



KENEVİR ATIKLARININ KARBONİZASYONU VE AKTİF KARBON ELDESİ

¹Aydan AKSOĞAN KORKMAZ , ²Yunus ÖNAL 

¹Malatya Turgut Özal Üniversitesi, Hekimhan MES MYO, Maden Teknolojisi Bölümü, Malatya, TÜRKİYE

²İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Malatya, TÜRKİYE

¹aydan.aksogan@ozal.edu.tr, ²yunus.onal@inonu.edu.tr

Received: 08.07.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 15.12.2021

ÖZ: Bu araştırmada; bilimsel çalışmalarda kullanılmak üzere Malatya Turgut Özal Üniversitesi Ziraat Fakültesi bünyesinde yetiştirilen kenevir bitkisinin atık kısımları (kök, gövde ve diğer) değerlendirilmiştir. Kenevir atıklarından karbonizasyon ile kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak aktif karbon elde edilmiş ve karakterizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonların karakterizasyonunu belirlemek için elementel (C, H, N, S) analiz, XRD, FTIR ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, aktif karbonların BET azot adsorpsiyonu yüzey alanı ölçümü ile yüzey alanı ve gözenekliliği belirlenmiştir. Karbonize edilmiş kenevir atığında toplam yüzey alanı (S_{total}) 171,75 m²/g, mikrogözenek alanı (S_{mikro}) 145,46 m²/g ve mezogözenek alanı (S_{mezo}) 26,29 m²/g iken bu değerler 1:4 oranında KOH emdirilmiş aktif karbonda sırasıyla 1881,80 m²/g, 1152,40 m²/g ve 728,40 m²/g olarak hesaplanmıştır. Karbonize üründe 0,077 cm³/g olan gözenek hacmi, aktif karbonda 0,8852 cm³/g olarak belirlenmiştir. Karbonize ürün ve aktif karbonun ortalama gözenek çapları (d_p) sırasıyla 1,78 nm ve 1,88 nm olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, kenevir atıklarının karbonizasyonu ve kimyasal aktivasyonu ekonomik olarak aktif karbon elde edilmesinin mümkün olabileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kenevir atığı, Aktif karbon, Karbonizasyon, Kimyasal aktivasyon

Carbonization of Hemp Waste and Obtaining Activated Carbon

ABSTRACT: In this research, waste parts (root, stem and other) of hemp grown in Malatya Turgut Özal University Faculty of Agriculture were evaluated. Activated carbon was obtained from hemp waste by using carbonization and chemical activation method and characterization experiments were carried out. Elemental (C, H, N, S) analysis, XRD, FTIR and SEM analyzes were performed to determine the characterization of the activated carbon samples. In addition, the surface area and porosity of activated carbons were determined by BET nitrogen adsorption surface area measurement. The total surface area (S_{total}) of the carbonized hemp waste is 171.75 m²/g, the micropore area (S_{micro}) is 145.46 m²/g and the mesopore area (S_{mezo}) is 26.29 m²/g. These values were calculated as 1881.80 m²/g, 1152.40 m²/g and 728.40 m²/g, respectively, inactivated carbon impregnated with KOH at a 1:4 ratio. The pore volume of 0.077 cm³/g in the carbonized product was determined as 0.8852 cm³/g in activated carbon. The average pore diameters (d_p) of the carbonized product and activated carbon were determined as 1.78 nm and 1.88 nm, respectively. According to these results, it has been determined that it is possible to obtain activated carbon economically by carbonization and chemical activation of hemp waste.

Keywords: Hemp waste, Active carbon, Carbonization, Chemical activation

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Kenevir çok düşük maliyeti, bolluğu, yenilenebilir olması, düşük yoğunluğu, mekanik, termal, akustik ve aseptik özellikleri nedeniyle çok ilginç bir bitkidir (Morin-Crini ve diğ., 2019). Böcek ilacı ve gübreye gerek duymadan, hemen hemen her yerde hızlıca büyüyebilir. Kenevir sürdürülebilir biyokütle (güç) ve biyodizel (yakıt) olmak üzere birçok alanda kullanılacak potansiyele sahiptir (Tofan ve diğ., 2013). Uygun koşullar altında sadece 12 haftada 4 m'ye kadar (lif uzunluğu 13-25 mm) büyüyebilir. Ham kenevir ince, açık renkli, parlak ve güçlü liflere sahiptir. Düşük kaliteli kenevir koyu bejdir ve çok fazla lifsiz malzeme içerir. Kenevir lifleri ketene göre daha kalındır ve ketenden %20 daha yüksek mukavemet gösterir. Otomotiv endüstrisinin yanı sıra kenevir lifleri tekstil, inşaat, gıda, ilaç ve yakıt gibi çeşitli uygulamalarda da kullanılmaktadır (Kyzas ve diğ., 2015). Kenevirden elde edilen aktif karbonların adsorpsiyonda (metal iyonları, boya, böcek ilacı ve gaz) kullanımına ilişkin çeşitli çalışmalar mevcuttur (Rosas ve diğ., 2008; Pejic ve diğ., 2009; Tofan ve diğ., 2013; Vukcevic ve diğ., 2015; Kyzas ve diğ., 2015; Konstantinovic ve diğ., 2019). Ayrıca kenevirden üretilmiş aktif karbonların lityum-iyon pil (Guan ve diğ., 2019; Li ve diğ., 2020; Ivanichok ve diğ., 2020; Xiao ve diğ., 2021; Toprakçı ve Toprakçı, 2021) ve süperkapasitör (Yang ve diğ., 2017; Jiang ve diğ., 2019; Jiang ve diğ., 2020; Zhang ve diğ., 2021) olarak kullanımına ait çalışmalar da bulunmaktadır. Bunlardan başka, önümüzdeki yıllarda kenevirin antibakteriyel paketleme, yalıtım, beton ve anaerobik çürütme gibi yeni veya büyüyen bir çok uygulama alanının olacağı düşünülmektedir (Parvez ve diğ., 2021).

