

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**ZEYTİN ÇEKİRDEĞİNDEN ÜRETİLEN AKTİF KARBONUN BACA GAZI
DESÜLFÜRİZASYONUNDA KULLANILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çev. Müh. Eda ÇETİNKAYA**

Anabilim Dalı : Enerji Bilim ve Teknoloji

Programı : Enerji Bilim ve Teknoloji

OCAK 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**ZEYTİN ÇEKİRDEĞİNDEN ÜRETİLEN AKTİF KARBONUN BACA GAZI
DESÜLFÜRİZASYONUNDA KULLANILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Öğrenci Eda ÇETİNKAYA
(301061008)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29 Aralık 2008

Tezin Savunulduğu Tarih : 19 Ocak 2009

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Yrd. Doç. Dr. Sevilay HACİYAKUPOĞLU (İTÜ)
Doç. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL (İTÜ)**

OCAK 2009

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam sayın Doç. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ'a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Bilgisi, deneyimleri ve yaklaşımlarıyla çalışmamın gidişatına ışık tutan değerli hocam Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi sayın Reha YAVUZ'a; yalnızca bu tezin hazırlanması sırasında değil, her zaman bana destek ve moral veren Serdar ATEŞ, Tansu GÖKÇE ve Özge ÖNENLİ'ye; ayrıca yüksek lisans tez çalışmalarım sırasında hem teknik anlamda hem de sohbetleriyle günleri daha güzel kılan Enerji Enstitüsü makina teknisyeni Recep MUSLU'ya minnettarım.

Maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan aileme ne kadar teşekkür etsem azdır.

Çalışmalarım sırasında bana gerekli çalışma ortamını sağlayan İTÜ Enerji Enstitüsü'ne ve değerli hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2009

Eda Çetinkaya
Çevre Mühendisi

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
SEMBOL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. BACA GAZINDAN KÜKÜRT DİOKSİTİN GİDERİLMESİ	5
2.1 Islak Prosesler	5
2.1.1 Kalsiyum İçeren Bileşiklerin (Kireç, Kireçtaşı) Kullanıldığı Prosesler	5
2.1.2 Magnezyum İçeren Bileşiklerin (Magnezyum Oksit, Magnezyum Karbonat) Kullanıldığı Prosesler.....	7
2.1.3 İkili Alkali (Sodyum Karbonat-Kireç, Amonyak-Kireç) Prosesleri	7
2.1.4 Amonyanın Kullanıldığı Prosesler	8
2.1.5 Sodyum Bileşiklerinin (Sodyum Hidroksit, Sodyum Karbonat vb.) Kullanıldığı Prosesler.....	9
2.1.6 Organik Maddelerin Kullanıldığı Prosesler	9
2.1.7 Deniz Suyunun Maddelerin Kullanıldığı Prosesler	10
2.2 Kuru Prosesler	11
2.2.1 Püskürtmeli Kurutma Prosesleri	11
2.2.2 Alkali Enjeksiyon Prosesleri	12
2.2.2.1 Kalsiyum İçeren Alkali Enjeksiyon Prosesi.....	12
2.2.2.2 Sodyum İçeren Alkali Enjeksiyon Prosesi.....	13
2.2.2.3 Nemlendirmeli Alkali Enjeksiyon Prosesi	13
2.2.3 Katalitik Oksidasyon Prosesi	15
2.2.4 Elektronla Işıma Prosesi.....	16
2.2.5 Aktif Karbon İle Adsorpsiyon Prosesi	16
3. AKTİF KARBON	19
3.1 Tanım ve Özellikler.....	19
3.2 Kullanılabilecek Hammaddeler ve Ön İşlem	21
3.2.1 Zeytin Çekirdeği	22
3.3 Üretim Yöntemleri	22
3.3.1 Fiziksel Aktivasyon.....	22
3.3.2 Kimyasal Aktivasyon.....	23
3.3.2.1 Fosforik Asit (H ₃ PO ₄) Aktivasyonu}	25
3.4 Karakterizasyonu.....	31
3.4.1 Gaz Adsorpsiyonu.....	33
3.4.1.1 Adsorpsiyon İzotermi	34
3.4.1.2 Langmuir İzotermi	36
3.4.1.3 Brauner-Emmett-Teller (BET) İzotermi	37
4. KÜKÜRT DİOKSİTİN AKTİF KARBONDA ADSORPSİYONU	39

4.1 Mekanizma	39
4.2 Etki Eden Faktörler.....	42
4.2.1 Baca Gazı Bileşimi.....	42
4.2.2 Sıcaklık.....	43
4.2.3 Kükürt Dioksit Derişimi.....	44
4.2.4 Aktif Karbon Tane Boyutu.....	44
4.2.5 Aktif Karbonun Fiziksel Özellikleri.....	44
4.2.6 Aktif Karbonun Fiziksel ve Yapısal Özellikleri.....	45
4.2.7 Metal İlavesi.....	46
5. AKTİF KARBON ÜRETİMİ KARAKTERİZASYONU VE KÜKÜRT	
 DİOKSİT ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	49
5.1 Aktif Karbon Üretimi Amacıyla Gerçekleştirilen Deneyler	49
5.2 Aktif Karbonunun Hazırlanışı	50
5.3 Yüzey Alanlarının ve Gözenek Yapılarının Belirlenmesi.....	51
5.3.1 Yüzey Alanlarının BET Yöntemi ile Belirlenmesi	52
5.3.2 Gözenek Yapısının Belirlenmesi.....	53
5.3.2.1 t-plot Yöntemi	53
5.3.2.2 Dubinin-Radushkevich Yöntemi.....	54
5.3.2.3 Dubinin-Astakhov Yöntemi	56
5.3.2.4 Horvath-Kawazoe Yöntemi.....	57
5.3.2.5 Barrett, Joyner ve Halenda Yöntemi	57
5.3.2.6 DFT Yöntemi	57
5.3.3 Yüzey Fonksiyonel Gruplarının FTIR İle Belirlenmesi.....	58
5.3.4 Yüzey Fonksiyonel Grupların Boehm Titrasyonu ile Belirlenmesi.....	58
5.4 Kükürt Dioksit Adsorpsiyon Deneyleri	59
5.4.1 Metal İlaveli Aktif Karbonların Kükürt Dioksit Adsorpsiyon Deneyleri ..	61
5.5 Sonuçlar ve Değerlendirme	61
5.5.1 Aktif Karbon Üretimi Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi	62
5.5.1.1 Sıcaklık Etkisi	65
5.5.1.2 SO ₂ Derişimi Etkisi	66
5.5.1.3 Aktif Karbonun Fiziksel Özelliklerinin Etkisi	67
5.5.1.4 Aktif Karbonun Yapısal Özelliklerinin Etkisi.....	70
5.5.1.5 Aktif Karbona İlave Edilen Metallerin Etkisi	72
6. SONUÇ.....	75
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	87

KISALTMALAR

AK	: Aktif Karbon
ACF	: Aktif Karbon Lifi
T	: Sıcaklık
C	: Backpropagation
Ç.A.	: Çalışma Arkadaşları
DR	: Dubinin-Radushkevich
DA	: Dubinin-Astakhov
FTIR	: Fourier Dönüşümü Kızıl Ötesi
BET	: Brauner-Emmett-Teller
P/L	: Ortofosforik/Lignin Oranı
Ağ.	: Ağırlıkça
ppm	: Milyonda bir
AK4-0.5 V	: Ağırlıkça %5 vanadyum içeren AK4 numunesi
AK4-0.5V	: Ağırlıkça %0.5 vanadyum içeren AK4 numunesi
AK4-0.75V	: Ağırlıkça %0.75 vanadyum içeren AK4 numunesi
AK4-1V	: Ağırlıkça %1 vanadyum içeren AK4 numunesi
AK4-2V	: Ağırlıkça %2 vanadyum içeren AK4 numunesi
AK4-4V	: Ağırlıkça %4 vanadyum içeren AK4 numunesi
AK4-0.5Cu	: Ağırlıkça %0.5 bakır içeren AK4 numunesi
AK4-0.75Cu	: Ağırlıkça %0.75 bakır içeren AK4 numunesi
AK4-1Cu	: Ağırlıkça %1 bakır içeren AK4 numunesi
AK4-2Cu	: Ağırlıkça %2 bakır içeren AK4 numunesi
AK4-4Cu	: Ağırlıkça %4 bakır içeren AK4 numunesi
AK4-0.5Fe	: Ağırlıkça %0.5 demir içeren AK4 numunesi
AK4-1Fe	: Ağırlıkça %1 demir içeren AK4 numunesi
AK4-2Fe	: Ağırlıkça %2 demir içeren AK4 numunesi
AK4-4Fe	: Ağırlıkça %4 demir içeren AK4 numunesi
AK4-5Fe	: Ağırlıkça %5 demir içeren AK4 numunesi
AK4-4Fe-1Cu	: Ağırlıkça %4 demir ve %1 bakır içeren AK4 numunesi
AK4-4Fe-2V	: Ağırlıkça %4 demir ve %2 vanadyum içeren AK4 numunesi
AK4-1Cu-2V	: Ağırlıkça %1 bakır ve %2 vanadyum içeren AK4 numunesi

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1 : Aktif karbonun gözenek büyüklüğü dağılımı [1].	19
Çizelge 5.1 : Zeytin çekirdeğinin kısa analiz sonuçları [2].	50
Çizelge 5.2 : Kullanılan zeytin çekirdeği örneğinin tane boyutu dağılımı.	50
Çizelge 5.3 : Farklı koşullarda üretilmiş aktif karbon numunelerinin Boehm titrasyonu sonuçları.	59
Çizelge 5.4 : Farklı aktivasyon koşullarında hazırlanmış aktif karbon numunelerinin BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, mikrogözenek hacmi ve ortalama gözenek yarıçapı değerleri.	63
Çizelge 5.5 : Aktif karbon numunelerinin farklı koşullar altında adsorpladığı SO ₂ miktarları.	65

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1 : Lignoselülozik maddelerin bileşenleri.	28
Şekil 3.2 : H ₃ PO ₄ selüloz reaksiyonu ile levoglukosan oluşumu.	29
Şekil 3.3 : H ₃ PO ₄ selüloz reaksiyonu ile levoglukosan oluşumu.	30
Şekil 3.4 : 723 K'nin üzerinde H ₃ PO ₄ 'ün yapıdan uzaklaşması.....	30
Şekil 3.5 : Gözenekli bir katının kesitinin şematik gösterimi.....	31
Şekil 3.6 : İzoterm tipleri [4].	35
Şekil 5.1 : Yüzey alanı ölçüm cihazının şeması.	52
Şekil 5.2 : Örnek bir t eğrisi çizimi.	54
Şekil 5.3 : DR denkleminin uygulanmasında karşılaşılabilecek adsorpsiyon durumları.	56
Şekil 5.4 : Adsorpsiyon sisteminin şematik gösterimi.	59
Şekil 5.5 : Desorpsiyon sisteminin şematik gösterimi.....	60
Şekil 5.7 : SO ₂ adsorpsiyonu ile SO ₂ derişimi arasındaki ilişki.	67
Şekil 5.8 : Değişik yöntemlerle üretilen aktif karbon numunelerinin SO ₂ adsorplama kapasiteleri ile BET yüzey alanları arasındaki ilişki.....	68
Şekil 5.11 : Aktif karbon numunelerinin FTIR spektrumları.	71
Şekil 5.12 : Vanadyum ilavesinin SO ₂ adsorpsiyonuna etkisi.....	72
Şekil 5.13 : Bakır ilavesinin SO ₂ adsorpsiyonuna etkisi.	73
Şekil 5.14 : Demir ilavesinin SO ₂ adsorpsiyonuna etkisi.	73
Şekil 5.15 : Metallerin birlikte ilavesinin SO ₂ adsorpsiyonuna etkisi.	74

SEMBOL LİSTESİ

ε	: Gözeneklilik
V	: Görünür hacim
V_p	: Gözenek hacmi
σ_{ff}	: LJ birim sistemi değişkeni

ZEYTİN ÇEKİRDEĞİNDEN ÜRETİLEN AKTİF KARBONUN BACA GAZI DESÜLFÜRİZASYONUNDA KULLANILMASI

ÖZET

Bu çalışmada, termik santrallerde kömürün yakılması sonucu oluşan kükürt dioksitin baca gazından giderilmesi amacıyla aktif karbonun kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu konuda yapılan çalışmalardan farklı olarak, aktif karbon üretiminde Türkiye'de bol miktarda yetiştirilen zeytinin ve ürünü zeytinyağının atığı olan, kolayca ve sürekli elde edilebilir, ekonomik değeri düşük zeytin çekirdeği kullanılmıştır.

Daha önce kimya yüksek mühendisi Hanife Akyıldız tarafından hazırlanan " H_3PO_4 Aktivasyonu İle Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi" isimli yüksek lisans tezinde bulunan sonuçlar göz önünde bulundurularak belirlenen en uygun aktivasyon koşullarında zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi yapılmış ve üretilen aktif karbonların kükürt dioksit adsorpsiyon kapasiteleri tespit edilmiştir.

Kükürt dioksit adsorpsiyon deneyleri, laboratuvar tipi bir boru fırın içinde, ortasında gözenekli bir disk bulunan 85 cm uzunluğundaki bir cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon numunesi gözenekli diskin üzerine homojen bir şekilde yerleştirildikten sonra adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Desorpsiyon işlemi, aktif karbon numunesinin adsorpladığı kükürt dioksit miktarını belirlemek için uygulanmıştır. Desorbe olan kükürt dioksit gazı hidrojen peroksit içeren bir çözeltilerden geçirilmiş, oluşan sülfürik asit miktarı titrasyon yöntemiyle belirlenerek aktif karbon tarafından tutulan kükürt dioksit miktarı hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon işlemi farklı sıcaklık, farklı kükürt dioksit derişimi ve farklı gözenek yapısındaki aktif karbon numuneleri üzerinde tekrarlanmış ve elde edilen veriler doğrultusunda bu parametrelerin etkileri değerlendirilmiştir.

Aktif karbonların kükürt dioksit adsorplama kapasiteleri metal ilavesiyle artmaktadır. Bu amaçla, zeytin çekirdeğinden kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretilen aktif karbonlara vanadyum, bakır ve demir ilave edilmiştir. Çeşitli oranlarda metal ilavesi yapılan aktif karbonların kükürt dioksit adsorpsiyon kapasiteleri tespit edilmiş ve her metal için en uygun metal ilave oranı belirlenmiştir. Eklenen metalin aktif karbon üzerinde tutulan kükürt dioksit miktarı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

FLUE GAS DESULFURISATION ON ACTIVATED CARBON DERIVED FROM OLIVE STONE

SUMMARY

In this study, the utilization of activated carbon to remove sulfur dioxide from incineration flue gas originated from coal burning power plants was investigated. Being different from other similar studies, olive stone was used as raw material, which is derived from olive and olive oil wastes in large amounts due to its high surface area, high amount produced in Turkey, sustainability and low economic value.

Considering the results of a former Master's thesis "Production of Activated Carbon from Olive Stones With H_3PO_4 Activation" written by chemical engineer Hanife Akyıldız, activated carbon samples were produced from olive stone in optimal conditions and their capacities on sulfur dioxide removal was obtained.

Sulfur dioxide adsorption experiments were carried out on porous disc placed in the middle of a 85 cm long tubular glass reactor in a laboratory oven. After activated carbon sample was extended homogeneously on the porous disc, adsorption and desorption processes were applied. Desorption process was taken place to determine the adsorbed sulfur dioxide amount on activated carbon. Desorbed sulfur dioxide gas was bubbled into a hydrogen peroxide solution and the amount of sulfuric acid formed was titrated to calculate the desorbed sulfur dioxide.

Different adsorption parameters were examined: adsorption temperature, sulfur dioxide concentration and activated carbon pore structure effects were investigated and the results were discussed.

Sulfur dioxide adsorption capacity of activated carbon is improving with metal doping. For this reason, activated carbon samples produced from olive stone by chemical activation were doped with vanadium, copper and iron. The activated carbon samples were doped with different concentrations of metals and their adsorption capacities were obtained to find the most adequate metal concentration. The effect of the doped metal on sulfur dioxide removal capacity of activated carbon was investigated.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Enerji üretimi, dağıtımı ve tüketimi endüstrileşmiş toplum yaşantısının en temel öğelerindendir. Enerji, insan hayatının ve başarısının olduğu kadar çevre rehabilitasyonunun da hayati önem arzeden bileşenidir. Yaşam standardı yükseltilir ve ekonomik kararlılık korunurken çevre de korunmalıdır. Dünyada ve ülkemizde, sürekli artan talebi karşılamak için üretilen enerji, aynı zamanda çevre kirliliğindeki artışın da önemli bir nedenidir.

Ekonomik ve endüstriyel gelişmeye paralel olarak artan enerji üretim ve tüketimi önemli ölçüde, hava, su ve toprak kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Bu durumda enerji-çevre etkileşimi gelişmiş ve gelişmekte olan tüm ülkelerin üzerinde durduğu önemli konulardan biri haline gelmiştir. Büyüyen, gelişen ve nüfusu hızla artan ülkemiz de bu gelişmelerin içerisinde yer almaktadır. Çevreyi korumak, kirlenmesini önlemek büyük harcamalar gerektirmektedir; ancak, zamanında alınmayan tedbirler ileride ödenmesi daha zor faturalar getirecektir.

Ülkemizin enerji kaynakları incelendiğinde, toplam rezervi 9.4 milyar ton [5] olan linyitlerimiz halen, ulusal fosil enerji kaynaklarımız içinde rezerve sahip olan ve ülkemizin hemen her bölgesine dağılmış bir enerji kaynağımızdır. Ülkemiz enerji kaynakları içinde en yüksek rezerve sahip linyit kömürünün daha uzun yıllar önemini koruyacağına inanılmaktadır. Linyitin toplam enerji üretimindeki payının artırılması planlanmaktadır.

Ülkemizde farklı özelliklere sahip linyitler bulunmaktadır ancak, kül ve nem içeriği yüksek, ısıl değeri ise olan linyitlerin rezerv içindeki payı oldukça yüksektir. Ayrıca, Türk linyitlerinin toplam kükürt içeriği dünya ortalamalarının çok üzerindedir. Mengen yöresi linyitinin toplam kükürt içeriği, dünyada benzeri görülmemiş bir değer olan %14'e ulaşmaktadır. Enerji üretmek amacıyla linyitlerimizin her yıl artan oranlarda yakılması yoğun hava kirliliğine neden olmaktadır.

Linyitlerin yakılması sonucu oluşan kükürt dioksit atmosferdeki en önemli kirleticilerden biridir ve çevreye ve canlı organizmaya olumsuz etkileri vardır. Atmosferdeki kükürt dioksit derişiminin 24 saatlik ortalamasının $1500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ değerine ulaşması durumunda insan sağlığı açısından önem arz etmekte ve ölümlere sebep olmaktadır. Bu nedenle, kükürt oksitlerin atmosferdeki derişimi kontrol altında tutulmalıdır. Kükürt oksitleri gidermek amacıyla uygulanabilecek işlemleri üç ana başlıkta toplamak mümkündür:

1. Kömürün kükürdünün yakıt olarak kullanılmadan önce azaltılması
2. Kömürün yakılması sırasında katkı maddeleri kullanılarak oluşan kükürt dioksitin tutulması
3. Kömür yakıldıktan sonra oluşan baca gazlarından kükürt dioksitin giderilmesi

Bu işlemin birbirlerine göre ve kullanım alanlarına bağlı olarak üstünlükleri ve sakıncaları sözkonusudur. Örneğin, baca gazı temizleme sistemlerinin teknolojik ve ekonomik olarak uygulanmasının mümkün olmadığı küçük ve orta kapasiteli yakma sistemlerinde, kömürün kükürdünün yakıt olarak kullanılmadan önce azaltılması oldukça pratiktir. Ancak, termik santraller gibi büyük yakma sistemlerinde, yanma sırasında veya sonrasında kükürt dioksitin tutulması tercih edilir.

Baca gazlarından kükürt dioksitin giderilmesine yönelik geliştirilmiş çok çeşitli prosesler olmakla birlikte, pratikte uygulama olanağı bulanların sayısı sınırlıdır. Son yıllarda düşük sıcaklıklarda uygulanabilen ve aktif karbonun sorbent olarak kullanıldığı proses konusunda oldukça fazla çalışma yapılmaktadır. Bu proste, ıslak proseslerde kullanılan atomizör, bulamaç hazırlama ve ürün kurutma sistemleri gibi yüksek yatırım gerektiren üniteler kullanılmamaktadır. Aktif karbonun sorbent olarak kullanılması prosesi daha çekici hale getirmektedir.

Aktif karbon geçmişi çok eskilere dayanan ve kullanımı gittikçe artan adsorpsiyon amacıyla kullanılan bir maddedir. Aktif karbon; yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon prosesi ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş adsorbent malzeme olarak tanımlanabilmektedir.

Aktif karbon, laboratuvar ölçekli olarak karbon içeriğine sahip bir çok malzemeden üretilmektedir. Kullanılacak hammadde için bir sınırlama olmamasına rağmen, düşük inorganik içerikli, yüksek karbon içeriğine sahip ucuz hammaddeler, aktif karbon üretimi için tercih edilmektedir. Ancak, ticari amaçlı aktif karbonlar genellikle turba, linyit, kömür, ağaç ve hindistan cevizi gibi hammaddelerin kullanılması ile üretilmektedir. Hammadde, hazırlanması düşünülen aktif karbon özelliklerini belirleyen en önemli etkenlerden birisidir.

Sahip olduğu yüksek iç yüzey alanı, bu maddenin iyi bir adsorban olarak endüstride kullanımını cazip hale getirmektedir. 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 aktif karbon kullanımı gerek endüstriyel uygulamalarda gerekse günlük yaşamda sık sık karşımıza çıkmasına rağmen endüstriyel anlamda aktif karbon üretimi gerçekleştiren bir tesis mevcut değildir. Bu nedenle aktif karbon çeşitli ticari isimlerle ithal edilerek kullanıma sunulmaktadır. Ancak aktif karbon üretimi ve kullanımıyla ilgili alanlarda birçok araştırma ve geliştirme çalışması mevcuttur. Çünkü ülkemiz aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılacak bir çok kaynağa sahiptir. Bu kaynaklar arasında karbon içeriği yüksek, rezervi bol linyit, biyokütle (odun talaşı, çeşitli meyve çekirdekleri ve kabukları vb.) ve endüstri atıkları yer almaktadır.

Zeytin ve zeytin yağı üretiminin fazla olduğu ülkemizde yan ürün olarak ortaya çıkan pirinin aktif karbon üretiminde hammadde olarak değerlendirilmesi, gerek çevresel gerekse de ekonomik açıdan avantaj sağlayacaktır. Bu çalışmanın temel hedefi, Edremit Bölgesinden temin edilen zeytin pirinasından ayrılan zeytin çekirdeklerinin hammadde olarak kullanılması, bu hammaddeye uygulanacak kimyasal aktivasyon yöntemi ile bir ürün elde edilmesi ve ürünün SO₂ adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu amaçla; farklı aktivasyon süre, sıcaklık ve aktive edici madde konsantrasyonu koşullarında aktif karbon numuneleri üretilmiş ve üretilen bu numunelerin yüzey alanı, gözenek hacim ve boyut dağılımı ve yüzey fonksiyonel grupları belirlenmiştir. Karakterize edilen numunelerin farklı adsorpsiyon koşullarında (sıcaklık, SO₂ derişimi gibi) SO₂ adsorpsiyon davranımları incelenmiştir. Ayrıca, aktif karbon numunelerine çeşitli oranlarda metal (vanadyum

ve bakır gibi) ilaveleri yapılmış, elde edilen bu numunelerin SO₂ adsorplama kapasiteleri belirlenmiştir.

2. BACA GAZINDAN KÜKÜRT DİOKSİTİN GİDERİLMESİ

Baca gazından kükürt oksitlerini gidermeye yönelik 200'ün üzerinde proses sözkonusudur. Bu proseslerin bir kısmı ekonomik ve teknik zorluklar nedeniyle uygulanamamış, bir kısmı endüstriyel ölçekte uygulanmakta, bir kısmı ise henüz uygulamaya geçmemiş olup araştırma ve geliştirme safhasındadır.

Baca gazındaki kükürt dioksiti uzaklaştırmak amacıyla uygulanmakta olan prosesler genel olarak ıslak ve kuru olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır [6-9]. Islak proseslerde; baca gazı sorbent içeren sulu çözeltiler ile temas ettirilerek, kimyasal absorpsiyon yoluyla kükürt dioksit giderimi sağlanmakta ve temizlenmiş baca gazı su buharı ile doymuş olarak sistemden çıkmaktadır. Kuru proseslerde ise kükürt dioksit giderilmesi gaz-katı sorbent teması ile sağlanmaktadır.

2.1 Islak Prosesler

2.1.1 Kalsiyum İçeren Bileşiklerin (Kireç, Kireçtaşı) Kullanıldığı Prosesler

Kükürt dioksitin baca gazından giderilmesi amacıyla geliştirilmiş prosesler arasında en geniş uygulama alanı bulmuş olanlarda sorbent olarak, kireç ve kireçtaşının sulu çözeltileri kullanılmaktadır. Kireçtaşının ucuz ve kolay bulunabilen bir madde olması bu proseslere önem kazandırmıştır.

Kireçtaşının kullanıldığı proseslerde, kükürt dioksitin su tarafından absorpsiyonu sonucunda HSO_3^- , SO_3^{-2} , SO_4^{-2} iyonları, bu iyonların kireçtaşı ile tepkimesi sonucunda ise kalsiyum sülfid ve kalsiyum sülfat meydana gelmektedir. Bu yöntemin verimli olabilmesi için çözeltinin pH aralığının 4-7 olması gerektiği, bu aralığın altında çözeltinin kükürt dioksit tutma veriminin düştüğü, üzerinde ise SO_3^{-2} oluşumunun arttığı belirtilmektedir. Oluşan çamur şeklindeki ürünün atılması çevre sorunları yarattığı için, absorpsiyon kulesine veya absorpsiyon kulesi çıkışında bulunan tanktaki çözelti içine hava enjekte edilerek, kalsiyum sülfidin jipse (alçıtaşı) dönüşmesi sağlanmaktadır. Jips, hafif inşaat malzemesi yapımında ve dolgu malzemesi olarak değerlendirilebilmektedir [10-12].

Baca gazlarından kükürt dioksit gidermede, kireç çözeltisi kireçtaşının kine oranla daha aktiftir ve sistemde daha az korozyona neden olmaktadır. Ancak kireç, kireçtaşının kalsinasyonu ile elde edildiğinden kireçtaşına oranla daha pahalı bir sorbenttir [13].



Kireç ya da kireçtaşı kullanılarak baca gazından kükürt dioksitin giderildiği ıslak proseslerdeki en önemli sorunlar, proses sonunda oluşan kalsiyum sülfid-sülfat çamurunun atılması, absorpsiyon kulesi ve diğer ünitelerde olabilecek kabuk oluşumu, tıkanma ve korozyondur. Bu yöntemin endüstriyel ölçekte uygulandığı prosesler arasında [11]; CT.121 prosesi, Bischoff prosesi, Mitsubishi prosesi dikkati çekmektedir. Kellogg-Weir prosesi de yine bu gruba girebilebilecek proseslerden olup, aktif madde olarak kirece ilave olarak magnezyum hidroksit de kullanılmakta, böylece kabuk oluşumu azalmakta ve kükürt dioksit tutma kapasitesi artmaktadır. Henüz çok geniş endüstriyel uygulaması olmamakla beraber, aktif sorbent olarak kirecin kullanıldığı Davy S-II (Saarberg Horter) prosesinde, sisteme formik asit eklenerek pH kontrolü yapılmakta, böylece kabuk oluşumu kontrol edilmekte ve proses bu açıdan ilgi çekmektedir.

