

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PİRİNÇ KABUĞUNUN Zn^{+2} İYONU ile YER
DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İshak AÇAR

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ

Temmuz 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PİRİNÇ KABUĞUNU Zn^{+2} İYONU ile YER
DEĞİŞTİRMESİNİN İNCELENMESİ**

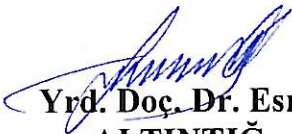
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager İshak AÇAR


Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA


Bu tez 29/07/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


**Yrd. Doç. Dr. Esra
ALTINTIĞ**

Jüri Başkanı


**Yrd. Doç. Dr. Gülnur
ARABACI**

Üye


**Yrd. Doç. Dr. Asude
ATEŞ**

Üye

TEŞEKKÜR

Öğrenim hayatım boyunca hiçbir fedakârlığını ve desteğini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürler ederim.

Çalışmalarım süresince her türlü konuda bana destek olan danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ' a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans dönemi boyunca deneyimlerinden ve bilgilerinden yararlandığım tüm hocalarıma göstermiş oldukları ilgiden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan arkadaşlarım Seyhan BİLGİN ve Belkıs DÜZCAN' a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Pirinç Kabuğunun Zn^{+2} İyonu ile Yer Değiştirmesinin İncelenmesi isimli yüksek lisans tezi 2009-50-01-039 numaralı proje ile Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
1.1. Literatür Taraması.....	2
BÖLÜM 2.	
PIRİNÇ KABUĞU.....	6
2.1. Genel Özellikleri.....	6
2.2. Pirinç Kabuğu ve Külünün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	8
2.3. Pirinç Kabuğu ve Külünün Kullanım Alanları.....	10
BÖLÜM 3.	
AKTİF KARBON.....	12
3.1. Aktif Karbonun Tarihçesi.....	12
3.2. Aktif Karbonun Tanımı.....	13
3.3. Fiziksel Özellikler.....	15
3.3.1. Yüzey alanı.....	15
3.3.2. Gözenek büyüklüğü.....	16
3.4. Kimyasal Özellikler.....	18

3.5. Aktif Karbon Üretim Yöntemleri.....	20
3.5.1. Fiziksel aktivasyon.....	20
3.5.2. Kimyasal aktivasyon.....	21
BÖLÜM 4.	
ÇİNKO.....	23
4.1. Çinkonun Genel Özellikleri.....	23
4.2. Çinkonun Tabiatta Bulunuşu.....	25
4.3. Çinkonun Kullanım Alanları.....	26
BÖLÜM 5.	
MATERYAL VE METOT.....	27
5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	27
5.2. Pirinç Kabuğunun Temin Edilmesi Ve Hazırlanması.....	28
5.3. Nem Tayini.....	28
5.4. Kül Miktarı Tayini.....	28
5.5. Uçucu Madde Miktarı Tayini.....	29
5.6. Sabit Karbon Tayini.....	29
5.7. Hammaddenin Isıl Değerinin Belirlenmesi.....	29
5.8. Hammaddenin Kimyasal Yaş Analizi.....	30
5.8.1. SiO ₂ tayini.....	30
5.8.2. R ₂ O ₃ tayini.....	30
5.8.3. Fe ₂ O ₃ tayini.....	31
5.8.4. Al ₂ O ₃ tayini.....	31
5.8.5. Na ₂ O tayini.....	31
5.8.6. CaO tayini.....	32
5.9. Hammaddeye ZnCl ₂ Emdirilmesi.....	32
5.10. Emdirilmiş Numunenin Karbonizasyonu.....	33
5.11. Çarların Yıkanması.....	33
5.12. PK/Zn Karışımlarının Hazırlanması.....	34
5.13. PK/Zn-Ag-1 Karışımının Hazırlanması.....	34

BÖLÜM 6.

BULGULAR VE DEĞERLENDİRME.....	35
6.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri.....	35
6.2. Aktif Karbonun Özellikleri.....	35
6.3. SEM Görüntüleri.....	36
6.4. EDS.....	41
6.5. XRD.....	50
6.6. FTIR.....	55

BÖLÜM 7.

SONUÇ VE TARTIŞMA.....	65
KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	73

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

PK/Zn	: Çinko Destekli Pirinç Kabuğu / Çinko
FTIR	: Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X Işını Kırınımı Spektroskopisi
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi
IUPAC	: Uluslar Arası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
θ	: Bragg Gelme ve Yansıma Açısı
Wt%	: Ağırlıkça Yüzde Bileşim
Å	: Angstrom
nm	: Nanometre
M	: Metre
g	: Gram
°C	: Derece Santigrat
kJ/mol	: Kilojoule / mol

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Pirinç Bitkisi.....	6
Şekil 2.2.	Çeltiğin Bileşimi.....	7
Şekil 2.3.	Pirincin Kısımları.....	8
Şekil 2.4.	Pirinç Kabuğu Külü Görüntüsü	9
Şekil 3.1.	Aktif karbonda bulunan gözenekler	17
Şekil 3.2.	Fiziksel Aktivasyon Akım Şeması	21
Şekil 3.3.	Kimyasal Aktivasyon Akım Şeması.....	22
Şekil 4.1.	Çinko	23
Şekil 4.2.	Çinko Cevheri, Sfalerit	25
Şekil 4.3.	Çinko Cevheri, Smitsonit	25
Şekil 6.1.	(a) Pirinç kabuğunun SEM görüntüsü (1 μm).....	38
Şekil 6.1.	(b) Pirinç kabuğunun SEM görüntüsü (5 μm).....	38
Şekil 6.1.	(c) Pirinç kabuğunun SEM görüntüsü (10 μm).....	38
Şekil 6.1.	(d) Pirinç kabuğunun SEM görüntüsü (100 μm).....	38
Şekil 6.2.	(a) Aktif karbon (20/10) SEM (1 μm).....	38
Şekil 6.2.	(b) Aktif karbon (20/10) SEM (5 μm).....	38
Şekil 6.2.	c) Aktif karbon (20/10) SEM (10 μm).....	39
Şekil 6.2.	d) Aktif karbon (20/10) SEM (100 μm).....	39
Şekil 6.3.	(a) Aktif karbon (20/60) SEM (1 μm).....	39
Şekil 6.3.	(b) Aktif karbon (20/60) SEM (5 μm).....	39
Şekil 6.3.	(c) Aktif karbon (20/60) SEM (10 μm).....	39
Şekil 6.3.	(d) Aktif karbon (20/60) SEM (100 μm).....	39
Şekil 6.4.	(a) PK/Zn-1 karışımının SEM (5 μm).....	40
Şekil 6.4.	(b) PK/Zn-1 karışımının SEM (10 μm).....	40
Şekil 6.5.	(a) PK/Zn-2 karışımının SEM (5 μm).....	40
Şekil 6.5.	(b) PK/Zn-2 karışımının SEM (10 μm).....	40

Şekil 6.6.	(a) PK/Zn-3 karışımının SEM (5 μm).....	40
Şekil 6.6.	(b) PK/Zn-3 karışımının SEM (10 μm).....	40
Şekil 6.7.	(a) PK/Zn-5 karışımının SEM (5 μm).....	41
Şekil 6.7.	(b) PK/Zn-5 karışımının SEM (10 μm).....	41
Şekil 6.8.	(a) PK/Zn-10 karışımının SEM (5 μm).....	41
Şekil 6.8.	(b) PK/Zn-10 karışımının SEM (10 μm).....	41
Şekil 6.9.	(a) PK/ Zn-Ag-1 karışımının SEM (5 μm).....	41
Şekil 6.9.	(b) PK/ Zn-Ag-1 karışımının SEM (5 μm).....	41
Şekil 6.10.	Pirinç kabuğunun EDS spektrumu	42
Şekil 6.11.	20/10 Aktif karbonun EDS spektrumu.....	43
Şekil 6.12.	20/60 Aktif karbonun EDS spektrumu.....	44
Şekil 6.13.	PK/Zn-1 karışımının EDS spektrumu.....	45
Şekil 6.14.	PK/Zn-2 karışımının EDS spektrumu.....	46
Şekil 6.15.	PK/Zn-3 karışımının EDS spektrumu.....	47
Şekil 6.16.	PK/Zn-5 karışımının EDS spektrumu.....	48
Şekil 6.17.	PK/Zn-10 karışımının EDS spektrumu.....	49
Şekil 6.18.	PK/Zn-Ag-1 karışımının EDS spektrumu.....	50
Şekil 6.19.	Pirinç kabuğunun XRD spektrumu	51
Şekil 6.20.	20/10 Aktif karbonun XRD spektrumu.....	52
Şekil 6.21.	20/60 Aktif karbonun XRD spektrumu.....	52
Şekil 6.22.	PK/Zn-1 karışımının XRD spektrumu.....	53
Şekil 6.23.	PK/Zn-2 karışımının XRD spektrumu.....	53
Şekil 6.24.	PK/Zn-3 karışımının XRD spektrumu.....	54
Şekil 6.25.	PK/Zn-5 karışımının XRD spektrumu.....	54
Şekil 6.26.	PK/Zn-10 karışımının XRD spektrumu.....	55
Şekil 6.27.	PK/Zn-Ag-1 karışımının XRD spektrumu.....	55
Şekil 6.28.	Pirinç kabuğunun FTIR spektrumu.....	56
Şekil 6.29.	20/10 Aktif karbonun FTIR spektrumu.....	57
Şekil 6.30.	20/60 Aktif karbonun FTIR spektrumu.....	58
Şekil 6.31.	PK/Zn-1 karışımının FTIR spektrumu.....	59
Şekil 6.32.	PK/Zn-2 karışımının FTIR spektrumu.....	60
Şekil 6.33.	PK/Zn-3 karışımının FTIR spektrumu.....	61

Şekil 6.34.	PK/Zn-5 karışımının FTIR spektrumu.....	62
Şekil 6.35.	PK/Zn-10 karışımının FTIR spektrumu.....	63
Şekil 6.36.	PK/Zn-Ag-1 karışımının FTIR spektrumu.....	64
Şekil 6.37.	PK/Zn karışımlarının karşılaştırmalı FTIR spektrumu.....	65

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Pirincin bileşimi.....	7
Tablo 2.2.	Pirinç kabuğunu ve külünün fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	9
Tablo 3.1.	Aktif karbon üretimi için önerilen düşük maliyetli hammaddeler.....	15
Tablo 3.2.	Kimyasal aktivasyonda kullanılan çeşitli maddeler	22
Tablo 4.1.	Çinkonun özellikleri	24
Tablo 5.1.	Emdirme için hazırlanan karışımların içeriği	33
Tablo 5.2.	PK/Zn karışımlarının içeriği	35
Tablo 6.1.	Pirinç kabuğunun analiz sonuçları	36
Tablo 6.2.	Pirinç kabuğunun kimyasal yaş analiz sonuçları	36
Tablo 6.3.	Farklı emdirme oranlarında elde edilen aktif karbonun verimi.....	36
Tablo 6.4.	Aktif karbonun (20/60) analiz sonuçları.....	37
Tablo 6.5.	Aktif karbonun kimyasal yaş analiz sonuçları.....	37

ÖZET

Anahtar kelimeler: Aktif karbon, kimyasal aktivasyon, karakterizasyon, pirinç kabuğu

Aktif karbonlar yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon ve karbonizasyon işlemleri sonucunda üretilen, büyük yüzey alanı, yüksek yüzey reaktivitesi, büyük gözenek hacmi ve uygun gözenek dağılımına sahip malzemelerdir.

Bu çalışmanın amacı, pirinç kabuğundan kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretilmesi ve çinko iyonu katılmış aktif karbonların karakterizasyonunu gerçekleştirmektir. Kimyasal aktivasyon aracı olarak $ZnCl_2$ kullanılmıştır. Emdirme oranları (g kimyasal madde/g pirinç kabuğu) 1/2, 1/1, 2/1 ve 3/1 olarak uygulanmıştır. $ZnCl_2$ ile yapılan aktivasyonda optimum karbonizasyon sıcaklığı 700 °C olarak uygulanmıştır. Aktif karbonlar ve elde edilen PK/Zn karışımları X-Ray difraksiyonları, SEM fotoğrafları, EDS ve FTIR analizleri ile karakterize edilmiştir.

INVESTIGATION OF Zn^{+2} ION EXCHANGE PLACES WITH RICE HUSK

SUMMARY

Key Words: Activated carbon, chemical activation, characterization, rice husk

Activated carbon can be defined as material that its wide surface area, effective pore, high surface reactivity, high pore volume and high pore are improved by activation and carbonization process of raw materials which have high carbon content.

The aim of this study, residue of rice husk is produced activated carbon with chemical activation method and zinc ion of addition of activated carbon's characterization can be defined. Zinc chloride was used as chemical agents. The impregnation ratios ($g_{\text{chemical}}/g_{\text{rice husk}}$) were applied as 1/2, 1/1, 2/1, 3/1 While carbonization optimum temperature was applied $700^{\circ}C$ in the activation with zinc chloride.

Activated carbons and syntheses of RH/Zn are characterized with XRD, SEM photos, EDS and FTIR analysis.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Tarım ülkesi olan Türkiye’ de yetişen ve tüketilen tarımsal ürün miktarı oldukça fazladır. En önemlilerinden biri olan pirincin kabukları tarımsal atıktır. Bunların atık olması, yani maliyetinin oldukça düşük materyaller olması sebebiyle endüstriyel hammadde olarak değerlendirilebilir. Aktif karbon üretimi de bu atıkların değerlendirilmesinde kullanılan önemli bir yöntemdir.

Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler. Aktif karbonlar, çözültideki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorban olarak adlandırılırlar [1]. Aktif karbon çeşitli endüstrilerde farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Gıda sanayisinde saflaştırma işlemlerinde, gazların saflaştırma ve arıtımında, karışımların ayırımında, su ve atık su arıtımında, metal sanayisinde karbon katkısı, savunma sanayisinde koruyucu giysi yapımında ve sağlık sektöründe olmak üzere çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Özetle günlük yaşamda çeşitli amaçlarla kullanılan aktif karbon vazgeçilmez bir maddedir [2].

Karbon içeren hemen hemen her madde aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır. Prosesin ekonomik olabilmesi için kolaylıkla elde edilebilen bir hammadde tercih edilmelidir. Bunlar arasında en çok kullanılan hammaddeler odun, hindistan cevizi, fındık, ceviz kabuğu, meyve çekirdekleri gibi botanik orijinli maddeler (biomass) ve kömürleşmiş veya bozunabilen (yer kömürü, linyit, kömürün bütün türleri) fosil esaslı maddelerdir [3].

Pirinç kabuğu, çeltik tarımının önemli bir yan ürünüdür [4]. Çeltik fabrikalarında işlenerek elde edilen pirinç, işlem sonunda ham pirinç tanesinin % 20-25’ i miktarında pirinç kabuğu ile % 10’ u miktarında pirinç kepeği yan ürün olarak elde edilir. Ana bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignin olan pirinç kabuğu ayrıca % 20

civarında da kül içermektedir. Pirinç kabuğu sivri ve sert yapısından dolayı hayvan yemi, dolgu maddesi kullanımlarından ziyade çeltik fabrikalarında yakılarak değerlendirilmektedir. Yanma sonrasında geride kalan kül, % 60 ve daha fazla miktarda amorf veya kristal yapıda silis içermektedir. Bu nedendir ki hem pirinç kabuğu hem de pirinç kabuğu külü, çeşitli silisyum bileşikleri için hammadde konumuna gelmiştir [5, 6].

Günümüzde çinko; alüminyum ve bakırdan sonra dünyada miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan metaldir. Kimyasal yönden aktif olması ve diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesi nedeniyle çinko, endüstride temel girdisi ana maddesi çinko olan alaşımların ve bileşiklerin üretiminde kullanılmaktadır [7].

Bu çalışmanın amacı, pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonun çinko iyonu ile karakterizasyonunu gerçekleştirmektir. Elde edilen PK/Zn karışımının yapısı Fourier Transform InfraRed (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) ve X-ray Diffraction (XRD) kullanılarak karakterize edilmiştir.

1.1. Literatür Taraması

Yapılan literatür araştırmasında aktif karbon üretiminde çok değişik madde ve prosesin kullanıldığı dikkat çekmektedir. Ancak kullanılan maddeler arasında daha ucuz kaynaklardan örneğin, ekonomik değeri olmayan tarımsal atıklar ve yan ürünlerden elde edilen aktif karbonlar önemli bir yer tutmaktadır. Bu konu ile ilgili çalışmaları aşağıdaki şekilde özetlemek mümkündür:

Kalderis ve arkadaşları tarafından küspe ve pirinç kabuğundan kimyasal aktivasyon aracı olarak H_3PO_4 , $NaOH$ ve $ZnCl_2$ kullanılarak aktif karbon üretilmiştir. Karbonizasyon 600, 700 ve 800 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Küspe ve pirinç kabuğu için optimum karbonizasyon sıcaklığı 700 °C olduğu belirlenmiştir. En yüksek yüzey alanı pirinç kabuğundan 700 °C' de $ZnCl_2$ kullanılarak üretilen aktif karbondan elde edilmiştir [8].

Aygün ve arkadaşları tarafından badem, ceviz, fındıkkabukları ve kayısı çekirdeği 1–1,25 mm çapında öğütülmüş ve 110 °C’ de 24 saat kurutulmuşlardır. Granül atık materyaller $ZnCl_2$ ’ ün kütlece % 39’ luk çözeltisiyle karıştırılmış ve bu karışım 103 °C’ de 6 ile 24 saat arasında değişen sürelerde kurutulmuş ve 750, 800 ve 850 °C sıcaklıklarda 2 saat süre ile azot atmosferinde aktive edilmişlerdir. Ürün 1,2 M’ lik HCl çözeltisiyle ve sıcak su ile yıkandıktan sonra 110 °C’ de 24 saat kurutulmuştur. Elde edilen aktif karbonda fenol ile metilen mavisi adsorpsiyonu incelenmiştir [9].

Cox ve arkadaşları, keten saplarından sülfürik asit dehidratasyonu ile değişik sıcaklık, süre, asit konsantrasyonu ve asit miktarlarında aktif karbon elde etmişler ve bu aktif karbonun performansını değerlendirmek amacı ile sudan Hg (II) ve Cd (II) sorpsiyonu incelemişlerdir. Bu çalışmadan elde edilen Hg (II) ve Cd (II) sorpsiyon değerleri, diğer yöntemlerle kıyaslandığında bu yöntemin diğer yöntemlere alternatif olabileceği bilgisi edinilmiştir [10].

Toles ve arkadaşları, badem ve pecan kabuklarından (2mm-0.84 mm) fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri ile aktif karbonlar elde etmişlerdir. Kimyasal aktivasyonda, kabukları % 50’lik H_3PO_4 ile karıştırıp oda sıcaklığında 2 saat bekletmişler daha sonra piroliz fırınında 450 °C’ de 1-2 saat süre ile karbonize etmişlerdir. Fiziksel aktivasyonda ise hammaddeler 700 °C’ de azot atmosferi altında 1 saat karbonize edildikten sonra, % 13 CO_2 içeren azot atmosferinde 700 °C ve 800 °C’ de 5-8 saat süre ile işlem görmüşlerdir. Sonuç olarak kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonların, daha yüksek yüzey alanlı ve daha iyi metal (Cu^{+2}) adsorplama kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır [11].

Malik, maun ağacı talaşı ve pirinç kabuklarının aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonu asit boyaların adsorpsiyonunda kullanmıştır. Boya çözeltileri % 70 saflıkta acid yellow 36’ dan hazırlanmıştır. 50 mL’ lik boya çözeltisi 30 °C’ de ısıtıcılı karıştırıcıda 150 rpm’ de karıştırılmıştır. Yaptıkları çalışmalar sonucunda izoterm verilerini Langmuir ve Freundlich eşitlikleri ile tanımlamışlardır. Talas karbonunun adsorpsiyon kapasitesinin pirinç kabuğu karbonunun adsorpsiyon kapasitesinden daha iyi olduğunu belirlemişlerdir. Talas için adsorpsiyon kapasitesi 183,8 mg/g, pirinç kabuğu için 86,9 mg/g olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyonun karıştırma

süresine ve adsorbanın yapısına ve pH' a bağlı olduğunu gözlemlemişlerdir. Asit boyanın adsorpsiyonu için en uygun pH 3 olarak belirlenmiştir [12].

Wilson ve arkadaşları, Cu^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} gibi metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmak üzere yerfıstığı kabuklarını aktif karbonlara dönüştürmeyi amaçlamışlardır. Bunun için parçalanmış olan yerfıstığı kabukları azot gazıyla piroliz edilmiş ve sonra farklı aktivasyon sürelerinde buharla aktifleştirilmiştir. Piroliz ve aktivasyonun hemen ardından karbonlar hava oksidasyonuna maruz bırakılmış ve hazırlanan karbonlar hem adsorpsiyon verimi hem de adsorpsiyon kapasitesi açısından değerlendirilmiştir. Ayrıca bu çalışmada metal adsorpsiyonu için DARCO 12x20, NORIT C GRAN ve MINOTAUR gibi üç farklı ticari karbon kullanılmış ve sonuçlar yerfıstığından elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak yerfıstığı aktif karbonlarının NORIT C GRAN ve MINOTAUR ticari aktif karbonlarından daha yüksek ve DARCO 12x20 aktif karbonuna ise yakın bir adsorpsiyon verimine sahip olduğu görülmüştür [13].

Hamadi ve arkadaşları, kullanılmış araba lastiklerinden üretilen aktif karbonla atık sulardan pestisit giderimi üzerinde bir çalışma yapmışlardır. Adsorbanın performansı ticari bir aktif karbon olan F300 ile kıyaslanmıştır. Giderimi yapılan pestisit iyi bilinen bir herbisit (zararlı ot öldürücü) olan paraquat diklorürdür (1,1-dimetil-4,4-bipiridil diklorür). Adsorban madde kullanılmış araba lastiklerinden elde edilen maddenin pirolizi ve aktifleştirilmesi sonucu elde edilmiştir. Denemelerde partikül boyutu, sıcaklık, konsantrasyon gibi parametrelerin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda adsorpsiyon işleminin çok hızlı gerçekleştiği ve 5 dakika sonunda % 90' lık bir pestisit gideriminin gerçekleştiği bulunmuştur. Denemelerde ticari aktif karbon ile araba lastiğinden üretilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin birbirine çok yakın olduğu görülmüştür [14].

Marin ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, kiraz çekirdekleri ZnCl_2 ile kimyasal aktivasyon işlemine tabi tutularak aktif karbon elde edilmiştir. Çalışmada proses değişkenleri olarak karbonizasyon sıcaklığı ve ZnCl_2 / kiraz çekirdeği oranı gibi parametrelerin elde edilen ürünün yapısal ve kimyasal yüzey özellikleri

üzerindeki etkileri incelenmiştir. Hammadde olarak kullanılan kiraz çekirdekleri belirli boyutlara (1- 2 mm) getirildikten sonra seyreltik H_2SO_4 çözeltisinde 24 saat süre ile bekletilerek ardından, süzütünün pH' sı 6.0 olana kadar saf su ile yıkanmıştır ve ağırlıkça $ZnCl_2$ / çekirdek oranı 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 olacak şekilde 100 ml $ZnCl_2$ çözeltisi uygun miktarda asitle muamele edilmiş çekirdekle $85\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 7 saat boyunca temas ettirilmiştir. Bu işlemin ardından katı faz süzütüden ayrılarak $120\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 24 saat süreyle kurutulmuştur ve ardından N_2 gazı ortamında $400-800\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında 2 saat süre ile karbonize edilmiştir. Sonuç olarak $ZnCl_2$ / çekirdek 4:1 olan örneğin $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karbonizasyonundan elde edilen aktif karbonun spesifik yüzey alanı $1971\text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir [15].

Martin ve arkadaşları, biyolojik çamuru ham materyal olarak kullanarak aktif karbon üretmişlerdir. Bu araştırmacılar, $ZnCl_2$ ile H_2SO_4 maddelerini kimyasal aktive edici olarak kullanarak biyolojik çamuru $500\text{ }^\circ\text{C}$ 1 saat piroliz yapmakla yüzey alanı $257\text{ m}^2 / \text{g}$ olan bir aktif karbon ürünü elde etmişlerdir [16].

Yalçın ve Arol tarafından yapılan çalışmada fındıkkabuğu, şeftali ve kayısı çekirdeğinden azot atmosferinde karbonizasyon yapılmış, elde edilen aktif karbon su buharı ile aktifleştirilmiştir. Üretilen aktif karbon altın siyanür kompleksinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır [17].

BÖLÜM 2. PİRİNÇ KABUĞU

2.1. Genel Özellikleri

Pirinç (*Oryza sativa* L.) buğdaygiller familyasından gelen ve mısır ile buğdaydan sonra en fazla ekimi yapılan otsu bitki türüdür. İnsan beslenmesinde büyük öneme sahip olduğu görülen pirinç ilk olarak Hindistan'da MÖ 3000' li yıllarda yetiştirilmeye başlanmıştır. Batıya doğru yayılma gösteren pirinç tarımının, Türkiye'ye yaklaşık 500 yıl önce geldiği ileri sürülmektedir.

