

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

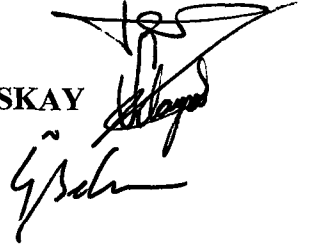
**TUNÇBİLEK LİNYİTİNDEN KİMYASAL AKTİVASYON  
YÖNTEMİ İLE AKTİF KARBON ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Kim. Müh. İlkün ORBAK  
(506991030)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Mayıs 2002  
Tezin Savunulduğu Tarih : 31 Mayıs 2002**

**İ.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
BİYOİNTEGRASYON MERKEZİ**

**Tez Danışmanı : Doç.Dr. Reha YAVUZ  
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK-OSKAY  
Doç.Dr. Ülker BEKER (Y.T.Ü.)**



**MAYIS 2002**

127131

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimi hazırlama çalışmalarında her türlü fedakarlık ve yardımlarını esirgemeyen, fikir ve tavsiyelerinden yararlandığım saygıdeğer hocam Sayın Doç.Dr. Reha YAVUZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında bana her türlü imkanı sağlayan değerli hocalarım Sayın Prof.Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK, Doç.Dr. Ayşegül MERİÇBOYU ve Doç.Dr. Serdar YAMAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarında bana her konuda yardımcı olan özellikle Dr. Nilgün YAVUZ'a, Doç.Dr. Hanzade AÇMA'ya, Ar.Gör. Ayşe ARİFOĞLU'na ve Ar.Gör. Melek EROL'a içtenlikle teşekkür ederim.

Son olarak tezimin hazırlanmasında maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs 2002

İlkün ORBAK

## İÇİNDEKİLER

<b>KISALTMALAR</b>	<b>v</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b>	<b>vi</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	<b>vii</b>
<b>SEMBOL LİSTESİ</b>	<b>ix</b>
<b>ÖZET</b>	<b>x</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>xii</b>
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b>	<b>1</b>
<b>2. AKTİF KARBON İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER</b>	<b>3</b>
2.1 Aktif Karbonun Tanımı	3
2.2 Aktif Karbonun Tarihçesi	4
2.3 Molekül ve Kristal Yapı	6
2.4 Kimyasal Yapı	8
2.5 Oksijen Yüzey Kompleksleri	9
2.6 Fonksiyonel Gruplar	10
2.7 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılabilen Hammaddeler	11
2.8 Aktif Karbonun Hazırlanışı	15
2.8.1 Karbonizasyon	15
2.8.2 Aktivasyon	16
2.9 Aktif Karbonun Özelliklerinin Belirlenmesi	21
2.10 Aktif Karbonun Sınıflandırılması	22
2.10.1 Toz Aktif Karbon	23
2.10.2 Granül Aktif Karbon	23
2.10.3 Küresel Aktif Karbon	23
2.10.4 Emprenye Karbonlar	23
2.10.5 Polimer Kaplanmış Aktif Karbon	24
2.10.6 Aktif Karbon Lifi	24
2.11 Aktif Karbonun Uygulama Alanları	24
2.11.1 Buhar Faz Uygulamaları	24
2.11.2 Sıvı Faz Uygulamaları	26
<b>3. ADSORPSİYON TEORİSİ İLE İLGİLİ GENEL BİLGİ</b>	<b>30</b>
3.1 Sıvı ve Gazların Adsorpsiyonu	31
3.1.1 Katı-Sıvı Adsorpsiyonu	31
3.1.2 Katı-Gaz Adsorpsiyonu	32
3.2 Adsorpsiyon Çeşitleri	34
3.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon	34
3.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon	34
3.2.3 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Farklar	35
3.3 Adsorpsiyon İzotermi	36
3.3.1 Freundlich İzotermi	38
3.3.2 Langmuir İzotermi	38

3.3.3	Brunauer, Emmett ve Teller veya B.E.T. İzotermi	40
3.3.4	Dubinin Radushkevich (D-R) Denklemi	41
3.3.5	Adsorbanın Yüzey Alanının Bulunması	43
<b>4.</b>	<b>AKTİF KARBON ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU İLE İLGİLİ DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>	<b>45</b>
4.1	Giriş	45
4.2	Aktif Karbon Üretimi İçin Seçilen Linyit Numunesinin Özellikleri	46
4.3	Aktif Karbon Üretimi Amacıyla Gerçekleştirilen Deneyler	46
4.3.1	Aktif Karbonun Hazırlanışı	46
4.3.2	Numunelerin Termogravimetrik Analizi	48
4.3.3	Numunelerin Yüzey Alanlarının Belirlenmesi	50
4.3.4	Adsorpsiyon verilerinden yararlanılarak gözenek boyut dağılımının belirlenmesi	51
4.3.5	Civa porozimetresi ile gözeneklilik ölçümü	52
4.3.6	Aktif Karbon Numunelerinin İçerdiği Fonksiyonel Grupların Belirlenmesi	54
4.3.6.1	Yüzey Fonksiyonel Grupların FTIR ile Belirlenmesi	54
4.3.6.2	Yüzey Fonksiyonel Grupların Kimyasal Yöntemle Belirlenmesi	54
<b>5.</b>	<b>SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME</b>	<b>55</b>
5.1	Karbonizasyon Sürecinin Etkisi	55
5.2	Fiziksel Aktivasyonun Etkisi	56
5.3	Kimyasal Aktivasyonun Etkisi	58
5.3.1	Fiziksel Aktif Karbon Üzerine Kimyasal Aktivasyon	58
5.3.1.1	Kimyasal Aktive Edici Madde Oranının Etkisi	58
5.3.1.2	Kimyasal Aktivasyon İşleminde Ortam Sıcaklığının Etkisi	61
5.3.2	Orijinal Linyit Hammaddesi Üzerine Kimyasal Aktivasyon	63
5.4	Gözenek Boyut Dağılımı Gelişimi ile İlgili Sonuçlar ve Değerlendirilmesi	65
5.5	Yüzey Fonksiyonel Grupların Kimyasal Aktivasyon Sürecine Bağlı Olarak Değişimi	69
5.5.1	FTIR Sonuçlarının Değerlendirilmesi	69
5.5.2	Boehm Titrasyonu Sonuçlarının Değerlendirilmesi	73
<b>6.</b>	<b>GENEL SONUÇLAR</b>	<b>76</b>
<b>7.</b>	<b>ÖNERİLER</b>	<b>80</b>
	<b>KAYNAKLAR</b>	<b>81</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>84</b>

## KISALTMALAR

<b>CR5</b>	: Karbonizasyon işleminde ısıtma hızı 5 K/dak'dır.
<b>CR20</b>	: Karbonizasyon işleminde ısıtma hızı 20 K/dak'dır.
<b>CR30</b>	: Karbonizasyon işleminde ısıtma hızı 30 K/dak'dır.
<b>CR30F3</b>	: Karbonizasyon işleminden sonra karbondioksit gazı ortamında 3 saat süre ile fiziksel aktivasyon işlemi uygulanmıştır.
<b>FAC</b>	: Fiziksel aktif karbon
<b>FAC 1/0.5</b>	: Fiziksel aktif karbon numunesi 1/0.5 oranında $ZnCl_2$ çözeltisi ile kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur.
<b>FAC 1/1</b>	: Fiziksel aktif karbon numunesi 1/1 oranında $ZnCl_2$ çözeltisi ile kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur.
<b>FAC 1/2</b>	: Fiziksel aktif karbon numunesi 1/2 oranında $ZnCl_2$ çözeltisi ile kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur.
<b>FAC 1/1 k</b>	: Fiziksel aktif karbon numunesi 1/1 oranında katı $ZnCl_2$ ile karıştırılarak kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur.
<b>FAC 1/1 1073 K</b>	: Fiziksel aktif karbon numunesi 1073 K sıcaklığında kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur.
<b>FAC 1/1 923 K</b>	: Fiziksel aktif karbon numunesi 923 K sıcaklığında kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur.
<b>FAC 1/1 773 K</b>	: Fiziksel aktif karbon numunesi 773 K sıcaklığında kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur.
<b>ORJ</b>	: Orijinal linyit numunesi
<b>ORJ 1/1 1073 K</b>	: Orijinal linyit numunesi 1073 K sıcaklığında kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur ( $ZnCl_2$ çözelti halinde ilave edilmiştir).
<b>ORJ 1/1 1073 K k</b>	: Orijinal linyit numunesi 1073 K sıcaklığında kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur ( $ZnCl_2$ katı olarak ilave edilmiştir).
<b>ORJ 1/1 923 K</b>	: Orijinal linyit numunesi 923 K sıcaklığında kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur.
<b>ORJ 1/1 773 K</b>	: Orijinal linyit numunesi 773 K sıcaklığında kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur.

## TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
<b>Tablo 2.1</b> Aktif karbon üretmek için kullanılan hammaddeler .....	12
<b>Tablo 2.2</b> Bazı hammaddelerin ve bunlardan elde edilen aktif karbonların özellikleri ve kullanım alanları .....	14
<b>Tablo 2.3</b> Aktif karbonun buhar faz uygulamaları .....	26
<b>Tablo 2.4</b> Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları .....	29
<b>Tablo 3.1</b> Bazı gazların 288 K'de aktif kömür tarafından adsorpsiyonu .....	33
<b>Tablo 3.2</b> Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki ayırt edici özellikleri .....	34
<b>Tablo 4.1</b> Numunelerin TG sonuçları .....	46
<b>Tablo 4.2</b> Adsorplanan gazın cinsine bağlı olarak belirlenmiş olan adsorpsiyon-desorpsiyon kademeleri .....	51
<b>Tablo 5.1</b> Tunçbilek linyit numunesinin karbonizasyon sonuçları .....	56
<b>Tablo 5.2</b> Fiziksel aktivasyonda uygulanan farklı süre ve ısıtma hızlarının etkisi .....	57
<b>Tablo 5.3</b> Fiziksel aktif karbon üzerine uygulanan kimyasal aktivasyon işleminde ortamdaki çinko klorür miktarının yüzey alan ve gözenek yapısına etkisi.....	60
<b>Tablo 5.4</b> Fiziksel aktif karbon üzerine uygulanan kimyasal aktivasyon işleminde ortam sıcaklığının yüzey alan ve gözenek yapısına etkisi .....	61
<b>Tablo 5.5</b> Orijinal linyit hammaddesi üzerine uygulanan kimyasal aktivasyon işleminde ortam sıcaklığının yüzey alan ve gözenek yapısına etkisi .....	64
<b>Tablo 5.6</b> Numunelerin Boehm titrasyonu sonuçları .....	74

## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Grafit kristallerinin yapısı .....	6
Şekil 2.2 : Başlıca fonksiyonel gruplar .....	11
Şekil 2.3 : Aktif karbonun üretim şeması .....	14
Şekil 3.1 : Bir adsorbent taneciğinde adsorbsiyon çeşitleri .....	30
Şekil 3.2 : İzoterm tipleri .....	37
Şekil 3.3 : D-R denkleminin uygulanmasında karşılaşılabilecek adsorpsiyon durumları .....	43
Şekil 4.1 : Aktivasyon işleminin akış diyagramı .....	48
Şekil 4.2 : TG ünitesinin kesiti.....	49
Şekil 4.3 : Yüzey alanı ölçüm cihazı kesiti.....	50
Şekil 5.1 : Fiziksel aktivasyon ile hazırlanan numunelerin azot gazı ile adsorpsiyonu.....	58
Şekil 5.2 : Fiziksel aktif karbona uygulanan kimyasal aktivasyon işleminden sonra elde edilen numunelerin azot gazı ile adsorpsiyonu .....	59
Şekil 5.3 : Fiziksel aktif karbona uygulanan kimyasal aktivasyon işleminden sonra elde edilen numunelerin karbondioksit gazı ile adsorpsiyonu.....	59
Şekil 5.4 : Fiziksel aktif karbona uygulanan kimyasal aktivasyon işleminde ZnCl <sub>2</sub> miktarının yüzey alan ve gözenek hacmi gelişimine etkisi .....	60
Şekil 5.5 : Fiziksel aktif karbona uygulanan farklı ortam sıcaklıklarında kimyasal aktivasyon işleminden sonra elde edilen numunelerin azot gazı ile adsorpsiyonu .....	62
Şekil 5.6 : Fiziksel aktif karbona uygulanan farklı ortam sıcaklıklarında kimyasal aktivasyon işleminden sonra elde edilen numunelerin karbondioksit gazı ile adsorpsiyonu .....	62
Şekil 5.7 : Fiziksel aktif karbona uygulanan kimyasal aktivasyon işleminde ortam sıcaklığının yüzey alan ve gözenek hacmi gelişimine etkisi.....	62
Şekil 5.8 : Orijinal linyit numunesine uygulanan farklı ortam sıcaklıklarında kimyasal aktivasyon işleminden sonra elde edilen numunelerin azot gazı ile adsorpsiyonu .....	64
Şekil 5.9 : Orijinal linyit numunesine uygulanan farklı ortam sıcaklıklarında kimyasal aktivasyon işleminden sonra elde edilen numunelerin karbondioksit gazı ile adsorpsiyonu .....	65
Şekil 5.10 : Orijinal linyit numunesine uygulanan kimyasal aktivasyon işleminde ortam sıcaklığının yüzey alan ve gözenek hacmi gelişimine etkisi.....	65
Şekil 5.11 : Fiziksel aktif karbon üzerine uygulanan kimyasal aktivasyonla hazırlanan aktif karbon numunelerinin gözenek boyut dağılımları.....	66
Şekil 5.12 : Fiziksel aktif karbon üzerine farklı ortam sıcaklıklarında kimyasal aktivasyon uygulanan numunelerinin gözenek boyut dağılımları.....	67
Şekil 5.13 : Orijinal linyit numunesi üzerine farklı ortam sıcaklıklarında uygulanan kimyasal aktivasyon numunelerinin gözenek boyut dağılımları.....	68

<b>Şekil 5.14</b> : Karbonizasyonun ve fiziksel aktivasyonun ısıtma hızına ve üretim yöntemine bağlı FTIR grafikleri.....	70
<b>Şekil 5.15</b> : Fiziksel aktif karbon üzerine uygulanan kimyasal aktivasyonun FTIR grafikleri.....	71
<b>Şekil 5.16</b> : Fiziksel aktif karbon üzerine uygulanan kimyasal aktivasyonun farklı sıcaklıklardaki FTIR grafikleri .....	72
<b>Şekil 5.17</b> : Orijinal numune üzerine uygulanan kimyasal aktivasyonun farklı sıcaklıklardaki FTIR grafikleri .....	73



## SEMBOL LİSTESİ

<b>A</b>	: Eğim
<b>b</b>	: Ampirik sabit
<b>C, p</b>	: Adsorplanan maddenin konsantrasyonu
$\beta$	: Adsorban etki katsayısı
<b>E</b>	: Adsorpsiyon ısısı
<b>n</b>	: Gaz miktarı
<b>k</b>	: Adsorbanın gözenek boyut dağılımı karakterizasyon parametresi
<b>t</b>	: Gözenek kalınlığı
$\theta$	: Islatma açısı
<b>W</b>	: Toplam mikro gözenek hacmi
<b>x</b>	: Kütlenin adsorpladığı miktar

## TUNÇBİLEK LİNYİTİNDEN KİMYASAL AKTİVASYON YÖNTEMİYLE AKTİF KARBON ÜRETİMİ

### ÖZET

Aktif karbon, herhangi bir şekilde yapısal formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen, oldukça yüksek gözenek ve iç yüzey yapısına sahip karbonlu malzeme olarak tanımlanabilmektedir. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0.2 ml/g'dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise 400 m<sup>2</sup>/g'dan (BET yöntemine göre azot gazı kullanılarak belirlenen yüzey alanı) daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç bin angstrom arasında değişmektedir. Aktif karbonların yüksek iç yüzey alanına sahip olması, bu malzemelerin endüstride etkin bir adsorban olarak kullanımını gündeme getirmektedir.

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

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

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

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

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

Aktif karbon, ticari kullanımı olan bir üründür. Suyun temizlenmesi aktif karbonun en önemli kullanım alanı olarak karşımıza çıkmaktadır. Endüstriyel ve evsel atık sulardaki organik kirlilikler, tat, koku ve renk bozukluklarının giderilmesi, şeker şurubunun renginin ağartılması, çeşitli gaz faz uygulamaları, ecza ve kimya ürünlerinin saflaştırılması işlemlerinde kullanılmaktadır.

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

Bu çalışmanın amacı, kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak kömür esaslı aktif karbon üretiminin gerçekleştirilmesidir. Bu çalışmada hammadde olarak Tunçbilek linyiti seçilmiştir. Söz konusu hammadde çeşitli süreçlerden geçtikten sonra azot gazı atmosferinde aktive edilmiştir. Farklı çalışma koşullarında aktive edilen numunelerin kısa analiz sonuçları, yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve yüzey fonksiyonel grupları çeşitli yöntemlerle belirlenmiştir. Sonuçta, seçilmiş olan hammaddeye azot gazı ortamında kimyasal aktivasyon uygulanması neticesinde elde edilebilecek en uygun aktif karbon üretim koşulları belirlenmiştir.

## PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM TUNÇBİLEK LIGNITE USING CHEMICAL ACTIVATION METHOD

### SUMMARY

Activated carbon is a generic term for a family of highly porous carbonaceous materials, none of which can be characterised by chemical analysis. The volume of the pores in activated carbons is generally defined as being greater than 0.2 ml/g, and in the internal surface area is generally larger than 400 m<sup>2</sup>/g as measured by the nitrogen BET method. The width of the pores varies from 3 Å to several thousand angstroms. Activated carbons' having enormous internal surface areas, make them effective adsorbents.

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

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

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

The type of the activated carbon produced depends on the type of the raw material. However, the nature of the product can be varied by reconstituting the raw material or by partial carbonization and then reconstitution or by compressing the raw material during carbonization or immediately after activation, specifically when zinc chloride is the activating agent. The rate of heating during carbonization, the final temperature, and the length of the activation period are some of the other factors that change the pore volume, surface area, and mean pore diameter of the final product.

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

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

The aim of this study is to investige the conditions of the production of activated carbon from the coal using the chemical activation method with  $N_2$ . Raw material for the active carbon production is selected as Tunçbilek lignite. The raw material will be carbonized at different conditions and will be activated with  $N_2$  in different hold times giving different burn-off values. The micropore and total pore volumes, and pore size distributions of the activated carbon having different burn-off values will then be determined. The results would indicate if the production of the suitable activated carbon is achieved.



## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

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

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

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

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

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

Bu çalışmanın amacı, mevcut linyitlerimizin özellikleri ve rezerv durumları göz önüne alınarak seçilen Tunçbilek linyitinin özellikleri de dikkate alınarak, bir sistematik çerçevesinde, mevcut linyit numunesinin aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılabilme özelliğinin araştırılmasıdır. Seçilmiş olan Tunçbilek linyitinin farklı koşullarda aktive edilmesi durumunda ortaya çıkan ürünlerin ve çinko klorürün aktif karbon özelliği taşıyıp taşımadıkları ve çinko klorürün aktive edici madde olarak kullanılmasının aktif karbon hazırlama süreçlerinde ne derece etkili olduğu ve aktif karbonun bu süreçlerde ne gibi değişikliklere uğradıkları deneysel sistematik araştırma çerçevesinde incelenmiştir.

## 2. AKTİF KARBON İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

### 2.1 Aktif Karbonun Tanımı

Aktif karbon, herhangi bir şekilde yapısal formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen, oldukça yüksek gözenek veya yüzey alanına sahip karbonlu malzeme şeklinde tanımlanabilmektedir. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0.2 ml/g'dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise 400m<sup>2</sup>'den (azot gazı kullanılarak BET yöntemine göre ölçülen yüzey alanı) daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç bin angstrom arasında değişmektedir.

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

Aktif karbon, hammadde olarak çok sayıda maddeden laboratuvar ölçekte hazırlanabilmektedir. Ancak en fazla kullanılan ticari aktif karbon hammaddeleri kömür, linyit, turba, odun ve hindistan cevizi kabuğudur. Bu maddelerden hazırlanan aktif karbonlar genellikle 500-1500m<sup>2</sup>/g mertebesinde bir iç yüzey alanına sahip olmaktadır. Yüzey alanının yüksek oluşu da aktif karbonların endüstriyel bakımdan etkili adsorbentler olarak kullanımını cazip hale getirmektedir. Prensipte olarak belirli bir karbon içeriğine sahip her tür katı ve sıvı madde potansiyel bir hammaddedir. Genel olarak kullanılacak hammadde için bir sınırlama olmamasına rağmen, düşük inorganik içerikli, yüksek karbon içeriğine sahip ucuz hammaddeler aktif karbon üretimi için tercih edilmektedir.

## 2.2 Aktif Karbonun Tarihçesi

Eski çağlarda karbon sadece yakıt olarak değil farklı amaçlar için de kullanılmıştır. Mısır papirüslerinde karbonun tıbbi amaçlarla kullanıldığına rastlanmıştır (MÖ 1500). Hipokrates zamanında, odun “char”ları çeşitli hastalıklar için kullanılmıştır. Eski Hintliler içme sularını kok kömüründen geçirip filtre etmişlerdir [1].

Japonya’da MS 13. yüzyılda Kashiwara Jingu, Nara’da inşaa edilmiş eski bir türbenin içerisinde kok kömürü filtresi kullanılan bir kuyu bulunmuştur [2].

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

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

19. yüzyılda, farklı hammaddelerden, ağartma özelliğine sahip aktif karbonların üretimi konusunda çalışmalar yapılmıştır. 1822’de, Bussy, kemik charlarının kandaki potas ile birlikte ısıtılması durumunda ağartma gücünün 30 kat arttığını tespit etmiştir. Laboratuvarında hazırlanan kan charları modern anlamdaki aktif karbonun ilk örnekleridir [3].

Eski Avrupa’da odun kömürü ve daha sonra kok kömürü, şeker pancarını rafine etmek için kullanılmıştır. Bu işlem Napolyon zamanında kıtaya karşı ambargo nedeni ile Fransa’da başlatılmıştır [2].

Klorür çözeltilisinden altının adsorplanmasında aktif karbon kullanımı ilk olarak 1847 yılında gerçekleşmiştir. Davis bu fikirden yola çıkarak 1880 yılında klörlü boğma liköründen altının alınması işleminde odun kok kömürünü kullanmıştır. Bu yöntem, Avustralya’da yaygın olarak kullanılmaktadır [1].

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

Stenhouse 1856'da, un, katran ve magnezyum karbonat karışımını ısıtarak ağartıcı char; Lee 1863'te, turbayı, hava ve buhar ile ısıtarak, koku giderici özelliğe sahip aktif karbon hazırlamışlardır. Fakat bu ürünlerin ticari boyutta üretimleri olmamıştır [3]. 1894 yılında Johnson, siyanat çözeltilisinden altın eldesinde odun kok kömürünün kullanılması patentini almıştır [1].

1900 ve 1901'de Ostrejko, modern ticari aktif karbonun patentini almıştır. Bu proseste, bitkisel kaynaklı maddeler metal klorürlerle karıştırılıp uygun sıcaklıkta karbonize edilmiştir. Yapılan bir diğer çalışmada, bitkisel odun CO<sub>2</sub> gaz atmosferinde yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak aktive edilmiştir.

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

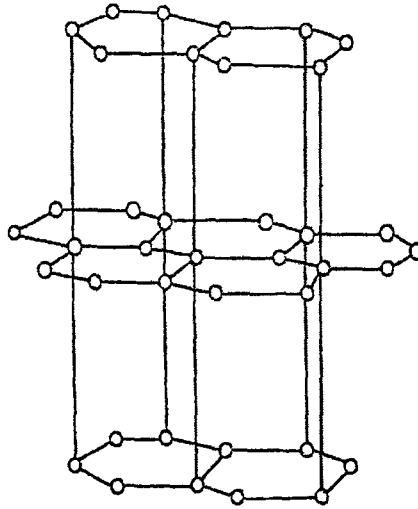
1915'te I. Dünya Savaşı sırasında Almanlar klor gazını silah olarak kullanmışlardır. Bu gaz insanların nefes almalarını engelleyip, boğulmalarına sebep olmaktadır. Rüzgarla dağılan bu gaza karşı her iki taraf da korunma yolunu bilmiyordu. Bu durum, zaman zaman Alman askerlerinin de ölmesine neden olmaktadır.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

Aktif karbonun en önemli uygulama alanı sudan tat, koku, renk verici ve istenmeyen organik kirliliklerin uzaklaştırılması işlemidir. Bir çok ecza ve kimya ürünlerinin saflaştırılmasında gaz faz uygulaması olarak karşımıza çıkmaktadır. Son yıllarda aktif karbonun hidrometalurji alanında altın, gümüş ve molibdenin geri kazanımındaki uygulamaları giderek artmaktadır. Günümüzde aktif karbonlar doğrudan veya dolaylı yollarla da olsa gündelik hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir [3].