Aktif karbon odun, kömür, çeşitli biyokütle kabukları, lignin ve bazı polimerler gibi karbon içeren maddelerden üretilebilir (Puziy ve diğ., 2002; Puziy ve diğ., 2005). Endüstriyel ölçekte aktif karbon, kirleticilerin içme suyundan uzaklaştırılması ve atık suların arıtılması ve ayrıştırılması için adsorban olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Aktif karbonlar, fiziksel aktivasyon, kimyasal aktivasyon veya bunların kombinasyonu ile üretilebilir. Fiziksel aktivasyon; karbonizasyon ve bunu takiben yüksek sıcaklıkta (800-1000°C) buhar ve CO₂ ile kısmi gazlaştırma olmak üzere iki aşamalıdır. Kimyasal aktivasyon ise, H₃PO₄, KOH, NaOH ve ZnCl₂ gibi reaktiflerin varlığında çok daha düşük bir sıcaklıkta (450-700°C) tek aşamada gerçekleştirilir (Lupul ve diğ., 2015).

Fındık-fıstık kabukları, meyve çekirdekleri, şeker kamışı atıkları ve talaş gibi çeşitli tarımsal yan ürünler düşük maliyetli aktif karbon üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır (Rosas ve diğ., 2008). Bu karbon kaynaklarıyla karşılaştırıldığında kenevirin bitki büyümesi sırasında su ve besin taşınması için sahip olduğu benzersiz doğal gözenek yapısı, özellikle gaz adsorpsiyon uygulamalarında düşük gaz difüzyon direncine sahip olan aktif karbonların hazırlanmasına fırsatı sunar (Kongnoo ve diğ., 2016; Hong ve diğ., 2016; Gao ve diğ., 2017).

Literatürde aktifleştirilmiş olarak farklı kenevir ürünleri (sap, gövde, atık) kullanılmıştır. Rosas ve diğ. (2009), kenevir liflerinden fosforik asit kullanarak farklı karbonizasyon sıcaklıkları ve emdirme oranlarında aktif karbonlar hazırlamışlardır. 1500 m²/g görünür yüzey alanına sahip aktif karbon elde etmişlerdir. Yang ve diğ. (2011), fosforik asit ile kenevir lifini aktive etmiş ve yüzey alanı 1142 m²/g ve toplam gözenek hacmi 0,67cm³/g olan aktif karbon elde etmişlerdir. Vukcevic ve diğ. (2012), potasyum hidroksit ile aktive ettikleri kenevir lifinde 2192 m²/g yüzey alanı ölçmüşlerdir. Yang ve diğ. (2012), kenevir sapını potasyum hidroksit ile aktive etmiş ve yüzey alanını 3241 m²/g ve toplam gözenek hacmini 1,98 cm³/g olarak hesaplamışlardır. Romero-Anaya ve diğ. (2014), keneviri potasyum hidroksit ile aktive etmiş ve en yüksek yüzey alanını 3000 m²/g olarak en yüksek emdirme oranında hesaplamışlardır. Vukcevic ve diğ. (2015), kenevir lifi ve potasyum hidroksit ile farklı sıcaklık ve karışım oranlarında aktivasyon sonucu elde ettikleri aktif karbonda yüzey alanını maksimum 2192 m²/g olarak ölçmüşlerdir. Wang ve diğ. (2015), potasyum hidroksit ile kenevir sapını düşük sıcaklıkta hidrotermal karbonizasyon ile aktive etmiş ve 3062 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbon elde etmişlerdir. Lupul ve diğ. (2015), fosforik asit ile kenevir sapının aktivasyonu sonucunda elde ettikleri aktif karbonda 2500 m²/g yüzey alanı ölçmüşlerdir. Liu ve diğ. (2017), kenevir atığını çinko klorür ile aktive etmiş ve elde ettikleri aktif karbonun yüzey alanını 1100 m²/g olarak belirlemişlerdir. Zhang ve diğ. (2017), potasyum hidroksit ile kenevir sapını aktive ederek elde ettikleri aktif karbonda yüzey alanını 2388 m²/g olarak ölçmüşlerdir. Dizbay-Onat ve diğ. (2018) ağırlıkça %20 fosforik asit ile kenevir lifini aktive etmişlerdir. Sonuçta, 1359 m²/g

görünür yüzey alanı ve 930 m³/g mezo gözenek hacmi olan aktif karbon elde etmişlerdir. Hossain ve diğ. (2018), kenevir lifinin potasyum hidroksit ile aktivasyonu sonucu elde ettikleri aktif karbonda en yüksek yüzey alanını (2425 m²/g), en yüksek emdirme oranı olan 1:3 oranında hesaplamışlardır.

Bu çalışmanın amacı, kimyasal aktivasyon ile ağırlıkça farklı oranlarda (1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4) potasyum hidroksit emdirilen kenevir atıklarından elde edilen aktif karbonların bazı karakteristik özelliklerini (mineral bileşimi, gözenek yapısı, yüzey alanı vb.) belirlemektir.

MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

Çalışmada kullanılan kenevir bitkisi atıkları (kök, gövde, lif vb.) Malatya Turgut Özal Üniversitesi Ziraat Fakültesi bünyesinde yasal olarak yetiştirilmiştir.