Pirinç, koruyucu bir kabuk içinde muhafaza edilen tane olarak hasat edilmektedir. "Lemma" ve "palea" adlı iki parçalı kısımdan oluşan kabuk, taneyi sıkıca sararak nem değişimlerinde ani dalgalanmaları engelleyici rol oynamaktadır. Hasat edilen pirinç tanesi ham pirinç veya çeltik olarak bilinir ve % 18–20 kadarını kabuk oluşturur [18].



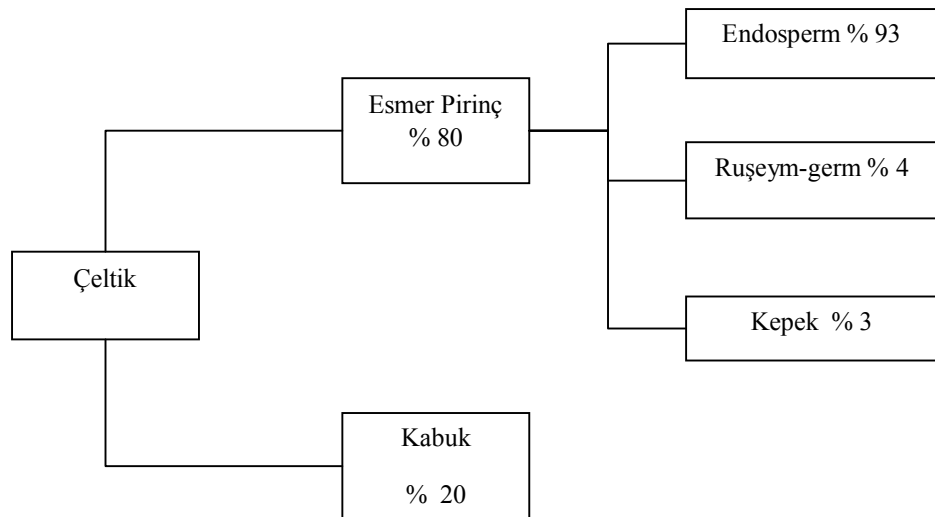
Şekil 2.1. Pirinç Bitkisi [19]

Kabuk yaklaşık olarak % 20 oranında silis içermektedir. Bu yüksek konsantrasyonlu silikat dış katmanlarda yer alıp, lignin ile birlikte böceklenmeye ve küflenmeye karşı koruma sağlamaktadır. Kabuğun % 2-6' sını oluşturan ve kabuğu kaplayan kütin ise uzun zincirli bir hidrosimonokarboksilik asit polimeri olup suyu uzaklaştırıcı özellik taşımaktadır. Kabuktaki en önemli karbonhidratlar selüloz, ham lif ve hemiselülozdur. Nişasta içermeyen kabuğun protein ve lipid içeriği de azdır [20].

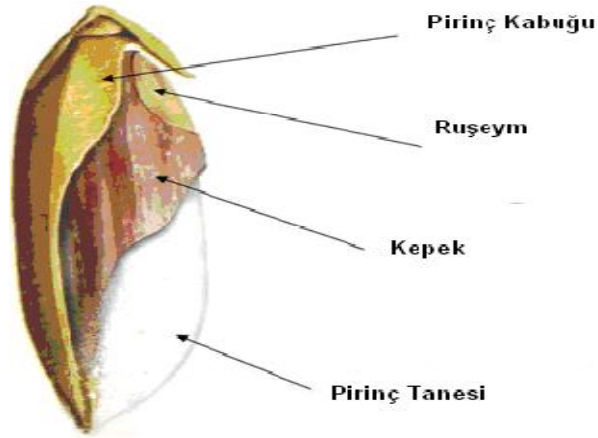
Tablo 2.1. Pirincin bileşimi [18]

	Nem %	Karbonhidrat %	Protein %	Yağ %	Sindirilemeyen lif %	Kalori
Pirinç	11	65	8	2	9	300

Pirinç üretimi sırasında tanenin dış kabukları uzaklaştırıldıktan sonra kalan kesime görünen renge bakılmaksızın esmer pirinç adı verilir. Olgunlaşmış esmer pirinç tanesinin yaklaşık olarak % 93 ü nişastalı iç kısım olarak da bilinen endospermden oluşmaktadır. Şekil 2.2' de çeltiğin bileşimi Şekil 2.3.' te pirincin kısımları görülmektedir.



Şekil 2.2. Çeltiğin bileşimi [18]



Şekil 2.3. Pirincin kısımları [21]

Esmer pirincin yaklaşık % 3' ünü oluşturan kepek kısmı kavuzun altında yer almaktadır. Yüksek oranda protein (% 12-15) ve lipid (% 15-20) yapısına sahip kepek özellikle önemli proteinlerden albümin ve globülin içermektedir. Hayvan yemi olarak da yaygın bir şekilde kullanılmasının yanı sıra içerdiği yüksek orandaki diyet lifi ile de önemli bir özelliğe sahiptir [22].

2.2. Pirinç Kabuğu ve Külünün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Pirinç kabukları, pek çok ülkede endüstriyel olarak yakılmaktadır. Yakma işlemi, enerji sağlamanın yanı sıra silis bakımından zengin ve endüstriyel olarak kullanılabilen yan ürün olan pirinç kabuğu külü elde edilmesini sağlar [6]. Şekil 2.4.' te pirinç kabuğu külü görülmektedir.



Şekil 2.4. Pirinç Kabuğu Külü Görüntüsü [23]

Silisin esas olarak kabukta amorf yapıda inorganik bileşik halinde bulunduğu, ancak az miktardaki bir silisin organik bileşiklere kovalent bağlarla bağlı halde bulunduğuna dair genel bir kabul vardır. Bu tür silis yüksek sıcaklıklarda bile alkalilerde çözünmeye direnç gösterir. Kabuk, bitki türü, iklim ve coğrafik konuma bağlı olmakla birlikte ortalama % 20 kül, % 22 lignin, % 38 selüloz, % 18 pentosan ve % 2 organik madde içermektedir [18].

Pirinç kabuğu külünün içerisinde yer alan ağırlıkça % 92 - % 93 kadar silikanın yanı sıra çok küçük yüzdelerde alümina, demir oksit, kalsiyum oksit, magnezyum oksit ve alkaliler de bulunmaktadır.

Tablo 2.2. Pirinç kabuğunu ve külünün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Pirinç kabuğu külünün fiziksel özellikleri									
Partikül büyüklüğü (μm)		Yüzey alanı (m^2g^{-1})				Yoğunluk (gcm^{-3})			
6,6		1,4				2,2			
Pirinç kabuğu külünün kimyasal özellikleri									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O ₃	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅
91,15	3,84	1,87	0,81	0,59	-	0,71	0,17	0,21	0,65

2.3. Pirinç Kabuğu ve Külünün Kullanım Alanları

Pirinç kabuğunun çeşitli uygulama alanları vardır. Pirinç kabuğu külü aktif karbon eldesinde, su saflaştırma işleminde, ince malzemelerin filtrasyonunda, adsorpsiyon aracı ve koagülant olarak kullanılır.

Silisyum tetraklorür (SiCl_4) gibi Si ve türevlerinin eldesinde kullanılır. Cam ve seramik endüstrisinde Si ve C içermesi nedeniyle kauçuk üretiminde dolgu malzemesi olarak da yararlanır.

Yüksek ısı adsorblama yeteneğinden dolayı refrakter malzemedede, ısı izolasyon tuğlaları ve özel seramiklerin üretiminde de kullanılır.

Temizlik malzemesi olarak yer döşemeleri ve metal malzeme üzerindeki kir ve pasın temizlenmesi, parlatılmasında külün abrasif özelliğinden yararlanır.

Diş macunlarında, sabun endüstrisinde, boya, cila, vernik, mürekkep imalinde dolgu ve katkı şeklinde değişik yerlerde kullanılır.

Yapı malzemesi olarak çimento veya kirece katılarak harç üretmek mümkündür. Çimentoya katarak puzzolan gibi kullanılır. Bazı ülkelerde kül, basit sıva ve harç işlerinde halen kullanılmaktadır.

Pirinç kabuğu külünden tuğla, çini ve briket üretiminde yararlanmak amacıyla da çalışmalar yapılmıştır [24].

Kırsal bölgelerde kış mevsiminde ısı gereksinimini karşılamak üzere sobalarda yakıt olarak kullanılmaktadır.

Çelik üretimi sonunda kabuklar çelik külçelerin üzerine serilerek, çeliğin soğuması yavaşlatılır ve kristal yapı oluşur. Özellikle Mısır, Japonya ve bazı diğer ülkelerde

refrakter malzeme üretiminde ve izolasyon malzemesinde pirinç kabuğundan yararlanılır [25].

Pirinç kabuğu silis içeriği sayesinde günümüzde silika jel, silikat filmler, sodyum silikat, silisyum karbür, silisyum nitrür, silikon tetraklorid, saf silikon ve zeolit gibi silisyum bazlı malzemelerin üretimi için hammadde haline gelmiştir [26].

BÖLÜM 3. AKTİF KARBON

3.1. Aktif Karbonun Tarihçesi

Aktif karbonun bilinen en eski kullanımı M.Ö. 375 yıllarına dayanmaktadır. Mısırlılar ve Sümerliler bronz üretiminde bakır, kalay ve çinkonun indirgenmesinde ağaç kömürünü kullanmışlardır. Odun kömürünün tıp alanında kullanımına ilişkin bilgilere M.Ö. 1550 yıllarına ait Mısır papirüslerinde, daha sonra da Hipokrates ve Pliny kayıtlarında rastlanmıştır. Hipokrates ve Pliny' nin kayıtlarına göre odun kömürü, epilepsiden şarbona kadar geniş bir alanda tedavi amaçlı olarak kullanılmıştır.

Aktif karbon, endüstriyel anlamda ilk defa 1811 yılında İngiltere' de, çok az miktarda karbon içeren kemik külü ile şeker çözeltisinin renksizleştirilmesi işleminde kullanılmıştır. Kemik külünün yapısı kalsiyum fosfat ve çok az miktarda karbondan oluşmaktadır. Bu nedenle gerçek anlamda karbon değildir. Bitkisel maddelerden renk giderici olarak kullanılan odun kömürü eldesi 1856-1863 yılları arasında İngiliz patenti olarak yayınlanmıştır.

1900' lü yıllarda, aktif karbonun üretimi ve geliştirilmesinde iki çok önemli sürecin patenti alınmıştır. İlk ticari ürünler Eponit patenti altında 1909 yılında ağaç esaslı başlangıç malzemesi, 1911 yılında da turba esaslı başlangıç malzemesi kullanılarak Avrupa' da üretilmiştir. Aktif karbonun Amerika' daki ilk üretimi 1913 yılında Westvaco Corp tarafından Filteher adı altında, başlangıç malzemesi olarak kağıt üretim sürecinin bir yan ürünü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1. Dünya Savaşı sırasında ortaya çıkan ihtiyaçlar, aktif karbonun gelişiminde büyük rol oynamıştır. 1918 yılında, koruyucu gaz maskelerinde kullanılmak üzere Hindistan cevizi kabuğundan sert ve granül aktif

karbon üretilmiştir. Savaşın ardından aktif karbon şeker pancarının rafine edilmesi ve içme suyunun saflaştırılmasında ticari anlamda geniş uygulama alanı bulmuştur. 2. Dünya Savaşıyla birlikte Filipinler ve Hindistan kaynaklı Hindistan cevizi ticaretinin sekteye uğraması, yerel hammadde kullanımını zorunlu kılmıştır. Buna bağlı olarak 1940 yılında kömürden aktif karbon üretimine yönelinmiştir. Takip eden yıllarda aktif karbonun üretimi çevre kirliliğini engelleme amacına uygun olarak ilerlemiştir [27].

3.2. Aktif Karbonun Tanımı

Aktif karbon yüzey alanı son derece genişletilmiş olan bir amorf karbon zinciridir. 1 gram karbonun yüzey alanı yaklaşık olarak 300–2000 m² arasında olabilmektedir. Bu kadar az miktar katı maddenin yüzey alanındaki genişliğin sebebi gözenekli bir yapının teşekkül etmesidir [28].

Çeşitli hammaddelerin başlangıç maddesi olarak kullanılması ile üretilen aktif karbonların çok büyük bir kısmı, üretim süreçlerinin bir sonucu ve hammadde türlerinin özelliklerine bağlı olarak gözenekler içerirler. Üretim sonrası uygulanan çeşitli kimyasal ve ısı işlemler, başlangıçtaki gözenek yapısını geliştirebilir ve yeni mikro gözeneklerin oluşmasını sağlayabilir. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi için, geniş bir spesifik yüzey alanı ve küçük boyutlu gözenek artışının sağlanması gereklidir [29].

Spesifik uygulamalar için toz, granül, pelet veya lif formunda aktif karbonlar üretilmektedir. Toz haldeki aktif karbon granüllerin öğütülmesi ile elde edilmektedir. Granül aktif karbon, granül haldeki başlangıç maddelerinden üretilbildiği gibi, toz haldeki aktif karbonların bir bağlayıcı vasıtası ile granülasyonundan da elde edilebilir. Pelet haldeki aktif karbon üretiminde ise, başlangıç maddesi uygun bir bağlayıcı ile pelet haline getirilir ve aktive edilir. Lif formundaki aktif karbonlara örnek olarak da aktif karbon fiberler gösterilebilir. Aktif karbon fiberler, poliakrilik ve fenolik reçineler gibi sentetik fiberlerin inert gaz atmosferi altında ve yüksek sıcaklıkta karbonize edilip aktive edilmesiyle üretilmektedir [30].

Yeterli miktarda karbon içeren, kolay elde edilebilen ve düşük maliyete sahip hemen her madde, aktif karbon hammaddesi olarak kullanılabilir. Kullanılacak olan hammaddenin;

- Üretilecek aktif karbon veriminin iyi olması
 - İnorganik madde içeriğinin düşük olması
 - Maliyetinin düşük ve kolay elde edilebilir olması
 - Depolama sürecinde bozulmaması
 - Kolay aktive edilebilmesi
- kriterlerini sağlaması gerekmektedir [31].

Tablo 3.1. Aktif karbon üretimi için önerilen düşük maliyetli hammaddeler [32].

- Pancar posası	- Deniz alg ve yosunları	- Şeker pancarı çamurları
- Çeşitli kemikler	- Kan	- Deri atıkları
- Linyitler	- Lignin	- Fulleren toprağı
- Maden kömürleri	- Tahıllar ve tahıl atıkları	- Melas
- Kahve tohumları	- Fındık ve ceviz vs.	- Petrol atıkları
- Petrol asit çamuru	Kabukları	- Mısır koçanları ve atıkları
- Distilasyon atıkları	- Pamuk tohum atıkları	- Petro kok atıkları
- Kâğıt üretim atıkları	- Turba	- Balık kemikleri ve atıkları
- Kauçuk atıkları	- Potasyum ferrosiyamid	- Atık kağıtlar
- Hurma koçanı	Atığı	- Buğday samanı şeker ve gübre üretim atıkları
- Hindistan cevizi lifleri	- Pirinç kabukları	- Meyve kabukları ve çekirdekleri
	- Kentsel atıklar	
	- Hint keneviri atıkları	
	- Ayçiçeğı tohumu atıkları	

3.3. Fiziksel Özellikler

3.3.1. Yüzey alanı

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği, yüzey alanı olup, aktif karbon karakterizasyonunda önemli bir parametredir. Aktif karbon yüzey alanı, BET (Brunauer-Emmet-Teller) yöntemi ile belirlenir. BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorbsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntem olup, gazın, katı yüzeyinde oluşturduğu fiziksel olarak adsorbe olmuş mono tabaka prensibini esas alır. Malzemenin BET yöntemi ile analizi sonucu gözenek hacmi, porozitesi ve aktif yüzey alanı hakkında detaylı bilgi elde edilebilir [33].

3.3.2. Gözenek büyüklüğü

Aktif karbonun diğer önemli bir özelliği de gözenek yapısı ve bu gözeneklerin büyüklüğüdür. Aktivasyon prosesi boyunca elementel kristaller arasındaki boşluklardan çeşitli karbonil gruplar temizlenir, basit kristallerin grafitik tabakalarındaki karbon uzaklaştırılır ve organize olmayan karbon yapısı oluşur. Meydana gelen delikler gözenek olarak adlandırılır [2].

Aktif karbondaki porozite oluşumu aşağıdaki adımlar üzerinden oluşmaktadır:

Karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H_2O , CO_2 , CH_4 ve CH_3OH gibi küçük moleküller uzaklaşır.

Yapıdan uzaklaşan küçük moleküllerin yerine mikro gözenekler oluşur.

Gaz halde uzaklaşan maddeler, katı içerisinde artan basınçları nedeni ile mikro kanallar açarlar. Bu sırada çapraz bağlı selülozik ana yapı bozulmaz.

Karbonizasyon sıcaklığı arttırıldığında, tek karbon atomlarının hareketi ile hegzagonal düzendeki karbon atomlarının oluşturduğu ilk karbon yapısı ortaya çıkar.

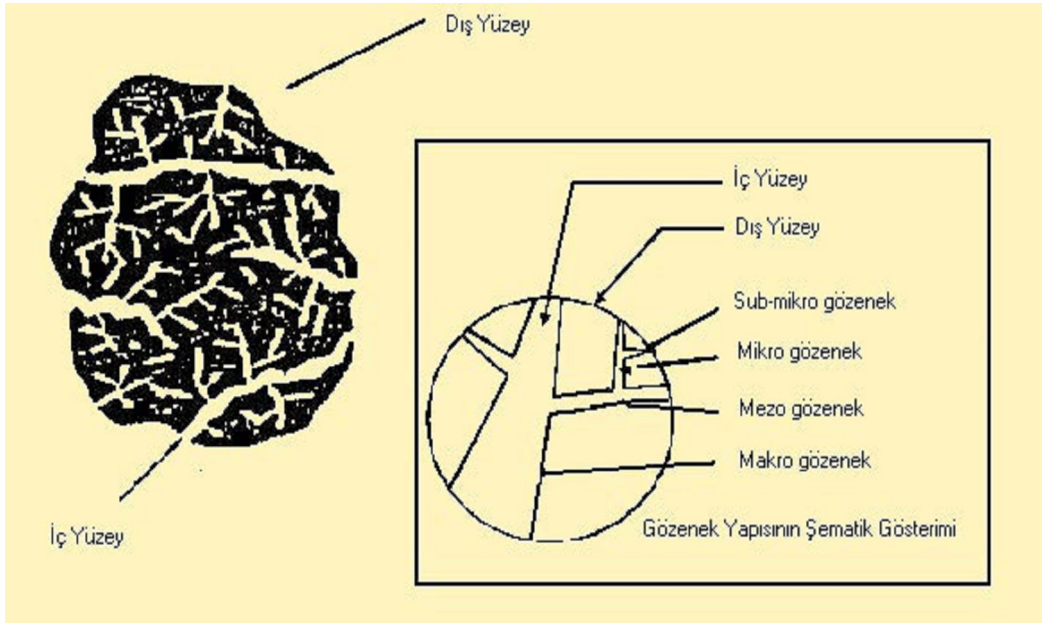
Sıcaklık artışı etkisi ile karbon olmayan atomların yapıdan uzaklaştırılması ile selüloz yapısı grafitik yapıya dönüşür. Bu süreç mükemmel olmaktan uzak olup, oluşan karbon yapısı ilk şekillenmede pek çok hata içermektedir. Oluşan karbon yapısı tabakasal değildir.

Selülozik yapının parçalanmasında ve karbon yapısı olarak yeniden düzenlenmesinde, her ana polimer farklı bir tepkime izlediği için, aktif karbon yapısı da hala tam olarak modellenmemiştir [34, 35].

Aktif karbonda gözenek boyutu aralığı moleküler boyuttan büyük granüllerde nm boyutuna kadar değişebilmektedir [36]. IUPAC adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre dörde ayırmıştır;

1. Makro gözenekler ($r > 25$ nm)
2. Mezo gözenekler ($1 < r < 25$ nm)
3. Mikro gözenekler ($0,4 < r < 1$ nm)
4. Submikro gözenekler ($r < 0,4$ nm)' dir [2].

Aktif karbon gözenek sistemi Şekil 3.1' de şematik olarak gösterilmiştir [37].



Şekil 3.1. Aktif karbondaki bulunan gözenekler

Mikro gözenekler aktif karbonların daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına katkıda bulunmakta, gazlar ve yaygın kullanılan çözücüler gibi küçük boyutlu moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Bu sayede bir gaz karışımından küçük moleküllü gaz fraksiyonunu seçimli olarak filtre etmek mümkündür. Mezo gözenekler renkli moleküller gibi daha geniş moleküllerin adsorplanması için önemlidir ve aktif karbon yapısında büyük oranda bulunmaktadır. Makro gözenekler adsorpsiyon için önemsiz olduğu düşünülür. Makro gözeneklerin asıl görevleri adsorplanan moleküllerin geçişini sağlayan ana yollar olarak hizmet etmektir [36].

3.4. Kimyasal Özellikler

Aktif karbonun kimyasal yapısı, X-ışını analizi ile incelendiğinde grafit yapılı küçük kristallerden oluştuğu gözlemlenmiştir. Ancak, karbonun grafit yapısındaki tipik üst üste olan tabakalar yoktur. Yapıdaki kristaller, 0,7 - 1,1 nm kalınlığında ve 2 - 2,25 nm genişliğindedir. Bu yapı, grafitte gözlenen yapıdan oldukça küçüktür. Kristaller arasındaki boşluklar, amorf yapıdaki karbonlar tarafından doldurulmaktadır. Amorf yapıdaki karbon atomları, diğer atomlarla ve özellikle oksijen atomlarıyla 3 boyutlu bağlar kurmuş

haldedir. Aktif karbon yapısı içerisinde karbon atomlarının düzensiz dizilişi, çok sayıda çatlak ve yarıkla parçalanmış durumdadır. Bu parçalanmalar genellikle silindirik şekilli gözeneklerin oluşumunu sağlar. Aktif karbon bünyesinde bulunan büyük miktardaki mikro gözenekler, aktif karbona çok geniş bir yüzey alanı sağlar ki bu da adsorpsiyon özelliklerinin temelini oluşturur.

Aktif karbon içerisindeki basit grafitik kristallerin köşe ve uçlarında bulunabilecek yüzey grupları, kimyasal yapının organik bölümünü oluşturur. Yüzey gruplarına kimyasal olarak bağlı hidrojen ve oksijen varlığının, aktif karbonun özelliklerine etkisi vardır. Hava ile teması durumunda karbon, oksijen ile bir bağ yapar. Hammaddede bulunan oksijen ve hidrojen, basit kristal yapı düzeninde önemli rol oynar. Hammadde yapısından bağımsız olarak sıcaklık ve aktivasyon süresinin mikro yapı üzerine etkisi vardır. Karbonizasyon ve aktivasyon süresince, yüksek sıcaklıklarda büyük bir C/H oranı sağlanır [38, 39].

Aktif karbon yapısında bulunabilecek hetero atomların varlığı ise bir başka kargaşa durumunu teşkil eder. Karbon kökenli maddelerde bulunan hidrojen, oksijen ve diğer hetero atomlar, karbonlarla bağlar oluşturur. Bu atomlar, karbon atomlarını çevreleyen kuvvetli valansları tam olarak dolduramayacağı için, kristal yapının uçlarına ve köşelerine bağlanırlar. Eğer kristal kafes içerisindeki karbon atomlarının hatalı bir yerleşimi söz konusu ise, bu atomlar enerjilerini azaltmak için oksijen, hidrojen ve diğer atomlarla tepkimeye girerler. Yüksek enerjili karbon atomları, kendi valanslarını komşu basit bir kristale bağlanarak ya da karbonizasyon boyunca ısıl bozunma ürünlerine bağlanarak doldururlar. Oluşan kompleks bileşikler, 4 farklı yüzey oksitleri formundadır [40].

1. Güçlü karboksilik gruplar
2. Zayıf karboksilik gruplar
3. Fenol grupları
4. Karbonil grupları

Yapıdaki bu asidik oksitlerin ayrılması, alkali çözeltiler ile nötralizasyonla sağlanır. İner gaz atmosferi ve vakum altında yapılan ısı işlem de bu grupların karbondan uzaklaştırılmasını sağlayabilir [41].

Kullanılan başlangıç maddesine bağlı olarak aktif karbonlar % 1-20 arasında mineral madde içerebilir. Aktif karbonda mineral madde içeriğini silikatlar, alüminatlar, eser miktardaki kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, çinko, kurşun, bakır ve vanadyum gibi inorganik maddeler oluşturmaktadır. Gazlardan ve çözeltilerden elektrolitlerin ve elektrolit olmayan bileşenlerin adsorpsiyonunda, aktif karbon yapısındaki mineral madde içeriği rol oynamaktadır. Yapıda bulunabilecek demir, kalsiyum ve diğer alkali bileşikler, su buharı ile yapılan aktivasyon sırasında katalizör görevi görmektedir. Sodyum ve potasyumun hidroksitleri ve karbonatlarının, dar ve uzun şekilli mikro gözeneklerin oluşumunu arttırdıkları; aynı zamanda bu toprak alkali bileşiklerin, metalik partiküllerin kanallaşması özellikleri ile mezo gözenek oluşumunu zenginleştirdiği bilinmektedir [39].

3.5. Aktif Karbon Üretim Yöntemleri

Aktif karbon üretimi için, karbonca fakir olmayan tüm maddeler, çeşitli aktifleştirme yöntemleriyle aktifleştirilerek kullanılabilirler. Bu aktifleştirme yöntemleri fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olmak üzere ikiye ayrılır.

