

**KÖMÜR ESASLI AKTİF KARBON
ÜRETİMİ**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Gonca ILGAR
506981019**

101412

101412

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : Temmuz 2001
Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Haziran 2001**

**Tez Danışmanı :
Diğer Jüri Üyeleri**

Doç.Dr. Reha YAVUZ

Prof.Dr. Tülay TULUN (İ.T.Ü.)

Doç.Dr. Ferhat YARDIM (İ.T.Ü.)

HAZİRAN 2001

ÖNSÖZ

Tezimi hazırlamamdaki yardımlarından dolayı değerli hocam Sayın Doç.Dr.Reha YAVUZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tezimin hazırlanmasında maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme, yardımları için Arş.Gör. Ayşe ARİFOĞLU, Arş.Gör. Nilgün YAVUZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2001

Gonca ILGAR



İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
2. AKTİF KARBON İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER	3
2.1. Aktif Karbonun Tanımı	3
2.2. Aktif Karbonun Tarihçesi	4
2.3. Molekül ve Kristal Yapı	5
2.4. Kimyasal Yapı	8
2.5. Oksijen Yüzey Kompleksleri	8
2.6. Fonksiyonel Gruplar	9
2.7. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılacak Hammaddeler	10
2.8. Aktif Karbonun Hazırlanışı	13
2.8.1. Karbonizasyon	13
2.8.2. Aktivasyon	14
2.8.2.1. Fiziksel aktivasyon	15
2.8.2.2. Kimyasal aktivasyon	17
2.9. Aktif Karbonun Özelliklerinin Belirlenmesi	17
2.10. Aktif Karbonun Sınıflandırması	19
2.10.1. Toz aktif karbon	19
2.10.2. Granül aktif karbon	19
2.10.3. Küresel aktif karbon	20
2.10.4. Emprenye karbonlar	20
2.10.5. Polimer kaplanmış aktif karbon	20

2.11. Aktif Karbonun Uygulama Alanları	20
2.11.1. Buhar faz uygulamaları	20
2.11.2. Sıvı faz uygulamaları	22
3. ADSORPSİYON TEORİSİ İLE İLGİLİ GENEL BİLGİ	26
3.1. Giriş	26
3.2. Gaz Adsorpsiyon Prensipleri	26
3.3. Adsorpsiyon Tipleri	28
3.3.1 Fiziksel adsorpsiyon	28
3.3.2. Kimyasal adsorpsiyon	29
3.3.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar	29
3.4. Adsorpsiyon İzotermi	30
3.4.1. Freundlich izotermi	31
3.4.2. Langmuir izotermi	33
3.4.3. Brunauer, Emmett ve Teller veya B.E.T. izotermi	34
3.4.4. Dubinin – Radushkevich Eşitliği	34
4. AKTİF KARBON ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU İLE İLGİLİ DENEYSEL ÇALIŞMALAR	36
4.1. Giriş	36
4.2. Aktif Karbon Üretimi İçin Seçilen Kömür Numuneleri	36
4.3. Aktif Karbon Üretimi Amacıyla Gerçekleştirilen Deneyler	37
4.3.1. Aktif karbonun hazırlanışı	37
4.3.2. Numunelerin termogravimetrik analizi	38
4.3.3. Numunelerin CO ₂ ve N ₂ adsorpsiyonu eğrilerinin ölçümü ve yüzey alanlarının belirlenmesi	40
4.3.4 Adsorbsiyon verilerinden yararlanılarak gözenek boyut dağılımının belirlenmesi	41
4.3.5. Civa porozimetresi ile gözeneklilik ölçümü	42
4.3.6. Aktif karbon numunelerinin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi	44
4.3.6.1. Yüzey fonksiyonel grupların FTIR ile belirlenmesi	44
4.3.6.2. Yüzey fonksiyonel grupların kimyasal yöntemle belirlenmesi	44
5. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME	46
5.1. Yüzey alanın geliştirilmesi amacıyla yapılan çalışmaların sonuçları ve değerlendirilmesi	46

5.1.1. Linyit numunesinin yüzey alanının artırılması çalışmaları	46
5.1.2. Yarı bitümlü kömür numunesinin yüzey alanının artırılması çalışmaları	50
5.1.3. Antrasit kömür numunesinin yüzey alanının artırılması çalışmaları	52
5.2. Gözenek boyut dağılımı gelişimi ile ilgili sonuçlar ve değerlendirilmesi	55
5.3. Yüzey fonksiyonel grupların aktivasyon sürecine bağlı olarak değişimi	58
5.3.1. FTIR sonuçlarının değerlendirilmesi	59
5.3.2. Boehm titrasyonu sonuçlarının değerlendirilmesi	63
6. GENEL SONUÇLAR	67
7. ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	76

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Tablo 2.1. Aktif karbon üretmek için kullanılan hammaddeler.....	10
Tablo 2.2. Bazı hammaddelerin ve bunlardan elde edilen aktif karbonların özellikleri ve kullanım alanları.....	12
Tablo 2.3. Aktif karbonun buhar faz uygulamaları.....	22
Tablo 2.4. Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları.....	25
Tablo 3.1. Bazı gazların aktif kömür tarafından adsorpsiyonu.....	28
Tablo 3.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki ayırt edici özellikler.....	28
Tablo 4.1. Kömür numunelerinin kısa analiz sonuçları.....	37
Tablo 5.1. Linyit numunesinin aktivasyonu.....	46
Tablo 5.2. Yarı bitümlü kömür numunesinin aktivasyonu.....	49
Tablo 5.3. Antrasit kömür numunesinin aktivasyonu.....	52
Tablo 5.4. Numunelerin boehm titrasyon sonuçları.....	66

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Şekil 2.1 : Grafit kristalleri.....	6
Şekil 2.2 : Başlıca fonksiyonel gruplar.....	9
Şekil 2.3 : Aktif karbonun üretim şeması.....	13
Şekil 3.1 : İzoterm tipleri.....	32
Şekil 4.1 : Aktivasyon ve karbonizasyon deney düzenekleri.....	38
Şekil 4.2 : TG ünitesinin kesiti.....	39
Şekil 4.3 : McBain deney düzenneği.....	40
Şekil 5.1 : Linyit numunelerinin azot gazı ile adsorpsiyonu.....	48
Şekil 5.2 : Linyit numunelerinin karbondioksit gazı ile adsorpsiyonu.....	49
Şekil 5.3 : Aktive edilen linyit numunelerinin mikro ve toplam gözenek hacimlerinin aktivasyon derecesi ile değişimi.....	49
Şekil 5.4 : Yarı bitümlü kömür numunelerinin azot gazı ile adsorpsiyonu.....	51
Şekil 5.5 : Yarı bitümlü kömür numunelerinin karbondioksit gazı ile adsorpsiyonu.....	52
Şekil 5.6 : Aktive edilen yarı bitümlü kömür numunelerinin mikro ve toplam gözenek hacimlerinin aktivasyon derecesi ile değişimi.....	52
Şekil 5.7 : Antrasit numunelerinin azot gazı ile adsorpsiyonu.....	54
Şekil 5.8 : Antrasit numunelerinin karbondioksit gazı ile adsorpsiyonu.....	54
Şekil 5.9 : Aktive edilen antrasit numunelerinin mikro ve toplam gözenek hacimlerinin aktivasyon derecesi ile değişimi.....	55
Şekil 5.10 : Aktive edilen linyit numunelerinin gözenek boyut dağılımları.....	57
Şekil 5.11 : Aktive edilen yarı bitümlü kömür numunelerinin gözenek boyut dağılımları.....	58
Şekil 5.12 : Aktive edilen antrasit numunelerinin gözenek boyut dağılımları.....	59
Şekil 5.13 : Linyit numunelerinin FTIR grafikleri.....	61
Şekil 5.14 : Linyit numunelerinin FTIR grafikleri.....	62
Şekil 5.15 : Yarı bitümlü kömür numunelerinin FTIR grafikleri.....	64
Şekil 5.16 : Antrasit numunelerinin FTIR grafikleri.....	65

ÖZET

Aktif karbon, herhangi bir şekilde yapısal formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen, oldukça yüksek gözenek ve iç yüzey yapısına sahip karbonlu malzeme olarak tanımlanabilmektedir. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0.2 ml/g'dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise 400 m²/g'dan (BET yöntemine göre azot gazı kullanılarak belirlenen yüzey alanı) daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç bin angstrom arasında değişmektedir. Aktif karbonların yüksek iç yüzey alanına sahip olması, bu malzemelerin endüstride etkin bir adsorban olarak kullanımını gündeme getirmektedir.

Aktif karbon, laboratuvar ölçekli olarak çok sayıda malzemeden üretilmektedir. Ancak, ticari amaçlı aktif karbonlar genellikle turba, linyit, kömür, ağaç ve hindistan cevizi gibi hammaddelerin kullanılması ile üretilmektedir.

Aktif karbon üretimi iki adımda gerçekleştirilmektedir: karbonizasyon ve aktivasyon. Karbonizasyon işlemi hammadde içeriğine bağlı olarak 673 - 1073 K arasındaki bir sıcaklıkta havasız ortamda gerçekleştirilmektedir. Karbonizasyon işlemi, hammaddedeki nem ve uçucu maddenin inert ortamda ısı yardımıyla uzaklaştırılmasıyla temel gözenek yapısının oluştuğu bir işlemdir. Karbonizasyon işleminde meydana gelen gözenek yapısı aktivasyon işlemi sırasında da gelişmektedir.

Aktivasyon, bir oksidasyon işlemidir. Aktivasyon işlemi, üründen istenilen aktive derecesine bağlı olarak 15 dakika ile birkaç saat süre arasında değişen bir zaman diliminde gerçekleştirilmektedir. Aktivasyonun, karbon kaybına neden olmasından dolayı, ekonomik olmaktan çıktığı bir zaman dilimi vardır. Aktivasyon işlemi fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilmektedir. Genellikle karbondioksit veya su buharı gibi gazlar ile fiziksel aktivasyon gerçekleştirilmektedir. Bazı durumlarda aktivasyon ve karbonizasyon adımları fosforik asit, çinko klorit, sülfürik asit gibi kimyasal aktivasyon ajanları kullanılarak eş zamanlı olarak da yapılabilmektedir.

Üretilen aktif karbonun özellikleri kullanılan hammaddeye bağlıdır. Karbonizasyon işlemindeki ısıtma hızı, sonuç sıcaklığı, aktivasyon işleminin uzunluğu üretilen aktif karbonun gözenek yarıçapını, yüzey alanını ve gözenek hacmini etkilemektedir.

Aktif karbon kompleks bir üründür. Sınıflandırılması oldukça güçtür. Parçacık boyutu ve parçacık şekli göz önünde bulundurularak toz, granül, küre veya pelet aktif karbon olarak sınıflandırılabilir.

Aktif karbon, ticari kullanımı olan bir üründür. Suyun temizlenmesi aktif karbonun en önemli kullanım alanı olarak karşımıza çıkmaktadır. Endüstriyel ve evsel atık sularındaki organik kirlilikler, tat, koku ve renk bozukluklarının giderilmesi, şeker

şurubunun renginin ağartılması, çeşitli gaz faz uygulamaları, ecza ve kimya ürünlerinin saflaştırılması işlemlerinde kullanılmaktadır.

Uygun aktif karbon üretimini etkileyen, hammadde ve üretimden kaynaklanan bir çok faktör vardır. Yapılan çalışmaların temel amacı, seçilmiş olan hammaddeye çeşitli aktivasyon yöntemleri uygulanarak, büyük yüzey alanına ve hedeflenen adsorpsiyon özelliklerini gösterebilecek uygun gözenek boyut dağılımına sahip aktif karbonun üretilip üretilmeyeceğinin belirlenmesidir.

Bu çalışmanın amacı, fiziksel aktivasyon yöntemi kullanılarak kömür esaslı aktif karbon üretiminin gerçekleştirilmesidir. Bu çalışmada hammadde olarak linyit, yüksek uçucu madde içerikli yarı bitümlü kömür ve antrasit numuneleri seçilmiştir. Söz konusu hammaddeler çeşitli süreçlerden geçtikten sonra karbondioksit gaz atmosferinde aktive edilmiştir. Farklı çalışma koşullarında aktive edilen numunelerin kısa analiz sonuçları, yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve yüzey fonksiyonel grupları çeşitli yöntemlerle belirlenmiştir. Sonuçta, seçilmiş olan hammaddelere karbondioksit ortamında fiziksel aktivasyon uygulanması neticesinde elde edilebilecek en uygun aktif karbon üretim koşulları belirlenmiştir.



PRODUCTION OF COAL BASED ACTIVATED CARBON

SUMMARY

Activated carbon is a generic term for a family of highly porous carbonaceous materials, none of which can be characterised by chemical analysis. The volume of the pores in activated carbons is generally defined as being greater than 0.2 ml/g, and in the internal surface area is generally larger than 400 m²/g as measured by the nitrogen BET method. The width of the pores varies from 3 Å to several thousand angstroms. Activated carbons have high internal surface areas, and it is this enormous area that makes them effective adsorbents.

Activated carbons can be prepared in the laboratory from a large number of materials, but those most commonly used in commercial practice are peat, coal, lignite, wood, and coconut shell.

The manufacture of activated carbons involves two main steps: carbonization and activation. The carbonization is usually conducted in the absence of air at temperatures 673-1073 K depend on the raw materials' contents. During carbonization the raw material is heated under a time schedule with a certain rate of heating in order to eliminate the volatiles and form a fixed carbon mass with a rudimentary pore structure. This pore structure can be developed during activation.

Activation is an oxidation reaction. The activation process is carried on from 15 minutes to several hours depending upon the activity desired. Since the activation process involves a loss of carbon, there is a point beyond which it is no longer economical to conduct the activation. Activation has two different methods; physical and chemical activation. The oxidizing agent is usually steam or carbon dioxide. Usually, oxidizing agent occurs with the physical activation. Activation and carbonization steps are sometimes carried out simultaneously using chemical activating agents such as phosphoric acid, zinc chloride, and sulfuric acid. These activating agents act as dehydrating agents as well as oxidant so that carbonization and activation take place simultaneously.

The type of the activated carbon produced depends on the type of the raw material. The rate of heating during carbonization, the final temperature, and the length of the activation period are some of the other factors that change the pore volume, surface area, and mean pore diameter of the final product.

Activated carbons are complex products which are difficult to classify on the basis of their behavior, surface characteristics, and properties. Activated carbons are therefore classified on the basis of their particle size and particle shapes into powdered, granulated, spherical, or pelleted activated carbons.

Important applications relate to the use of activated carbons to render water potable by the removal of taste, colour, odour, and undesirable organic impurities, in the treatment of domestic and industrial waste water, in the removal of colour from various types of sugar syrups, in a variety of gas phase applications, and in the purification of many chemical and pharmaceutical products.

Different activation methods are applied to the selected raw materials in our studies. By these methods, the production of the activated carbon which has an enormous surface area and suitable pore size distribution, is achieved.

The aim of this study is to investigate the conditions of the production of activated carbon from the different rank coals using the physical activation method with CO_2 . Raw materials for the active carbon production are lignite, high volatile matter bituminous coal and anthracite. The raw materials were carbonized at the same conditions and activated with CO_2 in different hold times giving different burn-off values. The micropore and total pore volumes, and pore size distributions of the activated carbon having different burn-off values were determined. Finally, by applying the physical activation in the CO_2 atmosphere to the selected raw materials, suitable conditions were determined for production of activated carbons.



1. GİRİŞ VE AMAÇ

Aktif karbon, uygulama alanı çok geniş olan ve kullanımı açısından tarihçesi çok eskilere kadar uzanan bir maddedir. En genel anlamda aktif karbon, herhangi bir şekilde yapısal formül veya kimyasal analiz ile tanımlanamayan, ancak oldukça yüksek iç yüzey alanına sahip karbonlu bir malzeme şeklinde tarif edilebilmektedir.

Aktif karbon, laboratuvar ölçekli olarak çok sayıda malzemeden üretilmektedir. Prensip olarak belirli bir karbon içeriğine sahip her tür katı ve sıvı madde potansiyel bir hammaddedir. Kullanılacak hammadde için bir sınırlama olmamasına rağmen, düşük inorganik içerikli, yüksek karbon içeriğine sahip ucuz hammaddeler, aktif karbon üretimi için tercih edilmektedir. Hammadde, hazırlanması düşünülen aktif karbon özelliklerini belirleyen en önemli etkenlerden birisidir.

Sahip olmuş olduğu yüksek iç yüzey alanı, bu maddenin iyi bir adsorban olarak endüstride kullanımını cazip hale getirmiştir. Gıda, eczacılık, kimya, petrol, maden, nükleer, otomobil, atık gaz ve suların temizlenmesi gibi oldukça geniş bir aralıkta uygulama alanına sahiptir. Büyük yüzey alanı, yüksek yüzey reaktivitesi, uygun gözenek dağılımı, mekanik dayanıklılık aktif karbondaki aranılan özelliklerdir.

Ülkemizde muhtelif endüstriyel uygulamalarda ve günlük yaşamımızda aktif karbon uygulamalarına çok sık olarak rastlamamız mümkündür. Aktif karbonun karbon esaslı bir malzeme olması nedeniyle, karbon içeriği yüksek, rezervi bol olan ve değerlendirilmesinde bazı zorluklar bulunan hammaddelerden üretilmesi, ekonomik bakımdan bir ülkenin doğal zenginliklerinin etkin kullanımı açısından oldukça önemlidir. Olaya bu bakış açısı ile bakıldığında, ülkemizin bu konuda önemli bir şansa sahip olduğu kolayca görülebilir. Linyit, ülkemizde geçmişte enerji ihtiyacının en geniş ölçüde karşılandığı düşük kaliteli ve ülke rezervlerimizin yeterli olduğu bir yakıttır. Günümüzde mevcut enerji politikaları doğrultusunda, linyitin geçmiş dönemlere göre enerji amaçlı kullanımı oldukça azalmıştır (özellikle ısınma amaçlı kullanımı bakımından). Mevcut trend devam ettiğinde, gelecekte linyit tüketimi çok daha düşük seviyelere inecektir. Mevcut olan düşük kaliteli linyit rezervlerini en

etkin şekilde kullanımı, dışa bağımlı olan ülke ekonomimiz açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla kullanımı hızla azalan linyit, aktif karbon üretiminde çok iyi bir hammadde olabilir ve ekonomiye daha verimli bir şekilde kazandırılabilir.

Bu çalışmanın amacı, ülkemizdeki linyitlerin özellikleri de dikkate alınarak, bir sistematik çerçevesinde, mevcut linyitlerimizin aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılabilme özelliklerinin araştırılmasıdır. Bu yüzden, genel anlamda hammadde olarak kömürün kullanılması ile aktif karbon üretimi koşullarının saptanması amacıyla, antrasit, yüksek uçucu madde içerikli bitümlü kömür ve linyit numuneleri, bu çalışma çerçevesinde hammadde olarak seçilmiştir. Seçilmiş olan hammaddelerin farklı koşullardaki fiziksel aktivasyonları sonucunda ortaya çıkan ürünlerinin ne ölçüde aktif karbon özelliği taşıdıkları ve bu süreçlerde ne gibi değişikliklere uğradıkları deneysel sistematik araştırma çerçevesinde incelenmiştir.



2. AKTİF KARBON İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

2.1 Aktif Karbonun Tanımı

Aktif karbon, herhangi bir şekilde yapısal formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen, oldukça yüksek gözenek veya yüzey alanına sahip karbonlu malzeme şeklinde tanımlanabilmektedir. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0.2 ml/g'dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise 400m²'den (azot gazı kullanılarak BET yöntemine göre ölçülen yüzey alanı) daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç bin angstrom arasında değişmektedir.

Aktif karbon çok iyi bir adsorbandır. Safılaştırma, ağartma, koku giderme, tuzların ayrılması, derişikleştirme gibi endüstriyel işlemlerde sıkça kullanılmaktadır. Gıda, eczacılık, kimya, petrol, maden, nükleer, otomobil, atık gaz ve suların temizlenmesi gibi oldukça geniş bir aralıkta uygulama alanına sahiptir. Büyük yüzey alanı, yüksek yüzey aktivitesi, uygun gözenek dağılımı ve mekanik dayanıklılık aktif karbonda aranan özelliklerdir. Ticari olarak kullanılan aktif karbonların yüzey alanlarının çoğu mikro gözeneklerden oluşmaktadır. Gözenek boyut dağılımı, ham madde ve aktif karbonun üretim metoduna bağlı olarak değişmektedir.

Aktif karbonlar, hammadde olarak çok sayıda maddeden laboratuvar ölçekte hazırlanabilmektedir. Ancak en fazla kullanılan ticari aktif karbon hammaddeleri kömür, linyit, turba, odun ve hindistan cevizi kabuğudur. Bu maddelerden hazırlanan aktif karbonlar genellikle 500-1500m²/g mertebesinde bir iç yüzey alanına sahip olmaktadır. Yüzey alanının yüksek oluşu da aktif karbonların endüstriyel bakımdan etkili adsorbentler olarak kullanımını cazip hale getirmektedir. Prensip olarak belirli bir karbon içeriğine sahip her tür katı ve sıvı madde potansiyel bir hammaddedir. Genel olarak kullanılacak hammadde için bir sınırlama olmamasına rağmen, düşük inorganik içerikli, yüksek karbon içeriğine sahip ucuz hammaddeler aktif karbon üretimi için tercih edilmektedir.

2.2 Aktif Karbonun Tarihçesi

Eski çağlarda karbon sadece yakıt olarak değil farklı amaçlar için de kullanılmıştır. Mısır papirüslerinde karbonun tıbbi amaçlarla kullanıldığına rastlanmıştır(MÖ 1500). Hipokrates zamanında, odun “char”ları çeşitli hastalıklar için kullanılmıştır.

1773’te, Scheele tarafından aktif karbonun gaz adsorpsiyon özelliği keşfedilmiştir. 1785’te Lowitz, odun kömürünün bir çok sıvıları ağartma özelliği olduğunu gözlemlemiştir. 1808’de, şeker pancarı ve şeker kamışı endüstrilerinde hammaddesi kemik olan aktif karbon kullanılarak ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir [1].

İlk uygulamalarda, toz halindeki kemik charları bir kullanımdan sonra atılmaktaydı, fakat daha sonra bu kullanılan karbonların rejenere edilerek tekrar kullanılabilceği bulunmuştur. 1828 yılında granül halindeki kemik charları geliştirilmiştir ve o zamana kadar kullanılan proseslere adapte edilmiştir. Sonraki yıllarda bu prosesler geliştirilmiştir. Günümüzde şeker kamışı endüstrisinde ağartma işleminde halen aktif karbon kullanılmaktadır.

19. yüzyılda, farklı hammaddeden ağartma özelliğine sahip aktif karbonların üretimi konusunda çalışmalar yapılmıştır. 1822’de, Bussy, kemik charlarının kandaki potas ile birlikte ısıtılması durumunda ağartma gücünün 30 kat arttığını tespit etmiştir. Laboratuvarında hazırlanan kan charları modern anlamdaki aktif karbonun ilk örnekleridir.

1865’te Hunter, hindistan cevizi charlarının gaz adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu saptamıştır. Hindistan cevizi charlarının o zamana kadar geliştirilen charlara göre daha iyi özellikleri sahip olduğu belirlenmiştir.

Stenhouse 1856’da, un, katran ve magnezyum karbonat karışımını ısıtarak ağartıcı char; Lee 1863’te, turbayı, hava ve buhar ile ısıtarak, koku giderici özelliğe sahip aktif karbon hazırlamışlardır. Fakat bu ürünlerin ticari boyutta üretimleri olmamıştır.

1900 ve 1901’de Ostrejko, modern ticari aktif karbonun patentini almıştır. Bu proseste, bitkisel kaynaklı maddeler metal klorürlerle karıştırılıp uygun sıcaklıkta karbonize edilmiştir. Yapılan bir diğer çalışmada, bitkisel odun CO₂ gaz atmosferinde yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak aktive edilmiştir.

İlk ticari toz aktif karbon, Eponit, 1909'da Ostrejko'un patenti kullanılarak odun ile hazırlanmıştır. Norit, 1911 yılında şeker endüstrisinde kullanılan aktif karbonu Hollanda'da üretmiştir. Amerika'da ilk aktif karbon üretimi soda hamuru (pulp) üretiminde açığa çıkan atık ürün olan siyah külün değerlendirilmesi amacıyla yapılan çalışmalarla gerçekleştirilmiştir. Siyah-kül fabrikalarda pigment olarak kullanılmaktaydı. Fabrikadaki bir çalışan tesadüfen siyah-külün ağartma özelliğini farketmiştir. Günümüzde bu ürün "Filtchar" olarak bilinmektedir. Bu ürünün özelliklerinin her parti üretimi esnasında değişiklik göstermesi, istikrarlı bir ürün kalitesi göstermemesi nedeniyle bu ürünün pazarlanmasında güçlüklerle karşılaşmıştır. Geliştirilen Sudan III metodu ile filtchar'ın özellikleri eskiye göre daha iyi karakterize edilmeye ve tüketim için daha üniform özellikler gösteren aktif karbonlar üretilmeye başlanmıştır.