Kenevir atıkları toprak vb. kirliliklerden temizlendikten sonra karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Karbonize örnekler ile kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak aktif karbonlar elde edilmiştir. Temizlenmiş ham örnekler 100 ml/dk N₂ gazı akışında, 10°C/dakika ısıtma hızında 1 saat süreyle, 500°C sıcaklıkta karbonize edilmiştir. Karbonizasyon işlemi, sıcaklığı ayrı ayrı kontrol edilebilen Protherm PZF 12/50/700 model üç zonlu borusal fırın kullanılarak çelik reaktör içerisinde yapılmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. Karbonizasyon işleminin yapıldığı üç zonlu borusal fırın

Figure 1. Three-zone tubular furnace with carbonization process

Karbonize edilmiş ürün etüvde 105°C sıcaklıkta sabit tartıma gelene kadar kurutulduktan sonra, ağırlıkça farklı oranlarda (1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4) KOH emdirilerek aktivasyon işlemi için hazırlanmıştır. Emdirme işlemi KOH'ın kolay çözünmesi için gerekli miktarda saf su ilave edilerek yapılmış ve karışım tamamen kuruyana kadar 105°C etüvde bekletilmiştir. Hazırlanan örneklerin kimyasal aktivasyonu 100 ml/dk N₂ gazı akışında, 10°C/dakika ısıtma hızında 1 saat süreyle, 800°C'de gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon sonrasında, oda sıcaklığına soğutulan karışımlar, fırından alınarak üzerine seyreltik (0,1 N) HCl eklenmiş ve bir ısıtıcı yardımıyla ısıtılmıştır. Isıtma işlemi sulu çözelti kaynayana kadar devam etmiştir. Daha sonra çözelti soğuduktan sonra süzülerek, saf su ile klorür tepkimesi vermeyinceye kadar (gümüş nitrat (AgNO₃) testi ile) yıkanmıştır. AgNO₃ testinde, yaklaşık 1 ml'lik süzüntü küçük deney tüpüne alınır. Üzerine birkaç damla 0,1 N AgNO₃ çözeltisi damlatılır. Ortamda bulunan AgNO₃ ile numuneden gelen klorür reaksiyona girerek beyaz bir çökelti (AgCl) oluşturur. Çözeltinin renginde beyaz bulanıklık oluyorsa süzüntüde klorür var demektir. Yıkama işlemi hiç bulanıklık kalmayana kadar devam

ettirilir. Yıkanmış numuneler etüvde kurutulularak ağzı kapalı plastik kaplarda diğer deneyler için saklanmıştır.

Aktif karbonların karakteristik özelliklerinin belirlenmesi için elementel (C, H, N, S) analiz, X-ışını kırınım yöntemi (XRD), Fourier dönüşüm kızılötesi spektrometre (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Brunauer, Emmet ve Teller (BET) analizleri yapılmıştır. Elementel analiz LECO marka CHNS-932, XRD analizi Rigaku D Max 2B, FTIR analizi Varian 1000 FT-IR, SEM analizi Leo EV040 ve BET analizi Micromeritics Tristar 3000 cihazlarıyla yapılmıştır.

ARAŞTIRMA BULGULARI (RESEARCH FINDINGS)

Ham kenevir ve farklı oranlarda KOH emdirilmiş aktif karbonlara ait elementel analiz sonuçları Çizelge 1’de verilmiştir. Çizelge 1’den görüldüğü gibi ham kenevirde yaklaşık %69 olan C miktarı 1:3 oranında KOH emdirilerek hazırlanan aktif karbonda %73’e yükselmiş, buna karşılık H içeriği ise %2,45’den %0,30’a düşmüştür. N ve S içeriklerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Aktif karbon açısından bakıldığında C içeriğinin yükselmesi önemli olduğundan, 1:3 aktif karbondan ham kenevire kıyasla %4 civarında bir artış olduğu görülmüştür.

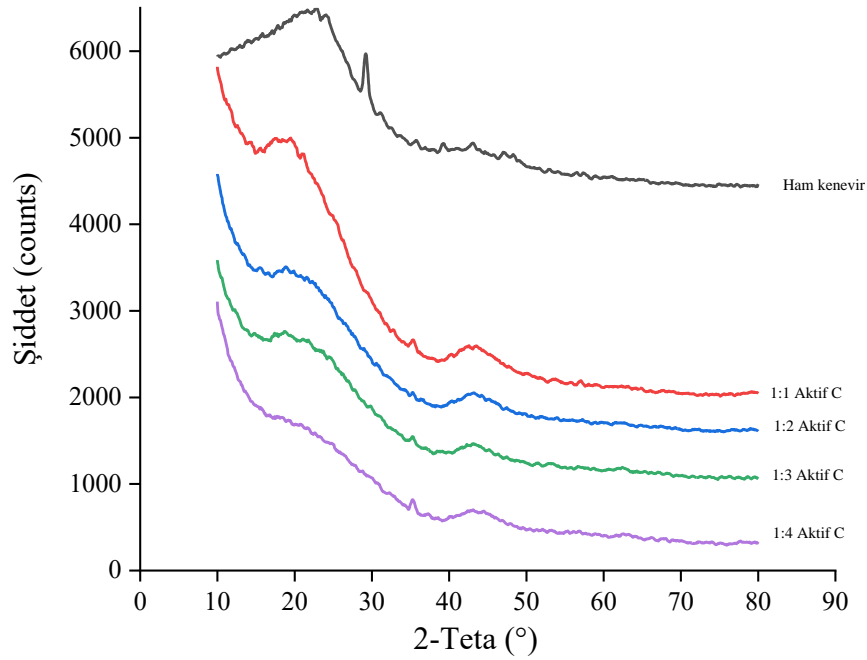
Çizelge 1. Ham kenevir ve farklı oranlarda KOH emdirilmiş aktif karbonların elementel analiz sonuçları

Table 1. Elemental analysis results of raw hemp and activated carbons impregnated with different ratios of KOH