3.5.1. Fiziksel aktivasyon

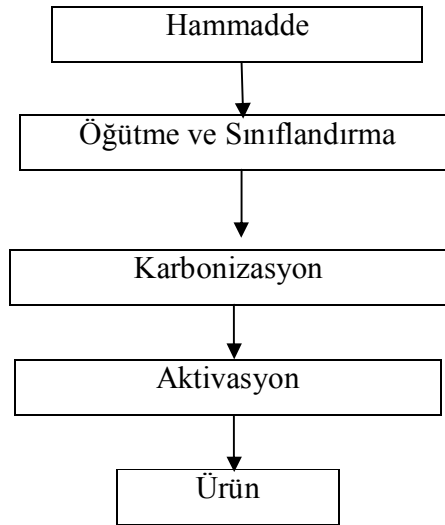
Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin termal bozunması ve karbonize yapının aktivasyonu olmak üzere iki kademedir oluşur.

Karbonizasyon: Karbon içeren maddenin inert gaz ortamında, 573-1173 K sıcaklıkta piroliz işlemine tabi tutulmasıyla nem ve uçucu madde bileşenlerinin giderilmesi, böylece

gözenekli bir yapı kazanmasıdır. İnert gaz olarak azot ve argon kullanılabilir, uygun sıcaklık ise malzemenin yapısına göre belirlenmektedir.

Isıtma hızı, çıkılan sıcaklık ve bu sıcaklıkta kalma süresi, hammaddenin tane boyutu ve bileşenleri, karbonizasyona etki eden ana değişkenlerdir. Isıtma hızının düşük tutulmasıyla dehidrasyon artmakta, uçucu bileşenler düşük miktarda azalmakta ve katı ürün verimi artmaktadır. Mikro yapı temel olarak 773 K' de oluşmaya başlamaktadır.

Aktivasyon/Oksidasyon: Hammadde veya karbonize edilmiş malzeme, 523 K üzerindeki sıcaklıklarda karbon dioksit, oksijen veya buhar gibi okside edici atmosfere maruz bırakılır. Genellikle 873-1173 K sıcaklık aralığında işlem yapılmaktadır [42]. Fiziksel aktivasyon akım şeması Şekil 3.2' deki gibidir.



Şekil 3.2. Fiziksel Aktivasyon Akım Şeması

3.5.2. Kimyasal aktivasyon

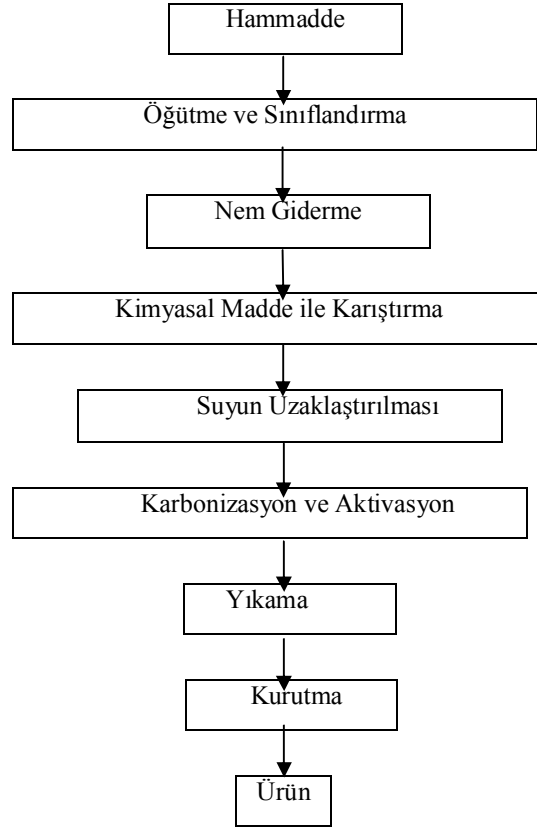
Kimyasal aktivasyon işlemi, genel olarak, kimyasal aktifleyici bir madde ile hammaddenin belirli bir sıcaklıkta bozundurulması esasına dayanmaktadır [43].

Karbon içerikli ham maddeler fosforik asit, çinko klorür, sülfürik asit, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit, karbonatlar gibi kimyasallarla impregnasyon (emdirme) yapıldıktan sonra 600-1000 °C’ de karbonize edilir. Elde edilen ürün soğutulduktan sonra aktifleştirici olarak kullanılan kimyasal maddeleri ayırmak için yıkanır ve kurutulur. Kullanım amacına göre granüle, pelet veya toz haline getirilir.

Fiziksel aktivasyona oranla, kimyasal aktivasyon daha basit bir yöntem olup daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Ürün veriminin yüksek olması, daha geniş gözenek yapısı elde edilmesi ve aktivasyonda kullanılan kimyasal maddenin geri kazanılabilmesi, yöntemin önemli avantajlarındanır. Endüstriyel uygulamalarda kimyasal madde olarak çinko klorür ve fosforik asit yaygın olarak kullanılmaktadır. Başlangıç maddesi olarak da başta ağaç olmak üzere selülozik hammaddeler kullanılmaktadır [44]. Tablo 3.2’ de kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan çeşitli kimyasal maddeler, Şekil 3.3.’ te ise kimyasal aktivasyon akım şeması verilmiştir

Tablo 3.2 Kimyasal aktivasyonda kullanılan çeşitli maddeler [29].

Borik asit	Demir klorür	Mangan sülfat
Kalsiyum hidroksit	Potasyum permanganat	Klor
Kalsiyum fosfat	Potasyum hidroksit	Siyanitler
Dolomit	Potasyum tiyosiyaniür	Fosforik asit
Magan kömür	Sodyum klorür	Kükürt dioksit
Mangan dioksit	Sodyum fosfat	Sülfürik asit
Nitrik asit	Sodyum sülfat	Çinko klorür
Kükürt		



Şekil 3.3. Kimyasal Aktivasyon Akım Şeması

BÖLÜM 4. ÇİNKO

4.1. Çinkonun Özellikleri

Çinko; çelik, alüminyum ve bakırdan sonra Dünya'da miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan metaldir. Kimyasal yönden aktif olması ve diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesi nedeniyle çinko, endüstride birçok alaşımın ve bileşiğin üretiminde kullanılmaktadır. Kuvvetli elektropozitif özelliğinden dolayı diğer metallerin özellikle demir-çelik ürünlerinin aşınmaya karşı korunmasında kullanılmaktadır [35].

Çinko mavimsiyah beyaz renkte parlak bir metal olmakla beraber nemli havada yükseltgenerek parlaklığını yitirir.



Şekil 4.1. Çinko [36]

Dış yüzeyinde oluşan tabaka ile havadan daha fazla etkilenmez. Oda sıcaklığında kırılabilir olan çinko, 200 °C' nin üzerindeki sıcaklıkta toz haline getirilebilir. Çinkonun özellikleri Tablo 4.1.' de verilmiştir.

Tablo 4.1.Çinkonun özellikleri [37]

Atom numarası	30
Atom yarıçapı , A°	1,38
İyon yarıçapı , A°	0,83
Erime noktası , °C	419
Kaynama noktası , °C	907
Yoğunluğu , g / cm ³	7,13
Yükseltgenme basamağı	+2
İyonlaşma enerjisi , kj / mol	
Birinci	906
İkinci	1733
Elektrot potansiyeli , Volt	+ 0,762
Elektronegatiflik	1,6
İzotopları	64 (% 48,89)
	66 (% 27,81)
	68 (% 18,56)
	70 (% 0,62)

Çinko içerisinde yabancı maddelerin çinkonun çözünmesini kolaylaştırmaları, çinkonun bu maddelerle bir galvano pili teşkil etmesine dayanır.

Çinko pasifleşerek havadan etkilenmese de elektropozitif yük almaya çok yakın olduğundan seyreltik asitlerde çok kolay hidrojen açığa çıkararak çözünür.

Çinko, saf suda hiç çözünmediği halde, kuvvetli bazlarda sulu amonyak ve amonyum klorür içerisinde kolaylıkla çözünür. Karbondioksit, çinkoyu oksidine yükseltir.

Çinko pek çok iyon için aktif bir indirgeyicidir. İndirgeme gücüne bir örnek olarak nitrik asitle etkileşimi verilebilir. Bu durumda sadece çinko nitrat yerine, azot oksitler ve azot gazı yan ürün olarak oluşmaktadır. Sıcak alkali çözeltilerde çinko, çinkatları oluşturarak çözünür [38].

4.2. Çinkonun Tabiatta Bulunuđu

En yaygın olarak tabiatta bulunan çinko minerali çinko blend veya marmatit olarak adlandırılan sfalerittir (ZnS). Şekil 4.2’ de ZnS ’ in görüntüsü Şekil 4.3’ te ise smitsonit (inko karbonat) görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.2. Çinko Cevheri, Sfalerit (ZnS) [39]



Şekil 4.3. Çinko Cevheri, Smitsonit ($ZnCO_3$) [39]

Çinkonun yer kabuğunu yaklaşık % 0,0005-0,002’sini oluşturduğu tahmin edilmektedir. Tabiatta bulunan diğer önemli çinko mineralleri kalamın veya smitsonit formlarında çinko karbonat ($ZnCO_3$), villemite (Zn_2SiO_4), zinkit (ZnO) ve franklinite [$(Zn, Fe, Mn)O(Fe, Mn)_2O_3$] formundaki oksitlerdir. Ayrıca önemli

miktarda çinko, kurşun cevherlerinin işlenmesi sırasında yan ürün olarak elde edilir [38].

4.3. Çinkonun Kullanım Alanları

Çinko en çok galvanizlemede kullanılmaktadır. İnşaat sektöründeki galvanizli saçlar ve konstrüksiyon malzemeleri ile elektrik ve diğer hava hat direkleri galvanizlemenin en çok kullanıldığı alanlardır. Pirinç alaşımı ile özellikle otomotiv sanayinde döküm kalıpları yapımında kullanılan çinko alaşımları çinkonun kullanıldığı diğer önemli alanlardır. Çinko oksit yağlı boya ve lastik üretiminde kullanılmaktadır. Çinko demir konstrüksiyon malzemelerinininkine kıyasla daha elektronegatif olduğundan çinko kaplamalar çelik yapılar için çok iyi korozyondan korunma sağlarlar ve bu özellik en önemli kullanım alanını oluşturur. Diğer taraftan düşük ergime sıcaklığına sahip olduğundan kompleks bileşenlerin basınçlı kalıp dökümünde ve pirinçte alaşım elementi olarak kullanılmaktadır [40].

Çinko beyazı veya Çin beyazı olarak bilinen çinko oksit (ZnO), boya pigmenti olarak kullanılır. Çinko metali ve birçok bileşiği diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterirler. Çinko tuzlarının toksitliği çinkodan daha fazla, yapısında bulunduğu bileşiğin anyonik kısmının toksitliğine bağlıdır. Örneğin; çinko kromatin ($ZnCrO_4$) yüksek zehirleyici ve kanserojen özelliği Zn^{2+} yüzünden değil anyonik CrO_4 bileşeni nedeniyledir. Çinko ve çinko tuzlarından zehirlenme nadir görülmektedir. Besin kaplarından çinkonun çözünmesiyle kirlenen besinin tüketilmesi veya mesleki koşullar altında çinko ya da çinko oksit tozunun solunumuyla zehirlenme ortaya çıkabilmektedir [41].

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Kimyasal aktivasyon işlemlerinde aktive edici olarak $ZnCl_2$ (Spect Assay) kullanılmıştır. Elde edilen aktif karbonların yıkanması için HCl (Merck) kullanılmıştır.

Aktif karbona çinko ve gümüş bağlama işlemlerinde $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (SIGMA-ALDRICH), $AgNO_3$ (SIGMA-ALDRICH), NH_3 (Merck), alginik asit sodyum tuzu (Alfa Aesar), hidrazin monohidrat (Alfa Aesar) kullanılmıştır. Bu maddeyi yıkama işlemleri etanol (Merck) ile yapılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalarda miktar ölçümleri Precisa XB 220A marka hassas terazi ve tüm karıştırma işlemleri Wisestir MSH-20A marka magnetik karıştırıcı ile yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda aktif karbon üretimi için yapılan karbonizasyon işlemi Nüve MF100 marka fırın kullanılarak yapılmıştır. Deneyslerde kullanılan saf su Nüve NS112 marka cihazdan sağlanmıştır. Kurutma işlemleri için Mıdo/2/AL marka etüv ve Heraeus Vacutherm marka vakumlu etüv kullanılmıştır. Kimyasal yaş analizler ve kül tayinleri Nüve MF 100 marka fırında gerçekleştirilmiştir.

Pirinç kabuğu, aktif karbon ve PK/Zn karışımlarının karakterizasyonunda SEM fotoğrafları Jeol JSM-6060LV marka cihaz, Xray analizleri Rigaku marka cihaz ve FTIR analizleri Shimadzu (IR-Prestige-21) ile yapılmıştır.

5.2. Pirinç Kabuğunun Temin Edilmesi ve Hazırlanması

Pirinç kabuğu Trakya Bölgesinden temin edilmiştir. Fabrikadan alınan pirinç kabuğu laboratuarda kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan pirinç kabuğu öğütülmüş ve elenerek

çinko klorürle aktifleştirilmek ve karbonizasyon işlemlerinde kullanılmak üzere kapalı bir şekilde muhafaza edilmiştir.

5.3. Nem Tayini

Analiz için hazırlanan örnekten saat camına bir miktar alınarak 103 ± 2 °C' ye ayarlanmış etüvde 2 saat bekletilmiştir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Nem miktarı, ağırlık yüzdesi olarak Denklem (5.1)' den hesaplanmıştır.

$$\text{Nem(\%)} = [(g_1 - g_2) / g_1] \times 100 \quad (5.1)$$

Denklem (5.1)' de g_1 ve g_2 , sırasıyla örneğin başlangıç ve fırında kurutulduktan sonraki ağırlıklarıdır.

5.4. Kül Miktarı Tayini

Boş bir porselen kroze ve kapağı 600 °C'deki fırına konulmuş, fırından çıkartıldıktan sonra desikatörde soğutulmuş ve iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar bu işlem tekrarlanmıştır.

Sabit tartıma getirilmiş kroze hazırlanan hammaddelerden yaklaşık 1 g konulmuş ve üzeri kroze kapağı ile örtülerek tartılmıştır. Daha sonra örnek, sıcaklığı 100-105 °C' ye ayarlanmış bir etüvde kurutulmuştur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılmış desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar devam edilmiştir. Soğutma ve tartım işlemleri sırasında kroze ve hammaddenin havadan nem adsorplamamasına dikkat edilmiştir. Kroze ve kapağı ile hammaddenin beraber tartımından kroze ve kapağın ağırlığı çıkartılmış ve etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunmuştur.

Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar 600 °C fırında yavaş yakılmıştır. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanmıştır. Bu işlem

yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0.2 mg oluncaya kadar tekrarlanmıştır. Kuru temelde kül miktarı ağırlık yüzdesi olarak Denklem (5.2)' den hesaplanmıştır.

$$\text{Kül (\%)} = (g_2/g_1) \times 100 \quad (5.2)$$

Denklem (5.2)' de g_2 , kül ağırlığı ve g_1 , fırındaki kuru örneğin ağırlığıdır.

5.5. Uçucu Madde Miktarı Tayini

Sabit tartıma getirilmiş bir kroze içerisine havada kurutulmuş örnekten 1 g tartılmış, 950 °C' deki fırına konulmuştur. Kroze fırında 7 dakika bekletildikten sonra fırından çıkarılmış ve desikatörde soğutularak tartılmıştır. Örnekteki uçucu madde miktarı Denklem (5.3)' den hesaplanmıştır.

$$\text{Uçucu Madde Miktarı (\%)} = ((g_1-g_2)/g_1) \times 100-M \quad (5.3)$$

Denklem (5.3)' de g_1 ve g_2 örneğin sırasıyla başlangıçtaki ve ısıtmadan sonraki ağırlıkları, M ise örneğin nem yüzdesidir.

5.6. Sabit Karbon Tayini

Uçucu madde, kül ve nem miktarı toplamı 100 kabul edilerek sabit karbon miktarı farktan bulunmuştur.

5.7. Hammaddenin Isıl Değerinin Belirlenmesi

Hammaddenin ısı değeri "Par 6100 Calorimeter" cihazında, yapılmıştır.

5.8. Hammaddenin Kimyasal Yaş Analizi

5.8.1. SiO₂ tayini

Numuneden yaklaşık 1 g alınarak platin krozede bir fırında adi sıcaklıktan başlayarak, 1 saat içinde 800 – 850 °C' ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta da 1 saat tutulmuştur. Karışımı ihtiva eden kroze biraz soğutulduktan sonra, içerisinde 100 mL sıcak su (40 - 50 °C) bulunan 400 mL'lik bir behere dikkatle alınarak üstü saat camı ile kapatılmıştır. Karışım sukunet bulduktan sonra behere dikkatle derişik HCl akıtılarak kroze muhteviyatının çözünüp krozeden çıkması sağlanmıştır. Kroze saf su ile beher içine dikkatle yıkanmıştır. Bütün bu işlemler sonunda beher muhteviyatı 200-250 mL' yi geçmemesine özen gösterilmiştir. Bu beher (içinde bir cam baget olmak şartı ile) bir su banyosunda kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. İyice kuruyan beher muhteviyatı sonra, 3 - 4 mL su ve 4 - 5 mL derişik HCl ile muamele edilip, buharlaştırma işlemi iki kere daha tekrarlanmıştır. Sonunda, behere 5 mL derişik HCl ve 100 mL H₂O katılarak biraz dinlendirilmiştir ve siyah bant bir süzgeç kağıdı yardımı ile huniden 250 mL' lik bir balon joje içine süzölmüştür. Huni muhteviyatı ılık destile su ile iyice yıkanmıştır. Huni muhteviyatı sabit tartımlı bir kroze alınarak 900 °C' de yakılmış ve soğutularak tartılmıştır. SiO₂' in kütlece yüzdesi Denklem (5.4)' den hesaplanmıştır.

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{g_2}{g_1} \times 100 \quad (5.4)$$

Denklem (5.4)' de g₁, son tartımı g₂, başlangıç tartımını göstermektedir.

5.8.2. R₂O₃ tayini

Silis tayininden elde edilen süzöntüden 100 mL alınarak 400 mL' lik bir behere konulmuştur. Behere 2 g NH₄Cl ve 1 mL % 3' lük H₂O₂ çözeltisi katıldıktan sonra, saat camı kapatılarak, ısıtılmıştır ve birkaç dakika hafifçe kaynatılmıştır. Sonra, yarı seyreltik amonyak çözeltisi bir baget yardımı ile beher muhteviyatı hafifçe amonyak kokuncaya kadar behere akıtılarak, Al(OH)₃ ve Fe(OH)₃ birlikte

çöktürülmüştür. Ağız kapalı olarak 1 saat su banyosunda bekletilen numune siyah bant süzgeç kağıdından süzölmüş ve yıkanmıştır. Çökelti, yaklaşık 800 °C' de kızdırılan fırında yakılmıştır. Desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır. (Al₂O₃ + Fe₂O₃) karışımının kütlece yüzdesi Denklem (5.5)' den hesaplanmıştır.

$$\% R_2O_3 = \frac{g_2 \times 2,5}{g_1} \times 100 \quad (5.5)$$

Denklem (5.5)' de g₁ silis tayinin başlangıcında alınan numune miktarı, g₂ ise son karışımın miktarıdır.

5.8.3. Fe₂O₃ tayini

SiO₂ tayininden ele geçen süzöntüden 100 mL bir erlene alınmıştır ve pH değeri 0.1 N NaOH çözeltisi ilavesi ile 2,5' a ayarlanmıştır. Daha sonra 5 gr sülfosalisilil asidin 15 mL suda çözölmösinde hazırlanmış olan indikatör çözeltisinden 1 mL ilave edilmiştir ve kırmızı renk kayboluncaya kadar 0,1 Molar Titripleks III çözeltisi ile titre edilmiştir. Numunedeki Fe₂O₃' in kütlece yüzdesi Denklem (5.6)' dan hesaplanmıştır.

$$\% Fe_2O_3 = 3.992 \times S \quad (5.6)$$

Denklem (5.6)' da S, harcanan titripleks III miktarı göstermektedir.

5.8.4. Al₂O₃ tayini

Denklem (5.5)' den hesaplanan Al₂O₃ + Fe₂O₃ karışımının kütlece yüzdesinden Denklem (5.6)' dan hesaplanan Fe₂O₃'ün kütlece yüzdesi çıkartılarak Al₂O₃'ün kütlece yüzdesi hesaplanmıştır.

5.8.5. Na₂O tayini

Bir platin kroze içine yaklaşık 0,5 g numune tartılmış, üzerine 3 mL H₂SO₄ ve 10 mL % 40' lık HF eklenerek çeker ocakta silisyum uzaklaştırılması için kuruluğa

kadar buharlaştırılmıştır. Sonra 1 - 2 damla saf su ve derişik HCl platin krozeye konup çözeltili çözününceye kadar ısıtıcı üzerinde ve çeker ocakta buharlaştırma işlemine devam edilmiştir. Kalıntı kalmaması için özellikle dikkat edilmiştir. Çözülme işlemi tamamlanınca çözeltili 250 mL' lik balon jöjeye alınmış ve saf su ile tamamlanmıştır. Buradan alınan çözeltilinin atomik absorpsiyonda sodyum miktarına bakılmıştır.

5.8.6. CaO Tayini

R₂O₃ tayininden ele geçen çözeltiliden 400 mL lik bir beher içine 100 mL alınmıştır ve hacminin 1/3' ü azalınca kadar buharlaştırılmıştır. Biraz soğutulan çözeltiliye 1-2 damla fenolftalein damlatılmıştır. Fenolftaleinin pembe rengi görününceye kadar 50 mL amonyum oksalat çözeltilisi bir baget yardımı ile akıtılmıştır. Dikkatle 1 -2 dakika ve yavaşça karıştırılmıştır. Saat camı kapatılarak su banyosu üzerinde 2 -3 saat bekletilmiştir. Daha sonra siyah bantlı süzgeç kağıdından süzölmüştür. Soğuk ve hafif amonyaklı su ile iyice yıkanmış ve sabit tartımlı bir kroze de 900 °C' de 2 - 3 saat kızdırılarak kroze muhteviyatı CaO'e dönüştürölmüştür. Desikatörde soğutulup ve tartılmıştır. Analiz numunesindeki CaO' in yüzde miktarı Denklem (5.7)' den hesaplanmıştır.

$$\% \text{CaO} = \frac{g_2 \times 2.5}{g_1} \times 100 \quad (5.7)$$

Burada g₁ başlangıçta alınan örnek miktarı, g₂ son tartımı göstermektedir.

5.9. Hammaddeye ZnCl₂ Emdirilmesi

Emdirme işlemi için, gerekli miktarda ZnCl₂ tartılıp bir cam beher içinde 250 mL distile su ile çözüölüp üzerine 20 gr pirinç kabuğu eklenmiş, buharlaşmayı engellemek amacıyla da beherin üzeri saat camı ile kapatılmıştır. Bu karışım sıcak yüzey/manyetik çalkalayıcı kullanılarak 70-80 °C' de 7 saat boyunca karıştırılmıştır. Çalışmada farklı emdirme oranları kullanılmıştır. Kullanılan emdirme oranları, 1/2, 1/1, 2/1, 3/1 şeklindedir. 7 saatlik karışma sonrasında süzölen karışımlar 1 gece

kuruması için etüvde bekletilmiştir. Kuruyan numuneler tartımı yapılarak sonuçlar kaydedildikten sonra paketlenmiştir. Emdirme oranları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 5.1. Emdirme için hazırlanan karışımların içeriği

Pirinç Kabuğu (g)	ZnCl ₂ (g)	Su (mL)	Emdirme Oranı (ZnCl ₂ /Pirinç Kabuğu)
20	10	250	1/2 (% 50 kimyasal)
20	20	250	1/1 (% 100 kimyasal)
20	40	250	2/1 (% 200 kimyasal)
20	60	250	3/1 (% 300 kimyasal)

5.10. Emdirilmiş Numunenin Karbonizasyonu

Karbonizasyon için her seferinde 20 gr emdirilmiş pirinç kabuğu alınarak paslanmaz çelikten yapılmış retorta konulmuştur. Retort fırın içine yerleştirilip azot gazı bağlantısı yapıp, gaz akış hızı 150 mL/dk ayarlanmıştır. Fırın sıcaklığı 700 °C' ye ayarlanmış, karbonizasyon sıcaklığı maksimum değere ulaştıktan sonra bir saat bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Bir saat sonunda sistem soğumaya bırakılmış ve retorttan çıkarılan çarlar tartılarak verim hesabı yapılmıştır. Elde edilen çarlar yıkama işleminden geçirilmiştir. Bu işlem her emdirme oranı için yapılmıştır. Çarların verimi Denklem (5.4)' den hesap edilmiştir.

$$\text{Aktif Karbon Verimi (\%)} = (g_2/g_1) \times 100 \quad (5.4)$$

Denklem (5.4)' de g_2 elde edilen çarın ağırlığı, g_1 başlangıçta alınan emdirilmiş pirinç kabuğu miktarıdır.