Kireç ve kireçtaşı çözeltilerinin kullanıldığı bu proseslerde absorbere 368 K'de giren baca gazı, sistemden 323 K'de ve su buharı ile doymuş olarak çıkmaktadır. Genel olarak Ca/S oranının yaklaşık 1.05 olduğu durumda, baca gazının içerdiği kükürt dioksit'in % 95'den fazlası giderilebilmektedir [14, 15].

2.1.2 Magnezyum İçeren Bileşiklerin (Magnezyum Oksit, Magnezyum Karbonat) Kullanıldığı Prosesler

Magnezyum oksit ve magnezyum karbonat içeren sulu çözeltiler kullanılarak, baca gazı içerisindeki kükürt dioksitin $MgSO_3$ veya $MgSO_4$ tuzları şeklinde tutulduğu prosesler bu gruba girmektedir. Bu prosesleri kalsiyum içeren bileşiklerin kullanıldığı proseslerden ayıran en önemli özellik, oluşan $MgSO_3$ ve $MgSO_4$ tuzlarının rejeneredilebilmesi ve bu nedenle de prosesin daha ekonomik olmasıdır. Kükürt dioksitin giderilmesi sırasında gerçekleşen başlıca tepkimeler aşağıdaki gibidir:

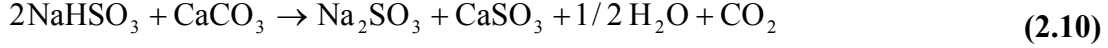


$MgSO_3$ ve $MgSO_4$ tuzlarının kalsine edilmesi şeklinde gerçekleştirilen rejenerasyon sırasında %10-15 kükürt dioksit içeren bir gaz akımı elde edilebilmekte ve bu gaz akımının sülfürik asit üretimi amaçlı kullanımı uygun olmaktadır [16, 17]. Ancak, rejenerasyon için fazla miktarda enerji gereksinimi söz konusudur; ayrıca, işlem sırasında soğuyan gazların bacadan kolaylıkla atılabilmesi amacıyla yeniden ısıtılması için de enerji tüketilmektedir.

2.1.3 İkili Alkali (Sodyum Karbonat-Kireç, Amonyak-Kireç) Prosesleri

İkili alkali prosesleri endüstriyel ölçekte kullanım alanı bulmuş ıslak proseslerdir. Sodyum hidroksit veya sodyum karbonat çözeltilerinin kükürt dioksit tutma aktivitesinin kireç çözeltisine oranla çok daha fazla olması; ayrıca absorpsiyon kulesi içinde herhangi bir kabuk oluşumu ve tıkanmanın gerçekleşmemesi, bu prosese önem kazandırmıştır. Bu sistemde absorpsiyon kulesinde oluşan sodyum sülfid, sülfat ve bisülfid tuzları kireç veya kireçtaşı ile tepkimeye sokularak, sodyum hidroksit veya sodyum karbonat olarak geri kazanılmakta ve oluşan kalsiyum sülfat ve kalsiyum sülfid, çamur olarak atılmaktadır.





Jips üretmek amacıyla bu sisteme de oksidasyon ünitesi eklenebilmektedir. Yöntemin uygulanması esnasında pH 5.5-6.0 değerleri arasında tutulduğunda, baca gazının kükürt dioksit içeriğinin % 90'ın üzerinde giderilmesi sağlanabilmektedir [18, 19]. Bu proses, kireçtaşı kullanılan prosese oranla daha karmaşıktır ve yatırım maliyeti daha yüksektir. Sodyum karbonat ve sodyum hidroksit yerine adsorpsiyon kulesinde amonyağın kullanıldığı diğer ikili alkali proses, amonyağın pahalı olması ve işletme zorlukları nedeniyle, geniş kullanım alanı bulamamıştır [20].

2.1.4 Amonyanın Kullanıldığı Prosesler

Bu sistemde, yakma havasının önısıtılması amacıyla kullanılan baca gazı, elektrostatik toz tutuculardan geçirilip tozlarından arındırıldıktan sonra, yaklaşık 403 K'den 343 K'e soğutulmakta, soğuk gaz üzerine amonyaklı su püskürtülerek kükürt dioksit amonyum tuzları (amonyum sülfid ve amonyum sülfat) şeklinde gaz karışımından sıyrılmaktadır. Prosesin tepkime denklemleri aşağıdaki gibidir:



Oluşan amonyum sülfat tuzu, suyu püskürtmeli kurutucuda uzaklaştırıldıktan sonra toz halde gübre olarak pazarlanmaktadır [11, 21, 22]. %90'ın üzerinde kükürt dioksit gideriminin sağlandığı bu prosesin en önemli üstünlüğü, atık sorununun bulunmaması; dezavantajı ise, yatırım maliyetinin yüksek oluşudur [11, 23]. Bu yöntemin endüstriyel uygulamaları içinde en gelişmiş olanı Walther prosesidir.

2.1.5 Sodyum Bileşiklerinin (Sodyum Hidroksit, Sodyum Karbonat vb.) Kullanıldığı Prosesler

Tek alkali ile sıyırma esasına dayanan bu proseste baca gazındaki kükürt dioksit, sodyum karbonat veya sodyum bikarbonatın sulu çözeltileri tarafından absorplanmaktadır. Baca gazındaki kükürt dioksit kimyasal absorpsiyon sonucunda sodyum sülfite ve sodyum bisülfite dönüşmektedir. Oluşan sodyum sülfitin bir kısmı baca gazındaki oksijen ile oksitlenerek sodyum sülfata dönüşmekte, sülfite ve sülfat tuzlarını içeren çözelti atık sıvı olarak sistemden uzaklaştırılmaktadır. Sodyuma dayalı bu proseste, kireç ve kireçtaşı kullanılan tek ve ikili alkali proseslerinde olduğu gibi katı atık oluşmamakta, çözünmüş sodyum tuzlarını içeren sıvı atık, su arıtım teknikleri uygulanarak temizlenebilmektedir [24]. Bu prosesin kükürt giderme verimi %90'ın üzerindedir.

Sodyum bileşiklerinin kullanıldığı prosesler arasında en gelişmiş olan Welman-Lord prosesinde [25], kapalı sisteme sodyum beslemesi soda (Na_2CO_3) eklenerek yapılmasına rağmen aktif madde Na_2CO_3 'tür. Kükürt giderme ve rejenerasyon işlemleri aşağıdaki tepkimeler uyarınca gerçekleşmektedir:



Rejenerasyon sonucu oluşan Na_2SO_3 sisteme geri beslenirken, % 90 kükürt dioksit içeren gaz akımı da kükürt dioksit işleme bölümünde değerlendirilerek; amorf kükürt, sülfürik asit ve sıvı kükürt dioksit üretilmektedir [11,25].

2.1.6 Organik Maddelerin Kullanıldığı Prosesler

Aktif sorbentin rejenere edilerek tekrar kullanıldığı bu prosesler, teknolojik yönden rejenerasyon kademesi içermeyen diğer proseslere oranla daha karmaşıktır. Bu proseslerde kullanılan organik maddelerin insan ve çevre sağlığına zarar vermemesi de gerekmektedir. Bu amaçla, sitrik asit, kisilidin, toluidin, dimetil anilin, glikolik asit, ve etilendiamin gibi organik maddelerin sorbent olarak kullanıldığı literatürde belirtilmektedir [26, 27].

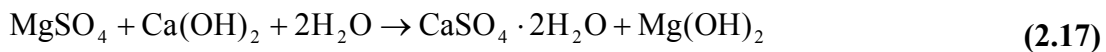
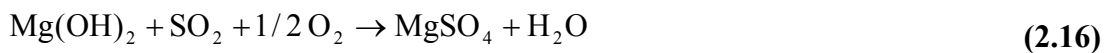
Organik madde olarak sitrik asitin kullanıldığı proseste baca gazındaki kükürt dioksit, sitrik asite sodyum tiyosülfat eklenerek elde edilen sodyum sitrat çözeltisi yardımıyla absorplanır. Bu yöntem uygulanarak yüksek oranda kükürt dioksit içeren gazlar, %95'den daha yüksek verimlerle arıtılabilmektedir. Absorblanan kükürt dioksitten saf kükürt elde edilmekte ve pazarlanabilmektedir; katı atık sorunu yoktur, sorbent olarak kullanılan organik asit hem zehirli değildir, hem de biyolojik yolla ayrışabilen bir maddedir [11,26].

Organik bazlı sorbentin kullanıldığı bir diğer desülfürizasyon prosesi de "ASARCO"dur [28]. Bu proseste kükürt dioksit, dimetilanilin-su karışımıyla absorplanmakta, oluşan dimetilanilin sülfat, buhar kullanılarak rejenere edilmektedir. Rejenereasyon sonucunda açığa çıkan kükürt dioksit, sülfürik asit üretiminde kullanılmaktadır.

Lurgi Co. tarafından geliştirilen sülfidin prosesinde ise; kükürt dioksit kisilidin-su karışımı ile absorplanmaktadır. Absorpsiyon sonucu oluşan kisilidin-sülfat doğrudan ısıtılarak rejenere edilmektedir [28].

2.1.7 Deniz Suyunun Maddelerin Kullanıldığı Prosesler

Baca gazlarından kükürt dioksitin giderilmesi amacıyla sorbent olarak deniz suyu kullanılan çeşitli prosesler geliştirilmiştir [29]. Burada temel prensip, deniz suyunun sahip olduğu doğal alkaliliğin kükürt dioksiti nötralize etmede kullanılmasıdır. Genellikle deniz suyunun pH'si 8.0-8.3, alkaliliği ise 2.2-2.4 milieq/l aralığındadır. Ancak deniz suyu tek başına kükürt dioksit gidermek için kullanılmak istenirse, çok büyük hacimde su kullanımı gerektirmektedir. Bu nedenle, alkaliliği artırmak için sisteme kireç veya kireçtaşı ilavesi yapılır. Deniz suyunda çözülmüş halde bulunan magnezyum bileşikleri, ilave edilen kireç ve kireçtaşı ile tepkimeye girerek magnezyum hidroksiti oluşturmaktadır. Magnezyum hidroksit ise, kükürt dioksit ile hızla tepkimeye girerek, magnezyum sülfata dönüşmektedir.



Bu prosesin en büyük üstünlüğü, atık sorununun olmamasıdır. Oluşan atık çözelti, canlılar ve bitkiler için zararlı madde içermediği için tekrar denize verilebilmekte, bir kısmı ise sisteme geri beslenebilmektedir. Alkaliliği artırmak için sisteme ilave edilen kireç veya kireçtaşı, atık çözeltinin 2.17 no.'lu denklem uyarınca rejenere olmasını da sağlamaktadır. %96'nın üzerinde kükürt dioksit gideriminin sağlanabildiği bu yöntemin en bilineni "Bechtel's Seawater Scrubbing" prosesidir [30].

2.2 Kuru Prosesler

2.2.1 Püskürtmeli Kurutma Prosesleri

Baca gazındaki kükürt dioksitin alkali çözeltiler kullanılarak püskürtmeli kurutucuda tutulması esasına dayanan prosesler, ıslak proseslere oranla daha düşük yatırım maliyeti gerektirmesi, sonuç ürünün katı olması, tıkanma, erozyon, korozyon sorunlarının azlığı ve işletme kolaylıkları nedeniyle önem kazanmıştır. Bu proseslerde, genellikle kireç, kireçtaşı ve soda kullanılarak hazırlanan alkali çözelti kurutucuya küçük damlacıklar halinde püskürtülerek, damlacıkların baca gazı ile teması sonucu kükürt dioksit tutulmaktadır. Oluşan ürün kuru olarak sistemden alınmaktadır. Kireç yerine kireçtaşının aktif madde olarak kullanılması sistemi daha ekonomik hale getirmektedir; ancak, kireçtaşı kullanılması durumunda kükürt dioksit tutma veriminin düştüğü bilinmektedir [31, 32]. Püskürtmeli kurutuculardan ürün olarak çıkan katı taneciklerin toplanması amacıyla çıkışta bir torba filtre bulunmaktadır. Katı ürünün yeterince kurutulmaması halinde, torba filtrelerde çeşitli sorunların meydana gelmesi, bu prosesin en önemli dezavantajıdır [32].

Bu yöntemde, kükürt dioksit tutma verimini etkileyen en önemli parametre kurutucu çıkışındaki bağıl nemdir. Örneğin; bağıl nemin %10'dan %65'e yükselmesi, sistemdeki kükürt dioksit tutulma veriminin bir saniyeden kısa temas süresi içinde %20'den %76'ya çıkmasını sağlamıştır [33]. Sistemdeki Ca/S veya Na/S mol oranı, bağıl nemin yüksek olması durumunda önem kazanmaktadır. Uçar [34] tarafından trona çözeltisi kullanılarak püskürtmeli kurutucuda yürütülen deneylerin sonucunda, kükürt dioksit tutma veriminin Na/S mol oranının büyümesiyle arttığı, bu oranın

stokiometrik değer olarak seçilmesi halinde verimin % 80 olduğu, Na/S oranının daha da byumesiyle % 100'e varan tutma verimlerine ulaşıldığı gösterilmiştir.

2.2.2 Alkali Enjeksiyon Prosesleri

Islak proseslere göre yatırım maliyeti daha düşük olan alkali enjeksiyon prosesleri son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Bu proseslerde, kullanılan sorbentin cinsine bağlı olarak enjeksiyon bölgesi farklılık göstermektedir. nemli enjeksiyon prosesleri ve çalışma şartları aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

2.2.2.1 Kalsiyum İçeren Alkali Enjeksiyon Prosesi

Sorbent olarak kireç, kireçtaşı veya dolomitin kullanıldığı bu prosesin en önemli üstünlüğü, çok düşük yatırım gerektirmesidir. Özellikle kireçtaşının doğada bol bulunması ve ucuz olması, bu yöntemin tercih nedenlerindedir. Kireçtaşı enjeksiyonu için, sıcaklığın yüksek olduğu aleve yakın bir bölge tercih edilmektedir. Bu bölgede, kireçtaşının kalsinasyonu sonucu gözenekli yapıya sahip kalsiyum oksit oluşmakta, kükürt dioksit bu gözenekli katı ile tepkimeye girerek tutulmaktadır.

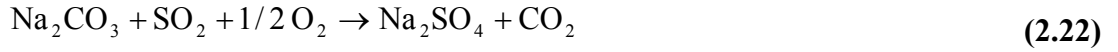
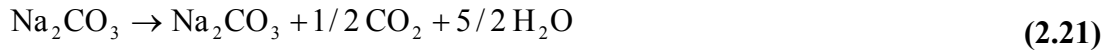


Kireçtaşının kalsinasyonu sonucunda oluşan kalsiyum oksitin gözenek yapısı, kükürt dioksite olan reaktivitesini büyük lde etkilemektedir. Gözenek yapısı hem aktif yüzey alanını belirlemekte hem de kükürt dioksitin gözenekler içindeki difüzyon direncini etkilemektedir. Kalsiyum oksitin gözenek yapısını, kullanılan kayacın orijini ve kalsinasyon koşulları büyük lde etkilemektedir [35, 36]. Sisteme beslenen kireçtaşı miktarı ve tanecik boyutu kükürt dioksit tutma verimini etkileyen diğer parametrelerdir. Kireçtaşı enjeksiyon prosesinin en büyük dezavantajı, sorbent dönüşümünün düşük olması nedeniyle, sisteme fazla miktarda sorbent enjekte edilmesini gerektirmesidir [37, 38]. Slfatasyon sonucu oluşan kalsiyum sülfatın molar hacminin, kalsiyum oksitin molar hacminin üç katı kadar olması, tepkime sırasında gözeneklerin tıkanmasına ve dönüşüm oranının düşük olmasına neden olmaktadır.

2.2.2.2 Sodyum İçeren Alkali Enjeksiyon Prosesi

Sodyum bileşiklerinin, baca gazı sıcaklığının 423-473 K olduğu bölgeye enjekte edildiği bu proseste, sorbent tanecikleri torba filtrelerde tutulmakta ve kükürt dioksit ile olan tepkimeleri filtrelerde de devam etmektedir. Sodyum bileşikleri olarak en çok kullanılan doğal sorbentler, trona ($\text{Na}_2\text{HCO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve nahkolit (NaHCO_3)'tür. Bu bileşiklerin, kireçtaşına oranla kükürt dioksitine karşı çok daha yüksek bir reaktiviteye sahip olmaları, konu ile ilgili çalışmalarını hızlandırmıştır [39].

Nahkolit ve tronanın 473 K'de kalsinasyonu sonucu oluşan aktif soda (Na_2CO_3) yüksek bir yüzey alanına sahiptir ve 423-473 K sıcaklık aralığında kükürt dioksit ile çok hızlı tepkimeye girmektedir.



Aktif sodanın kükürt dioksiti tutmada kireçtaşına oranla önemli üstünlükleri, tepkimenin düşük sıcaklıklarda (423-473 K) gerçekleşmesi ve dönüşüm oranının çok yüksek olmasıdır. Kalsiyum oksit-kükürt dioksit tepkimesini önemli ölçüde etkileyen gözenek tıkanması, soda-kükürt dioksit tepkimesinde, Na_2SO_3 'ün Na_2CO_3 'e mol oranının 1.14 civarında olması nedeniyle, önemli bir rol oynamamaktadır [38-40].

Nahkolit kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda, baca gazındaki kükürt dioksitin %70'den fazlası giderilebilmiştir [41]. Bu prosesin diğer üstünlükleri; sistemde kabuklaşma ve tıkanma sorunlarının olmaması, Na/S oranının stokiometrik olarak gerekenin iki katına çıkarılmasıyla % 90'ın üzerinde kükürt dioksit gideriminin sağlanabilmesidir [41, 42].

2.2.2.3 Nemlendirmeli Alkali Enjeksiyon Prosesi

Son yıllarda baca gazlarından kükürt dioksitin giderilmesi amacıyla, düşük sıcaklıklarda uygulanabilen iki önemli nemlendirilmeli alkali enjeksiyon prosesi geliştirilmiştir. Bu proseslerde, ıslak proseslerde kullanılan atomizör, bulamaç hazırlama ve ürün kurutma sistemleri gibi yüksek yatırım gerektiren üniteler kullanılmamaktadır.

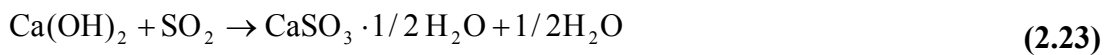
Birinci tip proseste, kuru sorbent hava önısıtıcısı ile toz tutucu arasındaki bölgeye enjekte edilmekte, baca gazının nemlendirilmesi ise su püskürtülerek ya da buhar ile sağlanmaktadır. Dravo Halt [43,44], Epri [43, 45, 46] ve Consol Coolside [43, 47-50] gibi çeşitli firmalar bu prosesi uygulamaktadırlar.

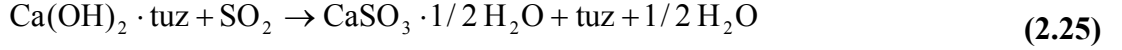
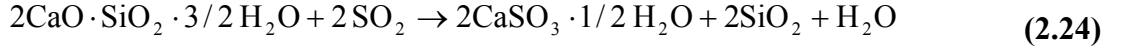
İkinci tip proseste, kullanılacak sorbent sulu bulamaç halinde yine aynı bölgeye enjekte edilmekte, suyun buharlaşması esnasında baca gazı nemlenirken, kükürt dioksit alkali madde ile tepkimeye girerek tutulmakta ve kuru ürün olarak sistemden alınmaktadır. Bechtel Czd [51,52], General Electric IDS [53-55] ve Epa \& Sox [56, 57] firmaları bu prosesi uygulamaktadır.

Her iki sistemde de, kükürt dioksit tutulması enjeksiyon bölgesinde başlayıp, toz tutma ünitelerinde (özellikle torba filtrelerde) devam etmektedir. Kükürt dioksit tutma verimini etkileyen en önemli parametreler; bağıl nem ile kullanılan sorbentin alkaliliği ve fiziksel özellikleridir [50, 58].

Yaygın olarak kullanılan sorbent, Ca(OH)₂'dir; ancak, bu sorbentin dönüşüm veriminin düşük olması, reaktivitesini artırmaya yönelik çalışmaların yapılmasını gerektirmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, Ca(OH)₂ farklı katkı maddeleri ile karıştırılarak kükürt dioksite karşı daha reaktif olan yapılar oluşturulmuş ve Ca(OH)₂'nin kullanım oranı artırılmıştır [59-61]. Kullanılan katkı maddeleri, silis içeriği yüksek maddeler ile inorganik tuzlardır. Silis içeriği yüksek madde olarak; uçucu kül, diyatomit, feldispat, kaolen vb. kullanılmakta ve uygun hidrasyon şartlarında oldukça reaktif sorbentler elde edilmektedir [62, 63]. Kömür yakma sistemlerinde oluşan ve çevre açısından sorun yaratan uçucu külün katkı maddesi olarak kullanımı oldukça ekonomiktir.

Katkı maddesi olarak kullanılan inorganik tuzların en önemlileri ise; NaCl, KCl, LiCl, CaCl₂, BaCl₂, Na₂SO₄, NaSO₃, Ca(NO₃)₂, NaNO₃, NaNO₂, Na₂S₂O₃, NaBr ve benzerleridir. Tuzların varlığı elde edilen sorbent yüzeyinde daha fazla su absorplanmasına neden olmakta ve Ca(OH)₂'nin reaktivitesi artmaktadır. Bu proseslerin uygulanması sonucunda, çalışma şartlarına bağılı olarak, baca gazlarındaki kükürt dioksitin %70'den fazlası giderilebilmektedir [63].





2.2.3 Katalitik Oksidasyon Prosesi

Bu proseste, kükürt dioksitin katalitik oksidasyonu sonucu kükürt trioksit oluşmakta ve oluşan kükürt trioksit sülfürik asit ya da sülfatlı bileşiklere dönüştürülmektedir.

Kükürt dioksitin, katalitik oksidasyonu iki farklı yöntemle gerçekleştirilmektedir. Sülfürik asit üretim prosesine benzeyen birinci yöntemde oksidasyon, yüksek sıcaklıkta ve genellikle vanadyum katalizörü kullanılarak sağlanırken; ikinci yöntemde oksidasyon, suda çözünmüş katalizör kullanılarak sağlanmaktadır. Kükürt dioksitten arındırılmış olan baca gazı, her iki yöntemde de sistemi yaklaşık 373 K'de terketmektedir. Baca gazındaki kükürt dioksitin giderilme oranı, katalitik dönüşümün derecesine bağlı olarak değişmektedir [28, 64]. TiO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MoO_3 ve WO_3 en çok kullanılan katalizörlerdir [65].

Katalizör yardımıyla kükürt dioksit ve azot oksitlerinin birlikte giderilmesini sağlayan prosesler endüstride yaygın olarak uygulanmaktadır. Bunlar arasında Shell'in 1964 yılında geliştirdiği ve $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ atalizörü kullanılarak, ilk uygulamasını 1973 yılında Japonya'da gerçekleştirdiği yöntem en bilinenidir. Bu yöntemde kükürt dioksit, katalizör üzerinde 675 K'de oksijen ile tepkimeye girerek CuSO_4 oluşturmakta; CuSO_4 ve dönüşmeden kalan CuO 'nun katalitik etkisi ile azot oksitleri sisteme eklenen amonyak ile giderilebilmektedir. Ayrıca, CuSO_4 'ün tekrar CuO olarak geri kazanımı hidrojen ile sağlanmaktadır. Geri kazanım sırasında oluşan gaz karışımı %70 kadar kükürt dioksit içermektedir. Katalizörün geri kazanım aşamalarına ve NH_3/NO_x mol oranına bağlı olarak, kükürt dioksit ve azot oksitleri için %90'a varan giderme verimlerine ulaşıldığı belirtilmektedir [23, 66, 67].

2.2.4 Elektronla Işıma Prosesi

Bu yeni teknik ilk olarak Japonya'da geliştirilmiştir. Kükürt dioksit ve azot oksitlerinin birlikte giderilmesinin amaçlandığı bu proses, elektron ışıklı kuru yıkayıcı olarak da adlandırılmaktadır. Bu yöntemde atık gaz, filtre edildikten sonra bir ısı değiştiricide 343-393 K sıcaklık aralığına soğutulmakta, gaz karışımına içerdiği kükürt dioksit ve azot oksitlerin miktarıyla orantılı olarak amonyak eklenmekte ve karışım reaktörde elektron ışımaya tabi tutulmaktadır. Baca gazının içerdiği azot oksitlerin amonyak kullanılarak giderilme verimi, kükürt dioksitin varlığında artmakta; oldukça etkin bir $\text{NO}_x + \text{SO}_2$ giderimine ulaşılabilmektedir. Örneğin; baca gazının 2500 ppm kükürt dioksit içerdiği durumda azot oksitin %90'ı, kükürt dioksitin ise %80'i giderilebilmektedir. Prosesteeki tepkimelerin ilerleyişi aşağıdaki gibidir:

- Azot ve oksijen iyonlarının oluşumu,
- Oluşan bu iyonların O_2 ve H_2O ile serbest radikallere dönüşümü ve
- Kükürt dioksit ve azot oksitlerin, su ile H_2SO_4 ve HNO_3 oluşturması.

Oluşan asitler amonyak ile nötrale edilerek, gübre olarak kullanılan amonyum sülfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ve amonyum nitrat (NH_4NO_3) tuzları elde edilebilmektedir [66, 68, 69].

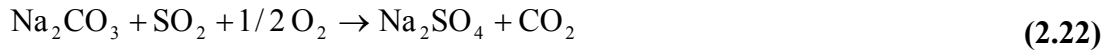
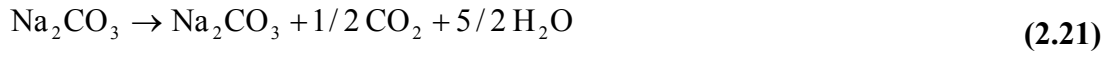
Bu yöntem, Atom Araştırma Merkezi, Karlsruhe ve Badenwerk AG, Karlsruhe BRD tesislerinde pilot ölçekte uygulanmaktadır [70].

2.2.5 Aktif Karbon İle Adsorpsiyon Prosesi

Aktif karbon, 383-443 K gibi düşük sıcaklıklarda kükürt dioksiti tutabilen iyi bir adsorbandır. Kükürt dioksit, gözenekli yapıya sahip olan aktif karbon yüzeyinde, SO_3 'e oksitlenerek, H_2SO_4 olarak adsorplanmakta; H_2SO_4 ile yüklenen aktif karbon ise rejenera edilerek tekrar kullanılabilir. (2.26)



Rejenerasyon amacıyla 673 K'e kadar ısıtılmış olan kum kullanılmakta ve saf kükürt dioksit gazı elde edilmektedir. Rejenerasyon sonucu ayrıca, H₂SO₄ elementel kükürt ve sıvı kükürt dioksit eldesi de mümkün olmaktadır. Desorbe edilmiş aktif karbon 373 K'e soğutulup, kumdan ayrılmakta ve tekrar kullanılmaktadır. Bu proste, iki veya üç paralel adsorpsiyon kolonu yardımıyla ve amonyak beslemesi ile baca gazının içerdiği azot oksitlerin giderimi de söz konusu olabilmektedir. Ayrıca, tutulamayan kükürt dioksitin bir kısmı bu kolonlarda amonyak ile tepkimeye girerek, amonyum sülfat haline dönüşmekte ve oluşan amonyum sülfat gübre sanayiinde kullanılmaktadır [71-74].



3. AKTİF KARBON

3.1 Tanım ve Özellikler

Aktif karbon karbonun gözenekli bir şeklidir ve bu gözeneklilik sayesinde adsorpsiyon ve kimyasal tepkimeler için elverişli geniş yüzey alanına sahiptir.

Çizelge 3.1 : Aktif karbonun gözenek büyüklüğü dağılımı [1].

