

**ZONGULDAK KÖMÜRLERİNDEN  
AKTİF KARBON ÜRETİMİ**

**Berrin DÖNGEL**

**Zonguldak Karaelmas Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Maden Mühendisliği Anabilim Dalında**

**Yüksek Mühendislik Tezi**

**Olarak Hazırlanmıştır**

**ZONGULDAK**

**Temmuz, 1997**

**KABUL:**

Berrin DÖNGEL tarafından hazırlanan “ZONGULDAK KÖMÜRLERİNDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Maden Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek mühendislik tezi olarak kabul edilmiştir. 25/08/1997

Başkan: .....

Doç.Dr. İhsan TOROĞLU

Üye: .....

Yrd.Doç.Dr. Dilek ÇUHADAROĞLU

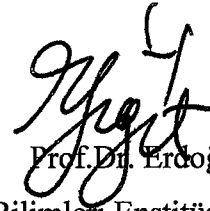
Üye: .....

Prof.Dr. Erdoğan YİĞİT

**ONAY:**

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

../../1997



Prof.Dr. Erdoğan YİĞİT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **ÖZET**

**Yüksek Mühendislik Tezi**

### **ZONGULDAK KÖMÜRLERİNDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ**

**Berrin DÖNGEL**

**Zonguldak Karaelmas Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Maden Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç.Dr. İhsan TOROĞLU**

**Temmuz 1997, 76 sayfa.**

Adsorbent olarak yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan aktif karbonlar bu özelliğinden dolayı pek çok alanda kullanılmaktadırlar.

“Zonguldak kömürlerinden aktif karbon üretimi” tezin konusudur. Tez kapsamında aktif karbonun tanımı, özellikleri, üretimi ve kullanım alanları anlatılmıştır.

DeneySEL çalışmalarında, hammadde olarak 3 farklı tipte Zonguldak kömürü kullanılarak yapılan üretim çalışmaları irdelenmiştir. Bu kapsamda; her bir hammaddeden istenilen yüzey özelliklerine sahip aktif karbon üretimi için optimum deney şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için, üretimin ilk adımını

## ÖZET (devam ediyor)

oluşturan karbonizasyon ve ikinci adımını oluşturan aktivasyonda (aktifleştirme) etkin parametreler olan değişik sıcaklık ve bu sıcaklıkta uygun bekleme süresi koşulları üzerinde çalışılmıştır.

Deneyisel çalışmalar sonucunda üretilen ürünün değerlendirilmesi amacıyla, yüzey özelliklerini belirleyici Karbon tetraklorür ve İyot adsorpsiyon testleri yapılmıştır. Deney sonuçlarından yararlanılarak üzerinde çalışılan parametrelere göre; ürünün ağırlık kaybı ve buna bağlı olarak Karbon tetraklorür ve İyot adsorpsiyon testleri sonuçlarına ilişkin çizelgeler hazırlanmıştır.

%2.53 (Armutçuk-Büyük), %3.40 (Kozlu-Çay) ve %7.54 (Kozlu-Çay) küllü kömürler ile yapılan çalışmalarda, 900 °C'de karbonize edilen ürünlerin, yine 900 °C'de aktifleştirilmesi sonucunda ağırlık kayıpları sırasıyla; %73.24, %66.05 ve %58.52 olarak bulunmuştur. Bu ürünlerin iyot numaraları da 950.27 mg/gr, 871.00 mg/gr ve 760.82 mg/gr olarak saptanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Kömür, Aktif Karbon, Aktivasyon, Karbonizasyon.

Bilim Kodu: 607.02.03

## **ABSTRACT**

**M. Sc. Thesis**

### **ACTIVATED CARBON PRODUCTION OF ZONGULDAK HARD COALS**

**Berrin DÖNGEL**

**Zonguldak Karaelmas University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Mining Engineering**

**Thesis Advisor: Assoc.Prof.Dr. İhsan TOROĞLU**

**July 1997, 76 pages.**

Because active carbons has higher adsorption capacity as adsorbent, they are used in a lot of area.

Thesis subject is “activated carbon production of Zonguldak hard coals”. Properties, production and application of activated carbon have been introduced in thesis.

In test studies, production works have been examined by using three kinds of Zonguldak coal as raw material. Optimum test conditions have been tried to identify for each of the raw materials which has necessary surface properties for the production of active carbon. For this reason studies on the suitable soak time in various temperatures which are the effective parameters in carbonization and activation which constitutes the first and second stages of production.

## ABSTRACT (continued)

As a result of test studies carbon tetrachloride and iodine adsorption tests which identify the surface properties have been carried out for the evolution of the product. According to the studied parameters by using the test results, weight loss of product and depending on it some charts related to carbon tetrachloride and iodine adsorption test results were prepared.

As a result of studies by using the ashy coal of %2.53 (Armutçuk-Büyük), %3.40 (Kozlu-Çay) and %7.54 (Kozlu-Çay) respectively on carbonization and activation tests in 900 °C. Weight losses are found as %73.24, %66.05 and %58.52. The products which was obtained as a result of their activation in 900 °C, iodine numbers are found as 950 mg/gr, 871.25 mg/gr and 760.82 mg/gr.

Key Words: Coal, Activated Carbon, Activation, Carbonization

Science Code: 607.02.03

## TEŞEKKÜR

Yazar, tezin oluşumundan sonuçlanmasına kadar yardımcı olan aşağıdaki kişilere sonsuz teşekkür borçludur.

Tez konusunun tespiti, biçimlendirilmesi, teorik-pratik çalışmalar ve sonuçların yorumlanmasında; bilgi ve deneyimlerinden dolayı Doç.Dr. İhsan TOROĞLU'na (ZKÜ), tezin yazımı esnasında yardımlarını esirgemeyen Arş.Gör. Ayhan BAYRAK, Uzman Nilüfer BAYRAK, Arş.Gör. Ayşen YAVUZDOĞAN'a (ZKÜ) ve Arş.Gör. Nergiz ŞAHİN'e (ZKÜ), tezin biçimlendirilmesi konusunda yardımlarını esirgemeyen Arş.Gör. Alaaddin ÇAKIR'a (ZKÜ), deneylerin yapımı sırasında karşılaştığı teknik sorunların çözümünde yardımcı olan Teknisyen İhsan KARAGÜZEL'e (ZKÜ), tez sınavı jüri üyeleri Prof.Dr. Erdoğan YİĞİT ve Yrd.Doç.Dr.Dilek ÇUHADAROĞLU'na (ZKÜ), yaşamının her döneminde kendisine destek olan ailesine.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xii
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 AKTİF KARBONUN TARİHÇESİ.....	2
BÖLÜM 3 AKTİF KARBONUN TANIMI VE ÖZELLİKLERİ.....	4
3.1 AKTİF KARBONUN TANIMI.....	4
3.1.1 Karbonizasyon .....	5
3.1.2 Aktivasyon.....	6
3.1.2.1 Fiziksel aktivasyon .....	7
3.1.2.2 Kimyasal aktivasyon.....	10
3.1.2.3 Diğer yöntemler .....	16
3.1.2.4 Aktifleştirme proseslerinin karşılaştırılması.....	16
3.2 AKTİF KARBON ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER.....	17
3.3 AKTİF KARBONLARIN ÖZELLİKLERİ.....	20
3.3.1 Adsorpsiyon.....	20
3.3.1.1 Adsorpsiyona etki eden faktörler .....	22
3.3.1.2 Aktif karbonun adsorpsiyonu .....	23

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.3.1.3 Aktif karbonun adsorpsiyon testleri.....	25
3.3.1.4 Gözenek hacmi .....	26
3.3.1.5 Gözenek boyut dağılımı ölçümleri .....	30
3.3.1.6 Yüzey alanı .....	31
3.3.1.7 Yüzey alanı ölçümleri.....	32
BÖLÜM 4 AKTİF KARBONUN KULLANIM ALANLARI.....	34
4.1 GAZ FAZDA ADSORPSİYON .....	35
4.1.1 Endüstriyel Atık Gazların Arıtılması.....	35
4.1.2 Gaz Karışımlarının Ayrışması .....	36
4.1.3 Diğer Kullanım Alanları .....	36
4.2 SIVI FAZDA ADSORPSİYON.....	37
4.2.1 İçme Suyunun Arıtılmasında .....	37
4.2.2 Atık Sularının Arıtılmasında .....	37
4.2.3 Gıda Endüstrisinde.....	38
4.2.4 Eczacılık ve Tıp Alanında .....	39
4.2.5 Diğer Kullanım Alanları .....	39
BÖLÜM 5 AKTİF KARBONUN REJENERASYONU .....	40
5.1 TERMAL VE GAZ YÖNTEMLER.....	40
5.2 KİMYASAL YÖNTEMLER.....	42
5.3 DİĞER YÖNTEMLER.....	42
BÖLÜM 6 TÜRKİYE’DE AKTİF KARBON ÜRETİMİ - TÜKETİMİ .....	44
BÖLÜM 7 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	48
7.1 DENEY NUMUNESİNİN HAZIRLANMASI.....	48

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
7.1.1 Deney Numunelerinin Özellikleri.....	48
7.1.2 Örneklerin Hazırlanması.....	49
7.2 DENEY DÜZENEĞİNİN TANITILMASI .....	49
7.3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	51
7.3.1 Karbonizasyon Deneyleri.....	53
7.3.2 Aktifleştirme Deneyleri .....	54
7.4 DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR..	56
7.4.1 Armutçuk Kömürü ile Yapılan Deneyler.....	57
7.4.1.1 Karbonizasyon deneyleri .....	57
7.4.1.2 Aktivasyon deneyleri .....	58
7.4.1.3 İyot numarası tayini .....	59
7.4.1.4 CCl <sub>4</sub> adsorpsiyon testi.....	60
7.4.2 Kozlu %3.40 Küllü Çay Damarı Kömürü ile Yapılan Deneyler.....	60
7.4.2.1 Karbonizasyon deneyleri .....	60
7.4.2.2 Aktivasyon deneyleri .....	61
7.4.2.3 İyot numarası tayini .....	63
7.4.3 Kozlu %7.54 Küllü Çay Damarı Kömürü ile Yapılan Deneyler.....	64
7.4.3.1 Karbonizasyon deneyleri .....	64
7.4.3.2 Aktivasyon deneyleri .....	65
7.4.3.3 İyot numarası tayini .....	67
BÖLÜM 8 SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	68
KAYNAKLAR.....	72
ÖZGEÇMİŞ.....	76

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Farklı oksitleyicilerle yüzey alanı değişimi .....	9
3.2 Farklı oksitleyicilerle gözenek hacmi değişimi .....	9
3.3 Fiziksel aktifleştirmede sıcaklığın etkisi .....	11
3.4 Talaşın kimyasal yöntemle aktifleştirilmesi .....	14
3.5 Radyasyon ve klasik yöntemlerle aktifleştirme .....	17
3.6 Aktif karbonun gözenek yapısı ve farklı molekülleri adsorpsiyonu .....	24
3.7 Farklı hammaddelerden üretilen aktif karbonların gözenek dağılımları.....	29
6.1 Türkiye'nin yıllara göre aktif karbon ihracatı.....	47
6.2 Türkiye'nin yıllara göre aktif karbon ithalatı.....	47
7.1 Zonguldak kömürlerinden aktif karbon üretimi akım şeması.....	50
7.2 Karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinde kullanılan retortlar.....	51
7.3 Aktifleştirme düzeneği.....	52
7.4 Karbonizasyon deney seti akım şeması .....	54
7.5 Aktivasyon deney seti akım şeması .....	56
7.6 Ağırlık kaybına göre iyot numarası değişimi.....	59
7.7 Ağırlık kaybına göre iyot numarası değişimi.....	64
7.8 Ağırlık kaybına göre iyot numarası değişimi.....	67

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Alkali hidroksitlerle aktifleştirilen kömürün gözenek hacmi .....	15
3.2 Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerin ve bunlardan üretilen aktif karbonun özellikleri.....	19
3.3 Hindistan cevizinden üretilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri.....	26
3.4 % 16 NH <sub>4</sub> Cl emprenye edilmiş badem ve hindistan cevizi kabuklarının sıcaklığa bağlı olarak yüzey alanı değişimi .....	32
3.5 Farklı hammaddelerden üretilen ticari aktif karbonların yüzey alanları.....	32
5.1 Rejenerasyonda kullanılan gaz karışımlarına bağlı olarak kayıp karbon yüzdeleri... ..	41
6.1 Türkiye'nin yıllara göre aktif karbon ihracatı.....	44
6.2 Türkiye'nin yıllara göre aktif karbon ithalatı.....	45
7.1 Farklı Zonguldak kömür örneklerinin analiz sonuçları .....	48
7.2 Karbonizasyonda sıcaklığın etkisi .....	57
7.3 Aktivasyonda sıcaklığın etkisi .....	58
7.4 Aktivasyonda sürenin etkisi.....	58
7.5 Ağırlık kaybına bağlı olarak iyot numarası değişimi.....	59
7.6 Ağırlık kaybına göre iyot numaraları ve CCl <sub>4</sub> adsorpsiyon kapasiteleri.....	60
7.7 Karbonizasyonda sürenin etkisi .....	61
7.8 Karbonizasyonda sıcaklığın etkisi .....	61
7.9 700 ° C'de 60 dk karbonize edilen ürünün aktivasyon süresinin değişimi .....	62
7.10 800 ° C'de 60 dk karbonize edilen ürünün aktivasyon süresinin değişimi .....	62
7.11 800 ° C'de 90 dk karbonize edilen ürünün aktivasyon süresinin değişimi .....	62
7.12 900 ° C'de 120 dk karbonize edilen ürünün aktivasyon süresinin değişimi .....	62
7.13 Buhar debisinin etkisi .....	63
7.14 Ağırlık kaybına bağlı olarak iyot numarası değişimi.....	63
7.15 Karbonizasyonda sürenin etkisi .....	64

## ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
7.16 900 ° C’de 120 dk karbonize edilen ürünün aktivasyon süresinin değişimi .....	65
7.17 800 ° C’de 60 dk karbonize edilen ürünün aktivasyon süresinin değişimi .....	66
7.18 800 ° C’de 120 dk karbonize edilen ürünün aktivasyon süresinin değişimi .....	66
7.19 Buhar debisinin etkisi .....	66
7.20 Ağırlık kaybına bağlı olarak iyot numarası değişimi .....	67



## BÖLÜM 1

### GİRİŞ VE AMAÇ

Dünya nüfusunun hızla artması, insanların değişen ihtiyaçları doğrultusunda sanayinin gelişmesi, kırsal kesimden şehirlere göçün artması ile meydana gelen düzensiz kentleşme endüstriyel ve evsel atıkların artmasına neden olmaktadır. Gelişmiş ülkelerde bu atıklar modern arıtma sistemleri ile çevreye zararsız hale getirilirken, gelişmekte olan ülkelerde genelde geleneksel yollarla arıtma işlemi yapılmakta ve bu maddeler tam olarak arıtılmadan doğaya verilmektedir. Gerek atık gazların gerekse atık sıvıların arıtılmasında aktif karbon adsorplayıcı (adsorbent) olarak kullanılmaktadır.

Hemen hemen her tür karbonlu malzemeden üretilen aktif karbonlar günümüzde pekçok alanda kullanılmaktadır. Bunun da sebebi gözenekli yapısından dolayı yüksek adsorpsiyon özelliğine sahip olmasıdır. Sıvı, gaz ve iyonların adsorplanmasında yaygın bir biçimde kullanılan aktif karbon ile kimi zaman değerli, kimi zamanda istenmeyen maddeler buldukları ortamdan uzaklaştırılırlar.

Aktif karbon başlıca, endüstriyel atık suların ve içme suyunun arıtılmasında, baca gazlarının arıtılmasında ve gaz karışımlarının ayrışmasında kullanılmaktadır. Ayrıca şeker fabrikalarında şekerin renginin ağartılmasında, bitkisel ve hayvansal yağların rafinasyonunda, birçok alanda renk, koku ve tat giderilmesinde, alkollü içeceklerin üretiminde, ilaç yapımında, tıpta ilaç zehirlenmelerinde zehirleyici maddenin tutulmasında, çözücülerin geri kazanımında, gaz maskelerinde zehirli gazların tutulmasında, metalurjide altın-siyanür çözeltisinden altının kazanımında vb. birçok alanda kullanılmaktadır. Dünya pazarlarında tüm bu uygulama alanlarından dolayı aktif karbonun üretimi ve tüketimi her geçen gün biraz daha artmaktadır.

## BÖLÜM 2

### AKTİF KARBONUN TARİHÇESİ

Adsorbent olarak birçok kullanım alanı olan aktif karbon yüzyıllardan beri yaygın bir biçimde kullanılmaktadır.

İlk defa 1500'lü yıllarda karbonize edilmiş odunlardan üretilen aktif karbonlar ilaç sanayinde arıtıcı olarak ve daha sonraki dönemlerde Hindistan'da yine odundan üretilen aktif karbonlar içme suyunun arıtılmasında kullanılmıştır. Endüstriyel alandaki üretime ise, 1900-1901'de şekerin rafinasyonunda kullanılmasıyla başlamıştır.

I. Dünya Savaşı boyunca zehirli gazlara karşı koruma sağlamak amacıyla gaz maskelerinde kullanılmıştır. 1930'larda odun talaşının  $ZnCl_2$  ile aktifleştirilmesiyle üretilen aktif karbonlar çözelti buharlarının tutulmasında ve atık gazlardan Benzen'in uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. 1940'da U.S.A'da 18.000 ton karbonlu adsorbent üretilmiş, bu miktar 1950'de 36.000 ton'a, 1974'de 127.000 ton'a ulaşmıştır. Bunun 52.000 ton'u granül, 75.000 ton'u ise toz halde üretilmiştir. Batı Avrupa aynı tarihte 100.000 ton ile U.S.A'yı ikinci büyük üretici olarak takip etmiştir. Yine aynı yıl 40.000 ton ile Japonya üçüncü büyük karbonlu adsorbent üreticisi konumuna gelmiştir. Ayrıca, Asya ve Güney Amerika'da 20.000 ton üretim yapılmıştır. O dönemde Doğu Blokundaki üretim miktarı ise bilinmemekte idi. O yıllarda Amerikadaki 7 üreticinin 3'ü toplam kapasitenin % 87'sine, Batı Avrupadaki 10 şirketin 4'ü % 85'ine sahipti. Japonya'da ise bu konuda 24 şirket faaliyet göstermekte idi (Jankowska et al., 1988).

Aktif karbonlar gıda, ilaç, tıp, kimya, madencilik vb. birçok alanda kullanılmaktadır. Bu yaygın kullanımından dolayı pekçok ülkede aktif karbon üretimi yapılmaktadır. Türkiye'de ise; yapılan çalışmalar bilimsel araştırmadan

öteye gidememiştir. Ülkenin ihtiyacı olan aktif karbon, ithalatla temin edilmektedir.



## BÖLÜM 3

### AKTİF KARBONUN TANIMI VE ÖZELLİKLERİ

#### 3.1 AKTİF KARBONUN TANIMI

Aktif karbon genellikle hiçbir yapısal formül ya da kimyasal analiz yolu ile karakterize edilemeyen, çok gözenekli karbonlu malzemelere verilen terminolojik bir addır. Yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip mikrokristalin yapıdadır. Aktif karbonların gözeneklerinin hacmi  $0.2 \text{ cm}^3 / \text{gr}$ 'dan ve yüzey alanı genellikle  $400 \text{ m}^2 / \text{gr}$ 'dan daha fazladır (Mc Dougall and Handcook, 1980; Yalçın ve Arol, 1993). BET (Branauer-Emmett-Teller) yöntemiyle ölçüm yapıldığında gözeneklerin boyutu 3 Angstrom ( $\text{A}^\circ$ )' dan birkaç bin  $\text{A}^\circ$  'na varmaktadır. Aktif karbona yüksek adsorplama özelliği veren küçük boyutlu mikro gözeneklerdir.

Aktif karbon son derece karmaşık şebeke şeklindeki iç gözenekleri sayesinde oldukça geniş yüzey alanına sahiptir. Bir katının yüzeyine maksimum ağırlıkta madde adsorplayabilmesi için, maksimum gözenekliliğe sahip olması gerekmektedir. Aktif karbon da çok fazla gözenek içeren bir kaç katıdan biridir.

Aktif karbon, farklı kullanım amaçlarına bağlı olarak toz halde (tane boyutu  $<0.1 \text{ mm}$ ), çeşitli boyut ve şekillerde granül olarak (endüstride genellikle  $2-4 \text{ mm}$ ) ya da preslenmiş ince çubuklar halinde bulunabilmektedir. Başlıca kullanım amaçları şöyle sıralanabilir; tat, renk, koku ve çeşitli organik atıkların içilebilir sudan uzaklaştırılması, evsel ve endüstriyel atık suların temizlenmesi, şeker sanayinde renk giderilmesi, çeşitli kimyasal, eczacılık ve besin maddelerinin temizlenmesi vb. Son zamanlarda ise, hidrometalurji çalışmalarında, özellikle siyemit

eriyiğinden altın ve gümüş kazanımında da yaygın olarak kullanım alanı bulmuştur (Yalçın ve Arol, 1993,1994).

### 3.1.1 Karbonizasyon

Karbonizasyon; karbonlu maddelerin ısısal ayrışması, organik maddelerin elimine edilmesi ve gözenekli sabit karbon üretimidir. Bir başka deyişle, bitkisel kökenli hammaddeler kullanıldığında bunlardan odun kömürü elde edilmesidir. Karbonlaştırılan bitkisel malzemeler odun kömürü, çeşitli gazlar ve katran olarak ayrışmaktadır.

Bu işlem; genellikle döner veya çok katlı fırınlarda 800 ° C'nin altında inert ortamda yapılır. Karbonizasyon sonucunda elde edilen ürünün özelliklerinin belirlenmesinde karbonizasyon sıcaklığının artış hızı, karbonizasyon sıcaklığı ve bu sıcaklıkta bekletme süresi, hammaddelerin fiziksel ve doğal özellikleri oldukça önemli parametrelerdir.