5.11. Çarların Yıkaması

Elde edilen çarlar, içerisinde 100 mL 1 N HCl çözeltisi bulunan cam bir behere konulup, sıcak yüzey/manyetik karıştırıcı ile yarım saat sürekli ısıtılarak karıştırılmış, sonra süzgeç kağıdı ile süzülüp, üzerinden soğuk saf su geçirilmiştir. Daha sonra içi saf su ile doldurulmuş 1 L'lik cam bir behere asitle yıkanmış çarlar konulmuştur ve su içinde kaynayana kadar karıştırılarak ısıtılmıştır. Tekrar süzülüp üzerinden soğuk

su geçirilmiştir ve bu işlem karbonun yıkama suyunun pH'ı 6-7 oluncaya kadar devam etmiştir. Yıkama işleminden sonra karbonlar bir gece etüvde bekletilerek kurutulmuştur, sonra tartılıp paketlenmiştir.

5.12. PK/Zn Karışımlarının Hazırlanması

Pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbon sodyum alginat ile 1 saat karıştırılmıştır. Diğer yandan 100 mL, % 25' lik NH_3 ile $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katısı çift boyunlu balonda 1 saat karıştırılmıştır. Bu süre sonunda aktif karbon sodyum alginat karışımı çift boyunlu balona aktarılarak hidrazin monohidrat ilavesi yapıldıktan sonra 4 saat azot atmosferinde oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda karışım süzülerek saf su ve etanol ile yıkanıp vakumlu etüvde $60\text{ }^\circ\text{C}$ ' de bir gece kurutulmuştur. Elde edilen numuneler saklanmıştır. Bu işlemler $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katısının farklı miktarları ile denenmiştir. Bu işlemler için kullanılan oranlar tablo 5.2' deki gibidir.

Tablo 5.2. PK/Zn karışımlarının içeriği

Numune	Aktive Edilmiş Pirinç Kabuğu (g)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)
PK/Zn-1	1	1
PK/Zn-2	1	2
PK/Zn-3	1	3
PK/Zn-5	1	5
PK/Zn-10	1	10

5.13. PK/Zn-Ag-1 Karışımının Hazırlanması

Pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbon sodyum alginat ile 1 saat karıştırılmıştır. Diğer yandan 100 mL, % 25' lik NH_3 ile $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve AgNO_3 katısı çift boyunlu balonda 1 saat karıştırılmıştır. Bu süre sonunda aktif karbon sodyum alginat karışımı çift boyunlu balona aktarılarak hidrazin monohidrat ilavesi yapıldıktan sonra 4 saat azot atmosferinde oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda karışım süzülerek saf su ve etanol ile yıkanıp vakumlu etüvde $60\text{ }^\circ\text{C}$ ' de bir gece kurutulmuştur. Elde edilen numune saklanmıştır.

BÖLÜM 6. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

6.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Pirinç kabuğunun, nem, kül, uçucu madde, sabit karbon ve ısı değer sonuçları Tablo 6.1' de, kimyasal yaş analiz sonuçları Tablo 6.2' de verilmiştir.

Tablo 6.1. Pirinç kabuğunun analiz sonuçları

Analiz	Pirinç Kabuğu
Nem (%)	6,87
Uçucu Madde (%)	60,54
Sabit Karbon (%)	13,85
Kül (%)	18,74
Isıl Değer (cal/g)	3399

Tablo 6.2. Pirinç kabuğunun kimyasal yaş analiz sonuçları

Pirinç Kabuğunun Kimyasal Özellikleri (%)				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Diğer
% 92,8	2,65	1,73	0,27	2,55

6.2. Aktif Karbonun Özellikleri

Pirinç kabuğunun farklı emdirme oranlarında 700 °C' de gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucu elde edilen aktif karbonların verimi Tablo 6.3' de verilmiştir.

Tablo 6.3. Farklı emdirme oranlarında elde edilen aktif karbonun verimi

Aktif Karbonun Emdirme Oranı	Aktif Karbon Verimi (%wt)
1/2	36,65
1/1	38,70
2/1	39,50
3/1	40,75

Yedi saat süren emdirme işlemi sonunda emdirme oranı arttıkça gözlenen değişiklikler de artmaktadır. $ZnCl_2$ emdirilmiş pirinç kabuklarının artık ilk halinden oldukça farklıdır. 1/2 emdirme oranında pirinç kabukları hemen hemen kendi renginde, 1/1 ve 2/1 emdirme oranlarında gri, 3/1 emdirme oranında siyaha dönüşmektedir.

Aktif karbonun nem, kül, uçucu madde, sabit karbon ve ısı değer sonuçları Tablo 6.4' de verilmiştir. Bu değerler pirinç kabuğuyla karşılaştırıldığında kül, nem ve uçucu madde miktarının azalırken sabit karbon ve ısı değerinin arttığı görülmektedir.

Tablo 6.4. Aktif karbonun (20/60) analiz sonuçları

Analiz	Aktif karbon
Nem (%)	3,42
Uçucu Madde (%)	25,53
Sabit Karbon (%)	65,92
Kül (%)	5,13
Isıl Değer (cal/g)	4863,20

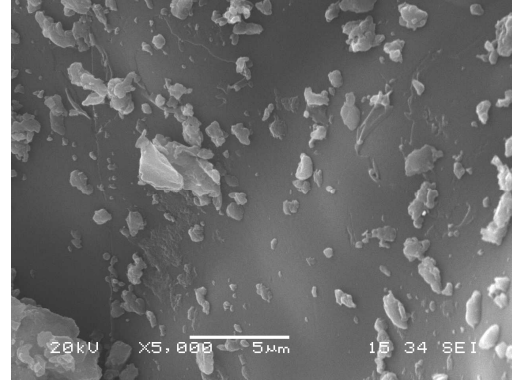
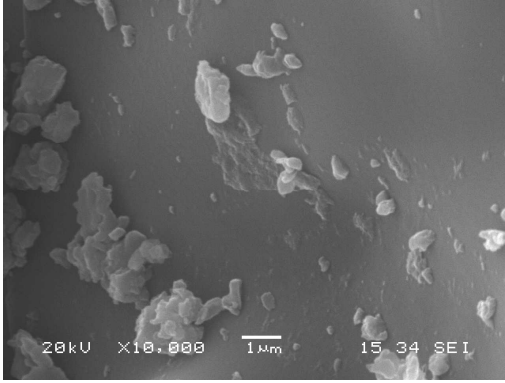
Tablo 6.5.' te Aktif karbonun kimyasal yaş analizi sonuçları verilmiştir.

Tablo 6.5. Aktif karbonun kimyasal yaş analiz sonuçları

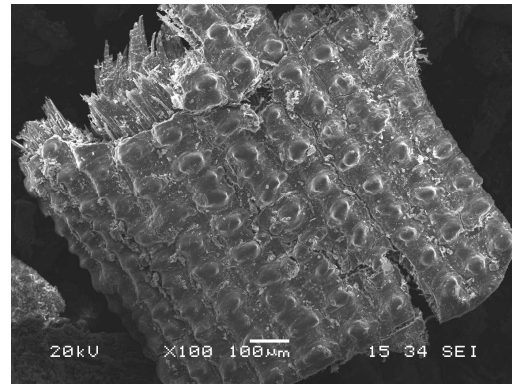
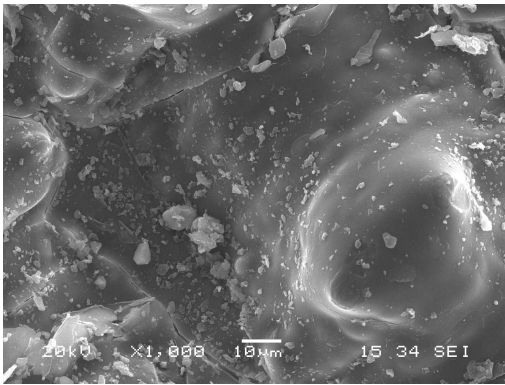
Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri (%)				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Diğer
% 90,49	0,78	0,08	0,05	8,6

6.3. SEM Görüntüleri

Şekil 6.1. (a), (b), (c), (d)' de pirinç kabuğunun SEM görüntüleri sırasıyla verilmiştir.



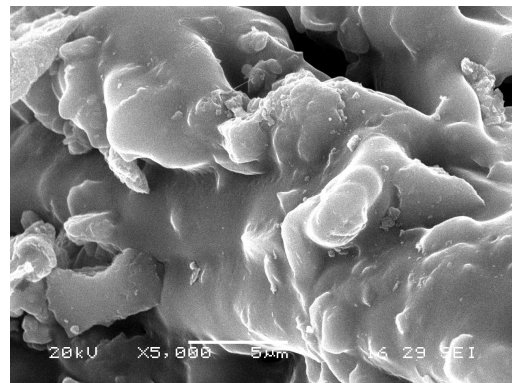
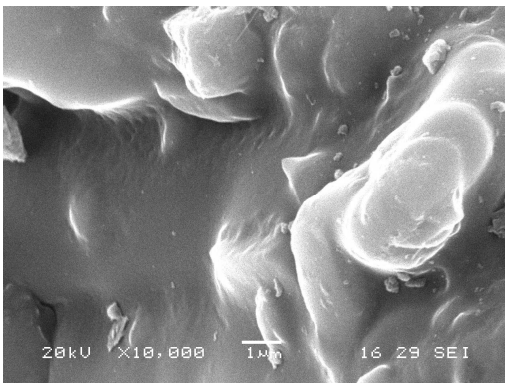
Şekil 6.1. (a) Pirinç kabuğunun SEM görüntüsü (1 μm) (b) Pirinç kabuğunun SEM görüntüsü (5 μm)



(c) Pirinç kabuğunun SEM görüntüsü (10 μm)

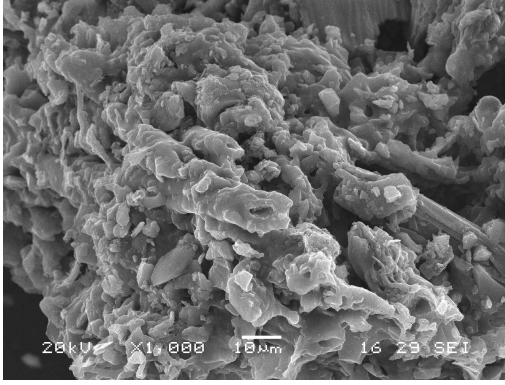
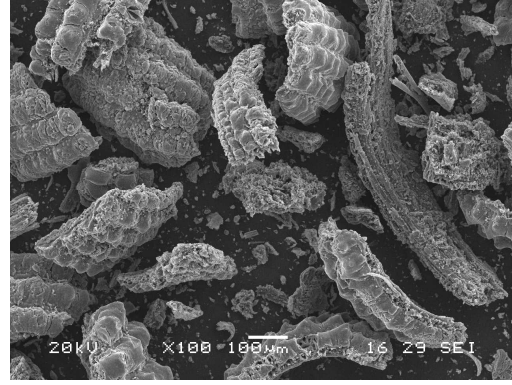
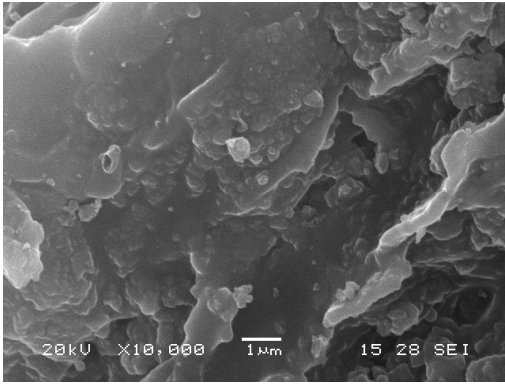
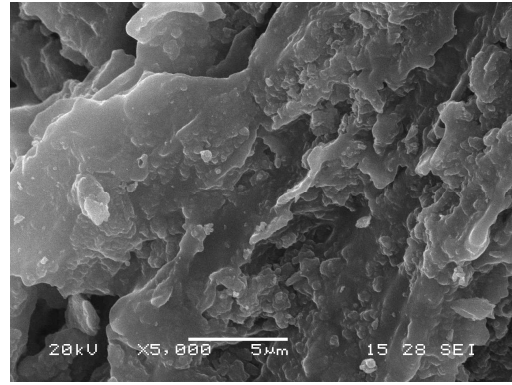
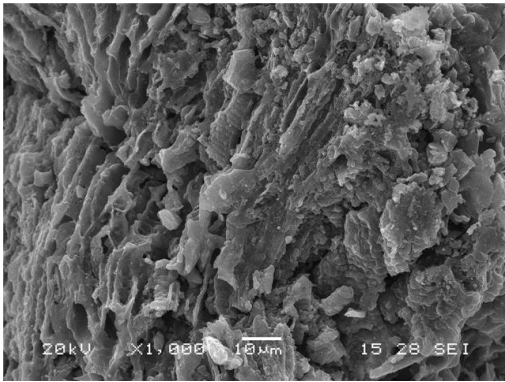
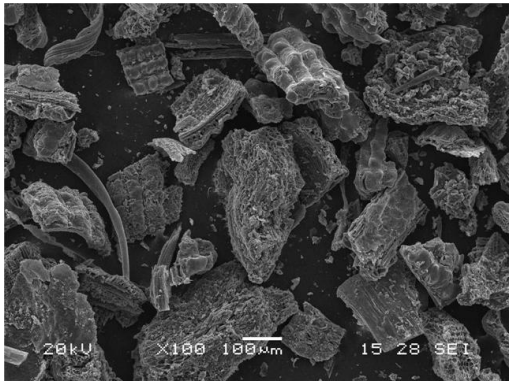
(d) Pirinç kabuğunun SEM görüntüsü (100 μm)

Şekil 6.2. (a), (b), (c), (d)' de pirinç kabuğunun en düşük emdirme oranında ZnCl_2 kullanarak aktivasyonundan sonra elde edilen 20/10 oranındaki aktif karbonun, Şekil 6.3. (a), (b), (c), (d)' de ise pirinç kabuğunun en yüksek emdirme oranında ZnCl_2 kullanarak aktivasyonundan sonra elde edilen 20/60 oranındaki aktif karbonun SEM fotoğraflarını göstermektedir.



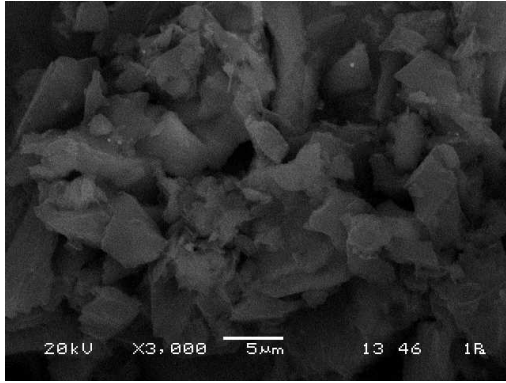
Şekil 6.2. (a) Aktif karbon (20/10) SEM (1 μm)

(b) Aktif karbon (20/10) SEM (5 μm)

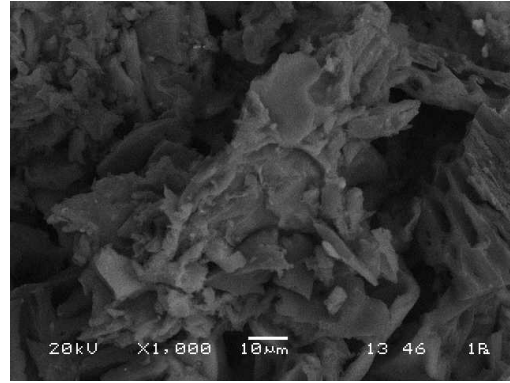
c) Aktif karbon (20/10) SEM (10 μm)d) Aktif karbon (20/10) SEM (100 μm)Şekil 6.3. (a) Aktif karbon (20/60) SEM (1 μm)(b) Aktif karbon (20/60) SEM (5 μm)(c) Aktif karbon (20/60) SEM (10 μm)(d) Aktif karbon (20/60) SEM (100 μm)

Şekil 6.1. (a), (b), (c), (d) SEM fotoğrafları incelendiğinde yüzeyin genel olarak gözenekli olmayan bir yapıda olduğunu görülmektedir. ZnCl_2 kullanılarak elde edilen aktif karbonların SEM fotoğrafları incelendiğinde ise yapıda oluşan farklılaşma görülmektedir. Aktive edilmiş karbonların dış yüzeylerinin girintili ve çıkıntılı bir yapıya sahip olduğu ve birçok oyukların oluştuğu görülmektedir.

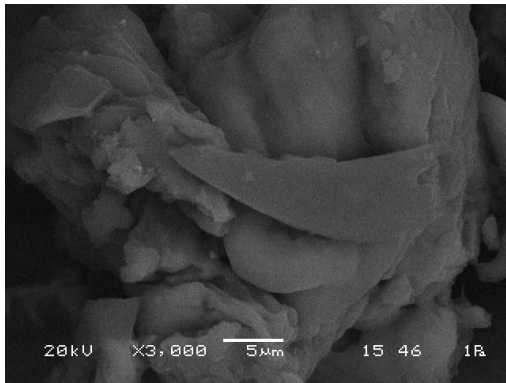
Şekil 6.4' den Şekil 6.8' e kadar 20/60 aktif karbon kullanılarak üretilen değişik oranlardaki PK/Zn karışımlarının SEM görüntüleri verilmiştir. Kullanılan $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ miktarı arttıkça aktif karbon yüzeyine tutunan çinko da artmıştır.



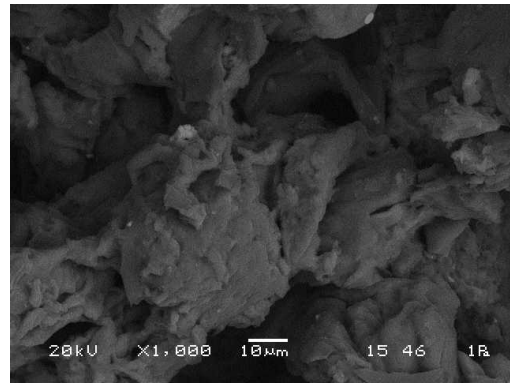
Şekil 6.4. (a) PK/Zn-1 karışımının SEM (5 μm)



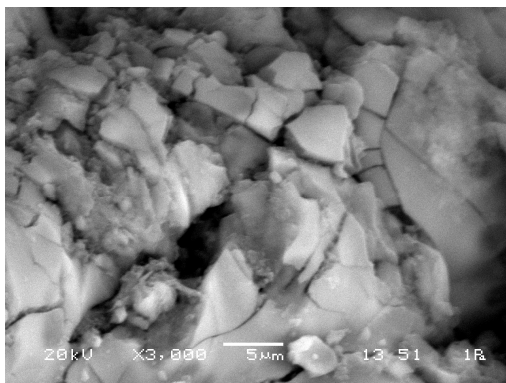
(b) PK/Zn-1 karışımının SEM (10 μm)



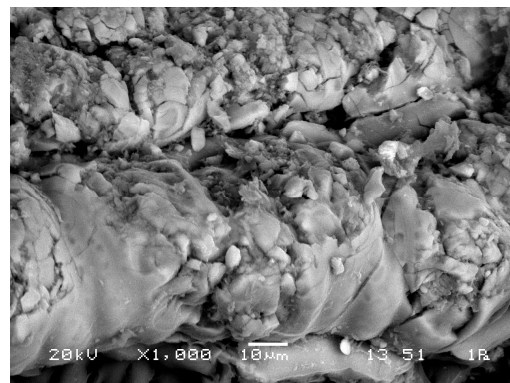
Şekil 6.5. (a) PK/Zn-2 karışımının SEM (5 μm)



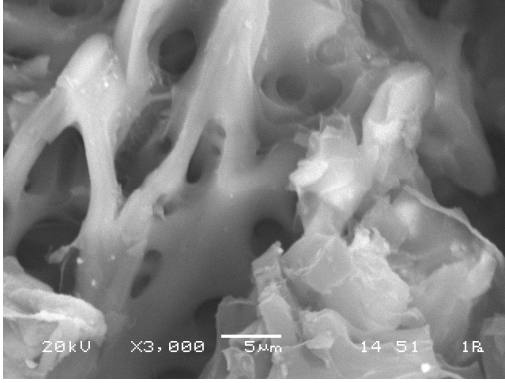
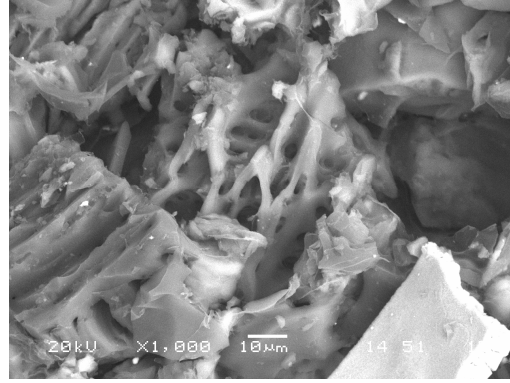
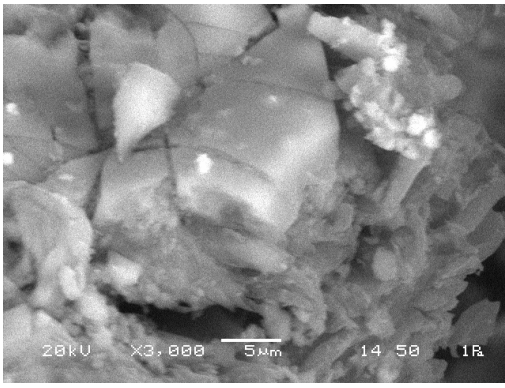
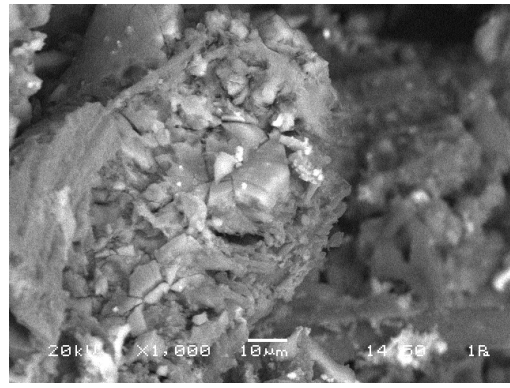
(b) PK/ Zn-2 karışımının SEM (10 μm)



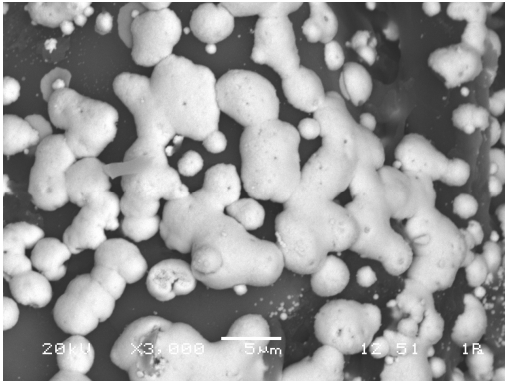
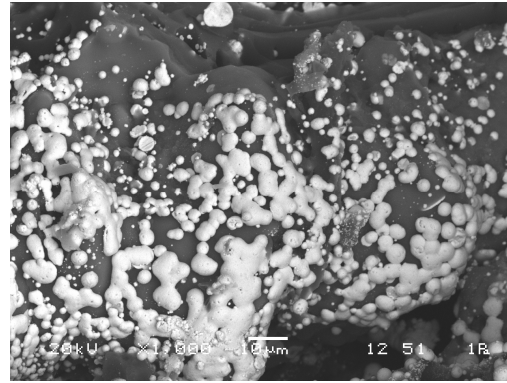
Şekil 6.6. (a) PK/ Zn-3 karışımının SEM (5 μm)



(b) PK/Zn-3 karışımının SEM (10 μm)

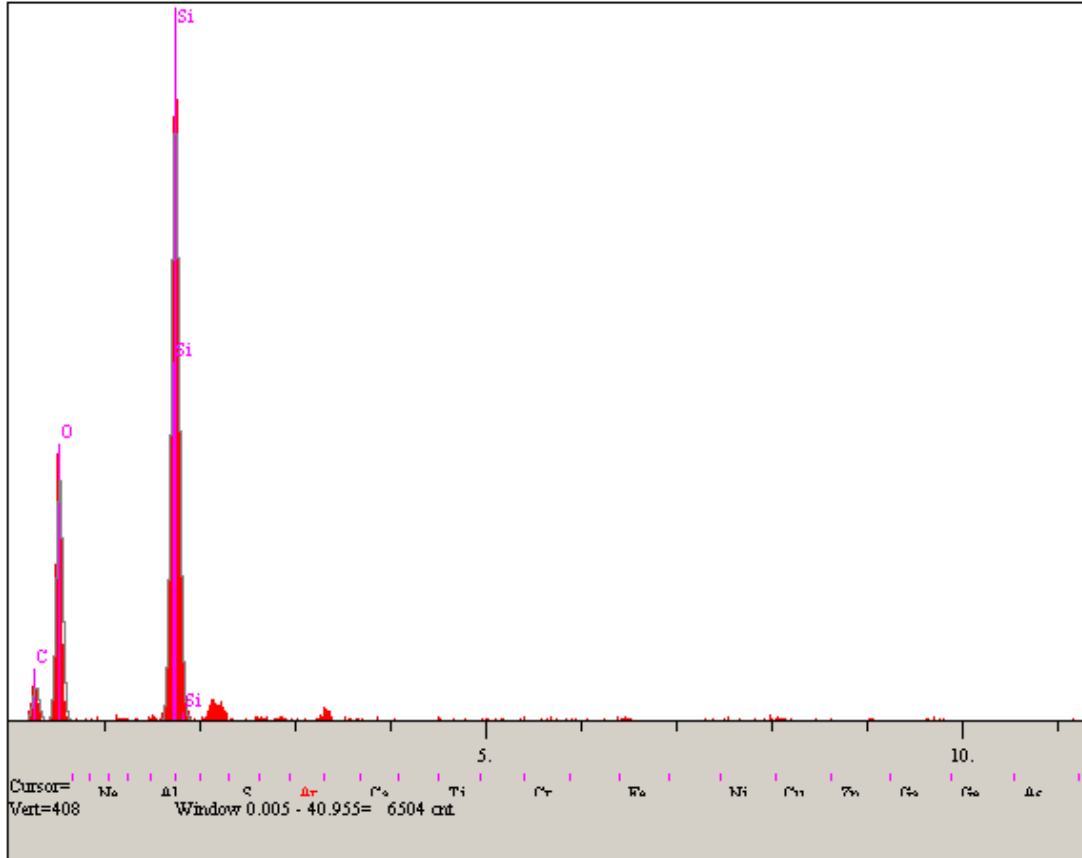
Şekil 6.7. (a) PK/ Zn-5 karışımının SEM (5 μm)(b) PK/Zn-5 karışımının SEM (10 μm)Şekil 6.8. (a) PK/ Zn-10 karışımının SEM (5 μm)(b) PK/Zn-10 karışımının SEM (10 μm)

Şekil 6.9.' da aktif karbona aynı miktarda $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve AgNO_3 ilave edilmiştir. Çinko ve gümüşün aktif karbon yüzeyine tutunması karşılaştırılmıştır. Gümüşün çinkoya oranla aktif karbon yüzeyine çok fazla tutunduğu SEM fotoğraflarında görülmüştür.