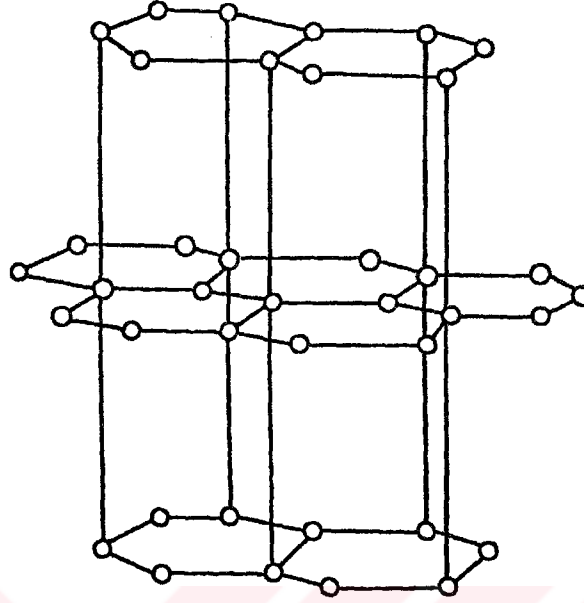
1915'te I. Dünya Savaşı sırasında Almanlar klor gazını silah olarak kullanmışlardır. Bu gaz insanların nefes almalarını engelleyip, boğulmalarına sebep olmaktaydı. Rüzgarla dağılan bu gazı karşı her iki taraf da korunma yolunu bilmiyordu. Bu sebepten zaman zaman Alman askerlerinin de ölmesine neden oluyordu. Almanların bu gazı karşı korunmak için aktif karbon içeren gaz maskeleri kullanmaya başlaması, aktif karbonun ilk olarak savunma amaçlı kullanımını gündeme getirmiştir.

Aktif karbonun en önemli uygulama alanı sudan tat, koku, renk verici ve istenmeyen organik kirliliklerin uzaklaştırılması işlemidir. Bir çok ecza ve kimya ürünlerinin saflaştırılmasında gaz faz uygulaması olarak karşımıza çıkmaktadır. Son yıllarda aktif karbonun hidrometalurji alanında altın, gümüş ve molibdenin geri kazanımındaki uygulamaları giderek artmaktadır. Günümüzde aktif karbonlar doğrudan veya dolaylı yollarla da olsa gündelik hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir [1].

2.3 Molekül ve Kristal Yapı

Aktif karbonun molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Aktif karbonla, karbon siyahı arasındaki fark karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından elde edilmektedir. Karbon siyahı ve aktif

karbonun temel birim yapısı saf granitin yapısına benzemektedir. Grafit kristalleri birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3.354 Å uzaklıkta zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır.



Şekil 2.1 Grafit Kristalleri

Karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık 1.415 Å'dır. Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron bağ ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çifte bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu grafit için baskın yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, bir çok aromatik çekirdek (grafitteki benzer) oluşur. X-ışını ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristalin yapıda olduğunu göstermektedir. Düzlemlerin yarıçapı 150 Å'dır. Mikrokristaller arasındaki uzaklık 20-50 Å'dır[2].

Hazırlama metodundan ve safsızlıkların olmasından dolayı mikrokristalin yapıda bazı boşluklar oluşmaktadır. Garten ve Weiss'a [3] göre hazırlama işlemi veya hammaddenin doğasından dolayı, düzlemin kenarındaki halka yapılar heterosiklidir. Heterosiklik gruplar, adsorpsiyon, desorpsiyon özelliklerini ve komşu düzlemin uzaklığını etkilemektedir.

Aktif karbonun yapısı, grafitte göre düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonudur.

Por yapısı, yani adsorbanın gözenekleri başlıca üç sınıfa ayrılır; makro gözenek, mezo gözenek (geçiş gözenekleri) ve mikro gözenek [4].

Mikro gözenek	$r < 20 \text{ Å}$
Mezo gözenek	$20 \text{ Å} < r < 500 \text{ Å}$
Makro gözenek	$r > 500 \text{ Å}$

Dubinin ve ç.a. [5] yüksek sıcaklıklarda oksidasyon gazları ile gerçekleştirilen aktivasyon sürecinde iki aşama gözlemlemişlerdir. Birincisi, makro gözenekler, mikrokristalitin kenar gruplarının kütle azalımı (burn off) ile oluşmaktadır. İkincisi, mikro gözenekler, mikrokristalit düzlemin burn off'u ile oluşmaktadır.

Dubinin, etkili yarıçapı 500-1000 Å'dan büyük olan gözenekleri makro gözenek olarak sınıflandırmaktadır. Aktif karbondaki, etkili yarıçapı 5000-20000 Å arasında olanlar makro gözeneklerdir. Bunların yüzey alanları 0,5-2 m²/g ve hacimler 0,2-0,8 ml/g arasındadır. Aktif karbondaki makro gözeneklerin büyük moleküllerin adsorpsiyonu dışında önemli bir görevi yoktur. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için karbon tanelerinin içlerine doğru moleküllerin ilerleyebileceği arterlerdir.

Geçiş gözeneklerinin yarıçapı 16-2000 Å arasındadır. Bunlar, orta büyüklükteki moleküllerin adsorpsiyonunda rol oynamaktadırlar. Hacimleri 0.02-0.1 ml/g, spesifik yüzey alanları 20-70 m²/g arasındadır. Ağırlıklı olarak geçiş gözenegi içeren aktif karbon için, hacmi 0,7 ml/g, spesifik yüzey alanları 200-450 m²/g arasında olabilir. Etkin yarıçapları 40-200 Å kadar düşebilir.

Mikro gözeneklerin etkin yarıçapları 18-20 Å'dan daha azdır. Yaklaşık olarak hacimleri 0,15-0,5 ml/g ve spesifik yüzey alanları genellikle toplam yüzey alanının en az %95'ini oluşturmaktadır.

Ahşılmış aktif karbonlarda her üç tipteki gözenektende bulunmaktadır. Bu bir kuraldır. Makro gözenekler dış yüzeye doğrudan açılmaktadır. Mezo gözenekler, makro gözeneklerin; mikro gözenekler de mezo gözeneklerin birer dalıdır.

2.4 Kimyasal Yapı

Eşlenmemiş elektronların (özellikle polar veya polarize olabilen maddeler) varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini etkilemektedir. Aktif karbon, oksijen ve hidrojenle kimyasal bağ yapmış elementleri içermektedir. Bu elementler hammaddeden gelebilmekte veya ideal olarak gerçekleştirilemeyen karbonizasyon sonucunda ortaya çıkmakta ve aktivasyon süresince yüzeyle kimyasal bağ yapmaktadır. Kül, oksijen ve hidrojen aktif karbonun özelliklerini etkilemektedir. Kül, organik bir madde değildir. Aktif karbonun cinsine göre bileşimini değiştirmektedir. Elektrolit ve elektrolit olmayan çözeltilerin adsorpsiyonunda külün küçük miktarları bile önem taşımaktadır.

2.5 Oksijen Yüzey Kompleksleri

Oksijen, karbon ile C_xO_y gibi çeşitli fizikokimyasal kompleksler yapmaktadır. Bu kompleksler yeterince yüksek sıcaklığa ısıtıldıklarında, CO ve CO_2 gazını verecek şekilde bozunmaktadır. Oksijen yüzey komplekslerini oluşturmanın çeşitli metotları vardır; oksitleyici gazların kullanımı, oksitleyici çözeltilerin kullanımı. Kullanılan oksitleyici gazlar; su buharı, CO_2 ve azot oksitlerdir. Oksitleyici çözeltiler; asidik potasyum permanganat, nitrik asit, sülfirik asit, sodyum hipoklorit, amonyum persülfat gibi kimyasal maddelerdir.

Yüzey oksitler ikiye ayrılır; asidik ve bazik. Asidik yüzey oksitler, 473-773 K arasında karbonun oksijen ile yanmasıyla veya sulu oksidasyon çözeltileri ile elde edilmektedir. Bazik yüzey oksitler, vakumda veya inert atmosferde ısıtma yapıldıktan sonra oksijen ile temas ettirilmek ve daha sonra düşük sıcaklıklara soğutularak elde edilmektedir. Asidik yüzey oksitlerin baskın olduğu karbonlara L-karbonlar, bazik grupların baskın olduğu karbonlara H-karbonlar adı verilmektedir. Elektrokinetik çalışmalara göre, H-karbonlar pozitif yüzey potansiyeli, L-karbonlar negatif yüzey potansiyeli göstermektedir [2].

2.6. Fonksiyonel Gruplar

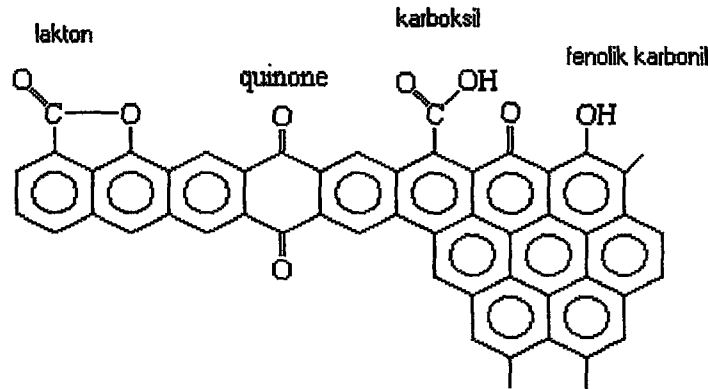
Yüzey fonksiyonel gruplar, titrasyon, nötralizasyon, metilasyon, spektrometri polagrafik, “infrared internal” gibi metotlar ile belirlenmektedir [2]. Aktif karbonun yüzey grupları şu şekilde sınıflandırabilmektedir:

- Karboksilik gruplar
- Fenolik hidroksilik gruplar
- “quinone” tipi karbonil grupları
- normal laktonlar
- “fluoresceintype” laktanlar
- karboksilik asit anhidritler
- siklik peroksitler

Aktif karbon yapısı içerisinde bulunabilecek başlıca önemli fonksiyonel gruplar Şekil 2.2’de görülmektedir.

Karboksilik gruplar, laktanlar ve fenolik gruplar “asidik” yüzey oksitlerdir. Boehm ve ç.a. [6], bu asidik grupları farklı bazlarla nötralize ederek tespit etmiştir. NaHCO_3 , NaCO_3 , NaOH ve Na etoksit karboksilik grupları nötralize etmektedir. NaCO_3 , karboksilik, f-laktanlar ve fenolik grupları nötralize etmektedir. Bu yöntem, bazik yüzey oksitlerin bulunması için çok uygulanabilir bir yöntem değildir.

Aktif karbondaki karboksilik grupların varlığı kalsiyum asetat, sodyum bikarbonat, diazometan gibi tuz çözeltileri ile iyon değiştirici işlemin yapılmasıyla veya infrared analiz ile karakterize edilebilmektedir.



Şekil 2.2 Başlıca Fonksiyonel Gruplar[7]

2.7 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılacak Hammaddeler

Düşük inorganik bileşenli, yüksek karbon içeriğine sahip ucuz maddeler aktif karbon üretmek için uygun hammaddelerdir. Hammaddeyi aktif karbon haline getirirken uygulanan karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri sonucunda elde edilen ürünün kül içeriği göreceli olarak artmaktadır. Hammaddenin yoğunluk ve uçucu madde içeriği önemlidir. Yüksek yoğunluk, karbonun yapısal dayanımını arttırmaktadır. Yani kullanım süresince parçacıkların ufalanmaya karşı dayanımını arttırmaktadır. Kolay bulunabilmesi ve ucuz olması nedeniyle kömür çeşitleri, en sık kullanılan aktif karbon hammaddeleridir. Bununla birlikte yenilenebilir bazı kaynaklardan da aktif karbon üretilmektedir. Aktif karbon üretiminde kullanılacak hammaddeyi seçerken göz önünde bulundurulacak kriterler şunlardır;

- Yüksek kaliteli aktif karbon eldesi için potansiyel
- Minimum inorganik bileşen içeriği
- Hammaddenin fiyatı ve temin edilebilecek miktarı
- Hammaddenin depolama ömrü
- Hammaddenin işlenebilirliği

Aktif karbon üretimi amacıyla kullanılabilecek ham maddeler Tablo 2.1 'de verilmiştir.

Tablo 2.1 Aktif Karbon Üretmek İçin Kullanılan Hammaddeler

Susuz şeker kamışı	Damıtık atıklar	Yağ taşı
Şeker pancarı çamuru	Balık	Pirinç kabuğu
Kan	İs	Odun
Kemik	Meyva çekirdeği	Turba
Karbonhidratlar	Grafit	Petrol asit çamuru
Hububatlar	Esmer su yosunu	Petrol koku
Kömür	Su yosunu	Kauçuk atıkları
Hindistan cevizi kabuğu	Deri atıkları	Testere talaşı
Kahve tanesi	Linyit	Lignin
Mısır koçanı	Selüloz	Mısır sapı
Pamuk çekirdeği kabuğu	Fındık kabuğu	Melas

Fosil ve bitkisel kaynaklı ham madde için kül içeriği %3'ten fazla olması tercih edilmemektedir. Tercih edilen kül içerikleri odun ve kömür için %2, turba için %1-2'dir. Endüstriyel ölçekli aktif karbon üretimine baktığımızda karşımıza beş farklı tipte karbonlu madde çıkmaktadır. Bunlar önem sırasına göre şöyledir;

Odun	130 000ton/yıl
Kömür	100 000 ton/yıl
Linyit	50 000 ton/yıl
Hindistan cevizi kabuğu	35 000 ton/yıl
Turba	35 000 ton/yıl
Diğerleri	10 000 ton/yıl

Odun hammaddesi içerisinde çam, yıllık 70000 ton ile en büyük paya sahiptir. Bitümlü ve yarı bitümlü kömür, kömürden aktif karbon üretiminin %90'nını oluşturmaktadır[8].

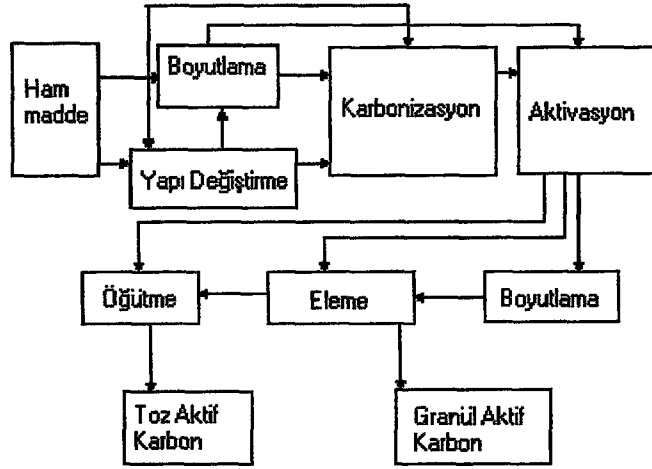
Kullanılan hammaddeye göre elde edilen aktif karbonun özellikleri değişmektedir. Hammaddenin uçucu madde içeriği ve yoğunluğu elde edilen aktif karbonun özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Odun ve lignin gibi düşük yoğunluklu maddeler yüksek uçucu madde içermektedir. Bunlardan üretilen aktif karbon, düşük yoğunluklu ve büyük gözenek hacimli olması nedeniyle, gaz adsorpsiyonu için uygun değildir. Karbonizasyon süresince daha az karbon kaybı görülür. Hindistan cevizi kabuğu, meyva çekirdeği ve fındık kabukları odundan daha yüksek yoğunluğa ve sert kömürden daha yüksek uçucu madde içeriğine sahiptir. Granül halindeki aktif karbonların büyük mikro gözenek hacmine sahip olması nedeniyle, sıvı faz uygulamaları yanında gaz faz için de uygundur. Linyitten üretilen sert karbonların küçük mikro gözenek hacimleri vardır. Bunlar genellikle su arıtılması için uygundur. Yumuşak kömürler, karbonizasyondan önce yeniden yapılandırılmalıdır. Yumuşak kömürlerden elde edilen aktif karbonların, linyit ve hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbonlar arasında bir yoğunluğu ve sertliği vardır. Petrol kokundan elde edilen aktif karbon yumuşak kömürden elde edilene benzemektedir. Yarı sert ve sert kömürden üretilenler ise hindistan cevizi kabuğu ile üretilenlere benzer özellikler göstermektedir.

Aktif karbon üretiminde kullanılan bazı hammaddelerin ve bunlardan elde edilen aktif karbonların özellikleri ve kullanım alanları Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2. Bazı Hammaddelerin ve Bunlardan Elde Edilen Aktif Karbonların Özellikleri ve Kullanım Alanları [8]

Hammadde	Sabit Karbon %	Uçucu Madde %	Yoğunluk (g/cm ³)	Kül %	Aktif Karbonun Özelliği	Aktif Karbonun Kullanımı
Yumuşak odun	40-50	55-60	0.4-0.5	0.3-1.1	Yumuşak, büyük gözenek hacimli	Sulu faz adsorpsiyonu
Sert odun	40-42	55-60	0.55-0.8	0.3-1.2	Yumuşak, büyük gözenek hacimli	Sulu faz adsorpsiyonu
Lignin	35-40	58-60	0.3-0.4	-	Yumuşak, büyük gözenek hacimli	Sulu faz adsorpsiyonu
Fındık kabuğu	40-45	55-60	1.4	0.5-0.6	Sert, büyük mikropor hacimli	Buhar fazı adsorpsiyonu
Linyit	55-70	75-40	1-1.35	5-6	Sert, küçük gözenek hacimli	Atık su işlenmesi
Yumuşak kömür	65-80	20-30	1.25-1.5	2-12	Orta sert, orta mikropor hacimli	Sıvı ve buhar faz adsorpsiyonu
Petrol koku	70-85	-15-20	1.35	0.5-0.7	Orta sert, orta gözenek hacimli	Atık su işlenmesi
Yarı sert kömür	70-75	10-15	1.45	5-15	Sert, büyük gözenek hacimli	Gaz buhar adsorpsiyonu
Sert kömür	85-95	5-10	1.5-1.8	2-15	Sert, büyük gözenek hacimli	Gaz buhar adsorpsiyonu

Aktif karbonun en genel üretim şeması Şekil 2.3’de görülmektedir. Bu üretim özellikleri hammaddenin özelliklerine veya uygulanan aktivasyon özelliklerine göre değişiklikler gösterebilmektedir.



Şekil 2.3 Aktif Karbonun Üretim Şeması

2.8 Aktif Karbonun Hazırlanışı

Aktif karbon üretimi iki aşamada gerçekleştirilmektedir: karbonizasyon ve aktivasyon.

2.8.1 Karbonizasyon

Karbonizasyon, hammadde içerisindeki nemin ve uçucu maddenin inert ortamda giderilmesi sonucunda temel gözenek yapısının oluştuğu bir işlemdir. Karbonizasyon sonucunda ürünün karbon içeriği ve mineral maddenin özelliğine göre kül içeriği göreceli olarak artmaktadır. Kalsiyum klorür, magnezyum klorür ve çinko klorür gibi nem alıcı tuzlar karbonizasyon işleminde katalizör görevi görmektedir. Tuzun hammaddeye oranı ürünün karakteristik özelliklerini etkileyebilmektedir. Çinko klorür ve fosforik asit, karbonhidratların pirolitik yoğunlaşmasında katalitik etkiye sahiptir. Karbonizasyon sıcaklığı gözenek hacmini etkileyebilmektedir. Kaliteli ve verimli karbonize ürün elde etmek için önemli parametreler; ısıtma hızı, sonuç sıcaklık, sonuç sıcaklıkta kalma süresi, hammaddenin doğal ve fiziksel durumudur. Düşük ısıtma hızı ile piroliz sonucunda, düşük uçucu madde giderme ve yüksek kömürleşme (char) verimi elde edilebilmektedir. Çünkü dehidrasyon artmakta ve polimerik bileşenler daha kararlı olmaktadır. Char'ın mikro gözenekliliğinin piroliz işlemindeki ısıtma hızından ve başlangıç maddenin bileşiminden bağımsız olduğu görülmüştür[9]. Temel mikro yapı 773 K'de oluşmaktadır. Bu gözeneklerin bazıları oluşan piroliz ürünleri yüzünden başlangıçta kullanılamaz hale gelmekte, ancak

yüksek sıcaklık uygulanarak tekrar kullanılabilir hale getirilebilmektedir. Yukarıda bahsedilen faktörler sonuç ürünün kalitesini ve aktivasyonunu etkilemektedir.

Karbonizasyon iki önemli adımda gerçekleşmektedir. İlk adım, yumuşama periyodudur. Bu süreçte sıcaklık kontrolü elde edilen charın özelliklerini etkiler. Bu süreçten sonra char sertleşir. Sertleşmiş char gözeneklilik gelişiminde önemli rol oynar. Yumuşak kömür kullanıldığında, yumuşama adımı süresince sıcaklık oldukça yavaş artırılmalıdır. Çünkü gaz çıkışı granüllerdeki gözeneklerin bozunmasına sebep olur. Petrol koku, hindistan cevizi, lignin ve odun kullanıldığında ise düşük ısıtma hızıyla yoğun ve sert char elde edilir. Düşük yoğunluklu maddeler kullanıldığında hindistan cevizinden elde edilen karbona benzer mikro gözenek hacmine sahip aktif karbon elde edilir. Odundan elde edilen charda da düşük ısıtma hızıyla yeterli gözenek hacmi elde edilir fakat yarı sert ve sert kömürde bu durum gözenek yapısının bozulmasına sebep olur. Bu durumda yavaş karbonizasyon adımı atlanmalı ve aktivasyon yapılmalıdır.

2.8.2 Aktivasyon

Aktivasyon işleminde karbonizasyon süresince oluşmuş gözeneklerin hacmi ve yarıçapı artar ve yeni gözenekler oluşur. Gözeneklerin yapısını ve gözeneklerin boyut dağılımını karbonizasyonun şartları ve hammaddenin yapısı belirler. Aktivasyon işleminde, düzgün yapıdaki karbon tabakalar, aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal maddelerce deforme edilerek gözenek yapısının oluşumu sağlanmaktadır. Reaksiyon devam ettikçe gözeneklerin gelişmesi ve komşu gözenekler arasındaki duvarların yıkılması sonucunda daha büyük gözeneklerin oluşması söz konusu olabilmektedir. Aktivasyon işleminde kullanılan maddeye, aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeye ve aktivasyon süresine bağlı olarak mikro, mezo ve makro gözenek yapısı değişiklikler göstermektedir. Aktivasyon derecesi (yani burn-off) aktivasyon işlemi esnasında orijinal karbonize edilmiş maddenin ağırlığındaki yüzde azalma olarak tanımlanmaktadır. Aktivasyon işleminin mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır. Aktivasyon işlemi genellikle 15 dakika ile birkaç saat arasında değişmektedir. Aktivasyon işleminin karbon içeriğinde bir kayıba sebep olması nedeniyle, aktivasyonun ekonomik olmaktan çıktığı bir aktivasyon süresi söz konusudur. Aktivasyon işlemi iki şekilde gerçekleştirilmektedir: fiziksel ve kimyasal aktivasyon.

2.8.2.1 Fiziksel Aktivasyon

Aktivasyon amacıyla kullanılan maddenin aktif oksijen içeriği, karbon iskeletin reaktif kısmını etkilemektedir. Aktivasyon işleminde oluşan aktivasyon derecesi aktivasyon sıcaklığına ve kullanılan gazın yapısına bağlıdır [10]. Karbon iskeletin bozunması, söz konusu yüzeyin farklı bölümlerinde farklı hızlarda meydana gelmektedir.

Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktive edici maddeler genellikle buhar, CO₂ veya yanma gazı ürünleri olmakla beraber klor, kükürt buharları, SO₂, amonyak ve diğer bazı gazlar da nadiren de olsa aktivasyon amacıyla kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalarda buhar ve karbondioksit en çok karşılaşılan fiziksel aktivasyon ajanlarıdır.

Buhar ile gerçekleştirilen aktivasyonda, karbonun su buharı ile olan en temel tepkimesi endotermiktir ve stokiometrik tepkime denklemi şu şekilde yazılabilir:

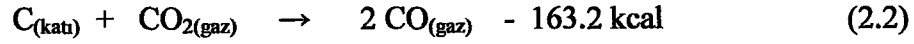


Bu tepkime sadece aktivasyon açısından değil su gazı üretimini de kapsamı nedeniyle oldukça geniş ölçüde incelenmiştir. Ancak mekanizma tam olarak aydınlatılamamıştır. Karbonlu maddenin önemli ölçüde farklılıklar gösterebilmesi ve karbonlu malzeme içerisindeki safsızlıkların katalitik etkiler yapması, maddenin gözenekliliğinin farklı olması gibi sebeplerden ötürü, bu konu ile ilgili elde edilen sonuçlar önemli ölçüde farklılıklar göstermektedir.

Karbon ile su buharı reaksiyonu, H₂ gazının mevcudiyetinden olumsuz yönde etkilenmektedir. Bununla birlikte CO gazının ortamdaki varlığının önemli olmadığı belirtilmektedir [10]. Buharla gerçekleştirilen reaksiyonda ürün olarak açığa çıkan H₂ gazının karbon yüzeylerin aktif merkezleri tarafından adsorblanması nedeniyle reaksiyon hızını yavaşlatmaktadır.

Buhar ile aktivasyon, oksijensiz ortamda 1023-1223 K sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Ortamda oksijen olmasının istenmemesinin nedeni, bu sıcaklıklarda oksijenin karbon yüzeyine şiddetle hücum etmesi ve yüzey burn-off ile ürün miktarını azaltmasıdır. Karbonun buhar ile reaksiyonu, alkali metal oksit ve karbonatlar (demir, bakır ve diğer metallerin) ile katalizlenebilmektedir.