Gözenek Tipi	Büyüklüğü
Makro-gözenekler	$r > 50$ nm
Mezo-gözenekler	$2 \text{ nm} < r < 50$ nm
Mikro-gözenekler	$r < 2$ nm

İyot sayısı: ASTM standartlarına göre kullanılmamış veya rejenere edilmiş aktif karbonun sulu çözeltiden adsorbe ettiği iyot yardımıyla aktivasyon göreceli aktivasyon seviyesini gösterir. 1 gram aktif karbon tarafından adsorbe edilen iyotun miligram mertebesinde miktarıdır. Ağırlığı farklı üç karbon numunesi standart iyot çözeltisiyle karıştırıldıktan sonra çözeltinin sıvı fazı süzülür ve 1 g aktif karbonun ne kadar iyot tuttuğuna titrasyon yapmak suretiyle bakılarak üç noktalı adsorpsiyon izotermi çizilir. İzotermde süzüntüdeki iyot miktarı 0.02 N olacak şekilde seçilen noktadan gidilerek mg iyot/g aktif karbon değerine ulaşılır, bu değere iyot sayısı denir. Standart iyot çözeltisi içindeki iyot miktarı, iyot sayısına etki etmektedir; bu sebeple standart iyot çözeltisinin 0.100 ± 0.001 N değerinde olması önemlidir.

İyot sayısı gözenekliliğe dair bilgi vermektedir. Aktif karbonun başka maddeleri adsorplaması hakkında bilgi vermez. Bazı aktif karbon çeşitleri için yüzey alanına dair ipucu verebilir; ancak bu genellenebilir bir yaklaşım değildir. Bu karbon hammaddesine, işleme şartlarına ve gözenek hacmi dağılımına göre değişiklik gösterir.

Daha önceden adsorbe edilmiş uçucular, kükürt ve suda çözünebilir maddeler iyot sayısına etkide bulunabilir.

İyot sayısı genellikle 600-1450 mg iyot/g aktif karbon arasında değer almaktadır [75].

- Melas
- Tannin
- Metilen mavisi
- Klor giderimi
- Görünür yoğunluk: Bu yöntem kütlece en az %90'lık kısmı 180µm standart elekten geçen granül aktif karbon için uygulanabilir. Titreşimli bir besleyiciden hacmi bilinen bir silindirin içine dökülen aktif karbonun kütlesi ölçülür ve kütlenin hacme oranından görünür yoğunluk değerine ulaşılır [76].
- Sertlik/Aşınma sayısı: Bu yöntem kütlece en az %90'lık kısmı 180 µm standart elekten geçen granül aktif karbon için uygulanabilir. Belli bir elek aralığına getirilmiş ve tartılmış en az 100 ml aktif karbon numunesi özel sertlik kabına paslanmaz çelikten yapılmış bilyelerle beraber konulur ve 30 dakika boyunca dönel ve darbeli harekete maruz bırakılır. İşlenmiş numune, işlenmeden önceki tane boyutunun dörtte birine en yakın açıklığa sahip elekten geçirilir ve eleğin altında kalan kısım minimum nominal parçacık büyüklüğünü [77] verir. Minimum nominal parçacıkların ağırlığının başlangıçtaki aktif karbon miktarına oranı ise sertlik sayısını verir. Bu sayı başka yöntemlerle de belirlenmektedir ve sertliğe dair çok net bir bilgi vermediğinden daha çok test edilen aktif karbonun aynı sınıftaki başka aktif karbonlarla kıyaslanmasına olanak tanır [78].
- Kül içeriği: Kullanılacak kroze 1 saat süreyle 923±25 K'de kül fırınında tutularak kurutulur. Aktif karbon numunesi ise 423±5 K'de 3 saat süreyle kurutulur. Kuruyan aktif karbon kül fırını içinde ağırlığı sabitleninceye kadar 3-16 saat boyunca 923±25 K sıcaklığa tutulur. Daha sonra numune desikatör içerisinde oda sıcaklığına soğutulup tekrar tartılır [79].
- Karbon tetraklorür etkinliği: Belli miktarda aktif karbon içinden 298±1 K sıcaklıkta toplam gaz debisi 1670±15 mL/dk olacak şekilde 250±10 mg/l karbon tetraklorür karıştırılmış hava geçirilir ve ağırlıktaki artışı durana kadar işlem sürdürülür. Test edilmek üzere numune kabına konulan karbon miktarındaki artış, adsorbe edilen karbon tetraklorür miktarını verir, bunun başlangıçtaki aktif

karbon miktarına oranı ise o aktif karbonun karbon tetraklorür etkinliği değerine eşittir.

- Karbon tetraklorürün ozon tabakasına hasar vermesi sebebiyle bu testten kaçınılması tavsiye edilmektedir ve bunun yerine bütan etkinliği testi önerilmektedir. Bu yöntem aktif karbonun gözenek hacmine dair bilgi verir ve gaz faz uygulamalarında kullanılacak aktif karbonlar için kullanılır [80].
- Tane büyüklüğü dağılımı: Bu yöntem kütlece en az %90'lık kısmı 180 µm standart elekten geçen yaklaşık 200 mL'yi aşmayacak miktarda granül aktif karbon için uygulanır. 10 dakika±10 saniye boyunca aktif karbon üst üste konulan standart elek setinden geçirilir, herbir elekte kalan aktif karbonun tartımı alınarak kütlelerin yüzde kaçlık bölümünün hangi elekaralığında kaldığına bakılır [77].

3.2 Kullanılabilecek Hammaddeler ve Ön İşlem

Aktif karbon üretiminde kullanılacak hammaddede istenen özellikler yüksek karbon ve düşük inorganik madde içeriği, kolay ve sürekli elde edilebilirlik ile düşük maliyettir. Hali hazırda en çok kullanılan hammaddeler kömür, talaş, meyve çekirdeği ve kabukları, tarım artıklarıdır. Tarım artıkları ve poli akrilonitril genel olarak laboratuvar ölçeğindeki üretim için kullanılmaktadır.

Hammaddenin yoğunluk ve uçucu madde içeriği oluşan aktif karbonun özelliklerine önemli ölçüde etki etmektedir: örneğin uçucu madde içeriği yüksek olan odun gibi malzemelerden üretilen aktif karbonun yoğunluğu düşük, gözenek hacmi ise büyük olmaktadır.

Aktivasyon işlemi öncesinde, elde edilmek istenen aktif karbonun kalitesini düşüreceği düşünülen safsızlıklar asitle, çözücüyle veya saf suyla yıkama işlemine tabi tutularak malzemedan arındırılır. Yıkama sonrasında etüvde kurutularak nemi giderilen malzeme isteğe göre boyutlandırılabilir. Kullanılan malzemenin tane boyutu, üretilmesi planlanan aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek hacmi gibi özelliklerine etki etmektedir.

3.2.1 Zeytin Çekirdeği

Zeytin meyvesinin yaklaşık % 40-55 zeytin özsuyu, % 18-32'si yağ, % 14-22'si çekirdektir. 1992-2004 yılları arası ortalama zeytin yağı üretimi 106 bin tondur, bu durumda zeytin yağı üretiminden yıllık ortalama 46-130 bin ton zeytin çekirdeği çıkmıştır. Bu miktar aktif karbon üretimi için çok büyük bir potansiyel hammadde olarak değerlendirilebilir.

3.3 Üretim Yöntemleri

Aktif karbon fiziksel ve kimyasal yollarla üretilebilir. Fiziksel yöntemler iki adımdan oluşur: hammadenin karbonizasyonu ve karbonizasyonu takiben de buhar, CO₂ veya hava gibi oksitleyiciler kullanılarak kontrollü gazlaştırma. Aktif karbon hazırlamak için iki yöntem mevcuttur, bunlar fiziksel ve kimyasal aktivasyondur. Hammadde bileşimindeki istenmeyen maddeleri gidermek amacıyla bu ikisinden farklı işlemler de uygulanabilmektedir (Kül içeriğini azaltmak için kaynar HCl ile yıkama veya aktivasyon haricinde termal işlem yapma gibi).

3.3.1 Fiziksel Aktivasyon

Hammadde aktif karbon haline getirilirken gaz kullanılır. Bu işlem aşağıda verilen işlemlerin tek başına veya bir arada kullanılmasıyla gerçekleştirilebilir:

Karbonizasyon: Karbon içeren maddenin inert gaz ortamında, 573-1173 K sıcaklıkta piroliz işlemine tabi tutulmasıyla nem ve uçucu madde bileşenlerinin giderilmesi, böylece gözenekli bir yapı kazanmasıdır. İnert gaz olarak azot ve argon kullanılabilir, uygun sıcaklık ise malzemenin yapısına göre belirlenmektedir. Uygunluktan kasıt uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaştığı sıcaklıktır. Uçucu madde ve nem içeriği azaldığından, karbonizasyon sonrasında malzemenin kül içeriği oranı artmaktadır.

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

Aktivasyon/Oksidasyon: Hammadde veya karbonize edilmiş malzeme, 523 K üzerindeki sıcaklıklarda karbon dioksit, oksijen veya buhar gibi okside edici atmosfere maruz bırakılır. Genellikle 873-1173 K sıcaklık aralığında işlem yapılmaktadır.

3.3.2 Kimyasal Aktivasyon

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

Kimyasal aktivasyon prosesinde hammadde dehidrasyon maddesi ve oksitleyici ortam olarak fonksiyon gösteren bir aktive edici madde ile karıştırılır. Kimyasal aktivasyon prosesinde çinko klorür, fosforik asit, alüminyum klorür, magnezyum klorür, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit gibi birçok madde aktivasyon maddesi olarak kullanılabilir, fakat bunlardan en sık kullanılanları çinko klorür, potasyum hidroksit ve fosforik asittir [81].

Lignoselülozik yapıların karbonizasyonu sırasında yapıda büzülme meydana gelmektedir. Karbonizasyon sırasında meydana gelen bu boyut değişimi kimyasal aktivasyon prosesinde daha büyük önem kazanmaktadır. Çünkü aktivasyon maddesi yapıların içerisine nüfuz ederek artan sıcaklıkla birlikte beklenen büzüşmenin olmasını engeller. Yani aktivasyon maddesi mikrogözeneklilik oluşumu sırasında bir kalıp gibi davranım gösterir [81].

Kimyasal aktivasyon prosesinde oldukça düşük proses sıcaklığının bir sonucu olarak grafitik bazal yüzeyler bulunmaz. Onun yerine her tanecik, kısmen aromatik, kısmen alifatik organik molekül yada neredeyse sonsuz sayıda farklı monomerlerden oluşan çapraz bağlı polimerler olarak bulunabilir. Böylece mikro gözeneklerdeki duvarlar bile düzgün olmayıp pürüzlü bir durum gösterir ve çok miktarda farklı cinsten atomlar (en çok oksijen) içerir [82].

Kimyasal aktivasyon prosesinin mekanizması kullanılan aktivasyon maddesine göre farklılık göstermektedir. Dolayısıyla kimyasal aktivasyon prosesine etki eden parametreler de kullanılan aktivasyon maddesine bağlı olmaktadır. Örneğin lignin ile yapılan çalışmada $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 için en uygun aktivasyon sıcaklığının 773-873 K arasında belirlenirken; NaOH, KOH, K_2CO_3 ve Na_2CO_3 gibi alkali metal içeren aktivasyon maddeleri için bu değer 773-1073 K arasında olduğu belirlenmiştir. Alkali metal içeren bileşiklerle yapılan aktivasyon işlemlerinde elde edilen aktif

karbonların yüzey alanı 2000 m²/g civarındadır ve bu değerler ticari aktif karbondan oldukça yüksektir [83].

Kimyasal aktivasyon yöntemin üstünlükleri:

- Aktivasyon genel olarak tek adımda gerçekleştirilmektedir,
- Fiziksel aktivasyona oranla daha düşük aktivasyon sıcaklığı gerektirmektedir,
- Fiziksel aktivasyona oranla daha düşük aktivasyon süresi gerektirmektedir,
- Daha yüksek katı ürün verimi,
- Gelişmiş mikro gözenek hacmi,
- Daha büyük yüzey alan oluşturabilmektedir.

Olumsuz yönleri ise;

- Kullanılan aktivasyon maddesinin çevreye etkisi,
- Aktif karbon içerisinde kullanılan aktivasyon maddesinden kaynaklanan safsızlıklar oluşması,
- Aktivasyon işlemi sonrasında yıkama prosesine gerek duyulması.

Kimyasal aktivasyon işleminde önemli bir faktör susuz aktivasyon maddesinin, başlangıç kuru maddeye ağırlıkça oranı şeklinde tanımlanan impregnasyon derecesidir. Hammadde ile aktive edici madde, karbonizasyon sürecinden önce aşağıdaki şekillerde muamele edilebilmektedir:

- Hammadde ile aktive edici maddenin fiziksel olarak doğrudan karıştırılması,
- Hammadde ile aktive edici maddenin belirli bir derişimdeki çözeltisinin karıştırılması,
- Hammadde ile aktive edici maddenin birlikte yoğurularak hamur haline getirilmesinden sonra 383 K'de kurutulması.

Hammadde ve aktive edici maddenin doğrudan olarak karıştırılması, daha ziyade toz aktif karbon üretimi prosesinde uygulanır. Tanecik aktif karbon üretiminde genellikle çözeltiden impregnasyon yöntemi tercih edilir. Zira bu tür aktif karbon üretiminde aktive edici madde ve tanecik teması daha büyük önem kazanmaktadır. Örneğin yapılan bir çalışmada [81] hammadde tanecikleri aktive edici madde çözeltisi ile 358 K'de buharlaşma olmadan karıştırılmış ve böylece taneciklerin hidrasyonu

sağlanmıştır. Bu sayede aktive edici maddenin hammaddenin iç kanallarına girişi daha etkin bir şekilde sağlanmıştır. Bu işlemin ardından çözeltinin kısmi veya tam buharlaştırılması ile aktive edici maddenin taneciklerin iç yüzeyini kaplanması sağlanmıştır.

Aktive edici madde çözeltisi ve hammadde taneciklerinin oda sıcaklığında karıştırılarak bir süre bekletildikten sonra ısı işleme tabi tutulması da uygulanan impregnasyon yöntemleri arasındadır [84].

3.3.2.1 Fosforik Asit (H₃PO₄) Aktivasyonu}

H₃PO₄ aktivasyonunun diğer aktivasyon yöntemlerinden ayrılan en önemli özelliği düşük sıcaklıkta ve tek adımda gerçekleşmesidir. Ayrıca H₃PO₄'ün tamamına yakını çok adımlı ekstraksiyon ile geri kazanılabilmektedir [85]. H₃PO₄ aktivasyonu kütle kaybını da iki nedenle azaltmaktadır. Birincisi dehidrasyonu artırarak katının yapısal olarak tekrar düzenlenmesine katkı sağlaması, ikincisi ise hava atmosferinde yanmayı önlemesidir [86]. Bu özellikleriyle H₃PO₄ aktivasyonunu diğer aktivasyon proseslerine oranla daha ekonomik bir yöntem olarak tanımlanabilmektedir.

Literatürde fosforik asit kullanılarak çeşitli biyokütlelerden aktif karbon üretimi ile ilgili birçok çalışma mevcuttur [3, 86-90]. Bu çalışmalarda genellikle impregnasyon oranı, aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi, gaz atmosferi ve hammadde tane boyutu etkisi gibi değişkenler incelenmiştir. Fosforik asit aktivasyonunun mekanizmasını tanımlamaya yönelik en kapsamlı ve kabul gören çalışma Jactoyen ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [3].

Dog Su Kim [91] tarafından şeftali çekirdeği kullanılarak H₃PO₄ gerçekleştirilen çalışma sonucunda en uygun aktivasyon koşullarının 3.06 M H₃PO₄ çözelti derişimi(1.02-5.10 M arası denenmiştir), 1.5 saat aktivasyon süresi(0.5-5 saat aktivasyon süresi denenmiştir) ve 773 K (473-923 K arası denenmiştir) aktivasyon sıcaklığı olduğu ifade edilmiştir. Yapılan incelemede gözenek hacmi gelişiminin 773 K'e kadar arttığı, bu sıcaklıktan sonra ise azaldığı belirlenmiştir. Benzer durum aktivasyon süresi için de gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak da 773 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda ve 1.5 saatlik aktivasyon süresinden itibaren meydana gelen ısı parçalanma gösterilmiştir.

Benaddi ve çalışma arkadaşları [87] odun talaşı ile yaptıkları çalışmada H₃PO₄ aktivasyonunda farklı ortam koşullarının etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada

753 K ve 1 saatlik aktivasyon işlem süresi sonucunda elde edilen sonuçlara göre, hava ve N₂ gazı ortam koşullarında gerçekleştirilen aktivasyon sonucunda 2200 ve 2150 m²/g BET yüzey alanı, 0.73 ve 0.72 cm³/g mikrogözenek hacmi, 0.43 ve 0.34 cm³/g mezo gözenek hacimlerine sahip aktif karbon numuneleri elde etmişlerdir. CO₂ ve H₂O ortamında benzer koşullarda gerçekleştirdikleri deneylerde ise 1500 ve 1700 m²/g BET yüzey alanı, 0.5 ve 0.57 cm³/g mikrogözenek hacmi, 0.49 ve 0.47 cm³/g mezogözenek hacimine sahip aktif karbon numuneleri elde etmişlerdir. Hava ortamında gerçekleştirilen deneysel çalışmada % 32'lik bir katı verimi elde edilmiş ve bu düşük katı verimi dezavantaj olarak görülmüştür. Katı verimi, yüzey alan ve gözenek hacimleri esas alındığında N₂ ortamının H₃PO₄ ile gerçekleştirilen aktivasyon işleminde uygun olduğu ifade edilmiştir.

Serrano ve çalışma arkadaşları [92] kestane ağacı kullanarak H₃PO₄ ile farklı aktivasyon sıcaklığı, H₃PO₄ derişimi ve impregnasyon süresinin yüzey özellikleri ve gözenek boyut dağılımına etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda, H₃PO₄ işlemi ile gerçekleştirilen aktivasyon işleminde katı ürün veriminde, hiç impregne edilmeyen numuneye göre çok az miktarda düşüş görülmüştür. 773 K'ye kadar BET yüzey alan artar iken (735-783 m²/g) 873 K'de BET yüzey alan (551-658 m²/g) azalmıştır.

Diaz ve çalışma arkadaşları [93], kestane, ceviz ve sedir ağacının hammadde olarak kullanıldığı, H₃PO₄ ile 5 K /dk ısıtma hızı, 727 K'de 4 saat süre ile N₂ atmosferinde gerçekleştirilen aktivasyon işlemi sonucunda, düşük (%36) impregnasyon oranı ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen aktif karbon numunelerinde daha yüksek yüzey alan ve mikro gözenek yapının elde edildiğini belirlemişlerdir. % 85'lik H₃PO₄ gerçekleştirilen impregnasyon işleminde ise heterojen bir gözenek boyut dağılımı tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak geniş boyutlu gözenek yapısını oluşturma yeteneğine sahip polifosforik asitlerin varlığını gösterilmişlerdir.

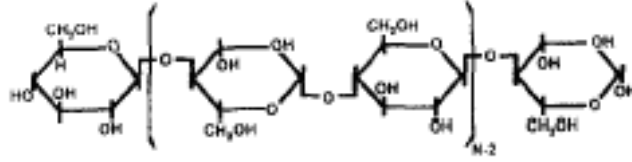
Baquero ve arkadaşlarının [89] yaptıkları çalışmada, kahve çakırdeğinden üretilen aktif karbonlarda impregnasyon oranı etkisi incelenmiştir. Düşük impregnasyon oranlarında mikro gözenek yapısının daha fazla geliştiği belirlenmiştir. Orta impregnasyon oranlarında microgözenek yapısının meso gözenek yapısına doğru genişlediği, yüksek impregnasyon oranlarında ise bu yapının yüksek hacime sahip mezo gözeneklere dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu durum kullanılan H₃PO₄ miktarı arttıkça farklı polifosfat türleriyle dolan hacim miktarının da artması ve bunun

sonucu olarak da daha yüksek gözenek hacmi ve geniş boyutu elde edilmesi ile açıklanmıştır.

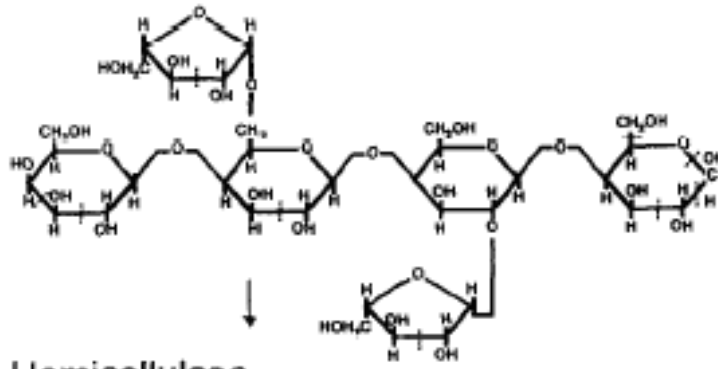
Corcho-Corral ve arkadaşlarının [90] asma filizini hammadde olarak kullandıkları çalışmada, impregnasyon sıcaklığının yüzey alan ve gözenek boyut dağılımına etkisi incelenmiştir. BET yüzey alan değerleri $323\text{ K} > 298\text{ K} > 358\text{ K}$ olarak sıralanmış ve impregnasyon sıcaklığının artırılmasıyla gözenek yapısındaki gelişiminin azaldığı belirlenmiştir. Gözenek boyut dağılımı dikkate alındığında ise 298 K ve 358 K 'de impregne edilenlerin daha dar bir gözenek yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. İmpregnasyon sıcaklığının gözenek yapısına etkisi; kullanılan H_3PO_4 çözeltisinin derişimine ve viskozitesine bağlıdır. Fierro ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [86] ise aktivasyon sıcaklığının 673 K 'den 873 K 'ye çıkartıldığında ultra mikro gözeneklilik azalırken toplam mikro gözenekliliğin arttığı belirlenmiştir. Aktivasyon için en uygun sıcaklık değeri 873 K olarak tespit edilirken 873 K 'nin üzerindeki aktivasyon sıcaklığında hem mikro gözenek hacminde hem de BET yüzey alanında azalma meydana gelmiştir. Bu azalma malzemenin büzülmesinden ve oksidasyonundan dolayı meydana geldiği şeklinde açıklanmıştır. Aktivasyon sıcaklığı arttıkça verim değerinde düşüş meydana geldiği belirlenmiştir. Verim değerlerinde keskin düşüşler $673\text{-}723\text{ K}$ ve $823\text{-}923\text{ K}$ arasında iki farklı aralıkta meydana geldiği görülmüştür. İki farklı noktadaki bu keskin düşüşlerin nedeni olarak $673\text{-}723\text{ K}$ 'de uçucu maddelerin çoğunun uzaklaşması, $823\text{-}923\text{ K}$ için ise H_3PO_4 fazlasından meydana gelen P_2O_5 'in uzaklaşması kaybedilmesi ile onun bağlarıyla korunan karbonun yanması olarak açıklanmıştır. Ayrıca yapılan çalışmada ortofosforik asit/lignin oranının (P/L) gözenek yapısını etkilediği belirlenmiştir. P/L oranını toplam gözenek hacmini etkileyen bir parametre olarak tanımlanmış ve en uygun değerler 723 K 'de uygulanan işlem için $1.2\text{-}1.4$ arasında belirlenmiştir. İmpregnasyon süresi incelendiğinde ise süre arttıkça BET yüzey alan ve toplam gözeneklilikte düşüş meydana geldiği belirlenmiştir. İmpregnasyon süresinin ayrıca aktif karbonun gözenek boyut dağılımını da etkilediği belirlenmiştir.

H_3PO_4 aktivasyonunun mekanizması tam olarak anlaşılacak şekilde birlikte literatürde bu konuda birçok çalışma mevcuttur [3,87]. Jagtoyen ve arkadaşları [3] iki farklı ağaç türünde H_3PO_4 aktivasyon mekanizmasını incelemiştir.

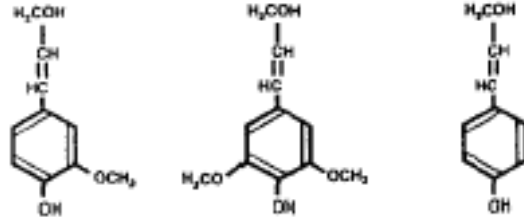
Kullanılan hammadde olan odun kompleks lif matrisine sahiptir ve bu matrisin ana iskeleti kristalin selüloz mikro liflerdir diğer bileşenler ise Şekil 3.1'de görülen hemiseloloz ve lignindir.



Cellulose



Hemicellulose



Lignin

Şekil 3.1 : Lignoselülozik maddelerin bileşenleri.

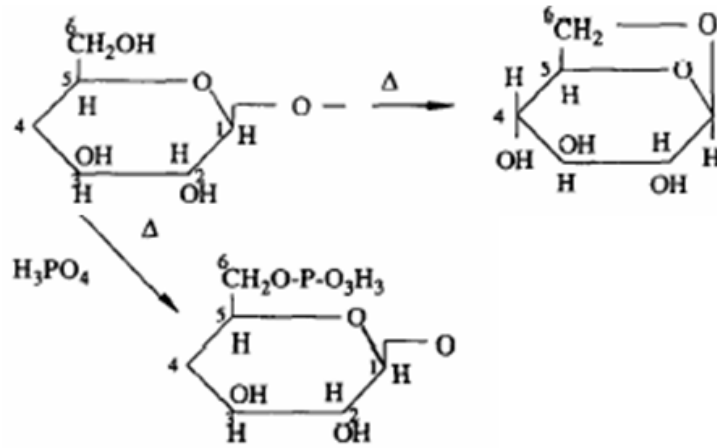
Bu yapılarla H_3PO_4 reaksiyonunu tanımlamaya yönelik olan çalışmada üç sıcaklık bölgesindeki reaksiyonlar için aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

Düşük sıcaklık: Fosforik asit ile hammadde arasındaki reaksiyon bileşenler karıştırıldıktan hemen sonra başlar, 323 K'ye ulaşıldıktan sonra fiziksel ve kimyasal değişim fark edilebilir durma gelir.

Asit öncelikle lignin ve hemiselülozik yapıya girmektedir. Çünkü bu amorf biyopolimerlere girmek kristal selüloza girmekten daha kolaydır. Ayrıca selüloz en zor hidrolize olan en dayanıklı polisakarittir.

H_3PO_4 polisakaritler içindeki (hemiselüloz ve selüloz) glikosidik bağları hidrolize etmekte ve lignindeki aril eter bağlarını bölmektedir. Bu reaksiyonlar daha sonraki dehidrasyon, parçalanma ve kondensasyon reaksiyonları ile devam etmekte ve reaksiyonlar biyopolimerlerin molekül ağırlıklarını düşürmektedir.

Orta sıcaklık: Reaksiyonlar sırasında gazların ve uçucu ürünlerin serbest kalması ve depolimerizasyon ile suda çözünür bileşenlerin oluşması kütle kaybını hızlandırmaktadır.