Aktif karbonun, dünyadaki çevresel uygulama ve su temizleme alanlarındaki kullanımı, yıllık 300 milyon kg olup, bu değer her yıl %7 oranında artış göstermektedir [4].

### 2.3 Molekül ve Kristal Yapı

Aktif karbonun molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Aktif karbonla, karbon siyahı arasındaki fark karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından elde edilmektedir. Karbon siyahı ve aktif karbonun temel birim yapısı saf grafitin yapısına benzemektedir. Karbon siyahı, boyama amacıyla kullanılan bir çeşit renk pigmentidir. Grafit kristalleri (Şekil 2.1) birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3.354 Å uzaklıkta zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır.



Şekil 2.1 Grafit kristallerinin yapısı [5].

**ZC. YÜKSEK TEKNOLOJİ VE KİMYA  
BİLİM VE TEKNOLOJİ MERKEZİ**

Karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık 1.415 Å'dır. Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron bağ ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çifte bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu, grafit için baskın yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, bir çok aromatik çekirdek (grafitteki benzer) oluşmaktadır. X-ışını ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristalin yapısında olduğunu göstermektedir. Düzlemlerin yarıçapı 150 Å'dır. Mikrokristaller arasındaki uzaklık 20-50 Å'dır [5].

Hazırlama metodundan ve safsızlıkların olmasından dolayı mikrokristalin yapıda bazı boşluklar oluşmaktadır. Garten ve Weiss'a [6] göre, hazırlama işlemi veya hammaddenin doğasından dolayı, düzlemin kenarındaki halka yapılar heterosiklidir. Heterosiklik gruplar, adsorpsiyon, desorpsiyon özelliklerini ve komşu düzlemin uzaklığını etkilemektedir [5].

Aktif karbonun yapısı, grafitte göre düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonudur. Hegzagonal karbon halkaları, bazı molekül kırılmasına uğramış, rastgele sıralanmış, biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla 'turbo ince tabakalı' olarak belirtilebilmektedir. Aktif karbonlardaki yüksek mertebeden yapısal bozukluklar nedeniyle, düzlemsel katmanların köşelerindeki karbon atomları için birçok reaksiyon olasılığı vardır. Sonuç olarak, genellikle kırık grafitik halka sistemlerinin kenarlarında mevzilenmiş oksijen içeren organik fonksiyonel gruplar karbonun yüzeyinde bulunmaktadır [1].

Gözenek yapısı, yani adsorbanın gözenekleri başlıca üç sınıfa ayrılır; makro gözenek, mezo gözenek (geçiş gözenekleri) ve mikro gözenek [7].

Mikro gözenek  $r < 20 \text{ \AA}$

Mezo gözenek  $20 \text{ \AA} < r < 500 \text{ \AA}$

Makro gözenek  $r > 500 \text{ \AA}$

Dubinin ve Ç.A. [8] yüksek sıcaklıklarda oksidasyon gazları ile gerçekleştirilen aktivasyon sürecinde iki aşama gözlemlemiştir. Birincisi, makro gözenekler, mikrokristalitin kenar gruplarının kütle azalımı (burn off) ile oluşmaktadır. İkincisi, mikro gözenekler, mikrokristalit düzlemin kütle azalımı ile oluşmaktadır.

Dubinin, etkili yarıçapı 500-1000 Å'dan büyük olan gözenekleri makro gözenek olarak sınıflandırmaktadır. Aktif karbonda genellikle etkili yarıçap 5000-20000 Å arasında olan makro gözeneklerdir. Bunların yüzey alanları 0.5-2 m<sup>2</sup>/g ve özgül hacimler 0.2-0.8 ml/g arasındadır. Aktif karbondaki makro gözeneklerin, büyük moleküllerin adsorpsiyonu dışında önemli bir görevi yoktur. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için karbon tanelerinin içlerine doğru moleküllerin ilerleyebileceği arterlerdir.

Dubinin'e göre geçiş gözeneklerinin yarıçapı 16-2000 Å arasındadır. Bunlar, orta büyüklükteki moleküllerin adsorpsiyonunda rol oynamaktadırlar. Özgül hacimleri 0.02-0.1 ml/g, özgül yüzey alanları 20-70 m<sup>2</sup>/g arasındadır. Ağırlıklı olarak geçiş gözeneği içeren aktif karbonun, özgül hacmi 0.7 ml/g, özgül yüzey alanları 200-450 m<sup>2</sup>/g arasında ve etkin yarıçapları 40-200 Å arasında olabilmektedir.

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

Genellikle aktif karbonlarda her üç tip gözenek yapısı bulunmaktadır. Bu bir kuraldır. Makro gözenekler dış yüzeye doğrudan açılmaktadır. Mezo gözenekler, makro gözeneklerin; mikro gözenekler de mezo gözeneklerin birer dahidir [5].

## 2.4 Kimyasal Yapı

Serbest elektronların (özellikle polar veya polarize olabilen maddeler) varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini etkilemektedir. Aktif karbon, oksijen ve hidrojenle kimyasal bağ yapmış elementleri içermektedir. Bu elementler hammaddeden gelebilmekte veya ideal olarak gerçekleştirilemeyen karbonizasyon sonucunda ortaya çıkmakta ve aktivasyon süresince yüzeyle kimyasal bağ yapmaktadır. Mineral madde, oksijen ve hidrojen aktif karbonun özelliklerini

etkilemektedir. Mineral madde yapısı, aktif karbonun cinsine göre bileşimini değiştirmektedir. Elektrolit ve elektrolit olmayan çözeltilerin adsorpsiyonunda mineral maddenin küçük miktarları bile önem taşımaktadır [5].

## 2.5 Oksijen Yüzey Kompleksleri

Karbon yüzeyini oksidasyona uğratmanın temel amacı, daha çok oksijen içeren hidrofilik yüzeye sahip olmasını sağlamaktadır. Yüzey fonksiyonel grupları oluşumu, karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri süresince aktive edici veya ortamda bulunan bazı safsızlıkların hammadde ile olan doğrudan teması sonucu meydana gelmektedir [9].

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

Yüzey oksitler ikiye ayrılır; asidik ve bazik. Asidik yüzey oksitler, 473-773 K arasında karbonun oksijen ile yanmasıyla veya sulu oksidasyon çözeltileri ile elde edilmektedir. Bazik yüzey oksitler, vakumda veya inert atmosferde ısıtma yapıldıktan sonra, oksijen ile temas ettirilmek ve daha sonra düşük sıcaklıklara soğutulularak elde edilmektedir. Asidik yüzey oksitlerin baskın olduğu karbonlara L-karbonlar, bazik grupların baskın olduğu karbonlara H-karbonlar adı verilmektedir. Elektrokinetik çalışmalara göre, H-karbonlar pozitif yüzey potansiyeli, L-karbonlar negatif yüzey potansiyeli göstermektedir [5].

Karbonlu bileşiklerin adsorban olarak kullanımı oldukça yaygındır. Gözenek yapılarının ve yüzey alanlarının öneminin yanında yüzeylerinin kimyası, çeşitli maddeleri adsorplamada önemli rol oynamaktadır. Karbonun yüzey kimyası, karbon yüzeyinin heteroatomları ile ilgili olup asidik veya bazik yüzey fonksiyonel grupları ile belirlenir. Fakat şimdiye kadar karbon yüzeyinin temel karakteri tam olarak anlaşılamamıştır. Karbon-oksijen yüzey bileşikleri su adsorpsiyonu, sıcaklık

programlı desorpsiyon veya Boehm metodu gibi teknikler ile belirlenebilmektedir [10].

## 2.6 Fonksiyonel Gruplar

Aktif karbondaki fonksiyonel gruplar yardımıyla sıvı çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması, söz konusu iyonların fonksiyonel gruplarla kararlı yüzey bileşikleri oluşturması şartına bağlıdır. Bu iyonları tutabilme derecesi yüzey fonksiyonel grupların özelliklerine bağlıdır. Adsorplama özelliği ve aktif karbonun seçiciliği bu durumda önem kazanmaktadır.

Aktif karbonu modifiye etmek için gerekli oksidasyon koşulları, yüzey fonksiyonel gruplarının oksijen içeren yapısına önemli ölçüde bağlıdır. Bu grupların, karbonlu malzemenin asitleri ve bazıları çekme kabiliyetine, sıvılardan ve gazlardan organik maddeleri tutmasına, katalitik özelliklerin elektron ve proton değiştirme reaksiyonunu göstermede ve özellikle sıvı çözeltilerden ağır metalleri uzaklaştırmasında seçici olmasında çok büyük etkisi vardır. Okside olmuş karbondaki fonksiyonel grup dağılımı yüzey oksidasyonuna ve onun derecesine bağlıdır.

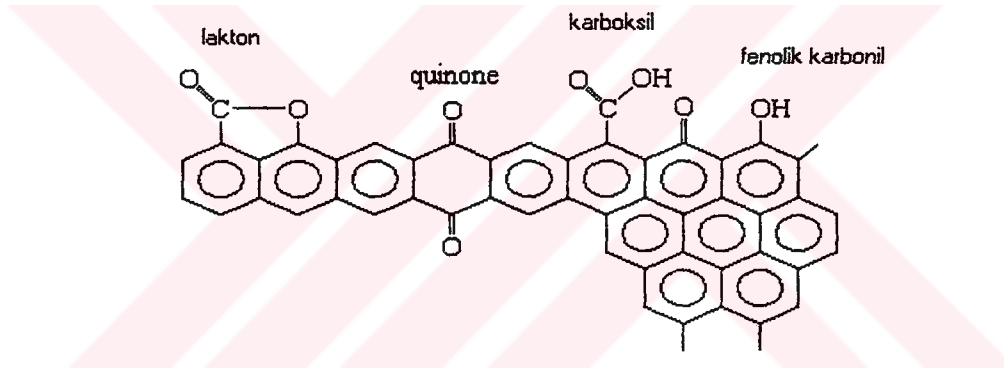
Yüzey fonksiyonel gruplar, titrasyon, nötralizasyon, metilasyon ve çeşitli spektrometrik yöntemler ile belirlenmektedir. Aktif karbonun yüzey grupları şu şekilde sınıflandırabilmektedir:

- Karboksilik gruplar
- Fenolik hidroksilik gruplar
- “Kuion” tipi karbonil gruplar
- Normal laktonlar
- “Fluoresceintype” laktanlar
- Karboksilik asit anhidritler
- Siklik peroksitler

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

Karboksilik gruplar, laktanlar ve fenolik gruplar “*asidik*” yüzey oksitlerdir. Boehm ve Ç.A. [11], bu asidik grupları farklı bazlarla nötrale ederek tespit etmişlerdir.  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  ve sodyum etoksit, karboksilik grupları nötrale etmektedir.  $\text{NaCO}_3$ , karboksilik, f-laktanlar ve fenolik grupları nötrale etmektedir. Bu yöntem, bazik yüzey oksitlerin yapısının belirlenmesi için çok uygulanabilir bir yöntem değildir.

Aktif karbondaki karboksilik grupların varlığı kalsiyum asetat, sodyum bikarbonat, diazometan gibi tuz çözeltileri ile iyon değiştirici işlemin yapılmasıyla veya infrared analiz ile karakterize edilebilmektedir [5].



Şekil 2.2 Başlıca fonksiyonel gruplar [12].

## 2.7 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılabilen Hammaddeler

Düşük inorganik bileşenli, yüksek karbon içeriğine sahip ucuz maddeler aktif karbon üretmek için uygun hammaddelerdir. Hammaddeyi aktif karbon haline getirirken uygulanan karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri sonucunda elde edilen ürünün mineral madde içeriği göreceli olarak artmaktadır. Hammaddenin yoğunluk ve uçucu madde içeriği önemlidir. Yüksek yoğunluk, karbonun yapısal dayanımını artırmaktadır. Yani, kullanım süresince parçacıkların ufalanmaya karşı dayanımını artırmaktadır. Kolay bulunabilmesi ve ucuz olması nedeniyle kömür çeşitleri, en sık kullanılan aktif karbon hammaddeleridir. Bununla birlikte, yenilenebilir bazı

kaynaklardan da aktif karbon üretilebilmektedir. Aktif karbon üretiminde kullanılacak hammaddeyi seçerken göz önünde bulundurulacak kriterler şunlardır;

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

Aktif karbon üretimi amacıyla kullanılabilen hammaddeler Tablo 2.1 'de verilmiştir.

**Tablo 2.1** Aktif karbon üretmek için kullanılan hammaddeler [13].

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

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

Odun	130 000 ton/yıl
Kömür	100 000 ton/yıl
Linyit	50 000 ton/yıl

Hindistan cevizi kabuğu	35 000 ton/yıl
Turba	35 000 ton/yıl
Diğerleri	10 000 ton/yıl

Odun hammaddesi içerisinde çam, yıllık 70000 ton ile en büyük paya sahiptir. Bitümlü ve yarı bitümlü kömür, kömürden aktif karbon üretiminin %90'nını oluşturmaktadır [13].

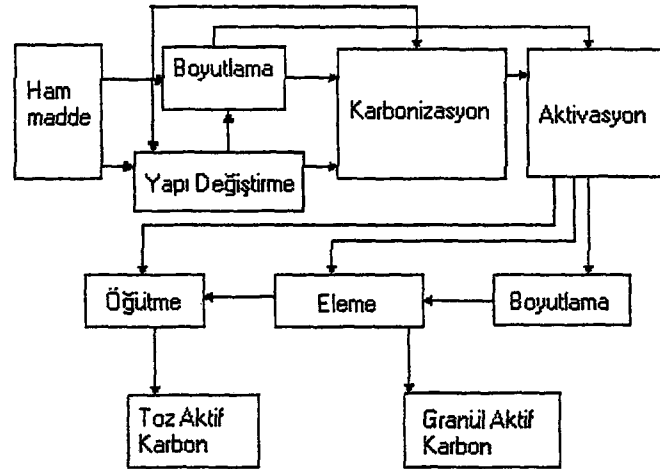
Kullanılan hammaddeye göre elde edilen aktif karbonun özellikleri değişmektedir. Hammaddenin uçucu madde içeriği ve yoğunluğu elde edilen aktif karbonun özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Odun ve lignin gibi düşük yoğunluklu maddeler yüksek uçucu madde içermektedir. Bunlardan üretilen aktif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

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

**Tablo 2.2** Bazı hammaddelerin ve bunlardan elde edilen aktif karbonların özellikleri ve kullanım alanları [13].

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

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



**Şekil 2.3** Aktif karbonun üretim şeması [13].

## 2.8 Aktif Karbonun Hazırlanışı

Aktif karbon üretimi iki aşamada gerçekleştirilmektedir: karbonizasyon ve aktivasyon.

### 2.8.1 Karbonizasyon

Karbonizasyon, hammadde içerisindeki nemin ve uçucu maddenin inert ortamda giderilmesi sonucunda temel gözenek yapısının oluştuğu bir işlemdir. Karbonizasyon sonucunda, ürünün karbon içeriği ve mineral maddenin özelliğine göre kül içeriği göreceli olarak artmaktadır. Kalsiyum klorür, magnezyum klorür ve çinko klorür gibi nem alıcı tuzlar, karbonizasyon işleminde katalizör görevi görmektedir. Tuzun hammaddeye oranı, ürünün karakteristik özelliklerini etkileyebilmektedir. Çinko klorür ve fosforik asit, karbon hidratların pirolitik yoğunlaşmasında katalitik etkiye sahiptir. Karbonizasyon sıcaklığı gözenek hacmini etkileyebilmektedir. Kaliteli ve verimli karbonize ürün elde etmek için önemli parametreler; ısıtma hızı, sonuç sıcaklık, sonuç sıcaklıkta kalma süresi, hammaddenin doğal ve fiziksel durumudur. Düşük ısıtma hızı ile piroliz sonucunda, düşük uçucu madde giderme ve yüksek kömürleşme (char) verimi elde edilebilmektedir. Çünkü dehidrasyon artmakta ve polimerik bileşenler daha kararlı olmaktadır. Char'ın mikro gözenekliliğinin, piroliz işlemindeki ısıtma hızından ve hammaddenin bileşiminden bağımsız olduğu görülmüştür [14]. Temel mikro yapı 773 K'de oluşmaktadır. Bu gözeneklerin bazıları oluşan piroliz ürünleri yüzünden başlangıçta kullanılamaz hale gelmekte, ancak yüksek sıcaklık uygulanarak tekrar kullanılabilir hale getirilebilmektedir. Yukarıda bahsedilen faktörler sonuç ürünün kalitesini ve aktivasyonunu etkilemektedir.

Karbonizasyon iki önemli adımda gerçekleşmektedir. İlk adım, yumuşama sürecidir. Bu süreçte sıcaklık kontrolü elde edilen charın özelliklerini etkiler. Bu süreçten sonra char sertleşir. Sertleşmiş char gözeneklilik gelişiminde önemli rol oynar. Yumuşak kömür kullanıldığında, yumuşama adımı süresince sıcaklık oldukça yavaş artırılmalıdır. Çünkü, gaz çıkışı granüllerdeki gözeneklerin bozunmasına sebep olur. Petrol koku, hindistan cevizi, lignin ve odun kullanıldığında ise düşük ısıtma hızıyla yoğun ve sert char elde edilir. Düşük yoğunluklu maddeler kullanıldığında, hindistan cevizinden elde edilen karbona benzer mikro gözenek hacmine sahip aktif karbon

elde edilir. Odundan elde edilen char da da düşük ısıtma hızıyla yeterli gözenek hacmi elde edilir; fakat, yarı sert ve sert kömürde bu durum gözenek yapısının bozulmasına sebep olur. Bu durumda yavaş karbonizasyon adımı atlanmalı ve aktivasyon yapılmalıdır.

### **2.8.2 Aktivasyon**

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

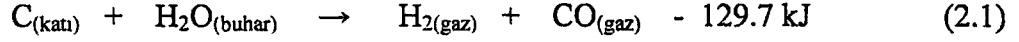
#### **2.8.2.1 Fiziksel Aktivasyon**

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

Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktive edici maddeler genellikle buhar, CO<sub>2</sub> veya yanma gazı ürünleri olmakla beraber klor, kükürt buharları, SO<sub>2</sub>, amonyak ve diğer

bazı gazlar da nadiren de olsa aktivasyon amacıyla kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalarda buhar ve CO<sub>2</sub> en çok karşılaşılan fiziksel aktive edici maddelerdir.

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

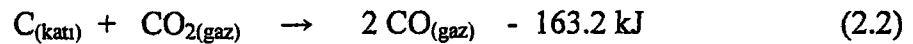


Bu tepkime, sadece aktivasyon açısından değil, su gazı üretimini de kapsamı nedeniyle oldukça geniş ölçüde incelenmiştir. Ancak, mekanizma tam olarak aydınlatılamamıştır. Karbonlu maddenin önemli ölçüde farklılıklar gösterebilmesi ve karbonlu malzeme içerisindeki safsızlıkların katalitik etkiler yapması,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

Karbon ile su buharı reaksiyonu, H<sub>2</sub> gazının mevcudiyetinden olumsuz yönde etkilenmektedir. Bununla birlikte CO gazının ortamdaki varlığının önemli olmadığı belirtilmektedir [15]. Buharla gerçekleştirilen reaksiyonda ürün olarak açığa çıkan H<sub>2</sub> gazı karbon yüzeylerin aktif merkezleri tarafından adsorblanması nedeniyle, reaksiyon hızını yavaşlatmaktadır.

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

Karbondioksit ile gerçekleştirilen aktivasyonda ise, karbonun CO<sub>2</sub> ile olan en temel tepkimesi endotermiktir ve stokiometrik tepkime denklemi şu şekilde yazılabilir:



Bu reaksiyonun, aşağıda belirtilen reaksiyon mekanizmalarına göre gerçekleştiği belirtilmektedir [16].

### Mekanizma-I



### Mekanizma-II



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

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

CO<sub>2</sub> ile aktivasyon, buhar ile gerçekleştirilen aktivasyondan daha yüksek sıcaklık gerektirmektedir (1123-1373 K). CO<sub>2</sub> ile reaksiyon için kullanılacak katalizörler alkali metal karbonatlardır. CO<sub>2</sub> ile aktivasyonun endüstriyel uygulamalarında, aktivasyonda kullanılan gaz, içerisine bir miktar buhar ilave edilmiş baca gazı karışımıdır.

### 2.8.2.2 Kimyasal Aktivasyon

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

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

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

Hammaddenin, aktive edici maddenin derişik çözeltisi ile karıştırılması suretiyle gerçekleştirilen hazırlanma aşamasında, selülozik yapı ve diğer bazı bileşenler parçalanmaktadır.

Çinko klorür, potasyum sülfat, potasyum tiyosiyonat, fosforik asit, sülfürik asit, alkali metal hidroksitler, magnezyum klorür, kalsiyum klorür gibi kimyasal maddeler en yaygın olarak kullanılan aktive edici maddelerdir.

Kimyasal aktivasyon genellikle 673-1273 K arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir; çinko klorürün aktive edici madde olarak kullanılması durumunda optimum aktivasyon sıcaklığının 873-973 K, fosforik asitle aktivasyon için ise 648-773 K olduğu belirtilmektedir [1]. Bu maddeler, aromatik yapıdaki karbon iskeleti parçalayarak gözenekli yapının oluşmasını sağlamaktadır.

Kimyasal aktivasyon işlemini etkileyen faktörler şunlardır [17]:

- 1- **Karbonizasyon Süresi** : Genel olarak 15 dakika ile 2 saat arasında değişmektedir. Karbonizasyon süresi ısıtma hızına göre değişim göstermektedir.

- 2- **Karbonizasyon Sıcaklığı** : Genel olarak 673-1073 K arasında olup kullanılan hammaddeye göre değişmektedir. Sıcaklık, kullanılacak aktive edici maddeye göre de ayarlanmalıdır. Çünkü, düşük sıcaklıklarda bazı kimyasal maddeler, nüfuz ettikleri hammaddeden ayırlanamamaktadır (fosforik asit gibi). Çinko klorür 773 K'de, potasyum hidroksit 873-973 K'de ve fosforik asit 1073 K'de ortamdan uzaklaşmaktadır. Karbonizasyon sıcaklığı, yüzey alanı ve gözenek hacim oluşumlarını etkilemektedir.
- 3- **Aktive Edici Maddenin Oranı** : Aktive edici madde, ağırlık bazında, hammaddenin 4 katı değerine kadar kullanılabilir. Aktivasyon sürecindeki kütle kaybı, kullanılan kimyasal aktive edici madde oranına bağlı olarak artmaktadır.
- 4- **Hammaddenin Tane Boyutu** : Tane boyutu, elde edilecek aktif karbonun gözenek hacmini etkilemektedir. Küçük tanecik boyutu ile çalışıldığında yüzey alanı ve gözenek hacmi daha fazla gelişmektedir.
- 5- **Hammadde ile Aktive Edici Maddenin Karıştırılma Yöntemi** : Genel olarak iki çeşit karıştırma yöntemi uygulanmaktadır: fiziksel ve impregnasyon. Yapılan çalışmalar, impregnasyon yönteminin, fiziksel karıştırma yönteminden etkili olduğunu göstermiştir. Çünkü bu yöntemde kimyasal aktive edici madde karbonlu tanecik içerisinde daha iyi bir dağılım göstermektedir.
- 6- **Tepkime Mekanizması** : Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan aktive edici maddeler ile aktif karbon üretimi amacıyla kullanılan hammadde arasındaki tepkime mekanizmaları ile ilgili olarak bazı fikirler öne sürülmüştür [18-20]. Ancak bunlar tam olarak ispatlanabilmiş mekanizmalar değildir.

Kimyasal aktivasyonun fiziksel aktivasyon işlemine göre üstünlükleri şunlardır [21]:

- 1- Aktivasyon işlemi tek bir kademede gerçekleştirilebilmektedir.
- 2- Aktivasyon işlemindeki kütle kaybı daha düşüktür.
- 3- Aktivasyon işlemi daha az ısı harcanarak gerçekleştirilebilmektedir.