Şekil 6.9. (a) PK/ Zn-Ag-1 karışımının SEM (5 μm)(b) PK/Zn-Ag-1 karışımının SEM (10 μm)

6.4. EDS

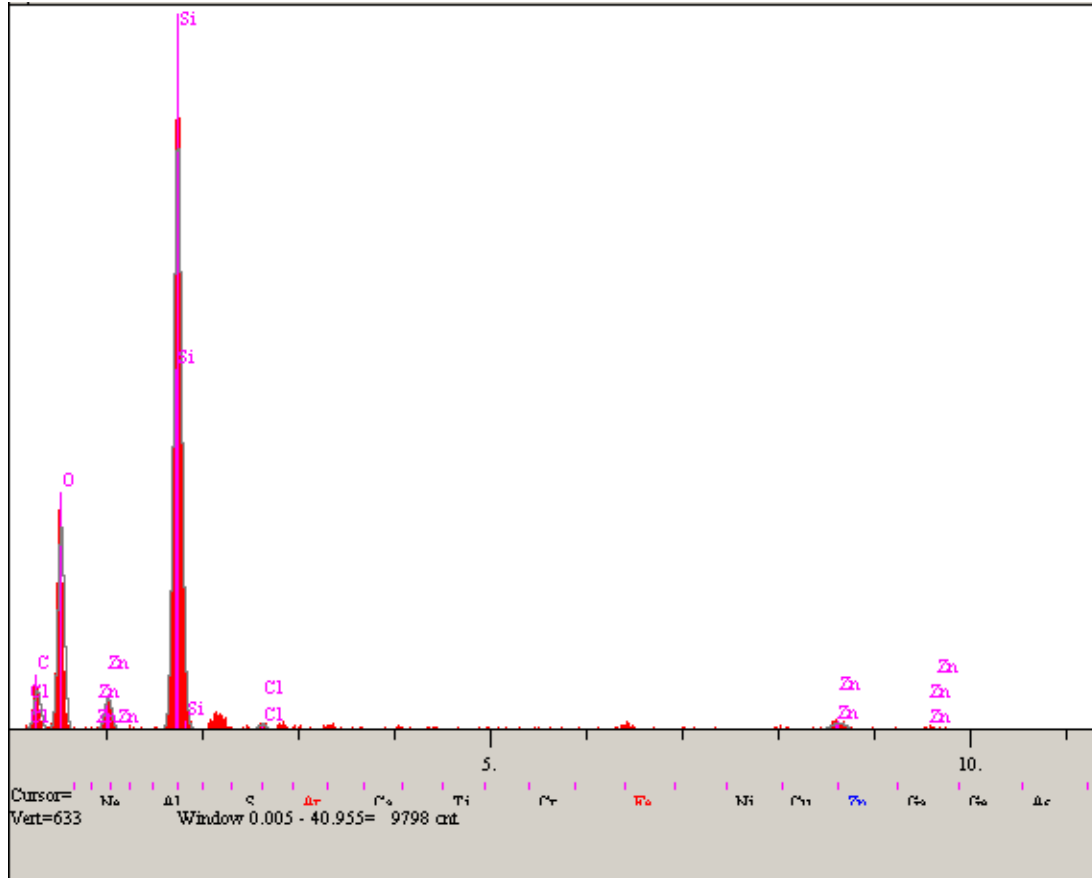
Şekil 6.10.' da pirinç kabuğunun EDS spektrumu verilmiştir. Spektrumda C, Si, O elementlerinden en yüksek pik yoğunluğunun Si elementine ait olduğu görülmektedir.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	K _a	18,08	2,688	28,88	wt.%	
O	K _a	117,58	6,856	52,53	wt.%	
Si	K _a	354,43	11,903	18,58	wt.%	
				100,000	wt.%	Total

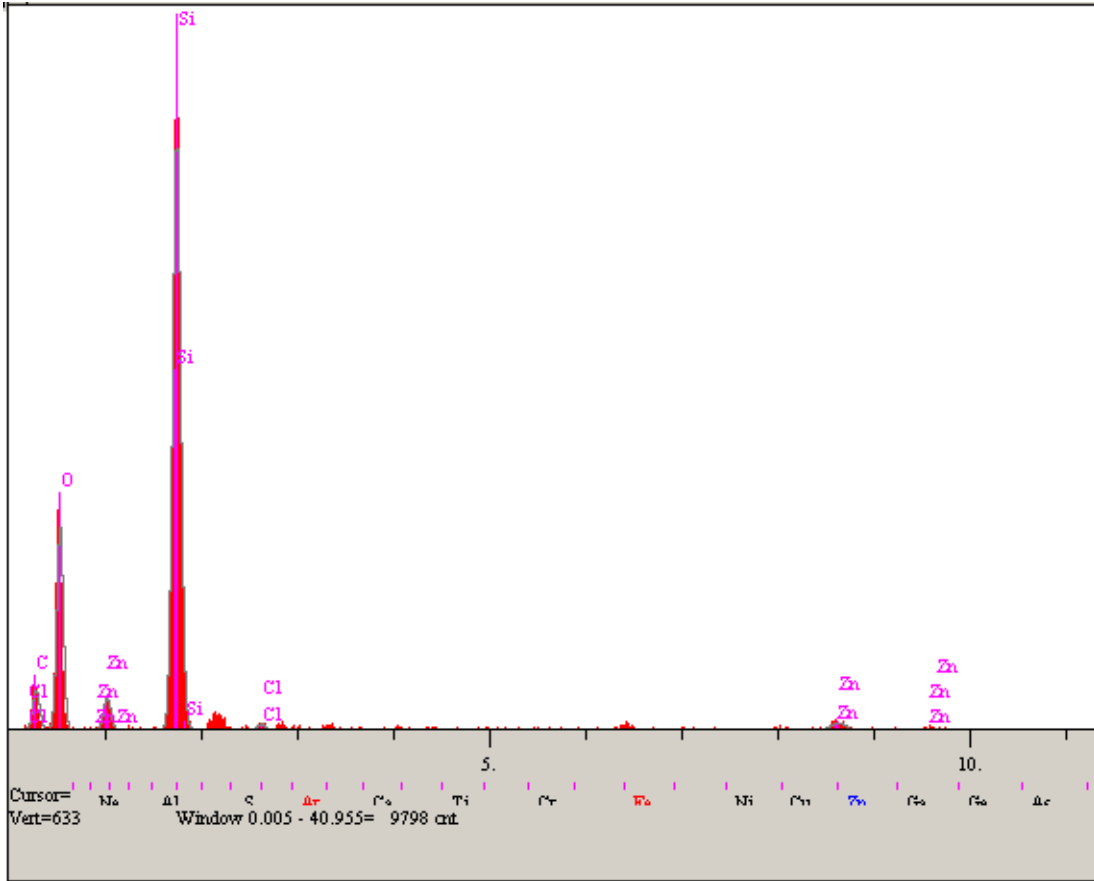
Şekil 6.10. Pirinç kabuğunun EDS spektrumu

Şekil 6.11.' de 20/10 emdirme oranı ile elde edilen aktif karbonun, Şekil 6.12' de 20/60 emdirme oranı ile elde edilen aktif karbonun EDS spektrumu verilmiştir. C, Si ve O elementleri dışında aktivasyondan kaynaklanan Zn ve Cl elementleri aktif karbonlara katılmıştır.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	K _a	31,60	3,55	32,43	wt. %	
O	K _a	152,35	7,80	46,85	wt. %	
Si	K _a	537,73	14,66	18,13	wt. %	
Cl	K _a	6,05	1,5 5	0,24	wt. %	
Zn	K _a	12,09	2,19	2,33	wt. %	
				100,000	wt. %	Total

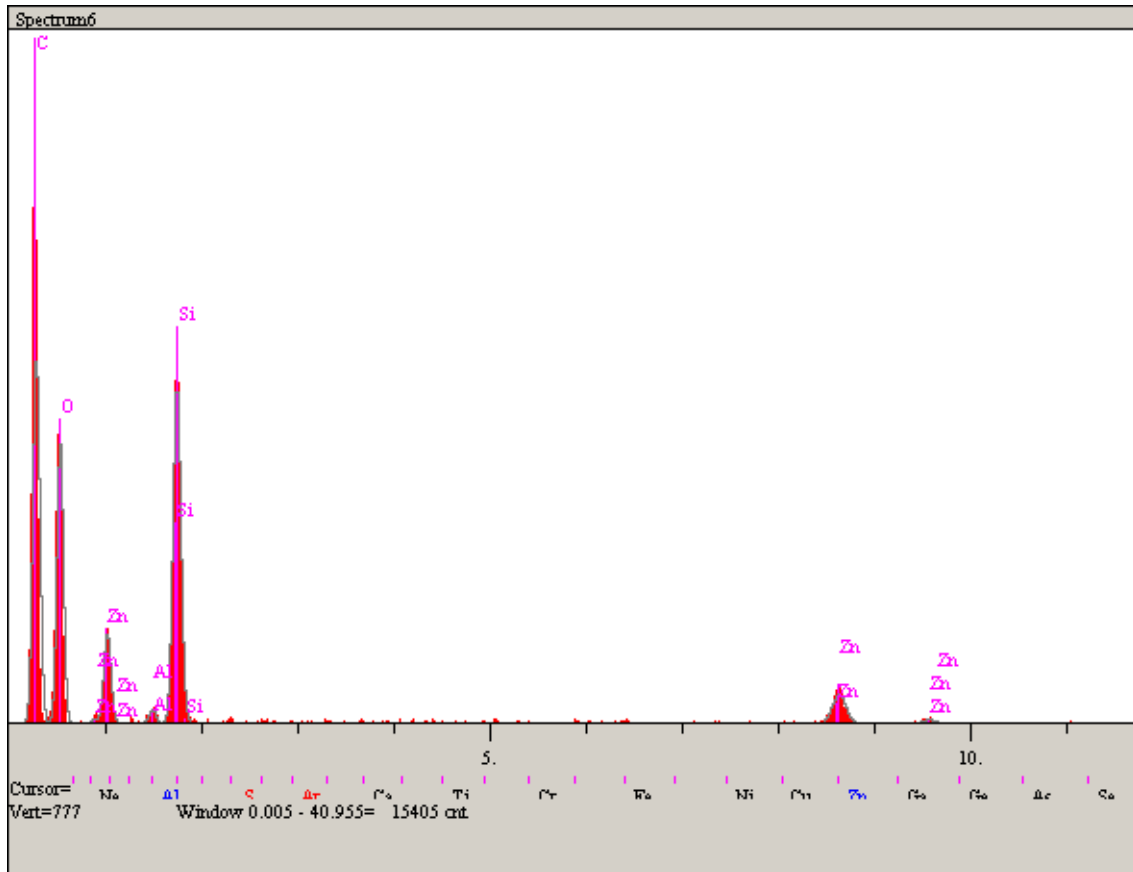
Şekil 6.11. 20/10 Aktif karbonun EDS spektrumu



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	K _a	169,18	8,22	69,03	wt. %	
O	K _a	48,58	4,40	23,15	wt. %	
Si	K _a	271,26	10,41	7,15	wt. %	
Cl	K _a	8,26	1,81	0,25	wt. %	
Zn	K _a	2,48	0,99	0,40	wt. %	
				100,000	wt. %	Total

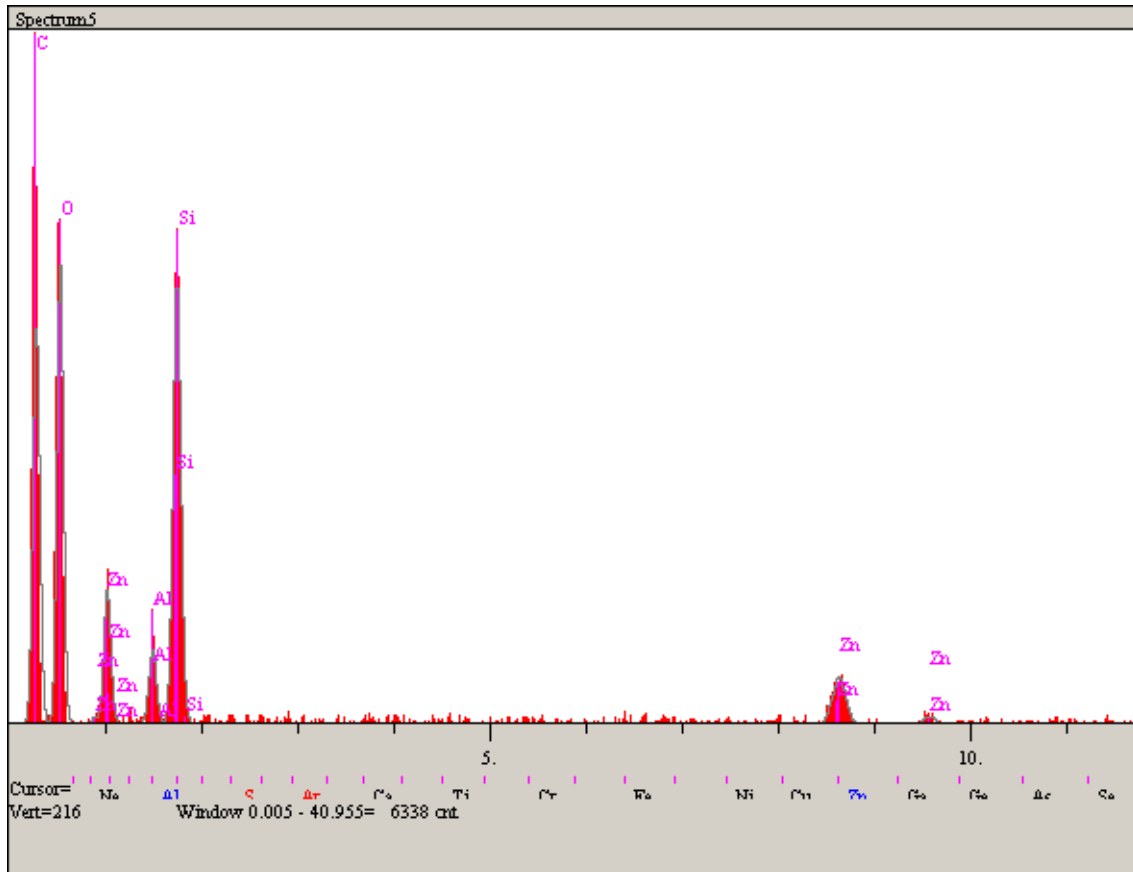
Şekil 6.12. 20/60 Aktif karbonun EDS spektrumu

Şekil 6.13-17' de PK/Zn karışımlarının EDS spektrumları verilmiştir. İlave edilen çinko miktarı arttıkça aktif karbona tutunan çinko doğru orantılı olarak artmıştır.



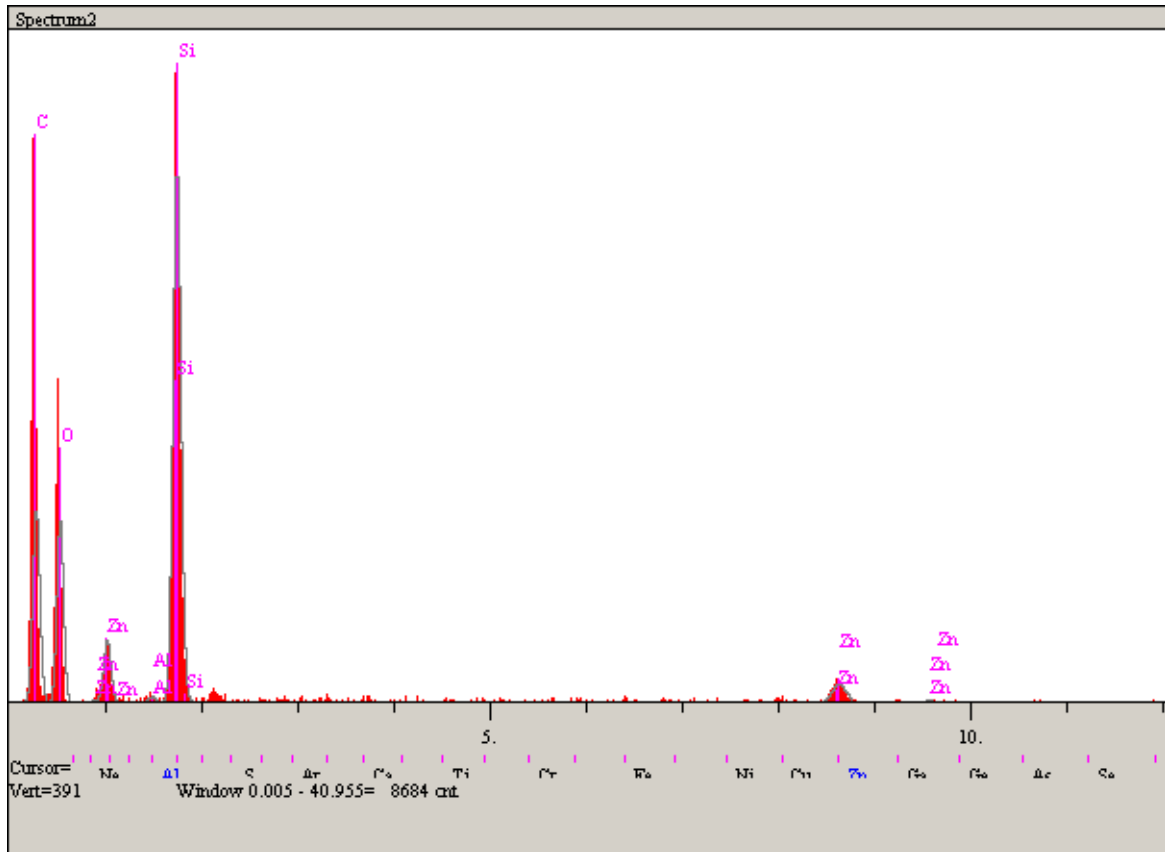
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	K _a	188,94	6,14	55,75	wt. %	
O	K _a	134,87	5,19	36,25	wt. %	
Al	K _a	7,79	1,24	0,19	wt. %	
Si	K _a	197,34	6,28	4,23	wt. %	
Zn	K _a	29,43	2,42	3,57	wt. %	
				100,000	wt. %	Total

Şekil 6.13. PK/Zn-1 karışımının EDS spektrumu



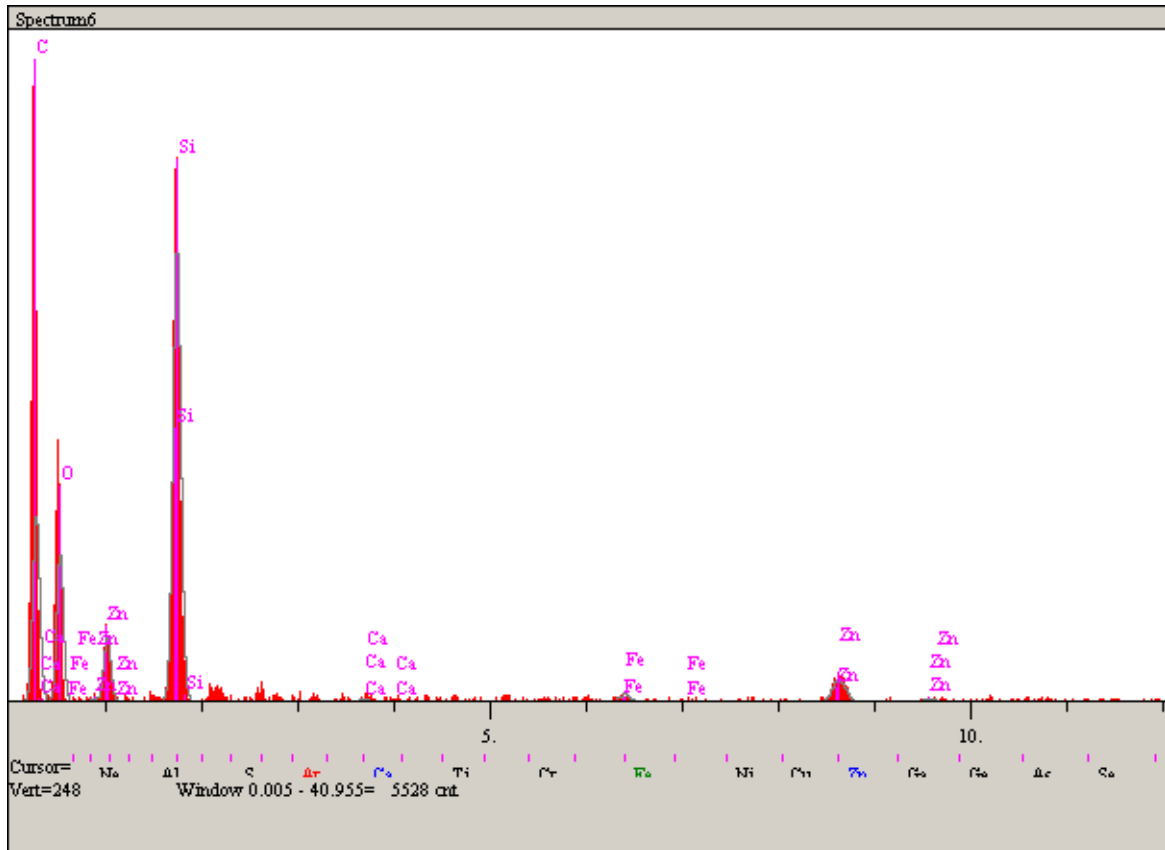
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	K _a	114,63	6,77	50,15	wt.%	
O	K _a	123,08	7,01	40,52	wt.%	
Al	K _a	22,71	3,01	0,78	wt.%	
Si	K _a	144,08	7,59	4,32	wt.%	
Zn	K _a	25,51	3,19	4,21	wt.%	
				100,000	wt.%	Total

Şekil 6.14. PK/Zn-2 karışımının EDS spektrumu



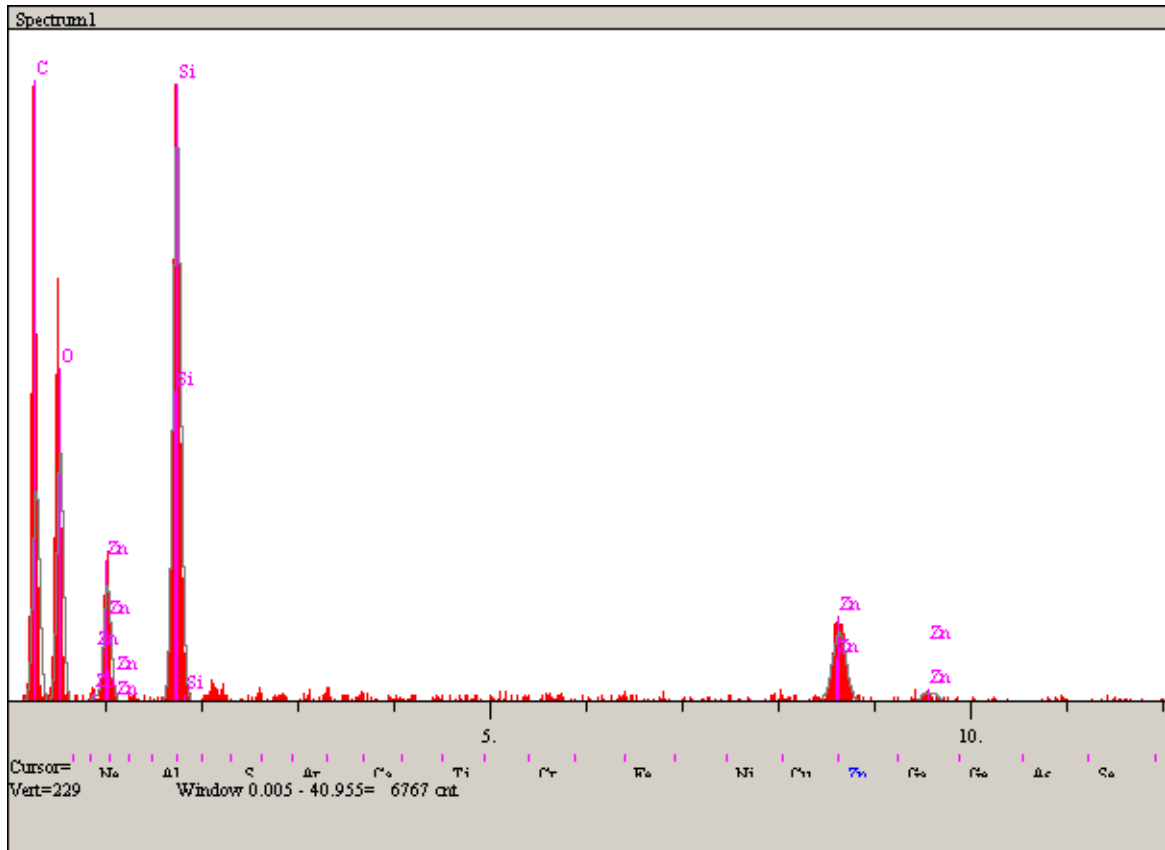
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	K _a	103,30	6,42	43,74	wt. %	
O	K _a	90,69	6,02	33,51	wt. %	
Al	K _a	3,55	1,19	0,21	wt. %	
Si	K _a	324,52	11,39	17,47	wt. %	
Zn	K _a	20,05	2,83	5,05	wt. %	
				100,000	wt. %	Total