Karbondioksit ile gerçekleştirilen aktivasyonda ise, karbonun CO₂ ile olan en temel tepkimesi endotermiktir ve stokiometrik tepkime denklemi şu şekilde yazılabilir:



Bu reaksiyonun aşağıda belirtilen reaksiyon mekanizmalarına göre gerçekleştiği belirtilmektedir [11].

Mekanizma-I



Mekanizma-II



Bu iki mekanizmanın arasındaki temel farklılık, CO'nin olumsuz etkisinin açıklanmasından kaynaklanmaktadır. CO hem aktif merkezler tarafından kimyasal olarak adsorplanmakta, hem de geri reaksiyonun hızını arttırmaktadır. Reaksiyon hızı, serbest aktif kısımların sayısına bağlıdır.

1.mekanizmada (2.3) nolu denkleminin geri reaksiyon hızının ihmal edilebilir düzeyde olduğu ve CO'nin olumsuz etkisinin, aktif kısımların denklem (2.5)'de gösterildiği şekilde, adsorplanmış CO ile bloke edilmesinden kaynaklandığı ileri sürülmektedir. 2. mekanizmaya göre, (2.3) reaksiyonunun geri tepkime hızının önemli olduğu ve CO'nin etkisinin (2.6) nolu denkleme göre reaksiyonun denge durumu ile açıklanmaktadır. (2.4) nolu reaksiyonun çok yavaş ilerlediği hemen hemen konu ile ilgili araştırma yapan bütün çalışmacılarca kabul edilen bir durumdur.

CO₂ ile aktivasyon, buhar ile gerçekleştirilen aktivasyondan daha yüksek sıcaklık gerektirmektedir (1123-1373 K). CO₂ ile reaksiyon için kullanılabilecek katalizörler alkali metal karbonatlardır. CO₂ ile aktivasyonun endüstriyel uygulamalarında, aktivasyonda kullanılan gaz, içerisine bir miktar buhar ilave edilmiş baca gazı karışımıdır.

2.8.2.2 Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işlemi, kimyasal aktifleyici madde ile birlikte muamele edilmiş hammaddenin belirli bir sıcaklıkta bozundurulması esasına dayanmaktadır. Hammadde, derişik çözelti halindeki aktive edici madde ile düşük sıcaklıkta karıştırılmak suretiyle işleme tabi tutulur. Bu esnada, selülozik yapı ve diğer bazı bileşenler parçalanmaktadır. Bu şekilde emprenye edilmiş malzeme, havasız ortamda bir fırında ısıtılmakta ve pirolitik parçalanma meydana gelmektedir. Karbonize edilmiş madde fırından alınmakta ve aktive edici madde uzaklaştırılmaktadır. Çinko klorür, potasyum sülfat, potasyum tiyosiyonat, fosforik asit, sülfirik asit, alkali metal hidroksitler, magnezyum klorür, kalsiyum klorür gibi kimyasal maddeler en yaygın kullanılan aktive edici maddelerdir. Bu maddeler aromatik yapıdaki karbon iskeleti parçalayarak gözenekli yapının oluşmasını sağlamaktadır.

Kimyasal aktivasyon genellikle 673-1273 K arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir; çinko klorürün aktive edici madde olarak kullanılması durumunda optimum aktivasyon sıcaklığının 873-973 K olduğu belirtilmektedir [11].

Kimyasal aktivasyondaki önemli bir faktör, impregnasyon derecesidir (susuz aktivasyon maddesinin başlangıç kuru maddeye ağırlıkça oranı).

2.9 Aktif Karbonun Özelliklerinin Belirlenmesi

Aktif karbonun gözenek yapısı adsorpsiyon kapasitesini, kimyasal yapısı polar veya apolar adsorbanlar ile etkileşimini, aktif bölgeler ise gerçekleşecek kimyasal adsorpsiyonu belirleyebilmektedir. Aktif karbonun adsorpsiyon davranışlarını belirlemede sadece gözenek boyut dağılımı ve yüzey alanı yeterli değildir. Aynı yüzey alanına sahip aktif karbonlar farklı metotlarla hazırlandıklarından dolayı farklı adsorpsiyon karakteristiği gösterebilmektedirler. Bir aktif karbonun adsorpsiyon karakteristiğini belirlemek için karbonun kimyası ve gözenek yapısı gözönünde tutulmalıdır. Gerçekleşecek adsorpsiyonu adsorplanan maddenin polaritesi ve moleköl boyutu kadar aktif karbonun gözenek boyut dağılımı, yüzey alanı, yüzey kimyasallarının yapısı ve miktarı da etkilemektedir.

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini tespit etmek için yüzey alanı, benzen sayısı, metilen mavisi sayısı ve melas sayısı gibi özelliklerden yararlanılmaktadır (azot 3-4

Å, benzen 5-6 Å, metilen mavisi 8-9 Å, melas 12-20 Å). Melas sayısı, aynı zamanda şeker endüstrisinde aktif karbonun ağartma kapasitesinin tespitinde kullanılan bir yöntemdir[1].

Adsorpsiyon kapasitesi ile burn off (kütle kaybı) arasında genel olarak şu şekilde bir ilişki vardır; kütle kaybı arttıkça adsorpsiyon kapasiteside artmaktadır. Ancak, büyük moleküllerin adsorplanma kapasitesindeki artış küçük moleküllerin adsorplanma kapasitesindeki artıştan daha fazladır. BET yüzey alanı ve benzen sayısı azalırken metilen mavisi ve melas sayısı artmaktadır. Bu durum mikro gözenekler arasındaki duvarların yıkılarak gözenek çaplarının arttığını göstermektedir.

Bu noktada çok önemli bir faktör karşımıza çıkmaktadır. Aynı hammadde ile çalışılmış olsa bile, hammaddeye uygulanan ısıtma zamanına bağlı olarak farklı adsorpsiyon kapasitesi ve hatta farklı gözenek boyut dağılımına sahip aktif karbonlar elde edilebilmektedir.

Aktif karbonun inorganik madde içeriği kullanılan hammaddeye ve üretim metoduna bağlı olarak değişmektedir [1]. Aktif karbon içerisindeki demir miktarı eser miktarlarla %1 arasında değişmektedir. Buhar ile aktive edilmiş aktif karbonlarda demirin bir miktarı manyetik ayırıcılarla uzaklaştırılabilmektedir. Asitle yıkandığında demir, Fe^{3+} ve Fe^{2+} haline dönüşmektedir. Karbonun, demir tuzlarını güçlü bir şekilde tutması nedeniyle, asitle yıkamak çoğunlukla demiri gidermek için yeterli olmamaktadır.

Kükürt miktarı tümüyle hammaddeye bağlıdır. Eser miktarlarla %2 arasında değişen oranlarda bulunabilmektedir. Serbest kükürt, sülfatlar ve tiyosülfatlar gibi çok çeşitli şekillerde bulunabilmektedir.

Fosfat, aktif karbonda %0-3 arasında değişen miktarlarda bulunabilmektedir. Fosfatlar bazı kirliliklerin adsorplanmasında yardımcı olmaktadır.

Kalsiyum %0-1 arasında, klor %0-0.5 arasında, sodyum eser miktarlarla %3 arasında, bakır 0-20 ppm arasında değişen miktarlarda bulunabilmektedir. Bazı aktif karbonlar çok yüksek miktarlarda sodyum içerdiklerinden dolayı suyun ekstraksiyonunda kullanılamamaktadırlar.

Aktif karbonun pH'ından bahsedildiğinde distile su içindeki süspanse haldeki karbonun pH'ı anlaşılmaktadır. pH değeri ekstraksiyon sıcaklığı, karbon-su oranı gibi deneysel şartları etkilemektedir. Aktif karbonun pH'mın genellikle 6-8 arasında olması istenmektedir.

Buhar fazla çalışılan sistemlerde parçacık boyut dağılımı basınç düşüşünü ve dolayısıyla harcanan enerji miktarında etkilemektedir.

Granül haldeki aktif karbonlarda karşımıza çıkan bir diğer önemli özellik sertliktir. Bu, karbonun aşınmaya karşı direncini gösteren bir özelliktir. Sertlik, hammaddeye ve aktivasyon derecesine bağlı olarak değişiklik göstermektedir [10].

2.10 Aktif Karbonun Sınıflandırması

Aktif karbon özellikleri, yüzey karakteristikleri ve davranışları göz önünde bulundurularak sınıflandırması zor karmaşık bir türündür. Örneğin; BET yüzey alanı aktif karbonun kalitesi hakkında yeterli fikir vermez. Çünkü adsorblanan molekülün büyüklüğü değiştikçe kullanılır yüzey alanı da değişmektedir. Buna rağmen yüzey alan ve gözenek yapısı ile ilgili bilgiler karşılaştırma amacıyla kullanılabilir. Aslında adsorpsiyon kapasitesi, aktif karbonun kalitesi hakkında fikir verebilecek tek parametre olarak değerlendirilebilmektedir. Burada aktif karbon tanecik boyutu ve tanecik şekline göre sınıflandırılmıştır.

2.10.1 Toz Aktif Karbon

100 µm'den daha küçük tane boyutuna sahip aktif karbonlardır. Ortalama yarıçap 15-25 µm aralığındadır. Bu tip aktif karbonun geniş yüzey alanı ve küçük difüzyon mesafesi vardır. Adsorpsiyon hızı çok yüksektir ve yaşanan kütle transferinin çok yavaş olmasıyla ilgilidir. Çözelti fazı adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. Kullanımı oldukça kolaydır. Karbon, çözeltiye eklenir, karıştırılır, kısa bir süre temas ettirilir (5-30 dak.) ve filtrasyonla ayrılır. Bu gruba giren aktif karbonlar, tıbbi amaçlar ve renk giderme için kullanılmaktadır.

2.10.2 Granül Aktif Karbon

Toz aktif karbona göre daha büyük tanecik boyutu ve daha küçük dış yüzey alanı sahiptir. Gaz ve buhar adsorpsiyonu için tercih edilmektedir. Difüzyon hızı yüksektir.

Karbon granüllerinin boyutu önemlidir. Adsorplanacak gaz aktif karbon yatağından geçirilir. Parçacık boyutu küçükse yatak boyunca basınç düşüşü görülür ve gaz, karbon parçacıklarını sürükler. Parçacıkların boyutu kullanılan yatağın yüksekliğine bağlı olarak seçilir. Yüksekliğin fazla olması granüllerin de boyutunu artırır. Bu tip aktif karbonlar, suların saflaştırılmasında, renk giderme ve akış sistemlerinin bileşenlerinin ayırımında kullanılmaktadır.

2.10.3 Küresel Aktif Karbon

Katori ve ç.a. [12], Nagai ve ç.a. [13] katrandan küresel aktif karbon üretmişlerdir. Katran, naftalin ve tetralin içinde eritilerek küreler elde edilmektedir. Bu küreler nafta çözücüsü ile temas ettirilmekte ve naftalin ekstrakte edilmektedir. Bu şekilde gözenek yapısı oluşturulmaktadır. Bu gözenekli küreler ağırlıkça %30 oksijen içeren oksidasyon gazlarının varlığında 373 ve 673 K arasındaki sıcaklıklara ısıtılmaktadır. Katran küreler, oksijenin %10'unu kimyasal olarak adsorblar. Okside küreler amonyak ile 423-973 K sıcaklıkları arasında ısıtılır. Daha sonra CO₂ veya buharla aktive edilir. Bu karbonların yüksek mekanik dayanıklılığı vardır ve SO₂, NO₂ adsorpsiyon kapasitesi çok yüksektir.

2.10.4 Emprenye Karbonlar

İyot [14], gümüş [15], alüminyum, magnezyum, çinko, demir, lityum, kalsiyum [16], ketonlar [17], tersiyer aminler [18] içeren karbonlar kullanılarak hazırlanırlar. Örneğin; iyotla emprenye edilmiş aktif karbonlar gazlardan SO₂ ve H₂S'in uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılmaktadır.

2.10.5 Polimer Kaplanmış Aktif Karbon

Fennimore ve ç.a. [19] pürüzsüz ve geçirgen bir "biocompatible" polimeri gözenekli karbonların etrafına ince tabaka halinde kaplayarak elde ettikleri aktif karbondur.

2.11 Aktif Karbonun Uygulama Alanları

2.11.1 Buhar Faz Uygulamaları

Bir çok çözücü buharı, hava ile karıştırıldığında yanıcı özellik göstermektedir. Kimyasalın cinsine bağlı olarak değişen hava/kimyasal buharı oranı kritik miktarın üstüne çıktığında yanıcılık görülmektedir. Bu durum da buhar konsantrasyonu belli

bir değerin altında tutulmalıdır. Bu çalışılan sistemin güvenliği ve ekonomisi için de gereklidir. Aktif karbonla çözücünün geri kazanıldığı sistemler hızlı ve etkili çalışmaktadır. Çözücünün kazanımı %85-95 oranında sağlanmaktadır. Bu işlemin maliyeti de düşüktür. Aşağıdaki çözücülerin günümüzde aktif karbonla geri kazanımı mümkündür [1].

Aseton	İzopropanol	Tetra kloretilen
Benzen	Metanol	Trikloretilen
Etanol	Metil asetat	Toluen
Etil asetat	Petrol naftası	Ksilen
Etil eter	çözücü naftası	

Fermentasyon işlemlerinde de aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon mikroorganizmalar için zehirli olan maddeleri adsorplayarak fermentasyonu hızlandırmaktadır. Fakat enzimleri ve mikroorganizma besinlerini de adsorplamakta ve işlemin yavaşlamasına da neden olabilmektedir [1].

Aktif karbon, sigara ağızlıklarında filtre olarak kötü kokuyu ve duman içinde bulunan bazı zararlı maddelerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Benzer amaçlarla aktif karbon başka yerlerde de karşımıza çıkmaktadır. Örneğin; evsel ve endüstriyel atıkların imhasındaki baca gazı filterleri, endüstriyel işlemlerden kaynaklanan gazların uzaklaştırılması, buzdolabı filterleri gibi.

Havanın temizlenmesinde kullanılan iki sistem vardır. Birincisi; ofisler, hastaneler, laboratuvarlar, restoranlar gibi yerlerin havasının temizlenmesi. İkincisi; barut, plastik endstirileri, boya ve vernik endstirileri, suni deri endstirileri gibi atmosfer için kirlilik yaratan gazların tutulmasında kullanılmaktadır.

Havanın temizlenmesi için 10 ppm altındaki kirlilik konsantrasyonlarında (genellikle 2-3 ppm) levha şeklinde karbon fiberler kullanılabilir. Bu filtrelerle uzun süre çalışılabilmektedir. Fakat rejenerasyonu pahalıdır. Hava kirlilik kontrolü, kirlilik konsantrasyonu arttıkça farklı adımlarla gerçekleştirilir. Harcanan karbonlar buhar, hava veya toksik olmayan gazlarla rejenere edilebilmektedir. Bu iki uygulama farklı gözenekli yapıya sahip karbonları gerektirmektedir. Mikro gözenekliliği yüksek karbonlar yaşam alanlarındaki düşük kirlilik konsantrasyonuna sahip havanın temizlenmesi için uygundur. Atmosferdeki kirliliği kontrol için kullanılan aktif

karbonlarda 10-500 ppm arasında değişen konsantrasyonlarda yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip karbonlar olmalıdır. Bu karbonların gözenek yapılarını belirlemek zordur. Fakat mezo ve süpermikro gözenek dağılımı tercih edilmektedir.

Aktif karbon filtreler, iyot, organik iyotlar (daha çok metil iyot), kripton, ksenon gibi asal gazların ve radyoaktif buharın uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Kaza olması durumunda, nükleer reaktörlerde en çok ilgilenen metil iyot ve asal gazlardır. Helyumu soğutmak için kullanılan ağır suyun temizlenmesinde aktif karbon kullanılmaktadır [10].

Doğal gaz, aktif karbon adsorpsiyonu ile uzaklaştırılabilen %3 propan ve %4-5 yüksek hidrokarbonları içermektedir. Propanın %35'i, pentanın %98-99'u ve yüksek hidrokarbonlar aktif karbon tarafından uzaklaştırılabilmektedir [10].

Tablo 2.3'de aktif karbonun buhar fazdaki kullanım alanlarını görmektediriz.

Tablo 2.3 Aktif Karbonun Buhar Faz Uygulamaları

ENDÜSTRİ	TANIMI	TİPİK KULLANIMI
ÇÖZÜCÜ GERİ KAZANIMI	İşlemin ekonomisini optimize etmek ve buhar emisyonlarının kontrolü için organik çözeltilerin geri kazanımı	Asetat fiberler (aseton), eczacılıkla ilgili uygulamalar (metilen klor), film kaplama ve boya (etil asetal), manyetik bant (MEK)
KARBONDİOKSİT	Fermentasyon işlemlerinde karbondioksit saflaştırılması	Aminlerin, merkaptanların ve alkollerin adsorpsiyonu
ENDÜSTRİYEL HAVALANDIRMA	Organik buharların adsorpsiyonu	
ATIK İMHA	Evsel, kimyasal ve klinik atıkların yüksek sıcaklıkta yakarak imhası	Baca gazlarından dioksitlerin ve ağır metallerin uzaklaştırılması
SİGARA	Ağızlıkta toz ve granül filtreler	Tadının ve kokusunun kontrolü veya sigara dumanındaki zararlı elementlerin bazılarının ekstraksiyonu
ŞARTLANDIRMA	Isıtma ve havalandırma	Havaalanları, ofisler
KOMPOZİT FİBERLER	Köpük/lifli bileşenler içinde toz aktif karbonun empenyesi	Gaz maskeleri, suyun işlenmesi, ayakkabı içi koku gidericileri
KOKU GİDERİCİSİ	İstenmeyen kokuların giderilmesi	Filtre birimleri

2.11.2 Sıvı Faz Uygulamaları

Yeryüzündeki su kaynakları kısıtlı olduğundan, suyun insan hayatındaki önemi çok büyüktür. Bu nedenle kullanılmış suların tekrar kullanımı söz konusu olmaktadır. Su arıtmanın temel amacı, insanların kullanılması için kimyasal ve bakteriyolojik açıdan

temiz suyu elde etmektir. Eğer atık suların verildikleri kaynaklardan, daha sonraları endüstriyel ve içme suları sağlanıyor ise son derece dikkatli ve hassas olmak gerekmektedir. Başta ilaç ve gıda sanayileri olmak üzere tüm sanayi suları ve özellikle de içme suları berrak, kokusuz, lezzetli olmalı ve sağlığa zarar verecek organizmalardan, metal iyonlarından arındırılmış olmalıdır.

Suya istenilen özellikleri verebilmek amacıyla, atık suların en ileri yöntemlerle arıtılarak doğaya verilmesi gerekmektedir. Atık sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtmaya tabi tutulmaktadır. Bu işlemlerden biri veya hepsi birden uygulanabilmektedir.

Atık sular, arıtma teknolojisi açısından;

- Ön arıtma,
- Birincil arıtma,
- İkincil arıtma,
- İleri arıtma aşamalarından geçirilmelidir.

Ön arıtım, birinci ve ikincil arıtma aşamalarından geçmiş, ancak yine de istenilen özelliklere sahip olmayan suların arıtımında tersiyer arıtma ünitelerine gerek duyulur. Bu aşamada karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, azot, fosfat giderilmesi, dezenfeksiyon işlemleri ve membran prosesleri kullanılır.

Endüstriyel atıkların pek çoğu bugün için bilinen ve uygulanan biyolojik arıtma yöntemleri ile giderilemeyecek kadar düşük konsantrasyonlarda organik madde içermektedir. Suda erimiş, görünmeyen ve değişik kökenli organik veya inorganik atık maddelerin giderilmesi için en uygun yöntemlerden bir tanesi, bu maddelerin aktif katı yüzeylerinde adsorpsiyonudur.

Su ve atık suda erimiş halde bulunan ve biyolojik çürüme olasılığı az olan çeşitli kokulu, doğal veya yapay organik hidrokarbonlu maddeler, adsorban ve adsorplanan arasındaki elektrostatik ve yüzey aktif güçlerin sayesinde adsorban ara yüzeyinde birirmektedir. Adsorban madde olarak en yaygın olarak kullanılan madde aktif karbondur. Toz veya granül halinde, kesikli veya sürekli-dinamik sistemlerde aktif karbon yüzeye tutunma açısından en yüksek arıtma performansı sağlamaktadır.

Adsorpsiyon işlemi, su arıtımında; çözülmüş halde, tat ve kokuya sebep veren klorlu-hidrokarbon bileşikleri ve bazı ağır metallerin giderimi ve son zamanlarda, atık su arıtımında çürümeyen biyolojik atıkların, yüzey aktif maddelerin, tarım ilaçları ve bazı zehirli metal iyonları gibi atıkların giderimi için uygulanmaktadır.

Adsorpsiyon pratik uygulama alanları; içme suyu arıtımı, sanayi ve evsel atık su arıtımı, deterjan, gıda, meşrubat, fenol, petrokimya, hidroksil türevleri ve klorlu hidrokarbonlu atık sular olarak verilebilir. Adsorpsiyon içme suyu arıtımında, kimyasal pıhtılaşma-yumaklaştırma ve yüzdürme-çökeltme arıtma üniteleri ardından, aynı zamanda atık su arıtımında ise, biyolojik arıtmadan sonra uygulanmaktadır [8].

Şeker endüstrisinde aktif karbon şeker şurubundan renk veren maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Bu, şekerin görünüşünü iyileştirmek için yapılan bir işlemdir. Aynı zamanda aktif karbonla işlemek kolloidal maddeleri ve yüzey aktif ajanları uzaklaştırmakta, yüzey gerilimini arttırmakta ve vizkozitesini azaltmaya yardımcı olmaktadır. Bu da şekerin kristalizasyonunu hızlandırmaktadır. Zaman içinde kullanılan aktif karbonun etkinliği azalmaktadır. Bu durumda aktif karbon suyla yıkanıp, ısıtılarak yeniden kullanıma hazır hale getirilmektedir [1].

Şarap ve alkollü içecekler granül aktif karbon yataklardan geçirilerek fuzel yağın eser miktarı uzaklaştırılmaktadır. Kanyak depolanırken ve üretilirken istenmeyen tatlar oluşur bunların giderilmesi için aktif karbon kullanılmaktadır. Birada meydana gelen renk maddeleri ve fenolü gidermek için kullanılmaktadır [1].

Trigliseritler, bitkisel ve hayvansal kaynaklardan elde edilen yağ ve gliseritlerin başlıca içeriğidir. Ham yağ küçük miktarlarda serbest yağ asidi ve diğer bileşenleri içermektedir. Yağın içerdiği kirlilikler üç aşamada giderilmektedir; nötralizasyon, ağartma ve koku giderme. Aktif karbonun renk veren ve koku veren maddeleri uzaklaştırma özelliği vardır. Burada dikkat edilmesi gereken konu kullanılan aktif karbonun pH'ının 5-8 arasında olmasıdır. Aktif karbonun küçük miktarlardaki ilavesi bile istenilen etkiyi yaratmaktadır [1]. Tablo 2.4'de aktif karbonun sıvı fazdaki kullanım alanlarını görmekteyiz.

Tablo2.4 Aktif Karbonun Sıvı Faz Uygulamaları

ENDÜSTRİ	TANIMI	TİPİK KULLANIMI
İÇİLEBİLİR SU İŞLEMLERİ	Granül aktif karbon filtreler kullanılır	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması, kötü koku ve tatın giderilmesi
ALKOLSÜZ İÇECEKLER	İçilebilir su işlemleri, klor ile sterilizasyon	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve klorun giderilmesi
ALTININ GERİ KAZANIMI	Leaching işlemleri	Sodyum siyanitte çözünmüş altının geri kazanımı
PETROKİMYA	Kullanılan buharın temizlenmesi	Yağ ve hidrokarbonların uzaklaştırılması
YERALTI SULARI	Yeraltı sularındaki istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması	Kloroform, tetrakloroetilen ve trikloreten içeren adsorblanabilir organik halojenlerin ve toplam organik halojenlerin azaltılması
ENDÜSTRİYEL ATIK SULAR	İşlemler sırasında açığa çıkan suların çevre için uygun hale getirilmesi	Biyolojik oksijen içeriğinin, kimyasal oksijen içeriğinin ve toplam organik halojenlerin azaltılması
YÜZME HAVUZLARI	Organik içeriklerin uzaklaştırılması için ozon enjektisi	Kloramin seviyesinin kontrolü ve kalan ozonun uzaklaştırılması
YARI İLETKENLER	Yüksek saflıkta su	Toplam organik karbonun azaltılması
ALKOLLER	İçilebilir su işlemleri	Fenol ve trihalometanların uzaklaştırılması

3. ADSORPSİYON TEORİSİ

3.1 Giriş

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelmektedir. Bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişiminin değışmesi olayına adsorpsiyon adı verilmektedir. Derişimin artması durumuna pozitif adsorpsiyon, azalması durumuna ise negatif adsorpsiyon adı verilmektedir.