Numune	% C	% H	% N	% S	% O*
Ham kenevir	69,34	2,45	0,35	0,03	27,83
1:1 Aktif karbon	68,85	0,46	0,41	0,03	30,25
1:2 Aktif karbon	61,33	0,42	0,32	0,02	37,91
1:3 Aktif karbon	73,30	0,30	0,46	0,02	25,92
1:4 Aktif karbon	69,41	0,29	0,33	0,07	29,90

*Farktan hesaplandı

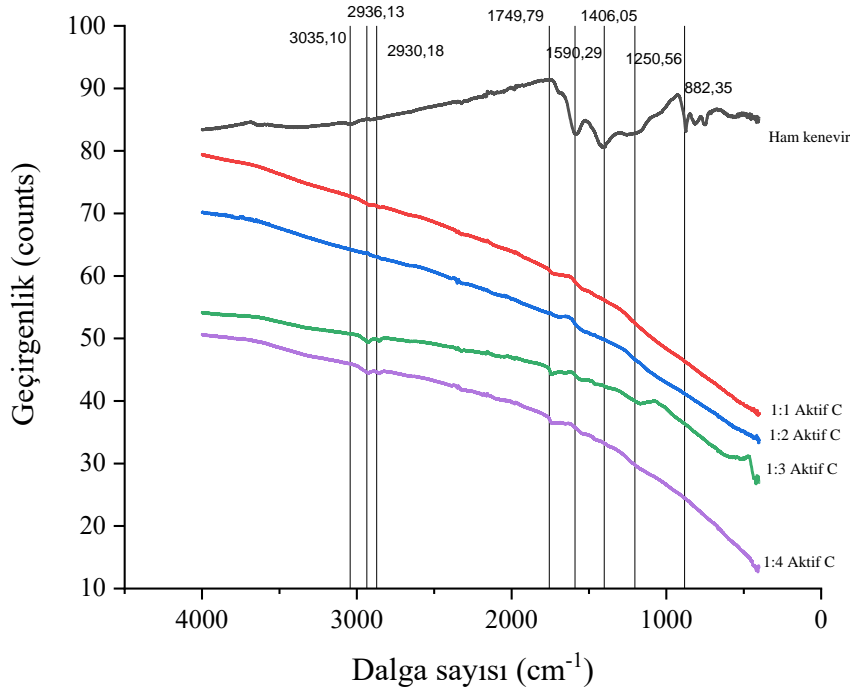
Ham kenevir ve farklı oranlarda KOH emdirilmiş aktif karbonlara ait XRD sonuçları Şekil 2’de verilmiştir. Şekil 2’de ham kenevire ait XRD spektrumunda $23^\circ = 2\theta$ pik maksimumuna sahip geniş pik ile büyük oranda amorf yapıya sahip olduğu görülmektedir. $30^\circ = 2\theta$ civarında kristal birime ait pik açıkça görülmekte ve $45^\circ = 2\theta$ civarındaki yayvan pik diğer bir amorf yapının varlığına işaret etmektedir. Hossain ve diğ. (2018) kenevir kabuğu ile yaptıkları çalışmada benzer yayvan pikleri belirlemişlerdir. Selülozik birimlerin, farklı makromolekül gruplar halinde yapının içerisinde yer aldığı söylenebilir. Ham kenevir aktif karbona dönüştükten sonra XRD izleri ham örnekteki kristal birimin kaybolduğunu ve yapının tamamen amorf yapıya dönüştüğünü göstermektedir. Aktif karbonların XRD izlerinde piklerin daraldığı ve yayvanlaştığı görülürken özellikle $45^\circ = 2\theta$ değerindeki pik maksimumunun $43^\circ = 2\theta$ değerine kaydığı görülmektedir. Bu durum ham kenevirin KOH aktivasyonu sonucu yapısal olarak grafit/grafen yapıya dönüştüğü şeklinde yorumlanabilir (Hossain ve diğ., 2018). KOH oranının artması ile (özellikle 1:4 oranı) $23^\circ = 2\theta$ civarındaki pik tamamen yayvanlaşmakta $43^\circ = 2\theta$ değerindeki pikte ise değişiklik görülmemektedir. Grafen yapı zor bozulduğundan söz konusu pikin değişmemesi beklenen bir sonuçtur.



Şekil 2. Ham kenevir ve farklı oranlarda KOH emdirilmiş aktif karbonlara ait XRD spektrumları

Figure 2. XRD spectra of raw hemp and activated carbons impregnated with different proportions of KOH

Ham kenevir ve farklı oranlarda KOH emdirilmiş aktif karbonlara ait FT-IR sonuçları Şekil 3'de verilmiştir. Ham kenevire ait FT-IR selülozik yapıya özgü bir spektrum göstermiştir. Ham kenevirin FTIR spektrumunda yaklaşık 3035 cm^{-1} 'de görülen pik metil ve metilen gruplarındaki C-H gerilmesine bağlıdır (Zhang ve diğ., 2017). 1406 cm^{-1} 'deki pik, lignindeki $-\text{CH}_3$ 'ün düzlem içi simetrik deformasyon titreşimine, 1250 cm^{-1} 'deki pik ise, lignindeki aril gruplarıyla bağlantılı olarak $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 'nin asimetrik gerilmesine karşılık gelir (Fierro ve diğ., 2006). Tüm aktif karbonlara ait FT-IR sonuçlarının birbirine benzer olduğu gözlenmiştir. Kenevir saplarındaki selüloz ve lignin yapılarına karşılık gelen bu piklerin, aktif karbon spektrumlarında mevcut olmadığı görülmüştür. Aktif karbonlarda görülen $2930-2936\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar benzen halkarındaki C-H'ye karşılık gelmektedir. $1703-1750\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler, karboksilik grupların kaybolduğunu, oksidize olarak CO ve CO_2 yadıklarını göstermektedir (Kirtania ve diğ., 2014; Srensek-Nazzal ve diğ., 2013; Moniruzzaman ve Ono, 2013). FT-IR sonuçlarından karbonizasyon ve aktivasyon sonucunda kenevirin yapısının değiştiği açıkça görülmektedir.