Karbonlu maddelerin karbonizasyonu sırasında, karbon dışındaki elementlerin büyük bir kısmı pirolitik ayrışma ile gaz halinde ( $H_2$  ,  $S_2$  ,  $O_2$  ,  $N_2$  ) ortamdan uzaklaştırılırken saf karbonun serbest atomları, saf grafit kristalleri olarak bilinen kristalografik atom şekilleri haline gelir. Bu kristallerin dizilişleri düzenli değildir. Bu yüzden kristaller arasında boşluklar kalır. Dekompozisyon (ayrışma) sonucunda meydana gelen katranlı maddeler kristaller arasındaki boşlukları doldururlar. Bu nedenle karbonizasyon sonucunda elde edilen karbonlu maddeler çok düşük adsorplama kapasitesine sahiptirler.

Karbonizasyon sonucu elde edilen ürünün özelliklerinin belirlenmesinde iki önemli aşama vardır. Birinci aşama ergime periyodudur. Bu periyotta elde edilen ürünün özelliklerinde sıcaklık kontrolü önemlidir. İkinci aşamada ergime periyodunda oluşan ürün büzülmeye ve sertleşmeye başlar. Meydana gelen büzülme karbonizasyon sonucunda karbondaki gözeneklerin oluşmasında önemli bir rol oynar.

Karbonizasyonda bitümlü kömürler kullanıldığında, ergime boyunca karbonlu malzemede deformasyona sebep olmaksızın gazların gözenekleri terketmesi için sıcaklık artışı yavaş olmalıdır. Odun, linyit, hindistan cevizi ve petrokokun karbonizasyonunda, ergime aşamasında partiküllerde problem meydana gelmemekte ve düşük sıcaklık artışında daha yoğun ve daha sert karbonlaşmış ürün oluşmaktadır. Odun düşük bir yoğunluğa sahip olmasına rağmen, basınç uygulanarak yığın yoğunluğu artırıldığında üretilen aktif karbonun gözenek hacimleri hindistan cevizi kabuğundan üretilene göre daha fazla olmaktadır (Bansal et al., 1988).

### 3.1.2 Aktivasyon

Aktivasyon (aktifleştirme), karbon içeren maddelerden aktif karbon üretme işlemine denmektedir. Aktifleştirme sonucu oluşan ürün, çok ince kristaller ve çeşitli boyut ve şekillerde gözeneklerden oluşmuş bir yapı haline gelmektedir. Aktifleştirme işlemi karbonizasyonun tersine oksitleyici bir ortamda yapılmaktadır (Arol ve Yalçın, 1993). Aktivasyonda kristal boşluğu arasındaki amorf karbon yakılarak uzaklaştırılır. Böylece geniş yüzey alanına sahip mikro, mezo ve makro gözenek kanallarından oluşan aktif karbon elde edilir (Yener, 1997).

Aktivasyonda; organize olmamış karbon ayrılır ve karbonizasyon boyunca oluşan gözeneklerin çapları ve hacimleri artırılır. Aktivasyonu sağlayan aktifleştiricilerin etkilerini harekete geçirmek için aromatik plakalar ortaya çıkarılır ve bunun sonucunda ilk fazda mikro gözeneklerin oluşması sağlanırken, son fazda komşu gözenekler arasındaki duvarların tamamen yıkılmasıyla mevcut gözenekler daha da genişletilmektedir. Bunun sonucunda makro gözenekler artmaktadır. Buna karşın mikro gözeneklerin hacimleri azalmaktadır (Dubin and Zaverina, 1940; Bansal et al., 1988). Karbonun aktivasyonu, fiziksel (ısısal) ve kimyasal olmak üzere iki şekilde yapılır. Her iki yöntemde başlangıç hammaddesinin bozunmasını içerir (Yener, 1997).

Fiziksel aktivasyon; karbonlu malzemenin gazifikasyonu yani karbonun 850-1100 ° C arasında buhar, CO<sub>2</sub> vb. ile oksitlenmesidir. Bu işlem karbonizasyon ve aktivasyon olmak üzere iki basamaktan oluşur.

Kimyasal aktivasyon; tek basamaktan oluşur. Şöyleki; kimyasal madde empenye edilmiş hammaddelerin termal bozunması ile aktifleştirme işlemi yapılır.

Aktif karbonlar genellikle aktivasyon proseslerine göre isimlendirilirler. Bu yüzden fiziksel aktivasyonla elde edilenlere fiziksel aktif karbonlar, kimyasal aktivasyonla elde edilenlere de kimyasal aktif karbonlar denir (Bansal et al., 1988).

### 3.1.2.1 Fiziksel aktivasyon

Bu tür aktifleştirmeye ısısal aktifleştirme de denir. Bu yöntemde; ilk işlem hammaddenin karbonlaştırılmasıdır (karbonizasyon). İşlem genellikle 700 ° C'yi geçmeyen sıcaklıklarda ve havasız ortamda yapılmaktadır (Arol ve Yalçın, 1993).

Karbonizasyon ürünü aktif bir madde olmayıp, yüzey alanı düşüktür (Balcı, 1994). İkinci adımda, karbonizasyon ürünü daha yüksek sıcaklıklarda çeşitli gazlarla (800-1000 ° C) aktifleştirilerek, yüksek yüzey alanına sahip, gözenekli aktif karbona dönüştürülür. Aktifleştirmede karbon içine oksitleyici gazların girmesi ve tepkime ürünlerinin tanecik içinden uzaklaşması sırasında karbon içinde gözenek ve kanallar oluşmaktadır (Jankowska et al., 1991).

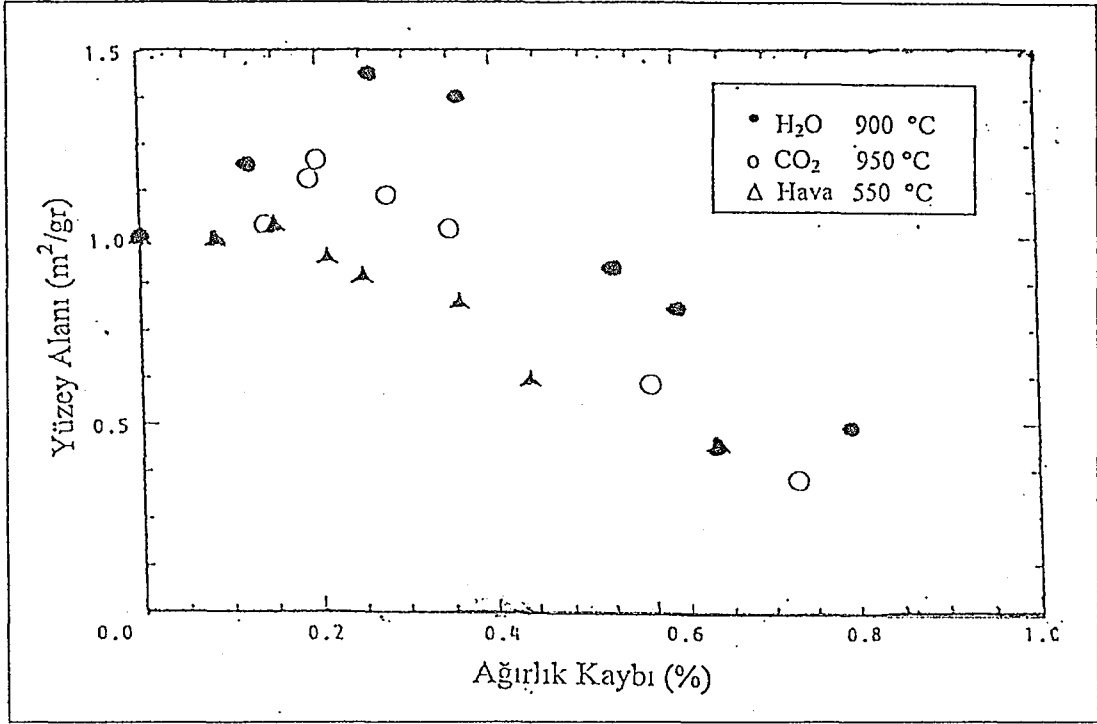
Aktivasyon işlemi sonucunda üretilen aktif karbonun gözenek yapıları ve yüzey alanındaki değişimler; aktifleyici maddelere ve aktivasyon sıcaklığına bağlıdır .

Fiziksel aktifleştirmede aktifleyici olarak su buharı, CO<sub>2</sub> ve hava kullanılmaktadır. Ayrıca endüstriyel işlemlerde zaman zaman aktifleştirici olarak atık gazlar da kullanılmaktadır. Bu aktifleştiricilerden dünyada en yaygın biçimde kullanılanı su buharıdır. Su buharı içindeki O<sub>2</sub> , karbonizasyon ürününün aktif bölümlerini yakarak, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> gazlarının çıkmasına neden olur. Bu şekilde

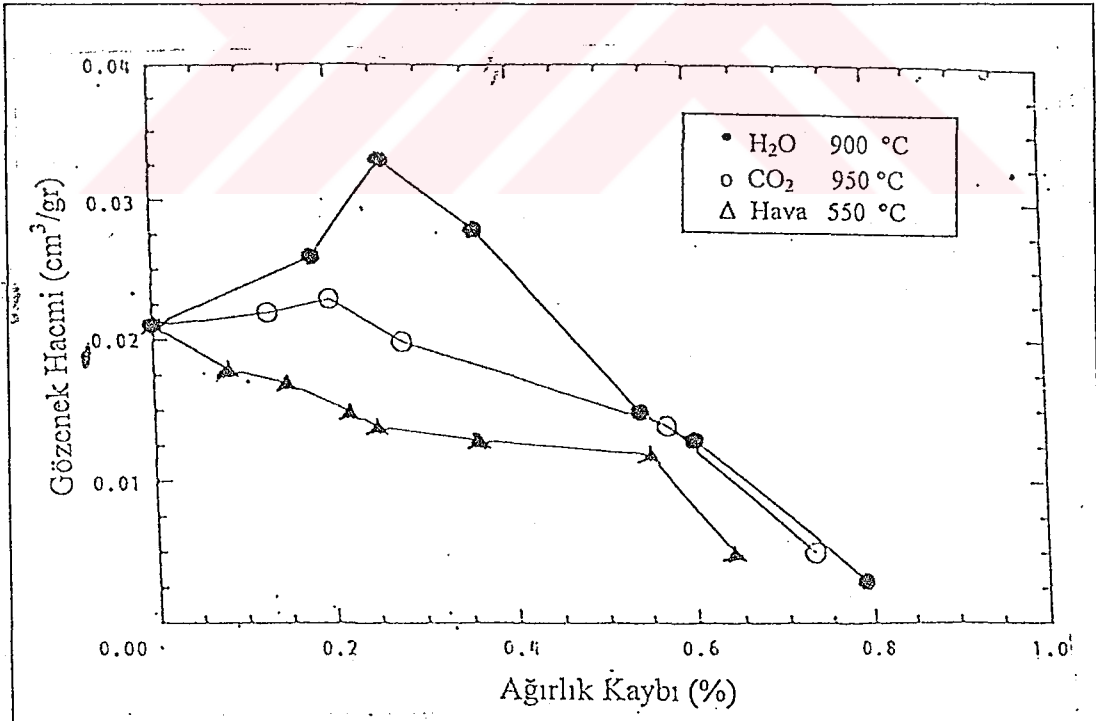
yanmanın sonunda yüksek yüzey alanı ve gözenek sistemi oluşur (Arol ve Yalçın, 1993).

Aktifleyici gazlar karbonla (hava-C, CO<sub>2</sub>-C, H<sub>2</sub>O-C) farklı hızlarda farklı reaksiyonlar verir. Bunun sonucunda, üretilen ürünün gözenek yapılarının gelişimi bu reaksiyonlara bağlı olarak farklılık göstermektedir. Şekil 3.1'de kömür numunelerinin farklı oksitleyiciler ile aktifleştirme deneyleri sonuçlarında elde edilen ürünlerin yüzey alanları değişimi görülmektedir. Şekle göre burada oksitleyici olarak su buharı (H<sub>2</sub>O) ile karbondioksit (CO<sub>2</sub>) kullanıldığında karbonun düşük ağırlık kaybı oranlarında yüzey alanı maksimum olmaktadır. Fakat buna karşın, hava ile oksitlenmiş karbonda başlangıç reaksiyonundan sonuna doğru bir azalma görülmektedir. Yapılan buharla aktifleştirme deneyleri sonucunda elde edilen ürünün yüzey alanı CO<sub>2</sub> ile aktifleştirilene göre daha gelişmiştir. Şekil 3.2'de H<sub>2</sub>O ve CO<sub>2</sub> ile yapılan deneylerin sonuçlarında daha çok mikro ve mezo gözeneklerin geliştiği görülmektedir. Bu deneylerde karbonun ağırlık kaybı karakteristik değeri geçtikten sonra mikro gözenek hacimlerinde azalma, mezo ve makro gözenek hacimlerinde ise artış gözlenmektedir. Dolayısıyla mikro gözeneklerdeki azalma hem yüzey alanını hem de gözenek hacmini düşürmektedir (Lu, 1993).

H<sub>2</sub>O ve CO<sub>2</sub> ile yapılan aktifleştirme karşılaştırıldığında; CO<sub>2</sub> ile aktivasyon daha az enerjili bir reaksiyondur ve bunun için daha yüksek sıcaklık gerekir. CO<sub>2</sub> ile yapılan aktivasyonda yüzeysel oksidasyon meydana gelmekte ve geniş gözenekler daha da genişlemektedir (Bansal et al., 1990). Ayrıca, CO<sub>2</sub> molekülünün boyutu daha büyük olduğundan aktif karbon gözenek sistemine daha yavaş nüfuz eder ve mikrogözenek oluşumunu sınırlandırır (Kestioğlu, 1990).

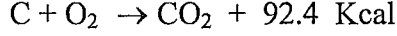


Şekil 3.1 Farklı oksitleyicilerle yüzey alanı değişimi (Lu, 1993).



Şekil 3.2 Farklı oksitleyicilerle gözenek hacmi değişimi (Lu, 1993).

Bir başka yöntem de aktifleştirmede O<sub>2</sub> kullanılmasıdır. O<sub>2</sub> ile yapılan aktivasyonda meydana gelen reaksiyonlar ekzotermiktir. Bu yüzden aşırı yanma meydana gelir ve reaksiyonun kontrolü çok zordur ve aşağıdaki reaksiyona göre gelişir. Aşırı ısıtma yapıldığı için elde edilen ürünün özellikleri üniform olmaz. Bu yöntem nadiren kullanılmaktadır (Bansal et al., 1988).

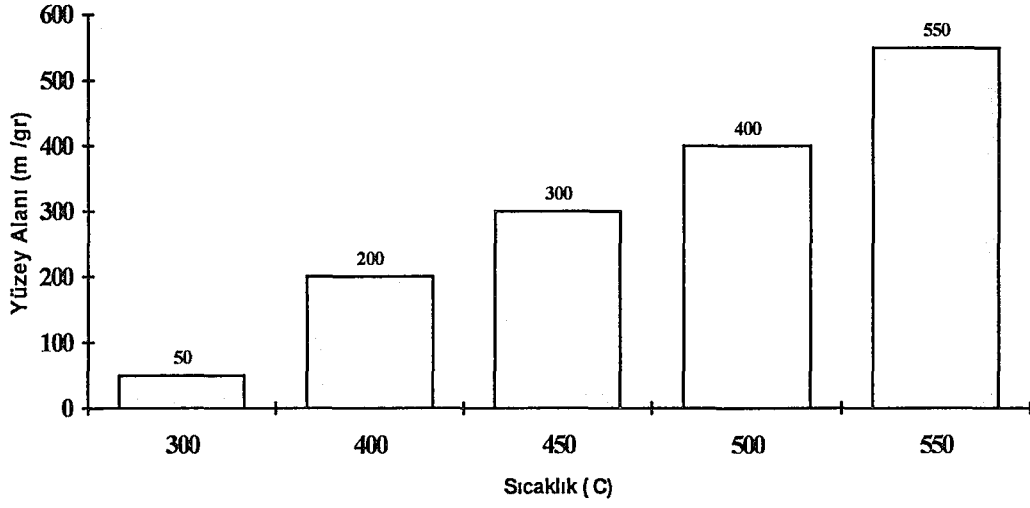


Aktifleştirmede aktif karbonun gözenek yapısının oluşumunda sıcaklığın etkisi de oldukça önemlidir. Şekil 3.3'de linyitten aktif karbon üretimi çalışmalarında gözenek sisteminin sıcaklık artışına bağlı olarak geliştiği görülmektedir (Minkova et al., 1991).

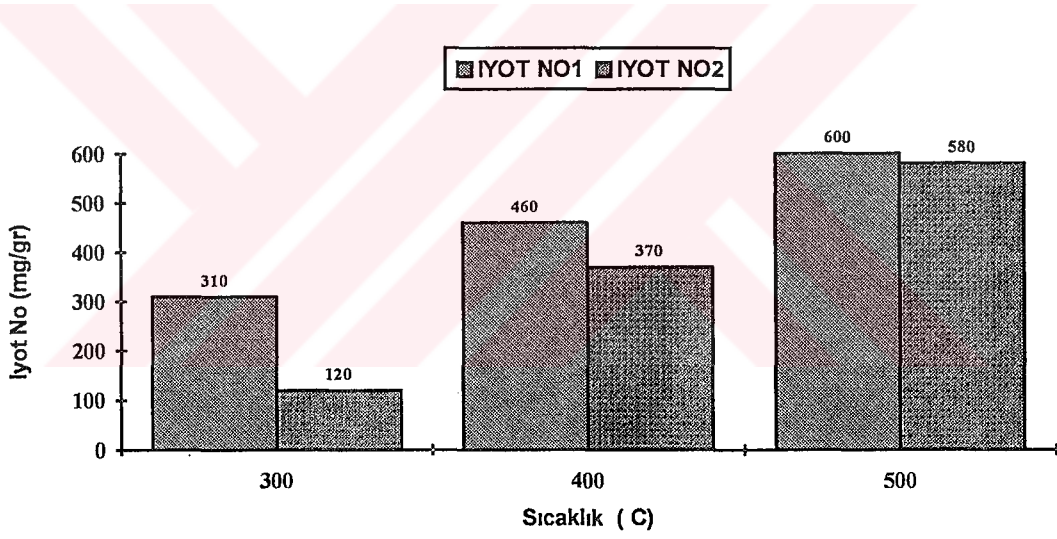
### 3.1.2.2 Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktifleştirme, karbonize edilmemiş malzemelerle yapılır. Genellikle hammadde olarak odun orjinli karbonlar kullanıldığında uygulanır. Hammaddeye, aktifleştirici ile hazırlanan konsantre haldeki çözelti emprenye edilir. Daha sonra doymuş malzemenin suyu uçurulur ve 400-700 ° C'de havasız ortamda döner fırınlarda karbonize (piroliz) edilir. Tekrar kullanılacak olan aktifleştiricinin yeniden kazanımı için piroliz edilen ürün soğutulup yıkanır. Bu işlem sonucu, yüzeye yüklenen maddeler yapıyı bozarak karbon atomlarının tekrar şekil almasını sağlarlar. Böylece aktif karbonda yüzey alanı ve gözenek sisteminin oluşumu gerçekleşir (Arol ve Yalçın, 1993).

Aktifleştiriciler katran oluşumunu yavaşlatır ve karbon ile reaksiyona girip karbonun yapısının bozulmasını sağlarlar. Kimyasal aktivasyonda hammaddenin yapısını bozmak amacıyla kullanılan başlıca aktifleştiriciler fosforik asit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), çinko klorür (ZnCl<sub>2</sub>), potasyum hidroksit (KOH). Bunun yanında sülfürik asit,

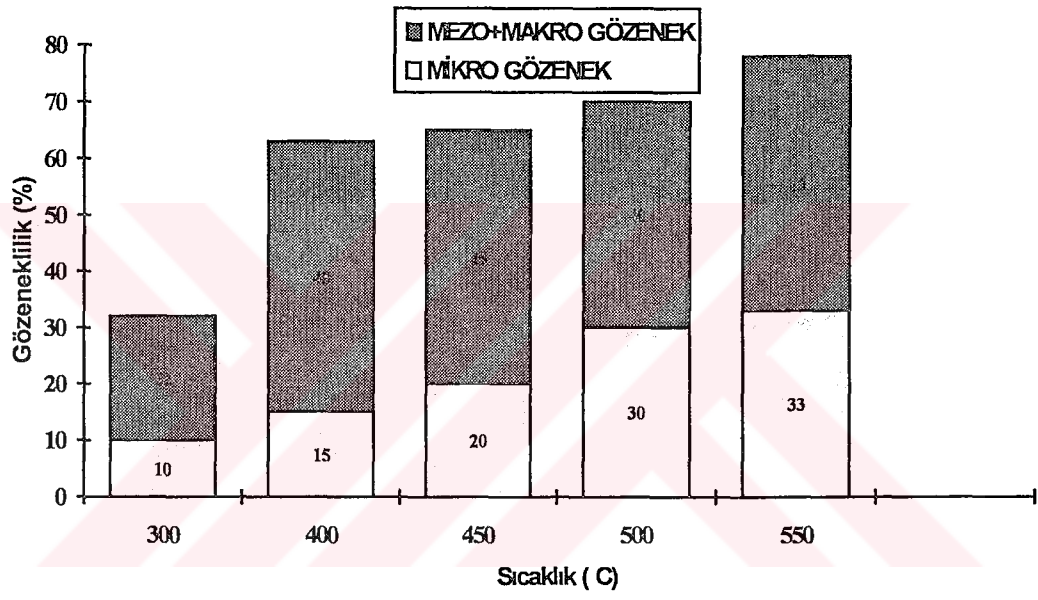


a. yüzey alanı



b. adsorpsiyon kapasitesi (iyot no)

Şekil 3.3 Fiziksel aktifleştirmede sıcaklığın etkisi (Minkova et al., 1991).



c. gözeneklilik

Şekil 3.3 Fiziksel aktifleştirmede sıcaklığın etkisi (Minkova et al., 1991).

potasyum karbonat ( $K_2CO_3$ ), kalsiyum hidroksit ( $CaOH$ ), nitrik asit ( $HNO_3$ ), amonyum klorür ( $NH_4Cl$ ) vb. kullanılmaktadır.