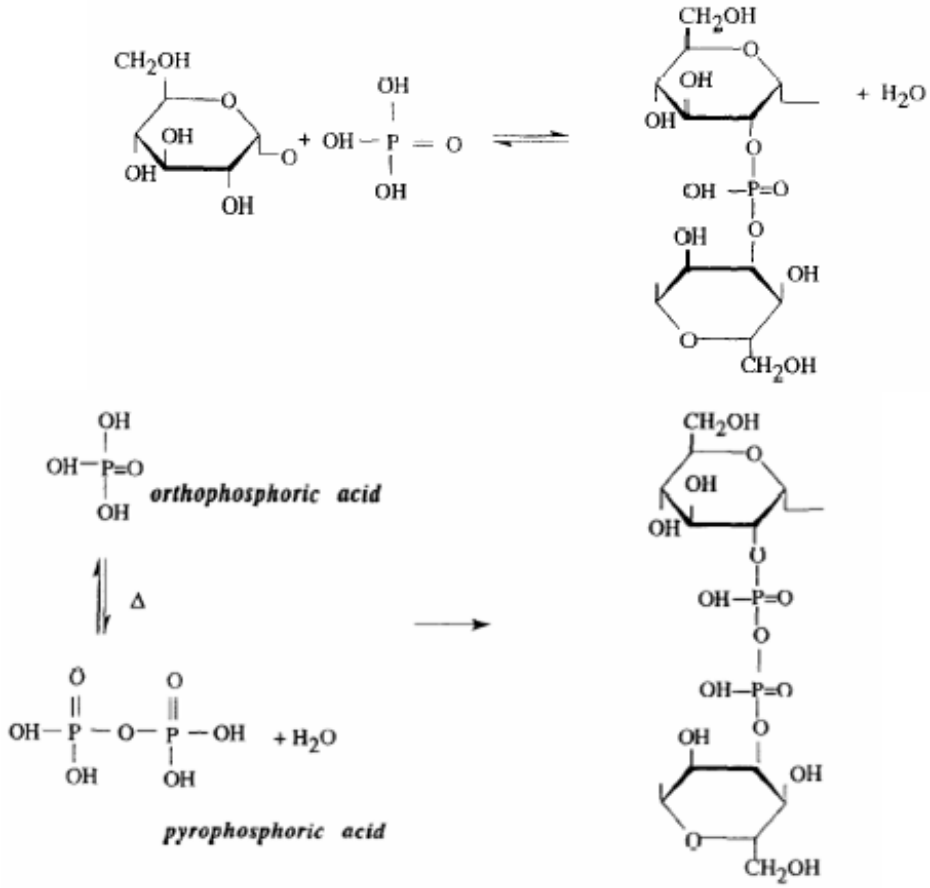


Şekil 3.2 : H_3PO_4 selüloz reaksiyonu ile levoglukosan oluşumu.

423 K'nin üzerinde suda çözünmeyen hacimsel olarak küçülmüş char meydana gelmekte, daha yüksek sıcaklıklarla birlikte kütle kaybı yavaşlamakta ve yapı genişlemeye başlamaktadır.

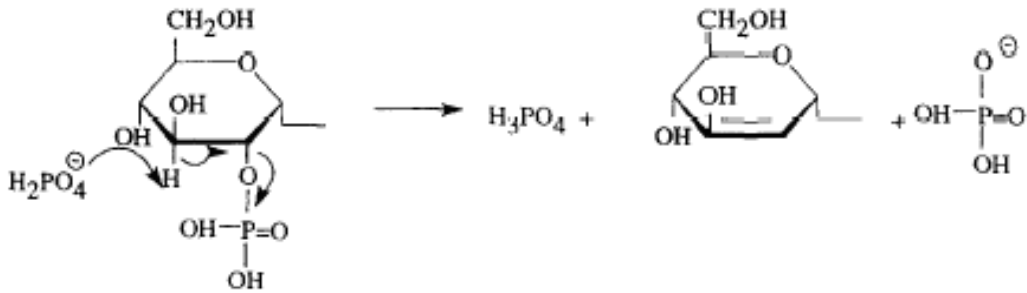
Fosforik asit, 473 K'nin altında uçucu bir madde olan levoglukosan oluşumunu engelleyerek selüloz yapısının bozulmasını önlemektedir ve kütle kaybını azaltmaktadır (Şekil 3.2).

723 K'nin altında H_3PO_4 hammadde içerisinde hacim kaplayarak termal işlem sırasında büzüşmeyi engellemekte; bunu biopolimer fragmenti ile fosfat ve polifosfat köprüleri oluşturup çapraz bağlanmalar yaparak sağlamaktadır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 : H₃PO₄ selüloz reaksiyonu ile levoglukosan oluşumu.

Yüksek sıcaklık: Karbon yapısı 723 K'den sonra H₃PO₄'ün uzaklaşması ile sıkılaşmaya başlamaktadır Şekil 3.4 623 K'den sonra mikro gözenek hacmi azalmaya başlarken 823 K'ye kadar mezogözenek hacminde görünür bir değişme olmamaktadır. 823 K'den sonra hücre duvarındaki küçülme ile birlikte mikro gözenek hacminde keskin bir azalma olmaktadır.

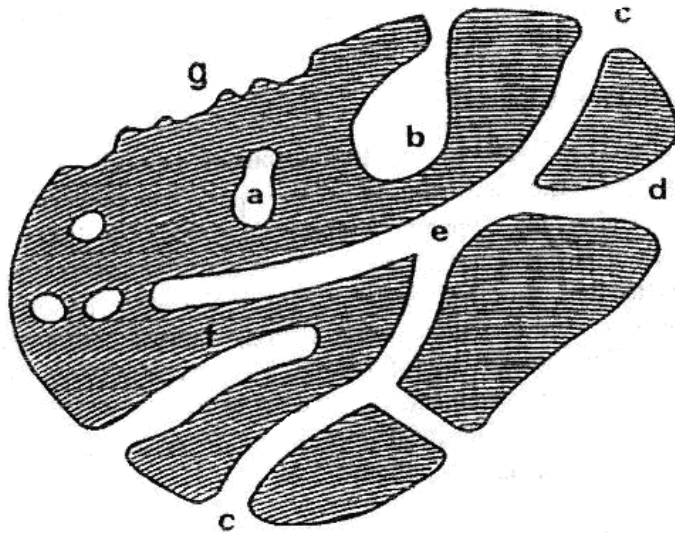


Şekil 3.4 : 723 K'nin üzerinde H₃PO₄'ün yapıdan uzaklaşması.

Benaddi ve çalışma arkadaşları [87] da H_3PO_4 aktivasyon mekanizmasını incelemişler ve aktivasyon prosesi sırasında H_3PO_4 'ün katalizör görevi olarak selülozun depolimerizasyonunu, lignoselülozik maddenin dehidrasyonunu, aromatik halkaların oluşumunu ve fosfat gruplarının eliminasyonunu sağladığını açıklamışlardır.

3.4 Karakterizasyonu

Gözenekli malzeme IUPAC [94] tarafından yapısında oyuklar, kanallar veya boşluklar bulunan herhangi bir katı malzeme olarak tanımlanmıştır. Şekil 3.5'e göre, gözenekler dış ortam akışkanına olanak verip vermemesine göre sınıflandırılabilir. Buna göre, gözenek komşularından tamamen izole olmuş bir şekilde konumlanmış ise, kapalı gözenek adı verilir (Şekil 3.5). Bu tip gözenekler yığın yoğunluğu, mekanik dayanıklılık ve ısı iletkenlik gibi makroskopik özellikleri etkiler. Bunlar akışkan akışı ve gazların adsorpsiyonu gibi süreçlerde rol oynamazlar. b, c, d, e ve f gibi dış ortam ile iletişim kurabilecek sürekli kanallara sahip gözenekler, açık gözenekler olarak adlandırılır. Bu tip gözeneklerden bir kısmı sadece 1 uçtan açık olabilir (b ve f gibi); bu tip gözeneklere kör (veya ölü uçlu) gözenekler adı verilir. Gözenekler her iki uçtan da açık olabilir (e gibi). Gözenekler şekillerine göre sınıflandırılabilir: silindirik, mürekkep şişesi şeklinde, huni veya oluklu (slit) şekillerinde olabilmektedir. Malzemenin gözenekliliği gibi gözükken bir durumda dış yüzeyin pürüzlülüğüdür (g gibi).



Şekil 3.5 : Gözenekli bir katının kesitinin şematik gösterimi.

Dubinin ve Ç.A. [95] yüksek sıcaklıklarda oksidasyon gazları ile gerçekleştirilen aktivasyon sürecinde iki aşama gözlemlenmiştir. Birincisi, makro gözenekler, mikrokristalitin kenar gruplarının kütle azalımı (burn off) ile oluşmaktadır. İkincisi, mikro gözenekler, mikrokristalit düzlemin kütle azalımı ile oluşmaktadır.

Dubinin, etkili yarıçapı 500-1000 Å'dan büyük olan gözenekleri makro gözenek olarak sınıflandırmaktadır. Aktif karbonda genellikle etkili yarıçap 5000-20000 Å arasında olan makro gözeneklerdir. Bunların yüzey alanları 0.5-2 m²/g ve özgül 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.

Dubinin'e göre geçiş gözeneklerinin yarıçapı 16-2000 Å arasındadır. Bunlar, orta büyüklükteki moleküllerin adsorpsiyonunda rol oynamaktadırlar. Özgül hacimleri 0.02-0.1 ml/g, özgül yüzey alanları 20-70 m²/g arasındadır. Ağırlıklı olarak geçiş gözenekleri içeren aktif karbonun, özgül hacmi 0.7 ml/g, özgül yüzey alanları 200-450 m²/g arasında ve etkin yarıçapları 40-200 Å arasında olabilmektedir.

Mikro gözeneklerin etkin yarıçapları 20 Å'dan daha azdır. Yaklaşık olarak özgül hacimleri 0.15-0.5 ml/g ve özgül yüzey alanları genellikle toplam yüzey alanının en az %95'ini oluşturmaktadır.

Genellikle aktif karbonlarda her üç tip gözenek yapısı bulunmaktadır. Bu bir kuraldır. Makro gözenekler dış yüzeye doğrudan açılmaktadır. Mezo gözenekler, makro gözeneklerin; mikro gözenekler de mezo gözeneklerin birer dalıdır [96].

Gözeneklilik, $\epsilon = V_p/V$ oranı ile ifade edilebilen oransal bir büyüklüktür. Bu oranın değeri görünür hacmin, V , (tanecikler arası boşlukları dışarıda bırakan) belirlenmesinde ve gözenek hacminin, V_p , hesaplanmasında kullanılan yöntemlere bağlıdır. Bazı yöntemler sadece açık olan gözeneklere girmek (bir akışkanın kullanıldığı yöntem) bazıları ise kapalı gözeneklere de (radyasyon yönteminin kullanılmasında olduğu gibi) girmek esasına göre ölçüm almaktadır. Ayrıca uygulanan yöntem yanında, yöntemde kullanılan moleküler probun boyutu da sonucu etkilemektedir. Sonuç olarak, gözeneklilik, sadece maddenin fiziksel bir özelliğini vermez, aynı zamanda bu değer belirlenmesinde kullanılan deneysel yöntemi de yansıtmaktadır.

Gözenekli bir katı malzemenin karakterize edilmesi için mevcut temel yöntemler aşağıda sıralanmıştır:

Steroloji: Kesit alınmış numunenin çeşitli şekillerde görüntü analizi esasına dayanan bir yöntemdir.

Radyasyon Scattering: X-ışını gibi yöntemler ile belirlenen yapısal özellikler bu gruba girmektedir. Kapalı ve açık gözenekler içeren malzemeler için bunların gözenekliliğe katkısı ile ilgili önemli bilgiler ortaya çıkarmaktadır.

Piknometre: Gözenekliliğin bir akışkan yer değiştirmesi esasına göre belirlendiği bir yöntemdir. Cıva porozimetresi, helyum piknometresi gibi cihazlar ile yapılan ölçümler, bu esas göre ölçüm yapmaktadır.

Gaz adsorpsiyonu: Çeşitli gözenekli katı malzemelerin karakterizasyonunda gaz adsorpsiyon yöntemi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntem, yüzey alan ve gözenek boyut dağılımı belirlenmesi işlemlerinde fiziksel adsorpsiyon esasına dayanmaktadır. Azot gazı (77 K'de) yüzey alan ve mezo gözenek boyut dağılımı için önerilen adsorplanacak gaz olmakla birlikte, mikro gözenek boyut dağılımının belirlenmesi için belirli aralıkta probe moleküllerin kullanılması gerekmektedir.

3.4.1 Gaz Adsorpsiyonu

Katı kütleler içinde hapsedilen gaz hacminden yola çıkarak gözenek hacmi hesabı hesaplanabilir; bu işte 77 K'de azot ve kripton kullanılmaktadır. Ancak daha çok tercih edilen yöntem ortam sıcaklığında buhar adsorplama ile gerçekleştirilen termogravimetrik yöntemdir.

Adsorpsiyon izotermi, katı bir malzemenin ne miktarda gazı adsorpladığını gösteren grafiklerdir. Daha iyi anlatmak amacıyla bir örnek verilmesi gerekirse, kapalı bir sistemde bulunan aktif karbon veya benzeri bir katı bir adsorban düşünülürse ortamda bulunan gaz bu malzeme tarafından adsorbe edildiğinde katının ağırlığında bir artış ve buna paralel olarak ortamdaki serbest gaz basıncında bir düşüş meydana gelecektir. İşte katı ağırlığındaki bu artıştan veya gaz basıncının anlık değerinin başlangıç denge durumuna oranının değişiminden yola çıkarak adsorpsiyon izotermi belirlenmektedir. Ancak hata oluşmaması amacıyla sistem içine konulan katının üzerinde fiziksel olarak adsorbe edilmiş herhangi bir gazın bulunmaması gerekmektedir. Bunun giderilmesi ise katının önceden ısıtılma yahut vakuma tabi

tutulması ile giderilebilir. Azot adsorpsiyonu ile yüzey alanı ve mezo-gözenek hacminin belirlenmesinden önce, fiziksel olarak adsorbe edilmiş gazları uzaklaştırmak için aşağı yukarı $1.33 \cdot 10^{-2}$ Pascal vakum uygulanmaktadır. Katı yüzeyinde tutulan gazın miktarı; ortam sıcaklığı, ortamda bulunan gazın basıncı, katının kütlesi, katı ve gazın yapısı gibi faktörlerin bir fonksiyonudur. Katı tarafından adsorbe edilen gaz miktarını n ile gösterirsek;

$$n = f(P_{\text{gaz}}, T_{\text{ortam}}, \text{gaz yapısı}, \text{katı yapısı})$$

Ortam sıcaklığı sabit olduğunda;

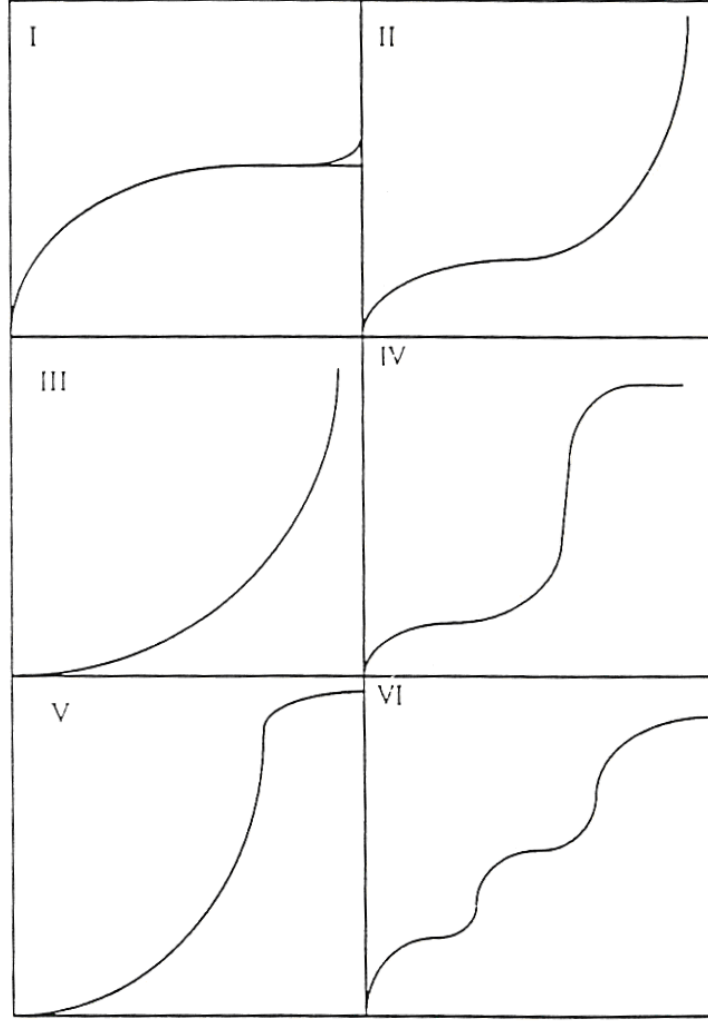
$$n = f \left[\frac{p}{p_0} \right]_{T, \text{gaz}, \text{katı}} \quad (3.1)$$

$$n = f(p) = f(p/p_0)$$

Gaz sıcaklığının kritik sıcaklığın üstünde olması durumunda yukarıdaki eşitlik kullanılarak p/p_0 değerlerine karşılık gelen gaz adsorpsiyonu miktarları hesaplanabilir ve böylelikle adsorpsiyon izotermi çizilebilir. Katılar tarafından adsorbe edilen gazlar göz önünde bulundurularak çizilen altı çeşit genel izoterm vardır.

3.4.1.1 Adsorpsiyon İzotermi

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonuna ait altı genel izoterm mevcuttur. Bunlar Şekil 3.6'da görülmektedir [4].



Şekil 3.6 : İzoterm tipleri [4].

Tip I olarak adlandırılan izoterm, en sık karşılaşılan izotermdir. Oksijen veya azot gazının aktif kömürdeki adsorpsiyonu bu tip bir adsorpsiyon izotermini göstermektedir. Tip I, oldukça fazla miktarda küçük gözeneklere sahip adsorbentler için karakteristik bir durumdur.

Tip II olarak adlandırılan izoterm, S biçimindedir. Genellikle 200 Å'dan büyük gözenekli katılarla 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 izotermi eğrisine benzer bir davranım göstermektedir. Bu tip adsorpsiyona örnek olarak, azot gazının birçok sentetik silis

jeli üzerinde ve benzenin 323 K sıcaklığında Fe₂O₃ jeli üzerinde adsorpsiyonu verilebilir. Tip II ve Tip IV, gözenekli olmayan veya görece çok büyük gözeneklere sahip adsorbentler için gözlenen izotermlerdir.

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

Tip VI izotermi, hemen hemen tekdüze bir yüzeye sahip gözenekli olmayan bir katının davranımını göstermektedir ve oldukça nadir olarak rastlanan bir durumdur.

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

3.4.1.2 Langmuir İzotermi

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılmaktadır. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, yüzeydeki kimyasal adsorplanmanın tek molekülü tabaka halinde olduğunu ve yüzeydeki dinamik denge halini göz önüne alarak, Langmuir izotermi 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 yüzey ile orantılıdır,
- Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildir.

Gaz molekülleri katıyla elastik olarak çarpışmaz, bu yüzden tekrar gaz faza dönmeden önce katı yüzeyi ile temas eder ve doğal adsorpsiyon gerçekleşir ve 3.3 eşitliği elde edilir:

$$\Phi = \frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad (3.2)$$

Bu eşitlik şu şekilde yazılabilir:

$$V = V_m \left[\frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P} \right] \quad (3.3)$$

Burada V_m , katının bütün yüzeyini kaplayan monomoleküler gaz tabakasının 273 K ve 760 mmHg basıncındaki hacmi; V , P basıncında dengeye ulaşılması durumundaki adsorplanmış gazın hacmi; b , ampirik bir sabittir.

3.5 eşitliği yeniden düzenlenecek olursa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_m} + \frac{1}{b \cdot V_m} \quad (3.4)$$

3.4.1.3 Brauner-Emmett-Teller (BET) İzotermi

Brauner, Emmett ve Teller aşağıdaki varsayımları yapmışlardır [4]:

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

Brauner, Emmett ve Teller (BET) bu varsayımlardan hareket ederek II ve IV izotermi için şu bağıntıyı bulmuşlardır:

$$\frac{p}{n_a (p/p_0)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C-1}{n_m^a C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (3.5)$$

Burada n_a , p/p_0 relatif basınç değerinde adsorplanan gaz miktarı; n_m^a , tek tabaka kaplanma kapasitesi ; C , BET sabitidir ve değeri izotermin şekline bağlıdır.

4. KÜKÜRT DİOKSİTİN AKTİF KARBONDA ADSORPSİYONU

4.1 Mekanizma

Çeşitli araştırmacılar, karbon esaslı malzemeler ile kömürün yakılması sonucu oluşan baca gazlarından SO₂'nin giderilmesi (adsorpsiyonu) konusunda çalışmalar gerçekleştirmişlerdir [94]. SO₂ giderilmesinde gerekli yüksek kalitedeki karbon adsorbanın özellikleri; hızlı adsorpsiyon kinetiği, oksijen ile düşük reaktivite, rejenerasyon sonrasında minimum aktivite kaybı, düşük basınç değişimi, yüksek mekanik mukavemet ve düşük maliyet olarak sıralanabilir [94].

SO₂ adsorpsiyonuna etki eden faktörler:

1. Ortamdaki diğer kirleticilerin konsantrasyonu
2. Gaz akış hızı
3. Gaz karışımındaki O₂ ve H₂O miktarı
4. Adsorbe edici malzemelerin özellikleri

Karbon yüzeyinde oksijen olmaması SO₂ adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır [94].

Adsorplanmış oksijen atomuyla birleşmemiş karbon atomu, daha kolay ulaşılabilen ve SO₂ adsorpsiyonuna daha reaktif olan değerlilik elektronlarına sahiptir. Bu yüzden serbest aktif karbon bölümleri SO₂ adsorpsiyonunu kontrol etmektedir.

Serbest karbon aktif bölümlerinin SO₂'yi ve O₂'yi adsorplaması paralel olarak meydana gelmektedir. Moleküler oksijen, iki serbest bölge üzerinde bir çift C-O kompleksi oluşturmak üzere ayrışır. Karbonun oksijen ile reaksiyonu, SO₂ adsorpsiyonunu engelleyen sabit C-O kompleksini oluşturur. Bir sonraki adım SO₂'nin SO₃'e oksidasyonudur. Üç reaksiyon olabilir. C- SO₂ kompleksi, C- SO₃ ve sabit C-O kompleksi oluşturmak üzere moleküler oksijenle serbest bölgelerin çevresinde doğrudan reaksiyona girebilir. SO₂ oksidasyonu, C- SO₂ kompleksinin veya SO₂'nin C-O kompleksi ile reaksiyonu sonucunda gerçekleşir ve ikisi de C- SO₃ ve bir serbest bölge oluşturur [94]:



Hartman ve Coughlin [95], SO₂'nin karbon tarafından tutulmasında önemli bir faktör olan SO₂'nin SO₃'e katalitik oksidasyonundaki kinetik hız sabitini tespit etmişlerdir. Eğer hız belirleyici adımın SO₂'nin SO₃'e katalitik oksidasyon adımı olduğu ve ilk SO₂ oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştiği düşünülürse, reaksiyonun toplam hızı şu şekilde ifade edilebilir [94]:

$$HIZ = k_2[C][C-SO_2][O_2] \quad (4.3)$$

Burada, k₂ temel hız sabitidir. Bu eşitlikteki bilinmeyenler k₂ ve [C-SO₂] kompleksinin konsantrasyonudur. Sabit durumda, mekanizmadaki her reaksiyonun hızı, hız belirleyici adımdakine eşittir ve derişim zamanla değişmemektedir.

$$\frac{d[C-SO_2]}{dt} = 0 = k_1[C][SO_2] - k_2[C][C-SO_2][O_2] \quad (4.4)$$

yukardaki eşitlik [C-SO₂] için çözülürse:

$$[C-SO_2] = 0 = \frac{k_1[C][SO_2]}{k_2[C][O_2]} = \frac{k_1[SO_2]}{k_2[O_2]} \quad (4.5)$$

Bulunan eşitliği hız eşitliğinde yerine yazarsak:

$$HIZ = k_1[C][SO_2]^n \quad (4.6)$$

Burada n, SO₂'ye bağlı reaksiyon mertebesidir.

Hız, böylece sadece serbest karbon bölgelerin konsantrasyonu ve SO₂'nin kısmi basıncının bir fonksiyonudur.

Diğer bir olasılık, SO₂'nin iki serbest bölge üzerinde ayrışmış kemisorpsiyonudur. C-SO kompleksi daha sonra moleküler oksijenle C-SO₃ oluşturmak üzere reaksiyona girmektedir:





Hız ifadesi SO₂'nin ayrışımli kemisorpsiyonu kabul edilerek çıkarılmıştır. Deneysel olarak gözlenemeyen aktif karbondaki serbest bölgeler ikinci dereceden ifade edilir.

$$HIZ = k_1[C]^2[SO_2]^n \quad (4.9)$$

Gaz fazı adsorpsiyonunda yapılan temel kabuller şunlardır [97]:

1. Aktif karbon tanecikleri küre şeklindedir ve difüzyon, yapıçap boyunca adsorpsiyon bölgelerinde gerçekleşir.
2. Knudsen difüzyonuna nazaran dış kütle konveksiyon akışı ihmal edilir.
3. Adsorpsiyon ısısı ihmal edilebilir. Adsorban tanecikleri adsorpsiyon işleminde izotermaldir.
4. Gözeneklerdeki adsorpsiyon Henry veya Freundlich denge izotermi ile gösterilebilir.
5. Gözeneklilik (ϵ) ve pürüzlülük (ζ) adsorpsiyon işlemi boyunca sabittir.
6. Adsorban yüzeyinde kimyasal reaksiyon (kemisorpsiyon) yoktur.

Knudsen difüzyon katsayısı, kinetik teoriden bulunabilmektedir [97].

$$D_k = \frac{u \cdot r}{6} \quad (4.10)$$

Burada u, adsorbant hızı; r adsorban ortalama çapıdır.

Etkin Knudsen difüzyon katsayısı ise pürüzlülük ve gözenekliliğin bir fonksiyonudur [97].

$$D_{ke} = D_k \frac{\epsilon}{\zeta} \quad (4.11)$$

Intraparticle kütle transferi (Tien 1994) şu şekilde ifade edilmektedir [97]:

$$\epsilon \frac{\partial C}{\partial \tau} + (1 - \epsilon) \frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\epsilon}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_{ke} r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad (4.12)$$

Burada C, gaz fazı adsorban konsantrasyonu; τ , zaman; C_μ , adsorbant fazın konsantrasyonu; r, adsorbanın radial koordinatıdır.

Sınır koşulları ve kabulleri uygulandığında, Henry izotermini esas alan şu intraparticle transfer eşitliğine ulaşılır:

$$C = C_0 + C_0 \frac{2R}{r\pi} \sum \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n r \pi}{R} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D \tau}{R^2}\right) \quad (4.13)$$

Burada D eş difüzyon katsayısıdır ve $\varepsilon D_{ke}/[H(1-\varepsilon)]$ denkleme eşittir, C_0 başlangıç derişimi, R tane çapı ve H ise Henry sabitidir.

Freundlich izotermini esas alan intraparticle difüzyon modeli şu şekilde ifade edilmektedir:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\varepsilon \cdot D_{ke}}{(1-\varepsilon)F_m} C^{1-m} \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \quad (4.14)$$

4.2 Etki Eden Faktörler

4.2.1 Baca Gazı Bileşimi

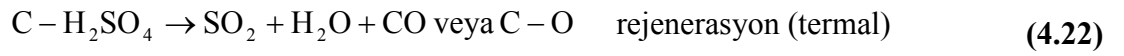
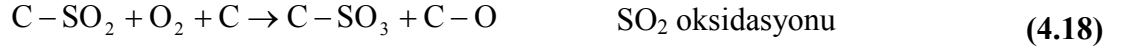
SO₂ ile karbon arasındaki O₂ ve H₂O varlığında reaksiyonu bir seri reaksiyon içermekte olup, nihai ürün olarak sülfirik asit oluşumuyla son bulmaktadır. Toplam işlemin hız belirleyici adımı SO₂'nin SO₃'e oksidasyonu adımıdır. Üç tane SO₂ oksidasyon reaksiyonu bulunmaktadır. Adsorplanan SO₂ (C - SO₂), O₂ ile veya adsorplanan oksijen (C-O kompleksi) ile reaksiyona girerek sülfür trioksit (SO₃) oluşturmakta veya SO₂ doğrudan C-O kompleksi ile reaksiyona girebilmektedir.

Genel reaksiyon şu şekildedir [94]:



SO₂ ile karbon arasındaki O₂ ve H₂O varlığında meydana gelen seri reaksiyonlar ise [94]:





olarak ifade edilmektedir.

4.2.2 Sıcaklık

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir. (Cheng and Harriott 1986) [4,95]:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = K(1 - \alpha)^n = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (4.23)$$

Burada K, adsorpsiyon prosesinin hız sabiti; n, reaksiyon mertebesi; A, frekans faktörü; E, aktivasyon enerjisi; τ , zaman; α , fraksiyonel kütle (t sürede); T, sıcaklıktır. Fraksiyonel kütle,

$$\alpha = \frac{W_f - W}{W_f - W_0} \quad (4.24)$$

eşitliği ile hesaplanır ve W, t zamandaki ağırlık; W_f , son ağırlık; W_0 , başlangıç ağırlığıdır.