Şekil 3. Ham kenevir ve farklı oranlarda KOH emdirilmiş aktif karbonlara ait FT-IR spektrumları

Figure 3. FT-IR spectra of raw hemp and activated carbons impregnated with different proportions of KOH

Ham kenevir ve farklı oranlarda KOH emdirilmiş aktif karbonlara ait BET sonuçları Çizelge 2’de verilmiştir. Çizelge 2’den ham kenevirin kendine has bir gözenekliliği olduğu görülmüştür. Çünkü, bu tür bitkilerin gövdesinde, gövde içerisinden yukarıdaki yaprak, çiçek ve tohuma bitki için gerekli besinleri taşıyan kanallar mevcuttur. Bu kanallardan dolayı kenevir benzeri bitkilerde bu tip gözenekler olması doğaldır. BET yüzey alanı 171,75 m²/g ölçülen ham kenevirin, oldukça yüksek bir yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Aktive edilmiş örneklerin içerisinde en yüksek yüzey alanının (1995,74 m²/g) 1:3 aktif karbona ait olduğu belirlenmiştir. Ticari aktif karbonlarda yüksek yüzey alanları (>1000 m²/g) gereklidir. Tipik olarak, daha yüksek yüzey alanı daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile sonuçlanır (Dizbay-Onat ve diğ., 2018). Dolayısıyla 1:2, 1:3 ve 1:4 aktif karbonların yüzey alanları bu malzemelerin endüstriyel alanda kullanımının mümkün olduğunu göstermiştir. Hossain ve diğ. (2018), kenevir ile yaptıkları çalışmada 1:3 KOH oranında yüzey alanını 2425 m²/g olarak belirlemişlerdir.

Çeşitli çalışmalarda kenevir aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara ait yüzey alanları Çizelge 3’de verilmiştir. Çizelge 3 incelendiğinde elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının 1100-3241 m²/g aralığında olduğu görülmektedir. Çizelge 3’deki çalışmalarda ham kenevirin aktivasyonu yapılmışken, bu çalışmada kullanılan karbonize kenevir atığı aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu yönüyle çalışma diğerlerinden farklılık göstermektedir.

Çizelge 2. Ham kenevir ve farklı oranlarda KOH emdirilmiş aktif karbonlara ait BET sonuçları*Table 2. BET results of raw hemp and activated carbons impregnated with different proportions of KOH*

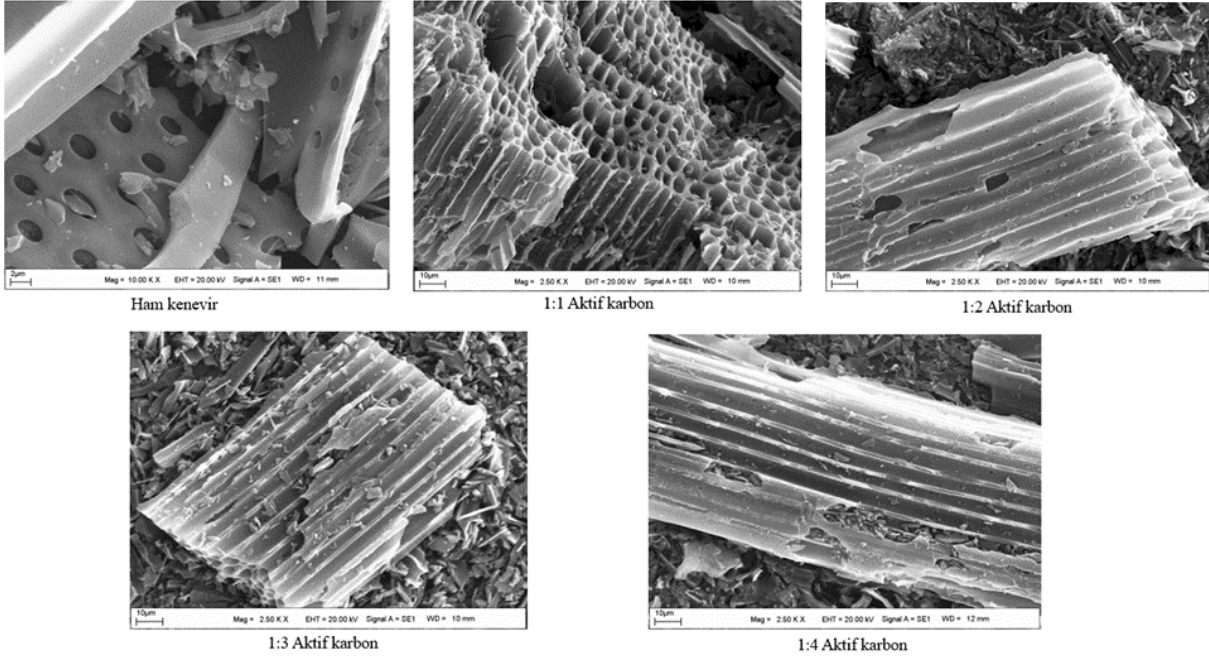
Numune	BET Yüzey alanı (m ² /g)	Mikrogözenek alanı (m ² /g)	Mezogözenek alanı (m ² /g)	Ortalama gözenek çapı d _p (4 V/A by BET) (nm)
Ham kenevir	171,75	145,46	26,29	1,7853
1:1 Aktif karbon	949,86	831,33	118,53	2,1232
1:2 Aktif karbon	1650,11	967,07	683,04	1,9810
1:3 Aktif karbon	1995,74	691,96	1303,78	2,1768
1:4 Aktif karbon	1880,80	1152,40	728,40	1,8827