Şekil 6.15. PK/Zn-3 karışımının EDS spektrumu



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	K _a	63,56	5,04	45,32	wt.%	
O	K _a	46,99	4,33	30,75	wt.%	
Si	K _a	176,43	8,39	16,62	wt.%	
Ca	K _a	1,73	0,83	0,18	wt.%	
Fe	K _a	3,90	1,24	0,78	wt.%	
Zn	K _a	14,56	2,41	6,32	wt.%	
				100,000	wt.%	Total

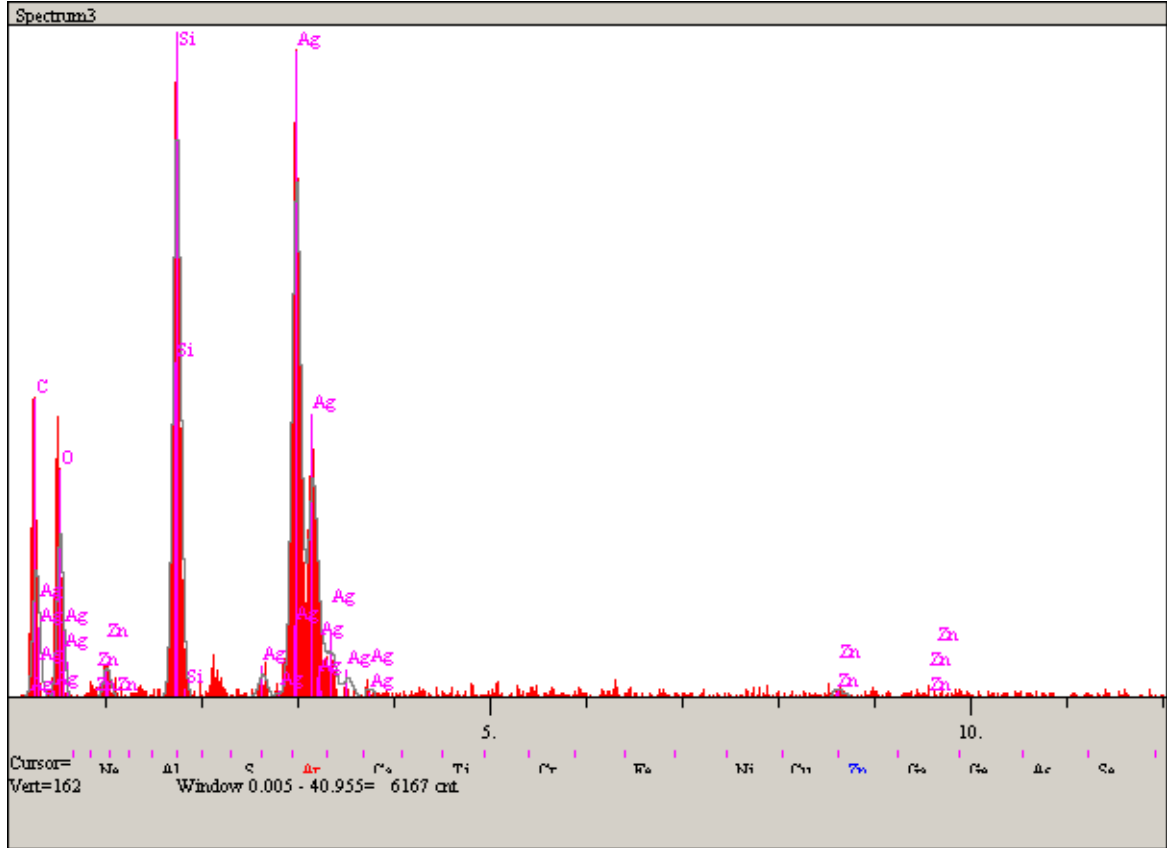
Şekil 6.16. PK/Zn-5 karışımının EDS spektrumu



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	K _a	66,98	5,17	38,91	wt.%	
O	K _a	73,30	5,41	31,90	wt.%	
Si	K _a	200,84	8,95	15,57	wt.%	
Zn	K _a	41,83	4,08	13,60	wt.%	
				100,000	wt.%	Total

Şekil 6.17. PK/Zn-10 karışımının EDS spektrumu

Şekil 6.18’ de PK/Zn-Ag karışımının EDS spektrumu verilmiştir. Aynı miktarda $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve $AgNO_3$ kullanılmış, aktif karbon yüzeyine tutunan Zn ve Ag miktarı karşılaştırılmıştır.

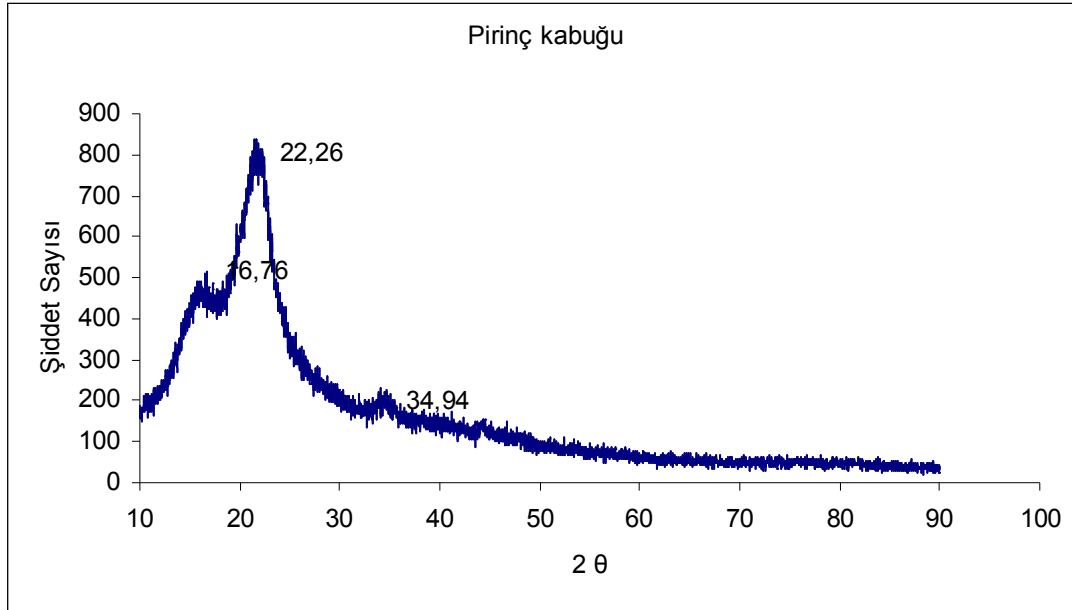


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	K _a	28,63	3,38	17,93	wt.%	
O	K _a	33,91	3,68	11,71	wt.%	
Si	K _a	143,38	7,57	18,26	wt.%	
Zn	K _a	3,27	1,14	1,64	wt.%	
Ag	L _a	149,65	7,73	50,44	wt.%	
				100,000	wt.%	Total

Şekil 6.18. PK/Zn-Ag-1 karışımının EDS spektrumu

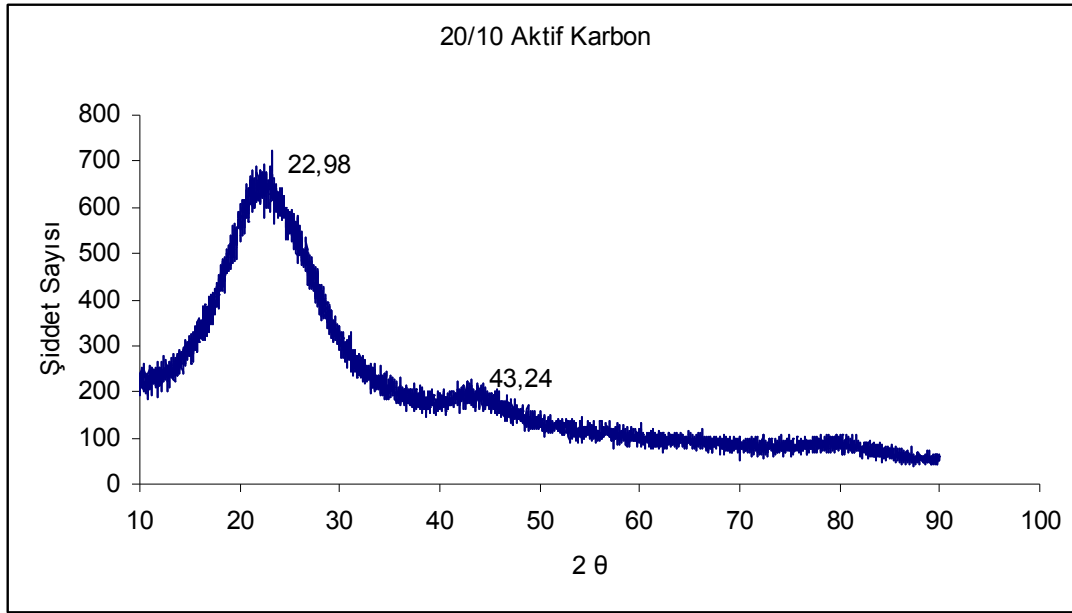
6.5. XRD

Şekil 6.19.' da pirinç kabuğunun XRD sonucunu göstermektedir. Pirinç kabuğu $22,26^\circ$ de şiddetli, $16,76^\circ$ ve $34,94^\circ$ de zayıf pikler göstermiştir. Silikanın karakteristik geniş piki $2\theta = 25,5^\circ$ gözlenmiştir [42].

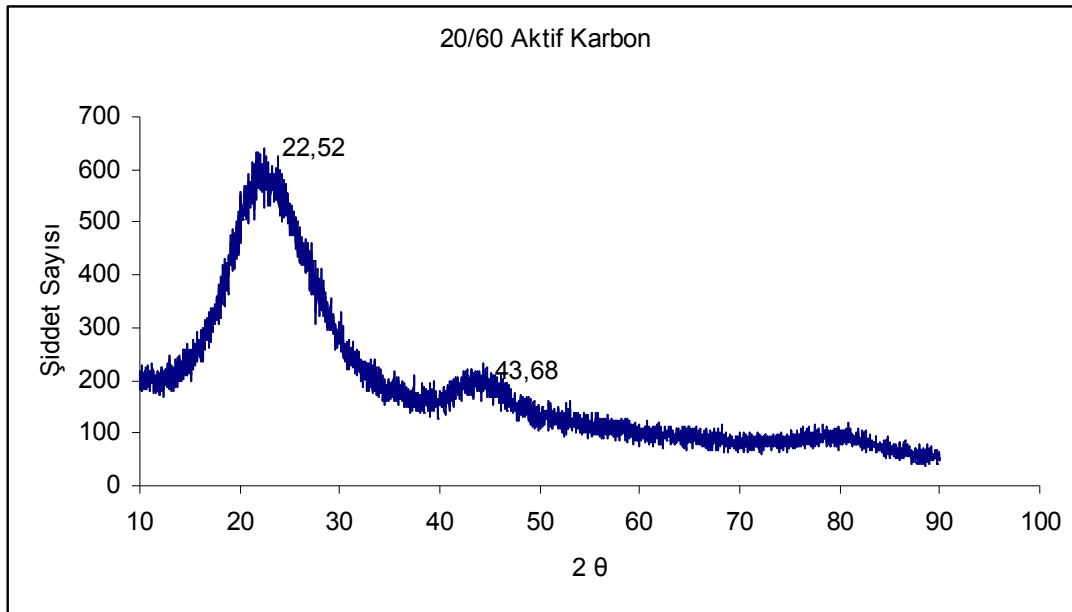


Şekil 6.19. Pirinç kabuğunun XRD spektrumu

Şekil 6.20. $ZnCl_2$ ile 20/10 oranında emdirme sonucunda elde edilen aktif karbonun, Şekil 6.21. ise $ZnCl_2$ ile 20/60 oranında emdirme sonucunda elde edilen aktif karbonun XRD sonucunu göstermektedir. Her iki aktif karbonda da 22° ve 43° de zayıf difraksiyon pikleri görülmüştür.

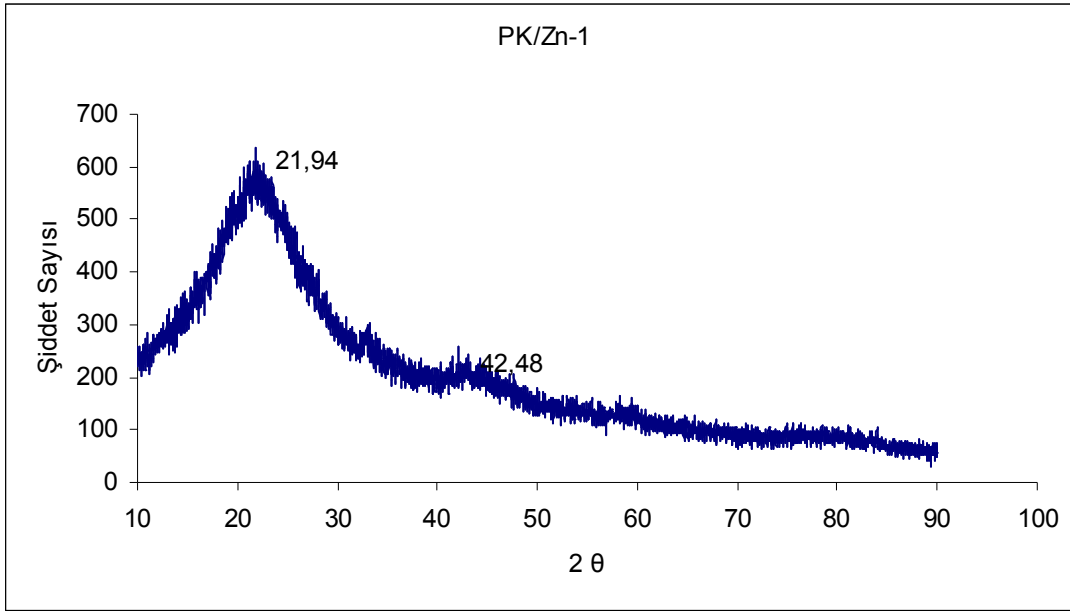


Şekil 6.20. 20/10 Aktif karbonun XRD spektrumu

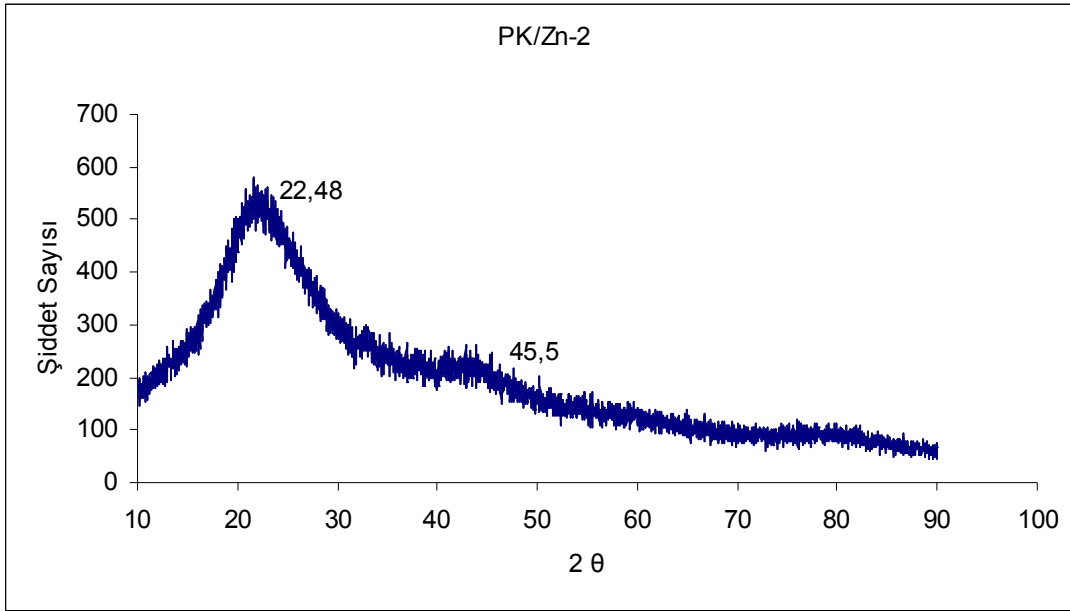


Şekil 6.21. 20/60 Aktif karbonun XRD spektrumu

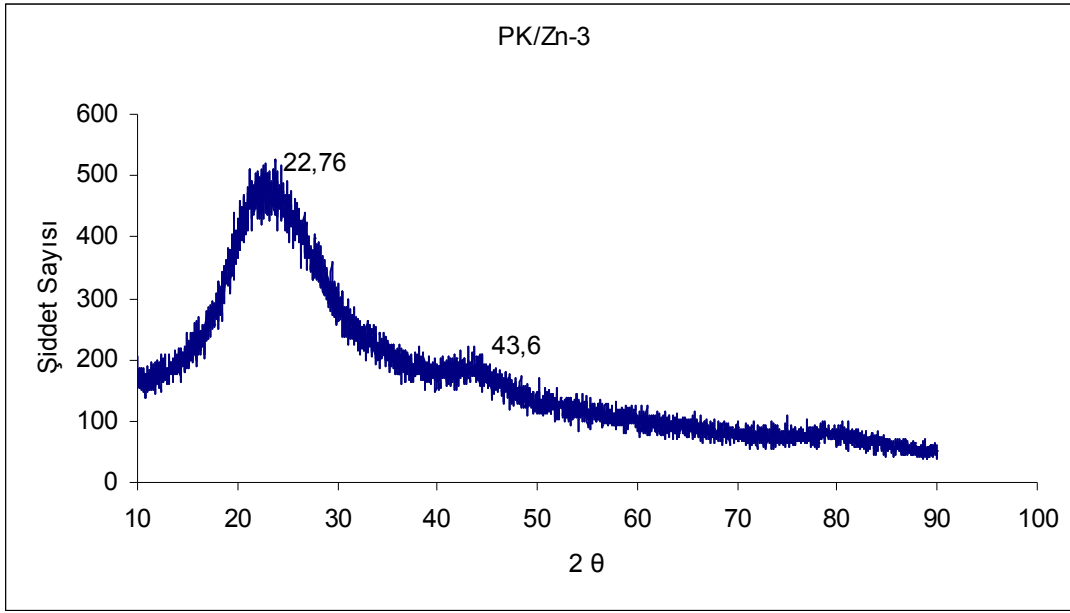
Şekil 6.22-26' da PK/Zn karışımlarının XRD spektrumları verilmiştir. Bu karışımlarda 2θ derecesinde $20,5^\circ$, $25,8^\circ$, $33,7^\circ$ de beklenen karakteristik çinko difraksiyon pikine rastlanmamıştır [43]. PK/Zn karışımlarının her biri amorfür. Yeni bir faz oluşumuna rastlanmamıştır.



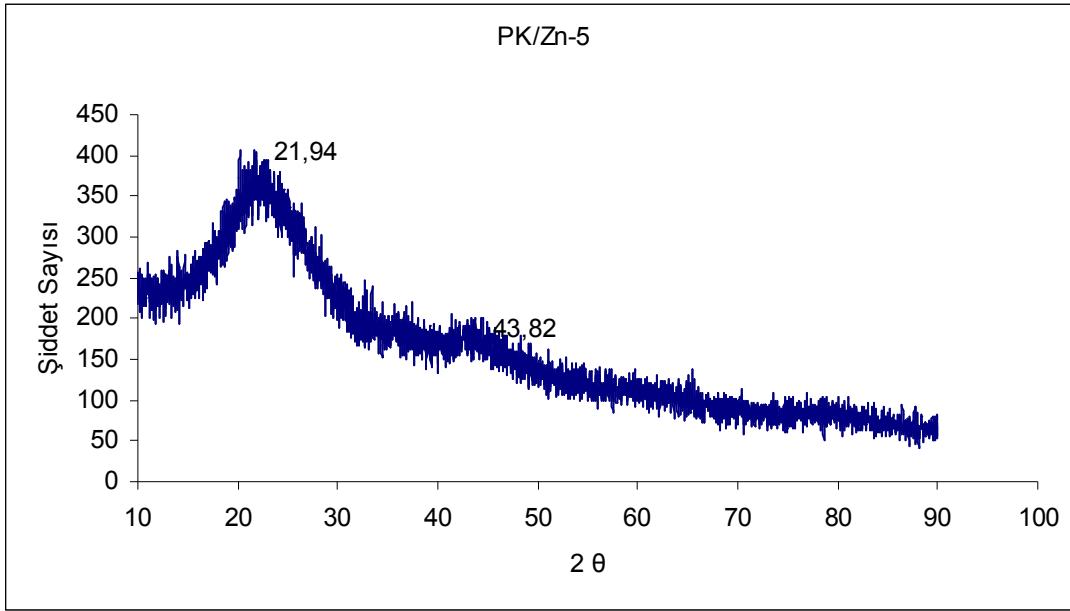
Şekil 6.22. PK/Zn-1 karışımının XRD spektrumu



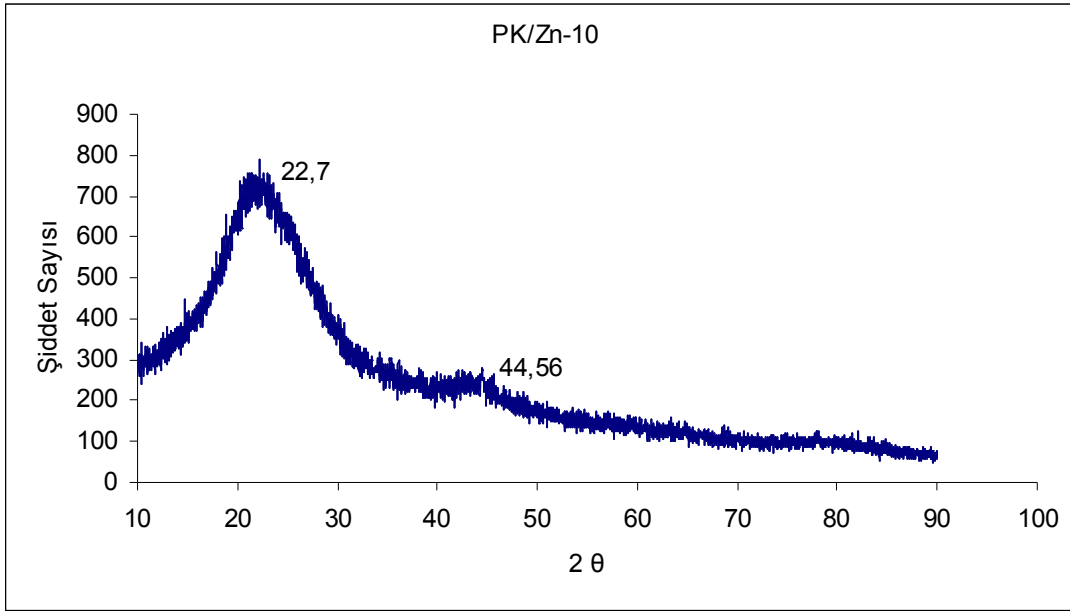
Şekil 6.23. PK/Zn-2 karışımının XRD spektrumu



Şekil 6.24. PK/Zn-3 karışımının XRD spektrumu

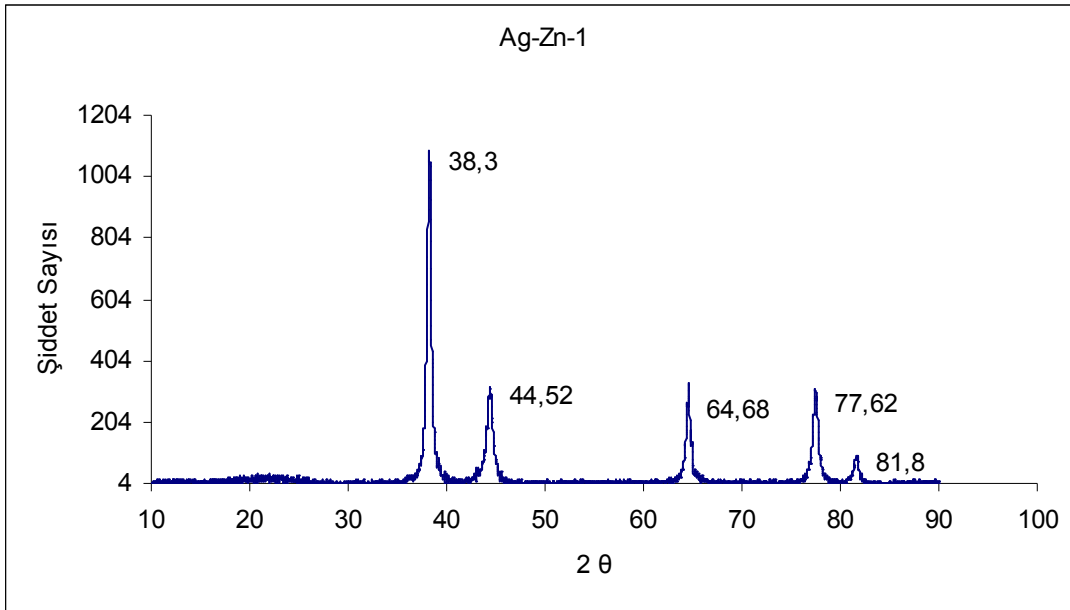


Şekil 6.25. PK/Zn-5 karışımının XRD spektrumu



Şekil 6.26. PK/Zn-10 karışımının XRD spektrumu

Şekil 6.27.' de PK/Zn-Ag karışımının XRD spektrumu verilmiştir. Gümüşün 2 θ derecesinde 38.1°, 44.3°, 64.5° ve 77.5° de görülen dört pik Bragg yansımada (111), (200), (220), ve (311) eşleşmektedir [44]. Buda yüzey merkezli kübik gümüş kristalini göstermektedir.