## 2.9 Aktif Karbonun Özelliklerinin Belirlenmesi

Aktif karbonun gözenek yapısı, adsorpsiyon kapasitesini; kimyasal yapısı, polar veya apolar adsorbanlar ile etkileşimini; aktif bölgeler ise, gerçekleşecek kimyasal adsorpsiyonu belirleyebilmektedir. Aktif karbonun adsorpsiyon davranışlarını belirlemede sadece gözenek boyut dağılımı ve yüzey alanı yeterli değildir. Aynı yüzey alanına sahip aktif karbonlar farklı yöntemlerle hazırlandıklarından, farklı adsorpsiyon özellikleri gösterebilmektedir. Bir aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini belirlemek için, karbonun kimyası ve gözenek yapısı gözönünde tutulmalıdır. Gerçekleşecek adsorpsiyonu, adsorplanan maddenin polaritesi ve molekül boyutu kadar, aktif karbonun gözenek boyut dağılımı, yüzey alanı, yüzey fonksiyonel grupların yapısı ve miktarı da etkilemektedir.

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini tespit etmek için yüzey alanı, benzen sayısı, metilen mavisi sayısı ve melas sayısı gibi özelliklerden yararlanılmaktadır (azot 3-4 Å, benzen 5-6 Å, metilen mavisi 8-9 Å, melas 12-20 Å). Melas sayısı, aynı zamanda şeker endüstrisinde aktif karbonun renk giderme kapasitesinin tespitinde kullanılan bir yöntemdir.

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

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

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

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

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

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

Buhar fazla çalışılan sistemlerde, parçacık boyut dağılımı basınç düşüşünü ve dolayısıyla harcanan enerji miktarını da etkilemektedir.

Granül haldeki aktif karbonlarda karşımıza çıkan bir diğer önemli özellik sertliktir. Bu, karbonun aşınmaya karşı direncini gösteren bir özelliktir. Sertlik, hammaddeye ve aktivasyon derecesine bağlı olarak değişiklik göstermektedir [15].

## **2.10 Aktif Karbonun Sınıflandırılması**

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

### **2.10.1 Toz Aktif Karbon**

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

### **2.10.2 Granül Aktif Karbon**

Toz aktif karbona göre daha büyük tanecik boyutu ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptir. Gaz ve sıvı adsorpsiyonu uygulamalarında tercih edilmektedir. Difüzyon hızı yüksektir. Karbon granüllerinin boyutu önemlidir. Adsorplanacak gaz aktif karbon yatağından geçirilir. Parçacık boyutu küçükse, yatak boyunca basınç düşüşü görülür ve gaz, karbon parçacıklarını sürükler. Parçacıkların boyutu, kullanılan yatağın yüksekliğine bağlı olarak seçilir. Yüksekliğin fazla olması, granüllerin de boyutunu artırır. Bu tip aktif karbonlar, suların saflaştırılmasında, renk giderme ve akış sistemlerinin bileşenlerinin ayırımında kullanılmaktadır.

### **2.10.3 Küresel Aktif Karbon**

Katori ve Ç.A. [22], Nagai ve Ç.A. [23] katrandan küresel aktif karbon üretmişlerdir. Katran, naftalin ve tetralin içerisinde eritilerek küreler elde edilmektedir. Bu küreler nafta çözücüsü ile temas ettirilmekte ve naftalin ekstrakte edilmektedir. Bu şekilde gözenek yapısı oluşturulmaktadır. Bu gözenekli küreler ağırlıkça % 30 oksijen içeren oksidasyon gazlarının varlığında 373-673 K arasındaki bir sıcaklığa ısıtılmaktadır. Katran küreler, oksijenin % 10'unu kimyasal olarak adsorblar. Okside küreler, amonyak ile 423-973 K sıcaklıkları arasında ısıtılır. Daha sonra CO<sub>2</sub> veya buharla aktive edilir. Bu karbonların yüksek mekanik dayanıklılığı vardır ve SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi çok yüksektir.

### **2.10.4 Emprenye Karbonlar**

İyot [24], gümüş [25], alüminyum, magnezyum, çinko, demir, lityum, kalsiyum [26], ketonlar [27], tersiyer aminler [28] içeren karbonlar kullanılarak hazırlanırlar.

Örneğin; iyotla emprenye edilmiş aktif karbonlar, gazlardan SO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S'in uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılmaktadır.

### 2.10.5 Polimer Kaplanmış Aktif Karbon

Fennimore ve Ç.A. [29] nın, pürüzsüz ve geçirgen bir "biocompatible" polimeri, gözenekli karbonların etrafına ince tabaka halinde kaplayarak elde ettikleri aktif karbondur.

### 2.10.6 Aktif Karbon Lifi

Fenolik reçine, poliakrilik reçine ve viskoz suni ipekli kumaş gibi sentetik lifler, yüksek sıcaklıkta inert atmosferde karbonize edilir ve uygun bir aktivasyon süreci ile aktif karbon lifi hazırlanır. Bu lifler 7-15 µm çapında olup, toz aktif karbondan daha küçüktür. Aktif karbon lifi, lifli hasır ve kumaş formunda sağlanır ve çeşitli boyutlarda kesilir. Bu şekilde hazırlanan aktif karbon lifi, çözücünün geri kazanımı, hava temizleme gibi işlemlerde kullanılmaktadır [2].

## 2.11 Aktif Karbonun Uygulama Alanları

### 2.11.1 Buhar Faz Uygulamaları

Bir çok çözücü buharı, hava ile karıştırıldığında yanıcı özellik göstermektedir. Kimyasalın cinsine bağlı olarak değişen hava/kimyasal buharı oranı, kritik miktarın üstüne çıktığında yanıcılık görülmektedir. Bu durumda buhar konsantrasyonu belli bir değerin altında tutulmalıdır. Bu, çalışılan sistemin güvenliği ve ekonomisi için de gereklidir. Aktif karbonla çözücünün geri kazanıldığı sistemler hızlı ve etkili çalışmaktadır. Çözücünün kazanımı %85-95 oranında sağlanmaktadır. Bu işlemin maliyeti de düşüktür. Aşağıdaki çözücülerin günümüzde aktif karbonla geri kazanımı mümkündür.

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

Fermentasyon işlemlerinde de aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon mikroorganizmalar için zehirli olan maddeleri adsorplayarak fermentasyonu hızlandırmaktadır. Fakat, enzimleri ve mikroorganizma besinlerini de adsorplamakta ve işlemin yavaşlamasına da neden olabilmektedir [3].

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

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

Havanın temizlenmesi için, 10 ppm altındaki kirlilik konsantrasyonlarında (genellikle 2-3 ppm) levha şeklinde karbon fiberler kullanılabilir. Bu filtrelerle uzun süre çalışılabilir. Fakat, rejenerasyonu pahalıdır. Hava kirlilik kontrolü, kirlilik konsantrasyonu arttıkça farklı adımlarla gerçekleştirilir. Etkinliğini kaybeden karbonlar buhar; hava veya toksik olmayan gazlarla rejener edilebilir. Bu iki uygulama farklı gözenekli yapıya sahip karbonları gerektirmektedir. Mikro gözenekliliği yüksek karbonlar, yaşam alanlarındaki düşük kirlilik konsantrasyonuna sahip havanın temizlenmesi için uygundur. Atmosferdeki kirliliği kontrol için kullanılan aktif karbonlarda 10-500 ppm arasında değişen konsantrasyonlarda yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip karbonlar kullanılmalıdır. Bu karbonların gözenek yarıçaplarını belirlemek zordur. Fakat, mezo ve süpermikro gözenek dağılımı tercih edilmektedir.

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

Doğal gaz, aktif karbon adsorpsiyonu ile uzaklaştırılabilen % 3 propan ve % 4-5 yüksek hidrokarbonları içermektedir. Propanın % 35'i, pentanın % 98-99'u ve yüksek hidrokarbonlar aktif karbon tarafından uzaklaştırılabilmektedir [15].

Tablo 2.3'de aktif karbonun buhar fazdaki kullanım alanları görülmektedir.

### 2.11.2 Sıvı Faz Uygulamaları

Yeryüzündeki su kaynakları kısıtlı olduğundan, suyun insan hayatındaki önemi çok büyüktür. Bu nedenle, kullanılmış suların tekrar kullanımı söz konusu olmaktadır. Su arıtmanın temel amacı, insanların kullanması için kimyasal ve bakteriyolojik açıdan temiz suyun elde edilmesidir. Eğer atık suların verildikleri kaynaklardan, daha sonraları endüstriyel ve içme suları sağlanıyor ise, son derece dikkatli ve hassas olmak gerekmektedir. Başta ilaç ve gıda sanayileri olmak üzere, tüm sanayi suları ve özellikle de içme suları berrak, kokusuz, lezzetli olmalı ve sağlığa zarar verecek organizmalardan, metal iyonlarından arındırılmış olmalıdır.

Tablo 2.3 Aktif karbonun buhar faz uygulamaları [15].

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

Suya istenilen özellikleri verebilmek amacıyla, atık suların en ileri yöntemlerle arıtılarak doğaya verilmesi gerekmektedir. Atık sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik

arıtmaya tabi tutulmaktadır. Bu işlemlerden biri veya hepsi birden uygulanabilmektedir.

Atık sular, arıtma teknolojisi açısından;

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

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

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

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

Adsorpsiyon işlemi, su arıtımında; çözülmüş halde, tat ve kokuya sebep veren klorlu-hidrokarbon bileşikleri ve bazı ağır metallerin giderimi ve son zamanlarda, atık su arıtımında çürümeyen biyolojik atıkların, yüzey aktif maddelerin, tarım ilaçları ve bazı zehirli metal iyonları gibi atıkların giderimi için uygulanmaktadır [13].

Adsorpsiyonun pratik uygulama alanları; içme suyu arıtımı, sanayi ve evsel atık su arıtımı, deterjan, gıda, meşrubat, fenol, petrokimya, hidroksil türevleri ve klorlu hidrokarbonlu atık sular olarak verilebilir.

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

Şarap ve alkollü içecekler, granül aktif karbon yatağından geçirilerek, fuzel yağının eser miktarı uzaklaştırılmaktadır. Kanyak depolanırken ve üretilirken istenmeyen tatlar oluşur bunların giderilmesi için aktif karbon kullanılmaktadır. Birada meydana gelen renk maddeleri ve fenolü gidermek için de kullanılmaktadır.

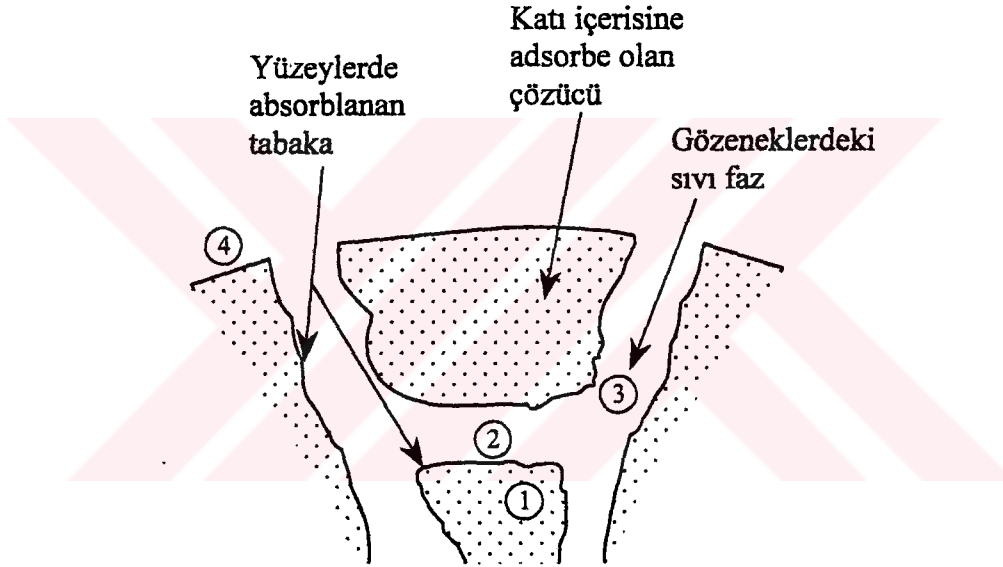
Trigliseritler, bitkisel ve hayvansal kaynaklardan elde edilen yağ ve gliseritlerin başlıca içeriğidir. Ham yağ, az miktarlarda serbest yağ asidi ve diğer bileşenleri içermektedir. Yağın içerdiği kirlilikler üç aşamada giderilmektedir; nötralizasyon, ağartma ve koku giderme. Aktif karbonun renk veren ve koku veren maddeleri uzaklaştırma özelliği vardır. Burada dikkat edilmesi gereken konu, kullanılan aktif karbonun pH'ının 5-8 arasında olmasıdır. Aktif karbonun küçük miktarlardaki ilavesi bile istenilen etkiyi yaratmaktadır [3]. Tablo 2.4'de aktif karbonun sıvı fazdaki kullanım alanları görülmektedir.

**Tablo 2.4** Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları [3].

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

### 3. ADSORPSİYON TEORİSİ İLE İLGİLİ GENEL BİLGİ

Adsorpsiyon olayı, maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelmektedir. Bir katının ya da bir sıvının, sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayına adsorpsiyon adı verilmektedir. Şekil 3.1, bir gaz veya sıvının katı tanecik tarafından adsorpsiyon mekanizmasını göstermektedir.



**Şekil 3.1** Bir adsorbent taneciğindeki adsorpsiyon çeşitleri [30].

Şekil 3.1, taşınım mekanizmasındaki bağımsız kademelerin fiziksel yapısını ve yerlerini göstermektedir. Şekildeki numaralar kütle transfer mekanizmalarını göstermektedir. Her bir kademe, farklı bir sürücü güç içermektedir ve bu yüzden her bir kademe farklı şekilde matematiksel olarak incelenebilir. Bu bağımsız kademeler şu şekilde ifade edilebilir:

1. Adsorplanmış durumda difüzyon. Bu kısım tanecik faz difüzyonu olarak da ifade edilmektedir.
2. Faz sınır tabakalarında reaksiyon.

3. Tanecikler içinde sıvı fazda gözenek difüzyonu

4. Sorbent taneciklerin dış yüzeyleri ve onu çevreleyen akışkan faz arasındaki kütle transferi [30].

Aktif karbonun toplam yüzey alanı, gözenek yapısı ve dağılımı, yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplar, aktif karbonun adsorplama davranımını etkileyen önemli parametrelerdir. Ağır metallerin, aktif karbon ile adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması işleminde, aktif karbonun yüzey alan ve gözenekliliği yanında, aktif karbonun üzerinde bulunan yüzey komplekslerinin yapısı ve miktarı da önemli bir rol oynamaktadır. Aktif karbonların adsorplama özellikleri, yüzeyde bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların mevcudiyetinden önemli ölçüde etkilenmektedir.

### **3.1 Sıvı ve Gazların Adsorpsiyonu**

Aktif karbon üzerinde bir maddenin adsorpsiyonu, 3 temel süreçte gerçekleşmektedir:

- 1- Maddenin aktif karbonun dış yüzeyine adsorplanması,
- 2- Maddenin aktif karbonun gözenekleri içerisine hareketi ve
- 3- Maddenin aktif karbonun iç duvarında adsorplanması

#### **3.1.1 Katı-Sıvı Adsorpsiyonu**

Bir katı-sıvı adsorpsiyon olayı, makro taşınım, mikro taşınım ve sorpsiyon olmak üzere üç kademede gerçekleşmektedir [31]. Makro taşınım, adsorplanacak maddenin sıvı fazdan, sıvı-katı ara yüzeyine doğru olan adveksiyon ve difüzyon ile gerçekleşen hareketi kapsamaktadır. Mikro taşınım, adsorplanacak maddenin mikro ve mikro altı gözeneklerindeki adsorpsiyon noktalarına doğru olan difüzyonu içermektedir. Adsorpsiyon, adsorban taneciğinin yüzeyinde, makro ve mezo gözeneklerde gerçekleşmektedir. Sorpsiyon, adsorplanacak maddenin adsorban üzerindeki mekanizmasını tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Sorpsiyon terimi, kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonu birbirinden ayırt etmenin zorluğundan dolayı

kullanılmaktadır. Sorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olduğunda, denge gerçekleşmekte ve adsorbanın kapasitesinin tamamlandığını göstermektedir.

Adsorpsiyon olayında, adsorplanan maddenin derişimi, işlemin gerçekleştirildiği sıcaklık ve katı-sıvı adsorpsiyonu durumunda ortamın pH değeri, denge adsorpsiyon kapasitesini etkileyen faktörlerdir. Katı-sıvı adsorpsiyonu olayında ortamın pH etkisi, kullanılan adsorbe edici maddenin yapısına ve adsorplanan maddenin özelliğine bağlı olarak farklılıklar gösterebilmektedir. Örneğin; organik asitlerin adsorpsiyonunda, ortama mineral asit ilavesi pH değerini düşürmekte ve adsorpsiyonu artırmaktadır.

### 3.1.2 Katı-Gaz Adsorpsiyonu

Gaz adsorpsiyonu gaz/katı ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Gaz içerisinde bulunan bir veya daha çok bileşenin katının yüzeyinde tutulması işlemine, gaz adsorpsiyonu adı verilmektedir. Adsorplanan gazın miktarı basınç, sıcaklık ve katı yüzeyinin yapısına bağlıdır. Eğer, sıcaklık ve basınç sabit tutulursa, adsorplanan gazın miktarı katı yüzeyinin yapısına yani yüzey alanı, gözeneklilik ve katı yüzeyinin kimyasal yapısına bağlı olacaktır. Gözenekli yüzeylerin adsorplayıcı özellikleri daha fazladır.

Gaz adsorpsiyonu olayı, adsorplanan maddenin temasta olduğu adsorplayıcı maddenin gözeneklerinde yoğunlaşması esasına dayanmaktadır. Dolayısıyla adsorplayıcı maddenin gözenek hacminin büyüklüğü ile adsorplama kapasitesi arasında doğrudan bir ilişki bulunmaktadır. Adsorpsiyon, özellikle mikro gözeneklerde gerçekleşmektedir.

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonu aşağıdaki özellikleri göstermektedir [31]:

- Adsorpsiyon seçici olarak gerçekleşmektedir. Bir adsorban bazı gazları önemli ölçüde adsorplarken, diğer gazları daha az veya hiç adsorplayamayabilmektedir.
- Adsorpsiyon olayı çok hızlı gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon hızı, adsorbanın doygunluk noktasına yaklaştıkça azalmaktadır. Bir gaz maskesinden geçirilen havanın içerisindeki uzaklaştırılması düşünülen madde, 0.01 saniyede adsorplanmaktadır. Kritik sıcaklıklarına yakın veya daha düşük sıcaklıklarda olan gazların adsorplanmaları daha fazla olmaktadır. Örneğin; oda sıcaklığında oksijen, kömür tarafından çok az (oksijenin kritik sıcaklığı 155 K'dir) adsorplanır, oysa amonyak gazı (kritik sıcaklığı 405 K'dir) ve diğer birçok gaz bu

sıcaklıklarda önemli ölçüde adsorplanabilmektedir. Gaz maskelerinde kömürün kullanılmasının yararı buradan ileri gelmektedir.

- Adsorpsiyon, adsorbanın sadece yüzey alanına bağlı olmayıp, kimyasal yapısına ve geçirmiş olduğu birtakım işlemlere de bağlıdır. Örneğin; basınç altında üzerinden su buharı geçirilmek suretiyle ısıtılmış olan kömür, bu işlemi görmemiş olan kömüre göre çok daha aktiftir.
- Adsorbanın birim kütlesi veya hacmi tarafından adsorplanan gaz miktarı, gazın derişimi (veya kısmi basıncı ile) ile orantılıdır. Adsorbanın doygunluk noktasına ulaşmasından sonra, gazın basıncının artırılmasının etkisi olmamaktadır.
- Adsorpsiyon iki yönlü olarak gerçekleşmektedir. Eğer gazın basıncı azaltılırsa, adsorplanmış gaz serbest kalır. Adsorplanmış ve adsorplanmamış gaz arasında bir denge durumu söz konusudur. Kimyasal reaksiyon olması durumunda denge bozulur. Örneğin; kömür bir gazı adsorplamakla kalmayıp, onu redükleyebilmektedir de; bu durumda, kömür üzerinde denge konsantrasyonuna ulaşamamaktadır.

Tablo 3.1'de 288 K'de ve 1 atm basınçta bir gram aktif kömür tarafından bazı gazların adsorpsiyon değerleri görülmektedir [32].

**Tablo 3.1** Bazı gazların 288 K'de aktif kömür tarafından adsorpsiyonu [32].

Gaz	Adsorplanan Hacim cm <sup>3</sup> /g aktif kömür
SO <sub>2</sub>	380
Cl <sub>2</sub>	235
NH <sub>3</sub>	181
H <sub>2</sub> S	99
HCl	72
CO <sub>2</sub>	48
CH <sub>4</sub>	16.2
CO	9.3
O <sub>2</sub>	8.2
N <sub>2</sub>	8.0
H <sub>2</sub>	4.7

### 3.2 Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon olayı iki şekilde gerçekleşebilmektedir: fiziksel adsorpsiyon (veya van der Waals adsorpsiyonu) ve kimyasal adsorpsiyon. Her iki adsorpsiyonun başlıca ayırt edici özellikleri Tablo 3.2’de görülmektedir.

**Tablo 3.2** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki ayırt edici özellikleri [31].

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

#### 3.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon

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

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

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

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

#### 3.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon

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

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

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

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

### **3.2.3 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Farklar**

Fiziksel adsorpsiyon düşük adsorpsiyon ısısına sahiptir ve adsorbanın yapısını etkilemektedir. Kimyasal adsorpsiyonda, fiziksel adsorpsiyona göre daha güçlü bir etkileşim vardır ve adsorpsiyon ısısı daha yüksektir. Fiziksel adsorpsiyon, sıcaklık artışı ile azalırken, kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan gaz veya buharın molekülleri atomlara, radikallere veya iyonlara parçalanmaktadır. Bu etkileşim katı yüzeyi ve gaz arasında elektron paylaşımını gerektirmektedir. Bu durumda yüzey bileşenleri önemli rol oynamaktadır. Yüzey bileşenlerinin belirlenmesi sadece kimyasal adsorpsiyon için önemlidir. Kimyasal adsorpsiyonda gaz veya buharın moleküllerinin parçalanması sırasında bazı sorunlarla karşılaşılabilir. Karşılaşılan bir sorun stokiometrik faktördür ( $F_s$ ). Aktif yüzey ve aktif gaz arasında kimyasal denge kurulduğunda atomların veya moleküllerin oranından bu faktör elde edilmektedir. Stokiometrik faktör, BET yüzey alanı ve kimyasal adsorpsiyon yüzey alanı ile tanımlanabilmektedir.

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

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

### 3.3 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, aktif karbonun bir maddeyi ne kadar adsorplayabileceği konusunda bir fikir vermektedir. Adsorplanan maddenin miktarı, adsorplanacak maddenin özelliklerine, derişimine ve sıcaklığına bağlıdır. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilmektedir.

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

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

elde edilir.

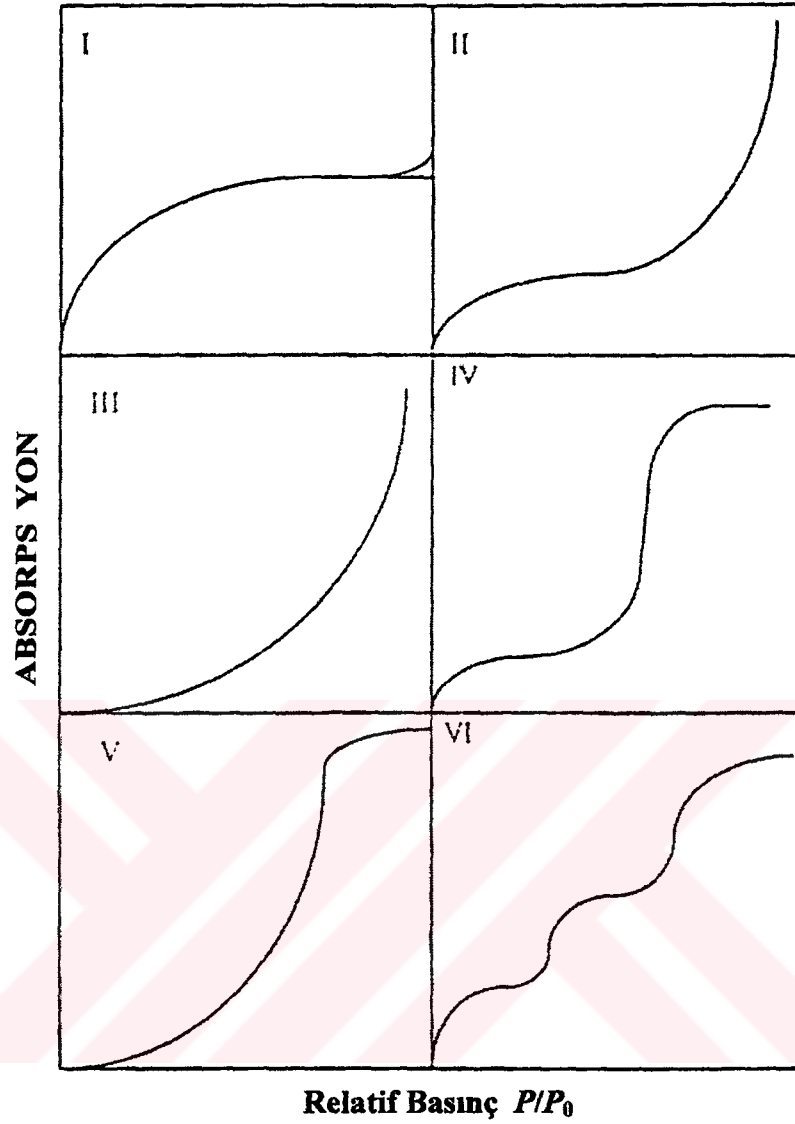
Sabit sıcaklıkta

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

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

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonuna ait altı genel izoterm mevcuttur. Bunlar Şekil 3.2'de görülmektedir [31].