Çizelge 3. Kenevir aktivasyonu ile üretilen bazı aktif karbonlara ait yüzey alanları*Table 3. Surface areas of some activated carbons produced by hemp activation*

Araştırmacı	Malzeme	Aktivasyon kimyasalı	BET Yüzey alanı (m ² /g)
Rosas ve diğ., 2009	Kenevir lifi	Ham+ H ₃ PO ₄	1500
Yang ve diğ., 2011	Kenevir lifi	Ham+ H ₃ PO ₄	1142
Vukcevic ve diğ., 2012	Kenevir lifi	Ham+ KOH	2192
Yang ve diğ., 2012	Kenevir sapı	Ham+ KOH	3241
Romero-Anayada ve diğ., 2014	Kenevir lifi	Ham+ KOH	3000
Vukcevic ve diğ., 2015	Kenevir lifi	Ham+ KOH	2192
Wang ve diğ., 2015	Kenevir sapı	Ham+ KOH	3062
Lupul ve diğ., 2015	Kenevir sapı	Ham+ H ₃ PO ₄	2500
Liu ve diğ., 2017	Kenevir atığı	Ham+ ZnCl ₂	1100
Zhang ve diğ., 2017	Kenevir sapı	Ham+ KOH	2388
Dizbay-Onat ve diğ., 2018	Kenevir lifi	Ham+ H ₃ PO ₄	1359
Hossain ve diğ., 2018	Kenevir lifi	Ham+ KOH	2425
Bu çalışma	Kenevir atığı	Karbonize+ KOH	1996

Yüzey alanından başka, mezogözeneklerin alanı da oldukça önemlidir. Gözenek boyutu, karbon tarafından adsorbe edilebilecek moleküllerin boyutunu belirler (Jibril ve diğ., 2008). Özellikle aktif karbon içindeki mezo ve mikrogözeneklerin varlığı daha büyük moleküllerin adsorbe edilmesini iyileştirir (Chandra ve diğ., 2007). Ortalama gözenek çapı 2-10 nm arasındaki mezogözenekler ne kadar artarsa, aktif karbonun yüzey alanı da o kadar artacaktır. Tay ve diğ. (2009), soya fasulyesi kullanarak yaptıkları aktif karbonun ortalaması gözenek çapını 5,23 nm, Lu ve diğ. (2017) mısır sapından elde ettikleri aktif karbonun ortalaması gözenek çapını 3,23 nm olarak belirlemişlerdir.

Ham kenevir ve farklı oranlarda KOH emdirilmiş aktif karbonlara ait SEM sonuçları Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. Ham kenevir ve farklı oranlarda KOH emdirilmiş aktif karbonlara ait SEM sonuçları
Figure 4. SEM results of raw hemp and activated carbons impregnated with different proportions of KOH