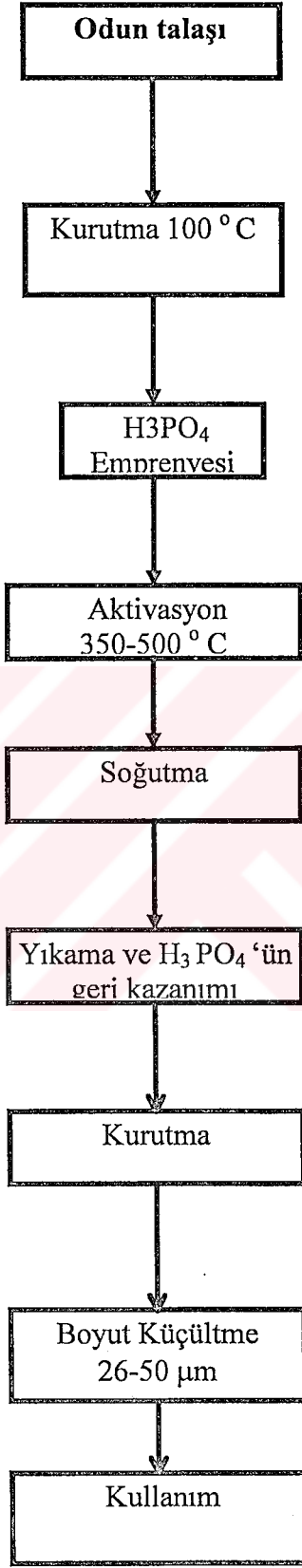
Kimyasal aktivasyon genellikle  $400-700\text{ }^\circ\text{C}$  arasında gerçekleşir. Aktifleştirici olarak  $ZnCl_2$  kullanıldığında aktifleştirme için optimum sıcaklık  $600-700\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Aynı sıcaklıkta malzeme fiziksel olarak aktifleştirildiğinde, kimyasal aktivasyon sonucu oluşan gözenek yapısı fiziksel aktivasyonda oluşan gözenek yapısına göre daha fazla gelişir.

Üretilen aktif karbonun gözenek boyutlarının dağılımı karbonun kimyasal madde ile doyma derecesi ile tanımlanır. Yüksek doyma derecesinde makro gözenekler oluşurken, düşük doyma derecesinde mikro gözenekler oluşur.

Karbonlu hammadde olarak talaş kullanıldığında; aktifleştirici olarak genellikle  $H_3PO_4$  kullanılmaktadır. Kurutulmuş talaş  $H_3PO_4$  konsantresi ile karıştırılır ve bu macun kıvamındaki karışım  $350-500\text{ }^\circ\text{C}$  arasında kalsine edilir. Elde edilen ürün soğutulur ve su ile yıkandıktan sonra  $H_3PO_4$  filtre edilip tekrar kullanılmak amacıyla sisteme verilir. Sonunda üretilen aktif karbon kurutulur ve daha sonra istenilen boyuta indirilir (Şekil 3.4).

Kimyasal yöntemle elde edilen toz formdaki aktif karbonlar yüksek aktiviteye ve adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Elde edilen ürün büyük moleküllerin adsorpsiyonunda kullanılır (Bansal et al., 1988).

Bünyesinde karbon içeren birçok hammadde kimyasal yöntemle aktifleştirilmektedir. Kömür, kok, petrokok ve bunların karışımlarından  $KOH$  kullanılarak yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon üretilmiştir (Wennberg and Grady, 1978; Bansal et al., 1988). Koktan aktif karbon üretimi için;  $KOH$  emprenye edilen kok önce  $300-450\text{ }^\circ\text{C}$  arasında kalsine edilip, sonra bu malzeme  $700-850\text{ }^\circ\text{C}$  arasında karbonize edilmiştir. Elde edilen ürün inert bir atmosferde soğutulduktan ve su ile yıkandıktan sonra aktifleştirici sisteme geri beslenmiştir. Üretilen aktif karbon daha çok mikro gözeneklere sahip olmuştur.



Şekil 3.4 Talaşın kimyasal yöntemle aktifleştirilmesi (Bansal et al., 1988).

Bu yöntemle koktan üretilen karbonun yüzey alanı 3000-4000 m<sup>2</sup> /gr olarak bulunmuştur.

KOH ve NaOH gibi alkali karışımlarla kömür karıştırılıp piroliz edildiğinde fizikokimyasal reaksiyonlar sonucunda mikro gözenekler oluşmuştur. Oluşan bu gözeneklerin hacimleri Çizelge 3.1'de görülmektedir. Elde edilen gözenek hacimleri başlangıçta, kömürün ergimesi sırasında az miktarda alkali ilavesi (ağırlıkça %10'a kadar) ile azalma gösterir. Buna rağmen alkali miktarı %10'dan yukarı çıktıkça gözenek hacimleri artar. KOH kullanıldığında gözenek hacimlerinde büyüme oldukça fazladır. KOH kömürün ağırlıkça %70'i olduğunda aktif karbonun yüzey alanı 1600 m<sup>2</sup> /gr ve gözenek hacmi de 0.627 cm<sup>3</sup> /gr olarak elde edilmiştir. Buna göre KOH, NaOH'e göre daha büyük gözenek hacimlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Bu yüzden KOH aktifleştirici olarak daha çok tercih edilmektedir (Bansal et al., 1988).

Çizelge 3.1 Alkali hidroksitlerle aktifleştirilen kömürün gözenek hacmi (Bansal et al., 1988).

AĞIRLIKÇA HİDROKSİT İÇERİĞİ (%)	MİKRO GÖZENEK HACMİ (cm <sup>3</sup> / gr)	
	Potasyum Hidroksit	Sodyum Hidroksit
0	0.169	0.169
10	0.078	0.049
20	0.177	0.067
30	0.386	0.142
70	0.627	-

### 3.1.2.3 Diğer yöntemler

Radyasyon-ısıl metodu ile aktif karbon üretimi, Amerika (1965), Almanya (1977) ve son yıllarda Rusya'da uygulanan yeni bir prosestir. Yöntem daha çok kömürlerin aktifleştirilmesinde uygulanmaktadır. Klasik yöntemlerin kullanıldığı kömürlerin aktifleştirme proseslerinde makro ve mezo gözenekler daha iyi gelişirken, mikro gözeneklerde ise madde geçişi zor olduğundan aktifleyiciler amorf karbondan ve katranlı ürünlerden ayıramamaktadır. Bu nedenle adsorbentin potansiyel adsorpsiyon hacminin büyük bir kısmı kullanılamamaktadır. Bu yöntem, adsorbentin adsorpsiyon hacminden daha verimli biçimde faydalanmak amacıyla kömürlere uygulanmıştır.

Bu yöntemde ısı ve su buharı ortamında karbonize olmuş ürüne hızlandırılmış elektronlar uygulanmaktadır. Üretim iki aşamada gerçekleşmektedir;

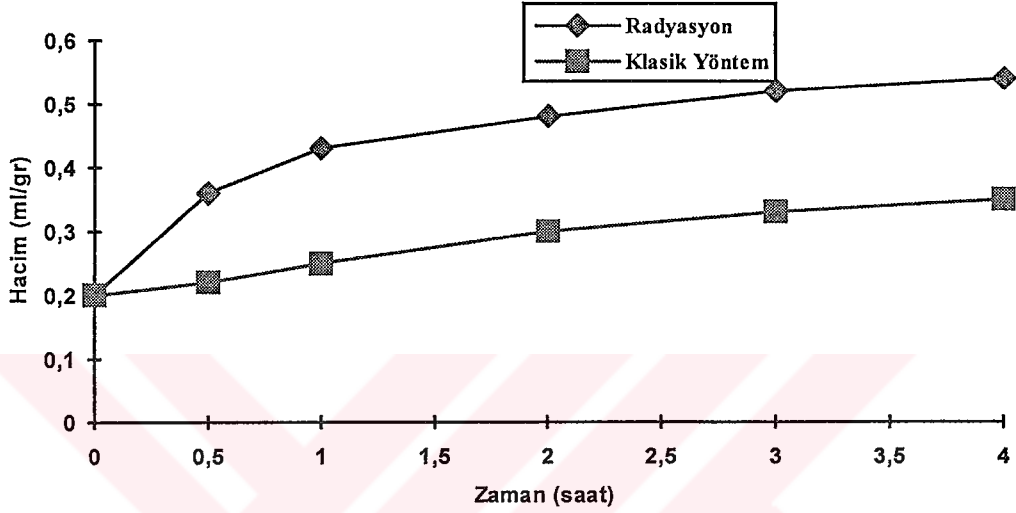
1. Kömürün 700 °C sıcaklıkta koklaştırılması,
2. Üretilen kokun hızlandırılmış elektronlar, ısı ve su buharının etkisi ile aktifleştirilmesi.

Azerbaycan Bilimler Akademisi'nde yapılan çalışmalarda aktif karbonların adsorpsiyon özelliğinin %69 oranında arttığı gözlenmiştir. Şekil 3.5'de klasik yöntemlerle ve radyasyon-ısıl etkisi ile aktifleştirilen taşkömürünün gözenek hacim değerleri görülmektedir (Yamık vd., 1995).

### 3.1.2.4 Aktifleştirme proseslerinin karşılaştırılması

Uygulanan aktifleştirme proseslerinin birbirine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Kimyasal aktifleştirmenin fiziksel aktifleştirmeye göre dezavantajı; kullanılan kimyasal maddelerin ekonomik olarak geri kazanımının güçlüğüdür. Buna karşın avantajları; üretimin tek adımda gerçekleşmesinden dolayı sürenin kısa, üretim veriminin yüksek oluşu ve ürünün adsorpsiyon özelliklerinin daha iyi olmasıdır.

Ayrıca kimyasal ve fiziksel yöntemlerle elde edilen aktif karbonun gözenek şekilleri de birbirinden farklıdır. Kimyasal aktivasyonda gözenekler genellikle silindirik, fiziksel aktivasyonda ise konik şekillidir. (Kedlec et al., 1970; Bansal et al., 1988).



Şekil 3.5 Radyasyon ve klasik yöntemlerle aktifleştirme (Yamık vd., 1995).

### 3.2 AKTİF KARBON ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER

Yüksek karbon içerikli maddeler aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır. Aktif karbonun üretimine ilk başladığı dönemlerde hammadde olarak odun, turba, bitkisel atıklar, meyve çekirdekleri ve fındık kabuğu kullanılmıştır. Bu hammaddelerin karbonlaştırılması ile elde edilen ürün aktifleştirilerek yüksek kaliteli aktif karbonlar elde edilmiştir. Ayrıca linyit, petrol atıkları ve endüstriyel yağlar gibi farklı atıklar da hammadde olarak kullanılmaktadır. Aktif karbon üretiminde kullanılan karbonlu hammaddelerin seçiminde kullanılan kriterler aşağıdaki gibidir;

1. Yüksek nitelikli aktif karbon eldesi sağlaması,
2. Minimum inorganik madde içermesi,
3. Hammaddelerin fiyatlarının ucuz olması,
4. Hammaddelerin depolanma süresince değişikliğe uğramaması,
5. Hammaddelerin işlenebilme özelliğidir.

Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler genel olarak aşağıdaki şekilde sınıflandırılırlar;

#### 1. Bitkisel kökenliler

odun  
gürgen-meşe palamudu  
mısır koçanı, bitki sapları  
findık ve hidistan cevizi kabuğu  
zeytin, şeftali ve badem çekirdeği

#### 2. Mineral kökenliler

kömür  
linyit  
katran-zift  
petrol atıkları  
endüstriyel yağ atıkları

Bitkisel ve fosil orjinli hammaddeler kullanıldığında, hammaddenin kül içeriği genelde %3'ü, odun kömürü ve kömür kullanıldığında %2'yi geçmemeli ve turba kullanıldığında %1-2 arasında olmalıdır. Aktif karbon üretiminde kullanılan kömürlerin %90'ından çoğu bitümlü kömürlerdir. Çizelge 3.2'de hammaddelerin özellikleri ve bunlardan üretilen aktif karbonların yapısı ve uygulama alanları görülmektedir. Üretilen aktif karbonların özellikleri hammaddelere ve kullanım alanlarına bağlı olarak değişmektedir.

Hammaddelerden aktif karbon üretiminde düşük kül içeriği gerekmektedir. Bunun da sebebi; üretim sırasında çoğu kez aktivasyondan sonra karbonun kül içeriği artmaktadır. Buna ilaveten, yüksek yoğunluk ve uygun miktarda uçucu madde içeriği de hammadde seçiminde oldukça önemlidir. Yüksek yoğunluk aktif karbonun mekanik dayanımını artırarak kullanımı esnasında meydana gelebilecek boyut küçülmesi gibi etkileri azaltır. Uçucu madde ve yoğunluk ürünün özelliklerinde etkilidir. Düşük yoğunluğa ve yüksek uçucu madde içeriğine sahip odun ve selüloz gibi hammaddelerden üretilen aktif karbonlar geniş gözenek

Çizelge 3.2 Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerin ve bunlardan üretilen aktif karbonların özellikleri (Bansal et al., 1988).

HAMMADENİN ÖZELLİKLERİ					ÜRÜNÜN ÖZELLİKLERİ	
HAMMADDE	KARBON (%)	UÇUCU MADDE (%)	YOĞUNLUK (kg/lt)	KÜL (%)	FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	KULLANIM ALANLARI
Ođun	40-45	55-60	0.4-0.5	0.3-1.1	Yumuşak, büyük toplam gözenek hacmi	Sıvı fazda adsorpsiyon
Selüloz	35-40	58-60	0.3-0.4	-	Yumuşak, büyük toplam gözenek hacmi	Sıvı fazda adsorpsiyon
Meyve kabuğu	40-45	55-60	1.4	0.5-0.6	Sert, büyük toplam gözenek hacmi	Buhar fazda adsorpsiyon
Linyit	55-70	25-40	1.00-1.35	5-6	Sert, küçük toplam gözenek hacmi	Atık Suların arıtılması
Bitümlü kömür	65-80	20-30	1.25-1.50	2-12	Orta sert, orta derecede toplam gözenek hacmi	Sıvı ve buhar fazda adsorpsiyon
Petrokok	70-85	15-20	1.35	0.5-0.7	Orta sert, orta derecede toplam gözenek hacmi	Atık Suların arıtılması
Antrasit	85-95	5-10	1.5-1.8	2-15	Sert, büyük toplam gözenek hacmi	Sıvı fazda adsorpsiyon

hacimlerine ve düşük dayanıma sahip olurlar. Bu karbonlar genellikle sıvı fazda adsorpsiyon işleminde kullanılırlar.

Odundan daha yüksek yoğunluğa sahip ve yüksek uçucu madde içerikli hindistan cevizi kabuğu, meyve çekirdekleri ve diğer kaynaklardan üretilen aktif karbonların dayanımı yüksek, gözenek hacimleri büyük olup, buhar (gaz) faz olduğu kadar sıvı faz adsorpsiyonunda da kullanılmaktadırlar. Linyitten üretilen aktif karbonlar sert olup, küçük gözenek hacimlerine sahiptir. Bu tür karbonların genellikle suların arıtılmasında kullanımı tercih edilmektedir. Bitümlü kömürlerden üretilen aktif karbonların yoğunluk ve sertliği hindistan cevizi ve linyitten üretilen aktif karbonların arasındadır. Daha çok sıvı ve buhar faz adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Petrokaktan üretilen aktif karbonların özellikleri bitümlü kömürlerden üretilenlere, orta sert ve sert (antrasit) kömürlerden üretilen aktif karbonların özellikleri hindistan cevizinden üretilenlere benzemektedir (Bansal et al., 1988).

### **3.3 AKTİF KARBONLARIN ÖZELLİKLERİ**

Aktif karbonlar fiziksel ve kimyasal özellikleri ile karakterize edilirler. Bu özellikler; adsorpsiyon kapasitesi, gözenek hacmi, yüzey alanı ve sertliktir.

#### **3.3.1 Adsorpsiyon**

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorbent), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorban) adı verilir.

Katı cismi oluşturan atom veya moleküller, Van der Waals çekim kuvvetleri (kuvvetli iyonik bağlara göre daha zayıf) etkisi altında bir arada dururlar. Katı cismin iç kısımlarında bulunan bir molekül, diğerleri tarafından tamamen çevrelenmiş, yani tüm çekim kuvvetleri her yönden dengelenmiş bir vaziyettedir.

Oysa yüzeyde bulunan çekim kuvvetleri, dengelenmiş durumda değildir. Fakat katı yüzeyden dışarı doğru uzanmış kuvvetler tek başlarına hareket etmeyip, aynı zamanda sıvı moleküllerin de çevreye yaydıkları çekim kuvvetleri ile birleşip adsorpsiyon şiddeti doğururlar. Bu ise daha fazla çekim kuvvetlerine sahip bir molekülün diğerlerine nazaran tercihli olarak tutulacağını gösterir (Yener, 1997).

Gazlar veya sıvılar bir katı yüzeyi ile temas halinde olduğunda, gazın veya sıvının bir bölümü katı yüzeyi üzerinde adsorbe edilmiş hale geçer.

Gazların katı yüzeyindeki adsorpsiyonunda tüm katılar az çok tüm gazları adsorplarlar. En iyi adsorbentler gözenekli yapıdaki maddelerdir.

Sıvıların katı yüzeyindeki adsorpsiyonunda ise, özellikle atık su arıtımı ile ilgili olarak, atık sularda çözülmüş olan bazı maddelerin uygun bir katı yüzeyinde tutulmasını sağlarlar. Çözülmüş bir maddenin katı yüzeyine bağlanabilmesi için; çözülmüş maddenin çözüldüğü ortamdan alınması, çözücünün katı yüzeyinden uzaklaşması ve çözülmüş maddenin katı yüzeyine bağlanması gerekmektedir. Çözülmüş madde çözücü sisteme ne kadar fazla bir kuvvetle bağlanmış ise, yüzeye tutunma eğilimi o denli az olur (Arıkan, 1991).

Gazların ve çözüldüklerinin adsorpsiyonunda, esas olarak üç ardışık hız basamağı vardır. Birincisi, adsorbent yüzeyine bir film gibi taşınımıdır (Film difüzyonu). İkincisi, adsorbent gözenekleri içindeki yayılım (Parça ve gözenek difüzyonu). Son basamak ise, adsorbent kılcal boşlukları ve gözeneklerini sınırlayan iç yüzeylerinde adsorpsiyon hızıdır. Genellikle son basamak çok hızlıdır.

Sıvıların adsorpsiyonunda, adsorpsiyon katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanır. Bu yüzey olayı, çözünenin adsorbente elektriksel çekilmesinden, Van der Waals çekiminden ya da kimyasal yapıdan kaynaklanmaktadır. Adsorplanan moleküller ile adsorplantı yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak iki farklı adsorpsiyon tipi bulunmaktadır (Yener, 1997).

a. Fiziksel adsorpsiyon: Adsorbat moleküllerini adsorbent yüzeyine bağlayan kuvvetler, zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Bu kuvvetler az seçimlidir ve katının tüm yüzeyini ilgilendirir. Çekim kuvvetleri zayıf olduğu için desorpsiyon (boşalma) daha kolay ve hızlıdır (Cheremision and Ellerbusch, 1980). Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağlı olarak düşük enerjili bir adsorpsiyon ile karakterize edilir.

b. Kimyasal adsorpsiyon: Adsorbat molekülleri ile adsorbent yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki kimyasal bağdan ileri gelir. Bu tür adsorpsiyonda kimyasal etkileşim söz konusu olduğu için daha güç desorbe olurlar. Kimyasal olarak adsorbe edilmiş moleküllerin ara yüzey içinde serbest olarak hareket edemeyeceği düşünülür. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanan, adsorbent üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorbent ve adsorban arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi, sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir (Yener, 1997).

Birçok adsorpsiyon durumunda bu iki tip adsorpsiyon birlikte olur. Bu nedenle bir adsorpsiyon olayında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmek pek kolay değildir. Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal olarak adsorbe olurlar (Arıkan, 1991).

### **3.3.1.1 Adsorpsiyona etki eden faktörler**

1. Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Dolayısıyla spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyona uygun olan kısmı şeklinde tanımlanır.

2. Adsorbanın cinsi ve özellikleri: Sıvılarda çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile, sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır.