4.2.3 Kükürt Dioksit Derişimi

SO₂ derişimi adsorpsiyonu etkileyen önemli etkenlerden bir tanesidir. Genellikle, adsorpsiyon süresi SO₂ derişimi arttıkça azalmaktadır çünkü SO₂ aktif karbon yüzeylerine daha hızlı difüze olmakta ve adsorpsiyon daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Düşük derişimlerde ise dış kütle transferinin etkisi daha fazla görülmekte ve adsorpsiyon daha yavaş gerçekleşmektedir [98]. Derişim arttıkça buna paralel olarak adsorplanan SO₂ miktarı da artmaktadır [99].

4.2.4 Aktif Karbon Tane Boyutu

Aktif karbon tane boyutu, SO₂ adsorpsiyonunda önemli bir etkendir. Adsorpsiyon süresi tane boyutu arttıkça artmaktadır [4]. Bunun nedeni iki parametre içerir; birincisi intraparticle hızı ve ikincisi tane hacim başına düşen dış yüzey alanıdır. Tane boyutu arttıkça, gaz film direnci ve iç difüzyon yolu artar, sonuçta kütle transferi yavaşlar. Genelde, tane ne kadar küçükse, difüzyon o kadar hızlıdır [100]. Bailey [101] ve Cheremisinoff [102], tane boyutunun hem dış kütle transferine hem de iç difüzyon hızına olumlu yönde etki ettiği gözlemlemişler ve difüzyon hızının tane çapının karesi ile orantılı olduğunu belirlemişlerdir.

4.2.5 Aktif Karbonun Fiziksel Özellikleri

SO₂ adsorpsiyonuna etki eden diğer önemli parametreler, aktif karbonun yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi özelliklerdir. Ayrıca aktif karbonun içerdiği yüzey fonksiyonel gruplar, özellikle oksijen içeren gruplar, adsorpsiyonda önemli rol oynamaktadır.

4.2.6 Aktif Karbonun Fiziksel ve Yapısal Özellikleri

Aktif Karbonun Gözenekliliği: Adsorplanan madde molekülüne benzer büyüklüğe sahip küçük gözeneklerin adsorpsiyon kuvvetlerini artırmak suretiyle adsorpsiyon potansiyelinin artışına sebep olduğu iyi bilinmektedir. SO₂'nin moleküler büyüklüğü yaklaşık 0.43 nm (LJ değişkeni $\sigma_{ff} = 0.429$ nm) olduğundan, karbon yapısında 0.8 nm'den küçük gözeneklerin varlığı bu molekülün fiziksel adsorpsiyonu için büyük önem taşımaktadır. Böyle gözeneklerin varlığının SO₂ giderimi prosesindeki önemi literatürde de vurgulanmıştır. Raymundo-Pinero ve Ç.A. [103] Dubinin-Radushkevich yöntemini kullanarak çeşitli aktif karbonlar üzerine adsorbe edilen miktarın gözenekliliğe bağlılığı üzerinde çalışmışlar ve aktif karbonların mikro gözenek hacmini CO₂ adsorpsiyonundan ve toplam gözenek hacmini N₂ adsorpsiyonundan hesaplanmışlardır. Bu araştırma için seçilen şartlar altında CO₂ sadece 0.7 nm'den küçük gözenekler tarafından tutulmaktadır. Bu ilişki yalnızca ortamda oksijen varlığında geçerlidir.

Kükürt dioksitin oksijen yokluğunda mikro-gözeneklerde tutulması ile ilgili çalışmalar Molina-Sabio ve Ç.A. [104] tarafından gerçekleştirilmiştir. CO₂, N₂ ve SO₂ kullanarak çeşitli karbonların mikro-gözenek hacmini hesaplanıp benzer sonuçlar elde edilmiştir. SO₂ kullanıldığında polar etki nedeni ile bir fark gözlemlenmiştir.

Yapısal Özelliklerinin Rolü: Fiziksel adsorpsiyon için aktif karbonun gözeneklilik etkilerinin yanısıra, yapısal özelliklerinin etkisinin önemi de söz konusudur. SO₂ asidik bir gaz olduğundan adsorpsiyon için gerekli adsorbandaki aktif kısımlar bazik karakterli olmalıdır. Bazik gruplar yüzey gruplarından [105, 106] ve N içeren gruplardan [107] gelmektedir. Oksijen içeren bazik grupların karbon yüzeyinde bulunması durumunda SO₂ adsorpsiyonunda bir artış olduğu belirlenmiştir. Bazik gruplar (pironik ve pironik benzeri tipte), kükürt dioksitin kuvvetli fiziksel adsorpsiyonuna sebep olmaktadır.

Daley ve Ç.A. [108], oksijen içeren asidik grupların SO₂ adsorpsiyonunda azalmaya sebep olduğunu, oksijen içeren bazik fonksiyonel grupların ise, 348 K'nin altındaki sıcaklıklarda SO₂ adsorpsiyonunun performansını belirgin miktarda artırdığını bulmuşlardır. SO₂'nin oksidasyonu üzerinde yüzey kimyasının etkisi ayrıca Raymundo-Pinero ve Ç.A. [103] tarafından da incelenmiştir. Ancak Daley ve Ç.A.

[108] tersine, oksijen içeren grupların yüzeyden giderilmesinin adsorpsiyon bölgelerini artırdığını bulmuşlardır.

Lisovskii ve Ç.A. [109] karbonun oksidasyonu ile adsorplanan SO₂ miktarında artış olduğunu belirlemişlerdir. Yukarıda da bahsedildiği gibi, yüzey asidik grupların SO₂ oksidasyonunda katalitik etkisinin olduğu sonucuna varmışlardır. Kawabuchi ve Ç.A. [110], aktif karbon liflerine piridin gibi bazik, azotlu bileşikler ilave edilmesi sonucunda adsorpsiyon kapasitelerinin arttığını bulmuşlardır.

Aktif karbon yüzeyinin bazikliğini artırmanın bir yolu da, azotla fonksiyonlaştırma işleminin uygulanmasıdır. Bu grupların küçük gözeneklerde bulunması adsorpsiyon veriminin daha büyük olmasını sağlamaktadır.

4.2.7 Metal İlavesi

Kükürt dioksitin aktif karbon üzerinde adsorbe edilmesinde önemli parametrelerden bir tanesi de aktif karbona ilave edilen metallerdir. Literatürde bu konuda yapılan birçok çalışma bulunmaktadır. Kullanılan metaller: vanadyum, bakır, demir, kobalt, nikel, titanyum, mangan, baryum, magnezyum ve kurşundur. İlave edilen metal oranı aktif karbonun kükürt dioksit adsorplama kapasitesini etkilemektedir ve her metal için bu oran değişmektedir. Aşağıda literatürde bu konuda yapılan çalışmalar kısaca özetlenmiştir.

Tseng ve Ç.A., baca gazı desülfürizasyonu üzerinde sıcaklık, aktif karbonun yüzey oksijen grupları, aktif karbonun tane büyüklüğü, bakır ilavesi ve SO₂ konsantrasyonu gibi parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Bakır oksit katalizörünün, SO₂'nin oksitlenmesini artırdığını ve baca gazından adsorplanması için yüksek katalitik etki sağladığını göstermişlerdir. Tane boyutunun yanı sıra metal ilavesinin de SO₂ tutma kapasitesi üzerinde belirgin bir etkisi olduğu sonucuna varmışlardır. Oksijen yüzey gruplarından ziyade eklenen metalin aktif karbonun SO₂ adsorplaması için aktif bölge oluşturduğu ve düşük sıcaklıklarda daha iyi tutma verimi sağlandığı tespit edilmiştir [111].

Yine Tseng ve Ç.A., bir diğer çalışmalarında [112] bakır, demir ve vanadyum oksit katalizörleri kullanarak baca gazından kükürt dioksit adsorpsiyonu deneyleri yürütmüşler ve metal eklemenin adsorpsiyonu katalizlediği, özellikle vanadyum ile bakırın konvansiyonel sistemlerde kullanılan Al₂O₃'ten daha etkili olduğu sonucuna varmışlardır.

Yapılan başka bir çalışmada [111] yüzey oksijen gruplarının metalin aktif karbon üzerinde homojen şekilde dağılması ve kuvveti üzerinde büyük bir rolü olduğu ifade edilmiştir. Karbon yüzeyindeki gruplar sulu metal çözeltilisiyle temas ettiğinde farklı elektrik yükleri kazanırlar ve bu da aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkiler.

Bir diğer çalışma Weng ve Ç.A. tarafından yapılmıştır [113], hindistan cevizi kabuğundan üretilmiş aktif karbon numuneleri bakır ve selenyum eklenerek katalizlenmiş ve pilot ölçekte kükürt dioksit adsorplamada kullanılmıştır. Söz konusu metallerin kükürt dioksit adsorpsiyonunu artırdığı, saptanmıştır.

Bal peteğinden elde edilen aktif karbon, Wang ve Ç.A. tarafından metal eklemek suretiyle katalizlenmiş ve desülfürizasyon kapasitesi incelenmiştir [114]. Ağırlıkça %2 oranında vanadyum eklenen aktif karbon numunesi en yüksek aktiviteyi göstermiştir. Kükürt dioksit giderimi için düşük sıcaklıkların daha uygun olduğu ortaya koyulmuş ve öğütülerek tane boyutu küçültülmüş numunenin tanecikli yapıda olan numuneye nazaran daha etkin olduğu görülmüştür.

Davini demir, nikel, kobalt, vanadyum ve mangan nitratlarının aktif karbon üzerinde SO₂ adsorpsiyonuna etkisini incelemiştir [115].

Başka bir çalışmada [116] Carabineiro ve Ç.A. tarafından Ba, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb ve V asetatları ilave edilerek, aktif karbonun 293 K sıcaklıkta SO₂ adsorpsiyonu kapasiteleri incelenmiştir. Kinetik eğrilerin ve aynı sıcaklıktaki adsorplama eğrilerinin çıkarılması amaçlanmıştır. En iyi sonuç V ve Cu'da sağlanmıştır. Aynı zamanda bu metallerin en iyi verimi sağladıkları kütleli derişim olan %4'lük konsantrasyonları için ikili kombinasyonları da denenmiştir. İkili kombinasyonun daha etkili olduğu görülmüştür.

Klinik ve Ç.A. [117] tarafından aktif karbona ağırlıkça %0.1 V (oksalik asitte çözülmüş V₂O₅), %1.7 Co (Co(NO₃)₂), %1.7 Ni (Ni(NO₃)₂), %4.7 Mn (KMnO₄) içeren sulu çözeltiler eklenmiş, SO₂ giderimi incelenmiştir. En iyi sonuç vanadyum katalizörüyle sağlanmıştır.

5. AKTİF KARBON ÜRETİMİ KARAKTERİZASYONU VE KÜKÜRT DİOKSİT ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Aktif karbon, ticari olarak çok geniş bir kullanım alanına sahip olan değerli bir üründür. Bu ürün, belirli kullanım amaçlarına bağlı olarak, fiziksel veya kimyasal yöntemlerden biriyle veya bunların birlikte uygulanması ile üretilebilmektedir. Aktif karbon üretimi konusunda yapılan çalışmaların temel amacı, seçilmiş olan hammaddeye çeşitli aktivasyon yöntemleri uygulanarak, yüzey alanı yüksek ve belirli bir adsorpsiyon özelliği gösteren uygun gözenek boyut dağılımına ve yüzey fonksiyonel gruplara sahip bir aktif karbonun üretilmesidir.

Bu çalışmanın temel hedefi, zeytin pirinasından ayrılan zeytin çekirdeklerinin hammadde olarak kullanılması durumunda, bu hammaddeye uygulanacak kimyasal aktivasyon yöntemi ile bir ürün elde edilmesi ve ürünün SO₂ adsorpsiyonunda kullanılmasıdır. Bu amaçla; farklı aktivasyon süre, sıcaklık ve aktive edici madde konsantrasyonu koşullarında aktif karbon numuneleri üretilmiş ve üretilen bu numunelerin yüzey alanı, gözenek hacim ve boyut dağılımı ve yüzey fonksiyonel grupları belirlenmiştir. Karakterize edilen numunelerin farklı adsorpsiyon koşullarında (sıcaklık, SO₂ derişimi gibi) SO₂ adsorpsiyon davranımları incelenmiştir. Ayrıca, aktif karbon numunelerine çeşitli oranlarda metal (vanadyum, bakır ve demir gibi) ilaveleri yapılmış, elde edilen bu numunelerin SO₂ adsorplama kapasiteleri belirlenmiştir.

5.1 Aktif Karbon Üretimi Amacıyla Gerçekleştirilen Deneyler

Hammadde olarak seçilen zeytin çekirdeği, Edremit ilçesindeki bir zeytinyağı fabrikasının yan ürünü olan pirinadan elde edilmiştir. Pirinanın içeriği: kırılmış zeytin çekirdeği, çekirdek üzerini kaplayan etli kısım ve zeytin zarından oluşmaktadır. Pirinadan zeytin çekirdeğinin ayrılması işlemi, bu çalışmanın öncesinde kimya yüksek mühendisi Hanife Akyıldız tarafından yüksek lisans tez çalışmaları esnasında gerçekleştirilmiştir [2]. Pirinadan zeytin çekirdeğinin ayrılması için 333 K'deki distile su içinde 4 saat süresince karıştırma işlemi uygulanmış ve

zeytinin etli kısmının su içinde dağılması sağlanmıştır. Suyun süzülmesiyle çekirdek ve kabuk kısmı kalmıştır. Kabuklar su üzerinde yüzdürülerek çekirdeklerden ayrılmıştır ve ıslak çekirdek parçaları 1 gece boyunca 373 K'de kurutulduktan sonra aktif karbon üretiminde kullanılacak hammadde elde edilmiştir.

Zeytin çekirdeğinin kısa analizi (nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon analizi) ASTM [79] standardına göre gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda (Çizelge 5.1) verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Zeytin çekirdeğinin kısa analiz sonuçları [2].

Numune	Nem, [%]	Uçucu Madde, [%]	Sabit Karbon, [%]	Kül, [%]
Zeytin çekirdeği	6.49	75.02	18.34	0.15

Zeytin çekirdeği tane boyutu dağılımı ise Çizelge 5.2'de görülmektedir.

Çizelge 5.2 : Kullanılan zeytin çekirdeği örneğinin tane boyutu dağılımı.

Tane Boyutu [mm]	% [Ağ]
> 4.00	2.97
4.00 - 3.15	18.73
3.15 - 2.00	54.98
2.00 - 1.40	14.78
1.40 - 1.00	4.36
1.00 - 0.85	1.04
0.85 - 0.60	1.69
0.60 - 0.425	0.91
0.425 - 0.25	0.17
< 0.25	0.45

5.2 Aktif Karbonunun Hazırlanışı

Zeytin çekirdeği için uygulanacak kimyasal aktivasyon işlemi, elde edilen zeytin çekirdeğinin %35'lik fosforik asit çözeltisi ile 4 saat boyunca 358K'ye ayarlanmış su banyosunda karıştırılmasıyla sağlanmıştır. H₃PO₄ çözeltisi Merck marka %85'lik orto-fosforik asitten seyreltilerek hazırlanmıştır. Her 1 g zeytin çekirdeği için 2 ml %'lik fosforik asit çözeltisi kullanılmıştır. Su banyosunda karıştırmanın ardından elde edilen siyah renkli malzeme havalandırılmalı etüvde 383 K'de 12 saat kurutulmuş ve hava almayacak şekilde kapalı bir şişeye alınmıştır.

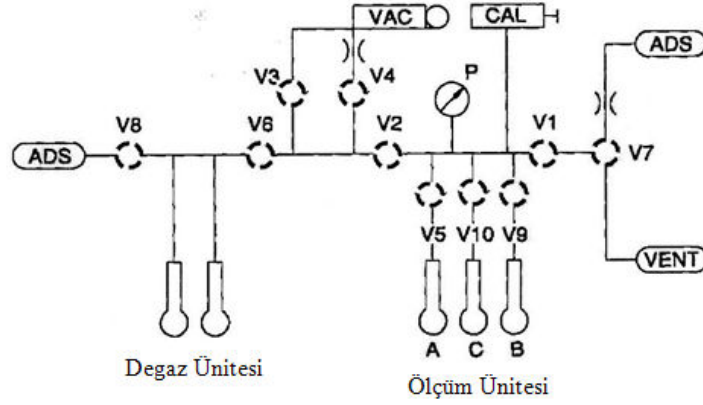
Fosforik asit emdirilmiş numune termal işleme tabi tutulmaya hazır durumdadır, termal işlem sabit yatakta gerçekleştirilmiştir. Boru fırın içine yerleştirilen cam tüp içine gaz geçişini engellemeyecek şekilde yayılan fosforik asit emdirilmiş zeytin çekirdeği 673 K'de 120 dakika tutulmuştur. Fırının 773 K'ye çıkış hızı 5 K/dk olarak ayarlanmış ve inert atmosferin sağlanması amacıyla 300 ml/dak debiyle azot gazı sisteme beslenmiştir. Bu işlem öncesinde boru fırın iç çeperindeki sıcaklık değerlerinin merkez ve ısıtma bölgesi içinde dağılımı K tipi termokupl ile ölçülmüş ve sıcaklık ayarlaması ve numunenin yerleştirileceği bölgenin uzunluğu bu ölçümlerden yola çıkılarak belirlenmiştir.

Elde edilen aktif karbondan fosforik asidin temizlenmesi için kaynar distile su süzgeç kağıdı üzerine yerleştirilen numunelerin üzerinden geçirilmiştir. Süzüntü suyunun pH değeri distile suyunkiyle aynı değere ulaşana kadar bu işleme devam edilmiş ve daha sonra aktif karbon istenen tane boyutuna getirilmiştir. Ancak tane boyutu küçültüldüğünde iç bölgeye nüfuz eden asidin tekrar yıkanması gerekmiştir. Büyük taneciklere uygulanan işlem ince taneler üzerinde de yinelenmiş, gerekli olan hallerde 353 K'ye ayarlanan su banyosu içinde distile su dolu beherlere koyulan numuneler çalkalama işlemine tabi tutulmuş ve pH değeri istenen değere ulaşana kadar beher içindeki distile su tazelenmiştir. Kükürt dioksit giderilirken iki farklı tane boyutunda numune kullanılmıştır: katalizör kullanmadan hazırlanmış aktif karbon SO₂ adsorpsiyon deneylerinde havanda öğütülmüş toz numune kullanılırken, metal eklenerek iyileştirilen numunelerde literatürde daha önce kullanılan tane boyutlarından yola çıkılarak 125-250 µm aralığı denenmiştir.

5.3 Yüzey Alanlarının ve Gözenek Yapılarının Belirlenmesi

Granül veya toz halindeki gözenekli katıların yüzey alanı, numunenin üzerinde tek tabaka moleküller halinde adsorplanan gaz miktarı ölçülerek bulunmaktadır. Elde edilen bütün numunelerin yüzey alanları, toplam gözenek ve mikro gözenek hacimleri, Quantachrome marka Nova 1200 model yüzey alan ölçüm cihazında azot ve karbondioksit gazları kullanılarak belirlenmiştir. Quantachrome marka Nova 1200 model yüzey alan ölçüm cihazına ait düzenek Şekil 5.1'de görülmektedir. Gazların adsorpsiyon işlemi şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Yaklaşık 0.1 - 0.2 gram numune, cam hücre içerisinde 473 K sıcaklığında ve 10⁻³ mmHg vakum altında 2 saat süre ile degaz işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra, adsorplanacak gazın cinsine göre, ortam

sıcaklığı ayarlanmıştır (azot gazı için 77 K ve karbondioksit gazı için 273 K). Ölçülecek gazın cinsine göre, uygun adsorpsiyon ve desorpsiyon kademelerini içeren ölçüm programı uygulanarak işlem tamamlanmıştır.



Şekil 5.1 : Yüzey alanı ölçüm cihazının şeması.

Adsorpsiyon sonucunda elde edilen p/p_0 değerlerine karşın, adsorplanan gazın miktarı n (mmol) değerlerinden yararlanılarak, Bölüm 3.4.1'de ayrıntılı bir şekilde anlatılan adsorpsiyon izotermelerini ifade eden aşağıdaki eşitlikler kullanılarak toplam yüzey alanı (m^2/g), toplam gözenek hacmi, mikro ve mezo gözenek hacimleri (cm^3/g) ile gözenek boyut dağılımları hesaplanmıştır. Toplam yüzey alanı ve gözenek hacminin belirlenmesinde 77 K'de azot gazı kullanılmıştır.

5.3.1 Yüzey Alanlarının BET Yöntemi ile Belirlenmesi

BET yöntemi, fiziksel adsorpsiyon izoterm verilerinden yüzey alan belirlenmesi işlemlerinde pratik uygulamalarda standart bir hal almıştır. n_m^a değeri belirlendikten sonra BET yöntemine göre yüzey alan, A (BET), aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$A \text{ (BET)} = n_m^a \cdot L \cdot a_m \quad (5.1)$$

Burada L , Avagadro sayısı ; a_m , adsorplanan gazın moleküler kesit alanıdır (77 K de azot için bu değer 0.162 nm^2 'dir).

Tek tabaka kaplanma değerinin (n_m^a) güvenilirliği ile ilgili olarak, izoterm diz büküm bölgesinin yeterince keskin olup olmamasına bağlı olduğu ifade edilmektedir (C değerinin ≈ 100 değerinden düşük olmaması). Çok düşük C değerleri için (<20) tek tabaka ve çoklu tabaka kaplanmasının üst üste binme durumu göstereceği ve

bunun da BET analizinin uygulanmasını şüpheli hale getireceği ifade edilmektedir [2].

5.3.2 Gözenek Yapısının Belirlenmesi

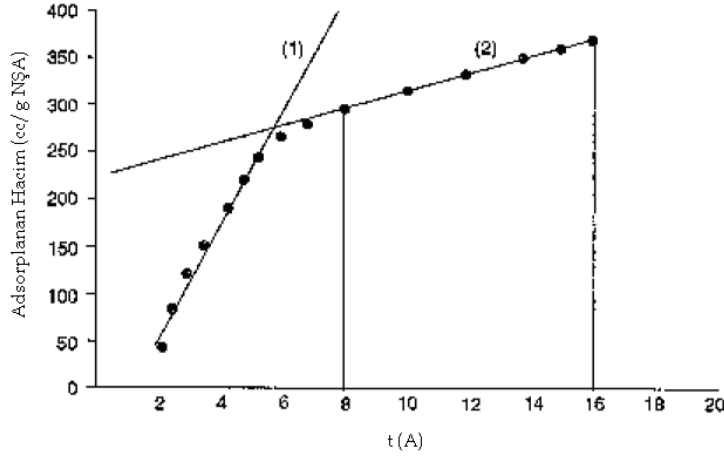
Gözenekli malzemelerin farklı gözenek yapılarına sahip olmaları ve çoğunlukla tekdüze bir gözenek yapısı göstermemeleri, mikro, mezo ve makro gözeneklerin mevcudiyeti vs. nedenlerle, katı gözenekli malzemelerin gözenek yapısının belirlenmesinde çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler; t-plot, Dubinin Radushkevich (DR) Denklemi, Dubinin Astakhov (DA) Denklemi, Horvath-Kawazoe (HK) Denklemi, Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) ve DFT yöntemleridir

5.3.2.1 t-plot Yöntemi

t-plot yöntemi, mikro ve mezo gözeneklerin bile birlikte bulunduğu katıların mikro gözenek kapasitesini (hacmini) belirlemek için kullanılacak yöntemlerden birisidir. Adsorpsiyon olayı, öncelikle mikro gözeneklerin dolduğu, sonrasında ise daha yüksek relatif basınçlarda mezo gözeneklerin dolmaya başladığı bir olaydır. Böylece tip I ve IV izotermi elde edilir.

t-plot eğrisi, her bir relatif basınç değerine karşılık gelen t istatistiksel kalınlık değerine karşılık, bu relatif basınçtaki adsorplanan gaz miktarının cm^3/g cinsinden grafik gösterimidir.

t-plot yönteminde minimum ve maksimum t kalınlık değerlerinin seçilerek gerekli analiz yapılması, elde edilen sonucun güvenilirliği bakımından oldukça önemlidir. t istatistiksel kalınlık de Boer, Halsey, Harkins ve Jura gibi yöntemlerden birisi kullanılarak hesaplanabilmektedir. Örnek bir t-plot eğrisi Şekil 5.2'de görülmektedir. Bu eğrideki 1 ile gösterilen nokta, mikro gözenekliliğin tamamen dolduğu ve mezo gözenegın dolmaya başladığı noktayı göstermektedir. t eğrisinin düz (plato) kısmındaki doğrunun Y eksenini kestiği nokta, mikro gözenek hacminin belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Şekil 5.2'de, mikro gözenek hacim hesabı için minimum ve maksimum t değerleri olarak 8 ve 16 Å değerlerinin alınmış olduğu görülmektedir.



Şekil 5.2 : Örnek bir t eğrisi çizimi.

5.3.2.2 Dubinin-Radushkevich Yöntemi

Mikro gözenek içeriğinin değerlendirilmesi, genellikle düşük basınç izoterm verilerinin uygulandığı DR eşitliği ile yapılmaktadır. Gözenek boyut dağılımı ve mikro gözenek hacminin hesaplanmasında DR eşitliğinden yararlanılmaktadır. Genel DR eşitliği şu şekilde matematiksel olarak ifade edilebilmektedir:

$$\ln W = \ln W_0 - \left(\frac{RT^2}{\beta E_0} \right) \ln^2 \left(\frac{p_0}{p} \right) \quad (5.2)$$

W_0 : toplam mikro gözenek hacmi

W : relatif basınç p/p_0 'da gözenekte adsorplanan hacim

E_0 : adsorpsiyonda karakteristik enerji

β : adsorban etki katsayısı

$\ln W - \ln^2(p/p_0)$ çizimindeki düşük p/p_0 değerlerindeki doğru bölgenin eğiminden

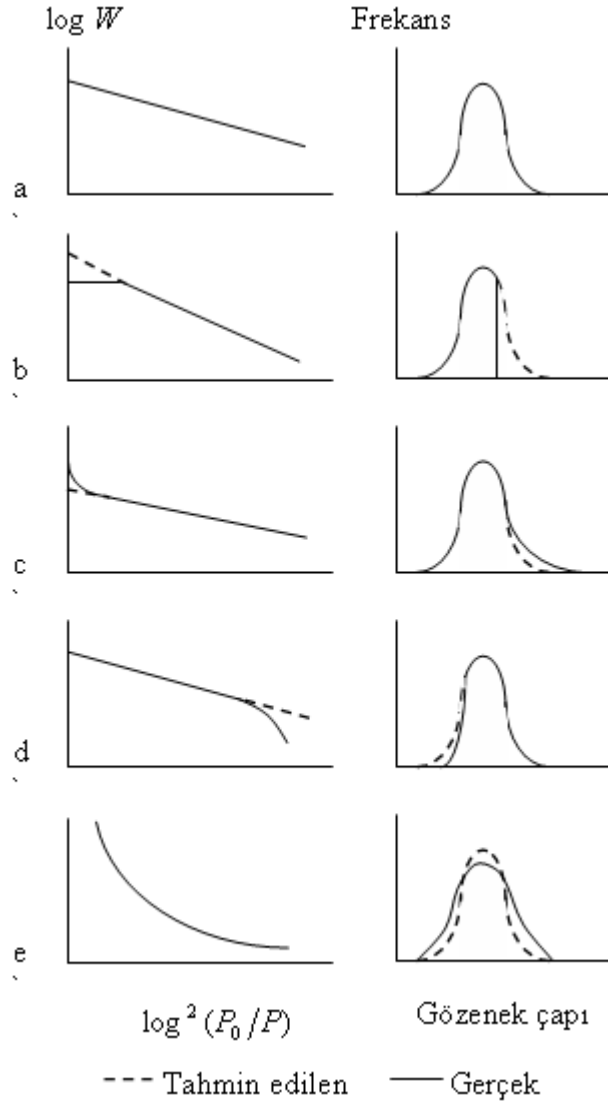
$-(R T/\beta E_0)$ değerini y eksenin kestiği nokta ise $\ln W_0$ değerini verecektir. Böylece mikro gözenek hacmi bulunmuş olur.