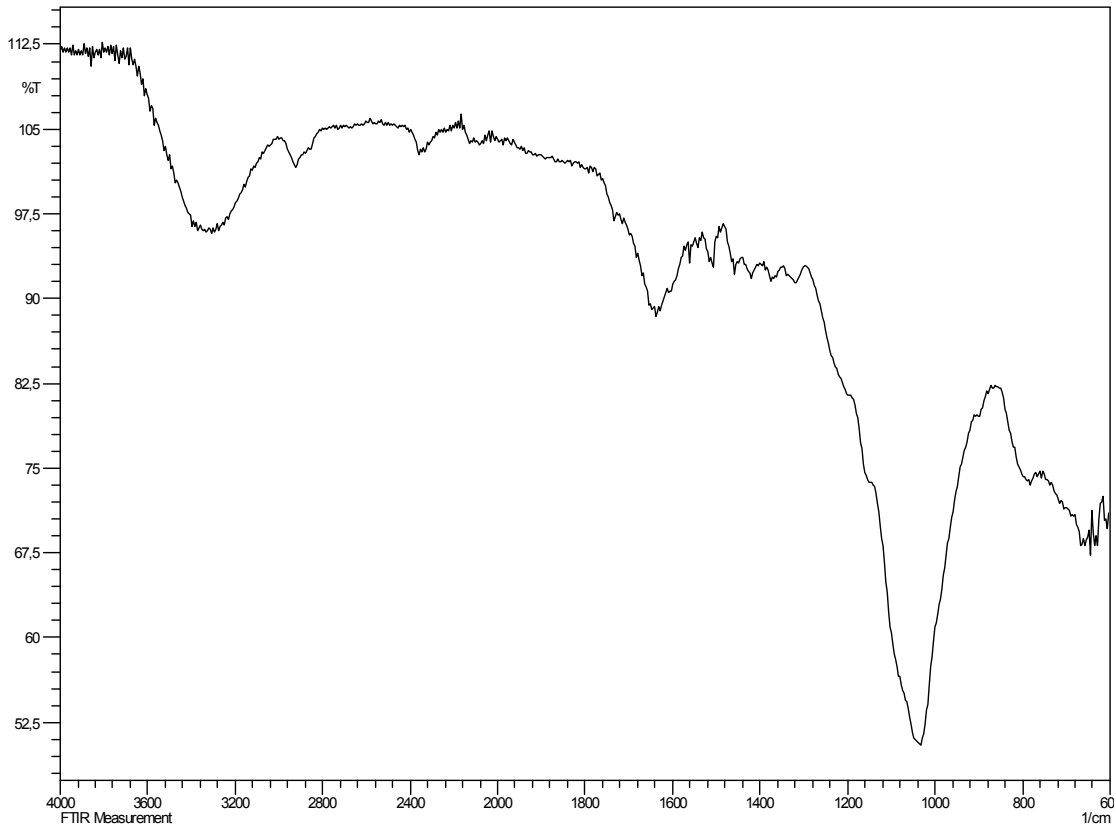


Şekil 6.27. PK/Zn-Ag-1 karışımının XRD spektrumu

6.6. FTIR

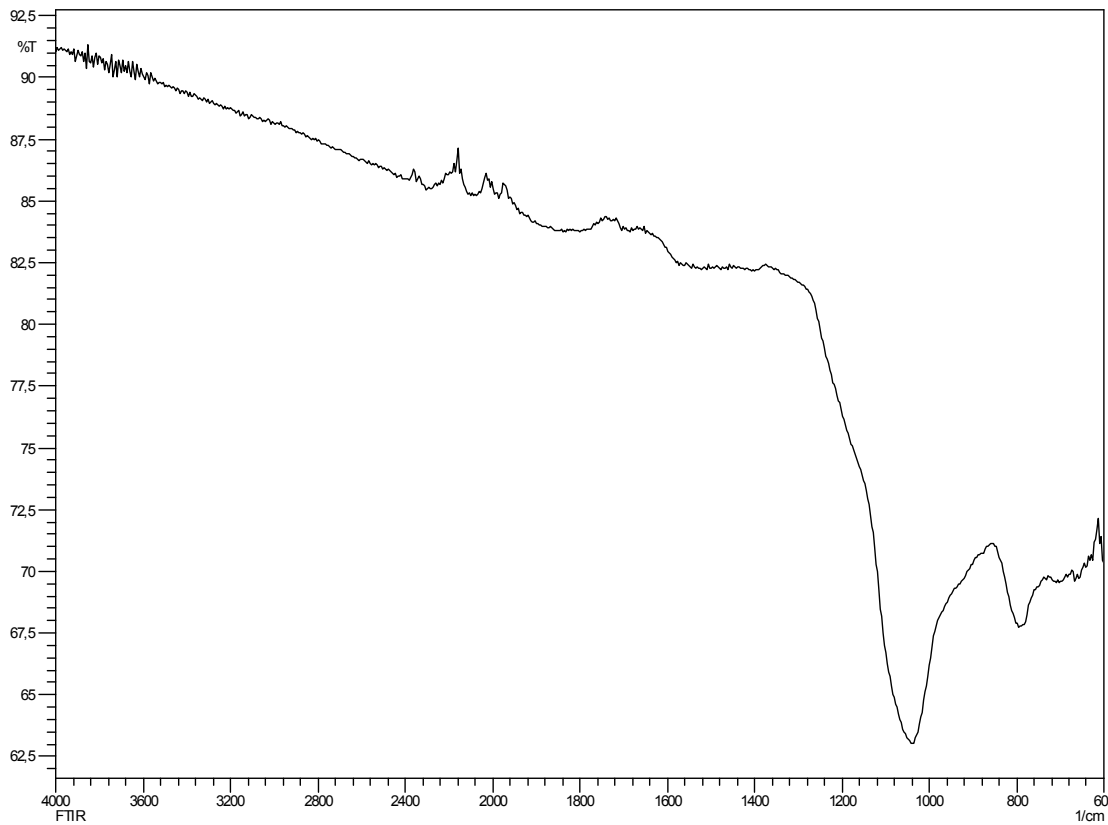
Aktif karbon üretmek amacıyla belirli aşamalardan ve süreçlerden geçirilen pirinç kabuğunun, üretilen aktif karbonların ve aktif karbonlara çinko bağlanması ile oluşan karışımların bu aşama ve süreçlerde meydana gelen yapısal değişimlerini belirlemek amacıyla FTIR analizleri yapılmıştır. Şekil 6.28.' de pirinç kabuğu FTIR spektrumu, Şekil 6.29' da (20/10) emdirme oranı, Şekil 6.30.' da ise (20/60) emdirme oranı ile elde edilen aktif karbonların FTIR spektrumları verilmiştir.

Pirinç kabuğunda $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ ' de görülen geniş ve yaygın $-OH$ pikleri alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını; $2950-2800\text{ cm}^{-1}$ ' de görülen asimetrik ve simetrik C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. $1750-1600\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen piklerin aromatik yapılarda bulunan C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden, $1480-1360\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pikler C-H bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

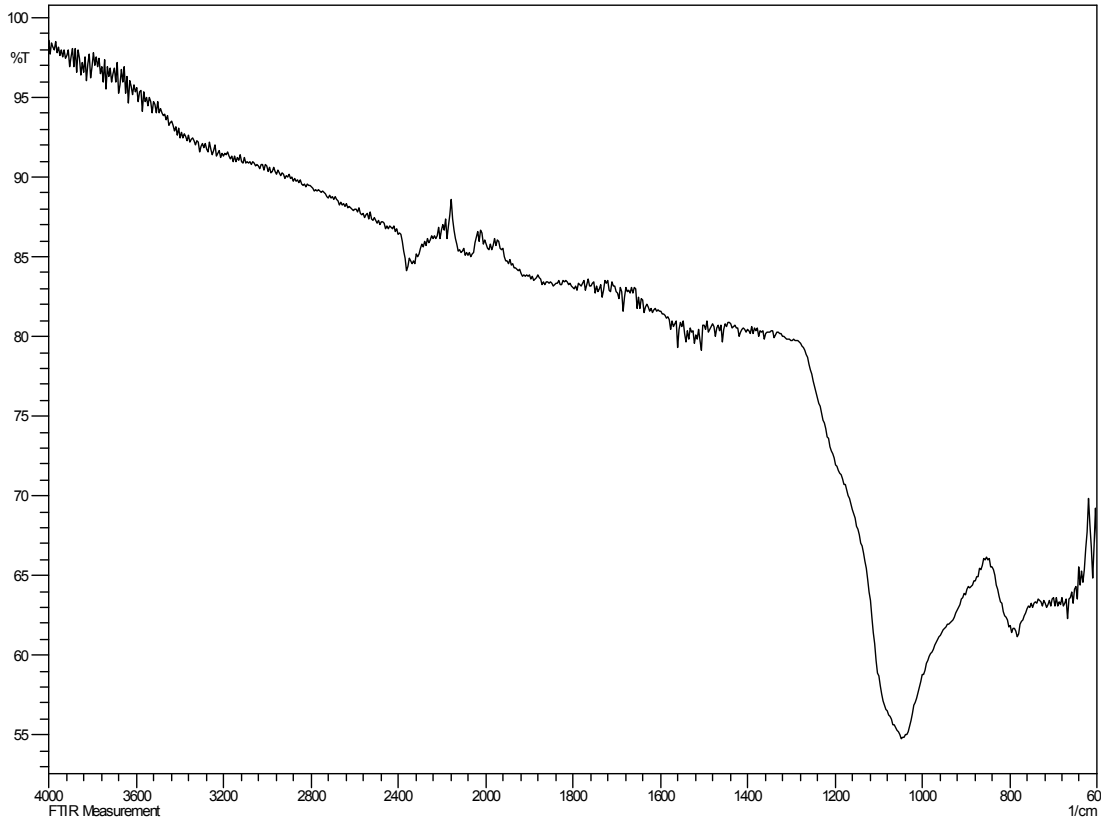


Şekil 6.28. Pirinç kabuğunun FTIR spektrumu

3400-3300 cm^{-1} arasında görülen O-H titreşim bandına üretilen aktif karbonlarda rastlanmamaktadır. Karbonizasyon ile birlikte hammaddede bulunan oksijenin uzaklaştırıldığı ve aromatik yapıların kırılarak karbon ağırlıklı bir katı ürünün geriye kaldığı düşünülürse bu beklenen bir sonuçtur. Bu azalmanın nedenini hammaddede bulunan fenolik veya alkolik grupların karbonizasyon sırasında yok olması nedeniyledir. Aktif karbonların spektrumları birbirine benzer titreşim bantlarına sahip olduğu görülmektedir. 2300 cm^{-1} civarlarında görülen zayıf pikler genellikle simetrik veya simetrik olmayan alifatik titreşim bantlarının varlığını göstermektedir. 1750 cm^{-1} civarlarında gözlenen yayvan titreşim bandı aromatik C=C'dan kaynaklanmaktadır. 1550 cm^{-1} civarlarında görülen zayıf bandlar ise aromatik C=C titreşimlerine ait olduğu söylenebilir [21].

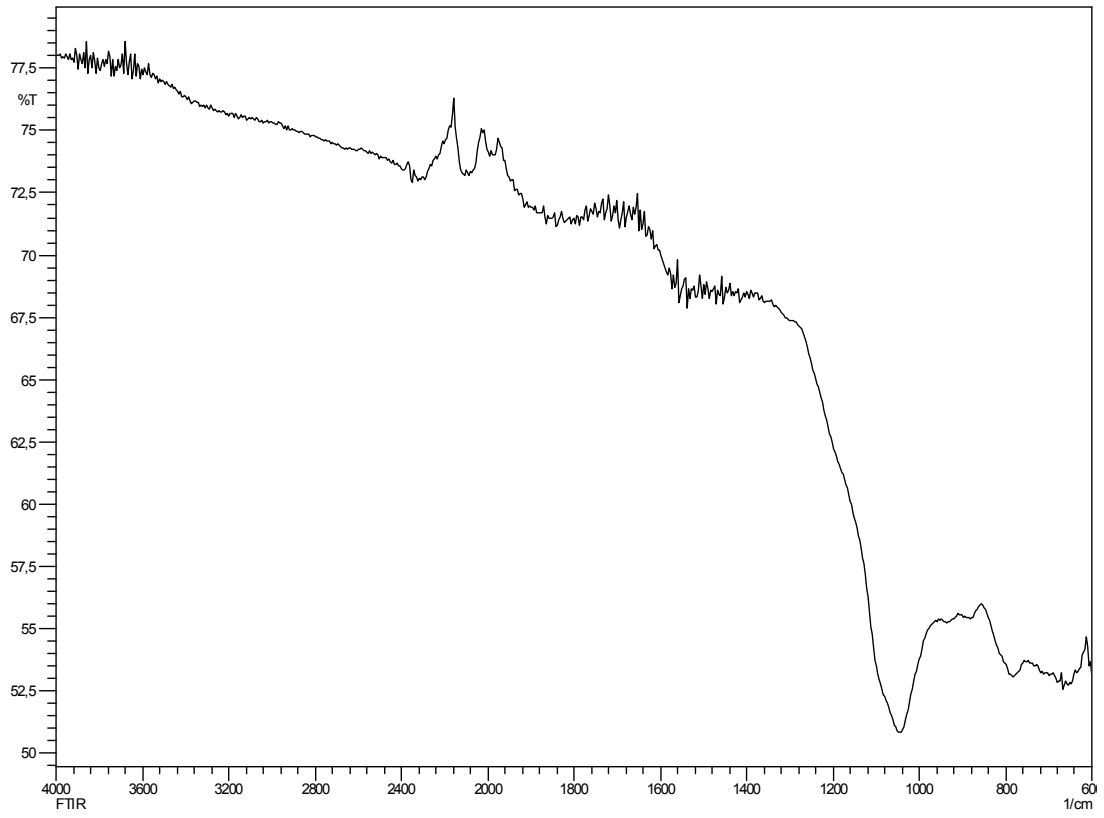


Şekil 6.29. 20/10 Aktif karbonun FTIR spektrumu

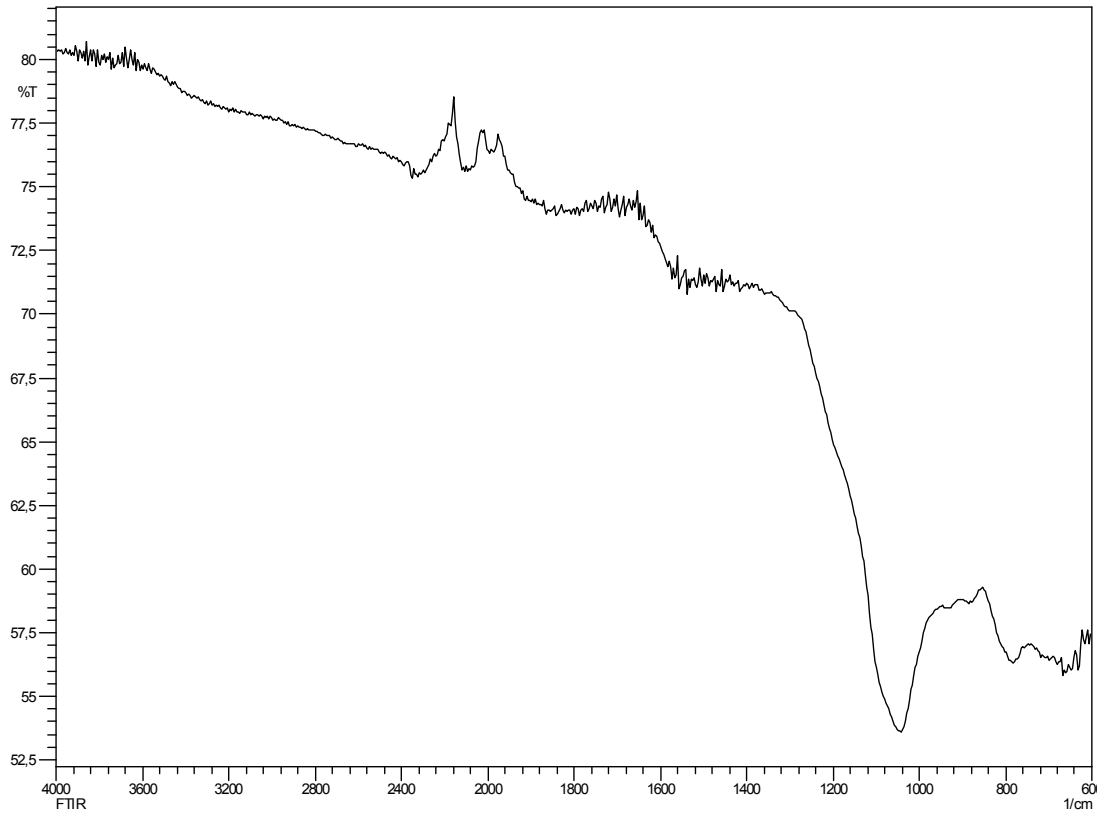


Şekil 6.30. 20/60 Aktif karbonun FTIR spektrumu

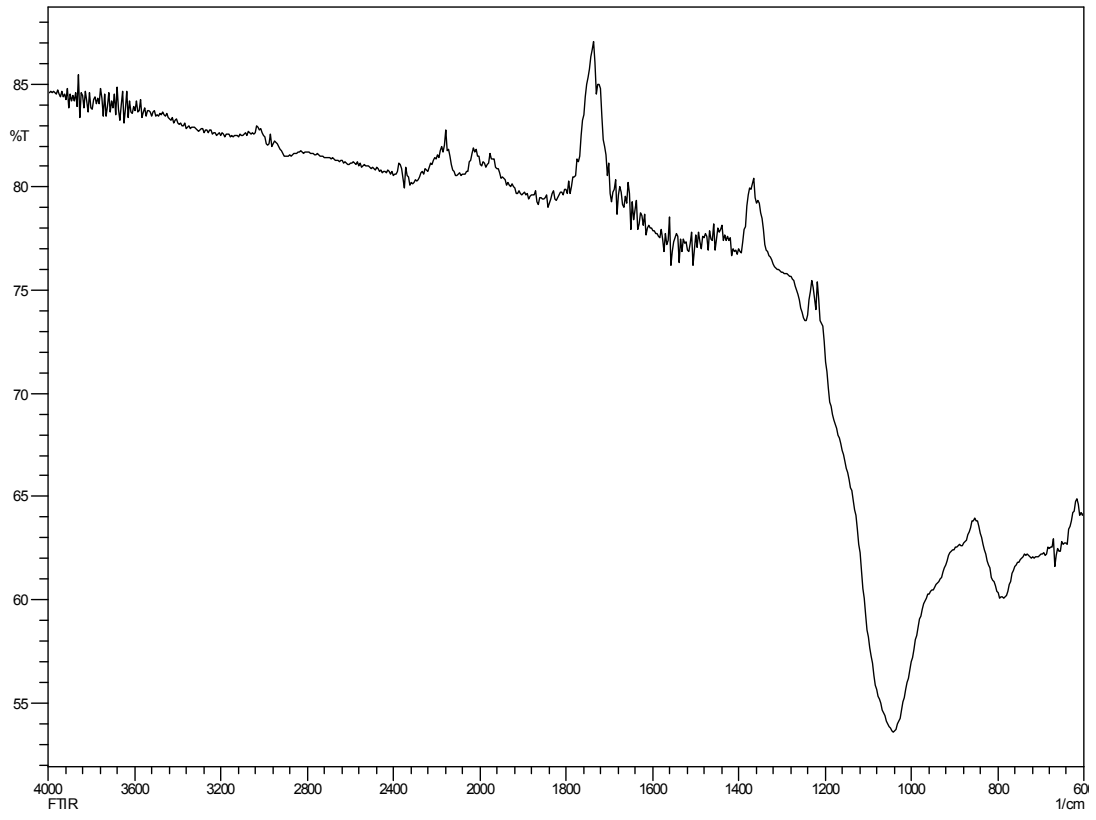
Şekil 6. 37-45' te PK/Zn ve PK/Zn-Ag karışımlarının FTIR spektrumlarını göstermektedir. Yaklaşık 1096 cm^{-1} deki bant Si-O-Si asimetrik gerilmesinden, 801 ve 469 cm^{-1} bantlar ise , Si-H simetrik gerilme ve bükülme titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir [45].