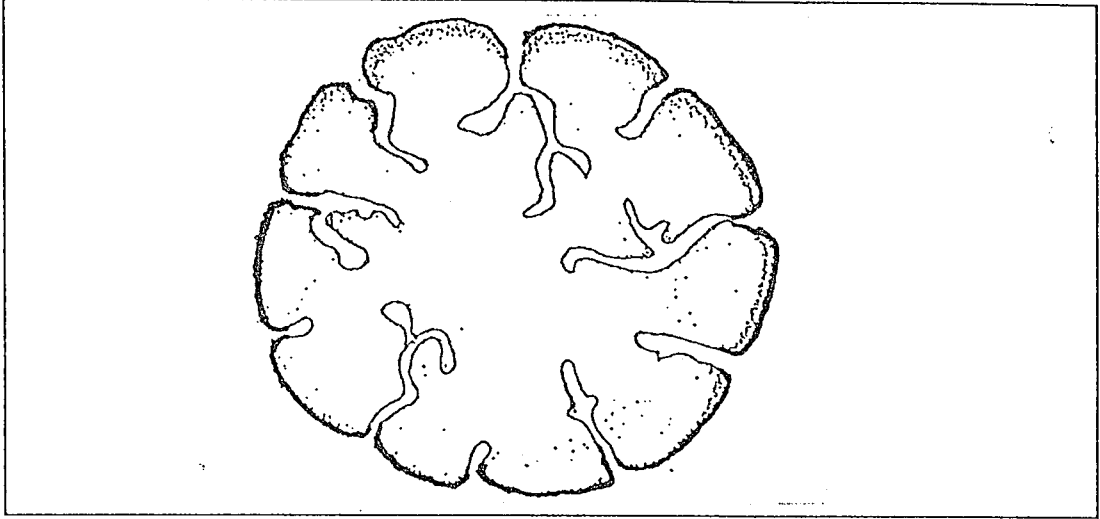
3. Ortamın pH'ı: Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği çözeltinin pH'ı, adsorpsiyonu etkiler. Çünkü Hidrojen iyonları oldukça kuvvetli adsorplanır. Diğer iyonların adsorpsiyonu, çözeltinin pH'ı tarafından etkilenir.

4. Sıcaklık: Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik (ısı veren) tepkimelerdir. Bu nedenle, sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon artar. Fakat sıcaklıktaki küçük değişimler, adsorpsiyon prosesini önemli ölçüde etkilemez.

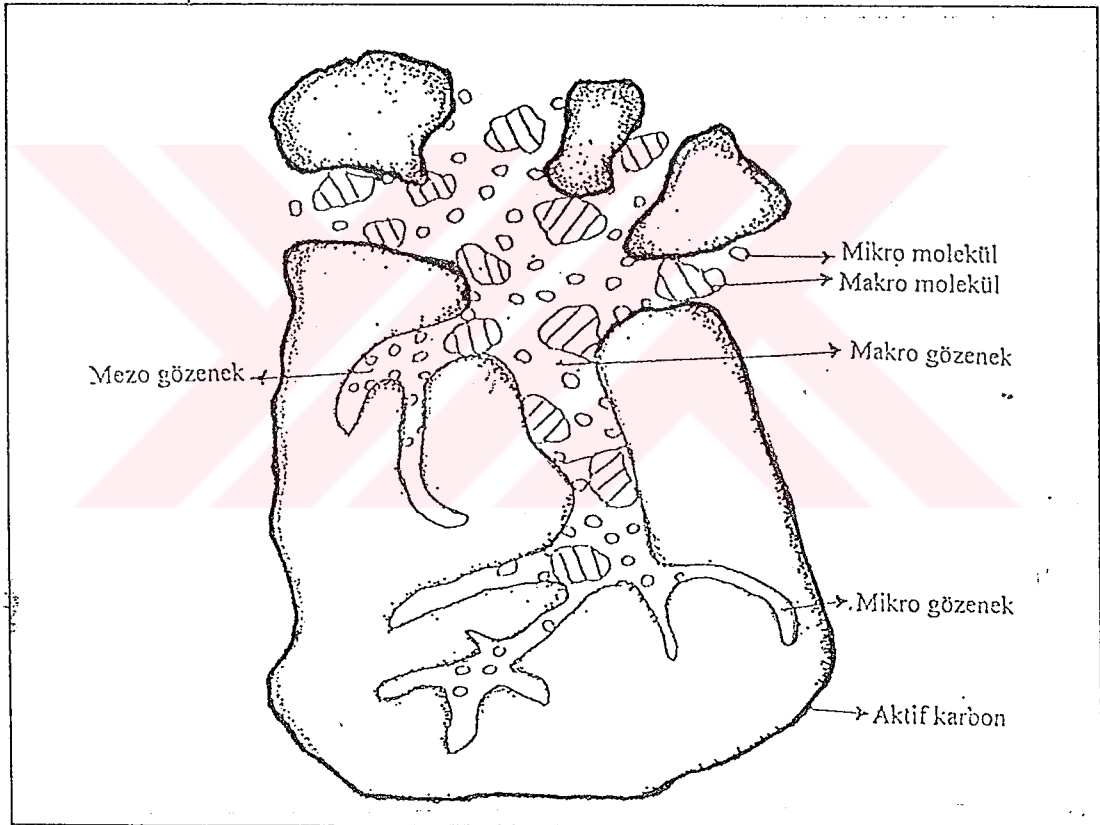
### 3.3.1.2 Aktif karbonun adsorpsiyonu

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi; aktivasyon boyunca gelişen gözeneklerin iç yüzey alanı, gözenek hacimleri ve dağılımları ile ilgilidir (Balcı, 1994). Gözeneklerin boyut dağılımı, aktif karbon partiküllerinin adsorbe ettiği moleküllerin boyut dağılımı ile tanımlanır. Şekil 3.6'da aktif karbonun gözenek yapısı ve bu gözeneklerde moleküllerin adsorpsiyonu görülmektedir. Büyük moleküller mikro gözenekleri tıkayarak kullanılabilir yüzey alanını azaltmaktadır. Küçük moleküller genellikle gözeneklerin en ince kılcal kesimlerine kadar nüfus ederler (Cheremision and Ellerbusch, 1980). Karbonun adsorpsiyon işlemi, aktif karbonun fiziksel karakteristiklerine olduğu gibi adsorbatın molekül boyutuna da bağlıdır. Adsorpsiyon sadece gözeneklere girebilecek moleküller için mümkündür. Karbonun adsorpsiyon hızı ve kapasitesi ile yüzey alanı arasında bir ilişki vardır. Buna göre; düşük yüzey alanına sahip aktif karbonun adsorpsiyon hızı yüksek, ancak adsorpsiyon kapasitesi düşüktür.

Aktif karbonun adsorpsiyon işlemindeki etkinliği yüzey alanının artması ile artmaktadır. Bu durum adsorpsiyonda kritik bir faktördür. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde; gaz fazda benzen, karbon tetraklorür ( $CCl_4$ ), azot ( $N_2$ ) ve sıvı fazda iyot, fenol, metilen blu adsorpsiyon testleri yapılmaktadır (Jankowska et al., 1988).



a. gözenek yapısı



b. farklı molekülleri adsorpsiyonu

Şekil 3.6 Aktif karbonun gözenek yapısı ve farklı molekülleri adsorpsiyonu  
(Cheremision and Ellerbusch, 1980).

### 3.3.1.3 Aktif karbonun adsorpsiyon testleri

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla yapılan adsorpsiyon testleri;

#### a. Gaz fazda

1. Benzen adsorpsiyonu: Aktif karbonun adsorpladığı benzen miktarına göre yüzey alanının belirlenmesinde kullanılır. Sözkonusu alan, mezo ve makro gözeneklerden oluşmaktadır, ( $m^2 /gr$ ).

2. Karbon tetraklorür adsorpsiyonu: (ASTM D 3467-76), aktif karbon tarafından adsorplanan  $CCl_4$  ağırlığının numune ağırlığına oranıdır, (%).

3. Azot adsorpsiyonu: Aktif karbonun adsorpladığı azot miktarına göre yüzey alanını temsil eder.  $N_2$  molekülleri büyük moleküllerin giremeyeceği kılcal gözeneklere kadar girebilmektedir. Bu yüzden kullanılabilir yüzey alanını temsil etmez, ( $m^2 /gr$ ).

#### b. Sıvı fazda

1. İyot adsorpsiyonu (İyot numarası): (D 4607-86), bir gram aktif karbonun adsorpladığı iyot miktarıdır. Aktif karbonun yüzey alanının tahmininde kullanılır. Gelişmiş gözenek sistemine sahip aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesinin tanımlanmasında iyot numarası gerçek değerden daha düşüktür. Bunun da sebebi; iyot moleküllerinin  $10 \text{ \AA}$  'nın üzerindeki gözeneklere girebilmesidir. İyot numarası daha çok  $10 \text{ \AA}$ 'dan büyük gözeneklerin adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde kullanılır, (mg /gr).

2. Fenol adsorpsiyonu: (ASTM 1783-70), aktif karbonun adsorpladığı fenol miktarına göre adsorpsiyon kapasitesini gösterir. Aktif karbonun daha çok suların arıtımında kullanımına yönelik bilgi verir, (%).

3. Metilen blu adsorpsiyonu: Bu değer daha çok 15 A° 'nun üstündeki gözeneklerin yüzey alanının belirlenmesinde kullanılır, (m<sup>2</sup>/gr).

Çizelge 3.3'de yukarıda bahsedilen testlere göre belirlenmiş adsorpsiyon kapasitesi görölmektedir.

Çizelge 3.3 Hindistan cevizinden üretilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri (Topaz Dış Ticaret, 19..).

BET YÜZEY ALANI (m <sup>2</sup> /gr )	İYOT NUMARASI (mg/gr)	METİLEN BLU (mg/gr)	KARBON TETRAKLORÜR (%)
800	800	126	20-30
900	875	170	30-40
1000	950	204	40-50
1100	1050	295	50-60
1200	1150	388	60-70

#### 3.3.1.4 Gözenek Hacmi

Adsorpsiyon işleminde aktif karbonun yüzey alanından çok, gözenek yapısı önemlidir. Gözenek boyutlarının dağılımı adsorplanacak maddenin boyutuna uygun olmalıdır. Aktif karbonların gözenek boyut dağılımları oldukça geniş bir yelpazeye sahiptir. Aktif karbonlar, gözenek çaplarına göre üç tip gözenek yapıları ile ayırt edilirler. Bunlar mikro, mezo va makro gözenekler olup, The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) sınıflamasına göre şu şekilde sınıflandırılmışlardır;

1. Makrogözenekler,  $>500 \text{ \AA}$ , (50 nm)
2. Mezogözenekler (geçiş gözenekleri), 20-500  $\text{\AA}$ , (2-50 nm)
3. Mikrogözenekler,  $< 20 \text{ \AA}$ , (2 nm)
4. Altmikrogözenekler,  $< 8 \text{ \AA}$

Toplam gözenek hacmi ( $V_{\Sigma}$ ), adsorbentlerin karakterizasyonunda oldukça önemlidir ve bu üç tip gözenek hacminin toplamı, Eşitlik 3.1 ile aşağıdaki gibi hesap edilir.

$$V_{\Sigma} = V_{mi} + V_{me} + V_{ma} \quad (3.1)$$

Burada;

$V_{\Sigma}$  = Toplam gözenek hacmi, ( $\text{cm}^3/\text{gr}$ )

$V_{mi}$  = Mikro gözenek hacmi, ( $\text{cm}^3/\text{gr}$ )

$V_{me}$  = Mezo gözenek hacmi, ( $\text{cm}^3/\text{gr}$ )

$V_{ma}$  = Makro gözenek hacmi, ( $\text{cm}^3/\text{gr}$ )

- Makro gözenekler: Aktif karbon taneciğinin yüzeye yakın olan bölümlerinde yer alırlar. Daha çok karbonizasyon aşamasında ve aktivasyonda mikro gözenekler arasındaki duvarların yıkılmasıyla oluşurlar. Bu tip gözenekler toplam yüzey alanının küçük bir bölümünü oluştururlar. Bu yüzden adsorpsiyonda etkisi oldukça azdır. Daha çok büyük organik moleküllerin adsorpsiyonunda etkilidirler. Makro gözenekler, mikro gözeneklere doğru hızlı difüzyon için iletici konumdadırlar. En önemli işlevleri, adsorplanan maddenin mikro ve mezo gözeneklere ulaşmasında kanal görevi görmektir. Makro gözeneklerin oluşumu; hammaddenin türü ve karbonizasyon şartlarına bağlıdır.
- Mezo gözenekler: Geçiş gözenekleri olarak da adlandırılırlar. Aktif karbonun iç yüzey alanının önemli bir bölümünü oluşturan, büyük ölçüde adsorpsiyon olayının gerçekleştiği gözeneklerdir.

- Mikro gözenekler: Makro gözeneklerin dallanmasıyla oluşurlar. Mezo gözeneklerle birlikte iç yüzey alanının en önemli kısmını oluştururlar. Büyük yüzey alanına sahip oldukları için uygun boyuttaki maddelerin adsorpsiyonunda en etkin bölgelerdir. Mikro gözeneklerin varlığından dolayı yüzey alanı  $2000 \text{ m}^2 / \text{gr}$  ve daha büyük aktif karbonlar üretmek mümkündür. Mikro gözeneklerin oluşumu aktivasyon şartlarına bağlıdır (Ataç, 1991; Bingöl, 1981).

Mikro ve mezo gözeneklerin hacimleri, gaz veya buhar adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermine dayanarak hesaplanan adsorpsiyon ölçümlerine göre tanımlanırlar. Makro gözeneklerin hacimlerini hesap edebilmek için ise toplam gözenek hacminin bilinmesi gerekmektedir. Toplam gözenek hacmi; adsorbentın görünür ve gerçek yoğunluğuna göre bulunur. Bu yoğunlukların belirlenmesi için genellikle Civa (Hg) ve Helyum (He) kullanılmaktadır. Toplam gözenek hacmi yoğunluğa bağlı olarak Eşitlik 3.2 ile hesap edilir.

$$V_{\Sigma} = \frac{1}{d_{\text{He}}} - \frac{1}{d_{\text{Hg}}} \quad (3.2)$$

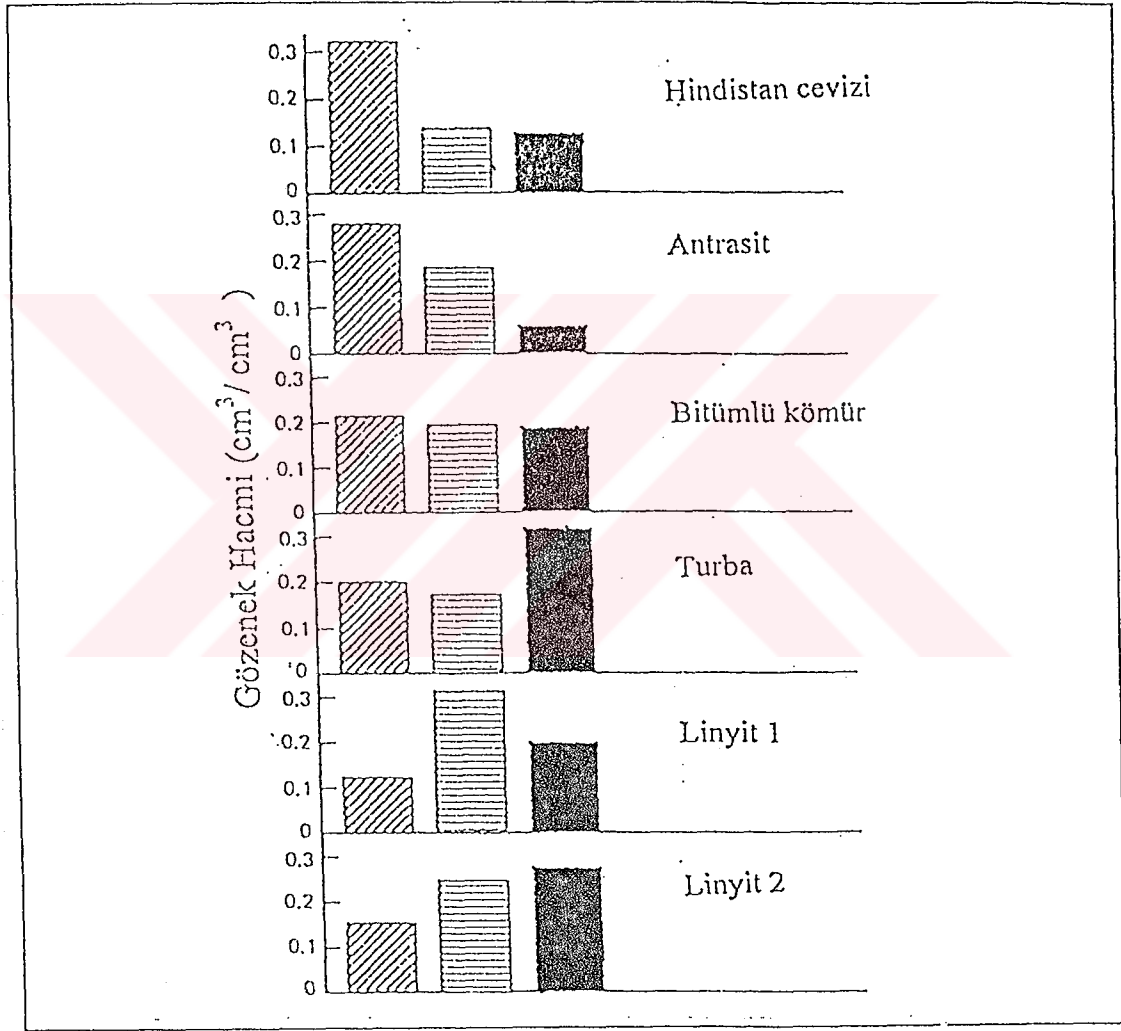
Burada;

$$d_{\text{Hg}} = \text{Hg 'nin yoğunluğu, (gr/cm}^3\text{)}$$

$$d_{\text{He}} = \text{He 'nin yoğunluğu, (gr/cm}^3\text{)}$$

Akif karbonun mikro gözeneklerdeki adsorpsiyonu makro ve mezo gözeneklerdekinden daha fazladır (Cheremision and Ellerbusch, 1980). Gözeneklerin büyüklükleri hammaddenin türüne, karbonizasyon ve aktivasyon proseslerine bağlıdır. Şekil 3.7'de hammaddenin türüne bağlı olarak aktif karbonun gözenek dağılımı görülmektedir. Gözenek boyutlarının dağılımı genellikle Hg Porozimetre cihazı ile ölçülür. Toplam gözenek sisteminin büyüklüğü, He ve Hg yoğunluklarından faydalanılarak bulunur. Burada He kullanılmasının amacı, He moleküllerinin çapının çok küçük gözeneklere girecek kadar küçük olmasıdır. Oysa Hg, tüm gözenek sistemlerine hatta taşıyıcı

gözeneklere dahi giremeyebilir. Makro ve mezo gözenek alanlarının büyük bir kısmındaki gözenek dağılımlarını ölçmek için Hg Porozimetre cihazı kullanılmaktadır. Mezo ve mikro gözeneklerin bir bölümünün gözenek dağılımı buhar adsorpsiyonu, mikro gözeneklerinki ise metanol adsorpsiyonu ile ölçülebilir (Jankowska et al., 1991).



Şekil 3.7 Farklı hammaddelerden üretilen aktif karbonların gözenek dağılımları (Jankowska et al., 1991).

### 3.3.1.5. Gözenek boyut dağılımı ölçümleri

Aktif karbonların gözenek boyut dağılımlarını belirlemek için gaz adsorpsiyonu (azot ve karbondioksit), civa porozimetresi, helyum ve diğer sıvıların yoğunluğu ve elektron mikroskobu gibi farklı yöntemler uygulanmaktadır.

#### • Gaz adsorpsiyonu

Azot adsorpsiyonu: Azot adsorpsiyonu, gözenekleri 100 nm'nin altında olan adsorbentlerin gözenek boyut ve hacim ölçümlerinde kullanılan bir yöntemdir. Bu uygulamanın güçlüğü, -196 °C'de azot difüzyonunun oldukça yavaş gelişmesi ve dengeye ulaşmak için uzun bir sürenin gerekmesidir.

Karbondioksit adsorpsiyonu: 25 °C'de CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi kullanılarak, aktif karbonların gözenek boyut dağılımları belirlenebilmektedir.

#### • Civa porozimetresi

Civa porozimetresi kullanımındaki prensip, çeşitli sıcaklıklarda uygulanan basınç değişimleri ile katılar içine nüfuz eden civa hacminin belirlenmesidir. Gözenek boyut dağılımı için porozimetre verileri yüksek basınçlarda elde edilir. Bu uygulanan yüksek basınç bazı kapalı gözenek hacimlerinin açılmasına neden olabilmektedir. Civa, sistemin ancak makrogözeneklerine tesir edebilmektedir. Oysa helyum ile yapılan çalışmalarda mezo ve mikrogözenek boyutlarına ait veriler elde edilebilmektedir.

#### • Diğer yöntemler

Bunlardan ilkinde, elektron mikroskobu ile gözeneklerin geometrik özellikleri gözlemsel olarak doğrudan belirlenmektedir. Diğerinde ise, 20 °C'de metanol adsorpsiyon izotermi ile gözenek hacim dağılımı belirlenmektedir (Gürdal ve Yalçın, 1992).

### 3.3.1.6 Yüzey alanı

Yüzey alanı, aktif karbonun karakterize edilmesinde önemli olmasına rağmen adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde gözenek boyut dağılımları ile birlikte gözönünde bulundurulması daha gerçekçidir.

Aktif karbonların yüzey alanları aktivasyon ve karbonizasyon işlemlerine bağlıdır. Tipik BET yüzey alanı 400-1500 m<sup>2</sup> /gr arasındadır. 400 m<sup>2</sup> /gr; hammaddenin düşük dereceli, 1500 m<sup>2</sup> /gr ise yüksek dereceli aktivasyonunu temsil etmektedir. Çizelge 3.4'de %16 NH<sub>4</sub>Cl ile aktifleştirilen badem ve hindistan cevizi kabuklarından üretilen aktif karbonların karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak BET yöntemi ile ölçülen yüzey alanlarının değişimi görülmektedir. Buna göre, kimyasal aktifleştirmede düşük karbonizasyon sıcaklığındaki yüzey alanlarının 700 ° C'de oluşan değerlere göre daha küçük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi; toplam yüzey alanının büyük bir bölümünü oluşturan mikro gözeneklerin 700 ° C'de oluşmaya başlamasıdır.