5.2 eşitliği, kullanılan adsorban ve adsorplanan maddenin cinsine göre Şekil 5.3'te görülen türden grafikleri verebilmektedir. Bu grafikler şu anlamlara gelmektedir:

1. Adsorpsiyon, mikro gözeneklerde sürekli bir proses şeklinde gelişim göstermektedir; gözenekler, relatif basınç 1 oluncaya kadar ($\log^2(p/p_0) = 0$) dolmaktadır. Bu süreçte, öncelikle küçük boyutlu gözenekler dolmaktadır.

2. Bu şekil, genellikle mikro gözenekli bir aktif karbon ile çalışması durumunda elde edilmektedir. DR çizimindeki başlangıçta görülen yatay düzlük ve daha sonra görülen lineer azalma durumu, ultra mikro gözeneklilik içermeyen türden karbonların mikro gözenek yapısını ifade etmektedir. Bu türden bir malzemenin gözenek boyut dağılımı incelendiğinde, basıncın ve buna karşılık gelen gözenek çapının artışına bağlı olarak, mikro gözeneklerin relatif basıncın 1 değerine ulaşmadan tamamen dolduğu görülmektedir. Gözenek boyut dağılımının genişliği kırılma noktasının konumuna bağlıdır. Kırılma noktası düşük relatif basınçlarda meydana gelir ise, gözenek boyut dağılımı buna bağlı olarak daha dar ve gözenek çapı daha küçük olacaktır.
3. Bu şekil, mikro gözenek hacminin relatif basıncın 1 olması durumuna göre hesaplanması nedeniyle, bu tip malzeme ile çalışıldığında, bulunacak mikro gözenek hacminin gerçek değerden daha büyük olacağına dikkat edilmelidir.
4. Bu şekil, mikro gözenekli karbonlarda yaygın olarak rastlanabilecek bir diğer durumu göstermektedir. DR çizimi, düşük relatif basınç değerlerinden yüksek relatif basınç değerlerine doğru bir lineerlik gösterirken belirli bir noktadan sonra sapma göstermektedir. Gözenek boyut dağılımı açısından, bu durumda, hesaplanan mikro gözenek hacmi, gerçek gözenek hacminden daha düşük olacaktır. Adsorpsiyon kapasitesini etkileyecek, gerçek ile hesaplanan gözenek hacmi arasındaki fark;
 - süper mikro gözenekliliğin dolmasından,
 - mezo gözenekliliğin dolmasından,
 - gözenekli olmayan yüzeylerde çoklu tabaka oluşumundankaynaklanabilmektedir.
5. Şekil 5.3 düşük relatif basınçlarda DR çizimindeki negatif sapmayı göstermektedir. Bu sapma, adsorbe olan molekülün, mikro gözenek yapısındaki en küçük gözenek boyutundan daha büyük olmasından kaynaklanan, aktiflenmiş difüzyon veya moleküler elek etkisinden dolayı olabilmektedir. İzotermdeki sıcaklık artışı düşük relatif basınçtaki adsorplanmayı artırabilmekte ve DR çizimini lineer hale getirebilmektedir.

6. DR çizimindeki eğrisellik, mikro gözenekliliği oluşma veya kapanma sürecinde olan karbonların kullanılması durumunda meydana gelebilmektedir. Bu tip bir izoterm, denge durumunu yansıtmamaktadır ve DR denklemi tam olarak uygulanamamaktadır.



Şekil 5.3 : DR denkleminin uygulanmasında karşılaşılabilecek adsorpsiyon durumları.

5.3.2.3 Dubinin-Astakhov Yöntemi

Bu yöntem, DR yönteminin daha genel bir durumunu göstermektedir. DR eşitliğinde; üstel terim "2" yerine "n" değeri kullanılmaktadır. "n" değeri, ilgili izoterm verileri içerisinde doğruyu en iyi şekilde veren değer olarak seçilmektedir ve genellikle 1-3 arasında değerler almaktadır. Mikro gözenek hacmi, DR yöntemindekine benzer şekilde hesaplanır.

5.3.2.4 Horvath-Kawazoe Yöntemi

G.Horvath ve K. Kawazoe, adsorpsiyon izotermi verilerinden moleküler elek karbon veya aktif karbon gibi oluklu (slit) şekle sahip gözenekli malzemelerin etkin mikro gözenek boyut dağılımı belirlemek için bir yöntem geliştirmişlerdir [2]. HK eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$\text{IRT} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = K \left(\frac{N_a A_a + N_A A_A}{\sigma^4 (1-d)} \right) \left(\frac{\sigma^4}{3(1-d/2)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(1-d/2)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d/2)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(d/2)^9} \right) \quad (5.3)$$

Burada;

RT ln(p/p₀) serbest enerji değişimi,

K: avogadro sayısı,

N_a: adsorplayıcı katı malzemenin birim alan başına atom sayısı,

N_A: adsorplanan gazın birim alanı başına molekül sayısı,

A_a ve A_A, adsorplayıcı malzeme ve adsorplanan gazın Lennard-Jones potansiyel sabitleri,

σ: bir gaz atomu ve sıfır etkileşim enerjisindeki yüzeyin nüklei arasındaki mesafesi,

l: iki tabaka nüklei arasındaki (slit açıklığı) mesafe

d: adsorplanan gaz molekülünün çapıdır.

5.3.2.5 Barrett, Joyner ve Halenda Yöntemi

Bu yöntem genellikle mezo gözenek boyut dağılımı bilgilerinin elde edilmesi amacıyla desorpsiyon izoterm verileri uygulanmaktadır. Bu yöntemin uygulanması karmaşık olup, bilgisayar çözümlene ile günümüzde gözenek boyut dağılımı elde edilmektedir. Yöntemin uygulanmasına ait ayrıntılı bilgi çeşitli kaynaklarda verilmektedir [2].

5.3.2.6 DFT Yöntemi

DFT (Density Functional Theory) yöntemi, diğer klasik yöntemlerin aksine, moleküler esaslı istatistiksel termodinamik teorisi ile adsorpsiyon izotermi sistemin mikroskopik özellikleri (akışkan-akışkan ve akışkan-katı etkileşim enerji parametreleri, gözenek boyutu, gözenek geometrisi ve sıcaklık) ile ilişkilendiren bir

yöntemdir. Bu yöntem ile ilgili ayrıntılı hesaplama bilgileri [2] no.'lu kaynakta verilmiştir. Günümüzde bu yöntem için muhtelif katı malzemeler ve çeşitli gözenek geometrileri ve çeşitli gazlar için oluşturulmuş hesaplama modelleri kullanılarak, ilgili katı malzemenin gözenek boyut dağılımı bilgisayar yazılımlar yardımıyla hesaplanabilmektedir.

5.3.3 Yüzey Fonksiyonel Gruplarının FTIR İle Belirlenmesi

Aktif karbon numunelerin içerdikleri fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla, FTIR çekimleri $650-400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında Perkin Elmer marka Spectrum One model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm işlemi, numuneler toz haline getirildikten sonra, neminin uzaklaştırılması için 373 K 'deki etüvde kurutulması işlemi takiben, peletleme işlemi yapılmaksızın gerçekleştirilmiştir. Ölçümde scan sayısı 4 alınmış ve her ölçümden önce "background" çekimi yapılmıştır. Böylece, ölçüm ortamından gelebilecek olası hatalar engellenmiştir. $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında belirlenen absorbans değerleri ve literatürde bunlara karşılık gelen gruplar tespit edilerek, numunelerin fonksiyonel grup ve değişimleri belirlenmiştir.

5.3.4 Yüzey Fonksiyonel Grupların Boehm Titrasyonu ile Belirlenmesi

Numunelerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için aynı zamanda Boehm titrasyon yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntem, denge anında asit ve bazın seçici nötralizasyonuna dayanmaktadır. Bazlar NaHCO_3 , NaCO_3 ve Na_2CO_3 'tür. Asit HCl'dir. Her 50 ml 'lik çözeltiliye 0.2 g aktif karbon numunesi konulmuştur. 72 saat 298 K 'de çalkalanıp filtre edilmiştir. 10 ml alınıp HCl veya NaOH ile titre edilmiştir. Asidik grupların NaOH ile karboksilik, laktonik ve fenolik grupların; Na_2CO_2 le karboksilik ve laktonik grupların; Na_2HO_2 ile karboksilik grupların nötralize edildiği kabul edilmektedir. Bazik gruplar ise HCl ile nötralize edilir. Boehm titrasyonu, karboksilik, lakton ve fenol gruplarının belirlenmesi ile sınırlıdır. Sonuçlar Çizelge 5.3'te verilmiştir.

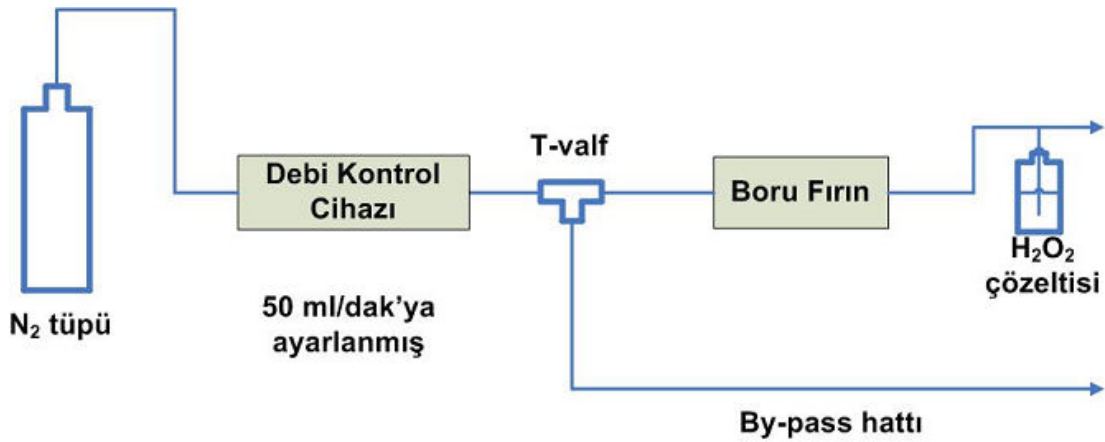
Çizelge 5.3 : Farklı koşullarda üretilmiş aktif karbon numunelerinin Boehm titrasyonu sonuçları.

Numune Kodu	Bazik Gruplar (meq/g)	Asidik Gruplar (meq/g)
AK 1 (%50 H ₃ PO ₄ , 773 K, 120 dk)	0.3651	1.1298
AK 2 (%35 H ₃ PO ₄ , 673 K, 120 dk)	0.0922	1.1944
AK 3 (%50 H ₃ PO ₄ , 773 K, 60 dk)	0.2170	1.5434
AK 1 (%35 H ₃ PO ₄ , 773 K, 60 dk)	0.5665	0.9689

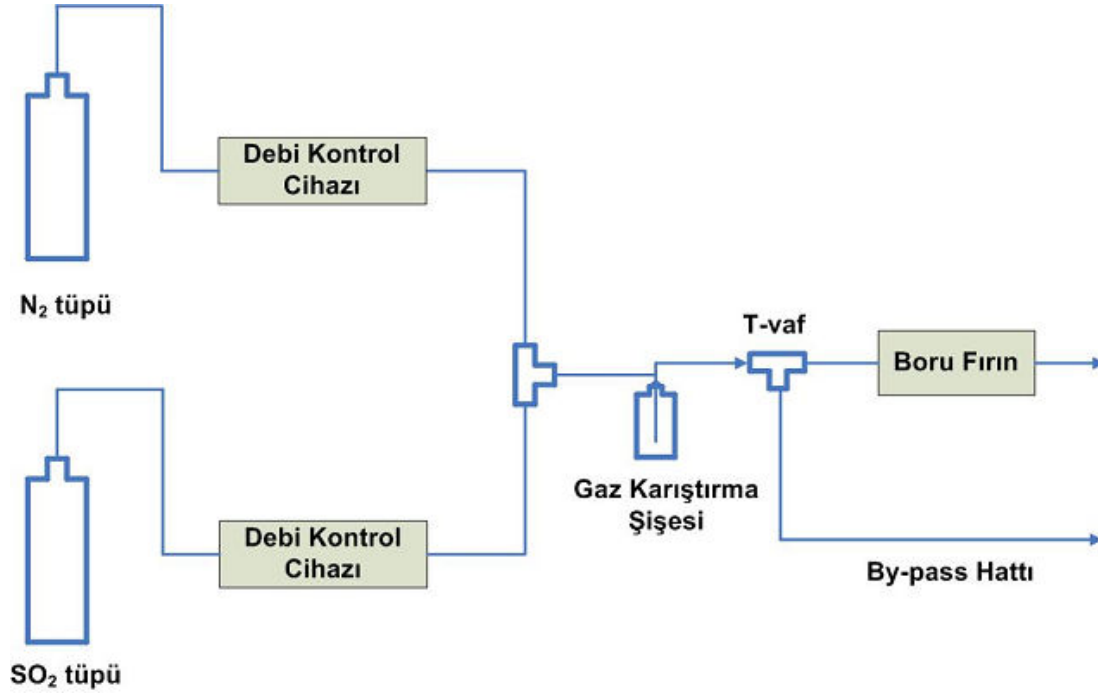
5.4 Kükürt Dioksit Adsorpsiyon Deneyleri

Aktif karbonun kükürt dioksit adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için toz haline getirilmiş (<250 mikron) numune, dikey konumlandırılmış boru fırın içine yerleştirilen cam reaktöre konulmuştur, cam reaktörün orta noktasına gaz geçişini sağlayacak gözeneklilikte, ancak aktif karbonun merkeze düzgünce yayılmasını ve orada düşmeden kalmasını sağlayacak kuvars bir disk monte edilmiştir. Kükürt dioksitin adsorpsiyon deneyleri 303, 438 ve 373 K sıcaklıklarında ve 1000, 2200 ve 5000 ppm kükürt dioksit derişimlerinde AC1 numunesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

SO₂ adsorpsiyon deneylerinde, fırın istenen adsorpsiyon sıcaklığına ayarlanmış ve numune içine yerleştirilmiştir. Kükürt dioksit gazı reaktöre beslenmeden önce 5 dakika süreyle %99 saflıkta azot gazı sistemden geçirilmiştir. 120 dakika boyunca fırın sıcaklığı ve gaz debileri sabit tutulmuştur. Gaz debilerinin ayarlanması esnasında şartların sabit tutulmasını sağlamak amacıyla fırına giren hat üzerine bir by-pass hattı eklenmiştir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4 : Adsorpsiyon sisteminin şematik gösterimi.



Şekil 5.5 : Desorpsiyon sisteminin şematik gösterimi.

Adsorpsiyon sonrasında aktif karbonun ne kadar kükürt dioksit tuttuğunu belirlemek amacıyla desorpsiyon işlemi yapılmıştır. Desorpsiyon işlemi 60 dk süresince fırının 633 K'de tutulması ve böylece aktif karbonun tuttuğu kükürt dioksitin tamamının geri bırakılması ile sağlanmıştır. Aktif karbondan desorbe olan kükürt dioksit miktarını tayin etmek amacıyla, gaz çıkış hattına yerleştirilen ve %5'lik 100 ml hidrojen peroksit çözeltisi içeren 600 ml'lik bir gaz yıkama şişesi kullanılmıştır. Reaktörden çıkan azot-kükürt dioksit gazı karışımı bu çözeltinin içinden geçirilmiş ve çıkan kükürt dioksit gazının desorpsiyon işlemi sonrasında oluşturduğu sülfürik asit miktarı titrasyonla belirlenmiştir. Çözelti içinden çekilen 3 ml'lik örnekler brom fenol mavisi indikatörü kullanılarak 0.1 N NaOH ile titre edilmiş ve sülfürik asit miktarı tespit edilerek aktif karbon tarafından tutulan kükürt dioksit miktarı hesaplanmıştır.

Farklı adsorpsiyon koşullarında gerçekleşen deneylerden elde edilen sonuçlar incelenmiş ve en uygun adsorpsiyon koşulları belirlenmiştir. Diğer aktif karbon numunelerinin SO₂ adsorpsiyon deneyleri, en uygun adsorpsiyon koşullarında (T=303 K, C=5000 ppm SO₂) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.5'te verilmiştir.

5.4.1 Metal İlaveli Aktif Karbonların Kükürt Dioksit Adsorpsiyon Deneyleri

Üretilen aktif karbon numunelerinin kükürt dioksit tutma kapasitelerini artırmak için numunelere metal ilavesi yapılmıştır. Metal olarak vanadyum, bakır ve demir kullanılmıştır. 125-250 mikron tane boyut aralığındaki aktif karbon numunelerine farklı oranlarda metal ilave edilmiştir.

Metal ekleme işleminde Merck marka $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve V_2O_5 kimyasalları kullanılmıştır. Bakır ve demir nitrat çözeltileri su ile hazırlanırken, vanadyum pentaoksit çözeltisi oksalik asit ile hazırlanmıştır. Demir nitrat+su+aktif karbon ve bakır nitrat+su+aktif karbon karışımları doğrudan 343 K sıcaklıktaki karıştırılmalı su banyosunda impregnasyon işlemine tabi tutulmuştur. Vanadyum penta oksit ile oksalik asit ise aktif karbon eklenmeden, karışımın rengi berrak açık kahveden maviye dönene kadar su banyosunda ısıtılmıştır. Ardından üzerine aktif karbon ilave edilmiş ve karıştırma işlemine devam edilmiştir. Gözenek hacmi doldurma yöntemine (pore volume impregnation method) göre karıştırma işlemi sıvı fazın tamamı buharlaşana kadar sürdürülmüştür. Elde edilen aktif karbon-metal karışımlarına ise metal nitratların metal oksitlere dönüşmesi için kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Kalsinasyon işlemi 673 K'ye ayarlanmış fırın içine seramik kayıkçıklarla yerleştirilen metal-aktif karbon karışımlarının azot atmosferinde 4 saat kalmasıyla gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra reaktörden çıkarılmadan oda sıcaklığına inert gaz atmosferinde soğutulan numuneler adsorpsiyon-desorpsiyon işlemlerinde kullanılmaya hazır hale gelmiştir. Adsorpsiyon işlemi daha önce belirlenen optimum adsorpsiyon koşullarına göre gerçekleştirilmiştir ($T = 303 \text{ K}$, $C = 5000 \text{ ppm SO}_2$).

5.5 Sonuçlar ve Değerlendirme

Hammadde olarak zeytin çekirdeği, aktive edici madde olarak H_3PO_4 kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretilen aktif karbonun SO_2 adsorpsiyon davranımı incelenmiş, aktif karbonun yüzey alanı ve gözenekliliğinin, aktivasyon süreçlerinde meydana gelen fonksiyonel grupların, adsorpsiyon koşulları olan sıcaklık, başlangıç SO_2 derişimi ve metal ilavesinin adsorpsiyonu nasıl etkilediği belirlenmeye çalışılmıştır.

5.5.1 Aktif Karbon Üretimi Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Farklı kimyasal aktivasyon koşullarında üretilen aktif karbon numunelerinin karakterizasyonu için, BET yüzey alanı ölçülmüş, toplam gözenek hacmi, mikro gözenek hacmi ve ortalama gözenek yarıçapının belirlenmesi için çeşitli yöntemler kullanılmış (t-plot, Dubinin Radushkevich (DR) Denklemi, Dubinin Astakhov (DA) Denklemi, Horvath-Kawazoe (HK) Denklemi, Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) ve DFT Yöntemleri) ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4'te verilmiştir. Çizelge 5.4 incelendiğinde, aktif karbonların BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, mikro gözenek hacmi ve ortalama gözenek yarıçaplarının kimyasal aktivasyon koşullarına bağlı olarak değiştiği görülmektedir.

Lignoselülozik malzemelerin H_3PO_4 kullanılarak aktivasyonunda, kullanılan aktive edici maddenin derişiminin, oluşan aktif karbon malzemesinin yüzey gözenek boyut ve dağılımını, derişik H_3PO_4 çözeltisinde daha yoğun miktarda polifosfat yapıların olması ve bu yapıların gözenek genişliğini artırmak yönünde lignoselülozik malzemeler ile etkileşime girdikleri çeşitli çalışmacılar tarafından ifade edilmektedir [86,118]. Ancak H_3PO_4 belli bir değerin üzerine çıktığında, gözenek gelişiminin değişmediği hatta azaldığı; yapının da mikro gözeneklilikten mezo gözenekliliğe doğru genişlediği tespit edilmiştir. Çalışmamızda, fosforik asit miktarının % 35 den % 50 ye çıkarılması, aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanlarının ve mikro gözenek hacimlerini artmasına neden olmuştur. BET yüzey alana en fazla katkı da mikro gözenekler tarafından sağlanmaktadır.

Çizelge 5.4 : Farklı aktivasyon koşullarında hazırlanmış aktif karbon numunelerinin BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, mikrogözenek hacmi ve ortalama gözenek yarıçapı değerleri.

Numune (Aktivasyon Koşulları)	Ort. Gözenek Çapı (Å)	BET		t-plot		DR		HK		Toplam gözenek Hacmi@ $P/P_0=0.95$ (cc/g)	Mezo Gözenek Hacmi $=V_t - V_{mikro}$ (DR, $p/p_0 < 0.2$) (cc/g)
		Yüzey Alanı (m ² /g)	Yüzey Alanı (m ² /g)	Mikro Gözenek Hacmi (cc/g)	Mikro Yüzey Alanı (m ² /g)	Mikro Yüzey Alanı (m ² /g)	Mikro Gözenek Hacmi (cc/g)	Mikro Gözenek Hacmi (cc/g)			
AK1 (%50 H ₃ PO ₄ , 773 K, 120 dk)	13.31	1456	1342	0.7172	1751	0.624	0.5924	0.9019	0.2779		
AK2 (%35 H ₃ PO ₄ , 673 K, 120 dk)	13.34	1202	1181	0.5667	1563	0.557	0.5095	0.6034	0.0460		
AK3 (%50 H ₃ PO ₄ , 773 K, 60 dk)	13.35	1068	1026	0.5251	1196	0.426	0.4403	0.4403	0.1632		
AK4 (%50 H ₃ PO ₄ , 673 K, 120 dk)	12.11	1478	1421	0.7500	1764	0.656	0.5963	0.9050	0.2790		

Aktive edilen ortam sıcaklığı, aktif karbon gözenek gelişimini etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. 673 K ve 773 K'de gerçekleştirilen aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonların yüzey alanları ve gözenek hacimleri karşılaştırıldıklarında, 673 K'de üretilen aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek hacminin diğer sıcaklıkta üretilen aktif karbona göre daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Benzer durum literatürde verilen çalışmalarda da gözlenmiştir [2,86]. Bunun nedeni, 673 K değerinden sonra gözeneklilik yapısında bir büzülme meydana geldiğini ile açıklanmaktadır.

Aktive edilen ortam sıcaklığında kalma süresi, aktif karbon gözenek gelişimini etkileyen bir diğer önemli faktördür. 60 ve 120 dakikada gerçekleşen aktivasyon sonucu elde edilen numunelerin yüzey alanları ve gözenek hacimleri karşılaştırıldıklarında, 120 dakika sonrasında elde edilen numunelerin yüzey alanları ve gözenek hacimlerinin daha büyük olduğu görülmüştür. Süre artışına bağlı olarak meydana gelen gözenek hacim artışı, zamana bağlı olarak gözenek miktarının ve gözenek yapısının genişlemesi ve daha sonrada oluşan gözeneklerin belirli bir süreden sonra bu gelişimini tamamlayıp, ilave süre ile gözeneklerde çökmeler olması ve/veya ölü gözenekler oluşacak şekilde bağlantı kanallarının kapanması nedeniyle gözlenebilmektedir.

Azot atmosferinde gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde sıcaklık, SO₂ derişimi, aktif karbon fiziksel ve yapısal özellikleri ile metal ilavesinin SO₂ adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Sıcaklık ve SO₂ derişiminin adsorpsiyona etkisini belirlemek için, AK1 kodlu numunesi kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiş, elde edilen sonuçlar değerlendirilerek en uygun adsorpsiyon koşulları belirlenmiştir. AK1 numunesi dışındaki diğer numuneler için adsorpsiyon en uygun koşullarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon sonuçları Çizelge 5.5'te verilmiştir. Farklı aktivasyon koşullarında üretilmiş ve metal ilavesi yapılmış aktif karbon numunelerinin SO₂ adsorplama kapasitelerinin 86.9-848.85 mg SO₂/g AK aralığında değiştiği çizelgeden görülmektedir.

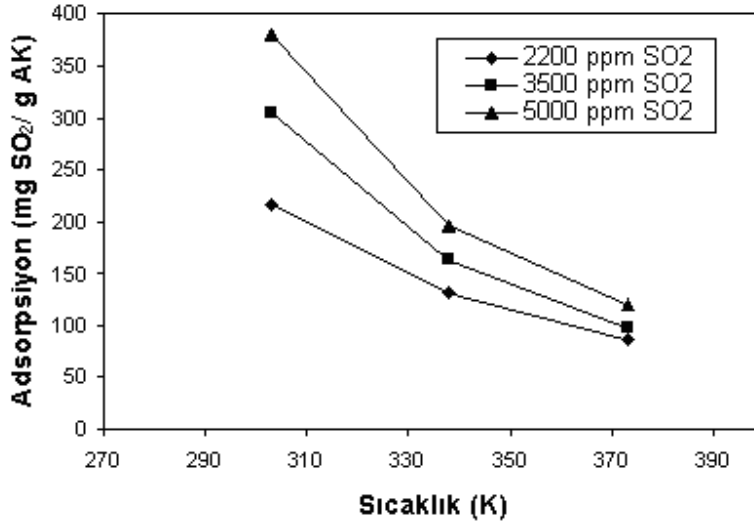
Çizelge 5.5 : Aktif karbon numunelerinin farklı koşullar altında adsorpladığı SO₂ miktarları.

Numune	Adsorpsiyon Koşulları		Adsorpsiyon Miktarı (mg SO ₂ /g)
	SO ₂ Konsantrasyonu (ppm)	Sıcaklık (°C)	
AK1	2200	30	217.24
	2200	65	130.35
	2200	100	86.9
	3500	30	304.14
	3500	65	162.93
	3500	100	97.76
	5000	30	380.17
	5000	65	195.52
	5000	100	119.48
AK2	5000	30	358.45
AK3	5000	30	325.86
AK4	5000	30	382.25
AK4-0.5V	5000	30	384.383
AK4-0.75V	5000	30	389.72
AK4-1V	5000	30	528.53
AK4-2V	5000	30	848.85
AK4-4V	5000	30	485.82
AK4-0.5Cu	5000	30	395.06
AK4-0.75Cu	5000	30	421.75
AK4-1Cu	5000	30	827.49
AK4-2Cu	5000	30	389.72
AK4-4Cu	5000	30	400.4
AK4-0.5Fe	5000	30	416.415
AK4-1Fe	5000	30	405.74
AK4-2Fe	5000	30	419.62
AK4-4Fe	5000	30	453.79
AK4-5Fe	5000	30	411.08
AK4-4Fe-1Cu	5000	30	656.65
AK4-4Fe-2V	5000	30	763.43
AK4-1Cu-2V	5000	30	912.91

5.5.1.1 Sıcaklık Etkisi

SO₂ adsorpsiyonuna etki eden en önemli etkenlerden bir tanesi sıcaklıktır. Sıcaklığın SO₂ adsorpsiyonuna etkisini belirlemek amacıyla AK 1 numunesi kullanılmış ve adsorpsiyon 303 K, 338 K ve 373 K sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Deneyle SO₂ derişimleri 2200 ppm, 3500 ppm ve 5000 ppm olarak seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.6'da ve Çizelge 5.5'te verilmiştir. Şekil 5.6 incelendiğinde, adsorpsiyon sıcaklığı

artıkça adsorplanan SO₂ miktarının azaldığı görülmektedir. Özellikle yüksek SO₂ derişimlerinde bu azalma daha belirgindir. Örneğin, 2200 ppm SO₂ derişimi için, 303 K, 338 K ve 373 K sıcaklıklarda adsorplanan miktarlar sırasıyla 217.24 mg SO₂/ g AK, 130.35 mg SO₂/ g AK ve 86.9 mg SO₂/ g AK iken, 5000 ppm SO₂ derişimi için bu değerler 380.17 mg SO₂/ g AK, 195.52 mg SO₂/ g AK ve 119,48 mg SO₂/ g AK olarak bulunmuştur. Literatürde yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar gözlenmiştir. Bunun nedeni, adsorpsiyon boyunca SO₂ moleküllerinin kinetik enerjilerini kaybetmeleri ve böylece adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleşmesidir [4, 97]. Dolayısıyla, adsorpsiyon sıcaklığı ne kadar yüksekse, adsorplanan miktar o kadar düşmektedir.