SEM sonuçları, kenevir örneklerinde iki ucu da açık olan kanallar olduğunu göstermiştir. Bu kanalların bir ucu kapalı olsaydı yüzey alanlarının $4000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar yükselebileceği söylenebilir. Şekil 4'de tüm aktif karbonların SEM fotoğrafı incelendiğinde, bal peteğine benzer oldukça gözenekli bir malzeme elde edildiği görülmektedir. Bu gözenekli bal peteği yapısı özellikle 1:1 aktif karbonda net olarak görülmekte, diğer oranlarda ise SEM çekim açısına göre değişmektedir. Bu yapı literatürde kenevir ile yapılmış olan çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Yang ve diğ., 2012; Branca ve diğ., 2017; Liu ve diğ., 2017; Dizbay-Onat ve diğ., 2018). Karbonizasyon ile büyük ölçüde bozunmaya uğrayan ham örneklerin gözenekli yapısı, KOH aktivasyonu sırasında tekrar bozunmaya uğramıştır. Bu durum Şekil 4'de ham kenevire ait SEM görüntüsünde açıkça görülmektedir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Ham kenevir biyokütle atıklarının, karbonize edilerek ekonomik olarak aktif karbon hazırlanmasında kullanılabileceği görülmektedir. Karbonize ürün doğrudan tarımda kullanılabileceği gibi, H ve C içeriklerinin yüksek olması yakıt olarak değerlendirilebileceklerini göstermektedir. Karbonize üründen elde edilen aktif karbon örnekleri yüzey alanı değerleri açısından fiziksel aktivasyon yöntemine nazaran 1:1 oranı hariç oldukça yüksek değerlere sahiptir. 1:3 ve 1:4 oranı ile elde edilen aktif karbonların $1995,74$ ve $1880,80 \text{ m}^2/\text{gram}$ yüzey alanı değerleri önemlidir. Ham kenevirde $26,29 \text{ m}^2/\text{g}$ olan mezogözenek alanı, 1:3 oranlı aktif karbonda $1303,78 \text{ m}^2/\text{g}$; $1,7853 \text{ nm}$ olan ortalama gözenek çapı ise $2,1768 \text{ nm}$ olarak belirlenmiştir. Karbon oranlarının çok yüksek çıkmaması selülozik yapının çok fazla oksijen içermesi ve aktivasyon sırasında KOH'ın yapısal düzenlemeye fazla katılmayıp bu oksijen molekülleri ile etkileşime girmesi ile açıklanabilir. Aktif karbonların XRD sonuçlarında özellikle $45^\circ = 2\theta$ değerindeki maksimum pikin $43^\circ = 2\theta$ değerine kaydığı görülmektedir. Bu durum ham kenevirin KOH aktivasyonu sonucu yapısal olarak grafit/grafen yapıya dönüştüğü şeklinde yorumlanabilir. Grafen yapının oluştuğu aktif karbonlar adsorpsiyon proseslerinde kullanılacağı gibi, kapasitör ve pil yapımında da kullanılabilir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Chandra, T.C., Mirna, M.M., Sudaryanto, Y., Ismadji, S., 2007, "Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: studies of adsorption equilibrium and kinetics", *Chemical Engineering Journal*, Cilt 127, ss. 121-129.
- Dizbay-Onat, M., Vaidya, U.K., Balanay, J.A.G., Lungu, C.T., 2018, "Preparation and characterization of flax, hemp and sisal fiber-derived mesoporous activated carbon adsorbents", *Adsorption Science and Technology*, Cilt 36, Sayı 1-2, ss. 441-457.
- Fierro, V., Torne-Fernandez, V., Celzard, A., 2006, "Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterization", *Microporous and Mesoporous Materials*, Cilt 92, Sayı 1-3, ss. 243-250.
- Gao, S., Ge, L., Rufford, T.E., Zhu, Z., 2017, "The preparation of activated carbon discs from tar pitch and coal powder for adsorption of CO₂, CH₄ and N₂", *Microporous Mesoporous Mater.*, Cilt 238, ss. 19-26.
- Guan, Z., Guan, Z., Li, Z., Liu, J., Yu, K., 2019, "Characterization and preparation of nano-porous carbon derived from hemp stems as anode for lithium-ion batteries", *Nanoscale Research Letters*, Cilt 14, Sayı 1, ss. 1-9.
- Hong, S.M., Choi, S.W., Kim, S.H., Lee, K.B., 2016, "Porous carbon based on polyvinylidene fluoride: enhancement of CO₂ adsorption by physical activation", *Carbon*, Cilt 99, ss. 354-360.
- Hossain, M.Z., Wu, W., Xu, W.Z., Chowdhury, M.B.I., Jhavar, A.K., Machin, D., Charpentier, P.A., 2018, "High-Surface-Area Mesoporous Activated Carbon from Hemp Bast Fiber Using Hydrothermal Processing", *Journal of Carbon Research*, Cilt 4, Sayı 38, ss. 1-15.
- Ivanichok, N. Y., Budzuliak, I. M., Moiseienko, M. I., Lisovski, R. P., Rachii, B. I., Gamarnyk, A. M., Lisovska, S. A., 2020, "Electrochemical properties of nanoporous carbon materials obtained from raw materials of plant origin (hemp shives)", *Physics and Chemistry of Solid State*, Cilt 21, Sayı 1, ss. 35-42.
- Jiang, X., Shi, G., Wang, G., Mishra, P., Liu, C., Dong, Y., Zhang, H., 2019, "A hydrothermal carbonization process for the preparation of activated carbons from hemp straw: an efficient electrode material for supercapacitor application", *Ionics*, Cilt 25, Sayı 7, ss. 3299-3307.
- Jiang, X., Shi, G., Wang, G., Mishra, P., Du, J., Zhang, Y., 2020, "Fe₂O₃/hemp straw-based porous carbon composite for supercapacitor electrode materials", *Ionics*, Cilt 26, ss. 4039-4051.
- Jibril, B., Houache, O., Al-Maamari, R., Al-Rashidi, B., 2008, "Effects of H₃PO₄ and KOH in carbonization of lignocellulosic material", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Cilt 83, ss. 151-156.
- Kirtania, K., Tanner, J., Kabir, K.B., Rajendran, S., Bhattacharya, S., 2014, "In situ synchrotron IR study relating temperature and heating rate to surface functional group changes in biomass", *Bioresource Technology*, Cilt 151, ss. 36-42.
- Kongnoo, A., Intharapat, P., Worathanakul, P., Phalakornkule, C., 2016, "Diethanolamine impregnated palm shell activated carbon for CO₂ adsorption at elevated temperatures", *J. Environ. Chem. Eng.*, Cilt 4, ss. 73-81.
- Konstantinovic, S.S., Kodric, M.G., Nicic, R., Djordjevic, D.M., 2019, "Decolorization of model wastewater by adsorbent obtained from waste hemp fibers", *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, Cilt 25, Sayı 1, ss. 11-19.
- Kyzas, G.Z., Terzopoulou, Z., Nikolaidis, V., Alexopoulou, E., Bikiaris, D.N., 2015, "Low-cost hemp biomaterials for nickel ions removal from aqueous solutions", *Journal of Molecular Liquids*, Cilt 209, ss. 209-218.
- Li, Z., Guan, Z., Guan, Z., Liang, C., Yu, K., 2020, "Effect of deep cryogenic activated treatment on hemp stem-derived carbon used as anode for lithium-ion batteries", *Nanoscale Research Letters*, Cilt 15, Sayı 1, ss. 1-8.
- Liu, S., Ge, L., Gao, S., Zhuang, L., Zhu, Z., Wang, H., 2017, "Activated carbon derived from bio-waste hemp hurd and retted hemp hurd for CO₂ adsorption", *Composites Communications*, Cilt 5, ss. 27-30.