Adsorpsiyon olayı makro taşınım, mikro taşınım ve sorbsiyon olmak üzere üç aşamada gerçekleşmektedir [20]. Makro taşınım, organik maddenin sudan sıvı-katı ara yüzeyine doğru olan adveksiyon ve difüzyon ile gerçekleşen hareketi kapsamaktadır. Mikro taşınım, organik maddenin mikro ve mikro altı gözeneklerindeki adsorpsiyon noktalarına doğru olan difüzyonu içermektedir. Adsorpsiyon, adsorban taneciğinin yüzeyinde, makro ve mezo gözeneklerde gerçekleşmektedir. Sorpsiyon, organik maddenin adsorban üzerindeki mekanizmasını tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Sorpsiyon terimi, kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonu birbirinden ayırt etmenin zorluğundan dolayı kullanılmaktadır. Sorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olduğunda, denge gerçekleşir ve adsorbanın kapasitesi tamamlanmış demektir.

3.2 Gaz Adsorpsiyon Prensipleri

Genel olarak bütün katılar az yada çok bütün gazları adsorplamaktadır. İyi bir adsorbandan beklenen, yüksek iç yüzey alanına ve söz konusu adsorplanacak maddenin cinsine göre uygun gözenek dağılımına sahip olmasıdır.

Gaz adsorpsiyonu gaz/katı ara yüzeyinde gerçeklemektedir. Gaz içerisinde bulunan bir veya daha çok bileşenin katının yüzeyi tarafından tutulması işlemine gaz

adsorpsiyonu adı verilmektedir. Adsorplanan gazın miktarı basınç, sıcaklık ve katı yüzeyinin yapısına bağlıdır. Eğer sıcaklık ve basınç sabit tutulursa, adsorplanan gazın miktarı katı yüzeyinin yüzey alanına, gözenekliliğine ve katı yüzeyinin kimyasal yapısına bağlı olacaktır.

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonu bazı özellikler göstermektedir [20].

- Adsorpsiyon *seçimsel* bir olaydır; aynı adsorban tarafından bazı gazlar çok iyi adsorplanırken bazıları ise hiç adsorplanamayabilmektedir.
- Adsorpsiyon olayı genel olarak *çok hızlı* gerçekleşen bir olaydır; adsorbanın doymuşluğa yaklaşması oranında hız azalmaktadır. Bir gaz maskesinden geçirilen hava içerisindeki yabancı maddeler, milisaniye mertebesinde bir süre içerisinde adsorplanmaktadır. Kritik sıcaklıklarına yakın veya daha düşük sıcaklıklarda olan gazlar daha fazla adsorplanmaktadır. Örneğin oda sıcaklığında oksijen kömür tarafından çok az adsorplanırken (oksijenin kritik sıcaklığı 155 K'dir), amonyak gazı (kritik sıcaklığı 405 K) ve diğer birçok savaş gazı önemli ölçüde adsorplanmaktadır. Gaz maskelerinde kömür bu yüzden tercih edilmektedir.
- Adsorpsiyon sadece adsorbanın *yüzey alanına* değil *kimyasal yapısına* ve geçirmiş olduğu bir takım işlemlere de bağlıdır. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorplayıcı özellikleri oldukça yüksektir. Örneğin, basınç altında üzerinden su buharı geçirilmek suretiyle ısıtılmış olan kömür bu işlemi görmemiş olan kömüre göre çok daha aktiftir.
- Adsorbanın birim kütlesi veya hacmi tarafından adsorplanan gazın miktarı, *gazın derişimi* veya *kısmi basıncı* ile orantılıdır; adsorbanın doygunluğa erişmesi durumunda, gazın basıncının artırılmasının etkisi olmamaktadır.
- Adsorpsiyon *iki yönlü* bir olaydır; eğer gazın basıncı azaltılırsa adsorplanmış gaz serbest kalmaktadır. Adsorplanmış ve adsorplanmamış gaz arasında bir denge söz konusudur. Kimyasal reaksiyon halinde denge bozulur. Örneğin kömür bir gazı adsorplamakla kalmayıp onu redükleyebilmektedir de; bu durumda kömür üzerinde denge derişimine ulaşamaz.

Tablo 3.1'de, 298 K sıcaklık ve 1 atm basınçta bir gram aktif kömür tarafından adsorplanan bazı gazların adsorpsiyon miktarları görülmektedir.

Tablo 3.1 Bazı Gazların Aktif Kömür Tarafından Adsorpsiyonu

Gaz	Adsorblanan Hacim Miktarı (cm³)
SO ₂	380
Cl ₂	235
NH ₃	181
H ₂ S	99
HCl	72
CO ₂	48
CH ₄	16.2
CO	9.3
O ₂	8.2
N ₂	8.0
H ₂	4.7

3.3 Adsorpsiyon Tipleri

Gazların adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşmektedir; fiziksel adsorpsiyon veya van der Waals adsorpsiyonu ve kimyasal adsorpsiyon. Her iki adsorpsiyonun başlıca ayırt edici özellikleri Tablo 3.2’de görülmektedir.

Tablo 3.2 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Ayırt Edici Özellikler

	Fiziksel	Kimyasal
Adsorpsiyon ısısı, kJ/mol	20-40	>80
Adsorpsiyon hızı	273 K’de hızlı	273 K’de yavaş
Desorpsiyon	Kolay	Zor
“specificity”	Spesifik değil	Çok spesifik
Kaplama	Çoklu tabaka	Tek tabaka

3.3.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, gaz molekülleri arasındaki van der Waals kuvvetleridir. Bu tip adsorpsiyon pek çok madde için özellikle düşük sıcaklıklarda görülmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon ısıları ölçülerek, yüzey alan ve yüzeyin gözeneklilik derecesinin hesaplanması mümkün olabilmektedir.

Van der Waals adsorpsiyonu veya fiziksel adsorpsiyon tersinir bir olay olup, basıncın azalmasıyla desorpsiyon meydana gelir. Yani gaz, katı yüzeyinden ayrılıp tekrar gaz fazına geçmektedir. Bu durum, adsorpsiyon eğrisinin tersi yönünde gerçekleşmektedir.

Katılarda adsorpsiyon, sıcaklığa, adsorban ile adsorplanan maddenin yapısına, adsorplanan maddenin derişimine (veya kısmi basıncına) bağlıdır.

3.3.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbe olan moleküller yüzeyde valans kuvvetleri tarafından tutulmaktadır ve bu kuvvetler, fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerinden daha büyüktür.

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelmektedir. Aktiflenmiş adsorpsiyon veya kimyasal adsorpsiyon olayı, fiziksel adsorpsiyon kadar sık karşılaşılan bir durum değildir ve adsorplanma sonunda yayılan ısılar da fiziksel adsorplanma ısılarına göre çok daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklıkla artmaktadır. Adsorblanan tabaka, mono moleküler bir tabakadır.

Kimyasal adsorpsiyona örnek olarak karbon monoksidin tungsten; oksijenin gümüş, altın, platin ve karbon tarafından adsorplanması verilebilir.

Birçok adsorpsiyon olayında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon birlikte gerçekleşmektedir. Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon göstermektedirler. Hidrojenin nikel üzerindeki adsorpsiyonunda durum böyledir. Kimyasal adsorpsiyon, genellikle gaz ile katı arasında bir reaksiyon eğiliminin bulunduğu hallerde kendini göstermektedir.

3.3.3 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Farklar

Fiziksel adsorpsiyon düşük adsorpsiyon ısısına sahiptir ve adsorbanın yapısını etkilemektedir. Kimyasal adsorpsiyonda, fiziksel adsorpsiyona göre daha güçlü bir etkileşim vardır ve adsorpsiyon ısısı daha yüksektir. Fiziksel adsorpsiyon, sıcaklık artışı ile azalırken, kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan gaz veya buharın molekülleri atomlara, radikallere veya iyonlara parçalanmaktadır. Bu etkileşim katı yüzeyi ve gaz arasında elektron paylaşımını gerektirmektedir. Bu durumda yüzey bileşenleri önemli rol oynamaktadır. Yüzey bileşenlerinin belirlenmesi sadece kimyasal adsorpsiyon için önemlidir. Kimyasal adsorpsiyonda gaz veya buharın moleküllerinin parçalanması sırasında bazı sorunlarla karşılaşılabilir. Karşılaşılan bir sorun stokiometrik faktördür (F_s). Aktif yüzey ve aktif gaz arasında kimyasal denge kurulduğunda atomların veya moleküllerin oranından bu faktör elde edilmektedir. Stokiometrik faktör, BET yüzey alanı ve kimyasal adsorbsiyon yüzey alanı ile tanımlanabilmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon için vakum yeterli olurken kimyasal adsorpsiyonu geri çevirmek için vakum tek başına yeterli olmamaktadır. Adsorplanan maddeyi yüzeyden uzaklaştırmaya yetecek kadar ısı da gerekmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon uygun sıcaklık ve basınçta tüm yüzeylerde gerçekleşirken kimyasal adsorpsiyon bazı aktif bölgelerde gerçekleşmektedir.

3.4 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplanan maddenin miktarı, adsorplanacak maddenin özelliklerine, derişimine ve sıcaklığına bağlıdır. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilmektedir.

Belirli basınçtaki gaz veya buhar odun kömürü gibi bir katıyla aynı ortamda bulunursa, katı gazı adsorplamaya başlar ve katının ağırlığı artarken, gazın basıncının azaldığı görülür. Adsorsiyon miktarı, gazın basıncındaki düşüş veya katının ağırlığındaki artış miktarından hesaplanabilmektedir. Adsorplanan gazın miktarı, katının kütlesi, ortamdaki sıcaklık, gazın basıncı ve katı ile gazın yapısına bağlı olarak değişmektedir. Eğer gaz miktarını n ile gösterirsek;

$$n = f(P, T, \text{gaz}, \text{katı}) \quad (3.1)$$

elde edilir. Sabit sıcaklıkta

$$n = f(P)_{T, \text{gaz}, \text{katı}} \text{ veya } n = f(P/P_0)_{T, \text{gaz}, \text{katı}} \quad (3.2)$$

Eğer gazın sıcaklığı kritik sıcaklığın üstünde ise, (3.1) veya (3.2) eşitlikleri kullanılarak, P veya P/P_0 'a karşı adsorplanan gazın miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren adsorpsiyon izotermi çizilmektedir.

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonuna ait altı genel izoterm mevcuttur. Bunlar Şekil 3.2.'de görülmektedir [20].

Tip I olarak adlandırılan izoterm, en sık karşılaşılan adsorpsiyon izotermidir. Oksijen veya azot gazının aktif kömür üzerindeki adsorpsiyonu bu tip bir adsorpsiyon izotermi göstermektedir.

Tip II olarak adlandırılan izoterm, S biçimindedir. Genellikle 200 Å'dan büyük gözenekli katılarda böyle bir izoterm görülmektedir. Örneğin, azot gazının makro gözenekli silis jelinde adsorpsiyonunda bu tip bir durum gözlenmektedir.

Tip III olarak adlandırılan izoterm, daha az rastlanan bir adsorpsiyon tipidir. Bu tip adsorpsiyona örnek olarak, bromun 1063 K sıcaklığında silis jelinde, suyun grafit üzerinde adsorpsiyonu verilebilir.

Tip IV olarak adlandırılan izoterm, Tip II izotermine benzer bir davranım göstermektedir. Bu tip adsorpsiyona örnek olarak, azot gazının birçok sentetik silis jeli üzerinde ve benzenin 323 K sıcaklığında Fe_2O_3 jeli üzerinde adsorpsiyonu verilebilir.

Tip V olarak adlandırılan izoterm örnek olarak su buharının kömür üzerinde adsorpsiyonu verilebilir.

Söz konusu bu adsorpsiyon izotermi, matematiksel olarak ifade edilebilmekte ve bu eşitlikler yardımıyla da adsorpsiyon ile ilgili doğrudan ve dolaylı bazı hesaplamalar yapılabilmektedir.

3.4.1 Freundlich İzotermi

Bu tip izotermde, belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı önce basınçla hızla artar ve daha sonra katı yüzeyinin gaz molekülleri ile doymasıyla daha yavaş bir artış gösterir. Freundlich İzotermi, suda ve atık suyun işlenmesinde kullanılan adsorbanların adsorpsiyon karakteristiklerini tanımlamak için sıkça

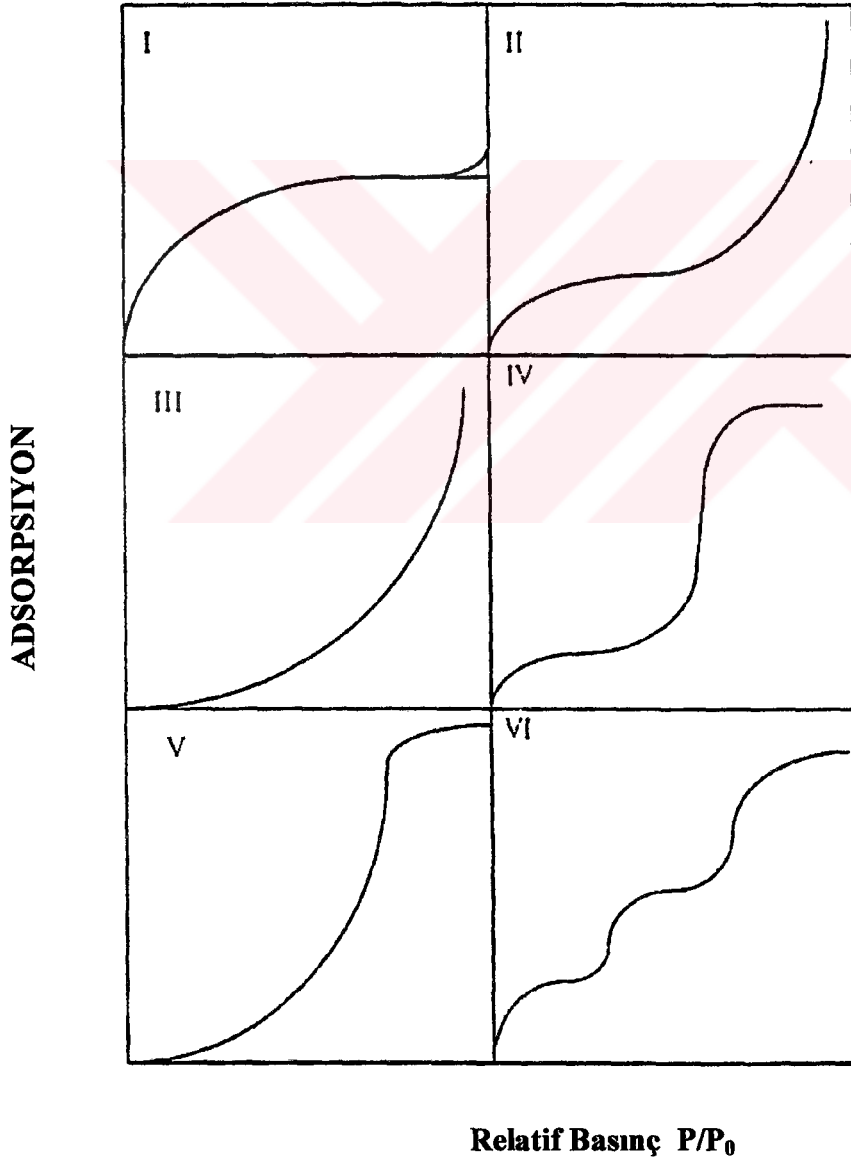
kullanılmaktadır. Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde matematiksel olarak ifade edilebilmektedir:

$$\frac{x}{m} = k \cdot c^n \quad (3.3)$$

$x = m$ kütlelerinin adsorpladığı madde miktarı

c = adsorplanan maddenin derişimi

k ve n = adsorbana, adsorplanan maddeye ve sıcaklığa bağlı sabitlerdir. n değeri x , m ve c 'nin birimlerine bağlıdır. n , birden küçüktür, sıcaklık artıka bire yaklaşır (Freundlich İzotermi bazen $x/m = k c^{1/n}$ olarak yazılmaktadır. Bu durumda n bir tam sayıdır).



Şekil 3.1 Adsorpsiyon İzotermi

3.4.2 Langmuir İzotermi

Bir çok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda bir doygunluğa varılmaktadır. x/m oranı, bütün katı yüzeyini kaplayan adsorplanmış gazın bir monomoleküler tabaka oluşturmaya karşılık gelen bir limit değeri gösterir. Freundlich İzotermi bu durumu açıklayamamaktadır. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, yüzeydeki kimyasal adsorplanmanın tek molekül tabaka halinde olduğunu ve yüzeydeki dinamik denge halini göz önüne alarak, Langmuir izotermini türetmiştir.

Langmuir şu kabulleri yapmıştır:

- Adsorplanan gaz, monomolekülerdir,
- Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, yani bir dt zamanı içinde adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyden ayrılan gaz miktarına eşittir,
- Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülememiş yüzeyi ile; desorpsiyon hızı da, daha önce bir monomoleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzeyi ile orantılıdır,
- Adsorplanmış moleküller dissosiyasyon değildir.

Gaz molekülleri katıyla elastik olarak çarpışmaz, bu yüzden tekrar gaz fazına dönmeye önce katı yüzeyi ile temas eder ve doğal adsorpsiyon gerçekleşir ve (3.4) eşitliği elde edilir:

$$\Phi = \frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad (3.4)$$

Bu eşitlik şu şekilde de yazılabilmektedir.

$$V = V_m \left[\frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P} \right] \quad (3.5)$$

Burada V_m , katının bütün yüzeyini kaplayan monomoleküler gaz tabakasının 273 K ve 760 mmHg basıncındaki hacmi; V , denge basıncı P olduğundaki adsorplanmış gaz hacmi; b , ampirik bir sabittir.

(3.5) eşitliği yeniden düzenlenecek olursa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{b \cdot V_m} \quad (3.6)$$

3.4.3 Brunauer, Emmett ve Teller veya B.E.T. İzotermi

Brunauer, Emmett ve Teller aşağıdaki varsayımları yapmışlardır:

- Katının yüzeyi *monomoleküler* bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım *multimoleküler* tabakalar oluşur;
- Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelmektedir;
- Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri, gazın sıvılaşmasındaki kuvvetlerin aynıdır.

Brunauer, Emmett ve Teller bu varsayımlardan hareket ederek II ve IV izotermi için şu bağıntıyı bulmuşlardır:

$$V = V_m \frac{c \cdot P}{(P_0 - P) \left[1 + \frac{(c-1) \cdot P}{P_0} \right]} \quad (3.7)$$

Bu eşitlik, B.E.T. izotermi denklemdir. Bu bağıntıda V, P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış olan gazın standart koşullara göre hesaplanmış hacmi; P₀, T sıcaklığında adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı; V_m, yüzey bir monomoleküler tabaka tarafından kaplandığında adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri; c de verilen herhangi bir sıcaklıkta bir sabit olup yaklaşık olarak şöyledir:

$$C = e^{(E_1 - E_2) / RT} \quad (3.8)$$

E₁, birinci tabakanın adsorpsiyon ısı; E₂ de gazın sıvılaşma ısıdır.

Eğer E₁ > E₂ ise c birden çok büyüktür. O zaman (3.8) denklemi Tip II eğrisini vermektedir. Eğer E₁ < E₂ ise Tip III eğrisi meydana gelmektedir.

BET eşitliği, $0.05 < p/p_0 < 0.30$ aralığında uygulanmalıdır.

Bazı hallerde, monomoleküler tabaka Langmuir eşitliğine eşdeğer olur ve Tip I eğrisini verir. Tip IV ve V eğrileri, Tip II ve III eğrilerinden farklıdır. Tip IV ve V'de adsorpsiyon, buhar basıncının altındaki bir basınçta bir limite varmaktadır.

(3.7) eşitliği şu şekilde de yazılabilmektedir:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{(c-1) \cdot P}{V_m \cdot c \cdot P_0} \quad (3.9)$$

Absise P/P_0 değerleri; ordinata da $P/V(P-P_0)$ değerleri konulduğu takdirde elde edilen doğrunun eğimi $(c-1)/V_m c$ yi, ordinatı kestiği nokta da $1/V_m c$ yi vermektedir. Bu iki eşitlikten V_m bulunur:

$$V_m = \frac{1}{\text{Eğim} + \text{Kesişme}} \quad (3.10)$$

3.4.4 Dubinin – Radushkevich Eşitliği

Gazların ve buharların gözenekli katılar, özellikle aktif karbon tarafından fiziksel adsorbsiyonu dubinin teorisi ile açıklanmaktadır.

$$W = W_0 * \exp \left[-B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \log \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] \quad (3.11)$$

W = T sıcaklığında doldurulan hacim

W_0 = Toplam mikro gözenek hacmi

B, β = Parametreler

4. AKTİF KARBON ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU İLE İLGİLİ DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Giriş

Aktif karbon, ticari kullanımı olan bir üründür. Uygun aktif karbon üretimini etkileyen hammadde ve üretimden kaynaklanan bir çok faktör vardır. Yapılan çalışmaların temel amacı, seçilmiş olan hammaddeye çeşitli aktivasyon yöntemleri uygulanarak, büyük yüzey alanına ve hedeflenen adsorpsiyon özelliklerini gösterebilecek uygun gözenek boyut dağılımına sahip aktif karbonun üretilip üretilmeyeceğinin belirlenmesidir.

Bu çalışmanın amacı, fiziksel aktivasyon yöntemi kullanılarak kömür esaslı aktif karbon üretiminin gerçekleştirilmesidir. Bu çalışmada hammadde olarak linyit, yüksek uçucu madde içerikli yarı bitümlü kömür ve antrasit numuneleri seçilmiştir. Söz konusu hammaddeler çeşitli süreçlerden geçtikten sonra karbondioksit gaz atmosferinde aktive edilmiştir. Farklı çalışma koşullarında aktive edilen numunelerin kısa analiz sonuçları, yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve yüzey fonksiyonel grupları çeşitli yöntemlerle belirlenmiştir. Sonuçta, seçilmiş ve çeşitli süreçlerden geçirilmiş olan hammaddelerin, karbondioksit ortamında fiziksel aktivasyonu neticesinde elde edilebilecek en uygun aktif karbon üretim koşulları belirlenmiştir.

4.2 Aktif Karbon Üretimi İçin Seçilen Kömür Numuneleri

Aktif karbon üretimi için farklı özelliklere sahip üç ayrı kömür numunesi seçilmiştir; linyit (Kütahya-Gediz), yüksek uçucu madde içerikli yarı bitümlü kömür (Longannet) ve antrasit. Bu numunelerin kısa analiz sonuçları ASTM D 2015-66 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1 Kömür Numunelerinin Kısa Analiz Sonuçları

	Nem (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)
Yarı Bitümlü kömür (orijinal)	7.21	23.30	58.80	10.69
Yarı Bitümlü kömür (karbonize)	3.14	5.41	72.25	19.20
Linyit (orijinal)	2.87	34.76	36.77	25.60
Linyit (karbonize)	7.00	8.85	54.90	29.25
Antrasit (orijinal)	3.38	7.89	78.94	9.79
Antrasit (okside)	3.56	9.53	79.10	7.71
Antrasit (karbonize)	2.40	5.10	83.10	9.40

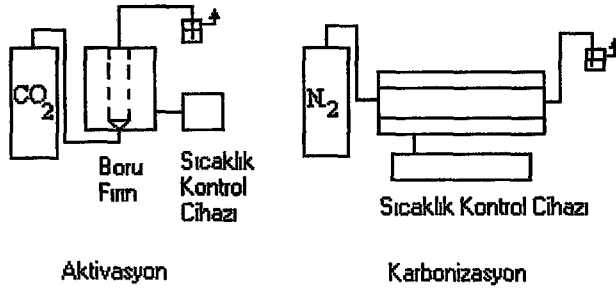
4.3 Aktif Karbon Üretimi Amacıyla Gerçekleştirilen Deneyler

4.3.1 Aktif Karbonun Hazırlanışı

Seçilmiş olan kömür numuneleri $-1700+710$ μm tane boyutuna ufalandıktan sonra, aktivasyon işlemine geçilmeden önce karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Gözenek yapısının ilk oluşum sürecinin uçucu madde çıkışı ile gerçekleşmesi nedeniyle, antrasit numunesine karbonizasyon işleminden önce 473 K sıcaklıkta 48 saat süre ile kuru hava ortamında oksidasyon işlemi uygulanmıştır. Bu işlem ile, uçucu madde içeriği düşük olan antrasit numunesinin uçucu madde içeriğinin artırılması ve karbonizasyon sürecinde daha iyi bir gözenek yapı oluşumunun gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Oksidasyon sonucunda elde edilen antrasit numunesinin kısa analiz sonuçları Tablo 4.1’de görülmektedir.

Karbonizasyon işlemi, bütün numuneler için azot gazı atmosferinde 20 K/dak. ısıtma hızı ile 1073 K sıcaklıkta 1 saat süreyle uygulanmıştır. Karbonizasyon sonucunda elde edilen numunelerin kısa analiz sonuçları Tablo 4.1’de görülmektedir. Karbonizasyon sürecini tamamlayan char numuneleri karbondioksit gaz atmosferinde 1173 K sıcaklıkta (20 K/dak. ısıtma hızı ile) farklı sürelerde tutularak aktive edilmişlerdir. Elde edilen sonuçlar ve özel bazı koşullar Bölüm 5’de belirtilecektir.

Karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği deney düzenekleri Şekil 4.1’de görülmektedir.



Şekil 4.1 Aktivasyon ve Karbonizasyon Deney Düzenekleri

4.3.2 Numunelerin Termogravimetrik Analizi

Kullanılan termogravimetrik (TG) analiz cihazı Shimadzu Firmasının TG 41 modelidir. Cihazın kesiti Şekil 4.2’de görülmektedir. Sıcaklık ölçümünün yapıldığı ısılıçift Pt-Rh alaşımıdır. Numune kabının yapıldığı malzeme platindir; silindirik bir şekle sahip olan numune kabının çapı 10 mm, yüksekliği ise 8 mm’dir. Cihazın en yüksek çalışma sıcaklığı 1773 K’dir.