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



Şekil 3.2 İzoterm tipleri [31].

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

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

Tip IV olarak adlandırılan izoterm, Tip II izotermi eğrisine benzer bir davranım göstermektedir. Bu tip adsorpsiyona örnek olarak, azot gazının birçok sentetik silis jeli üzerinde ve benzenin 323 K sıcaklığında Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jeli üzerinde adsorpsiyonu verilebilir.

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

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

### 3.3.1 Freundlich İzoterme

Bu tip izotermde, belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı önce basınçla hızla artmakta ve daha sonra katı yüzeyinin gaz molekülleri ile doymasıyla daha yavaş bir artış göstermektedir. Freundlich izoterme, suda ve atık suyun işlenmesinde kullanılan adsorbanların adsorpsiyon karakteristiklerini tanımlamak için sıkça kullanılmaktadır. Freundlich izoterme aşağıdaki şekilde matematiksel olarak ifade edilebilmektedir:

$$\frac{x}{m} = k * p^n \quad (3.3)$$

Burada,

$x = m$  kütlelerinin adsorpladığı madde miktarı

$c$  = adsorplanan maddenin konsantrasyonu

$k$  ve  $n$  = adsorbana, adsorplanan maddeye ve sıcaklığa bağlı sabitler

$n$  değeri  $x$ ,  $m$  ve  $c$ 'nin birimlerine bağlıdır.  $n$ , birden küçüktür, sıcaklık artıca bire yaklaşıp (Freundlich izoterme bazen  $x/m = kc^{1/n}$  olarak yazılmaktadır. Bu durumda  $n$  bir tam sayıdır).

### 3.3.2 Langmuir İzoterme

Bir çok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılmaktadır.  $x/m$  oranı, bütün katı yüzeyini kaplayan adsorplanmış gazın bir monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılık gelen bir limit değer gösterir. Freundlich izoterme bu durumu açıklayamamaktadır. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, yüzeydeki kimyasal adsorplanmanın tek molekül tabaka halinde

olduğunu ve yüzeydeki dinamik denge halini göz önüne alarak, Langmuir izotermi türetmiştir.

Langmuir şu kabulleri yapmıştır;

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

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

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

Bu eşitlik şu şekilde yazılabilir:

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

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

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

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

### 3.3.3 Brunauer, Emmett ve Teller veya B.E.T. İzotermi

Brunauer, Emmett ve Teller aşağıdaki varsayımları yapmışlardır:

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

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

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

Bu eşitlik, B.E.T. izotermi denklemdir. Bu bağıntıda  $V$ ,  $P$  basıncında ve  $T$  sıcaklığında adsorplanmış olan gazın standart koşullara göre hesaplanmış hacmi;  $P_0$ ,  $T$  sıcaklığında adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı;  $V_m$ , yüzey bir monomoleküler tabaka tarafından kaplandığında adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri;  $c$ , verilen herhangi bir sıcaklıkta bir sabit olup yaklaşık olarak şu şekilde ifade edilebilir:

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

$E_1$ , birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı;  $E_2$  ise gazın sıvılaşma ısısıdır.

Eğer  $E_1 > E_2$  ise  $c$  birden çok büyüktür. O zaman (3.7) denklemi II. Tip eğriyi vermektedir. Eğer  $E_1 < E_2$  ise III. Tip eğri meydana gelmektedir.

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

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

(3.7) bağıntısı şöyle yazılabilmektedir:

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

Absise  $P/P_0$  değerleri; ordinata da  $P/V(P-P_0)$  değerleri konulduğu takdirde elde edilen doğrunun eğimi  $(c-1)/V_m c$  yi, ordinatı kestiği nokta da  $1/V_m c$  yi vermektedir. Bu iki eşitlikten  $V_m$  bulunmaktadır [31]:

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

### 3.3.4 Dubinin Radushkevich (D-R) Denklemi

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

$$\log W = \log W_0 - \frac{R^2 T^2 k}{2.303 \beta^2} \log^2 \left( \frac{P_0}{P} \right) \quad (3.11)$$

$W_0$  : toplam mikro gözenek hacmi

$W$  : relatif basınç  $P/P_0$  'da gözenekte adsorplanan hacim

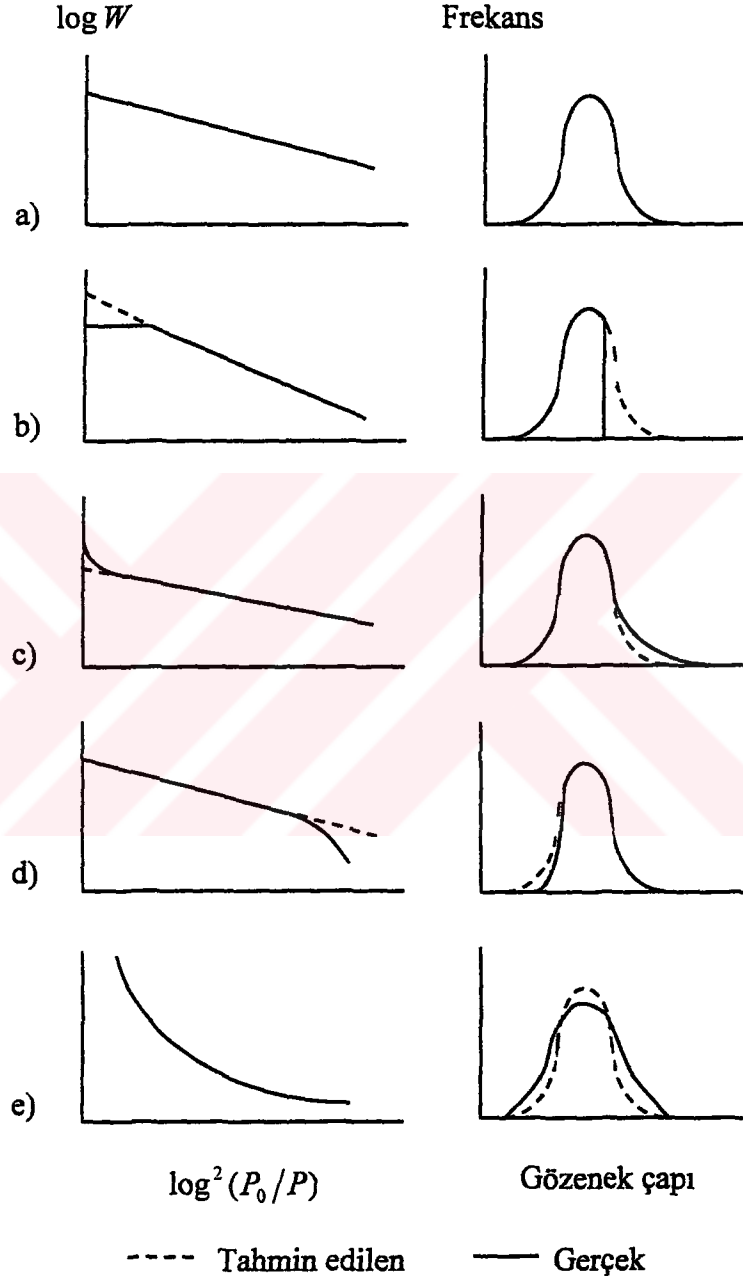
$k$  : adsorbanın gözenek boyut dağılımı karakterizasyon parametresi

$\beta$  : adsorban etki katsayısı

(3.11) eşitliği, kullanılan adsorban ve adsorplanan maddenin cinsine göre Şekil 3.3'de görülen türden grafikleri verebilmektedir. Bu grafikler şu anlamlara gelmektedir:

- (a) Adsorpsiyon, mikro gözeneklerde sürekli bir proses şeklinde gelişim göstermektedir; gözenekler, relatif basınç 1 oluncaya kadar ( $\log^2(P_0/P) = 0$ ) dolmaktadır. Bu süreçte, öncelikle küçük boyutlu gözenekler dolmaktadır.
- (b) Bu şekil, genellikle mikro gözenekli bir aktif karbon ile çalışması durumunda elde edilmektedir. D-R çizimindeki başlangıçta görülen yatay düzlük ve daha sonra görülen lineer azalma durumu, ultra mikro gözeneklilik içermeyen türden karbonların mikro gözenek yapısını ifade etmektedir. Bu türden bir malzemenin gözenek boyut dağılımı incelendiğinde, basıncın ve buna karşılık gelen gözenek çapının artışına bağlı olarak, mikro gözeneklerin relatif basıncın 1 değerine ulaşmadan tamamen dolduğu görülmektedir. Gözenek boyut dağılımının genişliği kırılma noktasının konumuna bağlıdır. Kırılma noktası düşük relatif basınçlarda meydana gelir ise, gözenek boyut dağılımı buna bağlı olarak daha dar ve gözenek çapı daha küçük olacaktır. Mikro gözenek hacminin relatif basıncın 1 olması durumuna göre hesaplanması nedeniyle, bu tip malzeme ile çalışıldığında, bulunacak mikro gözenek hacminin gerçek değerden daha büyük olacağına dikkat edilmelidir.
- (c) Bu şekil, mikro gözenekli karbonlarda yaygın olarak rastlanabilecek bir diğer durumu göstermektedir. D-R çizimi, düşük relatif basınç değerlerinden yüksek relatif basınç değerlerine doğru bir lineerlik gösterirken belirli bir noktadan sonra sapma göstermektedir. Gözenek boyut dağılımı açısından, bu durumda, hesaplanan mikro gözenek hacmi, gerçek gözenek hacminden daha düşük olacaktır. Adsorpsiyon kapasitesini etkileyecek, gerçek ile hesaplanan gözenek hacmi arasındaki fark; (i) süper mikro gözenekliliğin dolmasından, (ii) mezo gözenekliliğin dolmasından veya (iii) gözenekli olmayan yüzeylerde çoklu tabaka oluşumundan kaynaklanabilmektedir.
- (d) Bu şekil, düşük relatif basınçlarda D-R çizimindeki negatif sapmayı göstermektedir. Bu sapma, adsorbe olan molekülün, mikro gözenek yapısındaki en küçük gözenek boyutundan daha büyük olmasından kaynaklanan, aktiflenmiş difüzyon veya moleküler elek etkisinden dolayı olabilmektedir. İzotermdeki sıcaklık artışı düşük relatif basınçtaki adsorplanmayı arttırabilmekte ve D-R çizimini lineer hale getirebilmektedir.

(e) D-R çizimindeki eğrisellik, mikro gözenekliliği oluşma veya kapanma sürecinde olan karbonların kullanılması durumunda meydana gelebilmektedir. Bu tip bir izoterm, denge durumunu yansıtmamaktadır ve D-R denklemi tam olarak uygulanamaz.



**Şekil 3.3** D-R denkleminin uygulanmasında karşılaşılabilecek adsorpsiyon durumları [32].

### 3.3.5 Adsorbanın Yüzey Alanının Bulunması

Toz halindeki katıların yüzey alan problemi yalnız adsorpsiyon bakımından değil heterojen katalizör ve başka bakımlardan da çok önemlidir. Brunauer, Emmett ve

Teller; bu gibi cisimler tarafından gaz adsorpsiyonu ile yüzey alanlarının bulunabileceğini ortaya koymuşlardır.

Tip II adsorpsiyon izotermi üzerindeki herhangi bir nokta, yüzeyde monomoleküler bir tabaka oluşturmak için gerekli gaz hacmini vermektedir. Bu hacim (3.8) denkleminde  $V_m$  değerine eşittir. Bu durumda katının birim kütlesi için alan,

$$Alan = \left[ \frac{P_0 \cdot V_B}{R \cdot T_0} \right] \cdot N \cdot S \quad (3.12)$$

Bağıntısıyla verilmektedir. Bu denkleminde alan,  $\text{Å}^2$  cinsindedir;  $P_0=1$  atm;  $T_0=273.2$  K;  $V_B$ , B noktasına karşılık olan hacim;  $N$  Avogadro sayısı ve  $S$ , bir tek molekül tarafından kaplanan alandır. Genel olarak alan gram başına  $\text{m}^2$  olarak alınmaktadır.

Yüzey alanının tayini için genellikle kullanılan gaz normal kaynama noktasında azot gazı (77 K) veya sıvılaştırılmış hava (90 K) dır. Bu sıcaklıklarda azot molekülünün alanı genellikle  $16.2 \text{ Å}^2$  olarak alınmaktadır [32].

## 4. AKTİF KARBON ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU İLE İLGİLİ DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1 Giriş

Aktif karbon, ticari olarak çok geniş bir kullanım alanına sahip olan değerli bir üründür. Bu ürün, belirli kullanım amaçlarına bağlı olarak, Bölüm 2.8'de belirtilen yöntemlerden biri veya bir kaçının birlikte uygulanması ile üretilebilmektedir. Aktif karbon üretimi konusunda yapılan çalışmaların temel amacı, seçilmiş olan hammaddeye çeşitli aktivasyon yöntemleri uygulanarak, yüzey alanı yüksek ve belirli bir adsorpsiyon özelliği gösteren uygun gözenek boyut dağılımına ve yüzey fonksiyonel gruplara sahip bir aktif karbonun üretilip üretilmeyeceğinin belirlenmesidir. Bu konuda ayrıca, mevcut bir aktif karbonun gerek yüzey kimyasal özelliklerinin, gerekse de fiziksel özelliklerinin değiştirilmesine yönelik çeşitli çalışmalar da yapılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, Tunçbilek linyitinin hammadde olarak kullanılması durumunda, bu hammaddeye uygulanacak aktif karbon üretim yöntemleri ile aktif karbon özelliği taşıyan bir ürünün elde edilmesidir. Bu amaçla, karbonizasyon ısıtma hızının, karbonizasyon sıcaklığının, karbondioksit gazı ile fiziksel aktivasyonun, kimyasal aktive edici madde olarak çinko klorürün kimyasal aktivasyonu çeşitli koşullarda ne şekilde etkilediği incelenmiştir. Farklı çalışma koşullarında aktive edilen numunelerin kısa analiz sonuçları, yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve yüzey fonksiyonel grupları belirlenmiştir. Sonuçta, incelenen parametrelere bağlı olarak, Tunçbilek linyitinden elde edilebilecek en uygun aktif karbon üretim koşulları belirlenmiştir.

## 4.2 Aktif Karbon Üretimi İçin Seçilen Linyit Numunesinin Özellikleri

Aktif karbon üretimi için Tunçbilek linyit numunesi seçilmiştir. Aktif karbon üretiminde kullanılacak orijinal linyit numunesi,  $-1700+700$   $\mu\text{m}$  tane boyutu aralığına ufulanmıştır. Bu numunenin kısa analiz sonuçları ASTM D 2015-66 [33] standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1 Numunelerin TG sonuçları.

Numune Kodu	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)
ORJ	40.33	42.10	17.57
CR5	22.16	55.41	22.43
CR20	9.75	63.07	27.18
CR30	7.95	67.40	24.65
CR30F3	7.30	49.05	43.65
FAC	7.30	49.05	43.65
FAC 1/0.5	6.05	48.73	45.22
FAC 1/1	5.58	46.96	47.46
FAC 1/2	5.93	45.76	48.31
FAC 1/1 k	5.23	42.82	51.95
FAC1/1 1073K	5.58	46.96	47.46
FAC 1/1 923 K	6.89	51.45	41.66
FAC 1/1 773K	8.75	46.54	44.71
ORJ 1/1 1073K	7.69	64.25	28.06
ORJ 1/1 1073K k	8.68	61.67	29.65
ORJ 1/1 923K	10.87	62.85	26.29
ORJ 1/1 773K	18.24	57.78	23.98

## 4.3 Aktif Karbon Üretimi Amacıyla Gerçekleştirilen Deneyler

### 4.3.1 Aktif Karbonun Hazırlanışı

Aktivasyon işlemine geçilmeden önce, Tunçbilek linyit numunesi belirli koşullarda karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem, gözenekli yapı oluşumu bakımından önemlidir. Temel gözenekli yapı oluşumu, uçucu madde çıkışı sürecinde gerçekleşmektedir.

Karbonizasyon işlemi, bütün numuneler için azot gazı atmosferinde 5, 20 ve 30 K/dak ısıtma hızı ile 1073 K sıcaklıkta 2 saat süreyle uygulanmıştır. Karbonizasyon

sonucunda elde edilen numunelerin kısa analiz sonuçları Tablo 4.1’de görülmektedir. Karbonizasyon sürecini tamamlayan char numunelerine Bölüm 5’de belirtilen farklı koşullardaki fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri uygulanarak, aktif karbon üretimi süreci tamamlanmıştır. Aktif karbon üretim sürecinde genel olarak şu adımlar izlenmiştir:

1. Hammadde olarak seçilen linyit numunesi, karbonizasyon sürecinden sonra karbondioksit gazı ortamında 1223 K sıcaklığında 2 saat süre ile fiziksel aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur.
2. Fiziksel olarak aktive edilmiş numuneye, belirli koşullarda çinko klorürün kimyasal aktive edici madde olarak kullanıldığı, kimyasal aktivasyon işlemi uygulanmıştır.
3. Hammadde olarak seçilen linyit numunesi, doğrudan kimyasal aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Kimyasal aktivasyon işleminde, hammadde ile aktive edici madde, karbonizasyon sürecinden önce iki şekilde muamele edilerek hazırlanmıştır:

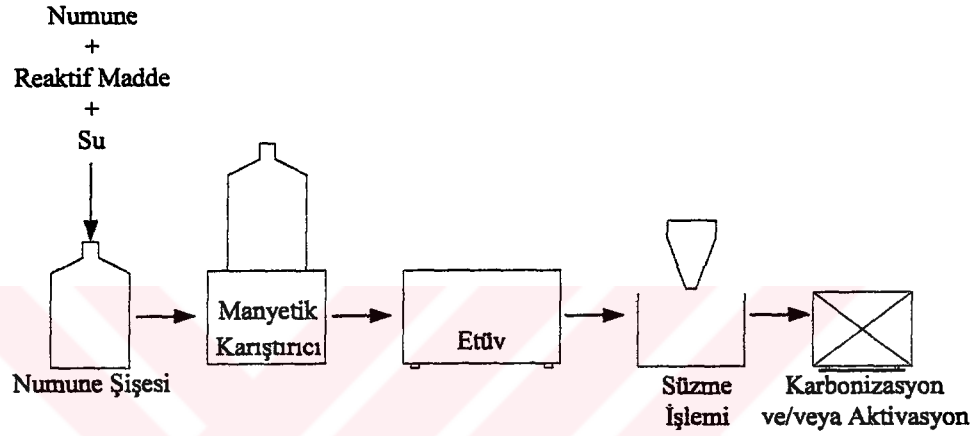
- Hammadde ile aktive edici maddenin belirli bir derişimdeki çözeltilsinin karıştırılması
- Hammadde ile aktive edici maddenin fiziksel olarak doğrudan karıştırılması

Hammadde ile aktive edici maddenin belirli bir derişimdeki çözeltilsinin karıştırılması ve daha sonra aktive edilmesi işlemleri şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Belirli derişimdeki çinko klörür çözeltisi ile aktive edilecek madde, 300 rpm’lik bir hızla 2 saat süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra, numune 298 K’de 18 saat süre ile bekletilmiş ve daha sonra filte kağıdından süzülerek çözelti uzaklaştırılmıştır. Süzülen çözeltilinin çinko klorür içeriği tespit edilmiş ve aktivasyon işleminde ortamda bulunan çinko klorür miktarı belirlenmiştir. Çinko klorür içeren numune daha sonra belirli sıcaklıklarda ve sürelerde aktive edilmiştir. Kimyasal aktivasyon işleminden sonra ele geçen ürün, bünyesinde kalan çinko klorür maddesinin uzaklaştırılması amacıyla 0.5 N HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Daha sonra HCl çözeltilsinin uzaklaştırılması amacıyla bol miktarda sıcak destile su ile yıkama işlemine devam edilmiştir. Yıkanmış olan ürün, 600 mmHg vakum altında 343 K

sıcaklığında 14 saat süre ile kurutulmuştur. Daha sonra elde edilen ürün, azot gazı ortamında, ürünü tanımlamaya yönelik testler yapılıncaya kadar saklanmıştır.

Hammadde ile aktive edici maddenin fiziksel olarak doğrudan karıştırılması ve daha sonra aktive edilmesi işleminde, yukarıda anlatılan numune hazırlama aşaması hariç, diğer süreçler aynen uygulanmıştır.

Deneysel çalışma çerçevesinde uyguladığımız aktivasyon işlemlerini gösteren akış diyagramı Şekil 4.1’de görülmektedir.



Şekil 4.1 Aktivasyon işleminin akış diyagramı.

#### 4.3.2 Numunelerin Termogravimetrik Analizi

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

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

### 1. Adım

Lineer ısıtma hızı : 20 K/dak

Sıcaklık aralığı : Oda sıcaklığı - 381 K

Azot gazı debisi : 40 cc/dak

### 2. Adım

Lineer ısıtma hızı : 40 K/dak

Sıcaklık aralığı : 381 K – 1223 K

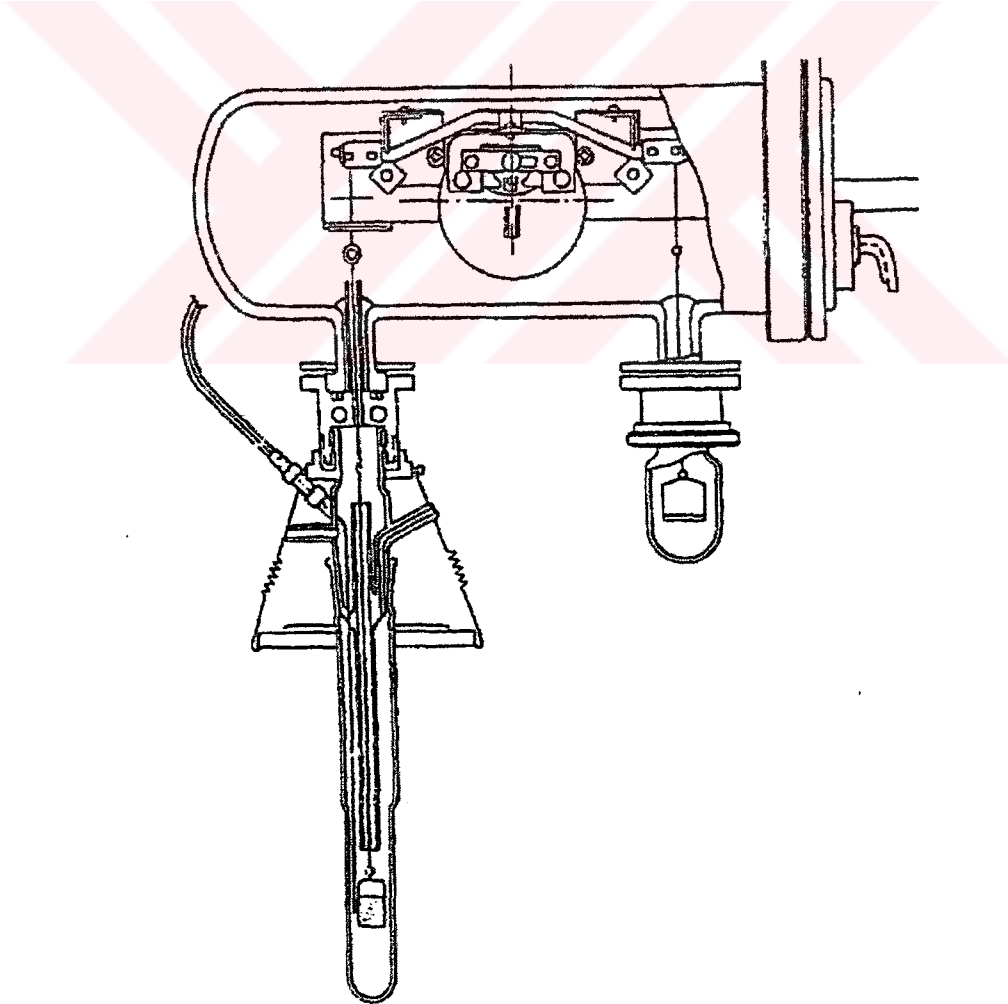
Azot gazı debisi : 40 cc/dak

### 3. Adım

Lineer ısıtma hızı : -20 K/dak

Sıcaklık aralığı : 1223 K – 1028 K

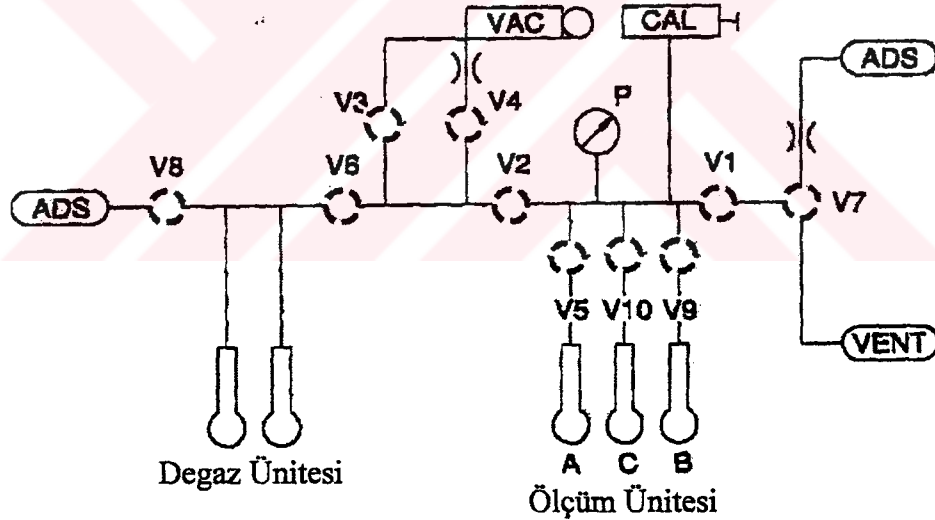
Azot gazı debisi : 40 cc/dak



Şekil 4.2 TG ünitesinin kesiti.