Daha önce yapılan çalışmalarda, badem kabuğundan aktif karbon üretiminde ZnCl<sub>2</sub> aktifleştirici olarak kullanıldığında karbonizasyon sıcaklığı 400 ° C'den 700 ° C'ye artarken, karbonun yüzey alanı 567 m<sup>2</sup> /gr'a artış göstermiştir. Buradan da anlaşıldığı üzere sonuçların birbirine yakın olmasından dolayı NH<sub>4</sub>Cl, ZnCl<sub>2</sub> 'ye alternatif olarak kullanılabilir (Balcı, 1994).

Hammaddenin türüne bağlı olarak üretilen aktif karbonların yüzey alanları birbirinden farklılık göstermektedir. Çizelge 3.5'de ticari olarak kullanılan aktif karbonların yüzey alanları görülmektedir.

Çizelge 3.4 % 16 NH<sub>4</sub>Cl emprenye edilmiş badem ve hindistan cevizi kabuklarının sıcaklığa bağlı olarak yüzey alanı değişimi (Balcı, 1994).

AKTİVASYON SICAKLIĞI (°C)	BET YÜZEY ALANI (m <sup>2</sup> /gr)	
	BADEM KABUĞU	HİNDİSTAN CEVİZİ KABUĞU
350	515	508
450	537	510
700	725	718

### 3.3.1.7 Yüzey alanı ölçümleri

Aktif karbonların yüzey alanları genellikle gaz adsorpsiyon yöntemlerine göre hesaplanır. Burada esas olarak; aktif karbon iç yüzeyini tek bir tabaka ile kaplamak için gerekli molekül sayısının bulunması gerekir. Eğer bu büyüklük tek bir molekülün adsorpsiyonu ile işgal edilen alanla çarpılırsa, yüzey alanı elde edilir.

Çizelge 3.5 Farklı hammaddelerden üretilen ticari aktif karbonların yüzey alanları (Cheremision and Ellerbusch, 1980).

TİCARİ ADI	HAMMADDE	YÜZEY ALANI (m <sup>2</sup> /gr)
PCCGW	Bitümlü kömür	800-1000
PCCRB	Bitümlü kömür	1200-1400
Columbia AC	Hindistan cevizi	1200-1400
Columbia G	Hindistan cevizi	1100-1150
Darco S 51	Linyit	500-550
Darco G 60	Linyit	750-800
Darco KB	Odun	950-1000
Norit	Odun	700-1400
Nuchar	Meyve atıkları	500-1400

BET yönteminde, aktif karbonun sıvı azot adsorpsiyon kapasitesi farklı basınçlarda ölçülür. Tek tabakadaki sıvı azotun adsorpsiyonu BET eşitliği kullanılarak hesaplanır. Bu yöntemle bulunan alan toplam yüzey alanından daha düşüktür. Daha çok, kullanılabilir (spesifik ) yüzey alanını temsil eder. Çünkü, Azot ( $N_2$ ) adsorpsiyonu ile aktif karbonun makro, mezo ve nisbeten büyük olan mikro gözeneklerinin yüzey alanı ölçülebilmektedir. Yani BET yöntemiyle  $5 \text{ \AA}$  'dan büyük olan gözeneklerin oluşturduğu yüzey alanı ölçülebilmektedir.

Bu yüzden toplam alan adsorpsiyon kapasitesinin karakterizasyonu için yeterli değildir. Buna ilaveten gözenek boyut dağılımı da bilinmelidir (Habermhel, 1981).

Kullanılan bir diğer yöntem, oda sıcaklığında ( $10 \text{ }^\circ\text{C}$  veya  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) karbondioksit adsorpsiyonuna dayanmaktadır. Bu yöntemle yapılan ölçümlerde daha büyük yüzey alanları saptanmış ve tüm yüzeylere  $CO_2$ 'nin girebildiği sonucuna varılmıştır. Yani  $CO_2$  adsorpsiyonu ile toplam yüzey alanı ölçülebilmektedir (Gürdal ve Yalçın, 1992).

## BÖLÜM 4

### AKTİF KARBONUN KULLANIM ALANLARI

Adsorpsiyon işleminin çeşitli alanlarda önemli uygulamaları vardır. Adsorbentler endüstride çok çeşitli maddelerin elde edilmesinde ve arıtma işlemlerinde kullanılırlar. Bu adsorbentlerden biri olan aktif karbonların da yüksek adsorpsiyon özelliğinden dolayı ticari olarak büyük değeri vardır.

Aktif karbonun başlıca kullanım alanları aşağıdaki gibidir;

1. Gazlardan  $SO_x$  ve  $NO_x$  'lerin uzaklaştırılmasında,
2. Gaz maskelerinin yapımında,
3. Gaz tepkimelerinin katalizinde,
4. Çözeltilerin rengini gidermede,
5. Renk ve koku gibi istenmeyen maddelerin içme suyundan uzaklaştırılmasında,
6. Atık suların arıtılmasında,
7. Çözücülerin geri kazanımında,
8. Sulu çözeltilerin renk ve kokularının giderilmesinde,
9. Çözücü buharlarının eldesinde,
10. Tıp ve eczacılık alanında,
11. Hidrometalurjide.

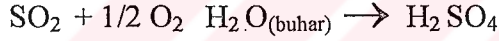
Aktif karbonun yukarıda sayılan kullanım alanları iki ana grup altında toplanmaktadır.

## 4.1 GAZ FAZDA ADSORPSİYON

Endüstriyel atık gazların arıtılması ve gaz karışımlarının ayrışması başlıca uygulama alanlarıdır.

### 4.1.1 Endüstriyel Atık Gazların Arıtılması

Endüstriyel atık gazların atmosfere zararının kontrolünde kullanılan aktif karbonlar, atık gazlardan Kükürtdioksit (SO<sub>2</sub>), Hidrojensülfit (H<sub>2</sub>S) ve karbondisülfit (CS<sub>2</sub>) gibi sülfür içeren zehirli gazların uzaklaştırılmasını sağlarlar. Atmosferdeki SO<sub>2</sub>'in ana kaynağı termik santraller, demir ve demir dışı metalurji endüstrisi ve kimya endüstrileridir. Atık gazlardan sülfürlerin uzaklaştırılması hem ekolojik problemlerin çözümünde hem de adsorplanan sülfürden sülfürik asit (H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>) eldesinde önemlidir. Aktif karbon yüzeyine adsorpsiyon yolu ile tutunan SO<sub>2</sub>'nin indirgenmesiyle elementer sülfür (S), katalitik oksidasyonu ile kükürttrioksit (SO<sub>3</sub>) ve buharla rejenerasyonu sonucunda da H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> oluşmaktadır. H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>'ün oluşum reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Doğu vd., 1991; Kıncay ve Temir, 1991; Metzinger, et al., 1992).



Endüstriyel atık gazlardan olan Azotoksit (NO)'in adsorpsiyon prosesinde de aktif karbon katalizör görevi görerek NO'in katalitik oksidasyonu sonucunda azotdioksite (NO<sub>2</sub>) dönüşmesini sağlamaktadır. Oluşan NO<sub>2</sub>, Amonyak (NH<sub>3</sub>) ile etkileştiğinde N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüşmektedir. Bu olay aşağıdaki şekilde gelişir (Habermhel, 1981).



#### 4.1.2 Gaz Karışımlarının Ayırışması

Aktif karbon çoğu kez gaz karışımlarından tek bir gazın veya gaz gruplarının ayırıştırılmasında yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Örnek olarak; propan ve bütanın doğal gazdan ayırışması verilebilir. Bu gazların adsorpsiyon ile ayırışabilmesi için; gaz içerisindeki oranları %3 propan ve %4-5 yüksek hidrokarbonlar olmalıdır. Bu gazlardan propanın %35'i, bütanın %70'i ve pentanın %98-99'u bu yolla kazanılmaktadır (Jankowska et al., 1991). Aktif karbon nükleer enerji tesislerinde nükleer fisyon reaksiyonlarında üretilen radyoaktif izotopların çevreye olan zararlı etkisinin kontrolünde, potasyum iyodür (KI) emprenye edilerek kullanılmaktadır. Ayrıca bu tesislerde atmosfere verilen buhar haldeki radyoaktif gazların (iyodin, metil iyodid ve kriptonksenon gibi asal gazlar) zararlı etkisinin önlenmesinde de kullanılmaktadır.

Havanın azot ve oksijen gazlarına ayırışmasında kullandığımız karbonlu filtreler de emprenye edilmiştir. Böylece adsorbent, ayrılmasını istediğimiz gaza karşı selektif hale getirilerek adsorpsiyon işlemini yapar (Bansal et al., 1988).

#### 4.1.3 Diğer Kullanım Alanları

Gaz maskelerinde kullanılan aktif karbonlar iki tiptir. İlki kimya endüstrisinde; çok fazla zehirli olmayan ve genellikle yüksek molekül ağırlığına sahip gazların adsorplanmasını sağlamaktadır. İkinci tip ise, askeri amaçlarla kullanılan maskelerde çok zehirli buhar ve kimyasal maddelere karşı koruma sağlamaktadır. Gaz maskelerinde de emprenye edilmiş aktif karbon kullanılmaktadır. Bu maskelerde kullanılan adsorbentler organik, inorganik, asidik ve amonyak buharlarını tutarlar. Su buharı hariç tüm gaz ve buharlar genel olarak aktif karbon üzerinde adsorplanırlar. Aktif karbon oda sıcaklığında tüm organik buharlar için genel bir adsorplayıcıdır (Yener, 1997).

Restoranlar, ofisler, laboratuvarlar, hastaneler, soğuk hava depoları vb. kapalı mekanlarda gerekli olan temiz havanın temini için klima cihazlarında aktif

karbon filtre olarak kullanılmaktadır. Buralarda kirlilik konsantrasyonu düşük olduğundan filtreler daha uzun süre işlevini görmektedir (Yamık vd., 1995).

## **4.2 SIVI FAZDA ADSORPSİYON**

İçilebilir ve endüstriyel atık suların arıtılması, gıda, eczacılık ve tıp alanındaki kullanımlar sıvı fazdaki adsorpsiyon uygulamalarıdır.

### **4.2.1 İçme Suyunun Arıtılmasında**

Günümüzde içme suyu olarak yeraltı su kaynakları kullanılmaktadır. Buna karşın düzensiz kentleşmenin sonucunda evsel ve kanalizasyon atıklarının ıslah edilmemesi ve teknolojinin gelişmesi ile oluşan atıkların arıtılmaması ve doğaya boşaltılması su kaynaklarının kirlenmesine, zararlı bakterilerin üremesine sebep olmaktadır.

Serbest gaz halinde bulunan klor ( $Cl_2$ ) günümüzde su arıtma işlemlerinde kullanılan bir bakteri öldürücüdür. Hastalık yapıcı bakterilerin öldürülmesinde mükemmel olmasının yanında kimi yerde de içme suyunun tat ve kokusunu organik maddeleri okside ederek kötüleştirir.

Bakterilerin tam olarak yok edilmesi için fazla miktarda  $Cl_2$  kullanılmaktadır. Klorun kendi tat ve kokusunun rahatsız edici olmasından dolayı suyu daha içilebilir hale getirebilmek için fazla klor uzaklaştırılmalıdır. Klor oranındaki bu fazlalığın giderilmesi, suyun aktif karbon filtrelerden geçirilmesi ile en etkin ve ekonomik olarak gerçekleştirilebilir. Az miktarda aktif karbon, yenileninceye kadar uzunca bir süre işlevini yitirmez.

### **4.2.2 Atık Suların Arıtılmasında**

Hızlı endüstriyel gelişme sonucunda çevreye verilen sıvı atıklar zamanla tüm su kaynaklarının kirlenmesine neden olmaktadır. Endüstriyel ve evsel sıvı atıkları

içeren sular kimyasal ve biyolojik yöntemlerle arıtılmaktadır. Bu yöntemlerde aktif karbon farklı adımlarda görev almaktadır.

Aktif karbon ile uzaklaştırılacak başlıca zararlı maddeler; deterjanlar, boyalar, aromatik hidrokarbonlar, pestisitler, fenoller, fosfatlar ve ağır metal iyonlarıdır.

Evsel, zirai ve kimyasal endüstri atıklarında bulunan fenoller öncelikli organik kirleticilerden biridir. Fenollerin atık sulardan uzaklaştırılması ve geri kazanımı çevre açısından oldukça önemlidir. Fenollerin atık sulardan uzaklaştırılmasında birçok yöntem uygulanmakta olup, endüstriyel alanda en çok kullanılanı aktif karbon ile uzaklaştırmadır (Kızılcıklı vd., 1995).

Atık sularda fosfor genellikle fosfatlar halinde bulunur. Fosfor, organizmaların büyümesi için gerekli temel elementlerden biri olup denizler ve göller gibi ortamlarda canlıların yaşamını kısıtlayıcı bir etkidir. Atık sular genelde büyük miktarlarda fosfat içermekte ve alıcı ortamlar için büyük tehlike oluşturmaktadır. Atık su arıtma tesislerinde fosfor arıtımı kimyasal ya da biyolojik yöntemlerle yapılmaktadır. Ancak, son yıllarda arıtma işlemlerinde aktif karbon kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır.

Atık sulardaki kirletici organik maddeler adsorpsiyon yolu ile uzaklaştırılabilir. Çoğunlukla adsorbent olarak yüzey alanının büyüklüğü, gözenekli yapısı ve pratik oluşu nedeniyle granül aktif karbonlar kullanılmaktadır (Arıkan, 1991).

#### **4.2.3 Gıda Endüstrisinde**

Şekerin renginin giderilmesinde 19. yy'ın başlarından beri kullanılan karbonlu adsorbentler şekerin saflaştırılmasının son aşamasında görev almaktadırlar. Bu aşamada, renk değişimine sebep olan melanodines, karamel ve demir karışımları şekerin suyundan uzaklaştırılmaktadır.

Alkollü içeceklerin üretiminde farklı aşamalarda içeceklerin tat, renk, koku ve diğer istenmeyen özelliklerini iyileştirmek için istenmeyen karışımların

uzaklaştırılmasında aktif karbon kullanılmaktadır. İmalat ve depolama süresince konyaktaki istenmeyen kokuların giderilmesi ve bozuk biraların arıtılması, bir diğer kullanım alanlarıdır (Jankowska et al., 1991).

#### **4.2.4 Eczacılık ve Tıp Alanında**

İlaç sanayinde antibiyotiklerin, B ve C vitaminlerinin üretimi, enjeksiyon sıvılarının hazırlanması önemli bir diğer kullanım alanlarıdır. Tıp alanında, birçok sindirim rahatsızlıklarının tedavisinde kullanılan aktif karbonlar büyük molekül ağırlığına sahip zehirli bakterileri mideden uzaklaştırırlar. Buna ilaveten mantar, yiyecek, fosfor, fenol vb. maddelerin sebep olduğu zehirlenmelerde, bu maddelerin adsorplanmasında aktif karbonun yaygın olarak kullanımı göze çarpmaktadır (Bansal et al., 1988).

#### **4.2.5 Diğer Kullanım Alanları**

Kimya endüstrisinde enzimler ve fosforik asit gibi inorganik ve organik asit konsantrlerinin arıtılmasında kullanılmaktadırlar. Emprenye edilmiş karbonlu adsorbentler bazı özel kirleticilerin giderilmesinde de kullanılırlar. Bunlara örnek olarak; brom emprenye edilmiş karbonun olefinlerin giderilmesinde ve iyot emprenye edilmiş karbonun civa buharlarının giderilmesinde kullanımı gösterilebilir (Tırıs vd., 1993).

Son yıllarda metalurjide; siyanür ile çözeltiye alınan altın (Au) ve gümüş (Ag), aktif karbon üzerinde adsorplanarak kazanılmaktadır. Burada, adsorplanan Au ve Ag karbon yüzeyinde çeşitli kimyasal maddeler; seyreltik NaCN, NaOH ve ethanol, kulanılarak tekrar çözeltiye alınıp elektrolitik kazanıma gönderilir. Aktif karbon ise bir kez daha aktifleştirildikten sonra prosese geri verilir (Arol ve Yalçın, 1993).

## BÖLÜM 5

### AKTİF KARBONUN REJENERASYONU

Çok çeşitli alanlarda adsorplayıcı olarak kullandığımız aktif karbonun gözenekleri zamanla dolar ve adsorplama kabiliyeti yok olur. Böyle bir durumda maliyeti gözönünde bulundurularak karbonlu adsorbent ya atılır, ya da rejenerasyon (yenileme) işlemine tabi tutulur. Rejenerasyon işlemi ile aktif karbon üzerinde yüze tutunan moleküller uzaklaştırılabildiklerinden aynı yatağın defalarca kullanımı olanaklıdır. Her yüze tutunma işlemi sonunda tutunan moleküllerin desorpsiyonu yatağın veriminin bir miktar düşmesine sebep olur. Bunun nedeni; moleküllerin kimyasal olarak yüze tutunmasıdır (kemisorpsiyon). Böylece karbonla kimyasal bağ kurmuş olan bileşenlerin yüzeyden sökülmesi zorlaşmaktadır. Literatürde bilinen başlıca rejenerasyon yöntemleri; termal, gaz, kimyasal ve diğer yöntemlerdir.

#### 5.1 TERMAL VE GAZ YÖNTEMLER

Termal sistemlerle aktif yüzeylerin içindeki safsızlıkların ortamdaki uzaklaştırılması ve yüzey alanının tekrar kullanılabilir hale getirilmesi endüstride en çok uygulanan yöntemdir. Termal rejenerasyon, kontrollü atmosfer altında karbonun ısıtılması prosesini içerir. Böylece organik madde uçurulur ve çıkan gazlar yakılır. Çevrenin kirletilmemesi için çıkan gazlar, gaz tutuculardan geçirilir. Rejenerasyon için ortalama 2600 kcal/kg ısı gerekmektedir. Bu işlem, çok katlı fırınlar, döner fırınlar ve akışkan yataklı fırınlarda yapılır (Kestioğlu, 1990).

Endüstride karbonlu adsorbentlerin sıcak gazlarla, özellikle kızgın buhar ile rejenerasyonu geniş uygulama alanı bulmuştur. Buharla rejenerasyon, genellikle 100-120 ° C'de yapılır fakat, yüksek sıcaklıklarda da yapılabilir. Bu işlem daha çok sabit yataklı adsorbentlere uygulanmaktadır. Atık gazlarla yapılan

rejenerasyon ise, çok katlı ve döner fırınlarda 870-980 ° C arasında yapılır. Karbonun rejenerasyon işlemi için fırında kalma süresi min 10-30 dk'dır. Bunun sebebi; aktif karbonun adsorpladığı organik kirleticilerin oksidasyonunu sağlamaktır. Eğer O<sub>2</sub> miktarı gereğinden fazla ise, sadece adsorplanan maddeler değil karbon bile okside olur. Rejenerasyonda kayıp karbon miktarı %4-9 arasındadır.

Harcanan karbonun ön rejenerasyona tabi tutulması istenir. Burada sıcaklık kontrolü ve zaman önemli değildir. Bu rejenerasyon karbonlu yatağın verimi, yüksekliği, karbonun nem içeriği ve rejenerasyon için kullanılan gazların karışımına bağlıdır.

Sıcak gazlarla rejenerasyon esnasında karbonda kayıplar meydana gelir. Çizelge 5.1'de farklı sıcaklıklardaki gaz karışımlarına bağlı olarak kaybolan karbon yüzdesi görülmektedir. En büyük kayıp, 538 °C 'de hava ile rejenerasyonda %30.8 ile görülmektedir. İstenilen yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesine ulaşıncaya kadar rejenerasyon işlemi birkaç defa tekrar gerektirir (Jankowska et al., 1991).

Çizelge 5.1 Rejenerasyonda kullanılan gaz karışımlarına bağlı olarak kayıp karbon %'leri (Jankowska et al., 1991)

SICAKLIK (° C)	GAZ KARIŞIMI	BAĞIL ADSORPSİYON KAPASİTESİ (%)	KARBON KAYBI (%)
538	Hava	100	30.8
538	%96 N <sub>2</sub> : %4 O <sub>2</sub>	83	3.9
538	%98 N <sub>2</sub> : %2 O <sub>2</sub>	78	2.5
649	%98 N <sub>2</sub> : %2 O <sub>2</sub>	83	2.4
815	%98 N <sub>2</sub> : %2 O <sub>2</sub>	97	2.4

## 5.2 KİMYASAL YÖNTEMLER

Kimyasal rejenerasyon, harcanmış karbonun birçok kez kimyasal çözeltilerle yıkanması yolu ile sağlanır (Kestioğlu, 1990). Kimyasal rejenerasyon yaş oksidasyon şeklinde de tanımlanır. Burada da karbon yüzeyinde adsorplanmış kirleticiler oksitlenmektedir.

Bu proses; adsorbatın uygun kimyasal maddelerle reaksiyona girmesi ve sonrada su ile yıkanarak karbondan uzaklaştırılmasından ibarettir.

Kimyasal rejenerasyonda karbonda meydana gelen kayıplar termal rejenerasyona göre daha azdır. Buna karşın pratikte bu tür rejenerasyonda, adsorbat ve kimyasal maddelerin tamamı karbon yüzeyinden uzaklaşmaz.

Aktif karbon, organik asitleri içeren endüstriyel atık suların arıtılmasında kullanıldığında, asitlerin adsorbentlerden uzaklaştırılması için alkalın rejenerasyonu önerilmektedir. Adsorplanan maddeler uzaklaştırıldıktan sonra aktif karbon buhar ile rejenere edilir ve organik asit çözeltisiyle yıkanır.

Aktif karbonun kimyasal rejenerasyonunda inorganik ve organik asitler (hidroklorik, nitrik, asetik, perklorik ve bromik asit) kullanılır (Jankowska et al., 1991).

## 5.3 DİĞER YÖNTEMLER

Elektriksel yöntemlerde, aktif karbonun elektrik akımı ile rejenerasyonu genellikle elektrikli fırınlarda yapılmaktadır.