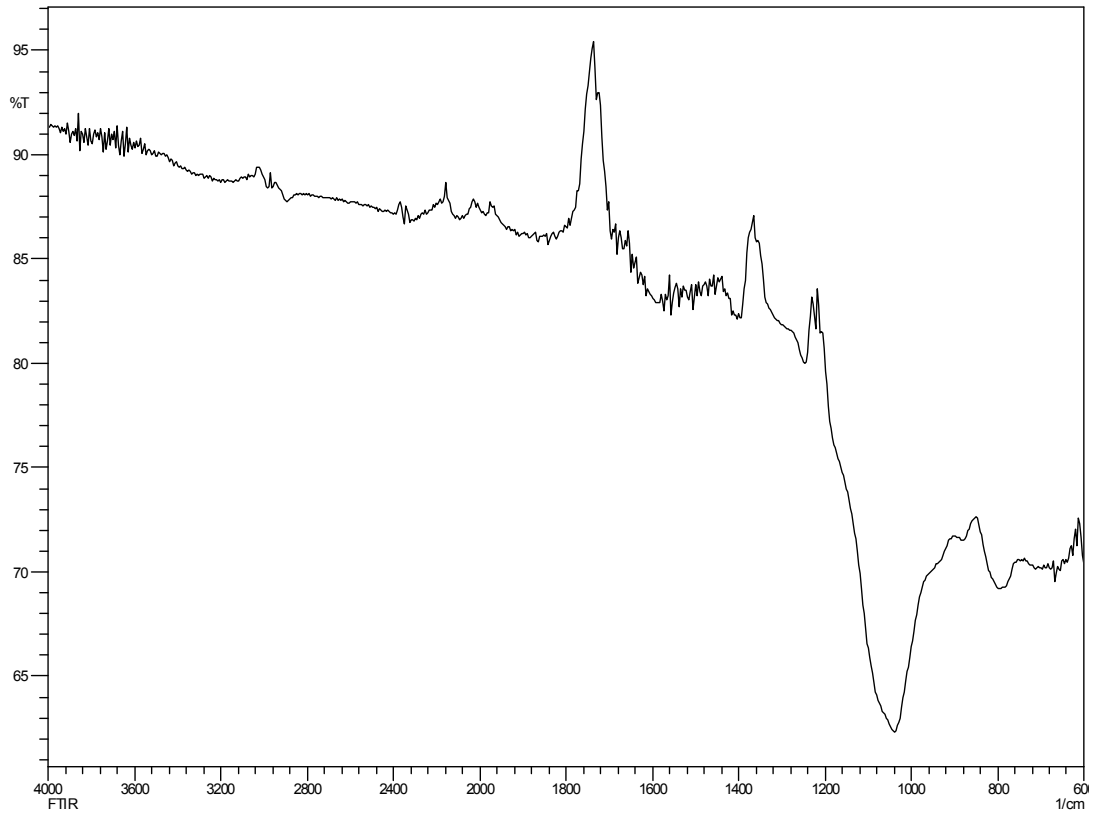
Şekil 6.31. PK/Zn-1 karışımının FTIR spektrumu



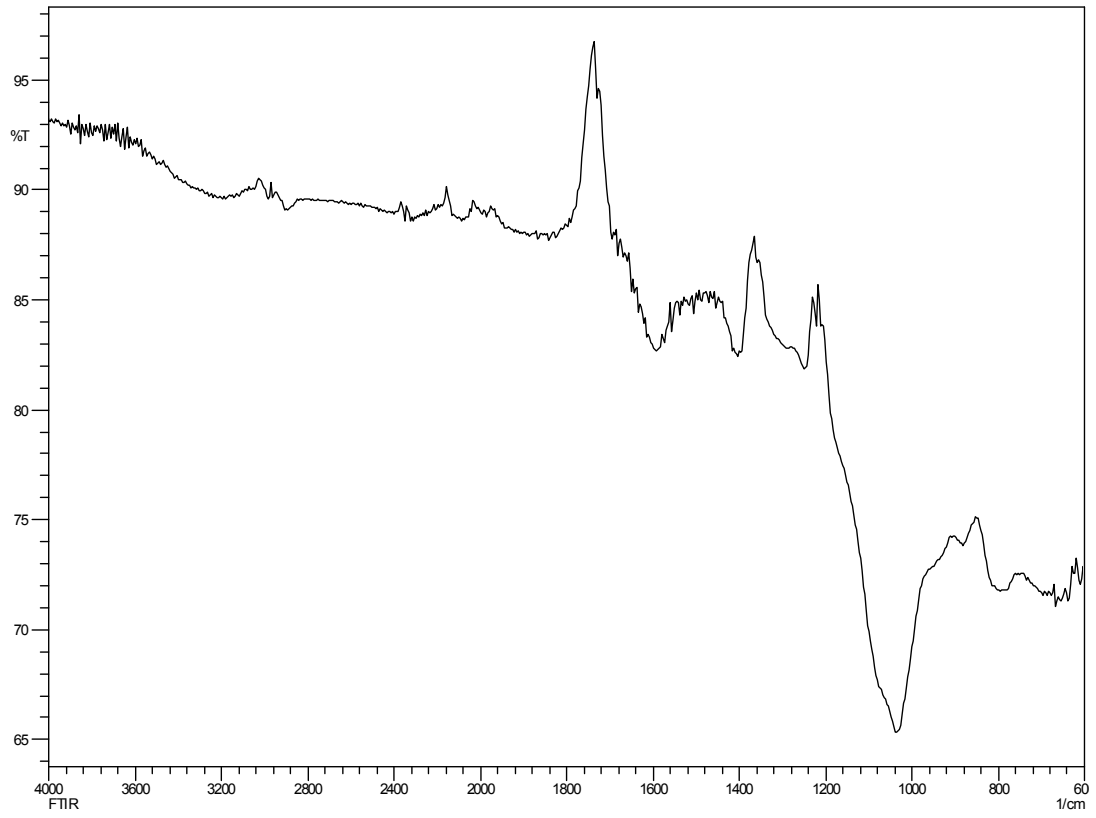
Şekil 6.32. PK/Zn-2 karışımının FTIR spektrumu



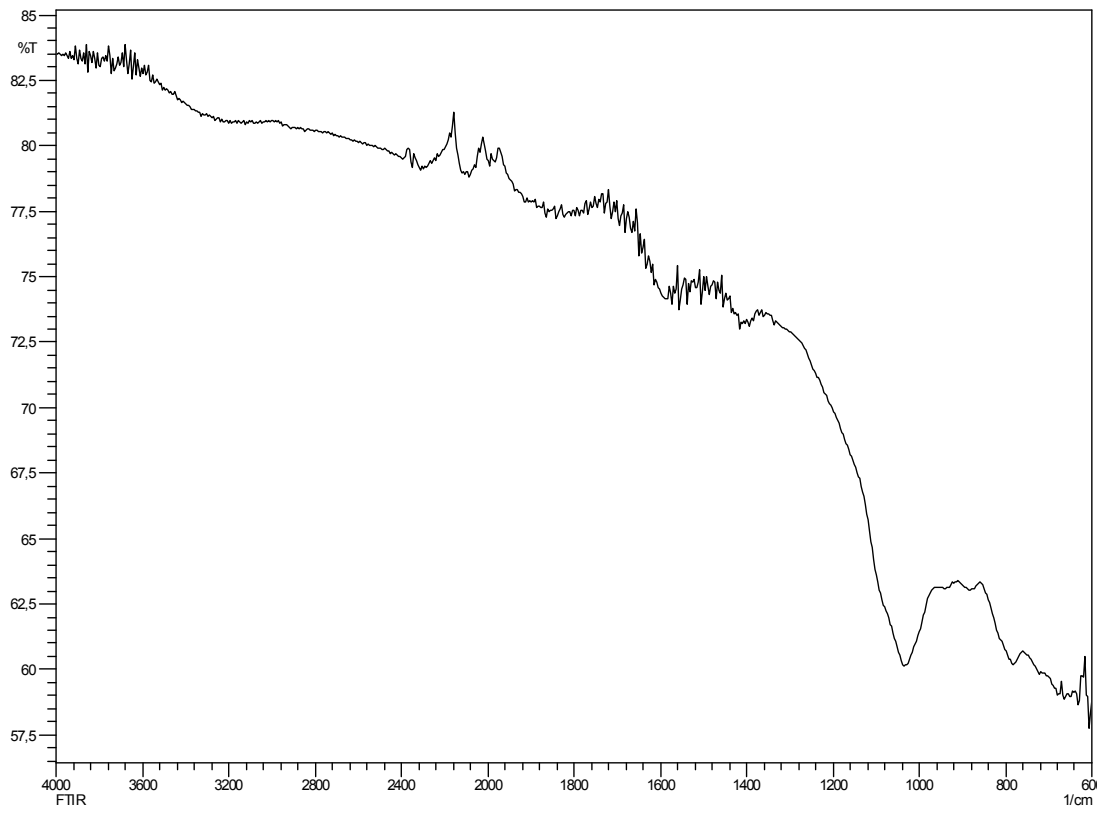
Şekil 6.33. PK/Zn-3 karışımının FTIR spektrumu



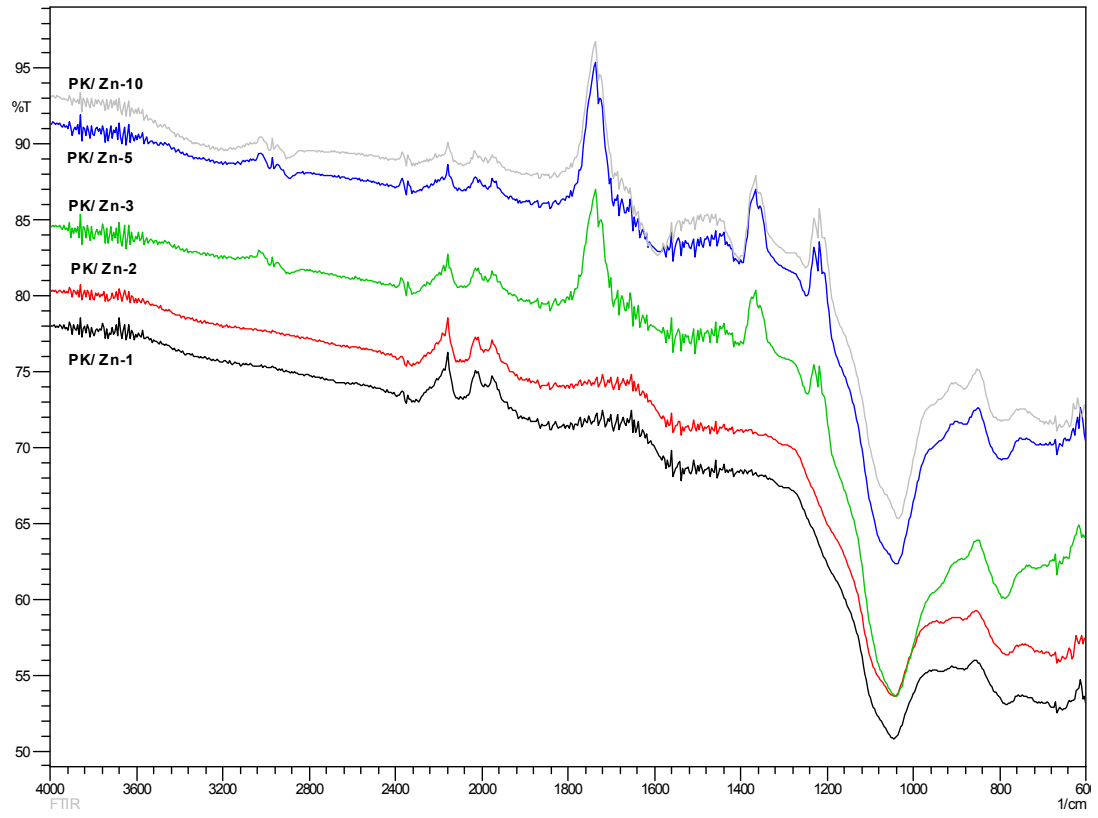
Şekil 6.34. PK/Zn-5 karışımının FTIR spektrumu



Şekil 6.35. PK/Zn-10 karışımının FTIR spektrumu



Şekil 6.36. PK/Zn-Ag-1 karışımının FTIR spektrumu



Şekil 6.37. PK/Zn karışımlarının karşılaştırmalı FTIR spektrumu

BÖLÜM 7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Yapılan bu çalışmada kimyasal aktivasyon yöntemi ile pirinç kabuğundan aktif karbon üretilmiş, üretilen bu aktif karbonlara çinko iyonu bağlanarak üretilen kompleks malzemenin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada aktivasyon, karbonizasyon, yıkama, PK/Zn karışımlarının elde edilmesi ve son olarak da elde edilen komplekslerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Pirinç kabuğundan kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi, aktifleyici madde olarak çinko klorür ($ZnCl_2$) kullanılarak tek aşamada ve karbonizasyon prosesi ile gerçekleştirilmiştir.

Pirinç kabuğunun farklı emdirme oranlarında, azot akımı altında gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucu elde edilen aktif karbon verimi en yüksek 3/1 oranındaki emdirme de gözlenmiştir.

Aktif karbonun nem, kül, uçucu madde, sabit karbon ve ısı değer sonuçları pirinç kabuğuyla karşılaştırıldığında kül, nem ve uçucu madde miktarının azalırken sabit karbon ve ısı değerinin arttığı görülmektedir.

Pirinç kabuğu ile aktif karbonun kimyasal yaş analizleri yapılmış ve sonuçlar incelendiğinde SiO_2 miktarının aktif karbonda azaldığı görülmüştür ve bu azalmanın artan karbon miktarından dolayı olduğu düşünülmektedir.

Pirinç kabuğunun SEM fotoğrafı incelendiğinde yüzeyin genel olarak gözenekli olmayan bir yapıda olduğunu görülmektedir. $ZnCl_2$ kullanılarak elde edilen aktif karbonların SEM fotoğrafları incelendiğinde ise yapıda oluşan farklılaşma görülmektedir. Aktive edilmiş karbonların dış yüzeylerinin girintili ve çıkıntılı bir yapıya sahip olduğu ve birçok oyukların oluştuğu görülmektedir. Bunun dışında

karbonizasyondan sonra yapılan yıkama işlemi de gözenekliliğin oluşmasına katkıda bulunmaktadır. Karbon yüzeyinde kalan kimyasal maddeler gözenekleri kapamaktadır. Yıkama işlemi bu kimyasalların uzaklaştırılmasını sağlamakta ve bu girintili çıkıntılı yüzeylerin oluşmasına katkıda bulunmaktadır.

Üretilen PK/Zn karışımlarının SEM görüntüleri incelendiğinde kullanılan $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ miktarı arttıkça aktif karbon yüzeyine tutunan çinko da artmıştır.

Aktif karbona aynı miktarda $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve $AgNO_3$ ilave edilerek, aktif karbon yüzeyine tutunması karşılaştırılmıştır. Gümüşün çinkoya oranla aktif karbon yüzeyine çok fazla tutunduğu SEM fotoğraflarında görülmüştür.

EDS Spektrumları incelendiğinde pirinç kabuğunun yoğun olarak C, Si ve O elementlerini içerdiği, en yüksek pik yoğunluğunu da Si elementinin oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu veri literatürde ki diğer pirinç kabuğunun kimyasal yaş analizi verileri ile uyumaktadır. PK/Zn karışımlarının verileri incelendiğinde ilave edilen çinko miktarı arttıkça maddeye tutunan çinko içeriğinin de arttığı görülmüştür. PK/Zn-Ag karışımında da gümüşün çinkoya oranla aktif karbon yüzeyine çok fazla tutunduğu EDS spektrumunda da görülmektedir. EDS spektrumları incelendiğinde SEM görüntülerini desteklemektedir.

Pirinç kabuğunda $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen geniş ve yaygın $-OH$ titreşim bandına, üretilen aktif karbonlarda rastlanmamaktadır. Karbonizasyon ile birlikte hammaddede bulunan oksijenin uzaklaştırıldığı ve aromatik yapıların kırılarak karbon ağırlıklı bir katı ürünün geriye kaldığı düşünülürse bu beklenen bir sonuçtur. Bu azalmanın nedenini hammaddede bulunan fenolik veya alkolik grupların karbonizasyon sırasında yok olmasıdır.

Değişik oranlarda üretilen PK/Zn karışımlarının XRD analizleri yapılmış, kristal yapı gözlenmemiş, bu karışımların hepsi amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir. PK/Zn-Ag karışımında ise gümüşün 2θ derecesinde 38.1° , 44.3° , 64.5° ve 77.5° de görülen dört pik Bragg yansımasında (111), (200), (220), ve (311) eşleşmektedir. Buda yüzey merkezli kübik gümüş kristalini işaret etmektedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda, pirinç kabuğunun aktif karbon üretiminde kullanılabilecek potansiyel bir hammadde kaynağı olduğu tespit edilmiştir. Üretilen aktif karbonlarda gözenekli yapılar meydana gelmiştir. Bu gözenekli aktif karbonların yüzeyinde çinko ve gümüş iyonlarının tutulması gerçekleştirilmiştir.

Üretilen aktif karbonların yüzey alan ölçümleri yanında seçici adsorpsiyon yapma özellikleri veya adsorpsiyon kapasitesi de araştırılmalıdır.

Aktivasyon işlemi sırasında çıkış gazlarının analizi yapılarak aktivasyon sırasında meydana gelen değişim yapıdan ayrılan moleküllerin belirlenmesi ile aydınlatılmaya çalışılabilir.

Yüzey fonksiyonel grupları farklı analiz yöntemleri ile analiz edilerek daha net sonuçlar ortaya konabilir.

Buhar, CO₂, hava gibi farklı gaz atmosferlerinin aktivasyon etkileri incelenebilir.

Litaretür taramasında farklı hammaddelerden üretilen aktif karbonlarla asit boyalarının adsorpsiyonu, atık sulardan pestisit giderimi, Cu⁺², Cd⁺², Pb⁺², Ni⁺², Hg⁺² iyonlarının adsorpsiyonu çalışmaları anlatılmıştır. Pirinç kabuğundan üretilen aktif karbonlarla da bu gibi değişik çalışmalar yapılabilir.

Wilson ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada yarfistiklarından üretilen aktif karbonların ticari aktif karbonlarla karşılaştırılma çalışması [13] pirinç kabuğundan üretilen aktif karbonla da gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] ÜÇER ÖZASIK, A., “Aktif Kömür Üzerinde Ağır Metal Komplekslerinin Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyona Tanik Asitin Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, On Dokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun 2002.
- [2] DERMANLI, Y., “Gıda Fabrikasyon Atıklarından Aktif Karbon Üretimi ve Soya Yağını Ağartma Performansının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 2006.
- [3] AYGÜN, A., “Yerli Doğal Hammaddelerden Aktif Karbon Üretimi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 2002.
- [4] ÖZGÜL-YÜCEL, S., “Pirinç Kepeği Yağının Yerinde Esterleşmesi ile Yağ Asitleri Monoester Üretimi”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 1999.
- [5] SUN, L. and GONG, K., “Silicon-based Materials from the Rice Husks and their Applications”, *Ind. Eng. Chem. Res.* ,40, 5861-5877, 2001.
- [6] KUŞKONMAZ, N., “Pirinç Kabuklarından Silisyum Nitrür Tozunun Sentezi”, Doktora Tezi , İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 1993.
- [7] CENGİÇ S., “Çinkolu Atıkların Hidrometalurjik Yöntemlerle Kazanılması”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 2007.
- [8] KALDERIS D., BETHANIS S., PARESKEVA P., DIAMADOPOULOS E., OLGUN Z., “Production of Activated Carbon from Bagasse and Rice Husk by a Single-stage Chemical Activation Method at Retention Times” *Bioresource Technology* 99 (2008) 6809–6816
- [9] AYGUN A., YENISOY-KARAKAŞ S., DUMAN I., “Production of Granular Activated Carbon from Fruit Stones and Nutshells and Evaluation of their Physical, Chemical and Adsorption Properties” *Microporous and Mesoporous Materials* 66 (2003) 189–195

- [10] COX, M., SHAFEY, E.I., PICHUGIN, A.A., APPLETON, Q., "Preparation and Characterisation of a Carbon Adsorbent from Flax Shive by Dehydration with Sulfuric Acid", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, (1999) 1019-1029.
- [11] TOLES, C.A., MARSHAL, W.E, JOHNS, M.M., "Granular Activated Carbons from Nutshells for the Uptake of Metals and Organic Compounds Carbon", 35, (1997) 1407-1414
- [12] MALIK, P.K., "Use of Activated Carbons Prepared from Sawdust and Rice-Husk for Adsorption of Acid Dyes: a Case Study of Acid Yellow 36," *Dyes and Pigments*, 56, (2003) 239-249,
- [13] WILSON, K., YANG, H., SEO, C. W., MARSHALL, W. E., 2006, Select Metal Adsorption by Activated Carbon Made from Peanut Shells, *Bioresource Technology*, 97, (2006) 2266–2270.
- [14] HAMADI, N. K., SWAMINATHAN, S. ve CHEN X. D., "Adsorption of Paraquatm Dichloride from Aqueous Solution by Activated Carbon Derived from Used Tires", *Journal of Hazardous Materials*, B112(1-2) (2004) 133-141.
- [15] MARIN, M.O., GONZALEZ, C.F., GARCIA, A.M. and SERRANO, V.G., "Preparation of Activated Carbon from Cherry Stones by Chemical Activation with $ZnCl_2$ ", *Applied Surface Science* 252 (2006) 5967-5971.
- [16] MARTIN, M. J., BALAGUAR, M. D., RIGOLA, M., "Feasibility of Activated Carbon Production from Biological Sludge by Chemical Activation with $ZnCl_2$ and H_2SO_4 ", *Environmental Technology*, 17 (1996) 667-671.
- [17] YALÇIN, M., AROL, A.I., "Gold Cyanide Adsorption Characteristics of Activated Carbon of Non-coconut Shell Origin", *Hydrometallurgy* 63, (2002) 201-206.
- [18] OLGUN Z., "Pirinç Kabuğu Külünden Magnezyum Silikat Üretimi ve Kızartma Yağlarının Rejenerasyonunda Kullanılması", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak 2009.
- [19] <http://www.sifalibitkiler.us/archives/73> 15.05.2010
- [20] MARSHALL, W. E., and WADSWORTH, J. I., "Rice Science and Technology, 1-3, Marcel Dekker", New York, USA 1994.
- [21] LUH, B. S., "Rice production, Cereal Processing Technology. Woodhead Publishing", Canada 2001.

- [22] CHERUVANKY, R., “Phytochemical Products: rice Bran, Phytochemical Functional Foods”, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, Oxford 2003.
- [23] www.kaktusrehberi.com/v1/media/inorgubre/rice 13.04.2010
- [24] MAZLUM, F., “Pirinç Kabuğu Külünün Puzzolanik Özellikleri ve Külün Çimento Harcının Dayanıklılığına Etkisi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 1989.
- [25] YILDIZ S., BALAYDIN İ., ULUCAN Z.Ç., “Pirinç Kabuğu Külünün Beton Dayanımına Etkisi”, Fırat üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi 19(1), 85-91, Elazığ 2007.
- [26] SADIÇ, E., “Pirinç Kabuğu Külünden Çeşitli Silikatların Üretilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 2008.
- [27] DERTLİ, H., “Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Aktif Karbon Özelliklerine Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 2004.
- [28] GÜZEL, F., “Fındık ve Badem Kabuklarından Çeşitli Hazırlama Koşullarında Aktif Karbon Üretimi ve Bunların Adsorpsiyon Karakteristiklerinin Belirlenmesi”, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1991.
- [29] GÜNDÜZOĞLU, G., “Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü., Ağustos 2008.
- [30] BOLGAZ, M.T., “Pamuk Sapından İyi Nitelikli Aktif Karbon Üretim Şartlarının Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü., Şanlıurfa 2008.
- [31] UZUN I., “Kavak Ağacı Artıklarından Aktif Karbon Üretimi” , Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eylül 2008.
- [32] EKİCİ H.S., “Kayısı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonla Sulardan Fosfat ve Bakır(II) Giderimi”, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ 2007.
- [33] AYDIN, A., “Granül Aktif Karbon ile Çözeltiden Boyar Madde Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü., Temmuz 2009.

- [34] BANDOSZ, T.J., Effect of Pore Structure and Surface Chemistry of Virgin Activated Carbons on Removal of Hydrogen Sulfide, *Carbon*, 37, 483–491 1999.
- [35] GERGOVA, K., ESER, S., “Effects Of Activation Method The Pore Structure Of Activated Carbons From Apricot Stone, *Carbon*, 34, 879-888 1996.
- [36] AKİKOL İ., “Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif karbonlar ile Sudan Ağır Metal Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 2005.
- [37] KALAYCI G., “Polianilin/Aktif Karbon Kompozit Maddesinin Sentezi, Karakterizasyonu ve İletken Film Yapımı”, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aralık 2008.
- [38] NEVSKAIA, LOPEZ., P.A., D.M., G.J. ve JEREZ, A., “Preparation of Activated Carbon From Sisal By Chemical Activation”, 1st Carbon Conference on Carbon, Vol. 2, Berlin 2000.
- [39] HAYASHI, J., KAZEHAHA, A., MUROYAMA, K. ve WATKINSON, A.P., “Preparation of Activated Carbon From Lignin By Chemical Activation”, *Carbon*, 38:1873-1878 2000.
- [40] PRADHAN, B.K., SANDLE, N.K., “Effect of Different Oxidizing Agent Treatments on The Surface Properties of Activated Carbons, *Carbon*”, 37:1323-1332 1999.
- [41] VALSAMAKIS, S., SIMITSIZ, J., “Characterization of Surface Functional Groups of Carbonaceous Materials Obtained From Precursors of Olive Stones With Novalac Resin”, 1 st Carbon Conferance on Carbon, Vol. 2, Berlin 2000.
- [42] ÇETİNKAYA E., “Zeytin Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonun Baca Gazı Desülfürizasyonunda Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak 2009.
- [43] RODRÍGUEZ-REINOSO F., M.S.M., “Role of Chemical Activation in the Development of Carbon Corosity, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects”, 241, 15 25 2004.
- [44] PARK, S.J. ve JUNG, W.Y., Effect of KOH Activation on the Formation of Oxygen Structure in Activated Carbons Synthesized From Polymeric Precursor”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 250(1):93-98, 2002.
- [45] DEMİR G., “Çinko Endüstrisi Atıklarının Termal Yöntemle Arıtımı”, Yüksek Lisans Tezi, On Dokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü., Samsun 2007.

- [46] www.fenokulu.net/.../ResimDosyaları/Zn.jpg 28.06.2010
- [47] TOSUN L., “Adsorpsiyon Yöntemi ile Sulu Çözeltilerden Pb(II), Zn(II) ve Cr(VI) İyonlarının Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 1996.
- [48] TURAN M.D., “Çinko Ekstraksiyon Atığından Çinko ve Kurşunun Geri Kazanılması”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ 2002.
- [49] <http://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87inko> 17.07.2010
- [50] ÜSTÜN N., “Uçucu Kül Pelletleriyle Ağır Metal Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 2006.
- [51] ATALAY E.D., “Modifiye Edilmiş Talaşla Ağır Metal Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta 2007.
- [52] LIOU T.H., “Preparation and Characterization of Nano-Structured Silica from Rice Husk”, *Materials Science and Engineering A364* (2004) 313–323
- [53] HUSHENGA J., WENSHENB H., LIQIAOA W., BINGSHEA X., XUGUANGA, L., “The Structures and Antibacterial Properties of Nano-SiO₂ Supported Silver/Zinc–Silver Materials”, *Dental Materials* 24 (2008) 244–249
- [54] JEON H.J., YI S.C., OH S.G., “Preparation and Antibacterial Effects of Ag–SiO₂ Thin Films by Sol–gel Method” *Biomaterials*, December 2003, Pages 4921-4928
- [55] NAKBANPOTE W., BERNARD A., THIRAVETYAN G.P., “Copper Adsorption on Rice Husk Derived Materials Studied by EPR and FTIR” , *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 304 (2007) 7–13

ÖZGEÇMİŞ

İshak Açar, 01.03.1984 de Kocaeli' de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İzmit'te tamamladı. 2004 yılında başladığı Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2008 yılında mezun oldu. 2008 yılında girdiği Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans öğrenimine devam etmektedir.