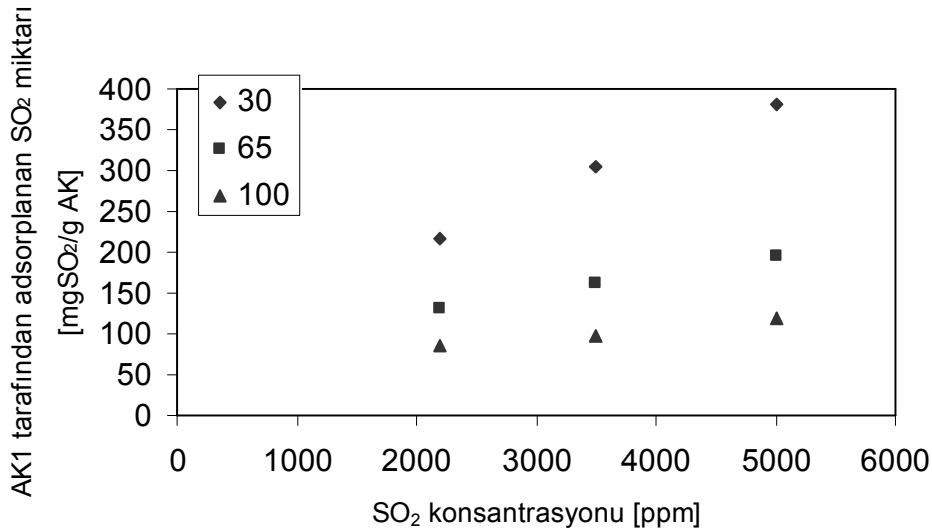


Şekil 5.6 : Aktif karbon numunelerinin SO₂ tutma kapasiteleri üzerinde sıcaklığın etkisi.

5.5.1.2 SO₂ Derişimi Etkisi

SO₂ adsorpsiyonunu etkileyen bir diğer etken SO₂ derişimidir. AK1 numunesinin, 1750 ppm, 3100 ppm ve 4800 ppm SO₂ derişimlerinde ve 303 K, 338 K ve 373 K sıcaklıklarında elde edilen adsorpsiyon sonuçları Şekil 5.7'de görülmektedir. Şekil 5.7 incelendiğinde düşük derişimde adsorplanan SO₂ miktarı diğer derişimlerde adsorplananlara göre daha düşüktür. 303 K'de ve 5200 ppm SO₂ derişiminde AK1 numunesinde adsorplanan SO₂ miktarı 380.17 mg SO₂/g AK iken, aynı sıcaklıkta 2200 ppm SO₂ derişiminde 217.24 mg SO₂/g AK değerine düşmektedir. 338 K ve 373 K'de gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde de benzer durum gözlenmiştir. Derişim arttıkça adsorpsiyon miktarı artmakta, özellikle 3100 ppm'nin üzerindeki derişimlerde

adsorplanan miktarlar arasında büyük farklılıklar bulunmaktadır. 3500 ppm SO₂ derişiminde ve 303 K, 338 K, 373 K de elde edilen adsorpsiyon değerleri; sırasıyla 314.14 mg SO₂/g AK, 162.93 mg SO₂/g AK ve 97.76 mg SO₂/g AK iken, 5000 ppm SO₂ derişiminde ve aynı sıcaklıklard, 380.17 mg SO₂/g AK, 195.52 mg SO₂/g AK ve 119.48 mg SO₂/g AK olarak bulunmuştur. Derişim arttıkça SO₂'nin difüzyon hızı artmakta ve aktif karbondaki gözenekli kısımların içine kolayca difüze olup o bölgelerde daha fazla adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Genellikle, adsorpsiyon süresi de SO₂ derişimi arttıkça azalmaktadır. Bunun sebebi, SO₂ aktif karbon yüzeylerine daha hızlı difüze olmakta ve adsorpsiyon daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Düşük derişimlerde ise dış kütle transferinin etkisi daha fazla görülmekte ve adsorpsiyon daha yavaş gerçekleşmektedir [98].



Şekil 5.7 : SO₂ adsorpsiyonu ile SO₂ derişimi arasındaki ilişki.

5.5.1.3 Aktif Karbonun Fiziksel Özelliklerinin Etkisi

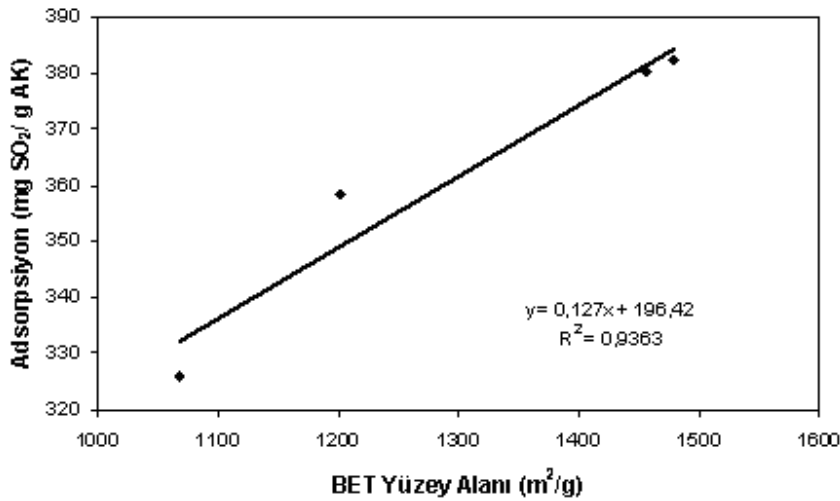
SO₂ adsorpsiyonuna etki eden diğer önemli parametreler, aktif karbonun yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi özelliklerdir. Ayrıca aktif karbonun içerdiiği yüzey fonksiyonel gruplar, özellikle oksijen içeren gruplar, adsorpsiyonda önemli rol oynamaktadır. Yapısal ve fonksiyonel özelliklerin birleşik etkisi aktif karbon numunelerinin SO₂ adsorpsiyonunu etkilemektedir.

Adsorplanan madde molekülüne benzer büyüklüğe sahip küçük gözeneklerin adsorpsiyon kuvvetlerini artırmak suretiyle adsorpsiyon potansiyelinin artışına sebep

olduğu iyi bilinmektedir. SO₂'nin moleküler büyüklüğü yaklaşık 0.43 nm (LJ değişkeni $\sigma_{ff} = 0.429$ nm) olduğundan, karbon yapısında 0.8 nm'den küçük gözeneklerin varlığı bu molekülün fiziksel adsorpsiyonu için büyük önem taşımaktadır. Böyle gözeneklerin varlığının SO₂ giderimi prosesindeki önemi literatürde de vurgulanmıştır [103].

Fosforik asit kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilmiş aktif karbon numunelerin gözenek yapısal özellikleri Çizelge 5.4'te, SO₂ adsorpsiyon değerleri ise Çizelge 5.5'te görülmektedir. Kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretilen aktif karbonlar genellikle mikro gözenek yapısına sahiptirler ve gaz adsorpsiyon uygulamalarında kullanılmaktadırlar.

Aktif karbon için önemli bir özellik, sahip olduğu yüzey alanıdır. Genel olarak adsorpsiyon kapasitesi, numunelerin yüzey alanı arttıkça artmaktadır [119]. Şekil 5.8, SO₂ adsorpsiyonu ile BET yüzey alanı değerleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir.



Şekil 5.8 : Değişik yöntemlerle üretilen aktif karbon numunelerinin SO₂ adsorplama kapasiteleri ile BET yüzey alanları arasındaki ilişki.

Şekil 5.8 incelendiğinde, aktif karbon numunelerinin yüzey alanı arttıkça adsorpladıkları SO₂ miktarının da arttığı ve aralarında doğrusal bir ilişkinin olduğu açıkça görülmektedir. Aktif karbon numunelerinin yüzey alanları ile SO₂ adsorplama kapasiteleri arasındaki ilişki aşağıdaki ampirik eşitlik ile ifade edilebilmektedir ve eşitliğin korelasyon katsayısı 0.94'tür.

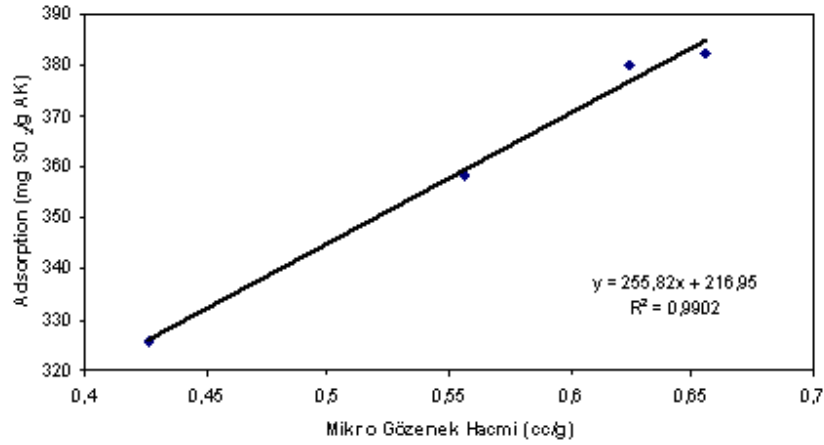
$$A = 0.127 \cdot SA + 196.42 \quad (5.4)$$

A: Adsorpsiyon (mg SO₂/g AK)

SA: Yüzey alanı (m²/g)

Gaz adsorpsiyonunda, özellikle mikro gözenek hacminin önemli etkisi vardır [120]. Aktif karbon numunelerinin mikro gözenek hacimleri ile SO₂ adsorpsiyon miktarları arasındaki ilişki Şekil 5.9'da verilmiştir. Mikro gözenek hacmi ile SO₂ adsorpsiyon miktarı arasında doğrusal ilişki görülmektedir ve aşağıdaki ampirik eşitlik ile ifade edilebilmektedir. Eşitliğin korelasyon katsayısı 0.99'dur.

$$A = 255.82 \cdot SA + 216.95 \quad (5.5)$$



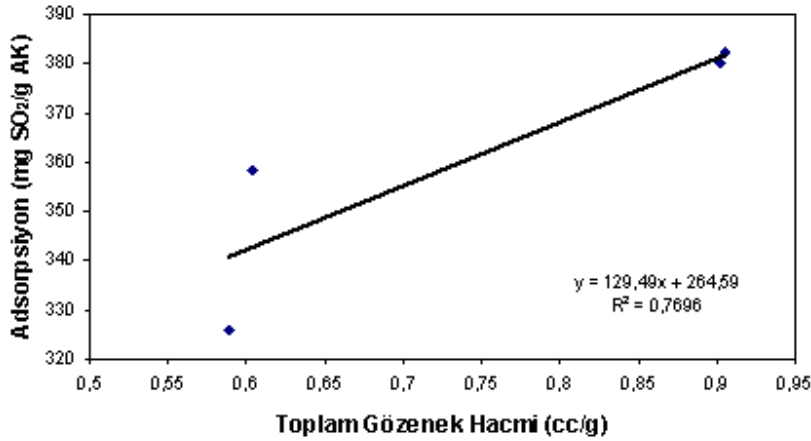
Şekil 5.9 : Değişik yöntemlerle üretilen aktif karbon numunelerinin SO₂ adsorplama kapasiteleri ile mikro gözenek hacimleri arasındaki ilişki.

Aktif karbon numunelerinin yüzey alanları ve mikro gözenek hacimleri ile SO₂ adsorplama kapasiteleri karşılaştırıldıklarında, en önemli etkinin mikro gözenek hacminden kaynaklandığı, ancak BET yüzey alanlarının da mikro gözenek hacmi kadar önemli etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

Aktif karbon numunelerinin toplam gözenek hacimlerinin SO₂ adsorplama kapasitelerini ne şekilde etkilediği de incelenmiştir. Şekil 5.10'da toplam gözenek hacmi ile SO₂ adsorplama kapasitesi arasındaki ilişki görülmektedir. Şekil incelendiğinde; toplam gözenek hacminin SO₂ adsorpsiyonunu etkilediği (R²=0.77), ancak aktif karbon

numunelerin mikro gözenek hacminin adsorpsiyonda daha önemli olduğu açıkça görülmektedir.

Belirgin mezo gözenek hacmine sahip AK1 ve AK4 numuneleri, belirgin bir adsorplama miktarına sahiptir. Ancak, mezo gözenek hacmi ile adsorplama miktarı arasında bir ilişki gözlemlenmemiştir.



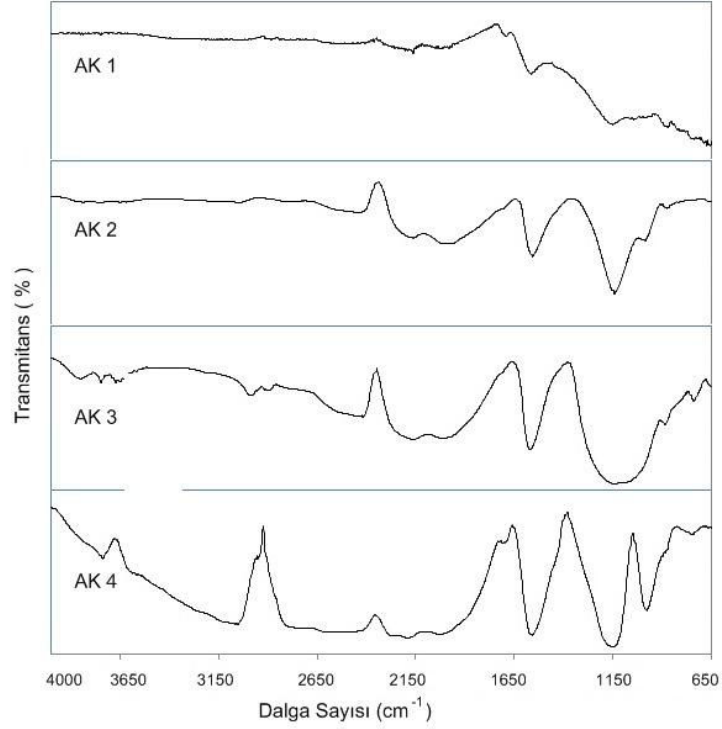
Şekil 5.10 : Değişik yöntemlerle üretilen aktif karbon numunelerinin SO₂ adsorplama kapasiteleri ile toplam gözenek hacimleri arasındaki ilişki.

5.5.1.4 Aktif Karbonun Yapısal Özelliklerinin Etkisi

Adsorpsiyon kapasitesi sadece adsorbanın yapısal gözenek dağılımı ile değil, aynı zamanda yüzeyin kimyasal yapısı ile de ilişkilidir. Bunun nedeni, yüzeydeki etkileşim gücünü ve adsorpsiyon kapasitesini etkileyen eşlenmemiş elektron, tamamen doymamış değerlilik ve/veya yüzey gruplarından kaynaklanmaktadır. SO₂ asidik bir gaz olduğundan adsorpsiyon için gerekli adsorbandaki aktif kısımlar bazik karakterli olmalıdır. Bazik gruplar yüzey gruplarından [105, 106] ve N içeren gruplardan [107] gelmektedir. Oksijen içeren bazik grupların karbon yüzeyinde bulunması durumunda SO₂ adsorpsiyonunda bir artış olduğu belirlenmiştir. Bazik gruplar (pironik ve pironik benzeri tipte), kükürt dioksitin kuvvetli fiziksel adsorpsiyonuna sebep olmaktadır.

Numunelerin fonksiyonel grupları FTIR ve Boehm titrasyonu ile bulunmuştur. Aktif karbon numunelerinin FTIR spektrumları Şekil 5.11'de ve Boehm titrasyonu sonuçları Çizelge 5.3'te verilmiştir. Numuneler 900-1900 cm⁻¹ aralığında temel band vermektedir. Bu bandlar -C-O ve -O-H yapılarını içeren alkol, fenol ve karboksilik gruplardan

kaynaklanmaktadır [121]. AK4 numunesi 2700-3000 cm^{-1} bölgesinde kuvvetli pik (CH, CH_2 ve CH_3 alifatik) vermektedir. Literatürde [122], 1540-1800 cm^{-1} bandları C=O yapısı olup karbonil, karboksilik asit ve lakton grupları, 1000-1400 cm^{-1} bandı C-O ve O-H yapısı olup fenol ve karboksilik asit gruplarını gösterdiği belirtilmektedir.



Şekil 5.11 : Aktif karbon numunelerinin FTIR spektrumları.

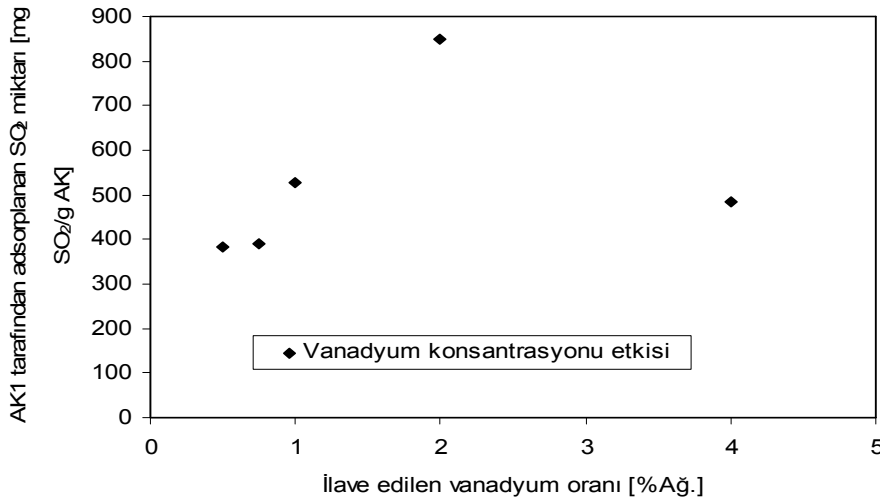
Numunelerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için aynı zamanda Boehm titrasyon yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntem, denge anında asit ve bazın seçici nötralizasyonuna dayanmaktadır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Boehm titrasyon sonuçlarına göre, farklı kimyasal aktivasyon koşullarında üretilen aktif karbon numunelerin bazik içerikleri de farklıdır. Numunelerin bazik içerikleri incelendiğinde; en yüksekten düşüğe göre AK4, AK1, AK3, AK2 şeklinde sıralandıkları görülmektedir. Bazik içeriği yüksek numunelerin SO_2 adsorpsiyon kapasiteleri de yüksektir (Çizelge 5.3, Çizelge 5.5). Bunun sebebi, SO_2 asidik bir gaz olduğundan adsorpsiyon için gerekli aktif karbondaki aktif kısımların bazik karakterli olması ile açıklanabilir.

5.5.1.5 Aktif Karbona İlave Edilen Metallerin Etkisi

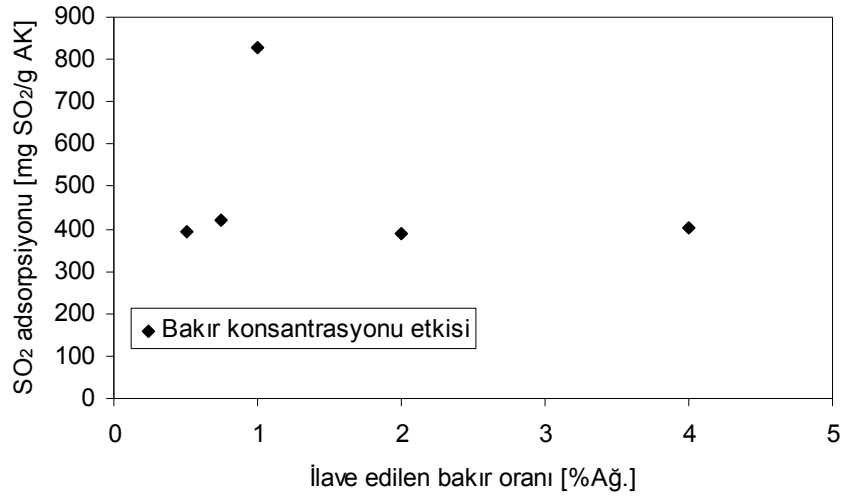
Kükürt dioksit adsorpsiyonuna etki eden önemli parametrelerden birisi de aktif karbonun içerdiği metallere dir. Yaygın olarak kullanılan metaller; vanadyum (V), bakır (Cu), demir (Fe), nikel (Ni), titanyum (Ti), mangan (Mn), baryum (Ba), kurşun (Pb), kobalt (Co) ve magnezyum (Mg)'dir. Literatürde bu konuda yapılan çalışmalar incelendiğinde eklenen metal miktarlarının ağırlıkça %0.1-10 metal/AK aralığında değiştiği belirlenmiştir. Tez çalışması kapsamında AK4 numunesine vanadyum bakır ve demir metalleri ilave edilmiştir.

Aktif karbon numunelerine ağırlıkça %0.5, %0.75, %1, %2 ve %4 oranlarında vanadyum ilave edilmiş ve elde edilen numunelerin kükürt dioksit adsorpsiyon sonuçları Çizelge 5.5 ve Şekil 5.12'de verilmiştir. Şekil 5.12 incelendiğinde, vanadyum ilavesinin SO₂ adsorpsiyonuna etkisi açıkça görülmektedir. İlave edilen vanadyum miktarı arttıkça kükürt dioksit adsorplama kapasitesi artarken, %2 metal ilavesinde adsorplama kapasitesi maksimuma ulaşmakta, %2'den sonra ise adsorpsiyon kapasitesinde düşme olmaktadır.



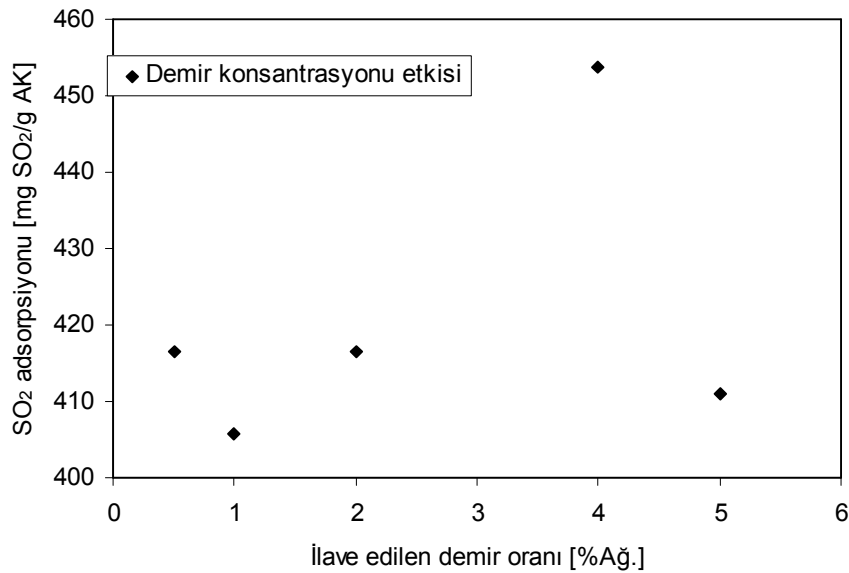
Şekil 5.12 : Vanadyum ilavesinin SO₂ adsorpsiyonuna etkisi.

Bakır, AK4 numunesine %0.5, %0.75, %1, %2 ve %4 oranlarında ilave edilmiş ve elde edilen numunelerin kükürt dioksit adsorplama kapasiteleri Şekil 5.13'te verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi %1 bakır ilavesinde en yüksek adsorplama kapasitesine ulaşılırken, %4 bakır ilavesinde adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir.



Şekil 5.13 : Bakır ilavesinin SO₂ adsorpsiyonuna etkisi.

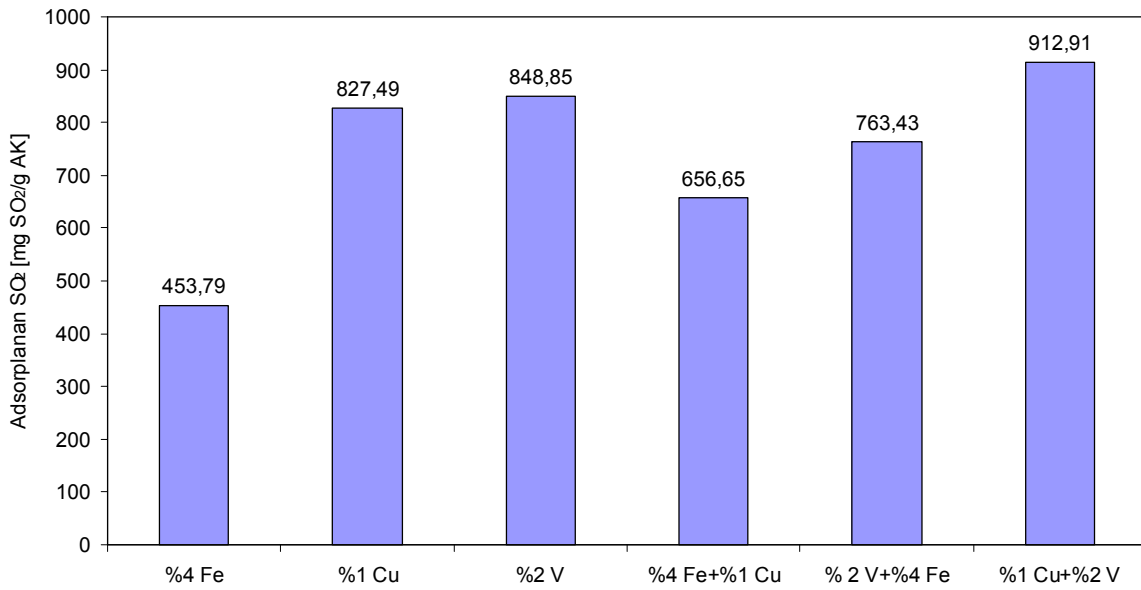
Demir ise AK4 numunesine ağırlıkça %0.5, %1, %2, %4 ve %5 oranlarında ilave edilmiş ve elde edilen numunelerin kükürt dioksit adsorplama kapasiteleri Şekil 5.14'te verilmiştir. Şekil 4.14 incelendiğinde, ağırlıkça %4 oranında eklenen demirin en iyi adsorpsiyon sonucunu verdiği görülmektedir, %5 metal ilavesinde ise kükürt dioksit adsorpsiyon kapasitesinde düşüş gözlenmektedir.



Şekil 5.14 : Demir ilavesinin SO₂ adsorpsiyonuna etkisi.