Elektrokimyasal yöntemde, harcanan karbon genellikle alkali metal hidroksitlerle hazırlanmış elektrolit sıvı ile karıştırılır ve daha sonra elektroliz işlemi yapılır. Karbon yüzeyindeki kirleticilerin desorpsiyonu anottaki oksidasyondan dolayı meydana gelir. Elektroliz yolu ile rejenerasyonda, karbonun %80'i geri kazanılır. Çok fazla uygulanan bir yöntem değildir (Jankowska et al., 1991).

Biyolojik rejenerasyonda ise, bakteriler karbon üzerinde adsorplanmış organik bileşikleri oksitleme ve mineralize etme kabiliyetine sahiptirler. Biyolojik ayrışma prosesi yardımıyla karbonlu adsorbentlerin kullanılabilir ömrünün uzadığı bulunmuştur. Biyolojik rejenerasyon çoğunlukla biyolojik olarak ayrışabilir organik maddelerin desorpsiyonunda uygulanır. Günümüzde henüz tam olarak biyolojik aktiviteye dayanan bir endüstriyel rejenerasyon sistemi devreye alınmamıştır (Kestioğlu, 1990).



## BÖLÜM 6

### TÜRKİYE'DE AKTİF KARBON ÜRETİMİ, TÜKETİMİ

Günümüzde pekçok alanda adsorplayıcı görevi yapan aktif karbonlar, özellikle son 20-30 senedir atık gazların arıtılması, gaz karışımlarının ayrışması, çözücülerin geri kazanımı, evsel ve endüstriyel atık suların arıtılması, altın ve gümüşün siyanür çözeltisinden kazanımı vb. diğer birçok spesifik alanda kullanılmaktadır.

Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler çok geniş bir yelpazeye sahiptir. Bundan dolayı gelişmiş ve gelişmekte olan birçok ülkede, farklı kullanım alanlarına bağlı olarak çeşitli özelliklerde aktif karbon üretimi yapılmaktadır. Türkiye'de ise, üniversitelerde özellikle kimya ve çevre ile ilgili dallarda konu üzerinde önemle durulmakta ve gerekli altyapı oluşturulmaktadır. Ancak endüstriyel alanda üretim maliyetlerinin yüksek olmasından ve konunun öneminin tam olarak anlaşılmasından dolayı pek fazla bir çalışma yoktur. Devlet İstatistik Enstitüsü (DİE), 1996 verilerinde görülen mevcut ihracat yurt dışından temin edilmek suretiyle yapılmaktadır (Çizelge 6.1) ve (Şekil 6.1).

Çizelge 6.1 Türkiye'nin yıllara göre aktif karbon ihracatı (DİE, 1996)

YILLAR	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996
MİKTAR (kg)	7	-	600	2791	43	2005	36725
FİYAT (\$)	204	-	2215	21686	305	9792	97656

Türkiye’de aktif karbon üretimine ilk defa 1930’larda Makina Kimya Endüstrisi (MKE), kurduğu fabrikada başlanmış ve hammadde olarak ardıç katranı kullanılmıştır. Bu fabrika 1980’lerin başında teknolojisinin eskimesinden dolayı kapatılmıştır. Bunun üzerine Kurum ihtiyacı olan aktif karbonu ithal etmeye başlamıştır. İthal edilen karbonun bir bölümü Kırıkkale’de barut fabrikasında, barut hamuru yapımında kullanılan ve düşük sıcaklıklarda buharlaşma özelliğine sahip eter ve alkolün karbonlu filtre ile tutulmasında kullanılmaktadır. İthal edilen karbonun diğer bir bölümü ise MKE’nin Ankaradaki gaz maskelerinin üretildiği fabrikasında çeşitli zehirli gazlara karşı reaktivitesi artırılarak yani emprenye edilerek kullanılmaktadır (Tekkök, 1995).

MKE’nin dışındaki diğer kullanıcılar, ihtiyaçları olan aktif karbonu ya kendileri ithal etmekte ya da toptan olarak ithal eden büyük şirketlerden satın almaktadır. Türkiye’de daha çok sanayi tesislerinin atık sularındaki fenoller vb. zararlı maddelerin uzaklaştırılmasında, içme suyunun arıtılmasında, şeker fabrikalarında solüsyonlarda renk giderici olarak ve tıp alanında ilaç zehirlenmelerinde ilacın adsorplanmasında yaygın bir biçimde kullanılmaktadırlar.

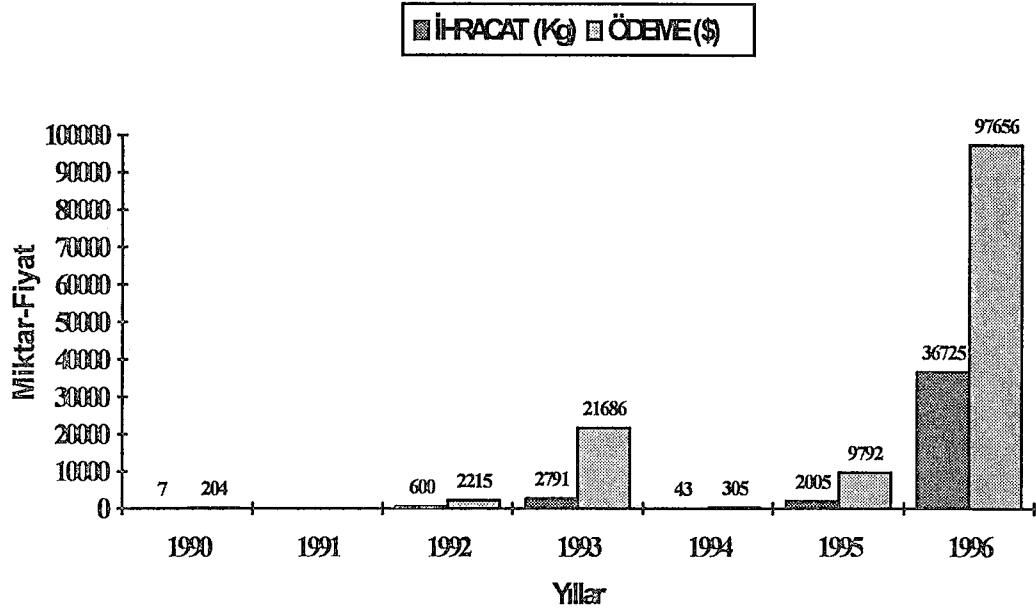
Türkiye’de aktif karbon tüketimi diğer birçok ülkelerde olduğu gibi giderek yaygınlaşmaktadır. Ancak ihtiyacın tamamının yurt dışından karşılanması ve malzemenin fiyatının dolara endeksli olması Türkiye’nin içinde bulunduğu mevcut ekonomik şartlarda üretimini zorunlu bir hale getirmektedir. Çizelge 6.2 ve Şekil 6.2’de Türkiye’nin yıllara göre aktif karbon ithalatı görülmektedir.

Çizelge 6.2 Türkiye’nin yıllara göre aktif karbon ithalatı (DİE, 1996).

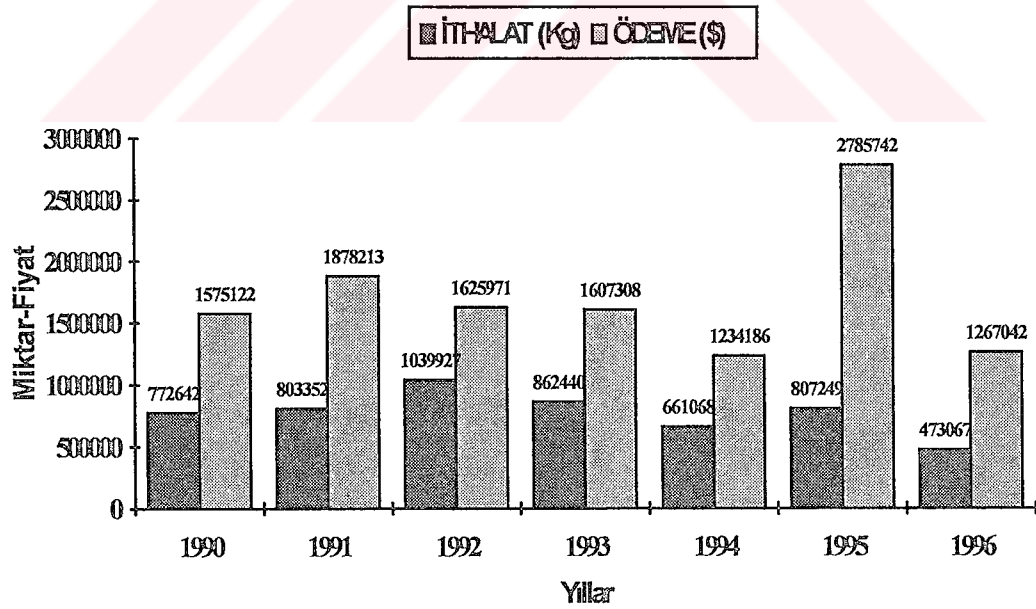
1996	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996
<b>MİKTAR</b> (kg)	772642	803352	1039927	862440	661068	807249	473067
<b>FİYAT</b> (\$)	1575122	1878213	1625971	1607308	1234186	2785742	1267042

Türkiye’de de giderek çevre bilincinin artması ve aktif karbonun çok çeşitli kullanım alanlarının olması sebebi ile aktif karbon gereksiniminin giderek artması kaçınılmazdır. Buna bağlı olarak da ekonomiye gelen yük giderek artacaktır. Bu yüzden Türkiye için en iyi çözüm; endüstriyel ölçekte üretim yapan fabrikalar kurulmasıdır.





Şekil 6.1 Türkiye'nin yıllara göre aktif karbon ihracatı (DİE, 1996).



Şekil 6.2 Türkiye'nin yıllara göre aktif karbon ithalatı (DİE, 1996).

## BÖLÜM 7

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, deneysel çalışmaların yapılacağı deney numunesinin hazırlanması ve deney düzeneklerinin tanıtımı yapılacaktır. Daha sonra yapılan deneysel çalışmalar anlatılacak ve son olarak da deney sonuçları irdelenecektir.

#### 7.1 DENEY NUMUNESİNİN HAZIRLANMASI

Aktif karbon üretiminde karbon içeriği yüksek olan malzemeler hammadde olarak kullanılmaktadır. Bitümlü kömürler sınıfına giren Zonguldak taşkömürü de aktif karbon üretimi için uygun bir hammaddedir. Tez kapsamında birbirinden farklı üç ayrı Zonguldak taşkömürü örneği kullanılmıştır.

##### 7.1.1 Deney Numunelerinin Özellikleri

Deneylerde kullanılan farklı numunelerin özelliklerine ait sonuçlar Çizelge 7.1’de verilmektedir.

Çizelge 7.1. Farklı Zonguldak kömür örneklerinin analiz sonuçları.

ANALİZ	ARMUTÇUK	KOZLU	KOZLU
Kül (%)	2.53	3.40	7.54
Uçucu Madde (%)	32.49	30.17	28.91
Sabit Karbon (%)	64.98	66.43	63.55
Toplam Kükürt (%)	0.35	0.59	0.53

### 7.1.2 Örneklerin Hazırlanması

Bu bölümde, tez kapsamında yapılacak deneylerde kullanılacak numunelerin aktif karbon üretimi için uygun kül değerlerine sahip olması için gerekli hazırlama ve zenginleştirme işlemleri yapılacaktır.

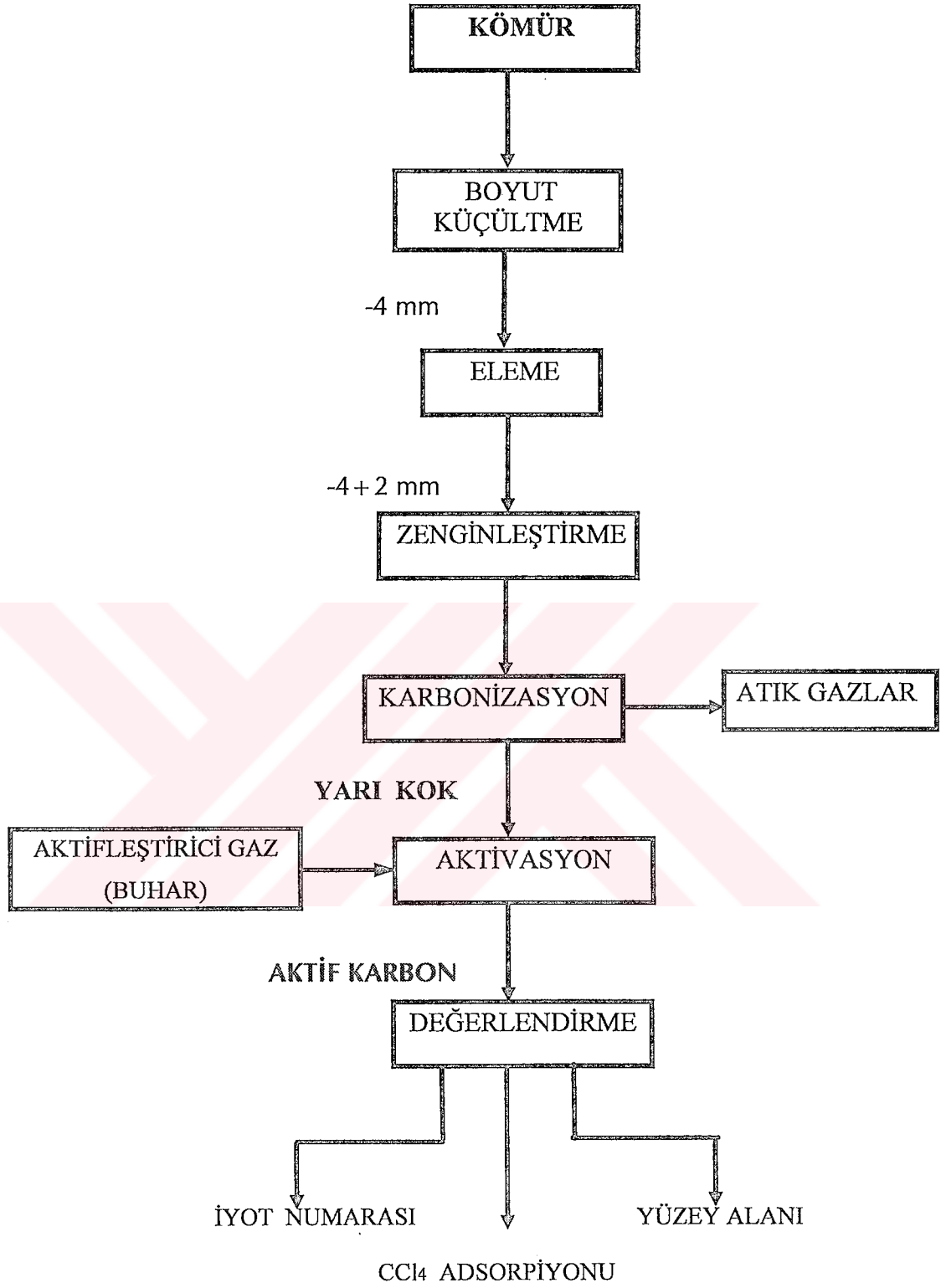
Kullanılan numuneler önce çeneli kırıcıdan geçirilmiş, daha sonra 4 mm'lik ve 2 mm'lik eleklerden elenerek, -4+2 mm'lik boyuta indirilmiştir. Bu boyuta indirilen örneklerden Armutçuk ve Kozlu kömürlerinin yarısı  $ZnCl_2$  ile hazırlanmış  $1.30 \text{ gr/cm}^3$  'lük, diğer yarısı ise,  $1.40 \text{ gr/cm}^3$ 'lük ağır ortamda yüzdürme-batırma deneyleri ile zenginleştirilmiş ve yüzen malzeme; sırasıyla, % 2.53 (Armutçuk), %3.40 (Kozlu) ve %7.54 (Kozlu) küllü olarak elde edilmiştir.

### 7.2 DENEY DÜZENEĞİNİN TANITILMASI

Bu bölümde, deneysel çalışmaların yapılacağı deney düzeneği tanıtılmaktadır. Her 3 ayrı tip kömür örneği ile yapılan karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinin ardından elde edilen ürünlerin değerlendirilmesi, iyot numarası ve  $CCl_4$  adsorpsiyon testlerinden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir.

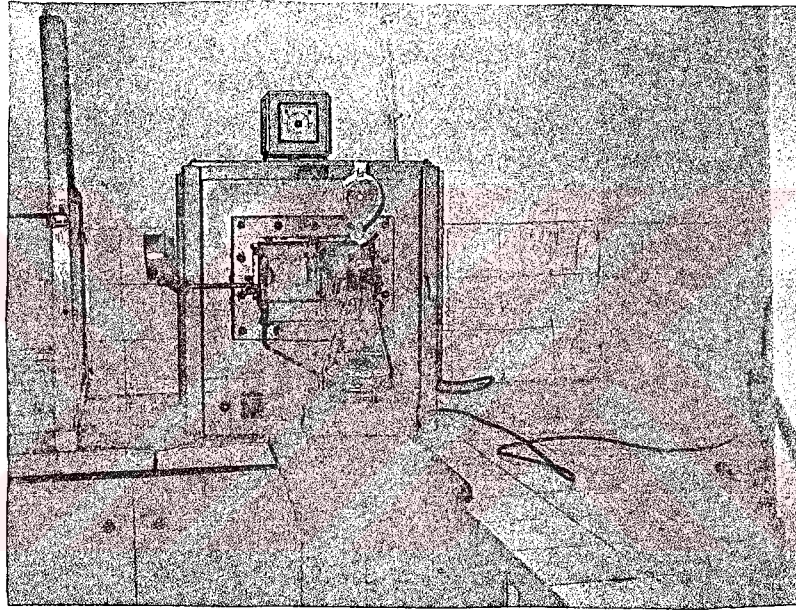
3 ayrı tipteki kömür örneklerinden Şekil 7.1'deki akım şemasına göre üretim çalışmaları yapılmıştır.

Karbonizasyon çalışmalarında, maksimum  $1200^\circ \text{C}$ 'ye kadar ısınan "Muffle" fırın kullanılmıştır. Havasız ortamda karbonizasyon işlemi için kullanılan silindir şeklindeki retortun boyu 13 cm, çapı ise 6.5 cm'dir. Retorttan çıkan gazların laboratuvar havasını bozmaması için, doğrudan geri soğutucuya beslenerek distile edilmiştir.



Şekil 7.1. Zonguldak kömürlerinden aktif karbon üretimi akım şeması.

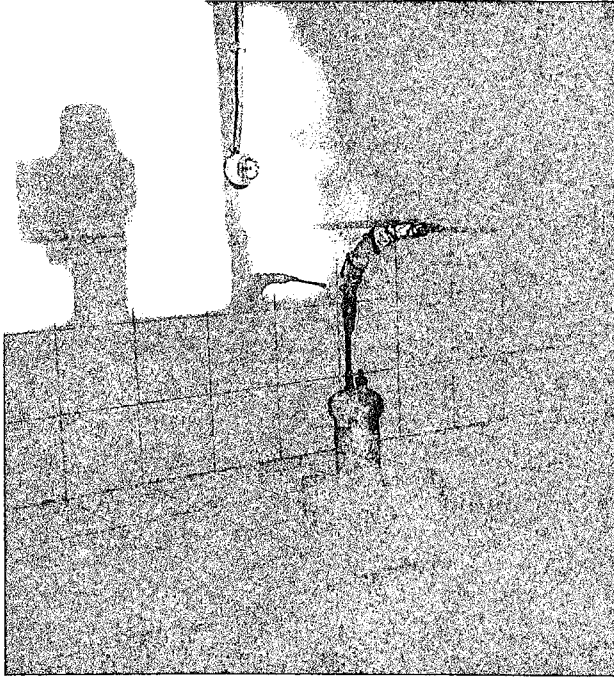
Aktivasyon çalışmalarında da, karbonizasyon çalışmalarında kullanılan aynı fırından yararlanılmıştır. Aktifleştirme için kullanılan silindirik şeklindeki retortun boyu 9 cm, çapı ise 7.5 cm'dir. Aktifleştirme işleminde, retorta tabanından beslenen buhar, retort içerisinde bulunan ızgaranın üzerindeki karbonize edilmiş ürünün içerisinden geçerek ürünün oksitlenmesini ve bu şekilde de ürünün aktifleşmesini sağlamaktadır. Aktivasyon setinde yardımcı ünite olarak, bir ısıtıcı ve su tankından oluşan buhar üretici bulunmaktadır. Deney setine ait fotoğraflar Şekil 7.2 ve Şekil 7.3'de görülmektedir.