### 4.3.3 Numunelerin Yüzey Alanlarının Belirlenmesi

Granül veya toz halindeki gözenekli katıların yüzey alanı, numunenin üzerinde tek tabaka moleküller halinde adsorplanan gaz miktarı ölçülerek bulunmaktadır. Elde edilen bütün numunelerin yüzey alanları, toplam gözenek ve mikro gözenek hacimleri, Quantachrome marka Nova 1200 model yüzey alan ölçüm cihazında azot ve karbondioksit gazları kullanılarak belirlenmiştir. Quantachrome marka Nova 1200 model yüzey alan ölçüm cihazına ait düzenek Şekil 4.3'de görülmektedir. Gazların adsorpsiyon işlemi şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Yaklaşık 0.2 gram numune, cam hücre içerisinde 383 K sıcaklığında ve  $10^{-3}$  mmHg vakum altında 2.5 saat süre ile degaz işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra, adsorplanacak gazın cinsine göre, ortam sıcaklığı ayarlanmıştır (azot gazı için 77 K ve karbondioksit gazı için 273 K). Ölçülecek gazın cinsine göre, daha önceden belirlenmiş olan Tablo 4.2'de görülen adsorpsiyon ve desorpsiyon kademelerini içeren ölçüm programı seçilerek, işlem tamamlanmıştır.



Şekil 4.3 Yüzey alanı ölçüm cihazı kesiti.

Adsorpsiyon sonucunda elde edilen  $P/P_0$  değerlerine karşın, adsorplanan gazın miktarı  $n$  (mmol) değerlerinden yararlanılarak, Bölüm 3'de ayrıntılı bir şekilde anlatılan adsorpsiyon izotermi ve bunları ifade eden eşitlikler kullanılarak toplam yüzey alan ( $m^2/g$ ), toplam gözenek hacmi ve mikro gözenek hacmi ( $cm^3/g$ ) sonuçları hesaplanmıştır. Toplam yüzey alanı ve gözenek hacminin belirlenmesinde 77 K'de azot gazı kullanılmış ve Tip I olarak adlandırılan adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Bu izotermi temsil eden Langmuir eşitliğinden (3.6) yararlanılarak ve

Bölüm 3.3.4'de belirtilen yüzey alan ve gözenek hacmi hesaplamalarından yararlanılarak, numunelerin toplam yüzey alan ve gözenek hacimleri belirlenmiştir.. Mikro gözenek hacmi ise, 273 K'de karbondioksit gazı kullanılarak ve D-R eşitliğinden (3.12) yararlanılarak belirlenmiştir.

**Tablo 4.2** Adsorplanan gazın cinsine bağlı olarak belirlenmiş olan adsorpsiyon-desorpsiyon kademeleri.

Azot Gazı		Karbondioksit Gazı	
P/P <sub>o</sub>		P/P <sub>o</sub>	
Adsorpsiyon	Desorpsiyon	Adsorpsiyon	Desorpsiyon
0.05	0.97	0.02	0.95
0.10	0.80	0.05	0.80
0.15	0.60	0.10	0.65
0.20	0.40	0.20	0.50
0.30	0.30	0.35	0.20
0.40	0.20	0.50	0.05
0.60	0.10	0.65	
0.80		0.80	
0.97		0.95	

#### 4.3.4 Adsorpsiyon verilerinden yararlanılarak gözenek boyut dağılımının belirlenmesi

Gözenek boyut dağılımının belirlenmesi için Kelvin eşitliğinden yararlanılmaktadır:

$$r_k = [-2\gamma V_m] / [RT \ln(P/P_o)] \quad (4.2)$$

$\gamma$  = Kaynama noktasında gazın yüzey gerilimi

$V_m$  = Gazın sıvı haldeki molar hacmi

R = Gaz sabiti

T = Gazın kaynama sıcaklığı

P/P<sub>o</sub> = Relatif basınç

$r_k$  = Gözeneğin Kelvin yarıçapı

(4.2) eşitliği, azot gazı için olan değerler alınarak düzenlendiğinde;

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

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

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

Burada  $t$ , adsorban tabakanın kalınlığıdır.

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

3.54 Å, bir azotun molekül tabakasının kalınlığıdır.

#### 4.3.5 Civa porozimetresi ile gözeneklilik ölçümü

Katıların gözenekliliğinin ve gözenek çap dağılımlarının civa porozimetresi kullanılarak ölçülmesi, civanın yüksek yüzey gerilimi nedeni ile katı yüzeylerini ıslatmaması prensibine dayanmaktadır. Islatma açısı 90°'den büyük olan bir sıvı, küçük gözeneklere yüzey gerilimi nedeni ile kendiliğinden giremez; sıvının gözeneğin içine girmesi ancak bir dış basınç etkisi ile gerçekleşebilmekte ve uygulanması gereken basıncın büyüklüğü gözenek çapına bağlı olmaktadır. Gözenek çapı küçüldükçe uygulanması gereken basınç artmaktadır. Gözenek çapı ve basınç arasındaki ilişki Washburn eşitliği ile ifade edilmektedir [34].

$$p \cdot r = - 2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta \quad (4.6)$$

$p$  : Uygulanan basınç (Pa),

$r$  : Gözenek yarıçapı ( $\mu\text{m}$ ),

$\gamma$  : Civanın yüzey gerilimi (N/m)

$\theta$  : Civanın ıslatma açısı

Bir civa porozimetresi genel olarak iki kısımdan oluşmaktadır:

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

Bu çalışmada kullanılan civa porozimetresi de

- 1) Quantachrome FILLING APPARATUS (Doldurma Hücresi) ve
- 2) Quantachrome AUTOSCAN-33 (Basınç Hücresi)

olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır.

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

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

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

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

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

#### **4.3.6 Aktif Karbon Numunelerinin İçerdiği Fonksiyonel Grupların Belirlenmesi**

##### **4.3.6.1 Yüzey Fonksiyonel Grupların FTIR ile Belirlenmesi**

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

##### **4.3.6.2 Yüzey Fonksiyonel Grupların Kimyasal Yöntemle Belirlenmesi**

Karboksilik gruplar, laktanlar ve fenolik gruplar “*asidik*” yüzey oksitlerdir. Boehm [11], bu asidik grupları farklı bazlarla nötralize ederek tespit etmiştir.  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  ve  $\text{Na}$  etoksit karboksilik grupları nötralize etmektedir.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , karboksilik ve laktan gruplarını;  $\text{NaHCO}_3$ , sadece karboksilik grupları;  $\text{NaOH}$  ise laktan ve fenol gruplarını nötralize etmektedir. Bu yöntem bazik yüzey oksitlerin bulunması için uygun bir yöntem değildir. Bazik yüzey oksit grupları da  $\text{HCl}$  ile nötralize edilebilmektedir. Aktif karbon numunelerinde bulunan asidik ve bazik yüzey grupları da  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  ve  $\text{HCl}$  çözeltileri kullanılarak nötralize edilmiştir. Yüzey grupları belirlenecek numune, 0.1 N olarak hazırlanan çözeltiler içerisinde  $298 \text{ K}$ 'de 48 saat süreyle karıştırılmış ve daha sonra titre edilerek numunenin içerdiği gruplar tespit edilmeye çalışılmıştır.

## 5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Belirli koşullarda aktif hale getirilen numunelerin yüzey alan ve gözenek yapısı gelişimlerine bakılarak, elde edilen aktif karbon özelliği taşıyan numunelerin karşılaştırılması suretiyle genel bir değerlendirme yapılmıştır. Bunun yanı sıra ilgili aktivasyon süreçlerinde meydana gelen fonksiyonel grupların yapısal değişimleri de Bölüm 4.3.6'da belirtilen yöntemler ile belirlenmiş ve değerlendirilmiştir.

### 5.1 Karbonizasyon Sürecinin Etkisi

Bölüm 4.3.1'de ayrıntısı ile anlatıldığı üzere, -1700 + 700 µm tane boyut aralığına sahip orijinal linyit numunesine azot gazı atmosferinde 1073 K sıcaklığında ve 2 saat süresince uygulanan karbonizasyon sürecinde, farklı ısıtma hızlarının temel gözenek yapı gelişimini ne şekilde etkilediği incelenmiştir. Bu amaçla, 5, 20 ve 30 K/dak'lık ısıtma hızları temel alınmıştır. Karbonizasyon sürecinde ısıtma hızına bağlı olarak orijinal numunenin başlangıç miktarına göre yaklaşık % 32-44'lük bir kütle azalımı gözlenmiştir. Isıtma hızına bağlı olarak değişen yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri Tablo 5.1'de görülmektedir. Sonuçlardan görüleceği üzere, 30 K/dak ısıtma hızının uygulandığı karbonizasyon işleminden sonra elde edilen ürünün, gerek yüzey alanı gerekse de gözenek hacmi değerlerinde diğer ısıtma hızı koşullarına göre daha olumlu sayılabilecek bir başlangıç gözenek yapısı oluşmuştur. Kütle kayıpları göz önüne alındığında, 5 K/dak ısıtma hızının daha iyi olabileceği gibi bir sonuç çıkabilmektedir. Düşük ısıtma hızı ile gerçekleştirilen piroliz işlemi sonucunda, düşük uçucu madde giderilmesi ve yüksek kömürleşme verimi elde edilmektedir. Bunun nedeni, dehidrasyonun artması ve polimerik bileşenlerin daha kararlı bir yapı oluşturmasıdır. Tablo 5.1'de bu durum görülmektedir. Karbonizasyon işleminin yüksek ısıtma hızı ile yapılması durumunda gözlemlenen yüzey alan ve gözenek hacmi artışı, bu ısıtma hızlarında uçucu maddenin önemli ölçüde ortadan kaybolmasından ve piroliz ürünlerinin daha kararsız polimerik bileşenlerden oluşması nedeniyledir. Yüksek ısıtma hızlarında, yüzey alanında ve gözenek

hacminde görülen artışın, karbonizasyon sırasında uçucu maddelerin kömür gözeneklerinden çok hızlı bir şekilde çıkmasından da kaynaklanmış olabilir. Ancak daha sonra, bu koşullarda elde edilen char numunelerinin fiziksel aktivasyona uğratılması çalışmalarında, toplam kütle kayıplarının bütün durumlar için yaklaşık % 70 mertebesinde olduğu belirlenmiştir. Bu nedenlerden ötürü, bundan sonraki aktif karbon üretim süreçlerinde 30 K/dak ısıtma hızı temel alınarak orijinal linyit numunesi karbonize edilmiştir.

**Tablo 5.1** Tunçbilek linyit numunesinin karbonizasyon sonuçları.

Numune	Kütle Kaybı (%)	Yüzey Alan (m <sup>2</sup> /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)
ORJ	00.00	13.77	0.0050
CR5	32.00	36.38	0.0131
CR20	43.00	51.63	0.0186
CR30	44.00	112.41	0.0404

## 5.2 Fiziksel Aktivasyonun Etkisi

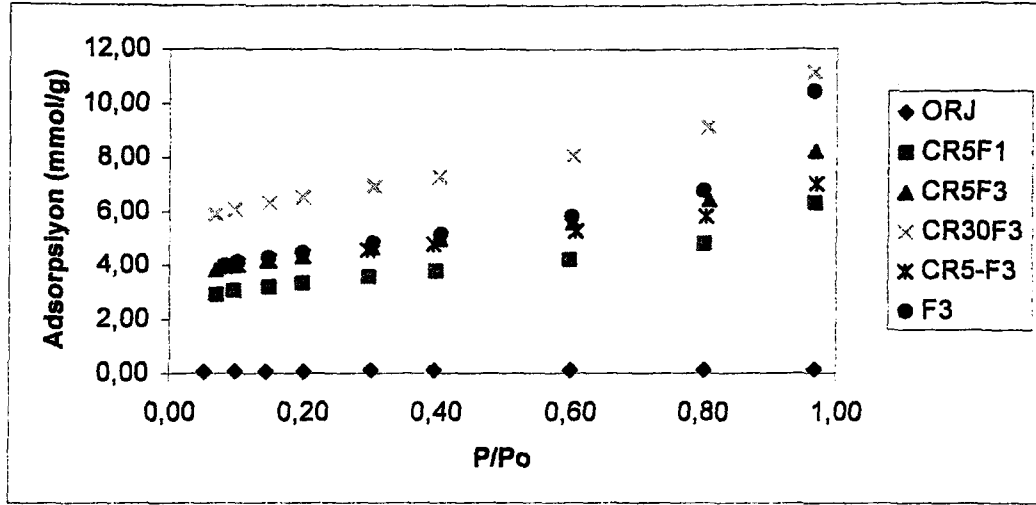
Kimyasal aktivasyon işleminde, başlangıç gözenek yapısının etkisini ve Tunçbilek linyitinden aktif karbon üretiminin uygulanacak farklı aktivasyon yöntemleri ile ne şekilde etkilendiğinin belirlenmesi amacıyla, 1223 K sıcaklığında karbondioksit gazının aktive edici madde olarak kullanıldığı fiziksel aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Fiziksel aktivasyon işleminde, aktivasyon süresinin, ısıtma hızının ve aktive edici gazın ortamda ne şekilde bulunduğu gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 5.2’de görülmektedir. İlk olarak aktivasyon süresinin etkisi 1 ve 3 saatlik süreler için incelenmiştir. Bu inceleme esnasında ısıtma hızı 5 K/dak olarak sabit tutulmuştur (CR5F1 ve CR5F3 kodlu numuneler). Bu verilerin incelenmesi sonucunda, 3 saatlik aktivasyon süresinin yüzey alanı ve toplam gözenek hacmini olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Bu yüzden 3 saatlik fiziksel aktivasyon süresi temel alınarak, ısıtma hızının etkisi 5 K/dak ve 30 K/dak değerleri için incelenmiştir (CR5F3 ve CR30F3 kodlu numuneler). Bu veriler incelendiğinde ise, ısıtma hızının 30 K/dak olması durumunda daha iyi sonuçların elde edildiği

görülmektedir. Isıtma hızı ve sürenin incelenmesi aşamalarında 1073 K sıcaklığa kadar azot gazı ortamında çıkılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat süre ile karbonizasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra, fiziksel aktivasyonun meydana geldiği 1223 K sıcaklığa karbondioksit gazı ortamında çıkılarak, aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, aktive edici karbondioksit gazı ortamında orijinal numunenin doğrudan 1223 K sıcaklığa yukarıda belirlenen 30 K/dak ısıtma hızı ile çıkılması ve bu sıcaklıkta 3 saat süre ile aktive edilmesi incelenmiştir (F3 kodlu numune). Bu şekilde gerçekleştirilen aktivasyon işleminin sonuçları ile CR30F3 kodlu numunenin sonuçları karşılaştırıldığında, 1 saatlik karbonizasyon sürecinin gerekli olduğu görülmektedir. Bir başka etki olarak, karbonizasyon sürecinin sonunda elde edilen char numunesinin başlangıçtan itibaren 1223 K sıcaklığa kadar 5 K/dak ısıtma hızı ile çıkılması ve 3 saat süre ile aktive edilmesi incelenmiştir (CR5-F3 kodlu numune). Bu şekilde gerçekleştirilen aktivasyon işleminin sonuçları ile CR5F3 kodlu numunenin sonuçları karşılaştırıldığında ise, yüzey alan ve toplam gözenek hacim değerlerinde çok azda olsa bir azalma görülmüştür. Bunun temel sebebi, numunenin ikinci kez 1073 K sıcaklığına çıkarılması sonucunda daha önceki süreçte oluşmuş olan karbondioksit gazı ile reaksiyona girerek yeni gözenekler oluşturabilecek bazı aktif kısımların ortadan kaybolması ve/veya daha önce oluşan bazı gözenek yapılarının ikinci kez ısıya maruz kalması ile çökmeler göstererek kapanması şeklinde açıklanabilir.

Fiziksel aktivasyon işleminde, incelenen parametrelere bağlı olarak elde edilen ürünlerin yüzey alan ve toplam gözenek yapısının belirlenmesi amacıyla azot gazı ile gerçekleştirilen adsorpsiyon izotermi Şekil 5.1'de görülmektedir.

**Tablo 5.2** Fiziksel aktivasyonda uygulanan farklı süre ve ısıtma hızlarının etkisi.

Numune	Kütle Kaybı (%)	Yüzey Alan (m <sup>2</sup> /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)
ORJ	-	13.77	0.0050
CR5F1	60.00	485.70	0.1746
CR5F3	70.00	650.52	0.2339
CR30F3	70.00	937.46	0.3371
CR5-F3	69.00	585.72	0.2106
F 3	64.00	692.85	0.2491



Şekil 5.1 Fiziksel aktivasyon ile hazırlanan numunelerin azot gazı ile adsorpsiyonu.

### 5.3 Kimyasal Aktivasyonun Etkisi

Bölüm 4.3.1’de ayrıntılı olarak anlatılmış olan kimyasal aktivasyon işlemi, 30 K/dak ısıtma hızında ve 3 saat süre ile karbondioksit gazı ortamında aktive edilmiş olan aktif karbon numunesi ile orijinal numuneye uygulanmıştır. Bu amaçla, kimyasal aktivasyonda kullanılacak çinko klorürün miktarının etkisi, kimyasal aktive edici maddenin derişik çözeltisi ile fiziksel olarak doğrudan karıştırılmasının etkisi ve aktivasyon ortam sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Ortam sıcaklığının etkisinin incelenmesi durumu hariç, kimyasal aktivasyon işlemi 1073 K’de 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir.

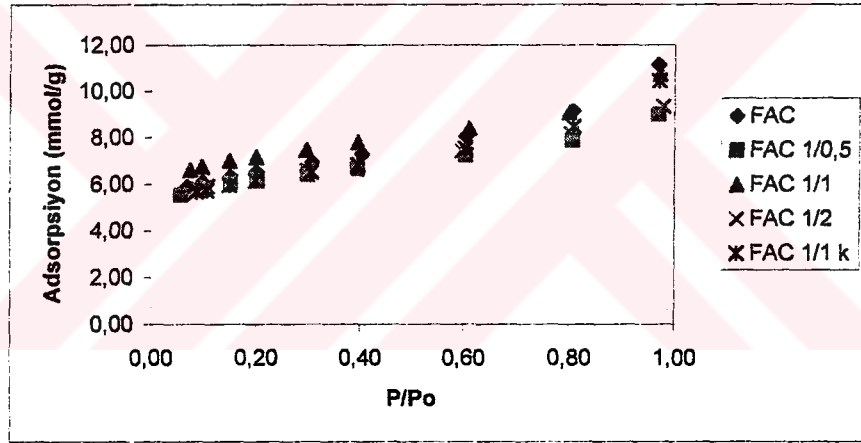
Bölüm 4.3.1’de anlatılan kimyasal aktivasyon işleminde, elde edilen aktif karbon numunesinin geçirdiği süreçlerde kayıplar olabilmesi nedeniyle, kütle kaybı miktarı tam olarak hassas bir şekilde belirlenememiştir.

#### 5.3.1 Fiziksel Aktif Karbon Üzerine Kimyasal Aktivasyon

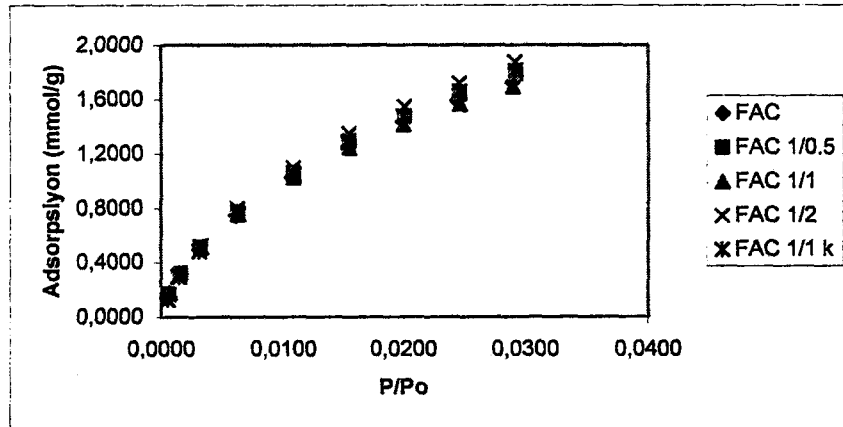
##### 5.3.1.1 Kimyasal Aktive Edici Madde Oranının Etkisi

Kimyasal aktivasyon, çinko klorürün numuneye oranı 0.5 – 2 aralığında olacak şekilde uygulanmıştır. Elde edilen aktif karbon numunelerinin azot gazı ve karbondioksit gazı adsorpsiyonu izotermelerinden yararlanılarak (Şekil 5.2 ve Şekil 5.3) belirlenen yüzey alan, toplam ve mikro gözenek hacimlerinin

karşılaştırılması ile ilgili sonuçlar, Tablo 5.3 ve Şekil 5.4’de görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, başlangıç hammadde olarak kullanılan fiziksel aktif karbonun yüzey alan ve gözenek yapısının, kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan çinko klorür miktarına bağlı olarak azda olsa farklı değişimler gösterdiği görülmektedir. Özellikle düşük miktarda çinko klorür kullanılması durumunda, gerek yüzey alan ve gerekse de toplam gözenek hacmi, orijinal fiziksel aktif karbon numunesine oranla önemli ölçüde azalma göstermiştir. Bu azalma miktarı daha sonra aktive edici maddenin artırılması ile başlangıç fiziksel aktif karbonun özelliklerine yaklaşılmaya (özellikle 1/1 oranında kullanılması durumunda) yol açmıştır. Ancak genel olarak, fiziksel aktif karbon üzerine çinko klorürün kimyasal aktive edici bir madde olarak kullanılması ile gerçekleştirilen kimyasal aktivasyonun, aktif karbon özelliklerini geliştirme yönünde önemli bir etkisi olmamıştır. Kimyasal aktivasyon, sadece mikro gözenek yapısının bir miktar gelişmesine yol açmıştır.



Şekil 5.2 Fiziksel aktif karbona uygulanan kimyasal aktivasyon işleminden sonra elde edilen numunelerin azot gazı ile adsorpsiyonu.