TG deneylerinde, yaklaşık 50 mg ağırlığındaki numuneler kullanılmıştır. Numuneler, 381 K sıcaklığına kadar ısıtılarak, bu sıcaklıkta 30 dakika tutularak nemi uzaklaştırılmış, daha sonra 1223 K’de 7 dakika tutularak uçucu maddesi giderilmiş, 1028 K’de oksijensiz ortamda tutularak sabit karbon miktarı termal bozunma sonucu ağırlıklarında meydana gelen azalmadan saptanmıştır. Seçilen çalışma koşulları şöyledir:

1. Adım

Lineer ısıtma hızı : 20 K/dak

Sıcaklık aralığı : Oda sıcaklığı - 381 K

Azot gazı debisi : 40 cc/dak

2. Adım

Lineer ısıtma hızı : 40 K/dak

Sıcaklık aralığı : 381 K – 1223 K

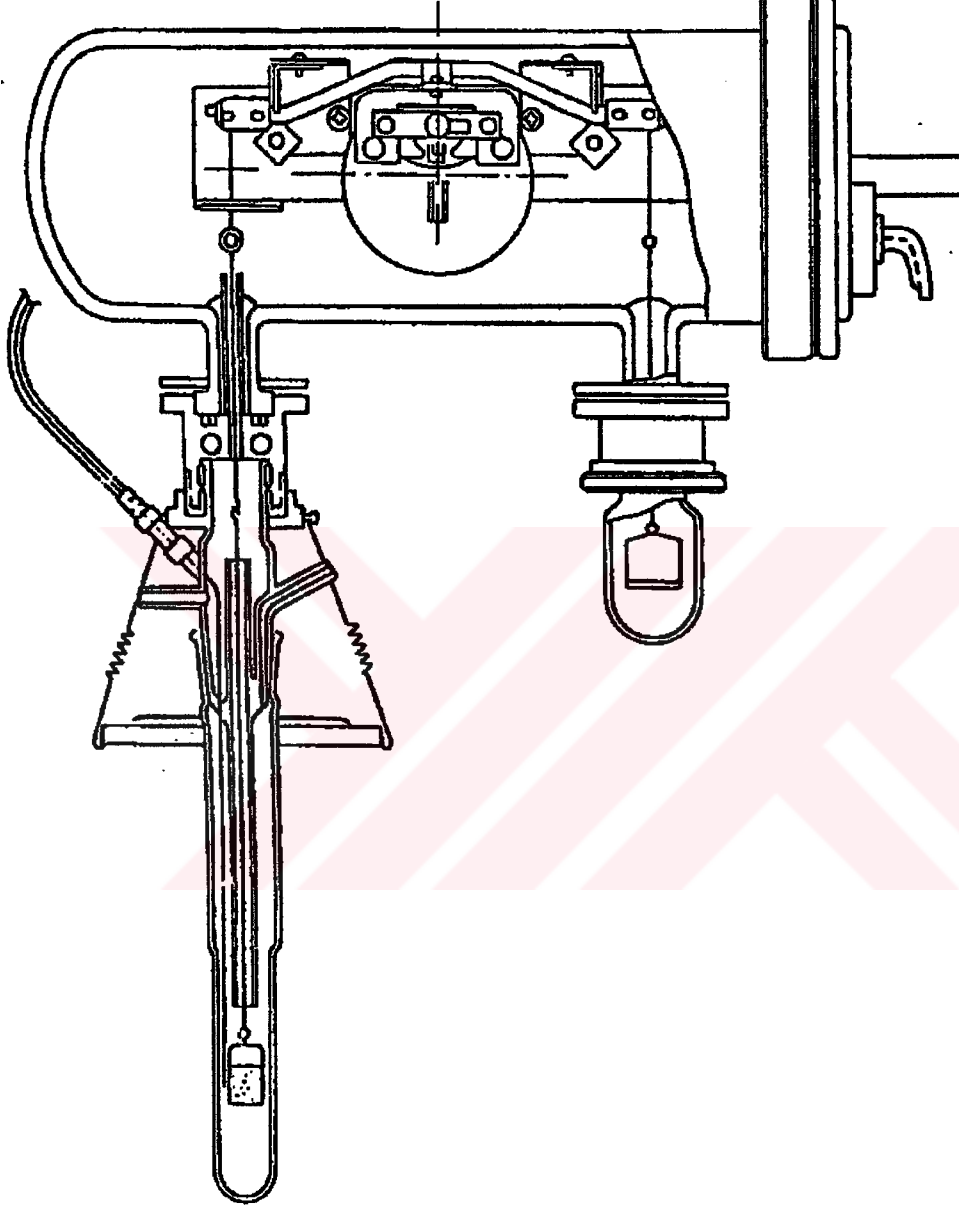
Azot gazı debisi : 40 cc/dak

3. Adım

Lineer ısıtma hızı : -20 K/dak

Sıcaklık aralığı : 1223 K – 1028 K

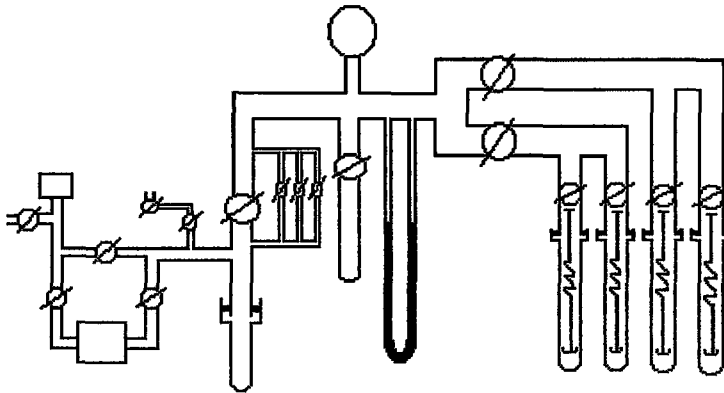
Azot gazı debisi : 40 cc/dak



Şekil 4.2 TG Ünitesinin Kesiti

4.3.3 Numunelerin CO₂ ve N₂ Adsorpsiyonu Değerlerinin Ölçümü ve Yüzey Alanlarının Belirlenmesi

Elde edilen bütün numunelerin yüzey alanları, toplam gözenek ve mikro gözenek hacimleri McBain yöntemine göre azot gazı ve karbondioksit gazları kullanılarak ölçülmüştür. McBain ölçüm sistemine ait düzenek Şekil 4.3'de görülmektedir. Ölçümler şu şekilde gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta alüminyum folyodan yapılmış numune kabı, ölçüm tüpü içerisinde bulunan silika yayın ucuna takılır. Yayın kabın ağırlığına göre uzaması (L_0) bir katometre yardımıyla belirlenir. Daha sonra bu kap içerisine yaklaşık 0.2 gram numune konulur ve yay uzaması (L_1) tekrar ölçülür. Ölçüm tüpüne daha sonra 10^{-4} torr basınca kadar vakum uygulanır. Yeterli vakum uygulandıktan sonra ölçüm tüpünde numunenin bulunduğu bölge bir ısıtma elemanı ile sarılır ve ısıtma elemanının sıcaklığı 373 K'e ayarlanır. Bu sıcaklıkta numune 1 gece boyunca bekletilir. Isıtıcılar sistemden uzaklaştırılır ve ölçümün yapılacağı tüp çalışılacak gazın cinsine göre değişen bir sıcaklığa ayarlanır (azot gazı için tüp, sıvı azot içerisine daldırılarak sıcaklık 77 K'e; karbondioksit gazı için tüp, buz içerisine daldırılarak 273 K'e ayarlanmıştır). Sıcaklık ayarlandıktan sonra yayın uzaması (L_2) ölçülür. Daha sonra ölçümde kullanılacak gaz, tüp içerisindeki basınç 10, 20, 40, 80, 160, 300, 400, 500, 600 ve 740 mmHg olacak şekilde sisteme kademeli olarak beslenir. Tüp içerisinde yayın uzamasındaki değişimler belirli aralıklarla ölçülür ve değişimin gözlenmediği noktada yayın uzaması ($L_{n(=2-11)}$) kaydedilir. Daha sonra diğer basınç kademesi ayarlanır. Bu işlem bütün basınç kademeleri için tekrarlanır ve her kademedeki dengeye erişilen noktadaki yayın uzaması kaydedilir. Yayın uzama değerleri (L) kullanılan gazın cinsi de göz önüne alınarak aşağıdaki şekilde, ölçümde kullanılan gazın mmol cinsinden değerine dönüştürülür.



Şekil 4.3 McBain Deney Düzeni

Örnek hesaplama :

Numune kabının ağırlığı nedeniyle olan yay uzaması : L_0

Numune kabı + nemi giderilmiş numune ağırlığı nedeniyle olan yay uzaması : L_2

Basınç (p)	Rölatif Basınç (p/p ₀)	Yayın Uzama Miktarı (L)
10	...	L_3
20	...	L_4
.	.	.

p_0 , adsorplanan gazın ölçüm tüpü içerisindeki çalışma sıcaklığındaki doymuş buhar basıncıdır. Bu değer, azot gazı için 77 K'de 760 mmHg; karbondioksit gazı için 273 K'de 26144 mmHg'dir.

Ölçüm tüpü içerisinde basınç ayarlandıktan sonra her bir basınç kademesinde gazın adsorplanması nedeniyle meydana gelen yayın uzama miktarı : L_2-L_3 ; L_2-L_4 ; (mm)

mm cinsinden olan bu değerlerin mmol/g değerine dönüştürülmesi için aşağıdaki işlem yapılır:

$$(L_2-L_3) * 1000/MA ; \text{mm} * \text{mmol/mol} * \text{mol/g}$$

Bu değer, numunenin gazı adsorplaması durumunda yayın uzama miktarını mm.mmol.g⁻¹ cinsinden verir. mmol.g⁻¹ değerini hesaplamak için, bu değer numunenin kendi varlığı nedeniyle olan yayın uzaması miktarına bölünmesi gerekmektedir.

$$(L_2-L_3) / (L_2-L_0) ; \text{mm.mmol.g}^{-1} / \text{mm}$$

Bu işlemler bütün basınç kademeleri için uygulanır. Bulunan bu değerler aşağıdaki şekilde m².g⁻¹ değerine dönüştürülür:

$$(L_2-L_3) / (L_2-L_0) * (Am*N/1000)$$

Am = Adsorplanan gaz molekülünün alanı ($16.2 \cdot 10^{-20}$ m²/molekül N₂ ; $19.9 \cdot 10^{-20}$ m²/molekül CO₂)

N = Avagadro sayısı ($6.023 \cdot 10^{23}$ molekül/mol)

4.3.4 Adsorbsiyon Verilerinden Yararlanılarak Gözenek Boyut Dağılımının Belirlenmesi

Adsorpsiyon verilerinden hareketle, gözenek boyut dağılımının belirlenmesi için Kelvin eşitliğinden yararlanılmaktadır.

$$r_K = \frac{-2 \cdot \gamma \cdot V_m}{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (4.2)$$

γ = kaynama noktasında azotun yüzey gerilimi (77 K'de 8.85 erg/cm²)

V_m = sıvı azotun molar hacmi (34.7 cm³/mol)

R = gaz sabiti (8.314 10⁷ erg)

T = azotun kaynama noktası (77 K)

P/P_0 = azotun relatif basıncı

r_K = gözenegin Kelvin yarıçapı (Å)

Bu eşitlik azot gazı için düzenlendiğinde;

$$r_K = 4.15 / \log(P_0/P) \quad (4.3)$$

r_K , sadece adsorbsiyonun gerçekleştiği gözenek yarıçapını göstermektedir. Adsorbsiyon gözenek duvarında da gerçekleşmektedir. Bu sebepten gerçek gözenek yarıçapı r_P aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır.

$$r_P = r_K + t \quad (4.4)$$

t = adsorban tabakanın kalınlığıdır.

$$t(\text{Å}) = 3.54 [5 / \ln(P/P_0)]^{1/3} \quad (4.5)$$

3.54 Å, bir azotun molekül tabakasının kalınlığıdır.

4.3.5 Civa Porozimetre ile Gözeneklilik Ölçümü

Katıların gözenekliliğinin ve gözenek çap dağılımlarının civa porozimetresi kullanılarak ölçülmesi, civanın yüksek yüzey gerilimi nedeni ile katı yüzeylerini ıslatmaması prensibine dayanmaktadır. Islatma açısı 90°'den büyük olan bir sıvı, küçük gözeneklere yüzey gerilimi nedeni ile kendiliğinden giremez; sıvının gözenegin içine girmesi ancak bir dış basınç etkisi ile gerçekleşebilmekte ve uygulanması gereken basıncın büyüklüğü gözenek çapına bağlı olmaktadır. Gözenek çapı küçüldükçe uygulanması gereken basınç artmaktadır. Gözenek çapı ve basınç arasındaki ilişki Washburn eşitliği ile ifade edilmektedir [17].

$$p \cdot r = - 2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta \quad (5.1)$$

p : uygulanan basınç (Pa),

r : gözenek yarıçapı (μm),

γ : cıvanın yüzey gerilimi (N/m)

θ : cıvanın ıslatma açısı

Bir cıva porozimetresi genel olarak iki kısımdan oluşmaktadır:

- 1) Gözeneklerde tutulan havanın vakum uygulanarak alındığı ve cıvanın numune kabına dolmasının sağlandığı “cıva doldurma hücresi” ve
- 2) Basınç uygulanarak cıvanın katı gözeneklerine girmesinin sağlandığı “basınç hücresi”.

Bu çalışmada kullanılan cıva porozimetresi de

- 1) Quantachrome FILLING APPARATUS (Doldurma Hücresi) ve
 - 2) Quantachrome AUTOSCAN-33 (Basınç Hücresi)
- olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır.

Gözenekliliği ölçülecek numune, tartımı alındıktan sonra cam ölçüm kabına (penetrometre) konulmakta ve ölçüm kabı doldurma hücresine yerleştirilmektedir; burada numuneyi içeren ölçüm kabına vakum uygulanmakta ve mutlak basınç yaklaşık 6.7 Pa değerine düşürüldükten sonra, seçici vananın konumu değiştirilerek ve basınç yavaş yavaş 10.4-13.8 kPa’ a kadar artırılarak ölçüm kabının cıva ile dolması sağlanmaktadır; doldurma hücresinin basıncı atmosferik basınca kadar yükseltilerek yarıçapı 7-200 μm aralığında olan gözeneklerin hacmi ölçülmektedir.

Numune ile cıvanın içinde bulunduğu numune kabı, doldurma hücresinden alınarak AUTOSCAN 33’ deki basınç hücresine yerleştirildikten sonra bir piston kullanılarak yaratılan ve sabit hızla 227.7 MPa’a çıkarılan basınç, hidrolik bir yağ vasıtasıyla basınç hücresine iletilmektedir. Bu şekilde, yarıçapları 0.0032-7 μm aralığında olan gözeneklerin hacmi ve boyut dağılımları ölçülebilmektedir. Basınç 227.7 MPa değerine ulaştıktan sonra, basınç seçilen bir hızla otomatik olarak ortam basıncına kadar düşürülmekte ve gözeneklere giren cıvanın bir kısmının dışarı çıkması sağlanmaktadır.

Civanın, uygulanan basıncın etkisiyle girdiği gözenek hacmi ham veri olarak ölçülmektedir. Her iki hücrede de, civanın numune gözeneklerine girmesi sonucu, civa seviyesi azalmakta ve fark bir kapasitans yardımı ile ölçülmektedir. Ölçülen seviye farkı ile ölçüm kabının kesit alanı çarpılmak suretiyle gözenek hacim değerleri elde edilmektedir.

Deneyisel olarak ölçülen bu ham veriler, bir bilgisayar programı yardımı ile değerlendirilmekte ve numunenin toplam gözenek hacmi, yaklaşık yüzey alanı ve gözenek çap dağılımı saptanabilmektedir.

Ayrıca, ölçülen gözenek hacmi, toplam numune hacminden çıkartılarak gerçek numune hacmi ile yığın ve görünür yoğunluk değerleri de hesaplanabilmektedir.

4.3.6 Aktif Karbon Numunelerinin İçerdiği Fonksiyonel Grupların Belirlenmesi

4.3.6.1 Yüzey Fonksiyonel Grupların FTIR ile belirlenmesi

Orjinal haldeki ve işlem görmüş kömür numunelerinin içerdiği fonksiyonel grupların ve değişimlerinin belirlenmesi amacıyla, Matson 1000 model FTIR Spektrometre kullanılmıştır. Verilerin değerlendirilebilmesi için mevcut yazılım programından yararlanılmıştır. Ölçüm için, %1 oranında kömür içerecek şekilde KBr-kömür karışımı peletler hazırlanmıştır. Numuneler arasında sağlıklı karşılaştırmaların yapılabilmesi için, peletlerin aynı miktarda kömür içermelerine azami dikkat edilmiştir. Hazırlanan peletler, 1 gece etüvde tutularak nemi giderilmiştir. Resolution 8 cm^{-1} , Scan Number ise 16 olarak seçilmek suretiyle numunenin $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında içerdiği fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenmiştir.

4.3.6.2 Yüzey Fonksiyonel Grupların Kimyasal Yöntemle Belirlenmesi

Karboksilik gruplar, laktanlar ve fenolik gruplar “*asidik*” yüzey oksitlerdir. Boehm [6], bu asidik grupları farklı bazlarla nötralize ederek tespit etmiştir. NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH ve Na etoksit karboksilik grupları nötralize etmektedir. Na_2CO_3 , karboksilik ve laktan gruplarını, NaHCO_3 , sadece karboksilik grupları, NaOH ise laktan ve fenol gruplarını nötralize etmektedir. Bu yöntem bazik yüzey oksitlerin bulunması için çok anlaşılır bir yöntem değildir. Bazik yüzey oksit gruplarda HCl ile

nötrale edilebilmektedir. Aktif karbon numunelerinde bulunan asidik ve bazik yüzey gruplarda NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ ve HCl kullanılarak nötrale edilmiştir. Parçacık boyutu 600 µm'nin altına indirilerek, 0.1N olarak hazırlanan çözeltiler içinde karıştırılarak bir gece bekletilen numuneler titre edilerek aktif karbonun içerdiği gruplar tespit edilmeye çalışılmıştır.



5. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

5.1 Yüzey Alanın Geliştirilmesi Amacıyla Yapılan Çalışmaların Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Aktif karbon üretilmesi amacıyla seçilmiş olan kömür numunelerinin karbondioksit gazı ortamında aktive edilmesi konusunda yapılan deneysel çalışmaların koşulları Bölüm 4.3.1’de genel olarak belirtilmiştir. Belirli koşullarda aktif hale getirilen numunelerin yüzey alan gelişimi, 77 K sıcaklığında azot gazı adsorpsiyon verileri ve Langmuir eşitliği kullanılarak elde edilen toplam yüzey alanı; 273 K sıcaklığında karbondioksit gazı adsorpsiyonu verileri ve Dubinen-Raduskevich eşitliği kullanılarak elde edilen mikro gözenek hacmi sonuçlarının değerlendirilmesi ile takip edilmiştir.

3 değişik tip kömür numunesi ile çalışıldığından bunlara ait elde edilen bilgiler ayrı konu başlıkları halinde ele alınacaktır.

5.1.1 Linyit Numunesinin Yüzey Alanının Artırılması Çalışmaları

Orijinal linyit numunesi istenilen tane boyutuna ($-1700+710\ \mu\text{m}$) ufalandıktan sonra karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Karbonizasyon sürecinde yaklaşık %35’lik bir kütle azalımı gözlenmiştir. Kullanılan linyit numunesinin önemli ölçüde şişme özelliği göstermesi nedeniyle, karbonizasyon işleminden sonra elde edilen char, $-1700+710\ \mu\text{m}$ tane boyutunu verecek şekilde elekten geçirilmiştir. Karbonizasyon işleminden sonra yaklaşık 10 gram madde aktivasyon kolonuna yerleştirilmiş ve karbondioksit gazı atmosferinde 1173 K sıcaklığında belirli süreyle aktive edilmiştir. Bu şekilde gerçekleştirilen aktivasyon işleminden elde edilen ürün içerisinde, gözle görülür tane büyüklüğünde beyaz bir yapının olduğu gözlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda bunun bir karbonat yapısı olduğu tespit edilmiştir. Bu yapının oluşumu arzu edilmediğinden, karbonizasyon işleminden sonra numune, 2M HCl çözeltisiyle 323 K sıcaklıkta belirli bir süreyle işleme sokulmuş ve daha sonra

yıkamak suretiyle asit uzaklaştırılmıştır. Asit ile yıkandıktan sonra yapılan aktivasyon işleminden sonra, daha önce gözlenen beyaz yapı tamamen ortadan kaybolmuştur. Bu işlemin yüzey alan gelişimini etkileyip etkilemediğini gözlemek için, birkaç numune, karbonizasyondan sonra asit işlemi uygulanmadan da aktive edilmiştir. Aktivasyon işlemi uygulanan numunelerin aktivasyon koşulları ve kısa analiz sonuçları Tablo 5.1’de görülmektedir. Numune isimlerinin sonundaki rakam, aktivasyon süresini göstermektedir. Sonuçlardan da görüleceği üzere, CO₂ ortamında karbonat yapının oluşmasına neden olacak mineral madde yapısının, karbonizasyon işleminden sonra asit muamelesi ile giderilmesi, aktivasyon sürecinde yüzey alan ve mikro gözenek hacim oluşumunu olumlu yönde etkilemektedir.

Tablo 5.1 Linyit Numunesinin Aktivasyonu

Numune	Burn-Off (%)	Nem (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)	Yüzey Alan (m ² /g)	Mikro Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
A LG 2 *	15.60	4.39	10.54	44.80	40.27	301	0.0753	0.1082
A LG HCl 2 **	13.20	7.00	7.20	52.24	33.04	326	0.0707	0.1172
A LigCarb HCL 2 ***	18.21	5.79	9.00	57.92	27.09	428	0.0762	0.1539
A LigCarb HCL 4	28.75	6.26	10.28	49.19	34.27	520	0.0653	0.1936
A LigCarb HCL 6 ***	38.25	6.90	8.45	47.58	37.06	620	0.0623	0.2545
A LigCarb HCL 8	41.00	6.51	7.57	45.25	40.67	542	0.0544	0.1820

* Karbonizasyon işleminden sonra aktive edilmiştir.

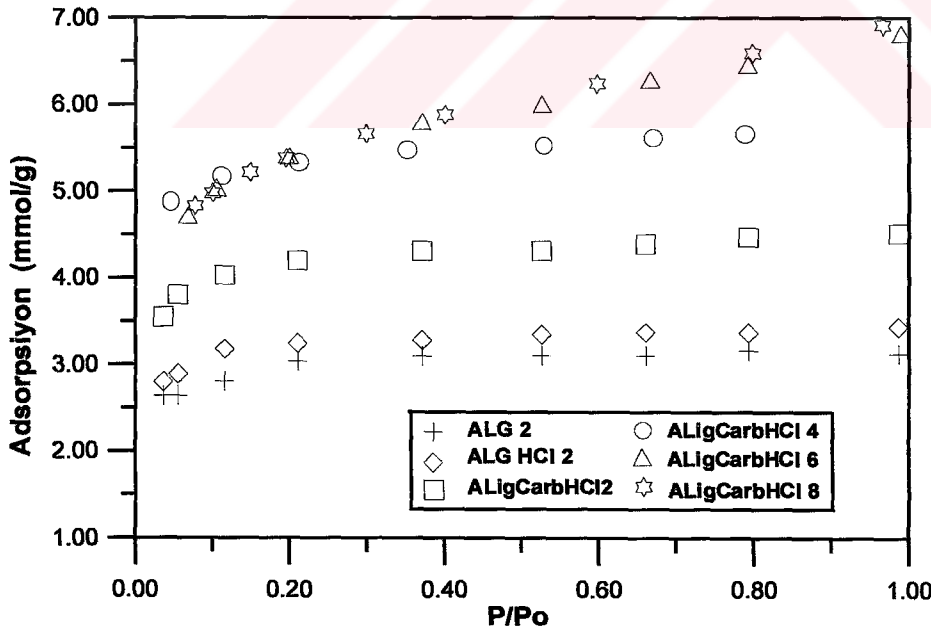
** Aktive edildikten sonra asit işlemi uygulanmıştır.