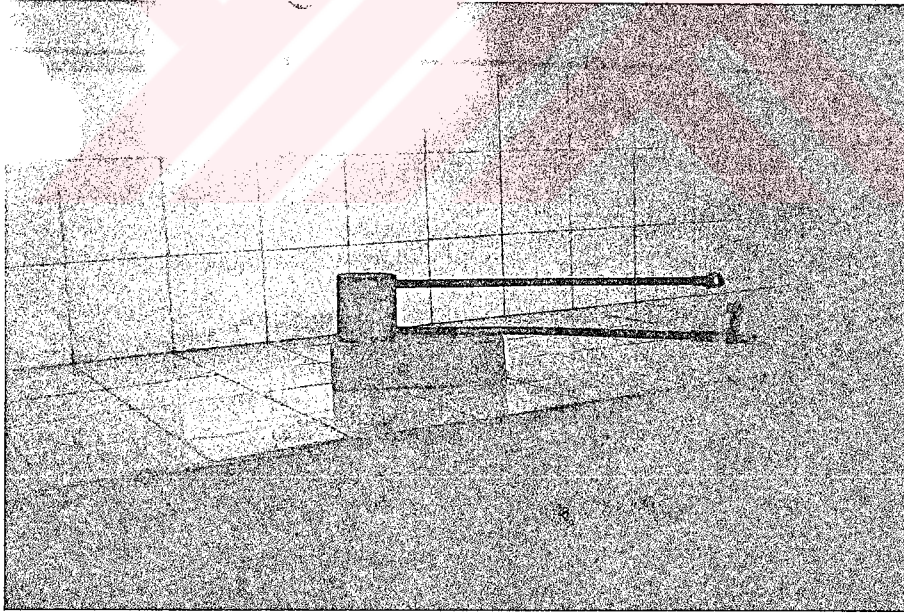
Şekil 7.2. Aktifleştirme düzeneği

### 7.3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Aktif karbon üretim deneyleri 2 adımda gerçekleştirilmiş, ardından ürünün değerlendirilmesi amacıyla iyot numarası ve  $CCl_4$  adsorpsiyon testleri yapılmıştır. Bu 3 kömür örneğinden birbirinden bağımsız olarak optimum özelliklerde ürün elde etmek için uygun koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. Üretimin ilk adımında karbonizasyon, ikinci adımında ise karbonize olmuş ürünün (yarı kok) aktivasyonu yapılmıştır.



a. Karbonizasyon retortu



b. Aktivasyon retortu

Şekil 7.3. Karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinde kullanılan retortlar

### 7.3.1 Karbonizasyon Deneyleri

Karbonlu maddelerden aktif karbon üretimi 2 yöntemle yapılmaktadır. İlki kimyasal yöntemler, ikincisi ise fiziksel yöntemlerdir. Bu çalışmada, fiziksel yöntemlerle aktif karbon üretilmiştir. Bu işlemin ilk adımında karbonizasyon deneyleri yapılmış olup, bu kapsamda yapılan deneylerde kömür havasız ortamda ısıtılarak bünyedeki uçucuların bir kısmının ortamdaki uzaklaştırılması sağlanmıştır. Geriye kalan gözenekli ürün “yarı kok” olarak adlandırılmaktadır. Bu ürünün yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla iyot adsorpsiyon testleri uygulanmış olup, elde edilen test sonuçlarında iyot numaralarının düşük olduğu gözlenmiştir.

Karbonizasyonu etkileyen faktörler; sıcaklık artış hızı, karbonizasyon sıcaklığı ve bu sıcaklıkta bekletme süresidir. Yapılan ön deneyler sonucunda sabit bir ısıtma programı belirlenmiş ve tüm deneyler bu ısıtma koşullarında yapılmıştır.

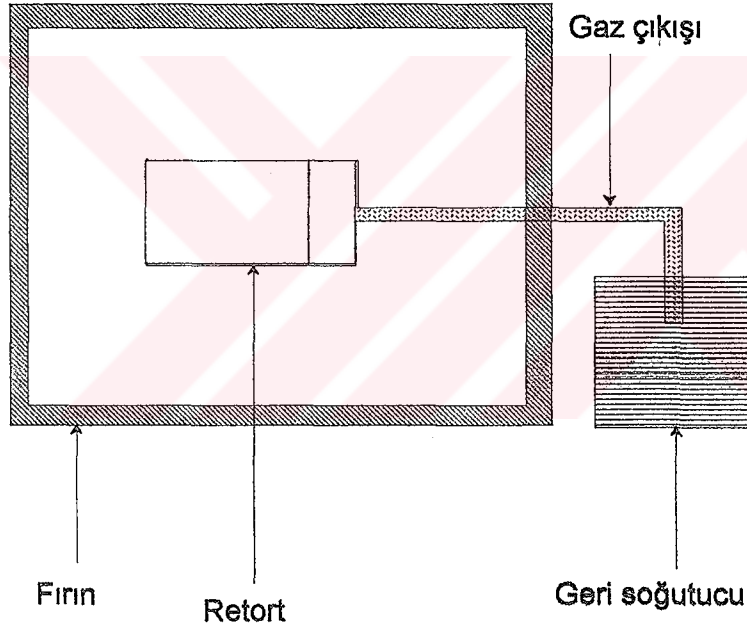
Deneysel çalışmalar esnasında; üretim için uygun karbonizasyon koşullarının belirlenmesine çalışılmıştır. Bu amaçla; deneyler, farklı sıcaklıklar ve bu sıcaklıklarda farklı bekletme sürelerinde gerçekleştirilmiştir.

Bitümlü kömürlerin kullanıldığı karbonizasyon çalışmalarında; karbonlu malzemenin ergimesi esnasında kömürün bünyesindeki gazların gözenekleri terk etmesi ve dilatasyonun önlenmesi amacıyla, sıcaklık artışının yavaş olmasına özen gösterilmiştir.

Karbonizasyon deneylerinde, kömürün bünyesindeki uçucuları ortamdaki uzaklaştırırken, ürünün başlangıçtaki yapısı bozulmamış (ergimemiş), sadece hacimce küçülmüş gözenekli ürünler elde edilmiştir. Ürünün gözenekliliği bünyesindeki ağırlık kaybına bağlı olarak da değişecektir. Bu işlem için sıcaklık artışının düşük olması, diğer bir ifadeyle, sıcaklık artışının kontrollü olması istenmektedir. Aksi takdirde kömür ergiyerek yapısı bozulmakta ve gözeneklere katran dolmaktadır. Bunu önlemek amacıyla karbonizasyon deneyleri 2 adımda gerçekleştirilmiştir.

İlk olarak kömür örnekleri aynı karbonizasyon seti kullanılarak ön ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemde, 400 ° C'ye kademeli ısıtma yapılarak çıkılmıştır. İkinci adımda ise, ön ısıtmada elde edilen ürün yine kademeli olarak istenilen son karbonizasyon sıcaklığına ısıtılmıştır. Bu çalışmalarda son karbonizasyon sıcaklığı olarak; 700 ° C, 800 ° C ve 900 ° C seçilmiştir.

Karbonizasyonda sürenin etkisinin belirlenmesi amacıyla son karbonizasyon sıcaklığında farklı sürelerde bekletme işlemi uygulanmış ve bu bekletme süresindeki artışa bağlı olarak, malzemenin ağırlık kaybının da arttığı gözlenmiştir. Deney setinin şematik görünüşü Şekil 7.4'de verilmektedir.



Şekil 7.4. Karbonizasyon deney seti akım şeması

### 7.3.2 Aktifleştirme Deneyleri

Aktifleştirme; karbonizasyonun tersine bir oksitleme işlemi olup, karbonizasyon sürecinde oluşan gözenek sisteminin geliştirilmesidir. Aktifleştirme işlemi, fiziksel ve kimyasal yöntemlerle yapılmaktadır. Bu çalışmanın kapsamında, fiziksel yöntemle aktifleştirme işlemi yapılmıştır. Fiziksel aktifleştirmede

oksitleyici olarak buhar, CO<sub>2</sub> , O<sub>2</sub> vb. gazlar kullanılmaktadır. İşlem genellikle 800 ° C ile 1000 ° C arasında gerçekleştirilmektedir.

Yapılan çalışmalarda, oksitleyici ortam yaratmak amacıyla, kullanımının kolay ve ekonomik olması sebebiyle buharla aktifleştirme seçilmiştir.

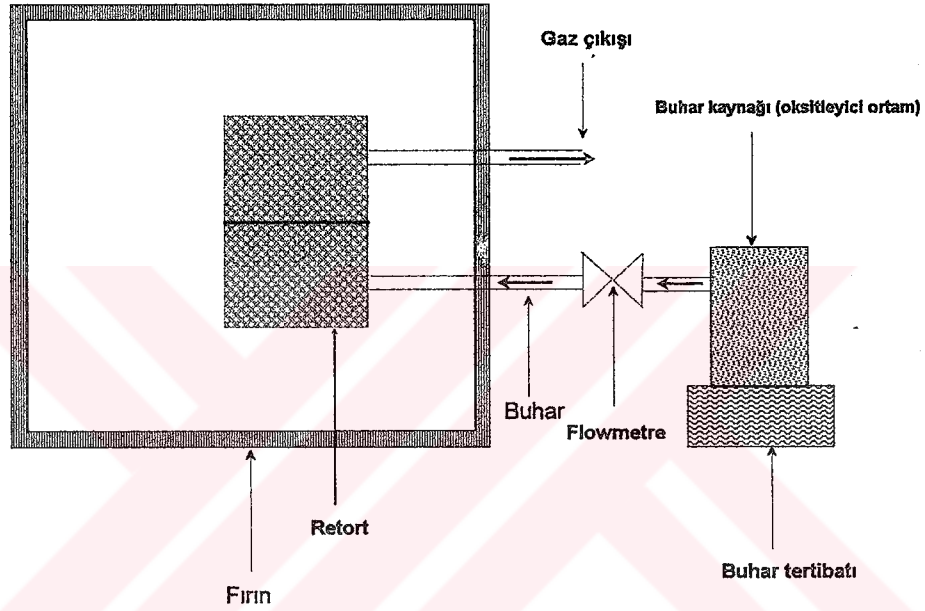
Aktifleştirmede; buhar miktarı (akış hızı), aktifleştirme sıcaklığı ve bu sıcaklıkta bekletme süresi üretilen aktif karbonun özelliklerini belirleyici faktörlerdir. Yapılan aktifleştirme deneylerinde, üretilen aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi amacıyla farklı koşullarda üretilen ürünlerin iyot numaraları belirlenmiştir.

Aktifleştirmede, karbonize edilmiş ürünün içerisinden geçirilen buharın akış hızı, ürünün gözenek sisteminin oluşumunda önemli bir parametredir. Beslenen buhar miktarı az olduğu takdirde sisteme giren O<sub>2</sub> miktarı azalacak, dolayısıyla gözenek sisteminde fazla bir değişikliğe sebep olmayacaktır. Bilindiği gibi; buhar miktarı belirli bir değeri aştıktan sonra sisteme giren fazla oksijen, karbonize edilmiş ürünün yanmasına sebep olmaktadır.

Yapılan çalışmaların ön deneylerinde 0.6 ml/dk'lık düşük akış hızlarında çalışılmış ve karbonize edilmiş ürünün ağırlığında fazla bir değişim meydana gelmemiştir. Buna bağlı olarak yapılan testlerde iyot numarası değerlerinin de oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Yüksek buhar akış hızlarında yapılan çalışmalarda yanma olayı meydana gelmiş ve yapılan çalışmalarda, mevcut laboratuvar imkanları dahilinde uygun akış hızı 1 ml/dk olarak bulunmuştur. Buna göre; sistematik olarak yapılan tüm deneylerde bu akış hızı sabit tutulmuştur.

Aktifleştirmede, sıcaklığın ürünün özelliklerine olan etkisinin belirlenmesi amacıyla, aynı karbonizasyon koşullarında üretilen ürünler farklı sıcaklıklarda aktifleştirilmiştir. Deneyler 800 ° C ve 900 ° C'de yapılmıştır. Yapılan deney sonuçları karşılaştırıldığında 800 ° C'de üretilen aktif karbonların ağırlık kaybının ve dolayısıyla iyot numaralarının da 900 ° C'de üretilenlere göre daha düşük olduğu gözlenmiştir.

Aktifleştirmede önemli olan bir diğer faktör de aktifleştirme süresidir. Sürenin etkisinin belirlenmesi amacıyla, aynı karbonizasyon koşullarında üretilen ürünler ile aynı aktifleştirme sıcaklığında ve farklı bekletme sürelerinde deneyler yapılmış, bu deneylerin sonucunda sürenin artışına bağlı olarak ağırlık kaybının ve iyot numarasının yüksek olduğu gözlenmiştir. Deney setinin şematik görünüşü Şekil 7.5'te görülmektedir.



Şekil 7.5. Aktivasyon deney seti akım şeması.

#### 7.4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Zonguldak kömürlerinden aktif karbon üretim olanaklarının belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda; %2.53 küllü (Armutçuk-Büyük Damar,  $1.30 \text{ gr/cm}^3$ 'de yüzen ürün), %3.40 küllü (Kozlu-Çay,  $1.30 \text{ gr/cm}^3$ 'de yüzen ürün) ve %7.54 küllü (Kozlu-Çay,  $1.45 \text{ gr/cm}^3$ 'de yüzen ürün ) kömürler kullanılmış olup, deney numunelerinin ağırlıkları 30 gr'dır.

Her kömür örneği üzerinde ayrı ayrı karbonizasyon ve aktivasyon deneyleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda, optimum yüzey özelliklerine sahip aktif karbon üretimi hedeflenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalarda; ilk olarak karbonizasyon koşulları, ikinci olarak da aktivasyon koşulları belirlenerek, deney sonuçları çizelgeler ve grafikler halinde gösterilmiştir. Hazırlanan çizelgelerde malzemedeki ağırlık kaybına bağlı olarak meydana gelen iyot numarası ve  $CCl_4$  adsorpsiyon kapasitesi değerleri verilmiştir.

#### 7.4.1 Armutçuk Kömürü İle Yapılan Deneyler

%2.53 küllü Armutçuk kömürü ile yapılan deneysel çalışmalarda karbonizasyon ve aktivasyon koşulları incelenmiştir. Ayrıca Armutçuk kömürlerinden üretilen bazı aktif karbonların  $CCl_4$  adsorpsiyon testleri de yapılmıştır.

##### 7.4.1.1 Karbonizasyon deneyleri

Karbonizasyon deneylerinde, farklı sıcaklık koşullarına ait deneyler yapılmıştır.

###### • Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın etkisinin araştırıldığı deneysel çalışmalarda, bekletme süreleri sabit tutulmuş, buna karşın, sıcaklık değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.2'de verilmektedir.

Çizelge 7.2. Karbonizasyonda sıcaklığın etkisi.

BEKLETME SÜRESİ (dk)	SICAKLIK (°C)	AĞIRLIK KAYBI (%)
120	800	28,33
120	900	29,00

#### 7.4.1.2 Aktivasyon deneyleri

Aktifleştirme deneylerinde sıcaklığın ve sürenin etkisi araştırılmıştır.

##### • Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın, aktivasyon üzerindeki etkilerinin araştırıldığı deneysel çalışmalarda 800 °C ve 900 °C’de 120 dk karbonize edilen ürün kullanılmış olup, süre ve sıcaklığın değişimine bağlı olarak ağırlık kaybı ve iyot numarası değerleri Çizelge 7.3’de verilmektedir.

Çizelge 7.3. Aktivasyonda sıcaklığın etkisi.

SÜRE (Saat)	SICAKLIK (°C)	AĞIRLIK KAYBI (%)	İYOT NO (mg/gr)
5	800	12.34	340.56
5	900	71.36	943.37
6	800	16.55	443.50
6	900	73.24	950.27

##### • Sürenin etkisi

Sürenin, aktivasyon üzerindeki etkilerinin araştırıldığı deneysel çalışmalarda, 800 °C’de 120 dk karbonize edilmiş ürünler kullanılmıştır. Sıcaklık 900 °C olarak sabit tutulmuş olup, sürenin değişimine bağlı olarak ağırlık kaybı ve iyot numarası değerleri Çizelge 7.4’de verilmiştir.

Çizelge 7.4. Aktivasyonda sürenin etkisi.

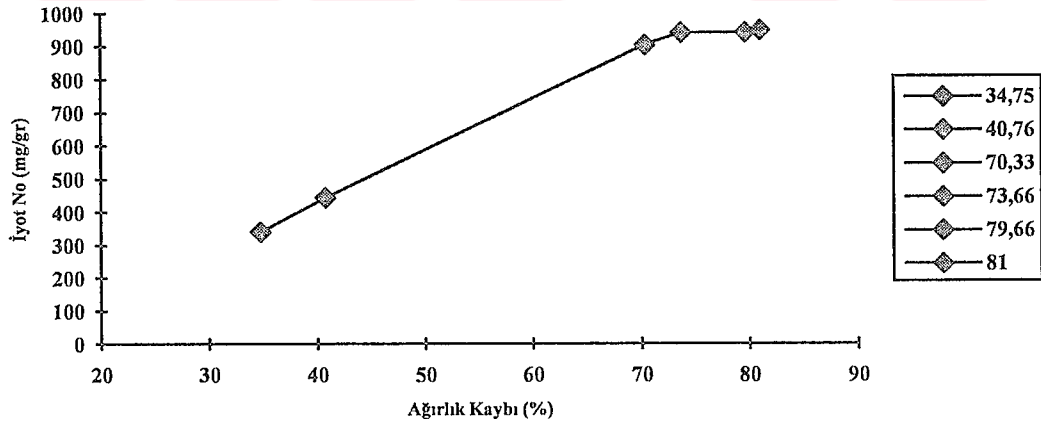
SICAKLIK (°C)	SÜRE (Saat)	AĞIRLIK KAYBI (%)	İYOT NO (mg/gr)
900	5	58.60	905.36
900	6	63.25	942.12

### 7.4.1.3 İyot numarası tayini

Armutçuk kömürü ile yapılan karbonizasyon-aktivasyon işlemleri sonucunda elde edilen aktif karbonlarda, ağırlık kaybına bağlı olarak iyot numarası değişimi değerleri Çizelge 7.5’de bu değerler kullanılarak elde edilen eğri ise Şekil 7.6’da verilmektedir.

Çizelge 7.5. Ağırlık kaybına bağlı olarak iyot numarası değişimi.

AĞIRLIK KAYBI (%)	İYOT NO (mg/gr)
34.75	340.56
40.76	443.50
70.33	905.36
73.66	942.12
79.66	943.37
81.00	950.27



Şekil 7.6. Ağırlık kaybına göre iyot numarası değişimi.

#### 7.4.1.4 CCl<sub>4</sub> adsorpsiyon testi

Çizelge 7.5’de verilmekte olan farklı koşullarda üretilmiş bazı aktif karbonların iyot numaraları ve CCl<sub>4</sub> adsorpsiyon test sonuçları Çizelge 7.6’da yer almaktadır.

Çizelge 7.6. Ağırlık kaybına göre iyot numaraları ve CCl<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasiteleri.

AĞIRLIK KAYBI (%)	İYOT NO (mg/gr)	CCl <sub>4</sub> ADSORPSİYON KAPASİTESİ (%)
40.76	443.50	16.90
73.66	942.12	50.00
81.00	950.27	52.60

#### 7.4.2 Kozlu %3.40 Küllü Çay Damarı Kömürü İle Yapılan Deneyler

Kozlu %3.40 küllü Çay Damarı kömürü ile yapılan deneysel çalışmalarda karbonizasyon ve aktivasyon koşulları incelenmiştir.

##### 7.4.2.1 Karbonizasyon deneyleri

Karbonizasyon deneylerinde, sıcaklığın ve sürenin etkisi araştırılmıştır.

##### • Sürenin ve sıcaklığın etkisi

Sürenin etkisinin incelendiği deneylerde sıcaklık sabit tutulmuş, buna karşın, süre değiştirilmiştir. Sıcaklığın etkisinin araştırıldığı deneysel çalışmalarda ise bekletme süreleri sabit tutulmuş, buna karşın, sıcaklık değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.7’de ve Çizelge 7.8’de verilmektedir.

Çizelge 7.7. Karbonizasyonda sürenin etkisi.

SÜRE (dk)	SICAKLIK (°C)	AĞIRLIK KAYBI (%)
30	800	25.66
60	800	26.00
90	800	26.33
60	900	27.00
120	900	27.33

Çizelge 7.8. Karbonizasyonda sıcaklığın etkisi.

SÜRE (dk)	SICAKLIK (°C)	AĞIRLIK KAYBI (%)
60	700	24.00
60	800	26.00
60	900	27.00

#### 7.4.2.2 Aktivasyon deneyleri

Aktifleştirme deneylerinde, farklı karbonizasyon koşullarında sabit sıcaklıkta, farklı sürelerdeki ve aynı karbonizasyon-aktivasyon koşullarında, farklı buhar debilerinde aktifleştirme işlemlerindeki ağırlık kaybı ve iyot numarası değişimleri araştırılmıştır.

##### • Sürenin etkisi

Sürenin aktivasyon üzerindeki etkilerinin araştırıldığı deneysel çalışmalarda, süre ve sıcaklığın değişimine bağlı olarak ağırlık kaybı ve iyot numarası değerlerinin değişimi karbonizasyon koşullarına bağlı olarak Çizelge 7.9, Çizelge 7.10, Çizelge 7.11 ve Çizelge 7.12’de verilmektedir.

Çizelge 7.9. 700 °C 'de 60 dk karbonize edilen ürünün aktivasyon süresinin değişimi.

SÜRE (Saat)	SICAKLIK (°C)	AĞIRLIK KAYBI (%)	İYOT NO (mg/gr)
3	900	24.10	375.92
4	900	28.95	426.17

Çizelge 7.10. 800 °C'de 60 dk karbonize edilen ürünün aktivasyon süresinin değişimi.

SÜRE (Saat)	SICAKLIK (°C)	AĞIRLIK KAYBI (%)	İYOT NO (mg/gr)
3	900	45.94	750.00
4	900	58.10	867.30

Çizelge 7.11. 800 °C'de 90 dk karbonize edilen ürünün aktivasyon süresinin değişimi.

SÜRE (Saat)	SICAKLIK (°C)	AĞIRLIK KAYBI (%)	İYOT NO (mg/gr)
2	900	23.10	356.38
3	900	44.80	725.24

Çizelge 7.12. 900 °C'de 120 dk karbonize edilen ürünün aktivasyon süresinin değişimi.

SÜRE (Saat)	SICAKLIK (°C)	AĞIRLIK KAYBI (%)	İYOT NO (mg/gr)
5	900	57.80	821.25
6	900	66.05	871.00

• **Buhar debisinin etkisi**

Buhar debisinin etkisinin araştırıldığı deneysel çalışmalarda 800 °C'de 60 dk karbonize edilen ürün kullanılmıştır. Aktifleştirme işlemi 900 °C'de 4 saat olacak şekilde sabit tutulmuştur. Aktivasyon işleminde buhar debisinin değişimine karşılık ağırlık kaybı ve iyot numarasının değişimi Çizelge 7.13'de verilmektedir.

