_2CO_3 konsantrasyonunun %30, ısıtma hızının 10°C/dakika, karbonizasyon sıcaklığının 900°C ve karbonizasyon süresinin 60 dakika olduğu aktivasyon koşulları optimum deney parametreleri olarak seçilmiştir. Seçilen numunenin sertliği %93,33 olarak hesaplanmış, BET yüzey alanı ise 780.31m²/g ölçülmüştür. İncelemelerde ısıtma hızının düşürülmesinin yüzey alanında artış sağlayacağı kanısına varılmıştır.

6) Civa porozimetresi analizi sonucu B5-30-900-30 ve B5-30-900-60 kodlu numunelerin gözeneklilik miktarları sırasıyla %49,37 ve %49,07 olarak belirlenmiştir.

7) Aktif karbonların iyot sayıları ve BET yüzey alanları yüksek çıkmış numuneler ile adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve yapılan deneyler sonucunda B5 30-900-60 kodlu numunenin adsorpsiyon kapasitesinin B5 30-900-30 kodlu numuneye göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu değerlere bakılarak borik asidin adsorpsiyona kapasitesine olumlu etki yaptığı tespit edilmiştir. Ayrıca karbonizasyon süresi artışının da adsorpsiyon kapasitesine olumlu etki yaptığı düşünülmektedir.

8) Optimum aktif karbon numunelerinin SEM görüntüleri incelenmiş ve aktif karbon numunelerinin mezo ve mikro gözeneğe sahip olduğu tespit edilmiştir.

9) Yapılan çalışmalar sonucunda; fındık kabuğunun aktif karbon üretiminde kullanılabilecek potansiyel bir hammadde kaynağı olduğu tespit edilmiştir.

Teşekkür

13.MUH.06 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (BAPK) desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Mc Dougall, G.J. and Handcock, R.D., 1980. Activated Carbons and Gold-A Literature Survey. *Minerals Science Engineering*, 12(2), 85-99.
- Yalçın, M. ve Arol, A.İ., 1993. Altın Metalürjisi İçin Yerli Kaynaklardan Aktif Karbon Üretimi. *Türkiye XIII Madencilik Kongresi*, 413-426
- Newcombe, G. ve Dixon, D., 2006, Interface Science in Drinking Water Treatment, Elsevier, Marrickville, NSW Australia.
- Sezer, K., 2010. Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Atık Sulardaki 2,4-D ve Metribuzin Pestisitlerinin Adsorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 109.
- Mc Dougall, G.J. ve Fleming, C.A., 1980. Extraction of Precious Metals on Activated Carbon, Ion Exchange and Sorption Processes in Hydrometallurgy, (ed). M. Strest ve D. Naden.
- Briggs, P.W., 1983. Problems Encountered During the Commissioning of the Carbon-in-Pulp Plant at Beisa Mine", *Journal of the South African Inst of Mm and Metall.*, 246-253.
- Simmons, GL., Blackman, D.L., Trimnle, J.W. ve Banning, J.W., 1985. Noranda's Carbon-In-Pulp Gold/Silver Operation at Happy Camp, CA, *Minerals and Metallurgical Processing*, 73-78.
- Laxen, P.A., Becker, GSM. ve Rubin, R., 1979. Developments in the Application of Carbon-in-Pulp Recovery of Gold from South African Ores, *Journal of the South African Inst, of Min. and Metall.*, 315-325.
- ASTM D2866-94, 2004. Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. American Society for Testing and Materials.
- ASTM D3802-79, 1999. Standard Test Method for Ball-Pan Hardness of Activated Carbon. American Society for Testing and Materials.
- Laine, J., Calafat, A. and Labady, M., 1989. Preparation and Characterization of Activated Carbons from Coconut Shell Impregnated with Phosphoric Acid. *Carbon*, 27(2), 191-195.
- Şen, N., 2009. Fındık Kabuklarından Aktif Karbon Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 70.
- Sayiner, B., 2012. Siyanür Liçinde Altının Aktif Karbona Adsorpsiyonunda Çeşitli Metallerin Etkisinin Araştırılması. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 102.
- Şentorun-Shalaby, Ç., Uçak-Astarlıoğlu, M.G., Artok, L., Sarıcı, Ç., 2006. Preparation and characterization of activated carbons by one – step pyrolysis/activation from apricot Stones. *Microporous and Mesoporous Materials*, 88, 126–134.
- Sudaryanto, Y., Hartono, S.B., Irawaty, W., Hındarso, H. and Đsmadji, S., 2006. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *Bioresource Technology*, 97, 734–739.
- Haimour, N. M. and Emeish, S., 2006. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. *Waste Manangement*, 26, 651-660.
- Kim, D. S., 2004. Activated carbon from peach stones using phosphoric acid activation at medium temperatures. *Journal of Environmental Science And Health*. 39, 1301-1318.
- Özçimen, D., 2007. Çeşitli Bitkisel Atıkların Karbonizasyon Yoluyla Değerlendirilmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 240.
- Köseoğlu, E., 2005. Tarımsal Yan Ürünlerden Kimyasal Aktivasyon ile Aktif Karbon Eldesi: Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Katyon Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 102.

Döşemen, Y., 2009. Kestane Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 72.

Kumaş C., 2015. Fındık Kabuğundan Aktif Karbon Elde Edilmesinde Fosforik Asit ve Bor Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar, 110.