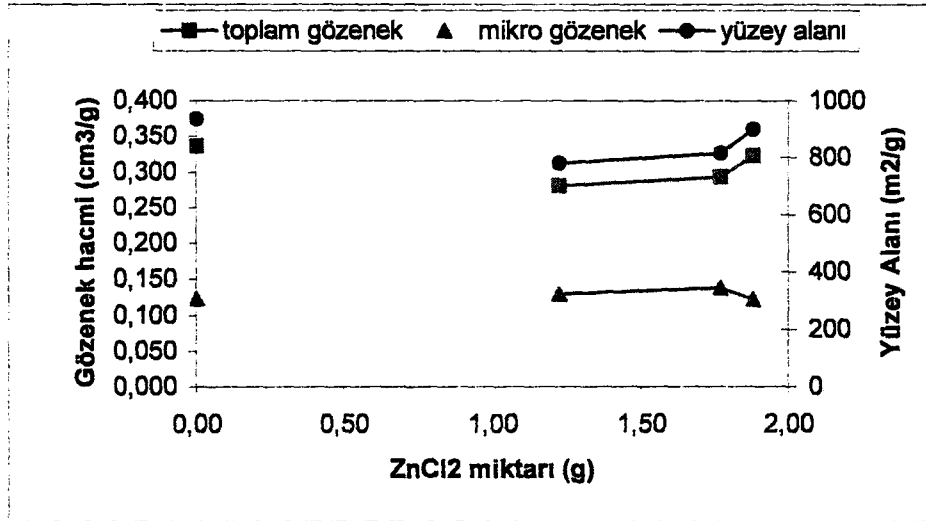
Şekil 5.3 Fiziksel aktif karbona uygulanan kimyasal aktivasyon işleminden sonra elde edilen numunelerin karbondioksit gazı ile adsorpsiyonu.

**Tablo 5.3** Fiziksel aktif karbon üzerine uygulanan kimyasal aktivasyon işleminde ortamdaki çinko klorür miktarının yüzey alan ve gözenek yapısına etkisi.

Numune	Yüzey Alan (m <sup>2</sup> /g)	Mikro Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)
FAC	937.46	0.1230	0.3371
FAC 1/0.5	779.93	0.1296	0.2804
FAC 1/1	899.63	0.1218	0.3235
FAC 1/2	816.06	0.1387	0.2934
FAC 1/1 k	851.31	0.1339	0.3061

Kimyasal aktivasyon işleminden önceki hazırlık aşamasında, kimyasal aktive edici maddenin derişik çözeltisi ile fiziksel olarak doğrudan karıştırılmasının etkisini belirlemek amacıyla, 1/1 oranında numune ve katı çinko klorür fiziksel olarak karıştırılmak suretiyle kimyasal aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, çinko klorürün derişik çözeltisi ile fiziksel olarak doğrudan uygulanmasının, aktivasyon işlemi sonucu elde edilen ürünün özelliklerini çok fazla değiştirmediği görölmektedir.

Fiziksel aktif karbon üzerine uygulanan kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan aktive edici çinko klorür miktarının etkisinin incelenmesi ile ilgili çalışmalarının sonucunda, ağırlık bazında en uygun kimyasal aktive edici maddenin aktive edilecek maddeye oranının 1/1 olduğu sonucuna varılmıştır.



**Şekil 5.4** Fiziksel aktif karbona uygulanan kimyasal aktivasyon işleminde ZnCl<sub>2</sub> miktarının yüzey alan ve gözenek hacmi gelişimine etkisi.

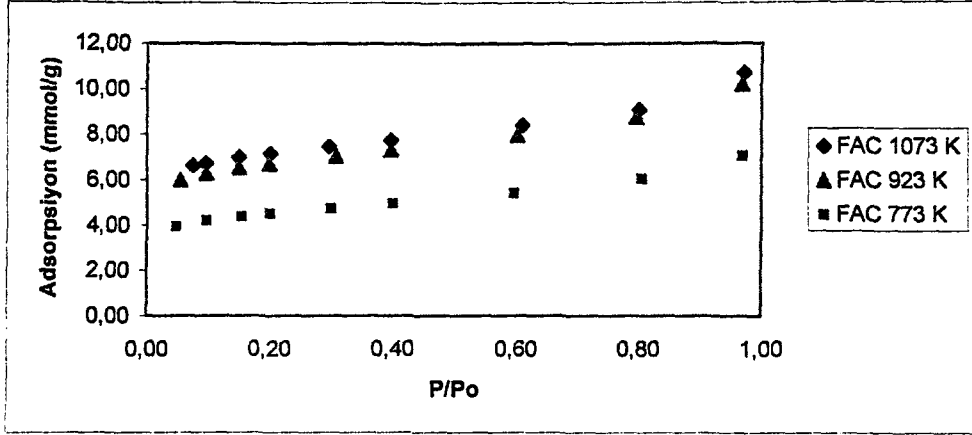
### 5.3.1.2 Kimyasal Aktivasyon İşleminde Ortam Sıcaklığının Etkisi

Bölüm 5.3.1.1’de belirlenen ağırlık bazında en uygun kimyasal aktive edici maddenin aktive edilecek maddeye oranı 1/1 esas alınarak, ortam sıcaklığının kimyasal aktivasyon işlemine etkisi 773-1073 K sıcaklıkları arasında incelenmiştir. Elde edilen aktif karbon numunelerinin azot gazı ve karbondioksit gazı adsorpsiyonu izotermelerinden yararlanılarak (Şekil 5.5 ve Şekil 5.6) belirlenen yüzey alan, toplam ve mikro gözenek hacimlerinin karşılaştırılması ile ilgili sonuçlar, Tablo 5.4 ve Şekil 5.7’de görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, aktivasyon ortamının sıcaklık artışına bağlı olarak elde edilen ürünün yüzey alanı ve gözenek hacim değerlerinde genel olarak bir artış eğilimi olduğu görülmektedir. 923 K sıcaklığa kadar belirgin bir artış görülmekte ve bu sıcaklığın üzerinde yüzey alan ve toplam gözenek hacmindeki değişim miktarı çok hızlı olarak artmamaktadır. Bununla birlikte, mikro gözenek hacmi bakımından 923 K sıcaklıkta gerçekleştirilen kimyasal aktivasyonun daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Literatürde çinko klorür için optimum aktivasyon sıcaklığının 873-973 K olduğu belirtilmektedir. Elde edilen sonuçlar literatürde belirtilen genel sonuçlar ile uyumludur.

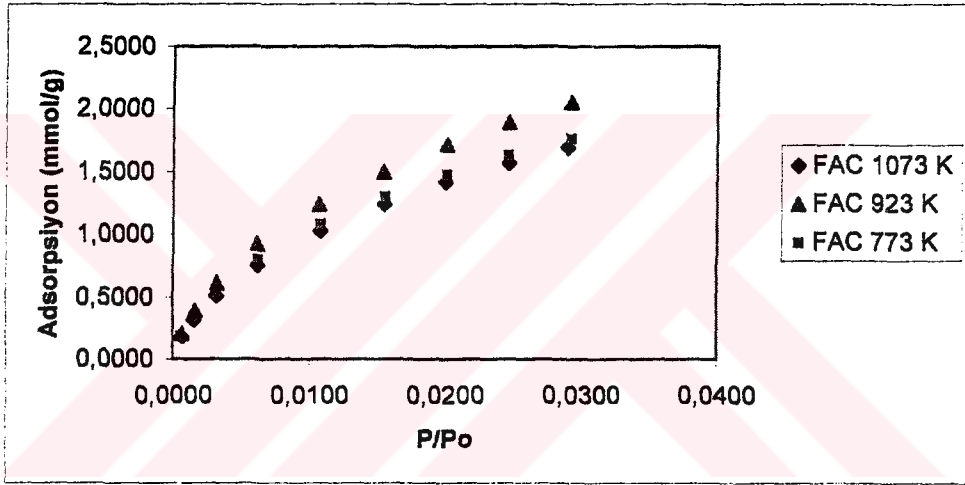
Düşük sıcaklıklarda kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen ürünün yüzey alan ve gözenek hacmi gelişiminin iyi olmamasının temel sebebinin, bu sıcaklıklarda çinko klorür maddesinin yüzey alan ve gözenek oluşturma aktifliğinin düşük kalmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Çinko klorürün erime sıcaklığı 556 K ve buharlaşma sıcaklığı ise 1005 K’dir. Dolayısıyla bu iki sıcaklık aralığında buharlaşma sıcaklığına yaklaşıldıkça çinko klorürün etkinliğinin artması beklenebilir.

**Tablo 5.4** Fiziksel aktif karbon üzerine uygulanan kimyasal aktivasyon işleminde ortam sıcaklığının yüzey alan ve gözenek yapısına etkisi.

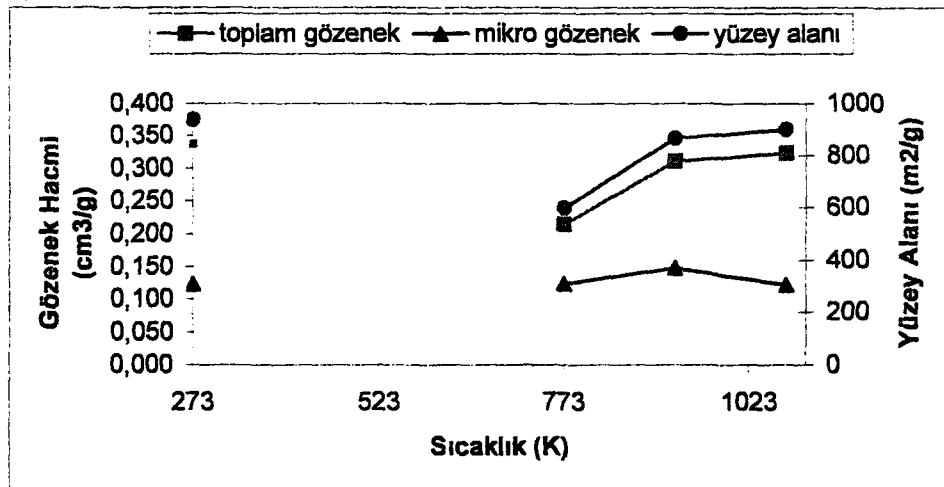
Numune	Yüzey Alan (m <sup>2</sup> /g)	Mikro Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)
FAC 1/1 1073K	899.63	0.1218	0.3235
FAC 1/1 923 K	865.37	0.1476	0.3111
FAC 1/1 773K	597.04	0.1245	0.2147



Şekil 5.5 Fiziksel aktif karbona uygulanan farklı ortam sıcaklıklarında kimyasal aktivasyon işleminden sonra elde edilen numunelerin azot gazı ile adsorpsiyonu.



Şekil 5.6 Fiziksel aktif karbona uygulanan farklı ortam sıcaklıklarında kimyasal aktivasyon işleminden sonra elde edilen numunelerin karbondioksit gazı ile adsorpsiyonu.



Şekil 5.7 Fiziksel aktif karbona uygulanan kimyasal aktivasyon işleminde ortam sıcaklığının yüzey alan ve gözenek hacmi gelişimine etkisi.

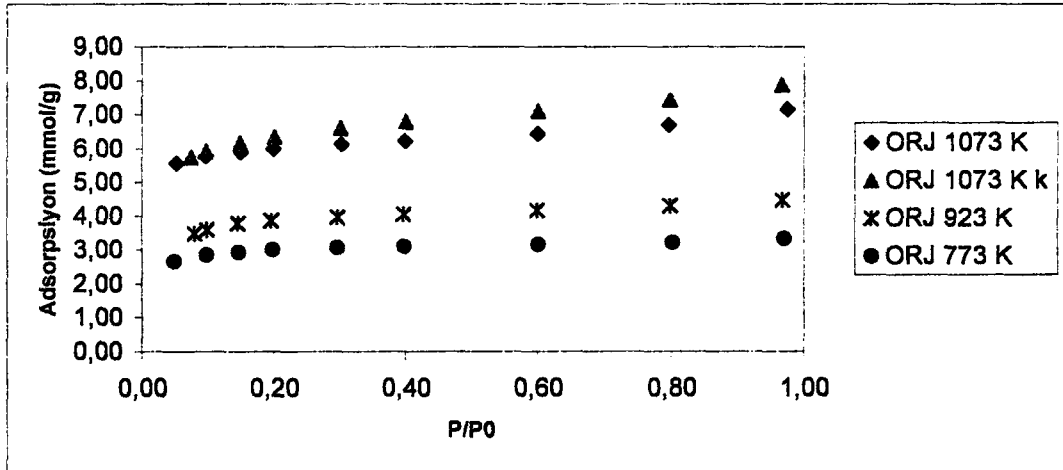
### 5.3.2 Orijinal Linyit Hammaddesi Üzerine Kimyasal Aktivasyon

Bölüm 5.3.1.1'de belirlenen ağırlık bazında en uygun kimyasal aktive edici maddenin aktive edilecek maddeye oranı 1/1 esas alınarak ve aktive edilecek hammadde olarak orijinal linyit numunesi kullanılarak, farklı aktivasyon ortam sıcaklıklarında (773-1073 K aralığında) kimyasal aktivasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbon numunelerinin azot gazı ve karbondioksit gazı adsorpsiyonu izotermelerinden yararlanılarak (Şekil 5.8 ve Şekil 5.9) belirlenen yüzey alan, toplam ve mikro gözenek hacimlerinin karşılaştırılması ile ilgili sonuçlar, Tablo 5.5 ve Şekil 5.10'da görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, sıcaklık artışına bağlı olarak yüzey alan ve gözenek hacmi gelişiminin belirgin bir artış gösterdiği görülmektedir. Gözlenen bu artış, sadece çinko klorürün yüksek sıcaklıklarda daha iyi bir aktive etme özelliği göstermesine bağlanamaz. Burada gözlenen bu artışta, aktivasyon işlemi ile birlikte uçucu madde çıkışından kaynaklanan yüzey alan ve gözenek yapısı oluşumları da aynı şekilde önemli bir rol oynayabilmektedir. Bu yüzden, kimyasal aktivasyon işleminde ortam sıcaklığının etkisi, orijinal linyitin hammadde olarak kullanılması durumunda daha belirgin bir durum göstermiştir. Sıcaklığa bağlı olarak oluşan gözenek yapı gelişimi incelendiğinde, toplam gözenek yapısının fiziksel aktif karbon üzerine uygulanan kimyasal aktivasyon işlemindeki kadar iyi sonuç vermediği görülmektedir. Bunun en temel sebebi hammadde olarak kullanılan fiziksel aktif karbon numunesinin başlangıçta önemli ölçüde gözenek hacmine sahip olmasıdır; kimyasal aktivasyon işleminden önce, hammadde olarak kullanılan fiziksel aktif karbon numunesindeki gözenek yapı gelişimi önemli ölçüde tamamlanmıştır. Mikro gözenek yapı gelişimi incelendiğinde ise, hammadde olarak orijinal linyit numunesinin kullanılması durumunda, fiziksel aktif karbonun hammadde olarak kullanıldığı duruma göre daha iyi bir gelişim gösterdiği görülmektedir. Bunun sebebinin de, fiziksel aktif karbon numunesinin hazırlanması aşamasında 1223 K sıcaklığa çıkılmış olması nedeniyle ve kimyasal aktivasyon işlemi esnasında tekrar yüksek sıcaklıklara çıkılmak zorunda kalınması nedenlerinden ötürü, özellikle mikro gözeneklerde yapısal bozulmalar meydana geldiği ve belki de mikro gözeneklere ulaşılmasını sağlayan kanalların çökmeleri sonucu, mevcut mikro gözeneklerin kapalı gözenekler haline gelmesinin olduğu düşünülmektedir.

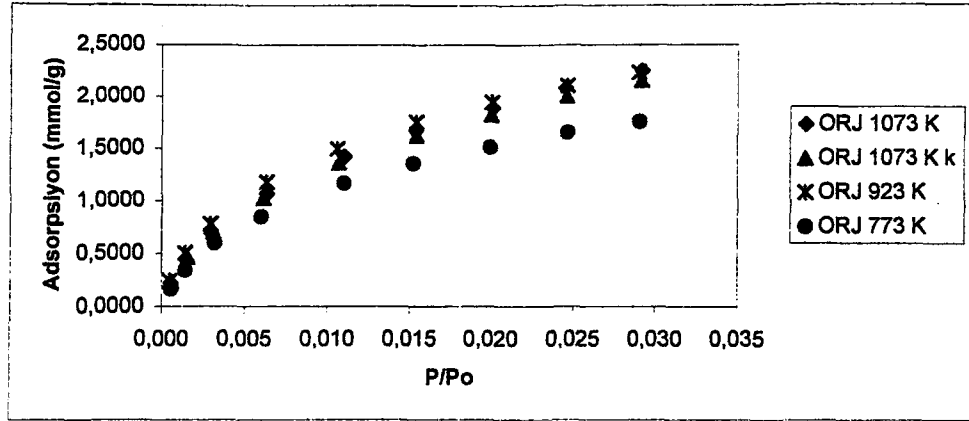
Orijinal linyit numunesi üzerine kimyasal aktivasyon işlemi uygularken, numunenin hazırlanmış şeklinin etkili olup olmadığını incelemek amacıyla, numune ve katı çinko klorür fiziksel olarak da karıştırılmak suretiyle kimyasal aktivasyon işlemi 1073 K sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Tablo 5.5’de verilen bunun ile ilgili sonuç karşılaştırıldığında, numunenin katı hali ile fiziksel olarak karıştırılmasının daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Benzer durum, hammadde olarak fiziksel aktif karbonun kullanılması durumunda incelendiğinde, çinko klorürün derişik çözeltisi ile fiziksel olarak doğrudan uygulanmasının, aktivasyon işlemi sonucu elde edilen ürünün özelliklerini çok fazla değiştirmediği görülmüştü. Bu farklılığın, yine orijinal numunenin gözenek yapı gelişimini tamamlamamış olmasından kaynaklandiğı düşünölmektedir.

**Tablo 5.5** Orijinal linyit hammaddesi üzerine uygulanan kimyasal aktivasyon işleminde ortam sıcaklığının yüzey alan ve gözenek yapısına etkisi.

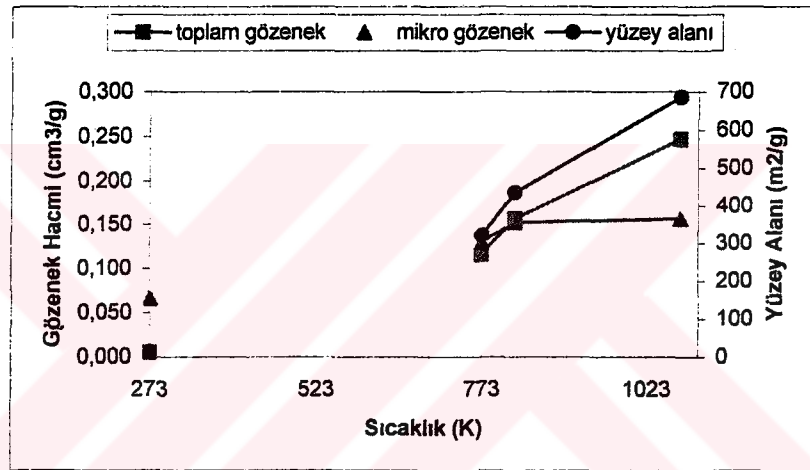
Numune	Yüzey Alan (m <sup>2</sup> /g)	Mikro Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)
ORJ 1/1 1073K k	770.51	0.1491	0.2770
ORJ 1/1 1073K	686.58	0.1573	0.2469
ORJ 1/1 923K	435.76	0.1522	0.1567
ORJ 1/1 773K	321.98	0.1303	0.1158



**Şekil 5.8** Orijinal linyit numunesine uygulanan farklı ortam sıcaklıklarında kimyasal aktivasyon işleminden sonra elde edilen numunelerin azot gazı ile adsorpsiyonu.



Şekil 5.9 Orijinal linyit numunesine uygulanan farklı ortam sıcaklıklarında kimyasal aktivasyon işleminden sonra elde edilen numunelerin karbondioksit gazı ile adsorpsiyonu.



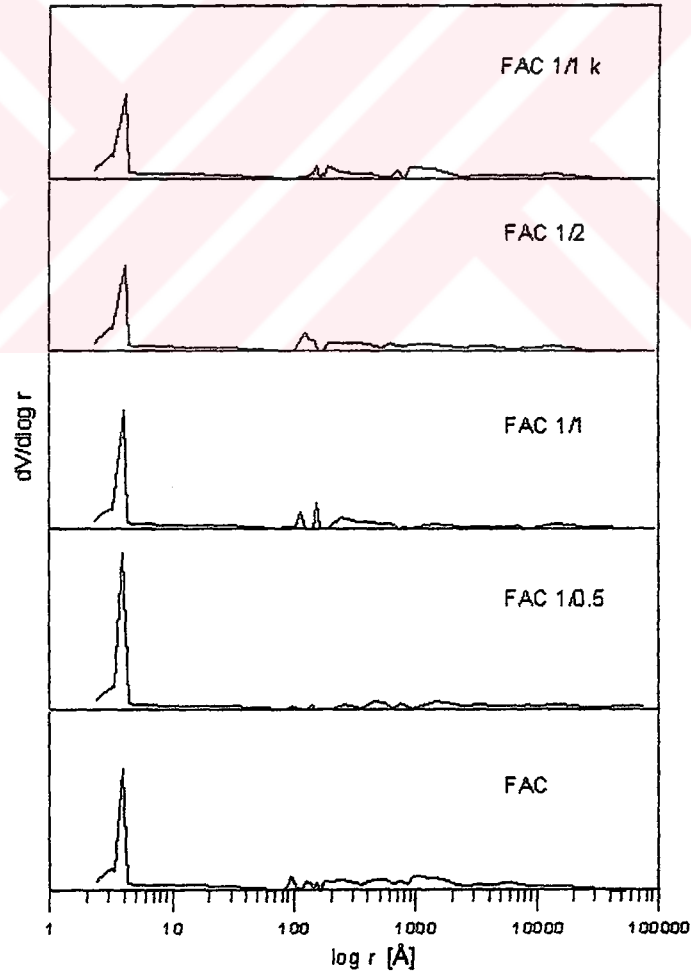
Şekil 5.10 Orijinal linyit numunesine uygulanan kimyasal aktivasyon işleminde ortam sıcaklığının yüzey alan ve gözenek hacmi gelişimine etkisi.

#### 5.4 Gözenek Boyut Dağılımı Gelişimi ile İlgili Sonuçlar ve Değerlendirilmesi

Tunçbilek linyit numunesinden fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon yöntemiyle hazırlanan aktif karbon numunelerinin gözenek boyut dağılımı ile ilgili bilgileri, karbondioksit gazı ve azot gazı ile gerçekleştirilen adsorpsiyon verileri ve gözenekliliğin ölçüldüğü civa porozimetresi verilerinin değerlendirilmesi ve bu verilerin uygun gözenek boyutlarının birleştirilmesi suretiyle elde edilmiştir.