*** Karbonizasyon işleminden sonra asit işlemi uygulandıktan sonra aktive edilmiştir.

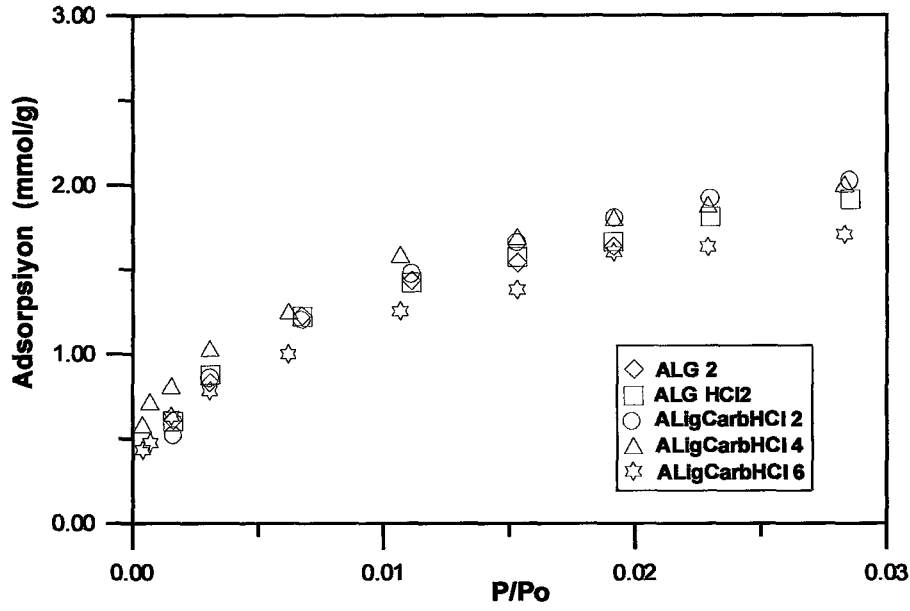
CO₂ gazı ortamında farklı koşullarda aktive edilmiş olan linyit numunelerinin yüzey alan ve mikro gözenek hacimlerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinin sonuçları, Şekil 5.1 ve 5.2’de görülmektedir. Şekillerden görüleceği üzere, azot adsorpsiyonu Tip-I, karbondioksit adsorpsiyonu ise Tip-II adsorpsiyon davranımı göstermektedir. Bu verilerden ve bu verileri temsil eden adsorpsiyon denklemlerinden yararlanılarak, toplam yüzey alan ve gözenek hacmi gibi numuneyi karakterize eden veriler hesaplanmıştır.

Linyit numunesinin CO₂ gazı ortamında farklı sürelerde aktive edilmesi, farklı burn off değerlerinin oluşmasına ve buna bağlı olarak da farklı yüzey alan ve gözenek hacmi değişimlerine neden olmuştur. Şekil 5.3’de, aktive edilen numunelerin mikro gözenek hacimlerinin burn off derecesi (veya aktivasyon derecesi de diyebiliriz) bağlı olarak değişimi görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere, aktivasyon

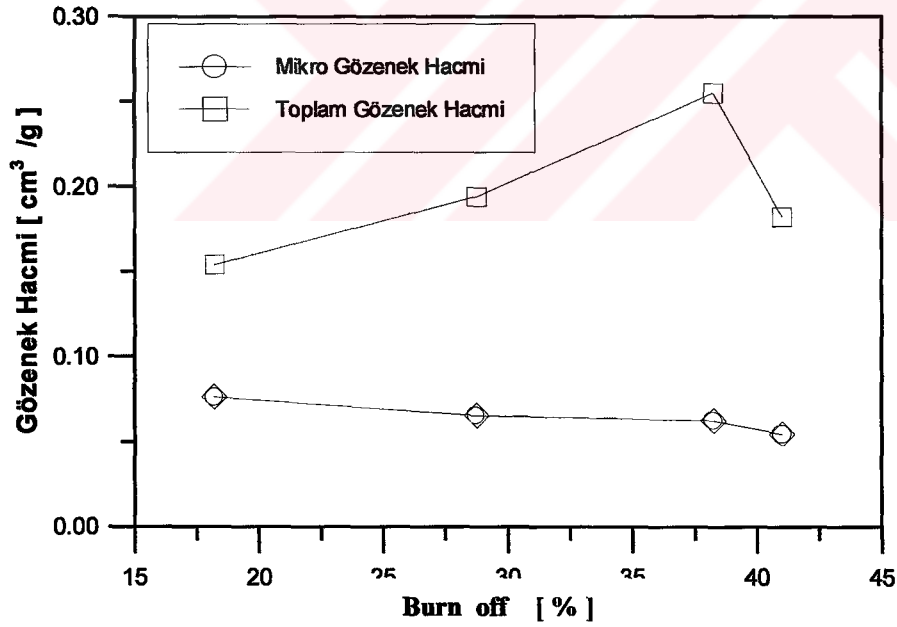
derecesi arttıkça aktive edilen numunenin toplam yüzey alanı artmaktadır. Bu artış genel olarak bir yerden sonra azalmakta veya sabit kalmaktadır. Burada yapılan çalışma CO₂ ortamında 8 saat aktivasyon süresi ile sınırlanmıştır. Aktivasyon süresi ve buna bağlı olarak oluşan ürünlerdeki kütle kaybı göz önüne alındığında, yüzey alan artışı meydana gelse bile bir yerden sonra bunun ekonomik olarak bir anlam ifade etmeyeceği açıktır. Burada aktivasyonun ekonomik analizi yapılmamıştır. Ekonomik olarak olay göz önüne alındığında, muhtemelen bizim uyguladığımız 8 saatlik süre ve bunun sonucunda meydana gelen kütledeki %41'lik kayıp, ele geçen ürünün ekonomik değerini tartışılır bir hale getirecektir. Şekil 5.3'de ayrıca aktivasyon derecesine bağlı olarak gözenek hacim değişimleri de görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, aktivasyon derecesi arttıkça mikro gözenek hacminin azaldığı, ancak toplam gözenek hacminin ise arttığı görülmektedir. Linyit numunesi için, aktivasyon süresinin artışına bağlı olarak yeni gözenek yapılarının oluştuğu, ancak oluşan bu yeni yapıların daha ziyade mezo ve makro gözenek yapıları şeklinde meydana geldiği söylenebilir. Bu durumda, linyit numunesi ile elde edilen aktif karbonun, buhar faz uygulamalarından ziyade sıvı faz uygulamalar için daha iyi sonuçlar vereceğini söylemek yanlış olmayacaktır.



Şekil 5.1 Linyit Numunelerinin Azot Gazı ile Adsorpsiyonu



Şekil 5.2 Linyit Numunelerinin Karbondioksit Gazı ile Adsorpsiyonu



Şekil 5.3 Aktive Edilen Linyit Numunelerinin Mikro ve Toplam Gözenek Hacimlerinin Aktivasyon Derecesi ile Değişimi

5.1.2 Yarı Bitümlü Kömür Numunesinin Yüzey Alanının Artırılması

Çalışmaları

Uçucu madde çıkışının gözenek yapı gelişimi sürecinde önemli olması nedeniyle, aktive edilmek amacıyla yarı bitümlü kömür olarak seçilen numunenin, yüksek uçucu madde içerikli olmasına dikkat edilmiştir. Seçilen numune daha sonra $-1700+710 \mu\text{m}$ tane boyutuna ufalanmıştır. Uygun tane boyutuna getirilen numune, 1073 K sıcaklığında 1 saat süreyle azot gazı atmosferinde karbonize edilmiştir. Karbonizasyon sürecinde %30.5 mertebesinde bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Karbonizasyon işleminden sonra elde edilen char yapısının tane boyutunda önemli bir değişimin oluşmaması nedeniyle, buradan elde edilen ürün aktivasyon işleminde doğrudan kullanılmıştır. Karbonizasyon işleminden sonra yaklaşık 10 gram madde aktivasyon kolonuna yerleştirilmiş ve karbondioksit gazı atmosferinde 1173 K sıcaklığında belirli süreyle aktive edilmiştir. Aktivasyon işlemi uygulanan numunelerin aktivasyon koşulları ve aktivasyon sonucu diğer bazı özellikleri Tablo 5.2’de görülmektedir.

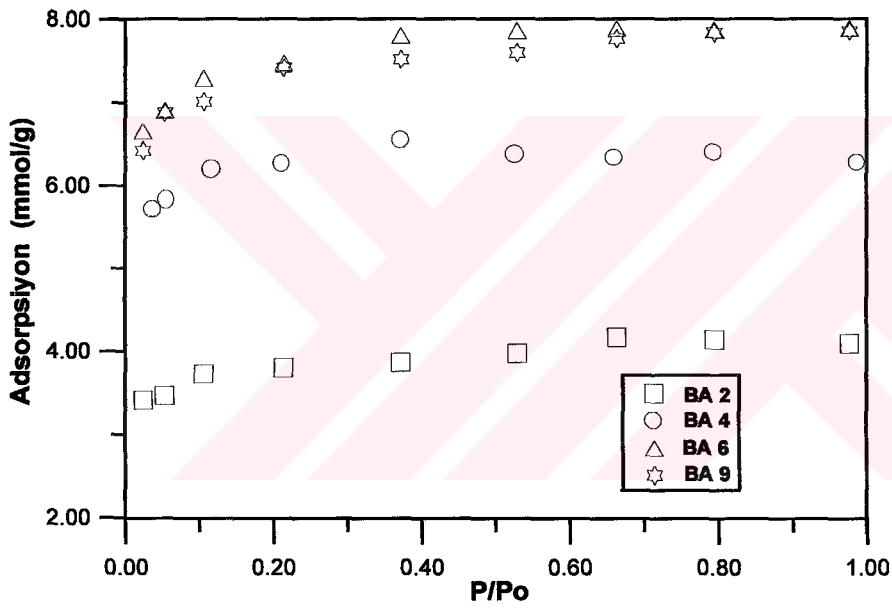
Tablo 5.2 Yarı Bitümlü Kömür Numunesinin Aktivasyonu

Numune	Burn-Off (%)	Nem (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)	Yüzey Alan (m^2/g)	Mikro Gözenek Hacmi (cm^3/g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm^3/g)
BA 2	9.20	6.34	4.23	71.30	17.25	393.76	0.1497	0.1265
BA 4	28.00	11.42	6.40	61.76	20.42	610.93	0.1626	0.2196
BA 6	34.50	4.53	7.80	62.10	25.57	758.15	0.1935	0.3180
BA 9	45.70	4.10	5.20	61.00	29.70	749.54	0.2037	0.2695

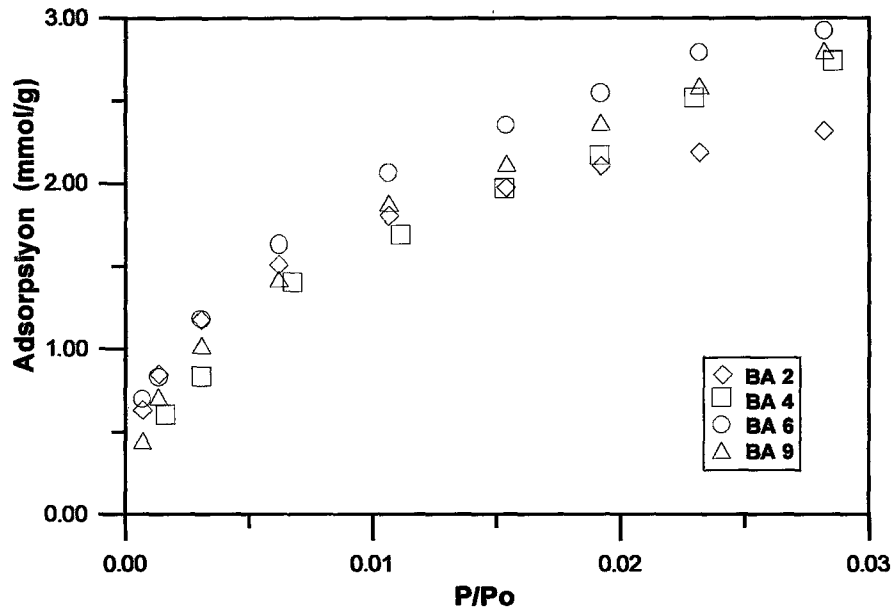
CO_2 ortamında farklı koşullarda aktive edilmiş olan yarı bitümlü kömür numunelerinin yüzey alan ve mikro gözenek hacimlerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinin sonuçları Şekil 5.4 ve 5.5’de görülmektedir. Sonuçlardan görüleceği üzere, azot gazı ile gerçekleştirilen adsorpsiyon, Tip-I adsorpsiyon davranımı göstermektedir. Bu verilerden ve bu verileri temsil eden adsorpsiyon denklemlerinden yararlanılarak, toplam yüzey alan ve gözenek hacmi gibi numuneyi karakterize eden veriler hesaplanmıştır.

Yarı bitümlü kömür numunesinin CO_2 gazı ortamında farklı sürelerde aktive edilmesi, farklı burn off değerlerinin oluşmasına ve buna bağlı olarak da farklı yüzey alan ve gözenek hacmi değişimlerine neden olmuştur. Şekil 5.6’de, aktive edilen

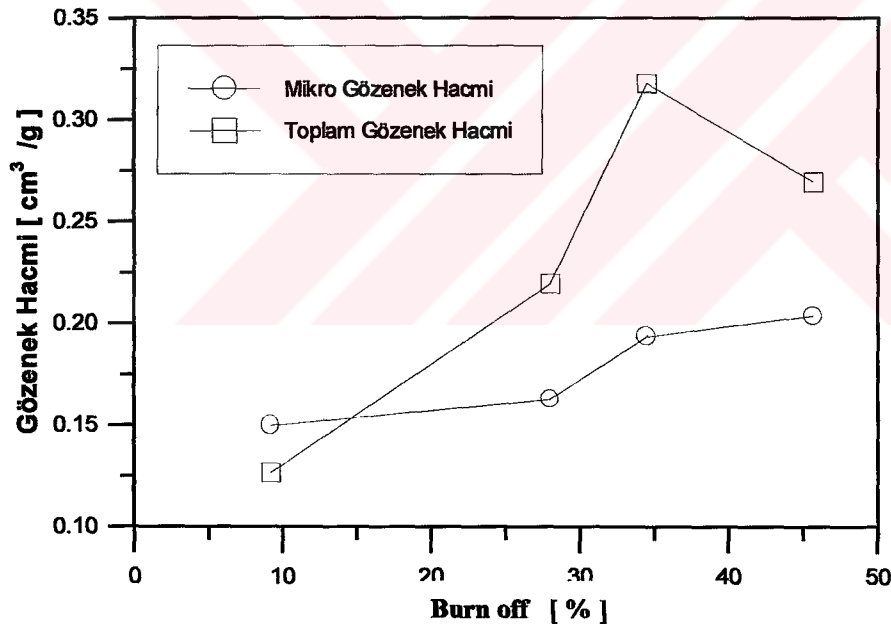
numunelerin mikro ve toplam gözenek hacimlerinin aktivasyon derecesine bağlı olarak değişimi görülmektedir. Şekilden ve Tablo 5.2'deki sonuçlardan da görüleceği üzere, belirli bir süre aktive edildikten sonra yüzey alan artmayıp azalma eğilimi göstermektedir. Bu durum, belirli bir süre geçtikten sonra aktiflenecek yeni grupların tükenmesi ve bu noktadan sonra sürenin artışına bağlı olarak daha uzun süre yüksek sıcaklığa numunenin maruz kalması ve bunun sonucunda da oluşmuş olan gözenek yapısının sıcaklık etkisiyle büzülerek küçülmesi veya gözenek yapısının çökmesi ile izah edilebilmektedir. 9 saatlik aktivasyon süresinde yüzey alan, toplam gözenek hacmi gibi değerler azalırken, mikro gözenek yapısının artış hızının azalmakla birlikte bir miktar daha arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.4 Yarı Bitümlü Kömür Numunelerinin Azot Gazı ile Adsorpsiyonu



Şekil 5.5 Yarı Bitümlü Kömür Numunelerinin Karbondioksit Gazı ile Adsorpsiyonu



Şekil 5.6 Aktive Edilen Yarı Bitümlü Kömür Numunelerinin Mikro ve Toplam Gözenek Hacimlerinin Aktivasyon Derecesi ile Değişimi

5.1.3 Antrasit Kömür Numunesinin Yüzey Alanının Artırılması Çalışmaları

Orijinal antrasit numunesi $-1700+710 \mu\text{m}$ tane boyutuna ufalandıktan sonra, 48 saat süreyle 473 K sıcaklıkta kuru hava atmosferinde oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. Okside edilen numuneler daha sonra 1073 K sıcaklığında 1 saat süreyle

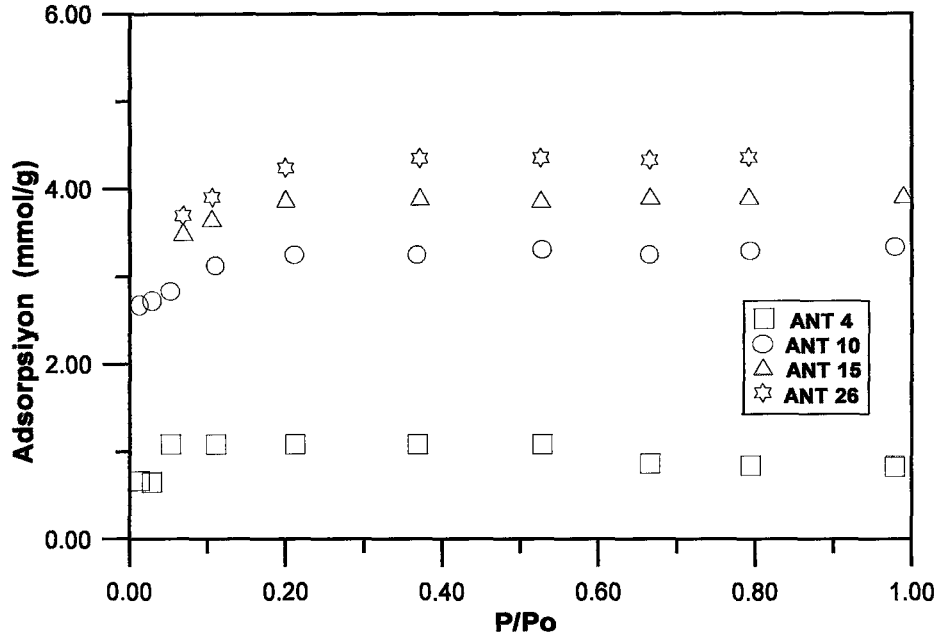
azot gazı atmosferinde karbonize edilmiştir. Karbonizasyon sürecinde %6.50 mertebesinde bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Karbonizasyon sonucu elde edilen char yapı, 1173 K sıcaklığında CO₂ gazı atmosferinde belirli sürelerle aktive edilmiştir. Aktivasyon işlemi uygulanan numunelerin aktivasyon koşulları ve aktivasyon sonucu diğer bazı özellikleri Tablo 5.3’de görülmektedir.

CO₂ ortamında farklı koşullarda aktive edilmiş olan antrasit kömür numunelerinin yüzey alan ve mikro gözenek hacimlerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinin sonuçları Şekil 5.7 ve 5.8’da görülmektedir. Sonuçlardan görüleceği üzere, azot gazı ile gerçekleştirilen adsorpsiyon, Tip-I adsorpsiyon davranımı göstermektedir. Bu verilerden ve bu verileri temsil eden adsorpsiyon denklemlerinden yararlanılarak, toplam yüzey alan ve gözenek hacmi gibi numuneyi karakterize eden veriler hesaplanmıştır.

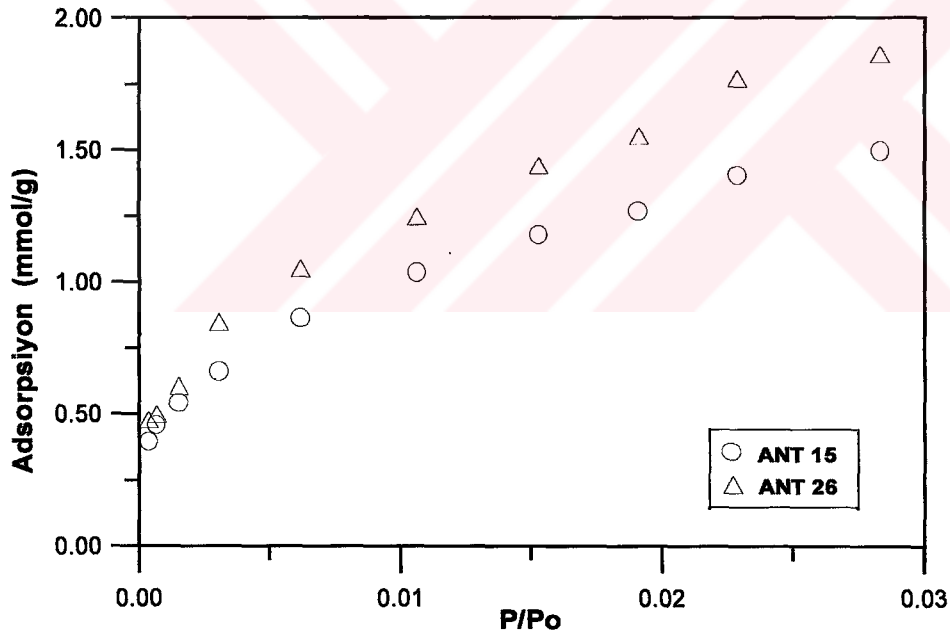
Tablo 5.3 Antrasit Kömür Numunesinin Aktivasyonu

Numune	Burn-Off (%)	Nem (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)	Yüzey Alan (m ² /g)	Mikro Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
Ant 4	3.80	3.70	3.12	82.10	11.08	84.55	-	0.0412
Ant 10	17.94	2.95	4.33	79.92	12.80	317.07	-	0.1142
Ant 15	20.00	2.14	2.73	83.04	12.09	377.19	0.0569	0.1142
Ant 26	23.00	3.34	6.30	79.59	10.77	419.05	0.0631	0.1501

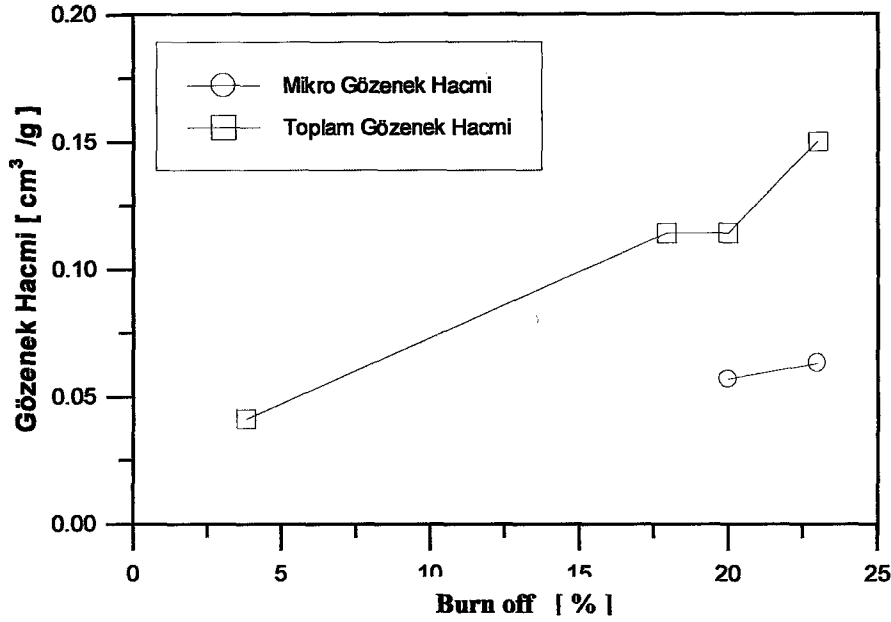
Antrasit kömür numunesinin CO₂ gazı ortamında farklı sürelerde aktive edilmesi, farklı burn off değerlerinin oluşmasına ve buna bağlı olarak da farklı yüzey alan ve gözenek hacmi değişimlerine neden olmuştur. Şekil 5.9’de, aktive edilen numunelerin mikro ve toplam gözenek hacimlerinin aktivasyon derecesine bağlı olarak değişimi görülmektedir. Süreye bağlı olarak meydana gelen burn off değerleri ve yüzey alan gelişimi diğer numunelere göre çok daha yavaş ilerlemiştir. Bunun temel nedeni, antrasitin diğer numunelere göre daha az reaktif olması ve uçucu madde içeriğinin başlangıçta düşük olması nedeniyle yeni yüzey oluşumunun diğer numunelere göre oldukça az olmasıdır. Literatürde, su buharı ile aktive edilen antrasitin karbondioksit ve oksijenle aktive edilene göre daha büyük gözenek hacmine sahip olduğu belirtilmektedir [21].