Kükürt dioksit adsorpsiyonunda her üç metal ilavesi için de (Şekil 5.12, Şekil 5.13, Şekil 5.14) farklı optimum değerler söz konusudur. Bu optimum değerler her metalin sahip

olduğu farklı katalitik etkiden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte iki metalin aynı anda eklendiği durumlarda SO₂ adsorpsiyonunun çok fazla artmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.15). İkili olarak ve ayrı ayrı eklenen metallerin kükürt dioksit adsorpsiyon sonuçları incelendiğinde en iyi sonucun vanadyum ve bakırın beraber kullanıldığı numune ile sağlandığı tespit edilmiştir. Ancak vanadyum ve bakırın birlikte yaptığı etkinin, vanadyumun tek başına yaptığı etkiyi kayda değer miktarda artırmadığı belirlenmiştir. Bununla beraber ilave edilen metal miktarlarının SO₂ adsorpsiyonunda belirgin etkisi olmakla birlikte, mühendislik hesaplamalarında bu metallerin maliyeti de göz önünde bulundurulmalıdır. Maliyet açısından değerlendirildiğinde, optimum metal miktarının düşük olması prosesin uygulanabilirliği açısından avantaj sağlamaktadır. Bu sebeple vanadyum ve bakırın birarada kullanılmasından ziyade vanadyumun tek başına kullanılması ekonomik anlamda daha uygulanabilir bir çözüm gibi görünmektedir.



Şekil 5.15 : Metallerin birlikte ilavesinin SO₂ adsorpsiyonuna etkisi.

6. SONUÇ

Zeytin çekirdeğinden fosforik asit kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemine göre üretilen aktif karbonların SO₂ adsorpsiyon davranımlarının incelendiği bu çalışmanın genel sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. Zeytin çekirdeğinden fosforik asit kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretilen aktif karbonlar gaz adsorpsiyonunda kullanılacak özelliklere sahiptir.
2. Aktif karbonların BET yüzey alanı, mikrogözenek yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, mikro gözenek hacmi ve ortalama gözenek yarıçapları kimyasal aktivasyon koşullarına bağlı olarak değişmektedir.
3. Farklı aktivasyon koşullarında üretilmiş ve metal ilavesi yapılmış aktif karbon numunelerinin SO₂ adsorplama kapasitelerinin 86.9-848.85 mg SO₂/g AK aralığında değişmektedir.
4. SO₂ adsorpsiyonuna etki eden en önemli etkenlerden bir tanesi sıcaklıktır. Adsorpsiyon sıcaklığı arttıkça aktif karbonda dsorplanan SO₂ miktarı azalmaktadır.
5. SO₂ adsorpsiyonunu etkileyen bir diğer etken SO₂ derişimidir. SO₂ derişimi arttıkça aktif karbonda adsorplanan SO₂ miktarı da artmaktadır.
6. SO₂ adsorpsiyonuna etki eden diğer önemli parametreler, aktif karbonun yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi özelliklerdir. Ayrıca aktif karbonun içerdiği yüzey fonksiyonel gruplar, özellikle oksijen içeren gruplar, adsorpsiyonda önemli rol oynamaktadır.
7. Aktif karbon numunelerinin yüzey alanı arttıkça adsorpladıkları SO₂ miktarının da arttığı ve aralarında doğrusal bir ilişkinin olduğu tespit edilmiştir.
8. Gaz adsorpsiyonunda, özellikle mikro gözenek hacminin önemli etkisi vardır. Aktif karbon numunelerinin mikro gözenek hacmi ile SO₂ adsorpsiyon miktarı arasında doğrusal ilişki olduğu belirlenmiş ve ampirik bir eşitlik ile ifade edilmiştir.

9. Aktif karbon toplam gözenek hacminin SO₂ adsorpsiyonunu etkilediği, ancak aktif karbon numunelerin mikro gözenek hacminin adsorpsiyonda daha önemli olduğu tespit edilmiştir.
10. Aktif karbon mezo gözenek hacmi ile adsorpsiyon kapasitesi arasında bir ilişki gözlemlenmemiştir.
11. Aktif karbon numunelerin içerdiği bazik gruplar arttıkça, SO₂ adsorpsiyon kapasitelerinin de arttığı tespit edilmiştir.
12. Kükürt dioksit adsorpsiyonuna etki eden önemli parametrelerden birisi de aktif karbonun içerdiği metallerdir. Vanadyum bakır ve demir metallerinin ilavesinin, aktif karbonun SO₂ tutma kapasitesi üzerinde belirgin etkisi olduğu gözlemlenmiştir.
13. Kükürt dioksit adsorpsiyonunda eklenen metallerinin miktarlarının önemli olduğu belirlenmiş, vanadyum için en uygun ekleme oranının %2, bakır için %1, demir için ise bu değerlerin %4 olduğu saptanmıştır.
14. Her metal için en uygun ekleme oranları göz önünde bulundurularak ikili metal ilaveleri yapılmış, en iyi adsorpsiyon sonucunun %2 V+%1 Cu içeren aktif karbon numunesiyle sağlandığı %4 Fe+%2 V ve %1 Cu+%4 Fe içeren aktif karbon numunelerinin de bunu sırasıyla izlediği belirlenmiştir.
15. Vanadyum ve bakırın birarada kullanılmasından ziyade vanadyumun tek başına kullanılmasının ekonomik olarak daha uygulanabilir bir çözüm olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] IUPAC, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997. Compendium of Chemical Terminology, the Gold Book, second edition.
- [2] **Akyıldız, H.**, 2007. H_3PO_4 aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [3] **Jagtoyen M, D.F.**, 1998. Activated Carbons From Yellow Poplar and White Oak By H_3PO_4 Activation, Carbon, 36, 1085 1097.
- [4] **Guo, J.**, 2000. Adsorption of sulfur dioxide onto activated carbons prepared from oil-palm shells impregnated with potassium hydroxide, *Journal of chemical technology and biotechnology*, 11, 971 976.
- [5] **Committee, T.N.**, 2007. Energy Report, Technical report, World Energy Council, Ankara.
- [6] **SLACK A.V., H.G.**, 1975. Sulphur Dioxide Removal from Waste Gases, Noyes Data Corp., Park Ridge, NS, 2. baskı.
- [7] 1986. Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği, Technical report, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü.
- [8] **K., F.**, 1986. Flue Gas Desulfurization by Spray Drier Absorption A Flexible and Worldwide Application Technology, NIRO Atomizer China Enviro.
- [9] **BOSCAK V., S.A.**, 1981. Flue Gas Desulphurization for Industrial and Commercial Boiler, 3th Annual Symp. on Industrial Coal Utilization, Tennessee.
- [10] **L.A., M.**, 1979. Lime System Scrubs SO_2 Yields Gypsum, Power, **123**, 65 70.
- [11] **A., M.**, 1987. Hava Kirliliğinin ve Kontrolünün Esasları, *Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları*, 1 290.
- [12] 1984, The Evaluation and Status of Flue Gas Desulfurization Systems, EPRI Report CS-3322.
- [13] **A., S.**, 1972. Flue Gas Scrubbing with Limestone Slurry, *JAPCA*, **22**, 172 176.

- [14] **GLEASON R.J., H.F.**, 1972. Limestone Wet Scrubbing of Sulfur Dioxide from Power Generation Flue Gas for High and Low Sulfur Fuels, *Ad. in Chem. Series*, **127**, 153 160.
- [15] **SLACK A.N., FALKENBERRY H.L., H.R.**, 1972. Sulfur Oxide Removal from Waste Gases, *JAPCA*, **22**, 159 166.
- [16] **ROCHELLE G.T., K.C.**, 1978. Alternatives for Stack Gas Desulfurization by Throwaway Scrubbing, *CEP*, February, 65 70.
- [17] **BURNETT T.A., W.W.**, 1982. Conceptual Design and Economics of an Improved Magnesium Oxide Flue Gas Desulphurization Process, *ACS Symp. Series*, **188**, 381 415.
- [18] **J.A., V.**, 1982. The Limestone dual Alkali Process for Flue Gas, *ACS Symp. Series*, **188**, 325 349.
- [19] **CHANG J.C.S., K.N.**, 1984. SO_2 Removal by Limestone Dual Alkali, *Environmental Progress*, **3**, 267 274.
- [20] **DOĞU G., ERCAN Y., D.A.U.M.**, 1991. Baca Gazı Desülfürizasyon Proseslerinin Genel Değerlendirilmesi, *Yanma ve Hava Kirliliği Kont. I. Ulus. Semp.*, Haziran, 228 254.
- [21] **A., D.**, 1987. Türkiye' nin Enerji Yapısı ve Hava Kirliliği, **A.D. ve Y. Ercan**, editor, Uluslararası Yanmadan Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Kontrolü Sempozyumu Bildiri Kitabı, Ankara, pp. 197 235.
- [22] **R.L., S.**, 1990. Simultane trockene Schwefeldioxidsorption und Katalytische Stickoxid: Reduction in einem Wirbelschicht Reaktor, *Dissertation, Fakultät für Chemie der Technischen Universität Karlsruhe, BRD*, 178.
- [23] **SCHROD M., SEMEL J., S.R.**, 1985. Processes for Lowering NO_x Emissions in Flue Gas, *Chem. Ing. Tech.*, **57**, 717 727.
- [24] **Mc INNES R., V.W.M.**, 1990. Cleaning up NO_x Emissions, *Chem. Engineering*, **4**, 130 135.
- [25] **D., M.K.**, 1986. Wellman-Lord Regenerative Flue Gas Desulphurization, *Technical Report*, **2752**, 5 16.
- [26] **Farrington J., B.**, 1980. Citrate Solution Absorbs SO_2 , *Chem. Eng.*, **87**, 88 95.
- [27] **WALKER R.J., Wildman D.J., G.S.**, 1983. Evaluation of Some Regenerable Sulphur Dioxide Absorbents for Flue Gas Desulphurization, *JAPCA*, **33**, 1061 1067.

- [28] **B., B.**, 1987. Air Pollution Control Technology, Elsevier Pub., Amsterdam, pp. 248 250.
- [29] **ABRAMS J.Z., H.J.**, 1988. New Seawater-based Flue Gas Desulfurization Process, *Proc. Am. Power Conference*.
- [30] **ABRAMS J.Z., ZACZEK S.S., B.A.A.L.H.J.**, 1988. Use of Seawater in Flue Gas Desulphurization, *JAPCA*, **38**, 969 975.
- [31] **KARLSSON H.T., Klingspor J., L.M.B.I.**, 1983. Activated Wet-Dry Scrubbing of SO_2 , *JAPCA*, **33**, 23 28.
- [32] **STROMBERG A.M., K.H.**, 1988. Limestone Based Spray Dry Scrubbing of SO_2 , *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 2095 2102.
- [33] **DOĞU G., ÖLMEZ G., D.T.**, 1991. Püskürtmeli Kurutucuda Kükürt Dioksit Tutulması, Yanma ve Hava Kirliliği Kont. I. Ulus. Semp., pp. 296 307.
- [34] **UÇAR Ç., DOĞU G., D.A.E.Y.G.G.**, 1990. Trona Based Scrubbing of SO_2 in a Spray Drier, 5th Mediterranean Congress on Chemical Engineering, Barcelona, Spain, pp. 296 307.
- [35] **ERSOY-Meriçboyu A., KÜÇÜKBAYRAK S., Y.S.**, 1993. Sulphation Capacities of Natural Turkish Limestones and Dolomites, *Environ. Tech.*, **14**, 787 794.
- [36] **T., D.**, 1981. The Importance of Pore Structure and Diffusion in the Kinetics of Gas-Solid Non-Catalytic Reactions: Reaction of Calcined Limestone with SO_2 , *Chem. Eng. J.*, **21**, 213 222.
- [37] **A.E., P.**, 1969. Sulphur Oxide Capacity of Limestones, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **48**, 855 858.
- [38] **J.L., S.**, 1981. Dry Scrubbing for Flue Gas Desulphurization, *CEP*, **April**, 37 42.
- [39] **T., D.**, 1986. Yanma Sırasında Oluğan Kükürt Dioksitin Kireçtaşı ve Aktif Soda ile Tutulması, *Çevre*, **1**, 1 8.
- [40] **T., D.**, 1984. Effect of Pore Structure on the Mechanism of SO_2 Sorption on Activated Soda, *Frontiers in Chemical Reaction Eng.*, 152 162.
- [41] **SAMUEL E.A., FURLONG D.A., B.T.**, 1981. SO_2 Removal Using-Dry Sodium Compounds, *AIChE Symposium Series*, **77**, 54 57.
- [42] **GENCO J.M., ROSENBERG H.S., A.M.R.E.D.J.**, 1975. The Use of Nahcolite Ore and Bag Filters for Sulfur Dioxide Emission Control, *JAPCA*, **25**, 1244 1253.

- [43] **GOLDEN P.E., B.R.**, 1985. EPRI Research on Management of Wastes from SO_2 Control Processes, Proceedings of the Ninth Symp. on Flue Gas Desulphurization, Cincinnati, Ohio.
- [44] **FORSYTHE R.C., K.R.**, 1985. Hydrate Addition at Low Temperature: SO_2 Removal in Conjunction with a Baghouse, Proceedings of the Second Annual Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, PA.
- [45] **M., M.E.**, 1985. Status of Dry Sorbent Injection SO_2 Control, Proceedings of Joint Symposium on Stationary Combustion NO_x Control, Boston, MA.
- [46] **HOOPER R.G., BLAND V., P.F.M.M.R.R.**, 1985. Pilot Evaluation of Combined Particulate and SO_2 Removal Using a Fabric Filter System, Proceedings of the 9th Symposium on Flue Gas Desulphurization, Cincinnati, OH.
- [47] **YOON H., THEODERE F.W., B.F.K.B.C.W.**, 1986. Low Capital Cost, Retrofit SO_2 Control Technologies for High Sulfur Coal Applications, Proceedings of the 79th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, Minneapolis, MN.
- [48] **YOON H., STOUFFER M.R., R.W.S.R.**, 1985. Laboratory and Field Development of Coolside SO_2 Abatement Technology, Proceedings of the Second Annual Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, PA.
- [49] 1985, Coolside SO_2 Abatement Technology, Consolidation Coal Company.
- [50] **Diffenbach R.A., Hilterman M.J., F.E.B.H.H.S.**, 1991. Characterization of Calcium Oxide-Fly Ash Sorbents for SO_2 Removal, *Thermochimica Acta*, **189**, 1-24.
- [51] **ABRAMS J.Z., Sherwin R.M., D.G.**, 1985. Partial FGD by Confined Zone Dispersion of Pressure Hydrated Lime, Proceedings of the Coal Technology 85 Conference, Pittsburgh, PA.
- [52] **Corp., B.**, 1987. Proceedings of the Coal Utilization and Environmental Control Contractor's Review Meeting, Pittsburgh, PA.
- [53] **Statnick R.M., BURKE F.P., K.B.M.D.Y.H.**, 1987. Status of Flue Gas Sorbent Injection Technologies, Proceedings of the Fourth Annual Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, PA.
- [54] **N.Z., S.**, 1985. In-Duct Application of Dry Flue Gas Desulfurization of Sulfur Emissions, Proceedings of the Second Annual Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, PA.

- [55] **Martinelli R., MURPHY K., P.H.**, 1987. In-Duct Scrubbing Moderate SO_2 Removal for Existing Power Plants, Proceedings of the Pasific Coast Electrical Association Annual Engineering and Operating Conference, Irvine, CA.
- [56] **SPARKS L.E., PLAKS N., R.G.V.R.**, 1985. Investigation of Combined Particulate and SO_2 Using ESOX, Proceedings of the 9th Symposium on Flue Gas Desulphurization, Cincinnati, OH.
- [57] **W.H., P.**, 1985. Technologies for Controlling Pollutants from Coal Combustion, Proceedings of the Chem. Coal Technology Conference, Arlington.
- [58] **Jozewicz W., R.G.**, 1986. Fly Ash Recycle in Dry Scrubbing, *Environmental Progress*, **5(4)**, 219 224.
- [59] **Cunill F., Izquierdo J.F., M.J.T.J.Q.J.**, 1991. Influence of Different Additives on the Reaction Between Hydrated Lime and Sulfur Dioxide, *Environmental Progress*, **10(4)**, 273 277.
- [60] **Jozewicz W., CHANG J.C.S., S.C.B.T.**, 1988. Characterization of Advanced Sorbents for Dry SO_2 Control, *Reactivity Solids*, **6**, 243 262.
- [61] **YOON H., STOUFFER M.R., R.W.W.J.B.F.**, 1988. Pilot Process Variable Study of Coolside Desulfurization, *Environmental Progress*, **7(2)**, 104 111.
- [62] **REED G.D., Davis W.T., P.R.**, 1984. Analysis of Coal Fly Ash Properties of Importance to Sulfur Dioxide Reactivity Potential, *Environmental Science and Technology*, **8**, 548 552.
- [63] **Jozewicz W., CHANG J.C.S., S.C.B.T.**, 1988. Silica-Enhanced Sorbents for Dry Injection Removal of SO_2 from Flue Gas, *JAPCA*, **38(8)**, 1027 1034.
- [64] **Harrison B., Diwell A.F., W.M.**, 1985. Controlling Nitrogen Oxide Emissions from Industrial Sources, *Platinum Metals Rev.*, **29**, 50.
- [65] **C.J., Y.**, 1976. Evaluation Environmental Impacts of Stack Gas Desulphurization Process, *Environmental Science and Technology*, **10**, 54 58.
- [66] **S., K.**, 1991. Azot Oksitlerinin İki ve Üç Fazlı Sistemlerde Fiziksel ve Kimyasal Yolla Giderilmesi ve Giderme Yöntemlerinin Karşılaştırılması, Ph.D. Thesis, Anadolu Univ. Müh. Mim. Fak. Kimya Müh. Böl., p. 189.
- [67] **BOSCH H., J.F.**, 1988. Catalytic Reduction of Nitrogen Oxide-A Review on the Fundamentals and Technology, *Catalysis Today*, **2**, 372.
- [68] **GLEASON R.J., H.D.**, 1985. High Efficiency NO_x and SO_x Removal by Electron Beam, volume October.

- [69] **S., S.**, 1993. Electron Beam Treatment Reduces SO_2 and NO_x in Coal Combustion Flue Gas, *Colliery Guardian*, **November**.
- [70] **BAUMANN W., CHERDRON W., J.S.L.W.P.H.W.H.S.H.**, 1985. Simultaneous Desulphurization and Denitrification by the Electron Beam Method, *KIK-Nachr. FRG*, **17**, 171.
- [71] **U., N.**, 1984. Regenerative Rauchgasentschwefelung nach dem Wellman-Lord-Verfahren, *VDI-Berichte*, **495**.
- [72] **KUSAKABE K., KAWAMURA H., K.H.M.S.**, 1990. Effect of SO_2 on Coke Catalysed Reduction of NO by Ammonia, *Fuel*, **69(7)**, 917 919.
- [73] **KUSAKABE K., Kashima M., M.S.K.Y.**, 1988. Rate of Reduction of Nitric Oxide with Ammonia on Coke Catalysts Activated with Sulphuric Acid, *Fuel*, **67(5)**, 714 718.
- [74] **Fujitsu H., Mochida I., V.T.P.G.A.D.**, 1993. The Influence of Modifications to the Surface Groups of Brown Coal Chars on their Flue Gas Cleaning Ability, *Fuel*, **72**, 109 113.
- [75] ASTM-American Society for Testing and Materials, D4607-94 (Reapproved 2004), Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon.
- [76] ASTM-American Society for Testing and Materials, D2854-96 (Reapproved 2004), Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon.
- [77] ASTM-American Society for Testing and Materials, D2862-96 (Reapproved 2004), Standard Test Method for Particle Size Distribution of Granular Activated Carbon.
- [78] ASTM-American Society for Testing and Materials, D3802-79 (Reapproved 2004), Standard Test Method for Ball-Pan Hardness of Activated Carbon.
- [79] ASTM-American Society for Testing and Materials, D2866-94 (Reapproved 2004), Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon.
- [80] ASTM-American Society for Testing and Materials, D3467-04, Standard Test Method for Carbon Tetrachloride Activity of Activated Carbon.
- [81] **Rodriguez-Reinoso F., M.S.M.**, 2004. Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **241**, 15 25.

- [82] **Küçükgül, E.**, 2004. Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, **6**, 41 56.
- [83] **Hayashi J. I., Kazehaya A., M.K.W.A.**, 2000. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, *Carbon*, **38**, 1873 1878.
- [84] **Budinova T., Ekinçi E., Y.F.G.A.B.E.M.V.G.M.**, 2006. Characterization and application of activated carbon produced by H_3PO_4 and water vapor activation, *Fuel Processing Technology*, **87**, 899 905.
- [85] **Girgis B. S., Attia A.A., F.N.A.**, 2007. Modification in Adsorption Characteristics of Activated Carbon Produced by H_3PO_4 under Flowing Gases, *Colloids and Surfaces*, **299**, 79 87.
- [86] **Fierro V., Torne-Fernandez V., C.A.**, 2006. Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterisation, *Microporous and Mesoporous Materials*, **92**, 243 250.
- [87] **Bennaddi H., Legras D., R.J.N.B.F.**, 1998. Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood by phosphoric acid, *Carbon*, **36**, 306 309.
- [88] **K., L.W.**, 2001. Production of activated carbon from acorns and olive seeds, *Biomass and Bioenergy*, **20**, 57 62.
- [89] **Baquero M.C., Giraldo L., M.J.C.S.G.F.M.A.A.T.J.M.D.**, 2003. Activated carbons pyrolysis of bean husks in presence of phosphoric acid, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **70**, 779 784.
- [90] **Corcho-Corral B., Olivares-Martin M., F.G.C.G.S.V.M.G.A.**, 2005. Preparation and characterisation of activated carbon from vine shoots by H_3PO_4 -Chemical activation, *Applied Surface Science*, **252**, 5961 5966.
- [91] **S., K.D.**, 2004. Activated Carbon From Peach Stones Using Phosphoric Acid Activation at Medium Temperatures, *Journal of Environmental Science And Health*, **39**, 1301 1318.
- [92] **Gomez-Serrano V., Cuerda-Correa E.M., F.G.M.A.F.M.M.G.A.**, 2005. Preparation of activated carbons from chestnut wood by phosphoric acid-chemical activation: Study of microporosity and fractal dimension, *Materials Letters*, **59**, 846 853.
- [93] **Diaz-Diaz M.A., Gomez-Serrano V., F.G.C.C.C.E.M.G.A.**, 2004. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of woods, *Applied Surface Science*, **238**, 309 313.

- [94] **A.A., L. and J.A., D.**, 1997. Mechanism of SO_2 Removal by Carbon, *Energy and Fuels*, **11**, 284 291.
- [95] **Hartman M., C.**, 1972. Oxidation of SO_2 in a trickle-bed reactor packed with carbon, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 867 880.
- [96] **P.N., C. and F., E.**, 1978. Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science Publishers, Inc., New York.
- [97] **Lua, A.C. and Guo, J.**, 2001. Adsorption of Sulfur Dioxide on Activated Carbon from Oil-Palm Waste, *Journal of Environmental Engineering*, **127**, 895 901.
- [98] **Chattopadhyaya G., Macdonald D.G., B.N.M.J.D.A.**, 2006. Adsorptive removal of sulfur dioxide by Saskatchewan lignite and its derivatives, *Fuel*, **85**, 1803 1810.
- [99] **J., G. and A.C., L.**, 2002. Microporous Activated Carbons Prepared from Palm Shell by Thermal Activation and Their Application to Sulfur Dioxide Adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, **251**, 242 247.
- [100] **J., G. and A.C., L.**, 2003. Adsorption of sulphur dioxide onto activated carbon prepared from oil-palm shells with and without pre-impregnation, *Separation and Purification Technology*, **30**, 265 273.
- [101] **A., B.**, 1995. Application of active carbons for gas separation and respiratory protection, Carbon, London, pp. 209 224.
- [102] **N.P., C. and P.N., C.**, 1993. Carbon Adsorption for Pollution Control, PTR Prentice Hall, New Jersey.
- [103] **E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, C.S.M.d.L. and Linares-Solano, A.**, 2000. Factors controlling the SO_2 removal by porous carbons: relevance of the SO_2 oxidation step, *Carbon*, **38**, 335 344.
- [104] **M. Molina-Sabio, A. M. A. Muñecas, F.R.R. and McEnaney, B.**, 1995. Adsorption of CO_2 and SO_2 on activated carbons with a wide range of micropore size distribution, *Carbon*, **33**, 1777 1782.
- [105] **Rubel A.M., S.J.**, 1997. The effect of low-concentration SO_2 on the adsorption of NO from gas over activated carbon, *Fuel*, **76**, 521 526.
- [106] **Lee K.J., Juh D.J., P.D.**, 1994. Sulfur dioxide adsorption over activated lignite char prepared from fluidized bed pyrolysis, *Chem Eng Sci*, **49**, 4483 4489.

- [107] **Kisamori S., Kurodo K., K.S.M.I.M.Y.Y.M.**, 1994. Oxidative removal of SO_2 and recovery of H_2SO_4 over poly(acrylonitrile)-based active carbon fiber, *Energy Fuel*, **8**, 1337 1340.
- [108] **M. A. Daley, C. L. Mangun, J.A.D.S.R.A.A.L.G.L.D. and Economy, J.**, 1997. Adsorption of SO_2 onto oxidized and heat-treated activated carbon fibers (ACFs), *Carbon*, **35**, 411 417.
- [109] **A. Lisovskii, R.S. and Aharoni, C.**, 1997. Adsorption of sulfur dioxide by active carbon treated by nitric acid: I. Effect of the treatment on adsorption of SO_2 and extractability of the acid formed, *Carbon*, **35**, 1639 1643.
- [110] **Yawabuchi, Y., S.C.K.K.K.S.W.D. and Mochida, I.**, 1996. Preparation of Active Carbon Fibre with Basic Properties, *Carbon, Extended Abstracts of the European Carbon Conference*, 431.
- [111] **Hui-Hsin Tseng, Ming-Yen Wey, C.H.F.**, 2003. Carbon materials as catalyst supports for SO_2 oxidation: catalytic activity of CuO-AC, *Carbon*, **41**, 139 149.
- [112] **Hui-Hsin Tseng, Ming-Yen Wey, Y.S.L.K.H.C.**, 2003. Catalytic removal of SO_2 , NO and HCl from incineration flue gas over activated carbon-supported metal oxides, *Carbon*, **41**, 1079 1085.
- [113] **Wey M.Y., Fu C.H., T.H.C.K.**, 2003. Catalytic oxidization of SO_2 from incineration flue gas over bimetallic Cu-Ce catalysts supported on pre-oxidized activated carbon, *Fuel*, **82**, 2285 2290.
- [114] **Yanli Wang, Zhenyu Liu., L.Z.Z.H.Q.L.J.M.**, 2004. Performance of an activated carbon honeycomb supported V_2O_5 catalyst in simultaneous SO_2 and NO removal, *Chemical Engineering Science*, **59**, 5283 5290.
- [115] **P., D.**, 2001. The effect of certain metallic derivatives on the adsorption of sulphur dioxide on active carbon, *Carbon*, **39**, 419 424.
- [116] **Carabineiro S.A.C., Ramos A.M., V.J.L.J.r.J.F.I.**, 2003. Adsorption of SO_2 using vanadium and vanadium-copper supported on activated carbon, *Catalysis Today*, **78**, 203 210.
- [117] **J., K. and T., G.** The influence of addition of cobalt, nickel, manganese and vanadium to active carbons on their efficiency in SO_2 removal from stock gases.
- [118] **Guo Y., R.D.A.**, 2007. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation, *Bioresource Technology*, **98**, 1513 1521.

- [119] **Noll K.E, Gounaris V., H.W.**, 1991. Adsorption technology for air and water pollution control, adsorption as a treatment process, CRC Press, pp. 1 16.
- [120] **T., K.**, 1999. Control of pore structure in carbon, *Carbon*, **38**, 269 286.
- [121] **Gaur V., Sharma A., V.N.**, 2006. Preparation and characterization of ACF for the adsorption of BTX and SO_2 , *Chem Eng Process*, **45**, 1 13.
- [122] **Monah D., Singh K. P., S.V.**, 2005. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbon derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44(4)**.

ÖZGEÇMİŞ

Eda ÇETİNKAYA 1983 yılında Ankara'da dünyaya geldi. 2001 yılında kazandığı Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümünden 2006 yılında mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü'nde Enerji Bilim ve Teknoloji programında yüksek lisans öğrenimine başladı.