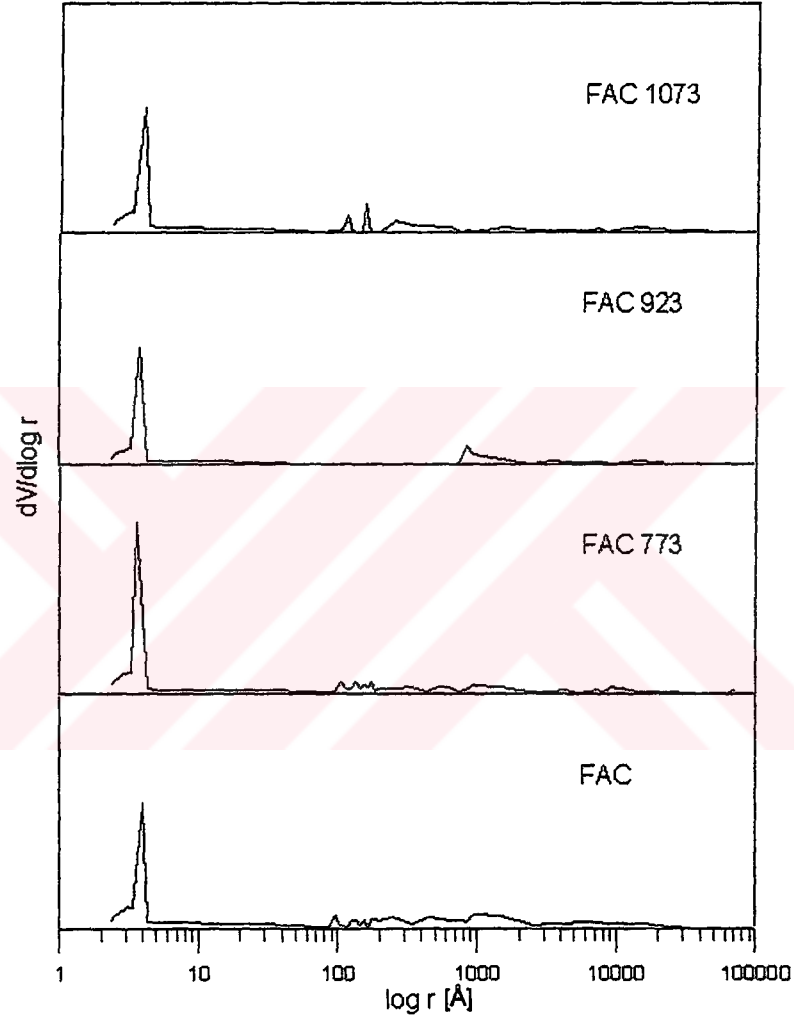
Şekil 5.11'de, fiziksel aktif karbon üzerine uygulanan kimyasal aktivasyonla hazırlanan aktif karbon numunelerinin gözenek boyut dağılımındaki değişimler görülmektedir. Şekil incelendiğinde, fiziksel aktif karbon numunesine farklı çinko klorür miktarları kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon işlemleri

sonucunda, kimyasal madde/numune oranının 0.5 olarak kullanılması durumunda, mikro gözenek bölgesindeki yapının çok fazla değişim göstermeyip sadece çok az bir miktar arttığı, buna karşılık yaklaşık 100-10000 Å aralığındaki bölgede küçük de olsa bir azalmanın olduğu görülmektedir. Kimyasal madde/numune oranını 1 olarak uygulanması durumunda ise, gerek mikro gözenek gerekse de 100-10000 Å aralığında önemli sayılabilecek değişimlerin olmadığı görülmektedir. Kimyasal madde oranının 2 olarak kullanılması durumunda ise, mikro gözenek bölgesinin aralığının başlangıç maddeye göre azda olsa daha geniş bir aralığa yayıldığı görülmektedir. Numunenin kimyasal aktive edici madde ile fiziksel olarak karıştırılması veya kimyasal aktif maddenin derişik çözeltisi şeklinde hazırlanmasının gözenek boyut dağılımına etkisinin karşılaştırılmasında, çok büyük değişimlerin meydana gelmediği, sadece mikro gözenek bölgesinin azda olsa daha geniş bir aralığa yayılmasına neden olduğu görülmektedir.



**Şekil 5.11** Fiziksel aktif karbon üzerine uygulanan kimyasal aktivasyonla hazırlanan aktif karbon numunelerinin gözenek boyut dağılımları.

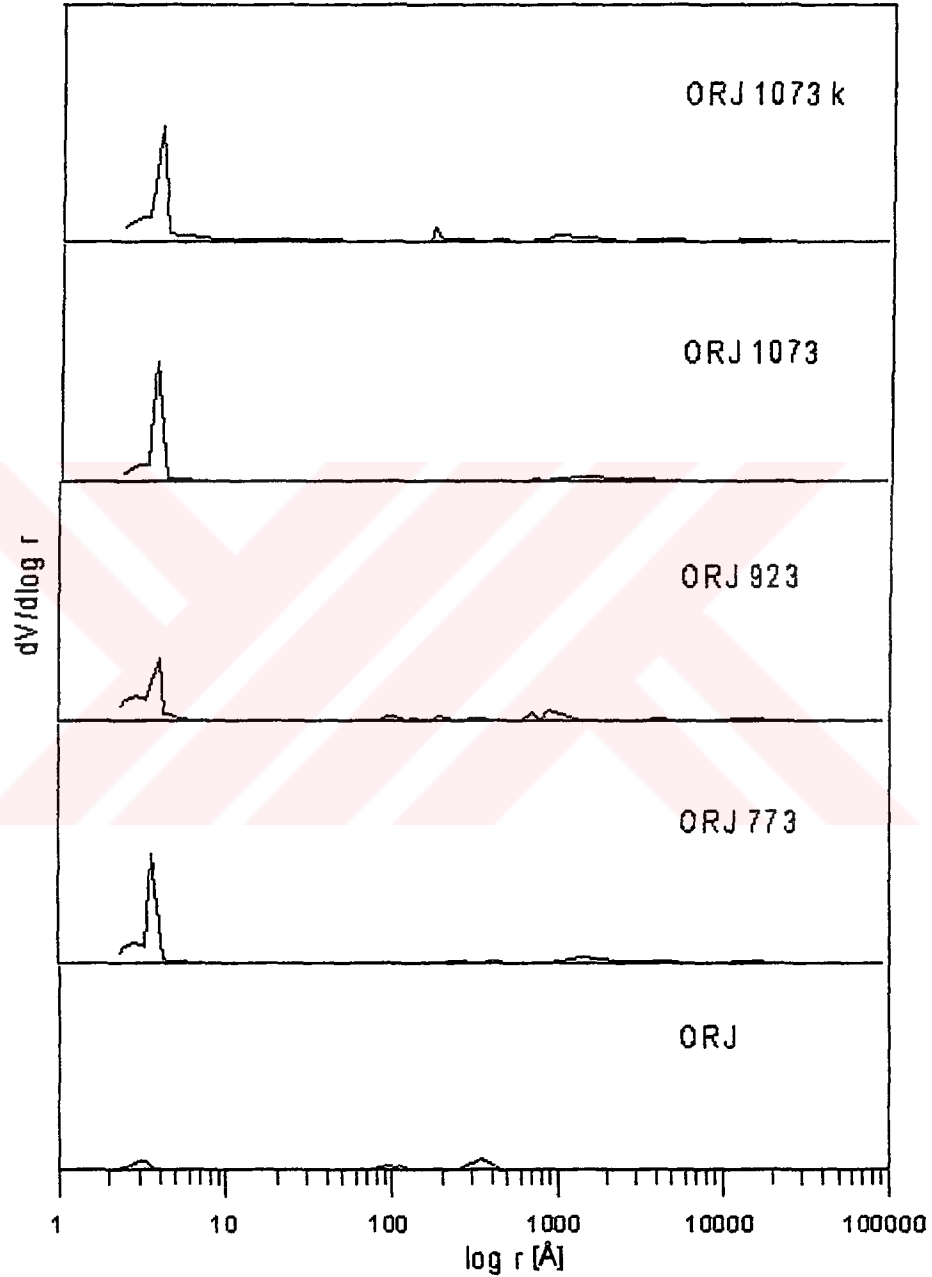
Şekil 5.12’de, fiziksel aktif karbon üzerine 1/1 oranında kimyasal aktive edici madde ile numunenin karıştırılmak suretiyle hazırlandıkları ve farklı ortam sıcaklıklarında kimyasal aktivasyon işlemine uğratıldıkları aktif karbon numunelerinin gözenek boyut dağılımındaki değişimleri görülmektedir. Sonuçlardan görüleceği üzere gözenek boyut dağılımında önemli sayılabilecek bir değişim görülmemektedir.



Şekil 5.12 Fiziksel aktif karbon üzerine farklı ortam sıcaklıklarında kimyasal aktivasyon uygulanan numunelerinin gözenek boyut dağılımları.

Şekil 5.13’de, orijinal linyit numunesi üzerine farklı ortam sıcaklıklarında uygulanan kimyasal aktivasyon işlemi ile hazırlanan aktif karbon numunelerinin gözenek boyut dağılımındaki değişimleri görülmektedir. Şekilden görüleceği üzere, orijinal linyit numunesinde bulunmayan özellikle mikro gözenek yapısı, uygulanan ortam sıcaklığının ilk kademesinden itibaren oluşmaktadır. Daha sonra sıcaklık artışına bağlı olarak daha geniş aralıkta bir mikro gözenek yapısının oluşması ve 10–100000 Å aralığında ise önemli sayılamayacak gözenek boyut yapısı değişimlerinin meydana

geldiği görülmektedir. Numunenin kimyasal aktive edici madde ile fiziksel olarak karıştırılması veya kimyasal aktif maddenin derişik çözeltisi şeklinde hazırlanmasının gözenek boyut dağılımına etkisinin karşılaştırılmasında, çok büyük değişimlerin meydana gelmediği, sadece katı şeklinde karıştırılması durumunda mikro gözenek hacminde çok az bir azalmanın meydana geldiği görülmektedir.



**Şekil 5.13** Orijinal linyit numunesi üzerine farklı ortam sıcaklıklarında uygulanan kimyasal aktivasyon numunelerinin gözenek boyut dağılımları.

## 5.5 Yüzey Fonksiyonel Grupların Kimyasal Aktivasyon Sürecine Bağlı Olarak Değişimi

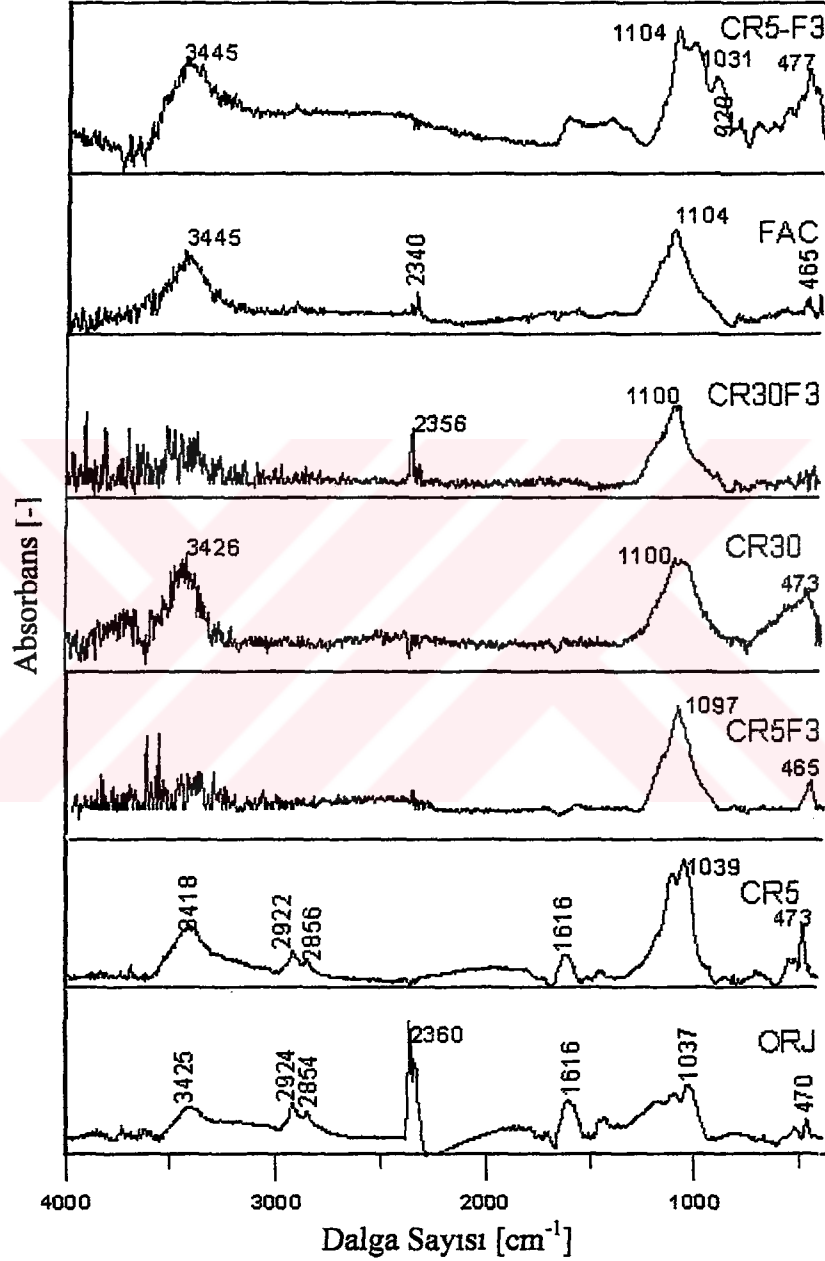
Infrared spektroskopik yöntem, kömür, karbon siyahı ve aktif karbon gibi malzemelerin kimyasal yapısının belirlenmesinde sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu yüzden, bizim çalışmamızda da aktivasyon işleminde gerçekleştirilen yöntem ve sürece bağlı olarak, aktif karbon numunelerinin yüzeyinde oluşan bazı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

### 5.5.1 FTIR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Aktif karbon üretmek amacıyla belirli aşamalardan ve süreçlerden geçirilen linyit numunelerinin, bu aşama ve süreçlerde meydana gelen yapısal değişimlerini belirlemek amacıyla söz konusu numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem ile kalitatif olarak fonksiyonel gruplardaki değişimler belirlenmeye çalışılmıştır.

Şekil 5.14'de, linyit numunesi kullanılarak hazırlanan aktif karbon numunelerinin, çalışma çerçevesinde geçirdikleri karbonizasyon ve fiziksel aktivasyon işlemlerinin ısıtma hızına ve üretim yöntemine bağlı olarak yapısındaki değişimleri göstermek amacıyla çekilen FTIR grafikleri görülmektedir. Bu grafikler incelendiğinde, orijinal linyit numunesinde 470, 1037, 1616, 2360, 2854, 2924 ve 3425  $\text{cm}^{-1}$  bantlarında bulunan yapılardan, 2360  $\text{cm}^{-1}$  bandının karbonizasyon neticesinde ısıtma hızına bağlı olmaksızın yok olduğu görülmektedir. 2922, 2856 ve 1616  $\text{cm}^{-1}$  piklerinin ısıtma hızı 5 K/dak olduğunda korunduğu, ısıtma hızının 30 K/dak olduğunda yok olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, düşük ısıtma hızında uçucu madde yapısının tamamen uzaklaşmaması ve söz konusu karbonizasyon süresinin uçucu madde çıkışı için yeterli olmadığı düşünülebilir. Bu piklerden 1616  $\text{cm}^{-1}$  bandında görülen pikin karboksilat ( $\text{R-COO}^-$ ) yapısını, 2854 ve 2922  $\text{cm}^{-1}$  bantlarında görülen piklerin

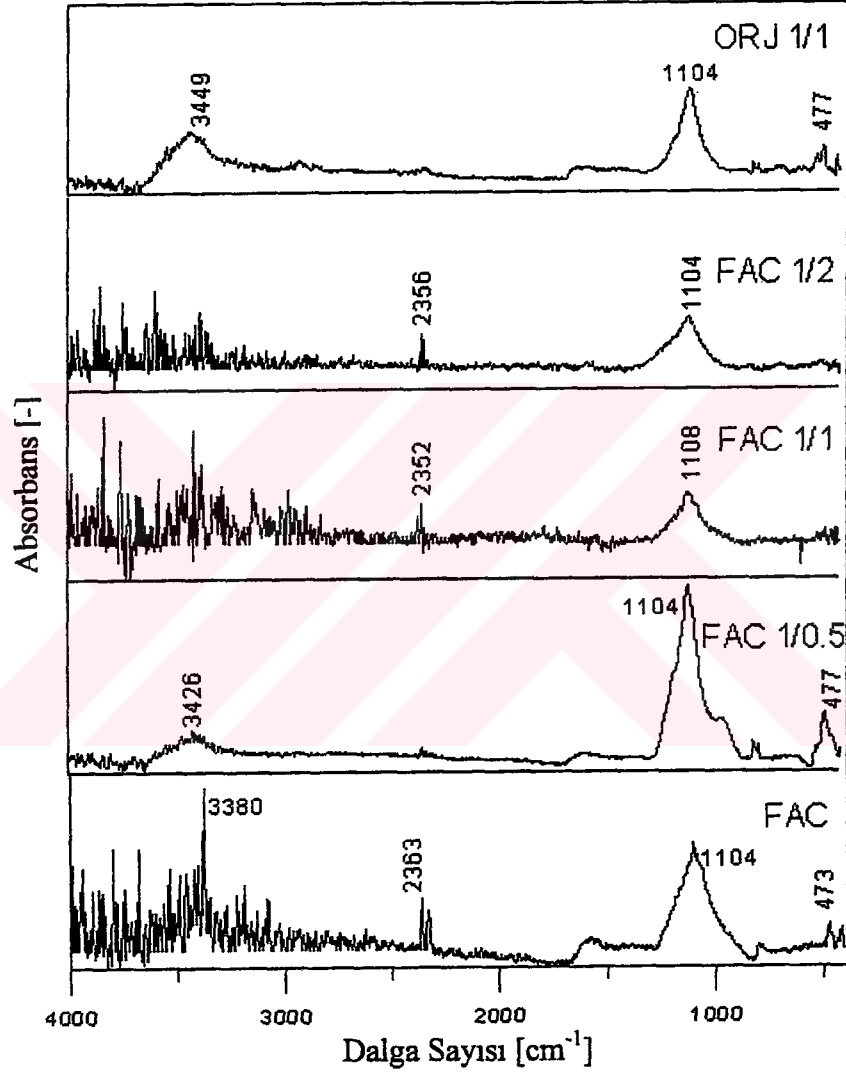
alkan (R-CH<sub>3</sub>) yapısını, 1000-1300 cm<sup>-1</sup> bantlarında görülen piklerin C<sub>ar</sub>-O-C<sub>ar</sub> olabileceği, literatürde belirtilen olası piklerin karşılaştırılması sonucunda varılmıştır. Orijinal linyit numunesinde gözlemlenen ve daha sonraki süreçte bazen kaybolan bazen de tekrar beliren 2360 cm<sup>-1</sup> bandındaki pik ile ilgili bir bulguya literatürde rastlanmamıştır.



**Şekil 5.14** Farklı ısıtma hızları ve fiziksel aktivasyon süreleri esas alınarak üretilen char ve aktif karbon numunelerinin FTIR grafikleri.

Şekil 5.15’de, fiziksel aktif karbon üzerine uygulanan kimyasal aktivasyon işleminde, kimyasal aktive edici madde oranının değişiminin etkisi görülmektedir. 470 cm<sup>-1</sup>’de görülen pik, kimyasal aktive edici madde miktarı arttıkça ortadan

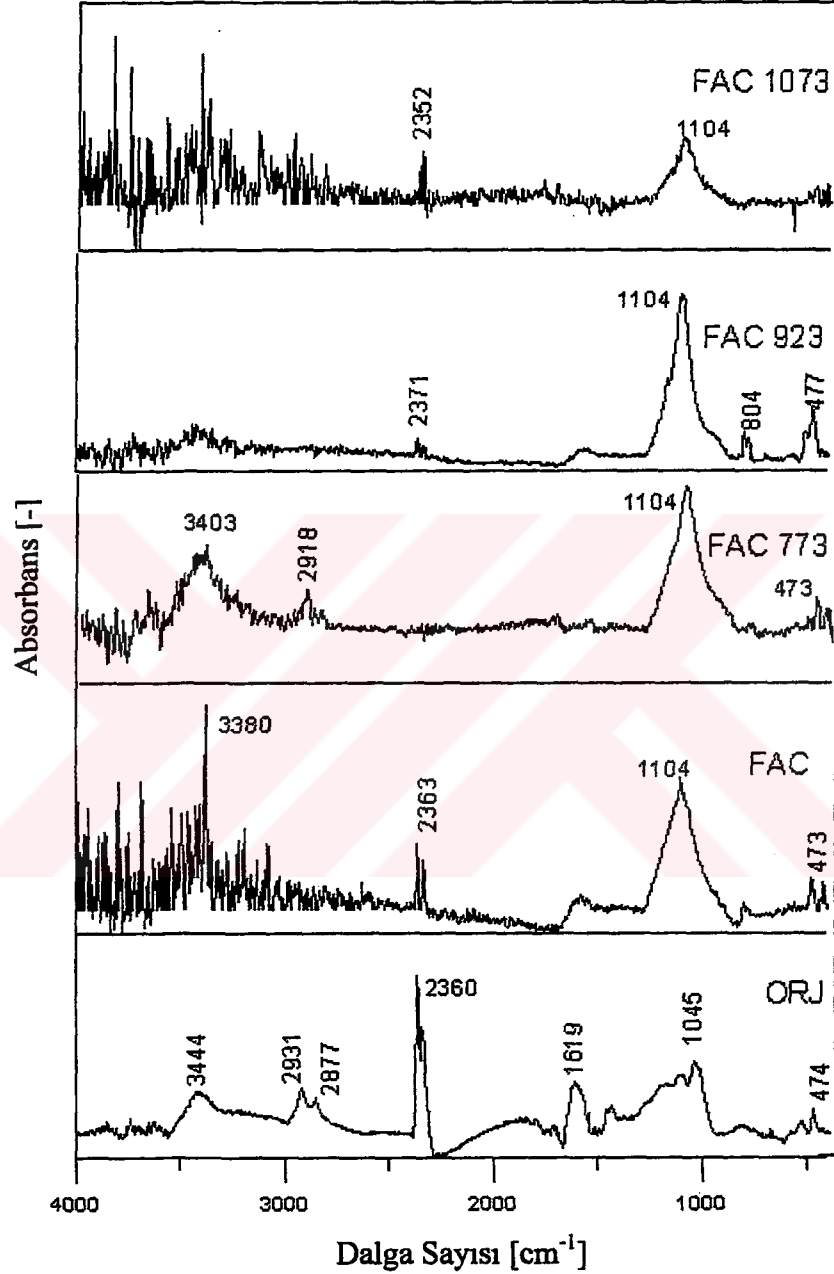
kaybolmuştur. Şekilde ayrıca başlangıç hammadde olarak orijinal linyit numunesinin kullanılması durumu da görülmektedir. Buradan da görüleceği üzere, gerek fiziksel aktif karbon, gerekse de orijinal hammadde üzerine uygulanan çinko klorür ile aktivasyon işlemleri sonucunda FTIR ile belirlenebilecek yüzey fonksiyonel grupları açısından çok fazla bir farklılık görülmemektedir. Sadece mineral madde piklerinin çoğunlukla bulunduğu 400-800  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde farklılıklar görülmüştür.



Şekil 5.15 Fiziksel aktif karbon üzerine uygulanan kimyasal aktivasyonun FTIR grafikleri.

Şekil 5.16'da, fiziksel aktif karbon üzerine uygulanan 1/1 oranındaki kimyasal aktive edici madde kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon çalışmasının sonuçları görülmektedir. Genel yapısal değişim benzer eğilimde olmakta birlikte bazı ufak değişiklikler gözlemlenmiştir. Düşük kimyasal aktivasyon ortam sıcaklığında (773 K) hazırlanan numune içerisinde az da olsa alifatik

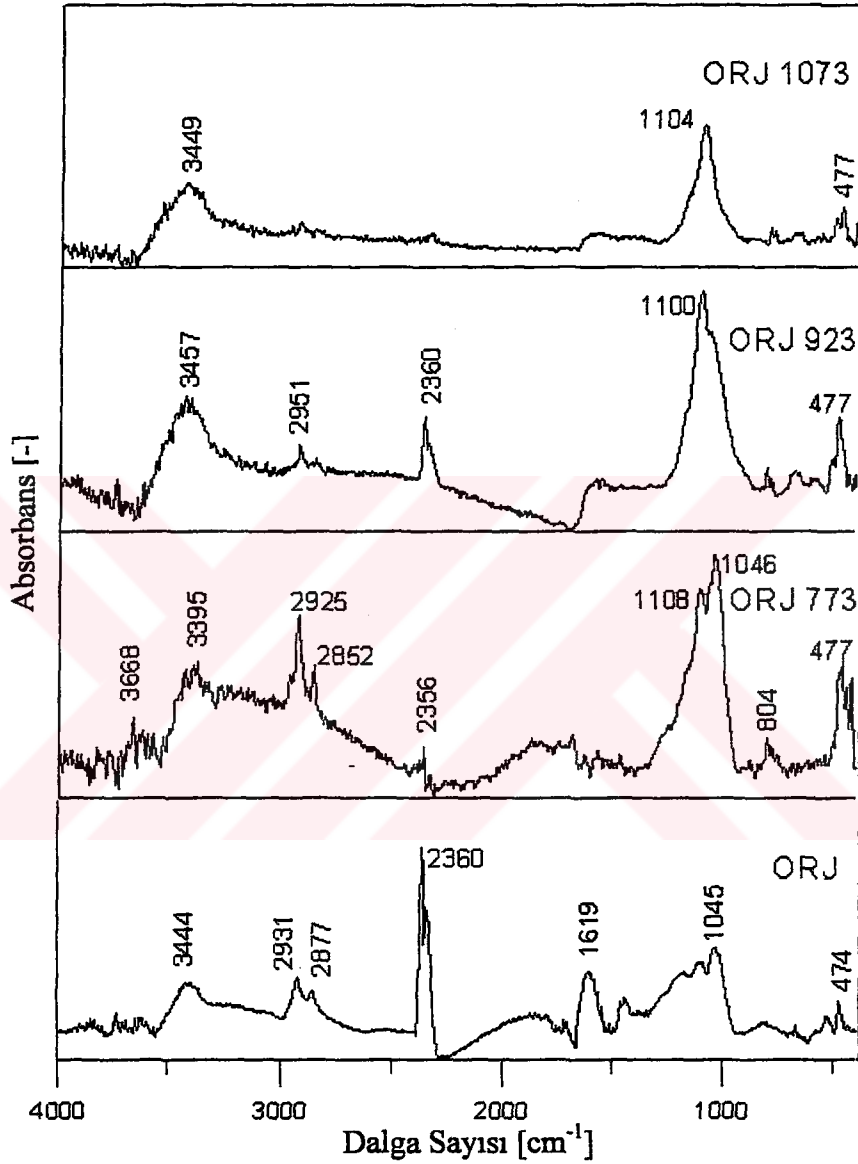
yapılanma görülmüştür. Bu yapı daha sonra aktivasyon sıcaklığının artırılması ile ortadan kalkmıştır. 923 K sıcaklığında gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon işlemi sonucunda,  $800\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde bir pik oluşumu gözlenmiştir. Bu pik de sıcaklığın artışı ile ortadan kaybolmuştur.