Şekil 5.7 Antrasit Numunelerinin Azot Gazı ile Adsorpsiyonu



Şekil 5.8 Antrasit Numunelerinin Karbondioksit Gazı ile Adsorpsiyonu



Şekil 5.9 Aktive Edilen Antrasit Numunelerinin Mikro ve Toplam Gözenek Hacimlerinin Aktivasyon Derecesi ile Değişimi

5.2 Gözenek Boyut Dağılımı Gelişimi ile İlgili Sonuçlar ve Değerlendirilmesi

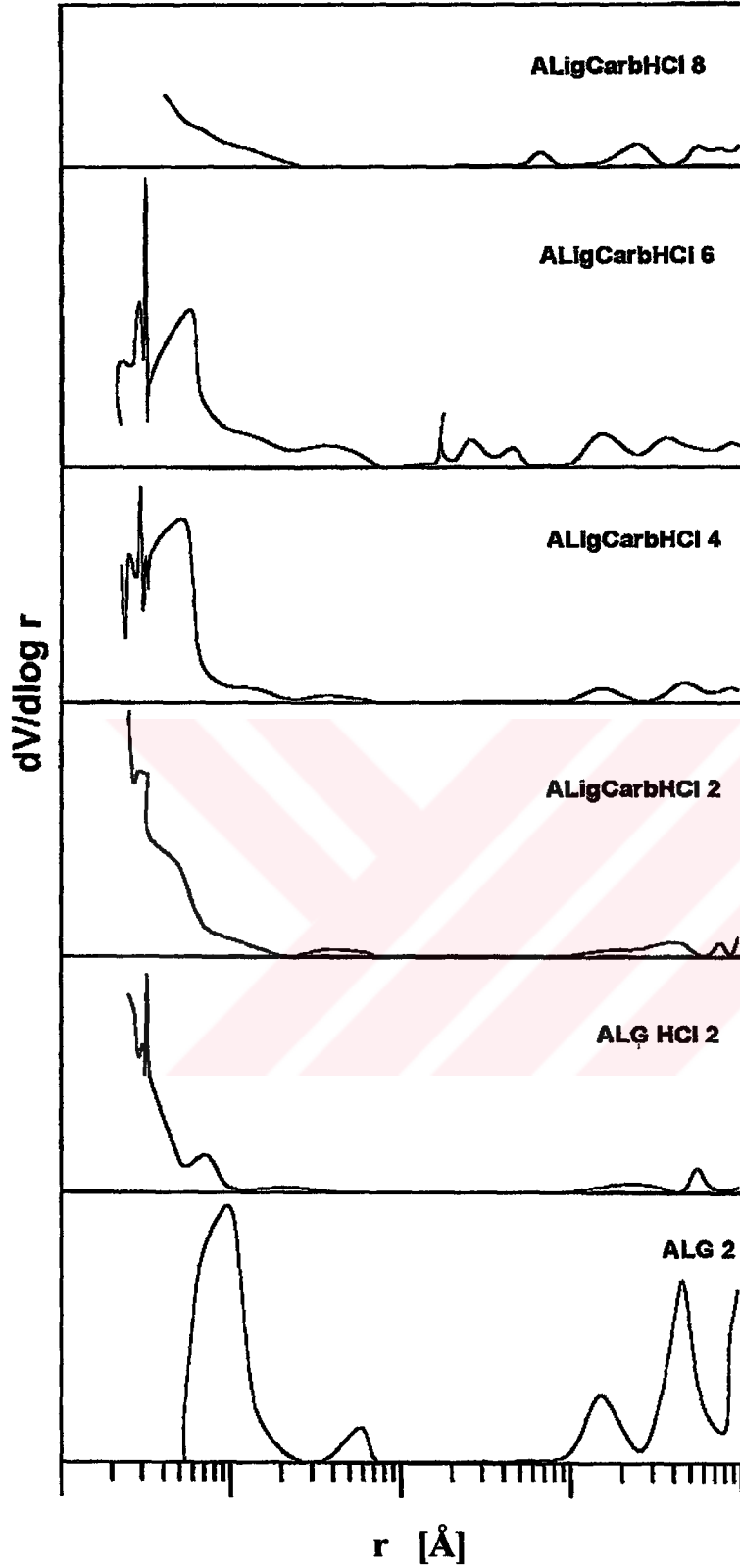
Kömür numunelerinden fiziksel aktivasyon yöntemiyle hazırlanan aktif karbon numunelerinin gözenek boyut dağılımı ile ilgili bilgiler, karbondioksit gazı ve azot gazı ile gerçekleştirilen adsorbsiyon verileri ve Bölüm 4.3.4’de anlatılan hesaplamalar kullanılarak ve Bölüm 4.3.5’de belirtildiği şekilde civa porozimetresi ile numunelerin gözenek boyutlarının ölçülmesi suretiyle elde edilmiştir.

Şekil 5.10’da, linyit numunesi kullanılarak hazırlanan aktif karbon numunelerinin gözenek boyutuna göre gözenek hacmindeki değişimler görülmektedir. Şekilden görüleceği üzere, linyit numunesinin karbonizasyon işleminden sonra aktive edilmesi ve sonra da 2 M HCl ile işleme maruz kalması yüzey alan ve toplam gözenek hacmi bakımından çok fazla değişim göstermemiş olsa da, gözenek boyut dağılımının oldukça farklı bir durum sergilediği açıkça görülmektedir. Şekilden açıkça görüleceği üzere, asit işlemine maruz kalan bütün numuneler kendi içlerinde farklılıklar göstermekle birlikte benzer sayılabilecek bir gözenek boyut dağılımı gösterirken, asit işlemine maruz kalmayan aktif karbon numunesinin gözenek boyut dağılımı bunların dışında çok daha farklı bir yapı göstermektedir. Bu farklılığın büyük ölçüde asit işlemi ile ortamdan uzaklaştırıldığı saptanan karbonat yapısından

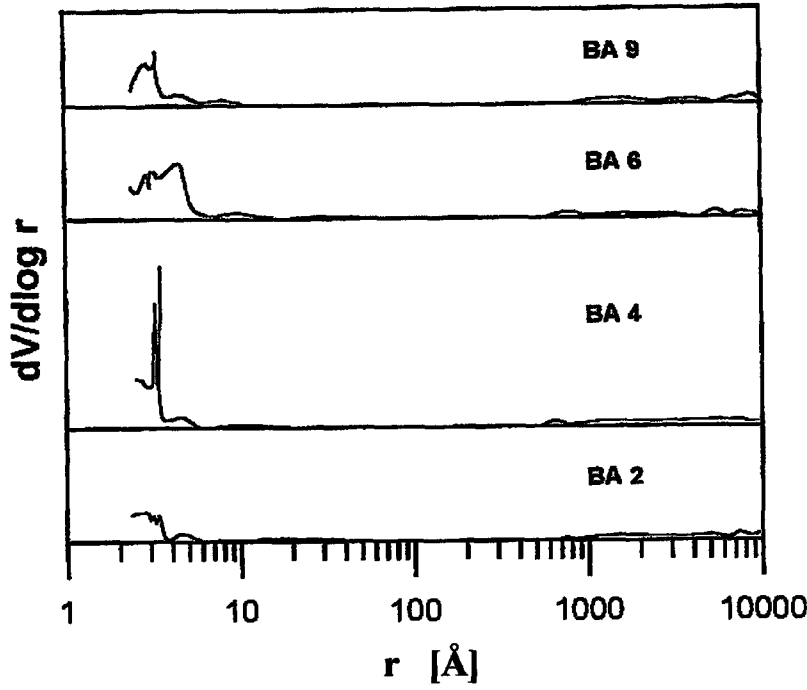
kaynaklandığı sanılmaktadır. Karbonizasyon işleminden sonra asit ile muamele edilen ve daha sonra belirli sürelerle karbondioksit ortamında aktive edilen numunelerin gözenek boyut dağılımı incelendiğinde, özellikle 6 saat aktive edilen numunenin daha düşük aktivasyon süresine maruz kalmış olan numunelere göre farklı bir davranım gösterdiği görülmektedir. Diğer numunelerde görülmeyen özellikle 100 ile 1000 Å arasındaki gözenek boyut bölgesinde bir gözenek oluşumunun meydana geldiği ve bu yapının aktivasyon süresinin artması ile tekrar ortadan yok olma eğilimine girdiği görülmektedir. Bu durum elde edilen yüzey alanın 6 saatten sonraki süreçte azalması ile de uyumludur. Büyük bir olasılıkla 6 saatten sonra yeni gözeneklerin oluşumuna yol açabilecek aktif kısımların oluşumlarının azalması ve sıcaklığa daha uzun süre maruz kalınması neticesinde de oluşmuş olan mevcut gözenek hacimlerinin yapısal çökmeler sonucunda yeniden kapanması bu durumu açıklamaktadır.

Şekil 5.11’de, yarı bitümlü kömür numunesi kullanılarak hazırlanan aktif karbon numunelerinin gözenek boyutuna göre gözenek hacmindeki değişimler görülmektedir. Aktivasyon süresine bağlı genel anlamda gözenek boyut dağılımı konusunda çok büyük bir farklılığın olmadığı görülmektedir. 4 saatlik aktivasyon süresi sonucunda elde edilen numunenin gözenek boyut dağılımına bakıldığında, mikro gözenek hacminin çok daha dar bir bölgede meydana geldiği, aktivasyon süresine bağlı olarak numunenin mikro gözenek hacminin daha geniş bir gözenek çapına yayılarak geliştiği görülmektedir.

Şekil 5.12’de, antrasit numunesi kullanılarak hazırlanan aktif karbon numunelerinin gözenek boyutuna göre gözenek hacmindeki değişimler görülmektedir. Şekilden açıkça görüleceği üzere, antrasit numunesi ile ilgili çalışmalar, gözenek yapısındaki değişimin söz konusu deneysel çalışma koşullarında tamamen mikro gözenek yapısındaki değişimden kaynaklandığı görülmektedir. Bu durum bazı uygulamalar (özellikle gaz fazı uygulamaları) bakımından olumlu olsa da, toplam mikro gözenek hacmi verileri incelendiğinde elde edilen diğer numunelere göre çok düşük bir mikro gözenek hacminin oluştuğu dikkate alınmalıdır.



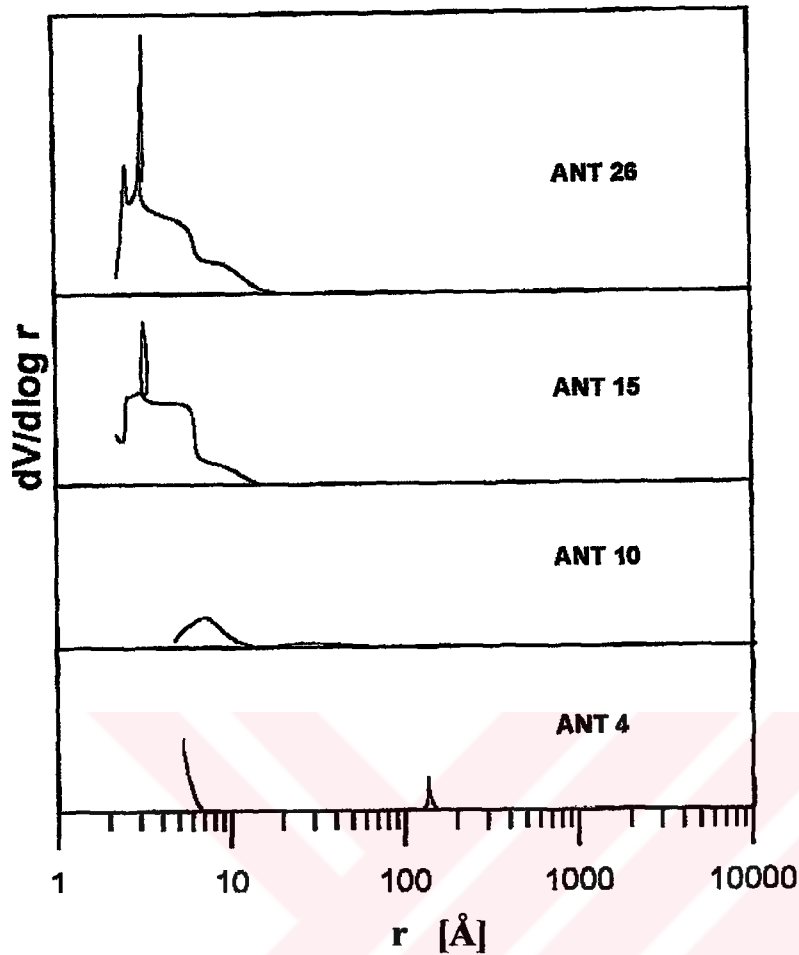
Şekil 5.10 Aktive Edilen Linyit Numunelerinin Gözenek Boyut Dağılımları



Şekil 5.11 Aktive Edilen Yarı Bitümlü Kömür Numunelerinin Gözenek Boyut Dağılımları

5.3 Yüzey Fonksiyonel Grupların Aktivasyon Sürecine Bağlı Olarak Değişimi

Bilindiği üzere, infrared spektroskopik yöntem, kömür, karbon siyahı ve aktif karbonun kimyasal yapısının belirlenmesinde sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu yüzden, bizim çalışmamızda da aktivasyon işleminde gerçekleştirilen sürece bağlı olarak, aktif karbon numunelerinin yüzeyinde oluşan bazı fonksiyonel grupların bu süreçte nasıl değiştiklerini belirlemek amacıyla söz konusu yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemin uygulanma ve numunelerin hazırlanma koşulları, ayrıntılı olarak Bölüm 4.3.6.1’de anlatılmaktadır. Bununla birlikte, aktif karbon ile ilgili yapılan çalışmalarda asidik ve bazik fonksiyonel grupların belirlenmesinde sıkça kullanılan bir yöntem olan Boehm Titrasyon yöntemi de, söz konusu numunelere uygulanmış ve elde edilen veriler değerlendirilerek, fonksiyonel grupların değişimleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu yöntemin ayrıntıları da Bölüm 4.3.6.2’de anlatılmaktadır.



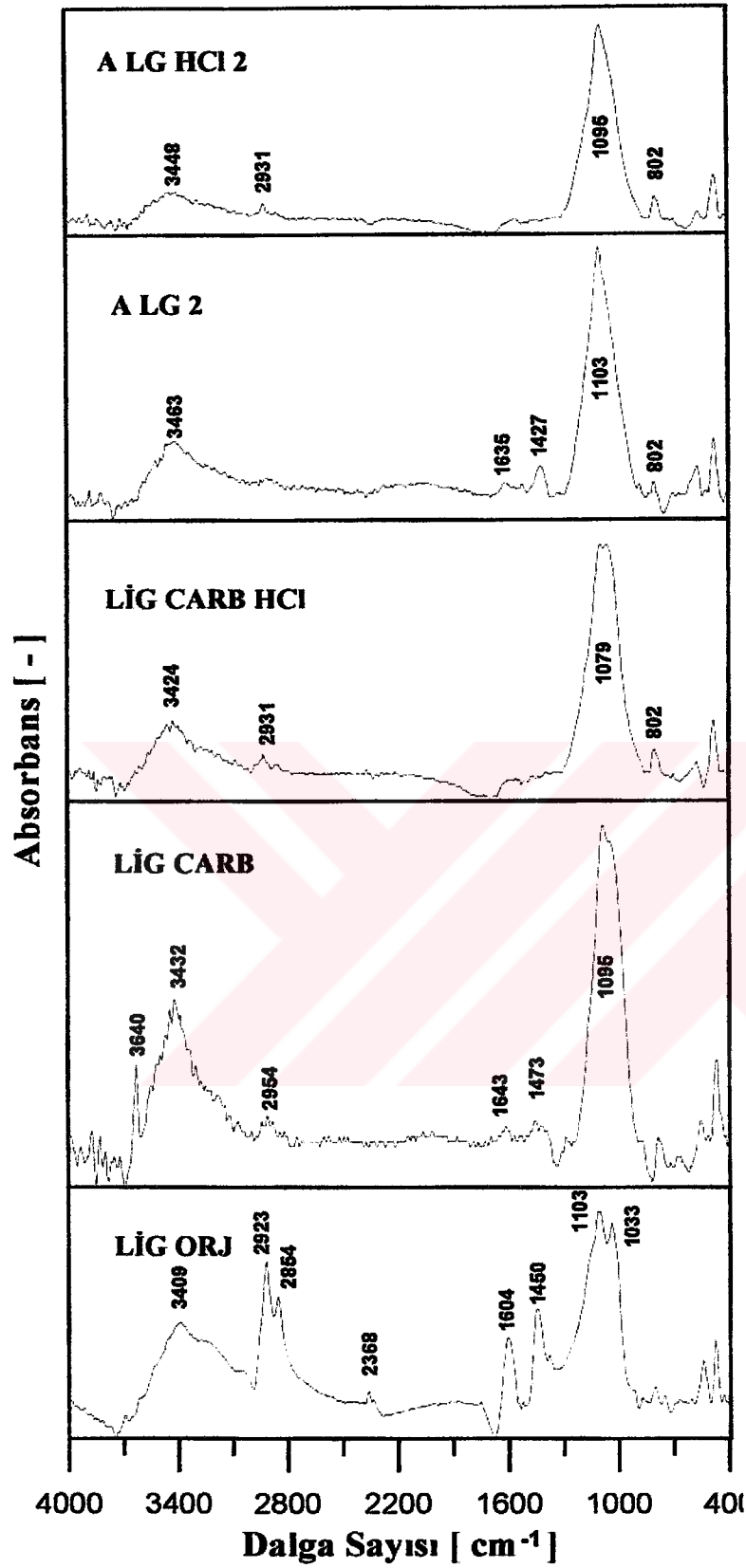
Şekil 5.12 Aktive Edilen Antrasit Numunelerinin Gözenek Boyut Dağılımları

5.3.1 FTIR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

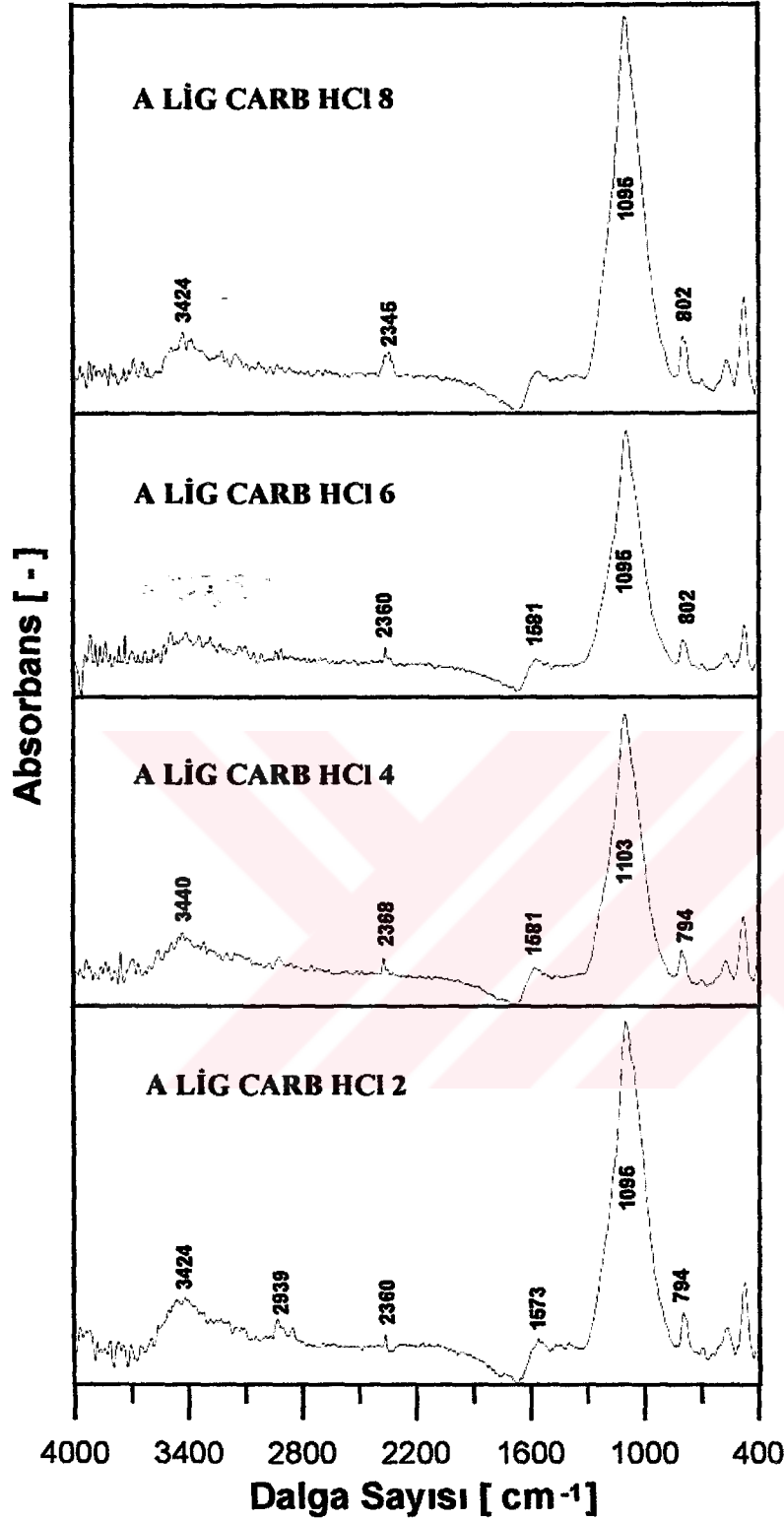
Aktif karbon üretmek amacıyla belirli aşamalardan ve süreçlerden geçirilen kömür numunelerinin, bu aşama ve süreçlerde meydana gelen yapısal değişimlerini belirlemek amacıyla Bölüm 4.3.6.1’de belirtildiği şekilde söz konusu numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem ile kabaca fonksiyonel gruplardaki azalış, artış ve değişimler belirlenmeye çalışılmıştır.

Şekil 5.13 ve 5.14’da, linyit numunesi kullanılarak hazırlanan aktif karbon numunelerinin, çalışma disiplini çerçevesinde geçirdikleri işlem ve sürece bağlı olarak yapısındaki değişimleri göstermek amacıyla çekilen FTIR grafikleri görülmektedir. Bu grafikler incelendiğinde, orijinal linyit numunesinde 1029, 1438, 1590, 2846 ve 2919 cm^{-1} bantlarında bulunan yapıların, linyit numunesinin karbonize edilmesi neticesinde yok oldukları görülmektedir. Bu piklerden; 1590 cm^{-1} bandında görülen pikin karboksilat (R-COO^-) yapısının, 2846 ve 2919 cm^{-1} bantlarında görülen

piklerin alkan (R-CH₃) yapısının, 1029 ve 1438 cm⁻¹ bantlarında görülen piklerin ise linyit içerisinde bulunan karbonat (-CO₃) yapısının karakteristik pikleri ile uyumlu oldukları sonucuna, literatürde [22, 23, 24] belirtilen olası piklerin karşılaştırılması sonucunda varılmıştır. Karbonizasyon işleminden sonra 2 M HCl ile numunenin işlem görmesi sonucunda, 3640 cm⁻¹ bandındaki pikin yok olduğu görülmektedir. Bunun muhtelif sebepleri incelendiğinde, bu pikin bazı klorür mineral maddelerinin karakteristiği olduğu ve büyük olasılıkla da asit işleminden sonra bu yapının bozunması sonucu bu pikin ortadan kaybolduğu düşünülmektedir. Linyit numunesinin karbonizasyon işleminden sonra karbondioksit ortamında aktive edilmesi durumunda, yapının çok büyük bir değişim göstermemekle beraber, 1415 cm⁻¹ bandında yeni bir pik oluşumu olduğu ve bu pikin de HCl ile işlem gördükten sonra yok olduğu görülmektedir. Bu pikin yukarıda bahsedildiği gibi karbonat piki olma olasılığı oldukça yüksek olması ve asitle ortamdan uzaklaştığını söylemek yanlış olmayacaktır. Linyit numunelerinin karbonizasyon işleminden sonra 2 M HCl ile işlem görmesi ne daha sonra aktive edilmesi durumunda hazırlanan aktif karbon numunelerinin FTIR grafikleri (Şekil 5.14) incelendiğinde, mevcut yapılarında önemli değişimler olmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.13 Linyit Numunelerinin FTIR Grafikleri



Şekil 5.14 Linyit Numunelerinin FTIR Grafikleri

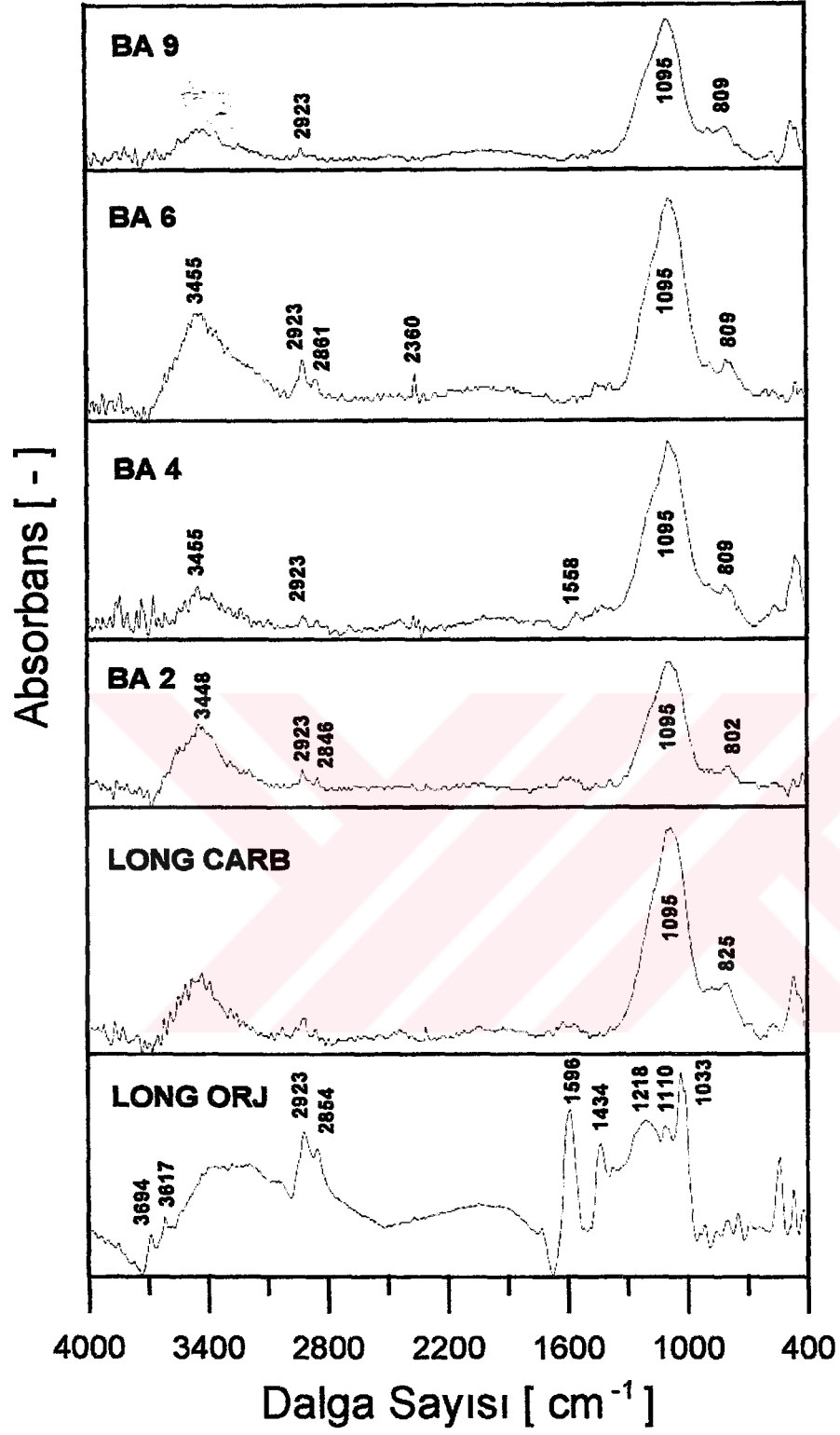
Şekil 5.15’de, yarı bitümlü kömür numunesi kullanılarak hazırlanan aktif karbon numunelerinin, çalışma disiplini çerçevesinde geçirdikleri işlem ve sürece bağlı olarak yapısındaki değişimleri göstermek amacıyla çekilen FTIR grafikleri görülmektedir. Bu grafikler incelendiğinde, orijinal yarı bitümlü kömür numunesinde

1110, 1218, 1434, 1590, 2854, 2923, 3617 ve 3694 cm^{-1} bantlarında bulunan yapıların, yarı bitümlü kömür numunesinin karbonize edilmesi neticesinde yok oldukları görülmektedir. Bu piklerden; 1590 cm^{-1} bandında görülen pikin karboksilat (R-COO^-) yapısının, 2854 ve 2923 cm^{-1} bantlarında görülen piklerin alkan (R-CH_3) yapısının, 1000-1300 cm^{-1} bantları arasında görülen piklerin $\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-C}_{\text{ar}}$ olabileceği, 3617 ve 3694 cm^{-1} piklerinin ise serbest $-\text{OH}$ yapısından kaynaklanabileceği, literatürde belirtilen olası piklerin karşılaştırılması sonucunda düşünülmektedir. Aktivasyon işlemine geçilmesi ile alkan yapısının tekrar oluştuğu ve 6 saatlik süreçten sonra bu yapının da hemen hemen yok olduğu görülmektedir. Aktivasyon sürecinde yapısal önemli değişiklikler görülmemiştir.