Çizelge 7.13. Buhar debisinin etkisi.

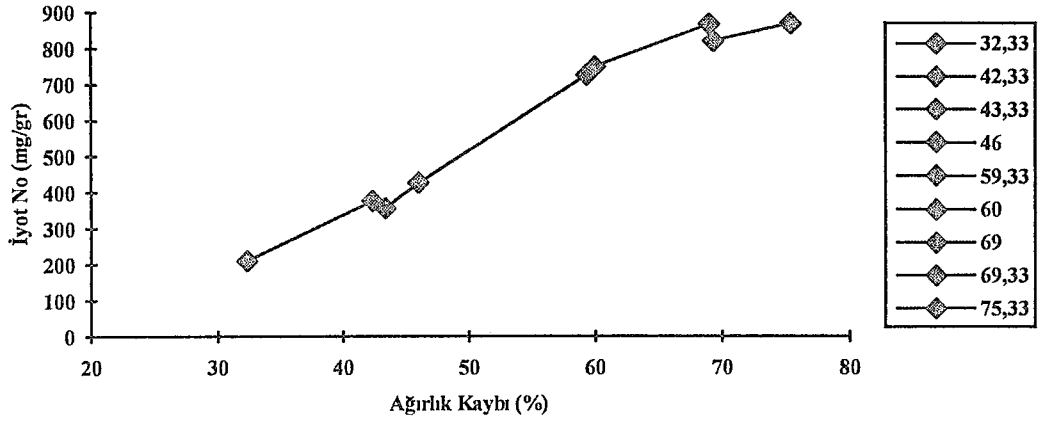
<b>BUHAR DEBİSİ</b> (ml/dk)	<b>AĞIRLIK KAYBI</b> (%)	<b>İYOT NO</b> (mg/gr)
0.6	8.55	211.21
1.0	58.10	867.30

**7.4.2.3 İyot numarası tayini**

Kozlu %3.40 küllü Çay Damarı kömürü ile yapılan karbonizasyon-aktivasyon işlemleri sonucunda elde edilen aktif karbonlarda, ağırlık kaybına bağlı olarak iyot numarası değişimi değerleri Çizelge 7.14'de, bu değerler kullanılarak elde edilen eğri ise Şekil 7.7'de verilmektedir.

Çizelge 7.14. Ağırlık kaybına bağlı olarak iyot numarası değişimi.

<b>AĞIRLIK KAYBI</b> (%)	<b>İYOT NO</b> (mg/gr)
32.33	211.21
42.33	375.92
43.33	356.38
46.00	426.17
59.33	725.24
60.00	750.00
69.00	867.30
69.33	821.25
75.33	871.00



Şekil 7.7. Ağırlık kaybına göre iyot numarası değişimi.

### 7.4.3 Kozlu %7.54 Küllü Çay Damarı Kömürü İle Yapılan Deneyler

Kozlu %7.54 küllü Çay Damarı kömürü ile yapılan deneysel çalışmalarda karbonizasyon ve aktivasyon koşulları incelenmiştir.

#### 7.4.3.1 Karbonizasyon deneyleri

Karbonizasyon deneylerinde, farklı sıcaklık koşullarına ait deneyler yapılmıştır.

##### • Sıcaklığın ve sürenin etkisi

Sıcaklığın ve sürenin etkisinin araştırıldığı deneysel çalışmalarda sıcaklığın ve bekleme süresinin değişimine karşılık ağırlık kaybının değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.15’de verilmektedir.

Çizelge 7.15. Karbonizasyonda sürenin etkisi.

SÜRE (dk)	SICAKLIK (°C)	AĞIRLIK KAYBI (%)
60	800	24.33
90	800	24.66
120	800	25.33
120	900	27.66

### 7.4.3.2 Aktivasyon deneyleri

Aktifleştirme deneylerinde, farklı karbonizasyon koşullarında elde edilen ürünler kullanılmış olup, farklı sıcaklıklarda, farklı sürelerde ve debilerde aktifleştirme işlemlerindeki ağırlık kaybı ve iyot numarası değişimleri araştırılmıştır.

#### • Sürenin etkisi

Sürenin aktivasyon üzerindeki etkilerinin araştırıldığı deneysel çalışmalarda, 900 °C’de 120 dk karbonize edilen ürün kullanılmış, bu ürünün 900 °C’de farklı bekletme sürelerinde ağırlık kaybı ve iyot numarası değerlerinin değişimi Çizelge 7.16’da verilmiştir.

Çizelge 7.16. 900 °C’de 120 dk karbonize edilen ürünün aktivasyon süresinin değişimi.

SÜRE (Saat)	SICAKLIK (°C)	AĞIRLIK KAYBI (%)	İYOT NO (mg/gr)
5	900	57.60	730.50
6	900	58.52	760.82

#### • Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın, aktivasyon üzerindeki etkilerinin araştırıldığı deneysel çalışmalarda, süre sabit tutulmuş ve sıcaklığın değişimine bağlı olarak ağırlık kaybı ve iyot numarası değerlerinin değişimi karbonizasyon koşullarına bağlı olarak izlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.17 ve Çizelge 7.18’de verilmektedir.

Çizelge 7.17. 800 °C’de 60 dk karbonize edilen ürünün aktivasyon sıcaklığının değişimi.

SÜRE (Saat)	SICAKLIK (°C)	AĞIRLIK KAYBI (%)	İYOT NO (mg/gr)
4	800	20.70	423.38
4	900	57.71	694.00

Çizelge 7.18. 800 °C’de 120 dk karbonize edilen ürünün aktivasyon sıcaklığının değişimi.

SÜRE (Saat)	SICAKLIK (°C)	AĞIRLIK KAYBI (%)	İYOT NO (mg/gr)
4	800	23.66	470.84
4	900	56.25	716.52

• **Buhar debisinin etkisi**

Buhar debisinin etkisinin araştırıldığı deneysel çalışmalarda 800 °C’de 90 dk karbonize edilen ürün kullanılmıştır. Aktifleştirme işlemi 900 °C’de 4 saat olacak şekilde sabit tutulmuştur. Aktivasyon işleminde buhar debisinin değişimine karşılık ağırlık kaybı ve iyot numarasının değişimi Çizelge 7.19’da verilmektedir.

Çizelge 7.19. Buhar debisinin etkisi.

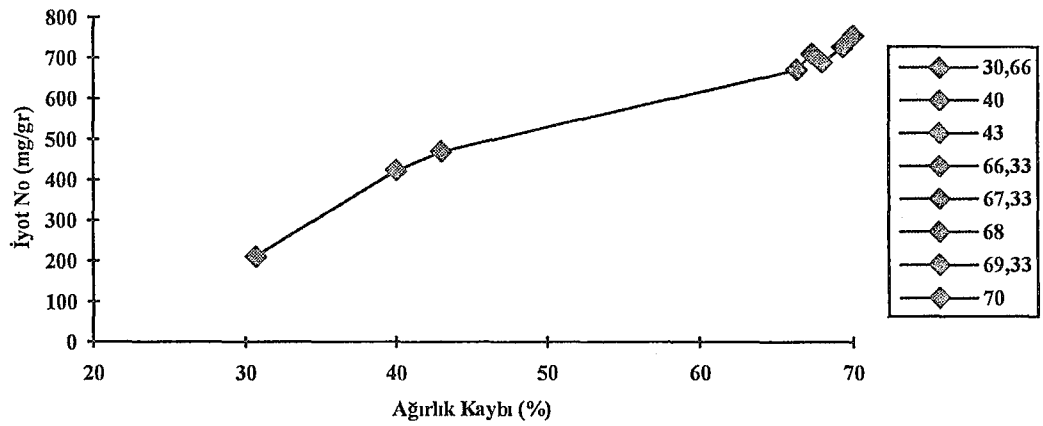
BUHAR DEBİSİ (ml/dk)	AĞIRLIK KAYBI (%)	İYOT NO (mg/gr)
0.6	8.37	211.21
1.0	55.30	675.46

### 7.4.3.3 İyot numarası tayini

Kozlu %7.54 küllü Çay Damarı kömürü ile yapılan karbonizasyon-aktivasyon işlemleri sonucunda elde edilen aktif karbonlarda, ağırlık kaybına bağlı olarak iyot numarası değişimi değerleri Çizelge 7.20’de bu değerler kullanılarak elde edilen eğri ise Şekil 7.8’de verilmektedir.

Çizelge 7.20. Ağırlık kaybına bağlı olarak iyot numarası değişimi.

AĞIRLIK KAYBI (%)	İYOT NO (mg/gr)
30.66	211.21
40.00	423.38
43.00	470.84
66.33	675.46
67.33	716.52
68.00	694.00
69.33	730.50
70.00	760.82



Şekil 7.8. Ağırlık kaybına göre iyot numarası değişimi.

## BÖLÜM 8

### SONUÇ VE ÖNERİLER

-Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda, Bitümlü kömürler sınıfına giren Zonguldak kömür örnekleri kullanılmıştır. Kullanılan kömürlerin kül içerikleri aktif karbon üretimi için uygun değerlerdedir.

-Kömür örnekleri üzerinde yapılan kimyasal analizler sonucunda, Armutçuk kömür örneklerinin; % 2.53 kül, % 32.49 uçucu madde, Kozlu kömür örneklerinin; %3.40 kül, %30.17 uçucu madde ve diğer Kozlu kömür örneklerinin % 7.54 kül, % 28.91 uçucu madde içeriğine sahip olduğu görülmüştür.

-Aktif karbon üretimi fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı prosesle yapılmaktadır. Bu çalışmada; endüstriyel alanda kullanımının daha yaygın olması sebebiyle fiziksel aktifleştirme prosesi uygulanmıştır. Burada, üretim 2 aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada karbonizasyon, ikinci aşamada ise aktivasyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler, her farklı kömür örneği için birbirinden bağımsız olarak yürütülmüştür.

-Karbonizasyon deneylerinde karbonizasyon sıcaklığı ve bu sıcaklıkta bekletme süresinin hammadde olarak kullanılan kömür örneklerinin karbonizasyon sonucunda, yapısında meydana gelen ağırlık kaybına etkisi incelenmiştir. Sıcaklık etkisi incelenirken; belirli sıcaklıkta bekletme süresi, sürenin etkisi incelenirken de karbonizasyon sıcaklığı sabit tutulmuştur.

-Aktivasyon deneylerinde, karbonizasyon deneyleri sonucunda elde edilen yarı kok adı verilen ürün kullanılmıştır. Aktivasyon sıcaklığının, süresinin ve oksitleyici olarak kullanılan buhar debisinin, akış hızının, yarı kokun yapısında

meydana gelen ağırlık kaybı ve aktif karbonun iyot numarası üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın ve bekletme süresinin etkisi incelenirken, karbonizasyonda izlenen yol takip edilmiştir. Buhar debisinin etkisi incelenirken de karbonizasyon ve aktivasyon koşulları sabit tutulmuştur.

-% 2.53 küllü Armutçuk kömürü ile yapılan karbonizasyon çalışmalarında sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Son sıcaklıkta bekletme süresi sabit tutulduğunda, sıcaklık arttıkça, kömür örneğinin ağırlık kaybının da arttığı görülmüştür. Bekletme süresi 120 dk, karbonizasyon sıcaklığı 900 °C olduğunda ağırlık kaybı değerinin % 29 olduğu saptanmıştır.

Aynı kömür örneklerinden üretilen yarı kokun aktifleştirilmesi sırasında aktifleştirme sıcaklığının ve süresinin etkisi incelenmiştir.

Sıcaklık etkisinin incelendiği deneylerde, süre sabit tutulmuş, sıcaklık arttıkça yarı kokta meydana gelen ağırlık kaybının ve üretilen aktif karbonun iyot numarasının arttığı görülmüştür. Süre 6 saat olduğunda 900 °C'de iyot numarası 950.27 mg/gr olmuştur.

Sürenin etkisi incelenirken sıcaklık sabit tutulup, bekletme süresi arttırıldığında yarı kokta ağırlık kaybının ve aktif karbonun iyot numarasının arttığı görülmüştür. Sıcaklık 900 °C iken 6 saat sonunda üretilen aktif karbonun iyot numarası 942.12 mg/gr olmuştur.

-% 3.40 küllü Kozlu kömür örnekleri ile yapılan karbonizasyon çalışmalarında süre ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır.

Sürenin etkisi incelendiğinde, süre arttıkça buna bağlı olarak da ağırlık kaybının arttığı, 900 °C'de 120 dk bekletme sonunda bu değer % 27.33 olduğu görülmüştür.

Sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerde, sıcaklık artışına bağlı olarak kömür örneğinin ağırlık kaybının arttığı görülmüştür. 900 °C'de bu değer % 27 olmuştur.

Aynı kömür örneklerinden üretilen yarı kokun aktifleştirilmesi sırasında, sürenin ve buhar debisinin etkisi incelenmiştir.

Sürenin etkisi incelenirken, bekletme süresi arttıkça yarı kokta meydana gelen ağırlık kaybının ve üretilen aktif karbonun iyot numarasının da arttığı görülmüştür. Sıcaklık 900 °C, süre 6 saat olduğunda iyot numarası 871.00 mg/gr bulunmuştur.

Buhar debisinin etkisi incelendiği deneylerde debi arttıkça yarı kokta meydana gelen ağırlık kaybının ve üretilen aktif karbonun iyot numarasının arttığı görülmüştür. 800 °C'de 60 dk karbonizasyon ve 900 °C'de 4 saat süreyle 1 mlt/dk buharla aktivasyon sonucunda, üretilen aktif karbonun iyot numarası 867.30 mgr/gr olarak bulunmuştur.

-% 7.54 küllü Kozlu kömürleriyle yapılan karbonizasyon çalışmalarında sürenin etkisi incelendiğinde bekletme süresi arttıkça kömür örneğinin ağırlık kaybının da arttığı gözlenmiştir. 800 °C'de 120 dk yapılan karbonizasyon deneylerinde ağırlık kaybı % 25.33 bulunmuştur.

Aynı kömür örneklerinden üretilen yarı kokun aktifleştirilmesinde süre ve sıcaklığın ve buhar debisinin de etkisi incelenmiştir.

Sürenin etkisinin incelendiği deneylerde, süre arttıkça yarı kokta meydana gelen ağırlık kaybının ve üretilen aktif karbonun iyot numarasının arttığı görülmüştür. 900 °C'de 6 saat aktifleştirme sonucunda iyot numarası 760.82 mg/gr olarak belirlenmiştir.

Sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerde, sıcaklık arttıkça yarı kokun ağırlık kaybının ve aktif karbonun iyot numarasının arttığı gözlenmiştir. 800 °C'de

120 dk karbonizasyon ve 900 °C'de 4 saat aktivasyon sonucunda iyot numarası 716.52 mg/gr olarak bulunmuştur.

Debinin etkisi incelendiğinde, 800 °C'de 90 dk karbonizasyon ve 900 °C'de 4 saat süreyle 1 ml/dk buharla aktivasyon sonucunda üretilen aktif karbonun iyot numarası 675.46 mg/gr olarak bulunmuştur.

-Yapılan çalışmalar ışığı altında Zonguldak kömürlerinin düşük kül yüzdelerinde aktif karbon üretimi için uygun hammadde olduğu görülmüştür. Bu kömürlerden en yüksek iyot numarası değerleri Armutçuk kömür örneklerinden 900°C'de 120 dkk karbonizasyon ve 900 °C'de 6 saat süreyle aktivasyon koşullarında elde edilmiştir.

Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ışığı altında , Armutçuk ve Kozlu kömürlerinin sadece yakacak olarak değil aktif karbon üretimi için uygun olduğu görülmüştür. Armutçuk kömürleri üzerinde konu ile ilgili yapılacak olan çalışmaların detaylandırılması önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

- Apak, E., Jagtoyen, M., Akar, A., Ekinci, E. ve Derbyshire, F.** (1996) Yeniköy Ağaçlı Kömüründen Kimyasal ve Termal Yöntemlerle Aktif Karbon Üretimi, *UKMK 2.Bidiri Kitabı*, İTÜ, İstanbul, s.793-797.
- Arıkan, N.** (1991) *Sudaki Bazı Kirleticilerin Aktif Karbonla Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Uludağ Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, Bursa, 110 s.
- Arol, A.İ. ve Yalçın, M.** (1993) Altın Metalurjisi İçin Yerli Kaynaklardan Aktif Karbon Üretimi, *Türkiye 13. Madencilik Kongresi*, İstanbul, s. 413-426.
- Balcı, S.** (1994) Characterization of Activated Carbon Produced from Almond Shell and Hazelnut Shell, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 60, pp.419-426.
- Bansal, R.C., Donnet, J.B. and Stoeckl, F.** (1988) *Active Carbon*, Newyork, 479 pp.
- Bingöl, B.** (1981) *Aktif Karbon Granüllerinin Nylon ile Kaplanması*, Yüksek Mühendislik Tezi, HÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 85 s.
- Cheremision, P.N. and Ellerbusch, F.** (1980) *Carbon Adsorption Handbook*, Publisher Inc. The Butter Worth Group Second Printing, Michigan, 388 pp.
- DİE** (1996) *Devlet İstatistik Enstitüsü Verileri*, Ankara.

- Doğu, G., Ercan, Y. ve Durmaz, A.** (1991) Baca Gazı Desülfürizasyon Proseslerinin Genel Değerlendirilmesi, *Yanma ve Hava Kirliliđi Kontrolü 1. Ulusal Sempozyumu*, Gazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak., Ankara, s.230-253.
- Gergova, K., Petrov, N. and Eser, S.** (1994) Adsorption Properties and Microstructure of Activated Carbons Produced from Agricultural by-Products by Steam Pyrolysis, *Carbon*, Vol. 32, pp. 693-702.
- Gürdal, G. ve Yalçın, M.N.** (1992) Kömürde Gaz Birikmesini Kontrol Eden Parameteler-Genel Bakış, *Türkiye 8. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı*, TMMOB MMO Zonguldak Şubesi, Zonguldak, s. 307-318.
- Habermhel, D.** (1981) *Conversion of Coal and Gasses Produced from Coal*. Ed. Martin A. Elliot, Texas, Chapter 30, pp. 2142-2153.
- Jagtoyen, M., Thwaites, M., Stencel, J., McEnaney, B. and Derbyshire, F.** (1992) Adsorbent Carbon Synthesis from Coals by Phosphoric Acid Activation, *Carbon*, Vol. 30, pp. 1089-1096.
- Jankowska, H., Swiatkowski. A. and Choma, J.** (1991) *Active Carbon*, Poland, 279 pp.
- Kestioğlu, K.** (1990) *Fındık Kabuğundan Üretilen Aktif Karbonun Atık Su Arıtımına Uygulanması*, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Dokuz Eylül Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir, 356 s.
- Kıncay, O. ve Temir, G.** (1991) Duman Gazlarından SO<sub>x</sub> ve NO<sub>x</sub> 'lerin Birlikte Temizlenmesi, *Yanma ve Hava Kirliliđi Kontrolü 1. Ulusal Sempozyumu*, Gazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak., Ankara, s. 322-335.

- Kızılcıklı, I., Mahramanhođlu, M., Kar, F. ve Gülensoy, H.** (1995) Fenolün Sulu Çözeltilerden Doğal ve Aktifleşmiş Kömürler Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemi ile Uzaklaştırılması, *Biyologlar Derneđi 2. Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi Bildiri ve Poster Özet Kitabı*, Ankara, 33 s.
- Lu, G.Q.** (1994) Evolution of Pore Structure of High-Ash Char During Activation, *Fuel*, Vol. 73, pp. 145-146.
- Metzinger, J., Hasokowati, W., Hudgins, R. R. and Silveston, P. L.** (1992) Application of a Periodically Operated Trickle Bed to Sülphür Removal from Stack Gas, *Chemical Engineering Science*, Vol. 47, pp. 3723-3727.
- Özdemir, H.I.** (1970) *Genel Anorganik ve Teknik Kimya*, Cilt 2, İTÜ Kimya Fakültesi, Arı Kitabevi Matbaası, İstanbul, 431 s.
- Petrov, N., Gergova, K. and Eser, S.** (1994) Effect of Water Vapour on the Porous Structure of Activated Carbon from Lignite, *Fuel*, Vol. 73, pp. 1197-1201.
- Tekkök, Ü.** (1995) *Kişisel Görüşme*, MKE, Ankara.
- Tırıs, M., Kalafatođlu, E. ve Okutan, H.** (1993) *Hava Kirliliđi Kaynakları ve Kontrolü*, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümü, Marmara Araştırma Merkezi Matbaası, Kocaeli, 276 s.
- Topaz Dış Ticaret** (19..) *Ticari Aktif Karbon Özellikleri Broşürü*, İstanbul.
- Yamık, A., Mustafaev, I. ve Akçıl, A.** (1995) Aktif Karbon Üretiminde Radyasyon Metodları, *1. Sistem Mühendisliği ve Savunma Uygulamaları Sempozyumu*, Kara Harp Okulu Sistem Yönetimi Bilimleri Bölümü Sistem Mühendisliği Programı, Ankara, s. 395-401.

**Yener, J. (1997) *Atık Sulardaki Fenol ve Klorofenollerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi*, Yüksek Mühendislik Tezi, HÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 108 s.**



## ÖZGEÇMİŞ

Berrin DÖNGEL 1972’de Zonguldak’ta doğdu; ilk ve orta öğrenimini aynı şehirde tamamladı; Kozlu Lisesi’nden mezun olduktan sonra 1990 yılında HÜ Zonguldak Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü’ne girdi; 1994’de mezun olduktan sonra 1995’de ZKÜ Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı; halen 1994’de girdiği ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans programını sürdürmektedir.