Şekil 5.16 Fiziksel aktif karbon üzerine uygulanan kimyasal aktivasyonun farklı sıcaklıklardaki FTIR grafikleri.

Şekil 5.17’de, orijinal numune üzerine uygulanan kimyasal aktivasyon işleminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi görülmektedir. Düşük kimyasal aktivasyon koşullarında ( $773\text{ K}$ )  $2925$  ve  $2852\text{ cm}^{-1}$  bantlarında bulunan alifatik hidrokarbon yapısına ait gruplar, bu grupların uzaklaşmasına yetecek sıcaklığa ulaşamamış

olması nedeniyle mevcut yapı içerisinde kendisini göstermektedir. Bu sıcaklıkta daha ziyade karboksilat yapısı önemli ölçüde ortadan kalkmıştır. Sıcaklık arttıkça (923 K ve 1073 K'e çıkılması durumlarında) alifatik yapı ortadan kaybolmakta ve aromatik yapılarca zengin bir oluşum ortaya çıkmaktadır.



Şekil 5.17 Orijinal numune üzerine uygulanan kimyasal aktivasyonun farklı sıcaklıklardaki FTIR grafikleri.

### 5.5.2 Boehm Titrasyonu Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Boehm titrasyonu, özellikle aktif karbon özelliği taşıyan malzemelerin fonksiyonel gruplarının kimyasal olarak belirlenmesinde sıkça uygulanan bir yöntemdir. Analiz sonucunun titrasyona dayalı olması ve renk dönüm noktalarının kullanılan reaktiflerin son birkaç damlasından önemli ölçüde etkilenmesi nedeniyle, bir çok

çalışmacı tarafından yeterli hassasiyetle sonuç vermediği düşünülmele birlikte, bu yöntem fonksiyonel gruplardaki değişim eğilimlerini veya en azından bazı grupların mevcut olup olmadığını göstermesi bakımından, bu konuda bir çok çalışmacı tarafından sıkça uygulanmaktadır. Bu çalışmada bahsedilen bütün numunelerin Boehm titrasyonu sonuçları Tablo 5.6'da görülmektedir.

**Tablo 5.6** Numunelerin Boehm titrasyonu sonuçları.

Numune	Karboksilik (meq/g)	Laktan (meq/g)	Fenolik (meq/g)	Toplam Asitlik (meq/g)	Bazik (meq/g)
ORJ	0.3343	0.1664	1.1521	1.6527	0.6144
CR5	0.0954	0.0116	0.6066	0.7137	0.9808
CR30	0.1097	0.0006	0.4995	0.6099	0.9724
FAC	1.2188	0.0164	0.7073	1.9425	0.2289
FAC 1/0.5 1073K	0.0647	0.0054	0.4287	0.4988	1.2894
FAC1/1.0 1073K	0.0460	0.0580	0.3435	0.4475	1.1779
FAC 1/2.0 1073K	0.0303	0.0052	0.1354	0.1709	0.5319
FAC 1/1.0 923K	0.0633	0.0095	0.0505	0.1233	0.5612
FAC 1/1.0 773K	0.1659	0.0286	0.2626	0.4571	0.5077
ORJ 1/1.0 1073K	0.0305	0.0344	0.6734	0.7383	0.3684
ORJ 1/1.0 923K	1.3323	0.2380	0.4621	2.0324	0.7724
ORJ 1/1.0 773K	1.3025	0.3009	0.4142	2.0176	0.5865

Veriler incelendiğinde, orijinal numunenin karbonizasyonu sonucunda yüksek asidik grupların azaldığı, bazik grupların ise arttığı görülmektedir. Orijinal numunenin karbondioksit gazı ortamında fiziksel olarak aktive edilmesi sonucunda, muhtemelen karbondioksit gazının etkisinden kaynaklanan karboksilik grupların arttığı ve dolayısıyla da toplam asitliliğin arttığı ve yüzeyin bazik karakterinin ise önemli ölçüde azaldığı bir durum gözlenmiştir. Fiziksel aktif karbon üzerine uygulanan kimyasal aktivasyon işlemi ile de asidik grupların önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Bazik gruplar ise bu işlemler sonucunda genel olarak artış eğilimi göstermiştir. Kimyasal aktivasyonun orijinal numuneye doğrudan uygulanmasında ise, asidik grupların düşük aktivasyon sıcaklıkları ortamında arttığı, ancak sıcaklığın 1073 K'e çıkarılması ile toplam asitliğin karbonize numunenin gösterdiği asitlik değerlerine düştüğü görülmektedir. Sonuçlar genel olarak ele alındığında, orijinal numunenin asidik yüzey grupları içerisindeki ağırlığın fenolik yapıda olduğu

görülmüştür. Fenolik yapının karbonizasyon ve her iki aktivasyon sonucunda azaldığı saptanmıştır. Karboksilik yapının ise fiziksel aktivasyonla arttığı, karbonizasyon ve kimyasal aktivasyonla azaldığı görülmektedir. Laktan grupları incelendiğinde, fiziksel aktivasyon üzerine uygulanan kimyasal aktivasyon işlemlerinde oldukça azaldığı görülmektedir. Fakat orijinal numune üzerine direkt uygulanan kimyasal aktivasyon işleminde laktan gruplarının arttığı görülmektedir.



## 6. GENEL SONUÇLAR

Tunçbilek linyitinin hammadde olarak kullanıldığı ve karbondioksit ortamında fiziksel aktivasyon ve farklı koşullarda çinko klorür maddesi ile kimyasal aktivasyon işlemlerinin uygulanması sonucunda elde edilmiş olan genel sonuçlar ve ileriye dönük öneriler aşağıda verilmiştir.

1. 5, 20 ve 30 K/dak'lık ısıtma hızları temel alınarak gerçekleştirilen karbonizasyon işlemi sonucunda ısıtma hızı artışına bağlı olarak % 32-44 mertebesinde bir kütle azalımı görülmüştür. Karbonizasyon işlemi sonucunda elde edilen char yapısının 1223 K sıcaklığında karbondioksit ortamında fiziksel aktive edilmesi durumunda toplam kütle kaybı ısıtma hızından bağımsız olarak yaklaşık % 70 mertebesinde gerçekleşmiştir. 30 K/dak ısıtma hızının uygulandığı karbonizasyon işleminden sonra elde edilen ürünün, gerek yüzey alanı gerekse de gözenek hacmi değerlerinde diğer ısıtma hızı koşullarına göre daha olumlu sayılabilecek bir başlangıç gözenek yapısı oluşmuştur.
2. Karbondioksit gazı ile 1223 K ortam sıcaklığında gerçekleştirilen aktivasyon işleminde, aktivasyon süresinin, 1223 K sıcaklığa ulaşılması sürecinde farklı ısıtma hızlarının uygulanmasının, bu sıcaklığa ulaşılması aşamasında ortama beslenen gaz atmosferinin (azot gazı ve/veya karbondioksit), karbonizasyon işleminin uygulandığı 1073 K sıcaklığında 1 saat süre ile tutulmasının etkileri incelenmiş ve sonuçta, 30 K/dak ısıtma hızının uygun olduğu ve 3 saatlik aktivasyon süresi sonunda daha iyi sonuçlar elde edildiği ve 1 saatlik karbonizasyon süresinin mutlaka gerekli olduğu kanaatine varılmıştır.
3. Fiziksel olarak aktive edilen aktif karbon numunesi üzerine çinko klorür kullanılarak uygulanan kimyasal aktivasyon işleminde, kimyasal aktive edici madde miktarının etkisi, kimyasal madde/numune oranı olarak 0.5 – 2 aralığında uygulanarak incelenmiş ve yüzey alan ve gözenek hacimleri bakımından kimyasal aktivasyon işleminin fiziksel aktif karbon numunesinin özelliklerini iyileştirmediği, aksine bir miktar kötüleştirdiği belirlenmiştir. Kimyasal aktive

edici maddenin 1/1 oranında kullanılması durumunda, başlangıç fiziksel aktif karbon numunesinin özelliklerine yakın değerlere ulaşılmıştır.

4. Fiziksel aktif karbon numunesi üzerine 1/1 oranında çinko klorür maddesi kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon işleminde, ortam sıcaklığının etkisi 773-1073 K sıcaklıkları arasında incelenmiş ve yüzey alan ve gözenek hacminin 923 K'e kadar sıcaklık artışına bağlı olarak arttığı, bu sıcaklıktan sonra değişimin çok fazla olmadığı görülmüştür. 923 K sıcaklığında gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon işlemi sonucunda mikro gözenek yapının en iyi sonucu verdiği görülmüştür. Bu koşullarda gerçekleştirilen işlemler sonucunda başlangıç fiziksel aktif karbon numunesinin mikro gözenek hacmi % 20 mertebesinde artırılabilmiştir. Buna karşın yüzey alan % 7 mertebesinde azalmıştır.
5. Fiziksel aktif karbon üzerine farklı çinko klorür miktarları kullanılarak uygulanan kimyasal aktivasyonla hazırlanan aktif karbon numunelerinin gözenek boyut dağılımındaki değişimlerin incelenmesi sonucunda, kullanılan kimyasal aktive edici madde miktarına bağlı olarak gözenek boyut dağılımının önemli ölçüde değişmemiş, sadece kimyasal madde oranının 2 olarak kullanılması durumunda, mikro gözenek bölgesinin aralığının başlangıç maddeye göre azda olsa daha geniş bir aralığa yayıldığı görülmüştür.
6. Orijinal linyit numunesine ağırlık bazında 1/1 oranında çinko klorür maddesi ilave edilerek uygulanan kimyasal aktivasyon işlemi, farklı aktivasyon ortam sıcaklıklarında (773 -1073 K aralığında) incelenmiş ve sıcaklık artışına bağlı olarak yüzey alan ve gözenek hacmi gelişiminin belirgin bir şekilde artış gösterdiği görülmüştür.
7. Orijinal linyit numunesine doğrudan kimyasal aktivasyon işlemi uygulanması durumunda, fiziksel aktivasyon sonucunda elde edilen yüzey alan ve toplam gözenek hacmi değerlerine ulaşamamıştır. Ancak bu şekilde hazırlanan aktif karbon numunesinde daha iyi bir mikro gözenek hacmi gelişimi gözlenmiştir.
8. Kimyasal aktivasyon işleminden önce numune hazırlık aşamasında, hammaddenin kimyasal aktive edici madde ile derişik çözeltisi halinde muamele edilmesi ile doğrudan fiziksel olarak karıştırılarak hazırlanmasının yüzey alan etkisinin incelenmesi sonucunda, kimyasal aktivasyon işleminin orijinal hammaddeye uygulanması durumunda kuru fiziksel karıştırma işleminin azda olsa daha iyi sonuç verdiği, fiziksel aktif karbon üzerine kimyasal aktivasyon işlemi uygulanması durumunda ise önemli bir farkın olmadığı belirlenmiştir.

9. Orijinal linyit numunesi üzerine farklı ortam sıcaklıklarında uygulanan kimyasal aktivasyon işlemi ile hazırlanan aktif karbon numunelerinin gözenek boyut dağılımındaki değişimler incelendiğinde, orijinal linyit numunesinde bulunmayan özellikle mikro gözenek yapının uygulanan ortam sıcaklığının ilk kademesinden itibaren oluştuğu ve daha sonraki sıcaklık artışına bağlı olarak daha geniş aralıkta bir mikro gözenek yapısı sergilediği ve 10–100000 Å aralığında önemli sayılamayacak ölçüde gözenek boyut yapısı değişimlerinin meydana geldiği görülmüştür.
10. Fonksiyonel grupların kalitatif olarak belirlenebilmesi amacıyla gerçekleştirilen FTIR analizleri sonucunda, gerek fiziksel aktif karbon gerekse de orijinal hammadde üzerine uygulanan çinko klorür ile aktivasyon işlemleri sonucunda yüzey fonksiyonel grupları açısından benzer sonuçların elde edildiği, farklılık olarak, fiziksel aktif karbon üzerine uygulanan kimyasal aktivasyon işleminde kimyasal aktive edici madde oranının değişimine bağlı olarak sadece 470 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikin ortadan kaybolduğu görülmüştür.
11. Aktivasyon ortam sıcaklığının yüzey fonksiyonel gruplarına etkisi incelendiğinde, fiziksel aktif karbon numunesi ile 773 K sıcaklığında gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon işlemi sonucunda bir miktar alifatik hidrokarbon yapısının yeniden oluştuğu ve sıcaklığın artırılması ile tekrar ortadan yok olduğu görülmüştür. 923 K sıcaklığında gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon işlemi sonucunda ise 800 cm<sup>-1</sup> bölgesinde bir pik oluşumu gözlenmiş ve bu pik de sıcaklığın artışı ile ortadan kaybolmuştur.
12. Orijinal linyit numunesine uygulanan kimyasal aktivasyon işlemi sonucunda meydana gelen yüzey fonksiyonel gruplar ile ilgili olarak, düşük kimyasal aktivasyon koşullarında (773 K) alifatik hidrokarbon yapısına ait grupların mevcudiyetini sürdürdükleri ve bu koşullarda orijinal numune içerisinde bulunan karboksilat yapısının önemli ölçüde ortadan kaybolduğu belirlenmiştir. Sıcaklık arttıkça (923 K ve 1073 K'e çıkılması durumlarında) alifatik yapı ortadan kaybolmuş ve aromatik yapılarca zengin bir oluşum meydana gelmiştir.
13. Orijinal numunenin karbondioksit gazı ortamında fiziksel olarak aktive edilmesi sonucunda toplam asitliliğin arttığı ve yüzeyin bazik karakterinin önemli ölçüde azaldığı, daha sonra fiziksel aktif karbon üzerine uygulanan kimyasal aktivasyon işlemi ile de, asidik grupların önemli ölçüde azalarak bazik grupların bir artış eğilimi gösterdiği belirlenmiştir.

14. Kimyasal aktivasyonun orijinal numuneye doğrudan uygulanması durumunda, asidik grupların düşük aktivasyon sıcaklıklarında arttığı, ancak sıcaklığın 1073 K'e çıkması ile toplam asitliğin karbonize numunenin gösterdiği asitlik değerlerine düştüğü görülmüştür.
15. Orijinal numunenin asidik yüzey grupları içerisindeki ağırlığın fenolik yapıda olduğu, bu yapının karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri sonucunda azaldığı saptanmıştır.
16. Karboksilik yapının, fiziksel aktivasyonla arttığı, karbonizasyon ve kimyasal aktivasyonla azaldığı görülmüştür.
17. Laktan gruplarındaki değişimler incelendiğinde, bu grupların fiziksel aktivasyon üzerine uygulanan kimyasal aktivasyon işlemlerinde önemli ölçüde azaldığı, ancak orijinal numune üzerine doğrudan uygulanan kimyasal aktivasyon işleminde ise bu grupların arttığı görülmüştür.

## 7. ÖNERİLER

1. Orijinal linyit numunesi içerisinde bulunan mineral maddelerin cinsi ve miktarları, bu hammaddeden üretilen aktif karbonun kalitesini ve aktivasyon işlemlerinde bu maddelerin süreci etkileyebilecek olmaları nedeniyle, başlangıçta mevcut olan ve aktivasyon işleminden sonraki süreçlerde ortaya çıkan mineral madde yapıları ve miktarları belirlenmelidir.
2. Kimyasal aktivasyon işleminin yüzey alan ve gözenek hacimleri bakımından fiziksel aktif karbon numunesinin özelliklerini iyileştirmediği, aksine bir miktar kötüleştiği belirlenmiştir. Bu konuda farklı kimyasal aktivasyon işlemleri yapılarak ve/veya çeşitli oksitleyici ortamlarla muamele edilerek yüzey yapısı değiştirilmek suretiyle, mevcut yüzey alan, gözenek ve fonksiyonel grupların gelişimleri incelenmelidir.
3. Bu çalışmada  $-1700+700 \mu\text{m}$  tanecik boyut ile çalışılmıştır. Farklı tane boyutları ile aktif karbon numuneleri benzer çalışma disiplini ile üretilip, sonuçları karşılaştırılmalıdır. -
4. Aktif karbon numunelerinde belirlenen asidik fonksiyonel grupların cinsi ve miktarı adsorpsiyon esnasında bazı maddelere karşı seçicilik göstermesi nedeniyle, bu grupların azaltılması veya çoğaltılması doğrultusunda kimyasal bazı işlemlerden geçirilerek, bu grupların yeniden düzenlenmesi ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] **McDouGall, G.J.**, 1991. The Physical Nature and Manufacture of Activated Carbon, *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, pp 109-120.
- [2] **Stavitskaya, S.S.**, 2000. Catalytical Properties of Active Carbon and The Mean Factors Determining Them, 1st *Carbon Confeence on Carbon, Vol II*, Berlin-Germany.
- [3] **Hassler J.**, 1967. Activated Carbon, Chemical Publishing Co. Inc., Leonard Hill-London.
- [4] **Lussier, M.G., Shull, J.C. and Miller, D.J.**, 1994. Activated Carbon from Cherry Stones, *Carbon Vol 32*, pp 1493-1498.
- [5] **Cheremisinoff P.N. and Ellerbusch F.**, 1978. Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science Publishers, Inc., New York.
- [6] **Garten, N.A. and Weiss D.E.**, 1957. The Ion and Electron-Exchange Properties of Activated Carbon in Relation to Its Behavior as a Catalyst and Adsorbent, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 7, 69-75.
- [7] **Sing, K.S.W. and Everett, D.H.** 1987. *T. Pure Appl. Chem.*, 57, 603-.
- [8] **Dubin, M.M., Plavnik G.M. and Zaverina E.F.**, 1964. Integrated Study of the Porous Structure of Activated Carbons from Carbonized Sucrose, *Carbon*, 2, 261-265.
- [9] **Skim, J.W., Ryu, S.K. and Park, S.J.**, 2000. Metal Adsorption Properties of Pitch-based Activated Carbon Fibers Modified by HNO<sub>3</sub> and NaOH, 1st *Carbon Confeence on Carbon, Vol II*, Berlin-Germany.
- [10] **Valsamakis, S. And Simitzis, J.**, 2000. Characterization of Surface Functional Groups of Carbonaceous Materials Obtained from Precursors of Olive Stones with Novalac Resin, 1st *Carbon Confeence on Carbon, Vol II*, Berlin-Germany.
- [11] **Boehm, H.P. and Voll, M.** 1970. *Carbon*, 7, 227-.
- [12] **Mattson, J.S. and Mark, H.B.** 1971. Activated Carbon, Marcel Dekker, New York.
- [13] **Gür, N.**, 1994. Pestisitlerin bentonitle adsorpsiyonu, *Bitirme Ödevi*, İTÜ Kimya-Metalurji Fak., İstanbul.

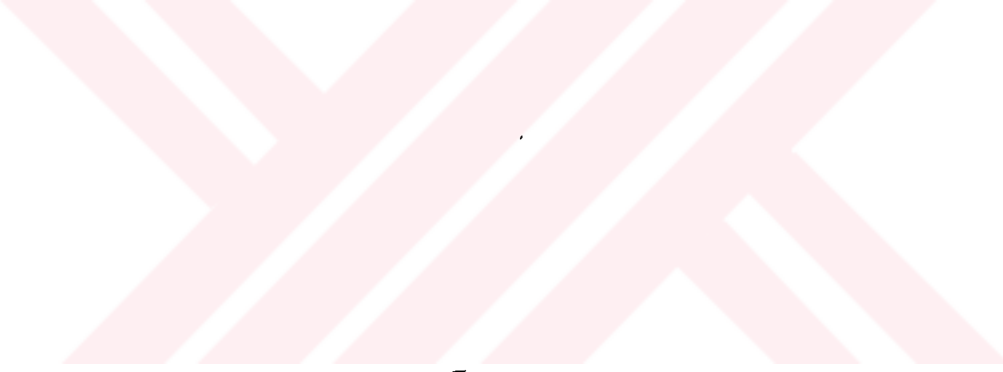
- [14] Mackay, D.M. and Roberts, P.V., 1982. *Carbon*, 20, 95-98.
- [15] Bansal R.C., Donnet J.B. and Stoeckli F., 1988. *Active Carbon*, Marcel Dekker, Inc. New York.
- [16] Smisek, M. and Cerny, S., 1970. *Active Carbon Manufacture, Properties and Application*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York.
- [17] Marsh, H., 1987. *The Preparation of Active Carbons from Coal by Chemical and Physical Activation*.
- [18] Marsh, H., Yan, D.S., O'Grady and Wennerberg, A. 1984. Formation of Activated Carbon From Cokes Using Potassium Hydroxide, *Carbon* 22, 603.
- [19] Caturla, F., Molina-Sabio, M. and Rodriguez-Reinoso, F., 1991. Preparation of Activated Carbon by Chemical Activation with ZnCl<sub>2</sub>, *Carbon* 25, 990-1007.
- [20] Ibarra, J.V., Moliner, R. and Palacios, J.M., 1991. Catalytic Effect of Zinc-chloride in the Pyrolysis of Spanish High Sulfur Coals, *Fuel* 70, 727-732.
- [21] Nevskaja, D.M., Lopez-Peinado, A., Lopez-Gonzales, J.de D. and Jerez. A., 2000. Preparation of Activated Carbon from Sisal by Chemical Activation, 1st *Carbon Conference on Carbon, Vol II*, Berlin-Germany.
- [22] Katori, K., Nagai, H. and Shūki, Z., 1977. *U.S. Patent* 4, 045, 368, Aug. 30 1977.
- [23] Nagai, H., Katori, K., Shūki, Z. and Amagi, Y., 1975. *U.S. Patent* 3, 909, 449, 30 Sept. 1975.
- [24] Sterp, K., Wirth, H., Rottinger, G. and Hohmann, V., 1978. *U. S. Patent* 4, 075, 282, 21 Feb. 1978 (9. kaynaktan).
- [25] Piccione, S. and Urbanic, J.E., 1966. *U.S. Patent* 3, 294, 572, 27 Dec. 1966 (14. kaynaktan).
- [26] Zall, D.M., 1975. *U.S. Patent* 3, 876, 451, 8 Apr. 1975 (9. kaynaktan).
- [27] Urbanic, J.E. and Sutt, R.F., 1973. *U.S. Patent* 3, 962, 441, 11 Dec. 1973 (14. kaynaktan).
- [28] Dietz, V.R. and Blachly, C.H., 1977. *U.S. Patent* 4, 040, 802, 9 Aug. 1977 (14. kaynaktan).
- [29] Fennimore, J., Ruder, G. and Simmonite, D., 1978. *U.S. Patent* 4, 076, 892, 28 Feb. 1978 (14. kaynaktan).

- [30] **Perry, R.H., Green, D.**, 1984 Perry's Chemical Engineer' Handbook, Sixth Edition, McGraw-Hill, Inc., NewYork.
- [31] **Berkem, A.R., Baykut, S. and Berkem, M.L.**, 1994. Fizikokimya, *İ.Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi*, İstanbul.
- [32] **Marsh, H.**, 1987. Adsorption Methods to Study Microporosity in Coals and Carbons- A Critique, *Carbon Vol 32*, pp 49-58.
- [33] **ASTM D 2015-66**, 1998. *Standart Terminology Relating to Activated Carbon*.
- [34] **Washburn, E. N.**, 1921. Physical Review, 17, p. 273.



## ÖZGEÇMİŞ

1976'da İstanbul'da doğan İlkün ORBAK, 1994 yılında İstanbul Erkek Lisesi'nden mezun olmuştur. Ertesi yıl Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünde başladığı yüksek öğrenimini 1999 yılında 2. olarak tamamlayarak Kimya Mühendisi olarak mezun olmuştur. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başlamıştır.



**T.C. TÜRKİYE KURUMSAL  
KURUMSAL MERKEZİ**