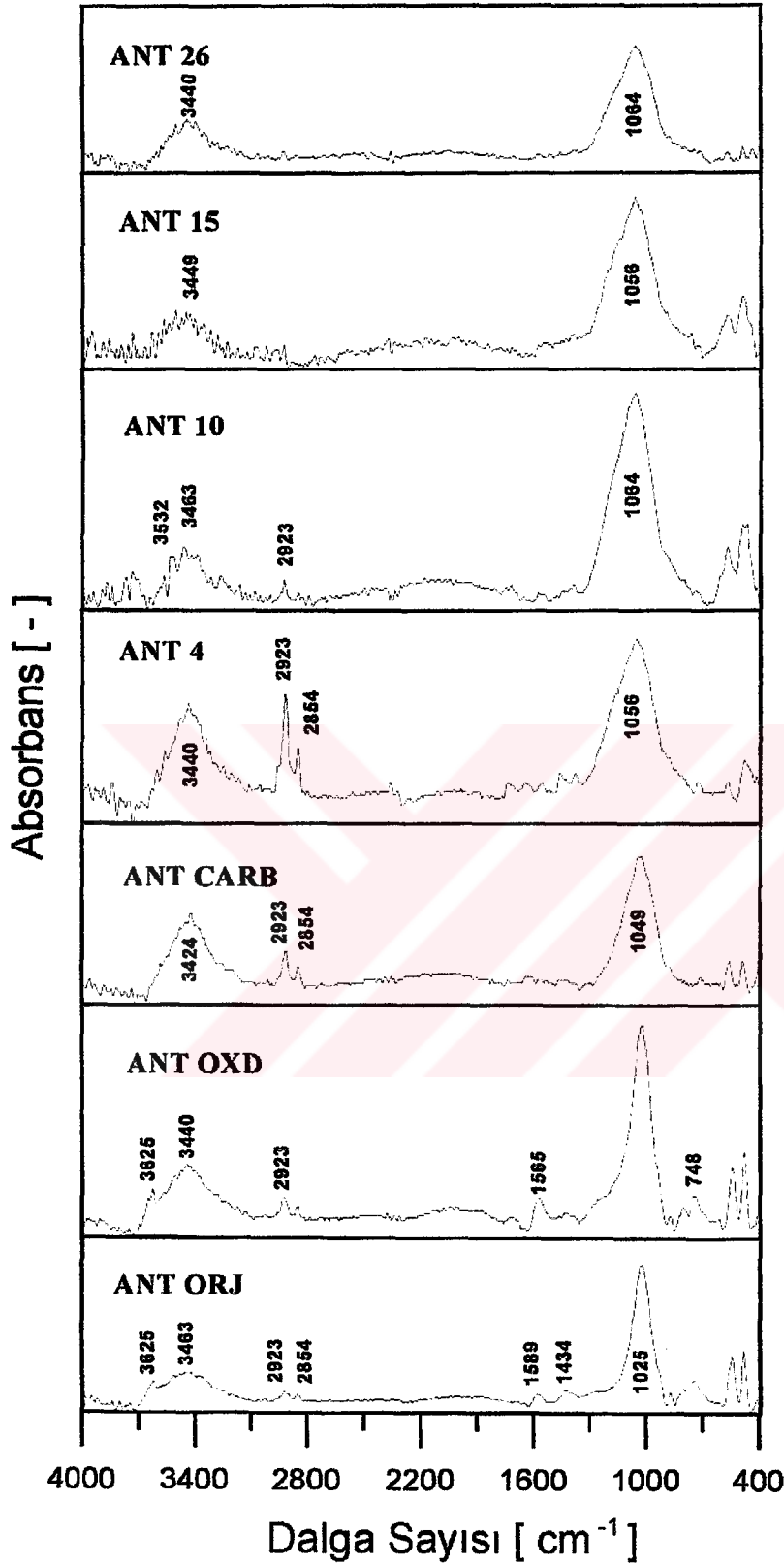
Şekil 5.16'de, antrasit numunesi kullanılarak hazırlanan aktif karbon numunelerinin, çalışma disiplini çerçevesinde geçirdikleri işlem ve sürece bağlı olarak yapısındaki değişimleri göstermek amacıyla çekilen FTIR grafikleri görülmektedir. Bu grafikler incelendiğinde, orijinal yapının diğer kömür numunelerinde karbonizasyon sürecinde önemli ölçüde değişikliğe uğramasına karşın, antrasitte bu durumun gözlenmediği görülmektedir. Bu da antrasitin kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Aktivasyon süreci ile, yapıda daha önce belirgin olmayan alkan yapısının özellikle ilk 4 saatlik süreçte meydana geldiği ve sürecin uzamasıyla sıcaklığın etkisiyle bu yapının tekrar ortadan kaybolduğu görülmektedir.

5.3.2 Boehm Titrasyonu Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bohem titrasyonu, özellikle aktif karbon özelliği taşıyan malzemelerin fonksiyonel gruplarının kimyasal olarak belirlenmesinde sıkça uygulanan bir yöntemdir. Analiz neticesinin titrasyona dayalı olması ve renk dönüm noktalarının kullanılan reaktiflerin son birkaç damlasından önemli ölçüde etkilenmesi nedeniyle, bir çok çalışmacı tarafından yeterli hassasiyetle sonuç vermediği düşünülmekle birlikte, bu yöntem fonksiyonel gruplardaki değişim eğilimlerini veya en azından bazı grupların mevcut olup olmadığını göstermesi bakımından, bu konuda bir çok çalışmacı tarafından sıkça uygulanmaktadır.



Şekil 5.15 Yarı Bitümlü Kömür Numunelerinin FTIR Grafikleri



Şekil 5.16 Antrasit Numunelerinin FTIR Grafikleri

Bu çalışmada bahsedilen bütün numunelerin Boehm titrasyon sonuçları Tablo 5.4’de görülmektedir. Veriler incelendiğinde, orijinal yarı bitümlü kömür numunesinde asidik yüzey okside grupların fazla olduğu bir yapı görülmektedir. Asidik gruplar

içerisinde de fenolik yapı ağır basmaktadır. Orjinal numunede asidik gruplara göre oldukça az miktarda bulunan bazik yüzey okside gruplarda, karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinin gerçekleştirilmesiyle büyük bir artış gözlemlenmiştir. Orijinal linyit numunesinin ise bazik grup ağırlıklı bir yapı gösterdiği, karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinin ise yarı bitümlü kömür numunesinin aksine bu numunede bazik yüzey okside grupların azalmasına sebep olduğu gözlemlenmiştir. Linyit numunesi de, asidik yüzey okside gruplar içerisinde fenolik yapının ağırlıklı olduğu fakat buna karşılık yarı bitümlü kömürde oldukça az oranlarda bulunan karboksilik yapının bu numunede oldukça yüksek oranlarda olduğu gözlemlenmektedir. Antrasit numunesi de, asidik grupların ağırlıklı olduğu bir yapı göstermesine rağmen karbonizasyon ve aktivasyon gibi işlemler, var olan yapılarda büyük ölçüde bir değişiklik yapamamıştır. Diğer numunelerde olduğu gibi asidik gruplar içerisinde fenolik yapı daha ağırlıklı olarak görülmektedir.

Tablo 5.4 Numunelerin Boehm Titrasyon Sonuçları

	Karboksilik (meq g ⁻¹)	Laktan (meq g ⁻¹)	Fenolik (meq g ⁻¹)	Toplam Asitlik (meq g ⁻¹)	Bazik (meq g ⁻¹)
Yarı Bitümlü Orj	0,0027	0,0895	0,4693	0,5615	0,1195
Yarı Bitümlü Karb	0,2074	0,0035	0,5403	0,7512	0,4221
B 2	0,0245	0,0625	0,4591	0,5461	0,9832
B 4	0,0245	0,0637	0,2342	0,3225	0,6760
B 6	0,0027	0,2420	0,4030	0,6477	0,6112
B 8	0,0536	0,0957	0,6138	0,7630	0,5720
Linyit Orj.	0,6380	0,0910	0,5063	1,2353	2,1706
Linyit Karb.	0,1252	0,0640	0,4857	0,6749	1,7764
A LG 2	0,2901	0,0002	0,2662	0,5565	1,7623
A Lig HCl 2	0,1569	0,0424	0,3416	0,5409	0,4378
A Lig Carb HCl 2	0,1863	0,0894	0,5181	0,7938	0,1721
A Lig Carb HCl 4	0,2959	0,0703	0,5413	0,9075	0,0778
A Lig Carb HCl 6	0,1387	0,0760	0,5600	0,7747	0,3494
A Lig Carb HCl 8	0,1645	0,0192	0,5936	0,7773	0,3296
ANT Orjinal	0,0297	0,0084	0,3971	0,4352	0,1867
ANT Okside	0,0028	0,0129	0,1270	0,1427	0,0737
ANT Karbonize	0,0057	0,0192	0,3684	0,3933	0,1184
ANT 4	0,0669	0,0112	0,3686	0,4467	0,2186
ANT 10	0,0305	0,0310	0,4354	0,4969	0,1379
ANT 15	0,0302	0,0473	0,4403	0,5178	0,1223
ANT 26	0,0060	0,0543	0,5124	0,5727	0,3001

6. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışma çerçevesinde elde edilen genel sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

1. Linyit numunesinin karbondioksit atmosferinde aktivasyon işleminden sonra, gözle görülür ölçüde beyaz tanecikli bir yapının oluştuğu saptanmıştır. Bu yapının, linyitin içerisinde bulunan mineral madde yapısının karbondioksit gazı ile tepkimeye girerek oluşan bir karbonat yapısı olduğu belirlenmiştir. Bu yapının ortadan kaldırılması amacıyla, linyit numunesi 2 M HCl ile işleme sokulmuş ve bu yapının daha sonra aktivasyon sürecinde oluşmadığı gözlenmiştir.
2. CO₂ ortamında karbonat yapının oluşmasına neden olan mineral madde yapısının, karbonizasyon işleminden sonra asit muamelesi ile giderilmesi, aktivasyon sürecinde yüzey alan ve mikro gözenek hacim oluşumunu olumlu yönde etkilemiştir.
3. Hazırlanan aktif karbon numunelerinin azot gazı ve karbondioksit gazı adsorpsiyon verileri, azot gazı ile gerçekleştirilen adsorpsiyonun Tip-I, karbondioksit gazı ile gerçekleştirilen adsorpsiyonun ise Tip-II adsorpsiyon izotermine uyduklarını göstermektedir.
4. Linyit numunesi için, aktivasyon derecesine bağlı olarak yüzey alan ve mikro gözenek hacmi gelişimi sonuçları incelendiğinde, mikro gözenek yapısı aktivasyon derecesine bağlı olarak azalırken, toplam gözenek hacmi ve dolayısıyla toplam yüzey alan belirli bir aktivasyon derecesine kadar artış göstermektedir. Bunun başlıca sebebi, linyit numunesinde mikro gözenek yapı oluşumundan ziyade mezo ve makro gözenek hacmi oluşumunun meydana gelmesindendir.
5. Linyit numunesinin aktivasyon derecesine bağlı olarak yüzey alan gelişimi incelendiğinde, 6 saatlik aktivasyon sürecine kadar yüzey alanın artış eğilimine

sahip olduğu, bu süreçten sonra yeni gözenek yapısının oluşamadığı aksine sıcaklık etkisiyle oluşmuş olan mevcut gözenek yapıların da muhtemelen çökmeler meydana gelerek azalma eğiliminde olduğu görülmüştür.

6. Linyit numunesi ile ilgili bütün veriler göz önüne alındığında, linyit numunesi ile hazırlanan aktif karbonun, buhar faz uygulamalarından ziyade sıvı faz uygulamalar için daha iyi sonuçlar vereceğı söylenebilir.
7. Yüksek uçucu madde içerkli yarı bitümlü kömür numunesinin karbondioksit gazı atmosferinde aktivasyonu ile ilgili veriler incelendiğinde, aktivasyon derecesine bağılı olarak toplam yüzey alan, mikro ve toplam gözenek hacmi gibi özellikler, yaklaşık 6 saatlik aktivasyon sürecinden sonra azalma eğilimine girmektedir.
8. Yarı bitümlü kömür numunesi ile hazırlanan aktif karbon numunesinin mikro gözenek hacminin azımsanmayacak ölçüde yüksek olması nedeniyle, buradan hazırlanan aktif karbon numunesi gaz fazı uygulamalarında kullanılabilir.
9. Belirli bir aktivasyon sürecinden sonra yüzey alan ve gözenek hacmi gibi özelliklerin azalma eğilimine girmesi, belirli bir süre geçtikten sonra aktiflenecek yeni grupların tükenmesi ve bu noktadan sonra sürenin artışına bağılı olarak daha uzun süre yüksek sıcaklığa numunenin maruz kalması ve bunun sonucunda da oluşmuş olan gözenek yapısının sıcaklık etkisiyle büzülerek küçülmesi veya gözenek yapısının çökmesi ile izah edilebilmektedir.
10. Antrasit numunesinin uçucu madde içeriğinin artırılması amacıyla gerçekleştirilen kuru hava atmosferindeki 48 saatlik oksidasyon yeterli gelmemiştir.
11. Antrasit numunesinin aktivasyonu ile ilgili veriler incelendiğinde, oluşan gözenek hacminin söz konusu deney koşullarında düşük olmasına rağmen, gözenek hacim gelişiminin daha ziyade mikro gözenek gelişimi şeklinde olduğu tespit edilmiştir.
12. Antrasit numunesinin, bu çalışma kapsamı dahilinde uygulanan deneysel koşullar çerçevesinde aktive edilebilmesi için, oldukça uzun aktivasyon sürecine ihtiyaç duyduğu görülmüştür. Bunun temel nedeni olarak, antrasitin diğerk numunelere

göre daha az reaktif olması ve uçucu madde içeriğinin başlangıçta düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

13. Linyit numunesinin karbonizasyon işleminden sonra aktive edilmesi ve sonra da 2 M HCl ile işleme maruz kalması yüzey alan ve toplam gözenek hacmi bakımından çok fazla değişim göstermemiş olsa da, gözenek boyut dağılımı bakımından oldukça farklı bir durum göstermiştir. Bu farklılığın, büyük ölçüde asit işlemi ile ortamdan uzaklaştırıldığı saptanan karbonat yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.
14. Linyit numunesinin gözenek boyut dağılımı ile ilgili veriler incelendiğinde, 6 saat süreyle aktive edilmiş olan numunenin 100 Å ile 1000 Å arasındaki gözenek boyut bölgesinde diğer numunelerde görülmeyen bir gözenek yapısının oluştuğu saptanmıştır.
15. Yarı bitümlü kömür numunesinden hazırlanan aktif karbonların gözenek boyut dağılımları incelendiğinde, mikro gözenek hacminin aktivasyon süresine bağlı olarak daha geniş bir gözenek çapına yayılarak geliştiği görülmüştür.
16. Bu çalışmada uygulanan aktivasyon koşullarında hazırlanan aktif karbon numunelerinin FTIR grafiklerinin genel incelenmesi sonucunda, beklenildiği üzere karbonizasyon sürecinde özellikle linyit ve yarı bitümlü kömür numuneleri önemli ölçüde yapısal değişimler geçirmelerine karşın, aktivasyon sürecinde çok önemli yapısal değişimlerin olmadığı belirlenmiştir.
17. Numunelerin yapılarındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneyler neticesinde, yarı bitümlü kömür numunesinin başlangıçta asidik yüzey oksit gruplarınca zengin olduğu ve bu gruplar içerisinde fenolik yapının ağır bastığı, karbonizasyon ve aktivasyon süreciyle de bazik yüzey oksit grupların önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. Linyit numunesinde ise, başlangıçta bazik oksit grupların ağırlıklı olarak mevcut olduğu ve karbonizasyon ve aktivasyon süreciyle de bazik oksit grupların yapısını azalma görüldüğü saptanmıştır. Linyit numunesinde de, asidik yüzey okside gruplar içerisinde fenolik yapının ağırlıklı olduğu fakat buna karşılık yarı bitümlü kömürde oldukça az oranlarda bulunan karboksilik yapının bu numunede oldukça

yüksek oranlarda olduğu gözlenmiştir. Antrasit numunesi, başlangıçta asidik grupların ağırlıklı olduğu bir yapı göstermiş olup karbonizasyon ve aktivasyon süreçlerinde önemli değişimler göstermemiştir. Antrasit numunesinde de asidik gruplar içinde fenolik yapının daha ağırlıklı olduğu belirlenmiştir.



7. ÖNERİLER

1. Linyit numunesinin karbonizasyon işleminden sonra CO₂ atmosferinde aktive edilmesinden sonra gözlemlenen ve karbonat olduğu tespit edilen ve karbonizasyondan sonra uygulanan asit işlemi ile bu oluşumun önleendiği yapı ile bu yapıyı meydana getiren mineral madde yapısı ayrıntılı olarak araştırılmalıdır.
2. Linyit numunesinin CO₂ atmosferinde aktivasyonu incelendiğinde, aktivasyon süresi ile yüzey alanın arttığı görülmektedir. Ancak burada uygulanan aktivasyon süresi 8 saat gibi oldukça uzun bir süredir. Bu sürenin ekonomik analizi yapılmalı ve sürenin, benzer yüzey alan gelişimini gösterecek şekilde azaltılmasına yönelik çalışmalar yapılmalıdır.
3. Linyit numunesi kullanılarak hazırlanan aktif karbon numunelerinin gözenek boyut dağılımı konusunda asit ile işlem görmüş ve görmemiş numuneler arasında meydana gelmiş olan büyük farklılığın karbonat yapısından kaynaklandığı düşünüldüğünden, bu konuda daha ayrıntılı ve sistematik bir çalışma gerçekleştirilmesi uygun olacaktır.
4. Antrasit numunesi ile ilgili gerçekleştirilen deneysel çalışmaların yeterli olmadığı belirlenmiştir. Antrasit numunesi için, alternatif aktivasyon işlemleri ve/veya antrasitin yapısını değiştirmeye yönelik çalışmalar gerçekleştirilmelidir.
5. Aktif karbon numunlerinde belirlenen asidik fonksiyonel grupların cinsi ve miktarı adsorpsiyon esnasında bazı maddelere karşı seçicilik göstermesi nedeniyle, bu grupların azaltılması veya çoğaltılması doğrultusunda kimyasal bazı işlemlerden geçirilerek, bu grupların yeniden düzenlenmesi ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilebilir.
6. Çalışılan 3 kömür numunesinin de farklı gözenek boyut dağılımı göstermeleri nedeniyle, bu numunelerin uygun oranlarda karıştırılması suretiyle kullanıcının

amacına yönelik bir aktif karbon gerçekleştirilmesi konusunda bir çalışma gerçekleştirilebilir.



KAYNAKLAR

- [1] **Hassler J.**, 1967. Activated Carbon, Chemical Publishing Co. Inc., Leonard Hill-London.
- [2] **Cheremisinoff P.N. and Ellerbusch F.**, 1978. Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science Publishers, Inc., New York.
- [3] **Garten, N.A. and Weiss D.E.**, 1957. The Ion and Electron-Exchange Properties of Activated Carbon in Relation to Its Behavior as a Catalyst and Adsorbent, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 7, 69-75.
- [4] **Sing, K.S.W. and Everett, D.H.**, 1987. *T. Pure Appl. Chem.*, 57, 603-.
- [5] **Dubinin, M.M., Plavnik G.M. and Zaverina E.F.**, 1964. Integrated Study of the Porous Structure of Activated Carbons from Carbonized Sucrose, *Carbon*, 2, 261-265.
- [6] **Boehm, H.P. and Voll, M.**, 1970. *Carbon*, 7, 227-.
- [7] **Mattson, J.S. and Mark, H.B.** 1971. Activated Carbon, Marcel Dekker Inc., New York.
- [8] **Gür, N.**, 1994. Pestisitlerin bentonitle adsorpsiyonu, *Bitirme Ödevi*, İTÜ Kimya-Metalurji Fak., İstanbul.
- [9] **Mackay, D.M. and Roberts, P.V.**, 1982. *Carbon*, 20, 95-98.
- [10] **Bansal R.C., Donnet J.B. and Stoeckli F.**, 1988. Active Carbon, Marcel Dekker Inc., New York.

- [11] Smisek, M. and Cerny, S., 1970. Active Carbon Manufacture, Properties and Application, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York.
- [12] Katori, K., Nagai, H. and Shūki, Z., 1977. *U.S. Patent* 4, 045, 368, Aug. 30 1977.
- [13] Nagai, H., Katori, K., Shūki, Z. and Amagi, Y., 1975. *U.S. Patent* 3, 909, 449, 30 Sept. 1975.
- [14] Sterp, K., Wirth, H., Rottinger, G. and Hohmann, V., 1978. *U. S. Patent* 4, 075, 282, 21 Feb. 1978 (9. kaynaktan).
- [15] Piccione, S. and Urbanic, J.E., 1966. *U.S. Patent* 3, 294, 572, 27 Dec. 1966 (9. kaynaktan).
- [16] Zall, D.M., 1975. *U.S. Patent* 3, 876, 451, 8 Apr. 1975 (9. kaynaktan).
- [17] Urbanic, J.E. and Sutt, R.F., 1973. *U.S. Patent* 3, 962, 441, 11 Dec. 1973 (9. kaynaktan).
- [18] Dietz, V.R. and Blachly, C.H., 1977. *U.S. Patent* 4, 040, 802, 9 Aug. 1977 (9. kaynaktan).
- [19] Fennimore, J., Ruder, G. and Simmonite, D., 1978. *U.S. Patent* 4, 076, 892, 28 Feb. 1978 (9. kaynaktan).
- [20] Berkem, A.R., Baykut, S. and Berkem, M.L., 1994. Fizikokimya, İ.Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul.
- [21] Jankowska, A., 1996. Porozity Development in Polish Antrachite – Influence of Activating Agent, *The European Carbon Conference “Carbon 96”*, NewCastle, UK, July 1996.
- [22] Lowry, H.H., 1963. Chemistry of Coal Utilization Supplementary Volume, *John Wiley & Sons, Inc.*, New York.
- [23] Elliot, M.A., 1981. Chemistry of Coal Utilization Supplementary Volume, *John Wiley & Sons, Inc.*, New York.

- [24] **Van der Marel, H.W. and Beutelspacher, H., 1976. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures, *Elsevier Scientific Publishing Company*, Amsterdam-Oxford-New York.**



ÖZGEÇMİŞ

1976'da İzmir'de doğan Gonca ILGAR, 1993 yılında İzmir Selma Yiğitalp Lisesinden mezun olmuştur. Aynı yıl Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünde başladığı yüksek öğrenimini 1998 yılında tamamlayarak Kimya Mühendisi olarak mezun olmuştur. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesinde Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı ve Haziran 2001 tarihinde Yüksek Lisans tezini tamamlamıştır.