- Lu, Y., Zhang, S., Yin, J., Bai, C., Zhang, J., Li, Y., Yang, Y., Ge, Z., Zhang, M., Wei, L., 2017, "Mesoporous activated carbon materials with ultrahigh mesopore volume and effective specific surface area for high performance supercapacitors", *Carbon*, Cilt 124, ss. 64–71.
- Lupul, I., Yperman, J., Carleer, R., Gryglewicz, G., 2015, "Tailoring of porous texture of hemp stem-based activated carbon produced by phosphoric acid activation in steam atmosphere", *J. Porous Mater.*, Cilt 22, ss. 283-289.
- Moniruzzaman, M., Ono, T., 2013, "Separation and characterization of cellulose fibers from cypress wood treated with ionic liquid prior to laccase treatment", *Bioresource Technology*, Cilt 127, ss. 132-137.
- Morin-Crini, N., Loiacono, S., Placet, V., Torri, G., Bradu, C., Kostić, M., Crini, G., 2019, "Hemp-based adsorbents for sequestration of metals: a review", *Environmental Chemistry Letters*, Cilt 17, Sayı 1, ss. 393-408.
- Parvez, A. M., Lewis, J. D., Afzal, M. T., 2021, "Potential of industrial hemp (*Cannabis sativa* L.) for bioenergy production in Canada: Status, challenges and outlook", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Cilt 141, 110784.
- Pejic, B., Vukcevic, M., Kostic, M., Skundric, P., 2009, "Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by short hemp fibers: Effect of chemical composition", *Journal of Hazardous Materials*, Cilt 164, ss. 146-153.
- Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Martí'nez-Alonso, A., Sua' rez- Garcí'a, F., Tasco'n, J. M. D., 2002, "Synthetic Carbons Activated with Phosphoric Acid. I. Surface Chemistry and Ion Binding Properties", *Carbon*, Cilt 40, ss. 1493-1505.
- Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Martí'nez-Alonso, A., Sua' rez- Garcí'a, F., Tasco'n, J. M. D., 2005, "Surface Chemistry of Phosphorous-Containing Carbons of Lignocellulosic Origin", *Carbon*, Cilt 43, ss. 2857-2868.
- Romero-Anaya, A.J., Ouzzine, M., Lillo-Ródenas, M.A., Linares-Solano, A., 2014, "Spherical carbons: synthesis, characterization and activation processes", *Carbon*, Cilt 68, ss. 296–307.
- Rosas, J.M., Bedia, J., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., 2008, "Preparation of hemp-derived activated carbon monoliths. adsorption of water vapor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Cilt 47, ss. 1288-1296.
- Rosas, J.M., Bedia, J., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., 2009, "Hemp-derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid", *Fuel*, Cilt 88, ss. 19-26.
- Srenscek-Nazzal, J., Kaminska, W., Michalkiewicz, B., Koren, Z.C., 2013, "Production, characterization and methane storage potential of KOH-activated carbon from sugarcane molasses", *Industrial Crops and Products*, Cilt 47, ss. 153-159.
- Tay, T., Ucar, S., Karagöz, S., 2009, "Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass", *J. Hazard. Mater.*, Cilt 165, ss. 481-485.
- Tofan, L., Teodosiu, C., Paduraru, C., Wenkert, R., 2013, "Cobalt (II) removal from aqueous solutions by natural hemp fibers: Batch and fixed-bed column studies", *Applied Surface Science*, Cilt 285, ss. 33-39.
- Toprakçı, O., Toprakçı, H. A. K., 2021, "Anode Performance of Sustainable, Hemp-derived, Flexible, Binder-free, Carbon Fabrics in Lithium-Ion Batteries", *International Journal of Environment and Geoinformatics*, Cilt 8, Sayı 1, ss. 28-32.
- Vukcevic, M.M., Kalijadis, A., Radisic, M., Pejic, B., Kostic, M., Lausevic, Z., Lausevic, M., 2012, "Application of carbonized hemp fibers as a new solid-phase extraction sorbent for analysis of pesticides in water samples", *Chemical Engineering Journal*, Cilt 211-212, ss. 224-232.
- Vukcevic, M.M., Kalijadis, A.M., Vasiljevic, T.M., Babic, B.M., Lausevic, Z.V., Lausevic, M.D., 2015, "Production of activated carbon derived from waste hemp (*Cannabis sativa*) fibers and its performance in pesticide adsorption", *Microporous and Mesoporous Materials*, Cilt 214, ss. 156-165.
- Wang, Y., Yang, R., Li, M., Zhao, Z., 2015, "Hydrothermal preparation of highly porous carbon spheres from hemp (*Cannabis sativa* L.) stem hemicellulose for use in energy-related applications", *Industrial Crops and Products*, Cilt 65, ss. 216-226.

- Xiao, Y., He, D., Peng, W., Chen, S., Liu, J., Chen, H., Bai, Y., 2021, "Oxidized-Polydopamine-Coated Graphene Anodes and N, P Codoped Porous Foam Structure Activated Carbon Cathodes for High-Energy-Density Lithium-Ion Capacitors", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Cilt 13, Sayı 8, ss. 10336-10348.
- Yang, M., Kim, D. S., Hong, S. B., Sim, J. W., Kim, J., Kim, S. S., Choi, B. G., 2017, "MnO₂ nanowire/biomass-derived carbon from hemp stem for high-performance supercapacitors", *Langmuir*, Cilt 33, Sayı 21, ss. 5140-5147.
- Yang, R., Liu, G., Xu, X., Li, M., Zhang, J., Hao, X., 2011, "Surface texture, chemistry and adsorption properties of acid blue 9 of hemp (*Cannabis sativa* L.) bast-based activated carbon fibers prepared by phosphoric acid activation", *Biomass and Bioenergy*, Cilt 35, ss. 437-445.
- Yang, R., Liu, G., Xu, X., Li, M., Zhang, J., Hao, X., 2012, "Preparation and N₂, CO₂ and H₂ adsorption of super activated carbon derived from biomass source hemp (*Cannabis sativa* L.) stem", *Microporous and Mesoporous Materials*, Cilt 158, ss. 108-116.
- Zhang, J., Gao, J., Chen, Y., Hao, X., Jin, X., 2017, "Characterization, preparation, and reaction mechanism of hemp stem based activated carbon", *Results in Physics*, Cilt 7, ss. 1628-1633.
- Zhang, J., Duan, Y., Jiang, Z., Chen, T., Wang, K., Wang, K., Zhang, W., Hu, J., 2021, "Investigation of the supercapacitance of ruthenium-based/hemp stem activated carbon", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 153, 110019.